

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle

**Spécialité : Physique de la matière et du rayonnement / Spectroscopie
moléculaire**

Filière : PHYSIQUE

Par :

BOUKABENE MOHAMED

Thème :

**Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite d'une
série des complexes cyclométalants.**



Thèse soutenue le29/09/2020..... devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	LASRI Boumediene	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BRAHIM Houari	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	EL KEURTI Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	MESKINE Mohamed	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MOKADDEM Allel	MCA	Centre Universitaire EL BAYADH	Examineur
06	BOUDIA Keltouma	MCA	Centre Universitaire TISSEMSILET	Examineur

REMERCIEMENTS

Avant tout, Nous remercions "Allah" tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de cette thèse doctorat.

Je tiens particulièrement à remercier mon Monsieur H. BRAHIM pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je lui suis également reconnaissant pour sa disponibilité qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.

J'exprime mes sincères remerciements Monsieur M.ELKEURTI Professeur à l'Université de Saida pour ses conseils et sa disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur LASRI Boumediene Professeur Université de Saida – Dr. Moulay Tahar ; Monsieur MESKINE Mohamed MCA Université de Saida – Dr. Moulay Tahar ; Monsieur MOKADDEM Allel MCA Centre Universitaire EL BAYADH ; Madame BOUDIA KELTOUMA MCA Centre Universitaire TISSEMSILET

Pour ses encouragements et d'avoir accepter de participer au jury.

J'adresse également mes remerciements à l'équipe responsable de la formation doctorat pour leurs encouragements.

Un grand merci à ma promotion, de Spécialité " Physique de la matière et du rayonnement / Spectroscopie moléculaire" qui on été à bien des égards des camarades d'exception. L'ambiance inoubliable, qu'ils ont su créer dans le groupe.

Enfin, merci à ma famille et à mes amis de partout et d'ailleurs pour leur présence et leur soutien tout au long de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail:

A la lumière de ma vie mes chers parents qui m'ont beaucoup aidé pour terminer mes études, et qui m'ont beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, et qui ont prié pour moi:

A mes très chers frères.

A mon encadreur : Dr. Houari Brahim

A mes chers amis

A tout la promotion Science de la matière

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

Boukabene Mohamed

LISTE DES TABLEAUX

II.4.1.5.1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.....	P60
III.1.1 : Paramètre géométrique calculés et expérimentaux de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (les distances en Å, les angles en degré).....	P75
III.1.2 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P77
III.1.3 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P81
III.1.4 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P84
III.1.5 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P88
III.1.6 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P91
III.2.1 : Paramètre géométrique calculés et expérimentaux de $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (les distances en Å, les angles en degré).....	P95
III.2.2 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P97
III.2.3 : Le gap énergétique des deux complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ et $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P98
III.2.4 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au	TD
DFT.....	P102

III.2.5 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P105
III.2.6 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P102
III.2.7 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P105
III.3.1 : Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (les distances en Å, les angles en degré).....	P114
III.3.2 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	P116
III.3.3 : Le gap énergétique des deux complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ et $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	P120
III.3.4 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P121
III.3.5 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P124
III.3.6 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P126
III.3.7 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.....	P129
III.4.1 : Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (les distances en Å, les angles en degré).....	P123

III.4.2 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	P135
III.4.3 : Potentiels d'ionisation et affinités électroniques des quatre complexes calculés avec PBE0 (VIP et VAE) et estimés par les mesures de voltampérométrie cyclique (IP et AE)	P136
III.4.4 : Longueurs d'onde (λ), forces de l'oscillateur (f) et caractère des états excités singulet sélectionnés. Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}).....	P138
III.4.5 : Orbitales de transition naturelle d'états excités singulets sélectionnés du complexe 1 calculées avec PBE0.....	P139
III.4.6 : Orbitales de transition naturelle d'états excités singulets sélectionnés du complexe 2 calculés avec PBE0.....	P141
III.4.7 : Orbitales de transitions naturelles d'états excités singulets sélectionnés du complexe 3 calculés avec PBE0.....	P142
III.4.8 : Orbitales de transitions naturelles d'états excités singulets sélectionnés du complexe 4 calculés avec PBE0.....	P142
III.4.9 : Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$, EFISHG première hyperpolarisabilité $\beta_{//}$, HRS première hyperpolarisation β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR pour les complexes 1-4 à l'état fondamental et à l'état triplet excité. Tous les résultats sont donnés en a.u. et ont été obtenus en utilisant la géométrie de l'état fondamental optimisée au niveau PBE0.....	P145
III.4.10 : Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales (λ) des complexes étudiés.....	P145
III.4.11 : Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$, EFISHG première hyperpolarisabilité $\beta_{//}$, HRS première hyperpolarisation β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR pour les complexes 1-4 à l'état fondamental et à l'état triplet excité. Tous les résultats sont donnés en a.u. et ont été obtenus en utilisant la géométrie de l'état fondamental optimisée au niveau PBE0.....	P150

LISTE DES FIGURES

I.1: Les types de spectre (spectres continus, spectres de raies, spectres combinés).....	P18
I.2: Spectre électronique UV-visible.....	P19
I.3: Les transitions électroniques permises.....	P22
I.4 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur.....	P24
I.5 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.....	P25
I.6 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.....	P26
I.7 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.....	P26
III.1.1: Les structure géométriques du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P76
III.1.2: Les énergies HOMO et LUMO, la couleur bleu avec PBE0 et la couleur rouge avec B3LYP.....	P78
III.1.3: Les orbitales HOMO et LUMO des complexes 1-4.....	P80
III.1.4: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P81
III.1.5: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P83
III.1.6: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P84
III.1.7: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P87
III.1.8: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$	P88
III.1.9: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$	P90
III.1.10: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	P94

III.1.11 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P94
III.2.1 : Les structure géométriques du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P96
III.2.2 : Les énergies HOMO et LUMO, la couleur bleu avec PBE0 et la coulure rouge avec B3LYP.....	P99
III.2.3 : Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4.....	P101
III.2.4 : Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P101
III.2.5 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P104
III.2.6 : Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P105
III.2.7 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P106
III.2.8 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$	P110
III.2.9 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	P112
III.2.10 : Les spectres d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P113
III.3.1 : Les structures géométriques du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ tel que (C11=C1 ; C22=C2) dans le tableaux des paramètres géométriques.....	P115
III.3.2 : Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4.....	P118
III.3.3 : Les énergies HOMO et LUMO, la couleur bleu avec PBE0 et la coulure rouge avec B3LYP el le noire de l'expérimentale.....	P119
III.3.4 : Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P121
III.3.5 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$	P123
III.3.6 : Le spectre d'absorption électronique expérimental du $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P123

III.3.7: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$	P125
III.3.8: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$	P126
III.3.9: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$	P128
III.3.10: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	P129
III.3.11: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	P130
III.3.12: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	P131
III.4.1: Les structure géométriques du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ tel que dans le tableaux des paramètres géométriques.....	P133
III.4.2: Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des complexes 1-4 calculés avec PBE0.....	P137
III.4.3: Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4 calculés avec PBE0.....	P138
III.4.4: Spectres d'absorption simulés et expérimentaux des complexes 1-4.PBE0 (rouge, trait plein), B3LYP (bleu, trait pointillé), Exp (noir, trait pointillé).....	P143
III.4.5: $\beta_{//}$ et β_{HRS} des complexes (1-4) pour l'état fondamental (gauche) et pour l'état triplet (droite) déterminés à PBE0.....	P150
III.4.6: La première hyperpolarisation de la diffusion hyper-Rayleigh (HRS) β_{HRS} en a.u et le $\Delta\varepsilon$ en eV pour les complexes 1-4.....	P151
III.5.1 : Les spectres d'absorption électronique sans couplage spin-orbite (spin-free) et avec couplage spin-orbite du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (spectre bleu sans couplage et le spectre vert avec couplage spin-orbit).....	P152

TABLE DES MATIERES

Introduction générale :	15
Chapitre I: Spectroscopie Electronique Et Complexes Des Metaux De Transition.....	19
A .I- Spectre, spectroscopie et spectrométrie.....	20
A.I.1.Introduction:.....	20
A.I.2.Émission et absorption	21
A.I.3. Spectrophotométrie UV-Visible :.....	21
A.I.3.1.Les domaines énergétiques UV-vis :.....	22
A.I.3.2.Nature des transitions en spectrophotométrie UV-visible :.....	23
A.I.3.2.1. Transitions et règles de sélection :.....	23
A.I.3.2.8 .Transitions d-d :	25
A.I.3.3.Transitions de transfert de charge :.....	26
A.I.3.3.1.Les types de transition de transfert de charge.....	27
A.I.3.3.2.Le transfert de charge entre le métal et les ligands	27
A.I.3.3.3.Le transfert de charge entre les ligands	27
A.I.2.3.4.Les états excités centrés	28
B.II-Les complexes des métaux de transition :.....	28
B.II-1-Les complexes monométalliques.....	28
B.II-2. Les ligands.....	29
B.II-2.1.Ligands L :.....	29
B.II-2.2.Ligands X :.....	30
B.II-2.3. Ligands L_iX_j :	31
B.II.3.Décompte des électrons:.....	31
B.II.3.1.1.le nombre d'électron de valence (NEV)	32
B.II.3.1.2.Le nombre d'électron non liant,NENL	32
B.II.3.1.3.Le degré d'oxydation, DO	33
B.II.3.1.4. Coordinance, C	33
B.II.4. Règle de 18 électrons :.....	34
B.II.4. 1.Tendances Et Exceptions	34
B.II.5. Liaisons entre le métal et les ligands accepteur π (CO, C ₂ H ₄) et donneurs π (halogeno, alcoxy, amino).....	36
Chapitre II: Concepts Et Methodologie.....	41
II-2. Les méthodes de chimie quantique :.....	42
II-2-1 L'équation de Schrödinger :.....	42

II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer :	44
II-2-3 L'approximation orbitale :	46
II-2-4 Hartree fock :	47
II-2-5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :	49
II-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité :	52
II-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn :	52
II-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :	53
II-3-3- Equations de Kohn-Sham et leur résolution :	54
II-4- Approximations utilisées en DFT	56
II-4-1- Fonctionnelles d'échange-corrélation	56
II-4-1-1- Approximation de la densité locale LDA :	56
II-4-1-2- Introduction du terme de spin :	57
II-4-1-3- Introduction d'un gradient à l'approximation locale :	58
II-4-1-4- Fonctionnelle méta-GGA:	59
II-4-1-5- Fonctionnelles hybrids:	60
II-4-2- Bases utilisées dans les calculs:	63
II-5- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT):	65
II-6-2 Schéma à deux-composantes :	68
II-6-3 Schéma à une-composante:	69
Introduction :	69
III- 1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	76
III-1-1) Etude géométrique :	76
III-1-2) Etude orbitalaire :	78
III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	82
III-1-3.a) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$:	82
III-1-3.b) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$:	86
III-1-3.c) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$:	89
III-1-3.d) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$:	92
III-1-3.e) Etude comparative :	95
III-2-1) Etude géométrique :	96
III-2-2) Etude orbitalaire :	98
III-2-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	103
III-2-3.a) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$:	103

III-2-3.b) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$:	106
III-2-3.c) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$:	110
III-2-3.e) Etude comparative :	114
III-3) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	115
III-3-1) Etude géométrique :	115
III-3-2) Etude orbitale :	117
III-3-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	122
III-3-3.a) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$:	122
III-3-3.b) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$:	125
III-3-3.c) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$:	127
III-3-3.d) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$:	130
III-3-3.e) Étude comparative :	133
III-4) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	134
III-4-1) Etude géométrique :	134
III-4-2) Etude orbitale :	136
III-4-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	140
III-4-4) Etude du premier état excité triplet et de la longueur d'onde de phosphorescence ..	146
III-4-5) Propriétés optiques linéaires et non linéaires ..	148
III-5) Le couplage spin-orbite ..	153
Conclusion générale ..	154

Résumé

Les travaux théoriques réalisés dans le cadre de cette thèse nous ont permis d'étudier en détail, avec les deux méthodes DFT, TD-DFT les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques d'une série des complexes cyclométalés. En particulier l'influence de divers ligands auxiliaires L (L= NCS⁻ ; NCO⁻ ; N₃⁻ ; Cl⁻), Nitro ou des atomes de fluors sur les propriétés spectroscopiques de ces complexes.

Summary

The theoretical work carried out within the framework of this thesis allowed us to study in detail, with the two methods DFT, TD-DFT, the structural, electronic and spectroscopic properties of a series of cyclometal complexes. In particular the influence of various auxiliary ligands L (L = NCS⁻; NCO⁻; N₃⁻; Cl⁻), Nitro or fluorine atoms on the spectroscopic properties of these complexes.

ملخص

سمح لنا هذا العمل النظري الذي تم تنفيذه في إطار هذه الأطروحة بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والطيفية لسلسلة من المجمعات cyclometalé بالتفصيل ، باستخدام طريقتين DFT و TD-DFT ، من بين هذه الخصائص نذكر تأثير مختلف المجموعات (L = NCS⁻; NCO⁻; N₃⁻; Cl⁻) مجموعة النيترو أو الفلور على الخصائص الطيفية لهذه المجمعات.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Depuis plusieurs années les complexes de métaux de transition suscitent l'intérêt de nombreux travaux théoriques et expérimentaux à cause de leur grand intérêt dans divers domaines. Les applications vont de la synthèse à la catalyse et comme des dispositifs dans les diodes électroluminescentes (LED) ou la conversion de l'énergie solaire [1.2]. Les complexes cyclométalés d'iridium font partie de cette famille de complexes. Ils sont caractérisés par un grand nombre d'états électroniques excités singulets et triplets, très proches en énergie, dans la région UV-visible. Les excitations électroniques permises entre l'orbite HOMO et les orbitales LUMO, du métal et des ligands sont nommées et classées en fonction du changement qu'elles induisent sur la répartition de la densité électronique de la molécule centrée sur le métal, à transfert de charge métal vers ligand (MLCT), à transfert de charge ligand vers métal (LMCT) à transfert de charge ligand vers ligand (LLCT) ou encore intra-ligand (IL). Ces transitions peuvent conduire à des processus divers et intéressants tels que la photodissociation, la photoisomérisation, les phénomènes de luminescence et de fluorescence et d'autres modifications des propriétés électroniques et magnétiques [3.4].

Les complexes d'iridium à base de ppy ont été intensément étudiés en raison de leurs luminescences et la durabilité des couleurs et leurs bons rendements comme émetteurs OLED. Plusieurs études ont été faites pour améliorer l'efficacité lumineuse de ces complexes en substituant le fragment phényle et/ou pyridyle des ligands ppy par des groupes donneurs et/ou accepteurs d'électrons à différentes positions [5-6]. De même, des combinaisons de ppy avec d'autres ligands tels que des ligands auxiliaires monodentés ou bidentés ont été envisagées afin d'ajuster leurs propriétés d'émission. En revanche, les propriétés optiques non linéaires (NLO) des complexes de métaux de transition ont largement été étudiés [7,8]. Cependant, la majorité des études étaient concentrées sur l'état fondamental. À l'état excité, les études des propriétés NLO deviennent intéressantes au cours de ces dernières années [9-10], et en particulier pour les complexes où l'effet des états excités est crucial sur ces propriétés [11].

L'expérimentateur Rui Zhao et ces collaborateurs ont synthétisé et caractérisé une série de 16 complexes cyclométalés d'Iridium (III) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$, $[\text{Ir}(\text{dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$, $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (PPh_3 = triphénylphosphine, (dFNppy) = difluorophényl-pyridyle, $\text{L} = \text{NCS}^-$ (**1**); NCO^- (**2**); N_3^- (**3**); Cl^- (**4**)) [12-13-14-15]. Les structures cristallines ont été déterminées par des analyses de diffraction des rayons X. Ils

ont aussi étudié les propriétés électrochimiques et photophysiques de ces complexes. En particulier l'effet de la substitution des ligands auxiliaires sur les propriétés structurales et électroniques. Cependant, un travail théorique est nécessaire pour obtenir des informations accessibles expérimentalement. Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement les propriétés géométriques, optiques, optiques non linéaires, les spectres d'absorption électronique et les propriétés phosphorescence de ces complexes par la théorie fonctionnelle de la densité indépendante du temps (DFT) et dépendante du temps (TDDFT). Nous avons tout d'abord étudié les propriétés spectroscopiques sans prendre en compte le couplage spin-orbite (spin-free), ensuite nous avons utilisé des méthodologies et des techniques qui nous ont permis de prendre en compte le couplage spin-orbite (spin-orbite) pour certains complexes. Les résultats obtenus ont été comparés avec les données expérimentales.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres, dans le premier on présente des généralités sur la spectroscopie électronique et les complexes des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre nous présentons le principe des méthodes théoriques utilisées pour réaliser notre travail. Dans le troisième chapitre, nous discutons les résultats obtenus.

Référence :

- [1] Richard W. McCabe, Stephen P. Saberi, *Inorganica Chimica Acta*, 228 , 215-218 (1995)
- [2] Michel O. Albers, Neil J. Coville, *Coordination Chemistry Reviews*, 53, 227-259 (1984).
- [3] E.J. Baerends, A. Rosa, *Coordination Chemistry Reviews*, 177, 97-125 (1998).
- [4] Markus Herren, Kenji Yamanaka, Naoya Miyazaki, Makoto Morita, *Journal of luminescence*, 72-74, 417-418 (1997)
- [5] Vazart F and Latouche C (2015) Validation of a computational protocol to simulate near IR phosphorescence spectra for Ru(II) and Ir(III) metal complexes. *Theor. Chem. Acc.* 134: <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-015-1737-0>
- [6] Guelai A, Brahim H, Guendouzi A, Boumediene M and Brahim S (2018) 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: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-018-3839-9>.

- [7] Li X, Wang H-Q, Ye J-T, Zhang Y and Qiu Y-Q (2019) Second-order NLO properties of bis-cyclometalated iridium(III) complexes: Substituent effect and redox switch. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 89:131-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmgm.2019.03.005>
- [8] Shen Y, Li X, Ye J and Qiu Y (2019) A DFT study on second-order NLO properties of bis-cyclometalated Iridium(III) complexes with chelating dicarbene auxiliary ligands. *Comput. Theor. Chem.* 1163:112535. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112535>
- [9] Escudero D, Thiel W and Champagne B (2015) Spectroscopic and second-order nonlinear optical properties of Ruthenium(II) complexes: a DFT/MRCI and ADC(2) study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17:18908-18912. <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp01884f>
- [10] Zhang Y and Champagne B (2013) Understanding the Second-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Ruthenium (II) Ammine Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* 117:1833-1848. <http://dx.doi.org/10.1021/jp309309v>
- [11] Li Z, Gao F, Xiao Z, Wu X, Zuo J and Song Y (2018) Nonlinear optical properties and excited state dynamics of sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(Schiff-base) triple-decker complexes: Effect of rare earth atom. *Optics & Laser Technology* 103:42-47.
- [12] Xuan Shen *, Hao Yang, Xiu-Hua Hu, Yan Xu, Feng-Ling Wang, Su Chen, Dun-Ru Zhu *, Synthesis, crystal structure and photophysical properties of a series of new neutral iridium(III) complexes with 2-phenylpyridine, *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 785–788.
- [13] Xuan Shen *, Xiu-Hua Hu, Feng-Ling Wang, Feng Sun, Yu-Qi Yang, Yan Xu, Su Chen, Dun-Ru Zhu *, Electron-withdrawing groups and strong-field ligands containing iridium(III) complexes and their efficient blue light-emitting, *Inorganic Chemistry Communications* 13 (2010) 1096–1099.
- [14] Zhu-Qing Chen, Xuan Shen *, Jia-Xin Xu, Hao Zou, Xin Wang, Yan Xu, Dun-Ru Zhu *, Iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl: Syntheses, structures and photoluminescence properties, *Inorganic Chemistry Communications* 61(2015) 152–156.
- [15] Rui Zhao ^a, Feng-Ling Wang ^b, Gao Liu ^a, Xuan Shen ^a, Xin Wang ^a, Ting Yang ^a, Zhao Qiu ^a, Ying-Jie Zhang ^a, Su Jing ^a, Yan Xu ^a, Dun-Ru Zhu ^a, Syntheses, structures and

Introduction générale

properties of cyclometalated iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl and different strong-field ancillary ligands, *Inorganica Chimica Acta* 409 (2014) 372–378 .

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

ET

COMPLEXES DES METAUX DE

TRANSITION

A.I- Spectre, spectroscopie et spectrométrie

A.I.1.Introduction:

La spectroscopie est une science qui étudie l'interaction onde-matière. Depuis un certain temps, l'œil a été remplacé par différents types de détecteurs photoélectriques, moins subjectifs et il convient alors de parler de spectrométrie (le suffixe -métrie indiquant que l'on effectue une mesure et non une simple appréciation du phénomène). Il conviendrait donc de remplacer le terme « spectroscopie », par le terme plus exact de « spectrométrie » toutefois, les vieilles habitudes ayant la vie dure, il est courant de faire l'amalgame entre ces deux termes [1].

Le spectre est la distribution en énergie, puissance, intensité, absorbance, transmission, etc. (signal en général) en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. On distingue 3 types de spectres :

Les spectres continus, pour lesquels il existe un « signal » pour chaque longueur d'onde ou fréquence (Figure 1.A). Les spectres discontinus, ou spectres de raies, ou encore spectres discrets, qui ne disposent de signal que pour certaines fréquences (longueurs d'onde) spécifiques, caractéristique de la matière irradiante ou irradiée (Figure 1.B). Les spectres combinés qui sont constitués d'une superposition d'un spectre continu et d'un spectre discret (Figure 1.C).

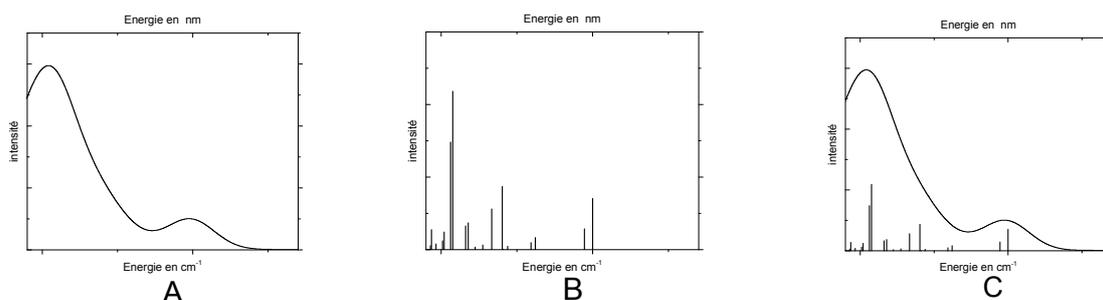


Figure (1) : les type de spectre (spectres continus, spectres de raies, spectres combinés).

A.I.2.Émission et absorption

L'échange énergétique entre la matière et un rayonnement électromagnétique se fait selon deux processus :

- **Émission** : dans certaines conditions, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas, par exemple, de toutes les sources lumineuses : soleil, ampoule à incandescence, flammes, tubes « fluos », vers luisants, etc.
- **Absorption** : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. L'échauffement d'un objet au soleil, l'absorption des rayons X par les parties denses de notre corps, le phénomène de la couleur,... en sont autant d'exemples. Cette absorption peut avoir des effets photochimiques en déclenchant des réactions chimiques.

A.I.3. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie UV visible est une technique très sensible (beaucoup plus que les suivantes vibrationnelles, rotationnelles et de spin). Elle est notamment utilisée comme principe de détection des appareillages traitant de très faibles quantités de produit (détecteur de chromatographie par exemple).

Elle donne des informations globales sur la molécule, en particulier sur l'état de conjugaison de celle-ci, fort utile en chimie organique. En effet, plus les systèmes insaturés sont conjugués plus les combinaisons des recouvrements des orbitales π conduisent à un rapprochement de l'orbitale π dernière occupée, la "plus haute" (HOMO : highest occupied molecular orbital) de l'orbitale π^* la "plus basse" (LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital) [2].

Un spectre UV-visible ressemble à ceci : une courbe d'absorbance **A** en fonction de la longueur d'onde λ .

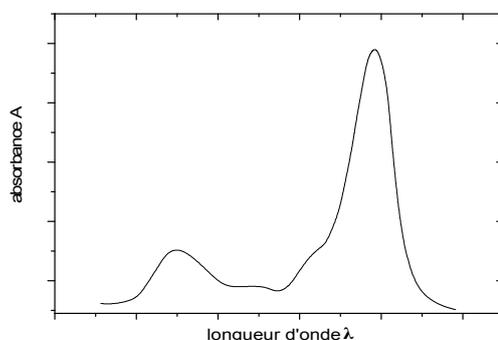


Figure (2) : spectre électronique UV-visible.

A.I.3.1. Les domaines énergétiques UV-vis :

Les énergies utilisées dans ce domaine (UV-visible) permettent de promouvoir vers des états excités des électrons essentiellement de valence (couche externe) et donc impliqués, soit dans des liaisons (simple et multiples), soit non liés (paires libres).

La spectroscopie UV-visible est virtuellement constituée de deux sous domaines (ie : l'UV et le visible) en raison de la sensibilité particulière de l'œil humain à une fraction du champ électromagnétique, le domaine visible s'étendant du violet ($\lambda=420$ nm et $\nu=7,1 \cdot 10^{14}$ Hz) au rouge ($\lambda=750$ nm et $\nu=4 \cdot 10^{14}$ Hz). Mais il n'y a pas de discontinuité entre les domaines visibles et l'UV qui sont relatifs tous deux à des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires frontières.

En fait comme le montre l'étude des OM (orbitales moléculaires) on doit considérer plusieurs situations en ce qui concerne les liaisons.

- des liaisons σ à fort recouvrement, très stables et donc éloignées de leurs équivalents antiliants, les liaisons σ^* .
- des liaisons π résultant d'un recouvrement latéral, plus fragiles et donc plus proches de leurs équivalents antiliants, les liaisons π^* .
- on peut dans cet inventaire ajouter les paires d'électrons non liants n , qui ne participent pas aux liaisons, mais jouent un rôle important sur la réactivité et la géométrie moléculaire (valence shell electron pair repulsion (VSEPR)).

Il apparaît donc clairement que les transitions induites par une onde électromagnétique nécessiteront :

- plus d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons σ (notées $\sigma \rightarrow \sigma^*$), transitions considérées comme autorisées (même type d'orbitales).
- moins d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons π (notées $\pi \rightarrow \pi^*$), transitions également considérées comme autorisées (même type d'orbitales).
- moins d'énergie encore pour les transitions des électrons non liants n vers des orbitales antiliantes π^* (notées $n \rightarrow \pi^*$), transitions considérées comme interdites et donc moins probables et moins intenses ; (il existe aussi des transitions $n \rightarrow \sigma^*$).

A.I.3.2. Nature des transitions en spectrophotométrie UV-visible :

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition énergétique entre un état fondamental et un état excité [3].

A.I.3.2.1. Transitions et règles de sélection :

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO et une orbitale moléculaire excitée LUMO. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre un état fondamental et un état excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises [4].

A.I.3.2.2. Transitions permises et transitions interdites :

Une transition électronique suit également des règles de sélection :

La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = 0$ ou $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de règle de Laporte.

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité. Par exemple une transition entre un état singulet et un état triplet est interdite.

A.I.3.2.3. Les transitions possibles :

Une transition électronique correspond au passage d'un niveau fondamental à un niveau quantifié excité sous l'impulsion d'un apport d'énergie photonique $E = h \nu$.

Un électron se trouve au repos sur une des trois OM suivantes : n, σ ou π . Selon la valeur du ΔE d'excitation, il pourra se retrouver sur l'orbitale σ^* ou l'orbitale π^* .

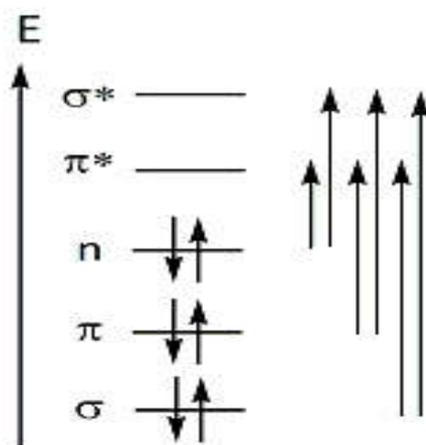


Figure (3) : les transitions électroniques permises.

A.I.3.2.4. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

D'après la Figure 3, la **transition** $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nécessite un ΔE élevé. Cette transition ne sera donc possible que pour des faibles longueurs d'onde, de l'ordre de 190 nm.

On observe ce genre de transitions dans les molécules ne possédant que des simples liaisons, en l'occurrence les alcanes et elles ne présentent que peu d'intérêt.

A.I.3.2.5. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Ce type de transition n'existe que dans les composés possédant des électrons π , issus des doubles ou triples liaisons. Cette transition est assez intense car énergétiquement favorable. La valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption dépend de l'environnement de la double liaison [3].

Exemple : Les transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ dans les composés organiques [3].

Composé	Chromophore	Solvant / Etat	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Ethylène	C=C	Gaz	162	10 000
Z but-2-ène	C=C	Gaz	174	-
E but-2-ène	C=C	Gaz	178	13 000
Butyne	C≡C	Gaz	172	4 500
Acétone	C=O	Gaz	195	9 000

Les liaisons π peuvent être conjuguées (alternance de simples et de doubles liaisons). L'écart d'énergie entre la BV et la HO diminue avec la conjugaison. Comme conséquence, la coloration des composés à grande conjugaison.

A.I.3.2.6. Transitions $n \rightarrow \pi^*$:

C'est la transition de plus faible énergie. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S...) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O) .C'est une transition interdite donc de faible ϵ [3].

Exemple : Les transitions électronique de type $n \rightarrow \pi^*$ dans les composés organique[3].

Composé	Chromophore	Solvant / Etat	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Acétaldéhyde	C=O	Vapeur	289	12,5
Acétone	C=O	Cyclohexane	275	22
Cyclohexanone	C=O	Isooctane	291	15

A.I.3.2.7. Transitions $n \rightarrow \sigma^*$:

Ces transitions nécessitent moins d'énergie que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Exemple : Les transitions électronique de type $n \rightarrow \sigma^*$ dans les composés organique[3].

Composés gazeux	Solvant	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Méthanol	Vapeur	183	150
Triméthylamine	Vapeur	227	900
Iodométhane	Hexane	258	380

A.I.3.2.8 .Transitions d-d :

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

En général, ces complexes sont colorés. 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 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 [5].

A.I.3.3. Transitions de transfert de charge :

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge [5].

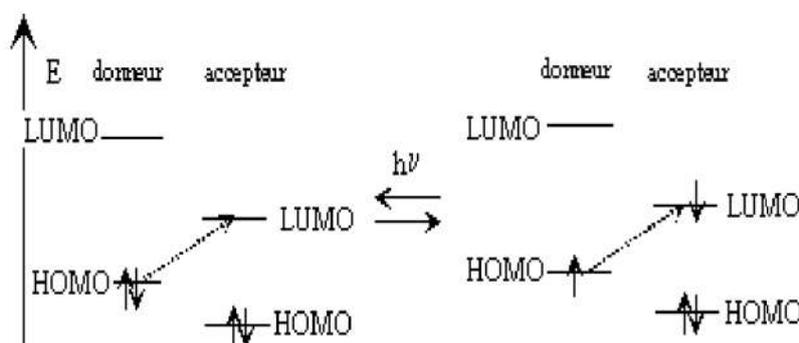


Figure (4) : Mécanisme de transfert donneur-accepteur

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.

A.I.3.3.1. Les types de transition de transfert de charge

A.I.3.3.2. Le transfert de charge entre le métal et les ligands

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (LMCT) ou du métal vers le ligand (MLCT) (Figure 5).

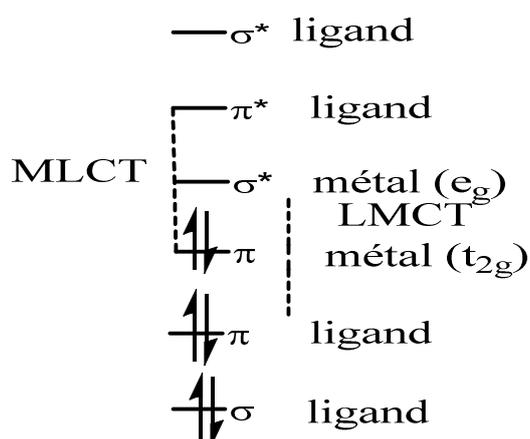


Figure (5): Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre le métal et le ligand.

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

Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO) du métal pour que le transfert de charge ait lieu [6].

A.I.3.3.3. Le transfert de charge entre les ligands

Enfin dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les orbitales des ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (LLCT). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau énergétique de LUMO –du ligand accepteur doit se situer près du niveau énergétique de du ligand donneur (Figure 6).

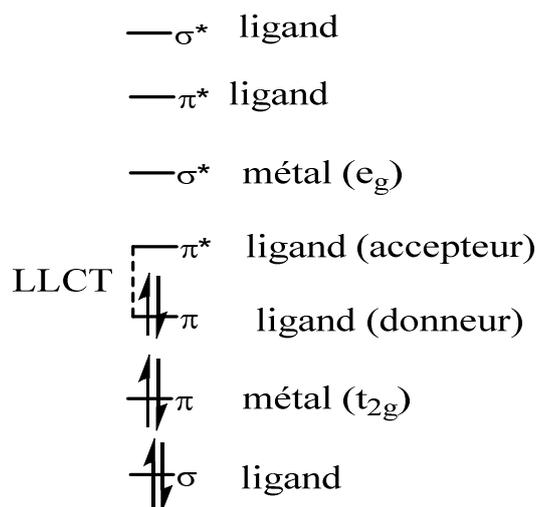


Figure (6): Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

A.I.2.3.4. Les états excités centrés

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé, π ligand- π^* ligand pour la transition centrée sur le ligand (LC) et π métal- δ^* métal (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (MC) (Figure 7) [6].

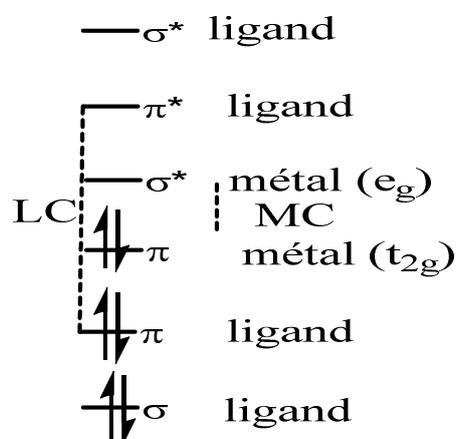


Figure (7): Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

B.II-Les complexes des métaux de transition :

B.II-1-Les complexes monométalliques

Les métaux de transition sont, par définition, des éléments à couche incomplètes et leur dernière couche p (de valence) est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous-couches de valence par des électrons

donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément de transition sur la même ligne du tableau périodique. Ces notions seront affinées plus loin, mais nous allons d'abord examiner le décompte des électrons apportés par les différents ligands du métal de transition [7].

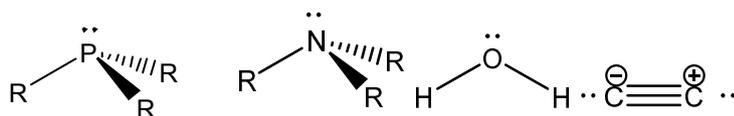
Nous utiliserons la convention consistant à considérer tous les ligands comme neutres, Cette convention est très simple et a le mérite d'être généralement proche de la réalité, du moins en ce qui concerne la grande majorité des métaux de transition. La convention ionique est moins utilisée. Quelle que soit la convention employée, les caractéristiques des complexes sont les mêmes. Dans ce chapitre, nous considéreront seulement les complexes monométalliques.

B.II-2. Les ligands

Il existe essentiellement deux types de ligands : ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal, c'est-à-dire les ligands 'pairs' notés L ou L_n , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal, et ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal, c'est-à-dire les ligands radicalaires notés X (un électron) ou L_nX (nombre impaire d'électrons). Alors qu'un ligand L ou L_n ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand X ou L_nX partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalent en chimie organique. Pour les carbènes, oxo (oxène) et nitrène, nous adopterons a priori la formulation de ligand X_2 mais, dans certains cas, les carbènes sont mieux représentés par la formulation de ligand L [7].

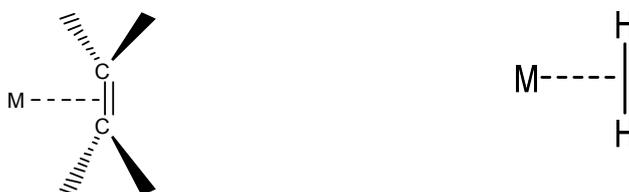
B.II-2.1.Ligands L :

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (Figure 1-1). Ces molécules sont des ligands L. On peut citer par exemple les amines NR_3 et les phosphines PR_3 qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type L par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone [8].



1-1

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison π comme dans la molécule d'éthylène, ou plus curieusement, une liaison σ , comme pour la molécule de dihydrogène (Figure 1-2).

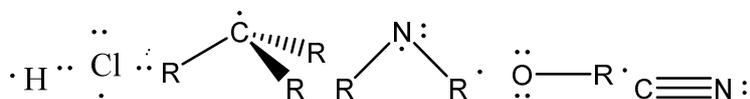


1-2

Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique. On dit que l'hapticité du ligand est égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque η , la nomenclature utilisée étant respectivement $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ et $\eta^2\text{-H}_2$ (1-2).

B.II-2.2.Ligands X :

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



1-3

Et par un électron du métal. L'hydrogène (H) est un ligand X, de même que les halogènes (F, Cl, Br, I), les radicaux alkyles (CR_3), amido (NR_2), alkoxy (OR), cyano (CN) (1-3), etc...

Il faut noter que dans certains des exemples mentionnés ci-dessus, le centre radicalaire possède également une ou plusieurs paires libres, si bien qu'on aurait pu considérer qu'il s'agissait d'un

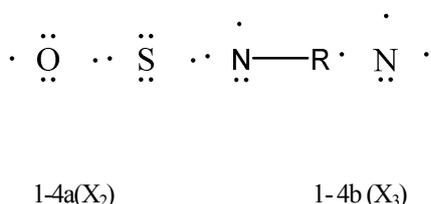
ligand de type L. L'utilisation d'une paire libre pour former la liaison métal-ligand conduirait toutefois à la formation d'un complexe possédant un électron célibataire sur le ligand ($L \cdot -M$). Cette structure électronique est moins stable que celle dans laquelle l'électron célibataire et un électron du métal sont utilisés pour former la liaison métal-ligand. Dans ce cas en effet, tous les électrons sont appariés sur le ligand, soit en paire de liaison, soit en paire libre ($: X- : -M$) [8].

B.II-2.3. Ligands $L_l X_x$:

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme $L_l X_x$ lorsqu'ils mettent enjeu, pour leur coordination avec le métal, l paires d'électrons et x électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (1-4a). Il s'agit donc d'un ligand de type X_2 , qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe "oxo".

Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido(N-R) (1-4a). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand X_3 (1-4b) conduisant à la formation de complexes "nitrido". Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal [8].



B.II.3. Décompte des électrons:

La nature des ligands étant établie, la seconde étape de cette analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands. Dans ce qui suit, nous considérerons les complexes $[ML_l X_x]^q$, dans lesquels le métal M est lié à l ligands L et x ligands X et dont la charge est égale à q [8].

B.II.3.1.les caractéristique du métal de transition dans les complexes

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont le nombre d'électron de valence (NEV), le nombre d'électron non liants (NENL), le degré d'oxydation (DO) et la coordinance (C)[7].

B.II.3.1.1.le nombre d'électron de valence (NEV)

C'est le nombre totale d'électron dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition, à savoir l'ensemble des sous-couche ns,(n-1)d,np.Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence de métal et les électrons apportés par les ligands.

$$NEV= n_M+2n_L+n_X-q \quad (1)$$

Avec n_L =le nombre de ligand L, n_X =le nombre de ligand X,q=charge du complexe , n_M =nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal, c'est-à-dire 2 électron de la sous-couche ns et les électrons présents dans la sous-couche (n-1)d suivant la nature de métal.

$n_M=2+y$ pour un élément de transition ayant la structure électronique $ns^2(n-1)d^y np^0$.

B.II.3.1.2.Le nombre d'électron non liant,NENL

C'est le nombre d'électron restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler d^n un métal ou ion ayant n électron non liant dans un complexe ($n=NENL$).

$$NENL=n_M-n_X-q=n_M-DO \quad (2)$$

Par exemple, pour $[FeCp(CO)_2]^-$, $NENL=8-1-(-1)=8$. On dit que c'est un complexe d^8 .

Le NENL est important pour définir la réactivité d'un complexe. Ainsi, par exemple, un complexe dont le NENL est égale à 0 ne peut être oxydé et les réactions sur le métal seront limitées aux réactifs apportant des électrons, le NENL sera également utile pour définir la géométrie du complexe, les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la réparation de l'espace autour de métal.

B.II.3.1.3. Le degré d'oxydation, DO

Celui-ci est évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou L_n , puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, il apparaît clairement que le DO est +2. De même, le DO égal à -2 dans le réactif de collman $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X : $\text{DO} = n_x + q$

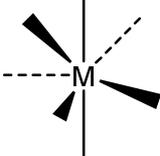
B.II.3.1.4. Coordinance, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L_2 ou LX occupe deux sites, un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites. Quand on a mis le complexe sous la forme ML_nX_p^q , la coordinance est : $C = n_L + n_X$ (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X_2 ou X_3). Par exemple, pour $[\text{Fe Cp}(\text{CO})_2]$, on a FeL_4X , c'est-à-dire : $C = 4 + 1 = 5$.

Les géométries correspondant aux coordinance courant (1 à 7) sont représentées dans le tableau suivant :

coordinance

C			exemple
3	trigonale		
	Forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraèdre		
6	octaèdre		

7	Octaèdre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
---	----------------	---	--

B.II.4. Règle de 18 électrons :

B.II.4. 1.Tendances Et Exceptions

Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. Cette règle des 18 électrons constitue plutôt une tendance très forte, respectée pour une grande majorité de complexes organométallique. La structure électronique à 18 électrons pour le NEV confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple des métaux-carbonyles, des complexes métaux sandwichs dans lesquels les deux ligands cycliques parallèles comprennent 3 à 8 carbones, des composés contenant à la fois des ligands carbonyles et des hydrocarbures insaturés, quelle que soit leur nature (oléfines, aromatiques, carbène, etc.).

Les 18 électrons correspondant au remplissage des 9 orbitales moléculaires (un doublet d'électrons chacune) provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (5 orbitales (n-1)d, 1 orbitale ns et 3 orbitale np). Ces 9 orbitales moléculaires sont, pour certaines et, liantes et, pour d'autres ou antiliantes.

L'interaction des orbitales atomiques avec les orbitales de même symétrie des ligands donne aussi naissance à des orbitales habituellement occupées et antiliantes habituellement inoccupées [7].

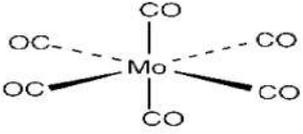
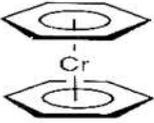
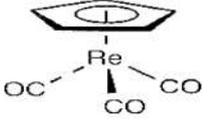
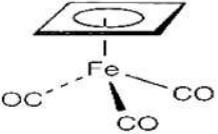
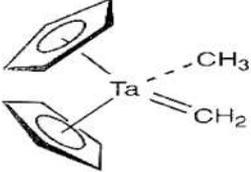
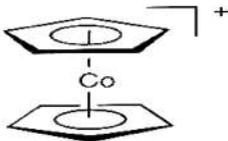
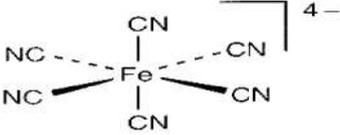
	MoL_6	Mo 6 L	= 6 = 12 <hr/> 18
	CrL_6	Cr 6 L	= 6 = 12 <hr/> 18
	ReL_5X	Re 5 L X	= 7 = 10 = 1 <hr/> 18
	FeL_5	Fe 5 L	= 8 = 10 <hr/> 18
	TaL_4X_5	Ta 4 L 5 X	= 5 = 8 = 5 <hr/> 18
	CoL_4X_2^+	Co 4 L 2 X - (+ 1)	= 9 = 8 = 2 = -1 <hr/> 18
	FeX_6^{4-}	Fe 6 X - (- 4)	= 8 = 6 = +4 <hr/> 18

Figure (8) : règle de 18 électrons pour les complexes cyclométalés

Cependant, le NEV s'écarte parfois du nombre 18, Il peut y avoir pour cela plusieurs raisons :

- Plus le métal est situé à droite dans le tableau périodique, plus il a d'électron d au départ et, donc, plus il lui sera facile de compléter sa couche de valence à 18 électrons. A contrario, les métaux situés à gauche peuvent avoir une tendance moyenne ou faible à compléter leur couche de valence a 18 électrons. Il peut même arriver, pour des raisons d'encombrement stérique des ligands, qu'ils s'écartent considérablement de NEV=18 pour les métaux de transition situés le plus à gauche dans le tableau périodique. Ceux-ci ont des NEV pouvant descendre jusqu'à 8. Par exemple, pour $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, $\text{NEV}=4+4=8$; $[\text{TaMe}_5]$, $\text{NEV}=5+5=10$; $[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$, $\text{NEV}=6+6=12$. Cependant, dans ces complexes, le métal cherche par tous les moyens ç s'enrichir électroniquement en se liant par des liaisons non

comptabilisées dans les conversions (liaison agnostique, interactions π à distance avec les cycles aromatiques).

- Les métaux noble 2eme et 3eme ligne des métaux de transition : Ru et Os, Rh et Ir, Pd et Pt) et dont les complexes sont d'excellents catalyseurs, ont souvent une structure plan-carrée et un NEV de 16. Ceci est du au fait que l'orbitale pz ne peut être occupée dans la géométrie plan-carrée. Elle est d'énergie très élevée (voir ci-dessous). Les complexes deviennent alors également stable avec se doublet d'électrons en moins par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons.

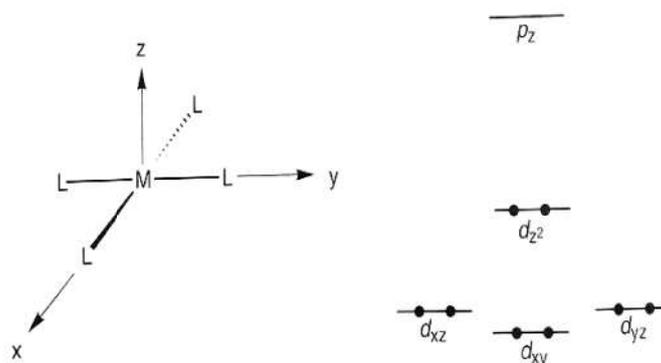


Figure (9) : La structure électronique de métal noble

C'est la possibilité de réagir afin d'atteindre transitoirement 18 électron de valence qui leur confère des propriétés catalytiques remarquables.

B.II.5. Liaisons entre le métal et les ligands accepteur π (CO, C₂H₄) et donneurs π (halogeno, alcoxy, amino)

CO et C₂H₄ sont deux des ligands les plus importants de la chimie organométallique : ils sont représentatifs du type de liaison rencontré. Ce sont des ligands L. A ce titre, comme tous les ligands L, ils donnent un doublet d'électrons au métal de manière coaxial : il s'agit d'une liaison σ d'une orbital p du carbone de CO ou π (C₂H₄) vers une orbitale d de vacante du métal, C'est cette liaison qui est comptabilisée formellement dans les caractéristiques des complexes. Il en est une autre qui, bien que non comptabilisée, est tout aussi importante : c'est la liaison en retour, latérale (c'est-à-dire d'une orbitale d plein vers l'orbitale antiliante vide de CO ou de (C₂H₄)). Cette liaison en retour π est donc, comme son nom l'indique, de direction opposé à la liaison σ . Elle compense partiellement la liaison σ et permet au métal de

transition de se décharger de son excès de densité électronique et, par conséquent, d'exister dans un degré d'oxydation bas, voire négatif.

C'est ce retour π qui fait la grande différence entre la chimie organométallique et la chimie inorganique. Pour les composé inorganiques, les liaisons de retour π ne peuvent exister du fait du niveau trop élevé des orbitales antiliantes des atomes N et O (les atomes P et S sont de faibles accepteurs π). Le fait que l'effet de retour π soit inexistant avec O et N explique que, par exemple, les complexes avec le métal dans le degré d'oxydation 0 tel que $M(H_2O)_6$ ou $M(NH_3)_6$ ne peuvent pas exister même dans le cas où $NEV=18$, c'est-à-dire M du groupe 6 (colonne de chrome). Par contre, la seule solution pour que le métal relargue une certaine densité électronique pour compenser le gain électronique énorme procuré par les six ligands inorganique est de s'oxyder au moins au degré +II. Les complexes d^6 tels que $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ ou $[Fe(NH_3)_6]^{+2}$ sont donc stables alors que le complexe carbonylé à 18 électrons correspondant $[Fe(CO)_6]^{+2}$ est extrêmement fragile. En effet, dans ce dernier, le métal est électroniquement très dénudé en raison du double appauvrissement provoqué par la perte de deux électrons au degré d'oxydation +II et par le retour π requis par six ligands CO.

Le modèle de Dewar-duncanson, permettant de rendre compte de ce mode de liaison avec retour π avec les ligands CO et C_2H_4 , est représenté ci-dessous pour les liaisons métal-carbonyle classique et métal-éthylène. Bien entendu, les autres hydrocarbures insaturés répondent au même modèle de liaison en retour [7].

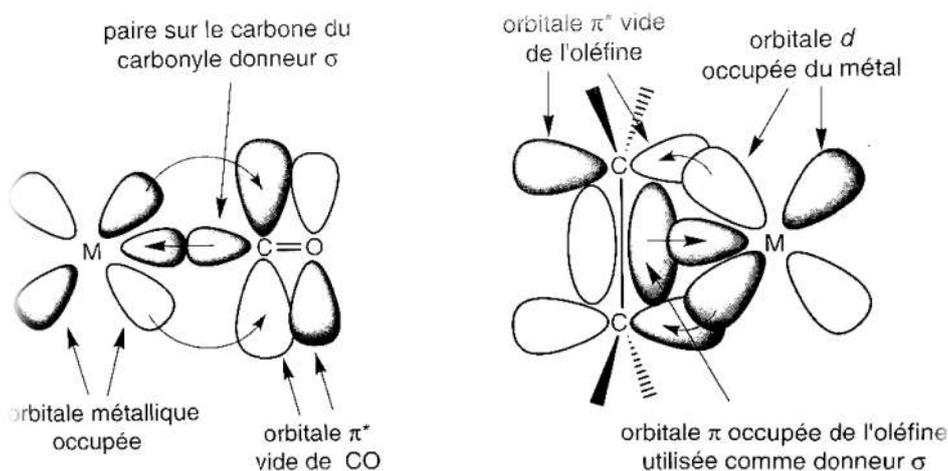


Figure (10) : Les interactions orbitaire

Les conséquences de cette liaison en retour sont observables expérimentalement. La diffraction des rayons X montre que les liaisons C-O et C-C sont plus longues quand ces

molécules sont coordonnées. Ce qui signifie une diminution de l'ordre de liaison par rapport aux molécules CO et C₂H₄ libres du fait de la population de niveau antiliant. De même, la fréquence du carbonyle est inférieure à ce que l'on trouve pour CO non coordonné, traduisant aussi la diminution de l'ordre de la liaison CO.

Si le retour π devient trop important, l'allongement de la liaison C-C sera tel que cette liaison pourra atteindre de longueur d'une liaison simple. Dans ce cas extrême, il convient alors de changer de formalisme et de décrire le système, non plus comme une liaison métal-oléfine, mais comme un vrai métallacyclopropane. Ce raisonnement peut être étendu de façon similaire à la liaison métal-alcyne, dont la forme limite est un métallacyclopropène. Et à la liaison C=O avec les cétones et les métaux très oxophiles, comme ceux des colonnes de Sc et Ti, situé à la gauche du groupe des métaux de transition dans le tableau périodique.

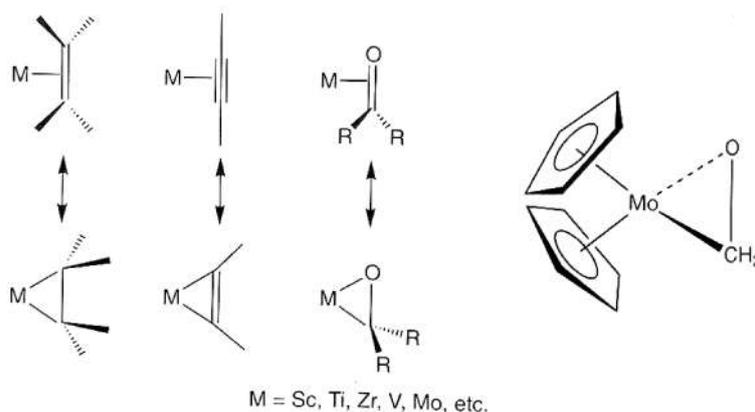


Figure (11) : Les géométries des complexes cyclométalés

Il faut souligner ce retour π n'est possible, bien entendu, que si le métal dispose d'électrons dans les orbitales d, c'est-à-dire si le NENL n'est pas nul. Pour les complexes d⁰, l'effet retour ne peut pas avoir lieu, ce que déstabilise considérablement la liaison métal-carbonyle qui ne peut pas être que fragile et, de fait, très rare. C'est le cas, par exemple, des complexes de Ti(IV), de Sc(III) et des lanthanides qui sont, la plupart du temps, aussi dans le DO+III.

L'effet inverse existe également, certains ligands donnent au métal une densité d'électron p de façon latérale : ce sont des donneurs π . Pour cela, il faut que l'atome de ligand lié au métal ait une autre orbitale p perpendiculaire à celle qui est engagée coaxiale vers le métal de façon σ et que le métal dispose d'orbitale d vacantes. Ce mariage est très bien réalisé par exemple avec les ligands halogéno, alcoxy, amido, oxo et imido et les métaux ayant un NENL nul tel que Ti(IV) ou Ta(V). On remarquera effectivement que la chimie moléculaire des métaux de

transition de la gauche de tableau périodique est très riche en composé d^0 à liaison métal-halogène et métal-acoxy stable thermodynamiquement malgré des NEV en-dessous, ou même très en-dessous, de 18.

Exemple : $[\text{ScCp}^*_2\text{Cl}]$; $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$.

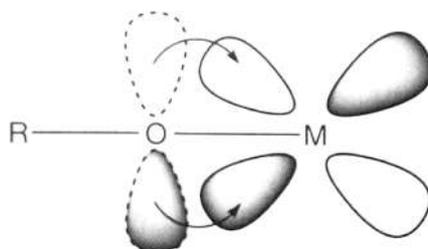


Figure (12) : Interaction latérale des orbitales atomiques

Par contre, si le métal possède des électrons d non liants, les orbitales de ceux-ci et l'orbitale p du ligand en question se repoussent, ce qui provoque plutôt une certaine déstabilisation caractérisée par une élévation des niveaux orbitaux concernés. Ceci n'empêche pas les composés avec un ligand chloro ou alcoxy d'être rencontrés fréquemment, même dans cette dernière catégorie. On note parfois des effets intéressants. Par exemple, le complexe $[\text{RuCp}(\text{PMe}_3)(\text{Cl})]$ est stabilisé grâce à l'effet donneur π du chloro dans l'orbitale d du ruthénium laissé vacant. Ainsi le complexe atteint 18 $^\circ$ en comptabilisant le chloro comme ligand LX à 3 électrons [7].

Référence :

[1] rperso.latrimu.com/shagar/steve/pdf/spectro3BBM.pdf.

[2] uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch01/co/apprendre_ch1_07.html.

[3] sciences-en ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/techniques_spectroscopiques.htm.

[4] [umv.a-fsr/Master de chimie/Module : Radiochimie analytique et méthodes séparatives /Elément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition / F. Guédira](http://umv.a-fsr/Master%20de%20chimie/Module%20: Radiochimie analytique et méthodes séparatives /Elément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition / F. Guédira)).

[5] Université Mohammed V-Agdal / FSR/ Master de sciences analytiques/ M9/ cours de Spectroscopie. Ultraviolette/ F. GUEDIRA.

[6] FREYS, Jonathan. Transfert de charges et d'énergie dans différents systèmes moléculaires excités comportant un métal de transition d6. Thèse de doctorat : Univ. Genève, 2010, no. Sc. 4272.

[7] Didier ASTRUC, CHIMIE ORGANOMETALLIQUE, Grenoble, EDP Sciences, “Grenoble sciences”, 2000, 548p.

[8] Y. Jean et F. Volatron, Structure électronique des molécules, Paris, Dunod, “Sciences Sup”, 2003, 208 p.

CHAPITRE II

CONCEPTS ET METHODOLOGIE

II.1.Introduction :

L'utilisation de modèles implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes et physiciens conçoivent, modifient et étudient des objets très réels qu'ils ne peuvent pas voir. Par conséquent, ils doivent constamment chercher à améliorer leurs performances psychologiques des atomes ou des molécules. Le modèle final est les faits expérimentaux accumulés par le patient et une comparaison rigoureuse de ces observations, ce qui permet de fournir des images de plus en plus riches pour la réalité invisible. Les domaines de la chimie théorique sont nombreux: mécanique moléculaire, chimie quantique, dynamique moléculaire ou représentation moléculaire. Les méthodes de chimie quantiques peuvent calculer la structure électronique d'un système, comme les atomes, les molécules, les ions, les radicaux libres, les grappes d'atomes, les surfaces solides, etc. Nous utilisons des algorithmes de calcul bien défini pour minimiser l'énergie totale que nous recherchons sur la fonction d'onde en fonction des paramètres structural et prédire la structure la plus stable du composé étudié. Obtenu de cette manière permet de calculer les propriétés physico-chimique. Par conséquent, ces méthodes peuvent à la fois expliquer les résultats expérimentaux et prédire les caractéristiques qu'aucune expérience ne peut fournir.

II-2. Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est Le pilier dans la mécanique quantique.

II-2-1 L'équation de Schrödinger :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique .Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système .L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs

Chapitre II : Concepts Et Méthodologie

positions symbolisées par r_1, r_2, \dots, r_n , décrit par sa fonction d'onde $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'hamiltonien du système ; Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = ma$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H. Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état $\Psi_{(0)}$ associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système. A l'Equation (3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (4)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k nième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2 .

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js où h est la constante de Planck, ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron; M_A est la masse du noyau n , r_{kA} est la distance séparant le k nième électron du nième noyau; r_{kl} est la distance séparant le k nième électron du l nième; R_{AB} est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B . Les cinq termes de l'Hamiltonien (l'équation (4)) peuvent être interprétés comme suit:

T_e : représente l'énergie cinétique des électrons.

V_{ne} : énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

V_{ee} : énergie de répulsion électrostatique entre électrons.

T_n : énergie cinétique des noyaux.

V_{nn} : énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr $a_0=0.5292\text{Å}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e , l'unité de masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$ et $4\pi\epsilon_0=1$.

II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . 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 [1].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire 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 :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (6)$$

Où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. En écrivant l'hamiltonien H en unité atomique sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

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 :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (8)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R) \quad (9)$$

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 figées. En résolvant l'équation (9) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (9) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (11)$$

$U(R)$ joue donc 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. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. 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 :

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

II-2-3 L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1,2,\dots,2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [2], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (13)$$

Où l'indice i désigne l'orbitale i . Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r,s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées.

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2,\dots,k,\dots,2n) = -\Psi(1,k,\dots,2,\dots,2n) \quad (16)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [3] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ Est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (17) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint un utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II-2-4 Hartree fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (12) et de la norme de la fonction d'onde équation (2.17), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde.

Chapitre II : Concepts Et Méthodologie

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closedshells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (18)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum [j_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Dans l'équation (19) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux. Le terme J est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (21)$$

Où K_{ij} qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (22)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23) \quad , \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (24)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (19) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est

choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (18) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques E_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (2.18) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

II-2-5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduite à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [3] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA) χ_u qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [4]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\varphi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(r) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (25)$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ .

Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales χ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (26)$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_μ et χ_ν et s'écrit :

$$S_{uv} = \int \chi_u(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dV_1 \quad (27)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale ε par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_v [F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] \cdot C_{vi} = 0 \quad (28)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{uv} = H_{uv} + G_{uv} \quad (29)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot dV_1 \quad (30)$$

$$G_{uv} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[\iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot dV_1 dV_2 \right] \quad (31)$$

$$\text{Ou } P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{pi} \quad (32)$$

Chapitre II : Concepts Et Méthodologie

Est la matrice de population pour ce système à couches fermées. Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_{μ} est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre. La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{vmatrix} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} \\ \dots + \dots + \dots + \dots \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales de Hartree-Fock, le système d'équations (28) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (35)$$

Qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (36)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du même degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t \quad (37)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (38)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ et $G_{\mu\nu}$ par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

II-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [5]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [6], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

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

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [6]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i^2 + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{\text{ext}}(r_i) \quad (39)$$

$$\text{Avec } V_{ext}(r) = -\sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{R_{K_i}} \quad (40)$$

$V_{ext}(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i.

$\rho(r)$: La densité électronique. Elle est égale à n, le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^{\infty} \rho(r) dr = n \quad (41)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (42)$$

$$\text{En posant : } V_{ne}(\rho) = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (43)$$

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (44)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (45)$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

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

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel , $V_{ext}(r)$ est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

II-3-3- Equations de Kohn-Sham et leur résolution :

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [7], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de n électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{fictif}(r) = \rho_0(r) \quad (46)$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$H^{ks} = \sum_i^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{fictif}(r) \right] = \sum_i^n h_i^{ks} \quad (47)$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\sum \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{fictif}(r) \right] \varphi_i^{ks} = \varepsilon_i \varphi_i^{ks} \quad (48)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation (49) :

$$E[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (49)$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du système fictif $T_{fictif}(\rho)$. La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté ΔT est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{fictif}[\rho] \quad (50)$$

La différence entre l'énergie potentielle non-classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée ΔV est :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (51)$$

La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ peut être exprimée comme la somme :

-De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel $T_{\text{fictif}}(\rho)$.

- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree $E_H[\rho]$ avec:

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (52)$$

- Du potentiel externe agissant sur les particules $V_{\text{ne}}[\rho]$.

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (53)$$

-D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme $E_{\text{xc}}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$ appelée énergie d'échange-corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

Donc :

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + E_H[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (54)$$

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (55)$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme : $E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + V_{\text{eff}}[\rho]$ (56)

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (*Self Consistent Field*). Une densité initiale $\rho_{k=1}$ permet de déterminer $V_{\text{eff}(k=1)}$ avec :

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta V_{\text{ne}}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} \quad (57)$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i^{ks} .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \varphi_i^{ks} \quad (58)$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électroniques et permet de définir une nouvelle densité ρ_{k+1} :

$$\rho_{k+1}(r) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{ks} \right|^2 \quad (59)$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie ε_i c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres φ_i^{ks} et les valeurs propres ε_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent (k-1). Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (60)$$

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II-4- Approximations utilisées en DFT

II-4-1- Fonctionnelles d'échange-corrélation

II-4-1-1- Approximation de la densité locale LDA :

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (61)$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(r)$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (62)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [8]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\mathcal{E}_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (63)$$

L'énergie de corrélation $\mathcal{E}_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [9]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisé par Ceperley et Alder [10] telle que :

$$\mathcal{E}_c(\rho(r)) = \frac{A}{2} \left[\ln \left(\frac{x}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (64)$$

$$\begin{cases} x = \sqrt{p} \\ X(x) = x^2 + bx + c \\ Q = \sqrt{4c - b^2} \end{cases} \begin{cases} A = 0.0621814 \\ x_0 = 0.409286 \\ b = 13.0720 \\ c = 42.7198 \end{cases}$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [11].

II-4-1-2- Introduction du terme de spin :

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) dr^3 \quad (65)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [12]. cependant, elle

aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

II-4-1-3- Introduction d'un gradient à l'approximation locale :

Dans le but d'augmenter la performance de l'énergie d'échange-corrélation on introduit une dépendance du gradient de la densité, cette dernière est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel. L'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla(\rho(r))|}{\rho^{4/3}(r)}dr \quad (66)$$

Le premier terme de cette expansion donne l'approximation LDA. L'incorporation du second terme a donné la fonctionnelle appelée GEA (*Gradient Expansion Approximation*). Les résultats obtenus avec ces fonctionnelles sont moins précis que ceux obtenus par l'approximation LDA. La fonctionnelle $E_{xc}^{GEA}[\rho]$ a été alors modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites a été alors modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites ($E_x \geq 0, E_c > 0$) L'approximation résultante est appelée GGA pour (*Generalized Gradient Approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (67)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (68)$$

La plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad (69)$$

Où F étant la fonction du gradient de la densité réduite :

$$S(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (70)$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel et en 1986, avec Wang [13,14], ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 propose une fonctionnelle pour la partie

corrélation [15], puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88 [16].

La fonctionnelle PW86 est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange corrélation dans sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad (71)$$

$$\text{Avec } p = (24\pi^2)^{1/3}$$

Les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées. La fonctionnelle de Becke (**B88**) est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1} h(s)} \quad (72)$$

$$\beta = 0.0042$$

Où β étant un paramètre empirique.

Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été reprise en 1991 par Perdew et Wang [17] elle est notée PW91.

Une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke [18] dans laquelle les auteurs ont non seulement optimisé F mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA a conduit à la création de la fonctionnelle **OPTX** :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = 1.051 E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad (73)$$

$$\text{Avec : } F^{OPTX}(s) = 1.43169 \left(\frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2} \right)^2 \quad (74)$$

$$\text{Avec: } \gamma = 0.006$$

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

II-4-1-4- Fonctionnelle méta-GGA:

Des fonctionnelles dépendant, en plus du gradient $|\nabla\rho(r)|$ et de la densité électronique, de l'information semi locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2 \rho_{i\sigma}(r)$ ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{\sigma}(r)$ ont été développées

$(\sigma = \uparrow, \downarrow; \rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}|^2)$ [19,20]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA est :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(r), \tau_{\sigma}(r)]\rho(r)dr \quad (75)$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique des orbitales de Kohn et Sham occupées,

$$s'écrit : \tau_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla_{i\sigma}(r)}{m_c} \right|^2 \quad (76)$$

La grandeur $\tau_{\sigma}(r)$ fournit une mesure de la localisation électronique [21,22] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitalaire, les fonctionnelles méta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type méta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [23,24].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné \vec{r} et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère non-local ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées (hybrides) par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, méta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT. Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange.

II-4-1-5- Fonctionnelles hybrides:

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite [25], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Becke a employé la théorie de la connection adiabatique pour appuyer son approche [26]. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant. Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une

partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [27]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [28]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (77)$$

Où les coefficients a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_x^{exact} représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B (Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{exact} + a_1 E_x^{88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (78)$$

Où $a_0 = 0.80$, $a_1 = 0.72$ et $a_2 = 0.81$

Les paramètres a_0 , a_1 et a_2 sont obtenus par un ajustage sur des données énergiques d'un ensemble d'atomes et de molécules [29]. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [30]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [31,32]. Il aurait été souhaitable de l'utiliser dans nos travaux, mais les moyens mis à notre disposition en termes de capacité de calcul ne le permettent pas.

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur la base purement théorique. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour toute le problème de self-interaction [33] et considèrent des

termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handu (*HCTH*) [34] ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant aussi bien le calcul des énergies que l'optimisation de la géométrie. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke (B97) et continue d'être améliorée pour élargir son domaine d'application.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_x^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_c^{PBE}) \quad (79)$$

Nous avons décrit précédemment les fonctionnelles couramment utilisées. La recherche, la confection et la validation de nouvelles fonctionnelles continuent à progresser notamment dans le cadre de la TD-DFT où les états excités sont concernés. A titre d'exemple un résumé des différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [35] est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.

Fonctionnelles	Année	Echange			Corrélation	
		ρ, ∇_ρ	τ	% X_{HF}	ρ, ∇_ρ	τ
BLYP	1988	B88	Non	0	LYP	Non
B3LYP	1994	B88	Non	20	LYP	Non
PBE	1996	PBE	Non	0	PBE	Non
B98	1998	B98	Non	21.98	B98	Non
VSXC	1998	VSXC	Oui	0	VSXC	Oui
PBEO	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
HFLYP	2002	Aucun	Non	100	LYP	Non
TPSSH	2003	TPSS	Oui	10	TPSS	Oui
BMK	2004	BMK	Oui	42	BMK	Non
B97-3	2005	B97-3	Non	26.93	B97-3	Non
Mo5	2005	Mo5	Oui	28	Mo5	Oui
Mo5-2X	2005	Mo5-2X	Oui	56	Mo5-2X	Oui
Mo6-L	2006	Mo6-L	Oui	0	Mo6-L	Oui
Mo6-HF	2006	Mo6-HF	Oui	100	Mo6-HF	Oui
Mo6	2007	Mo6	Oui	27	Mo6	Oui
Mo6-2X	2007	Mo6-2X	Oui	54	Mo6-2X	Oui

II-4-2- Bases utilisées dans les calculs:

Après avoir présenté l'essentiel des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il nous a semblé nécessaire de compléter notre étude en présentant les types de bases utilisées dans les calculs. Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

-Les orbitales de type Slater ou STO [36]

-Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [37]

- Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (80)$$

N étant le facteur de normalisation, n , l et m sont les nombres quantiques, ξ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale, $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec r de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [38] et s'écrivent sous forme :

$$g(\alpha, \vec{r}) = Cx^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (81)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases

gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO) de forme :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (82)$$

d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} , k est le degré de contraction. On peut définir les bases suivantes :

- La base simple- ξ , ou SZ (simple zêta), lorsqu'il s'agit d'une seule contraction.
 - La base double- ξ , ou DZ pour (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions.
 - La base triple- ξ , ou TZ pour (triple zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions.
- La DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de la base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus précision.

Les fonctions de polarisations, sont surtout utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques, optiques, et peuvent aussi être ajoutées pour accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la forme du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome. Les bases introduites par Pople [39,40], sont caractérisées par les symboles:

- n-ijG pour les bases DZ.
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG**.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes données dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la

molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(d;p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

II-5- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT):

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{ks}(r_1, t) = H \varphi_i^{ks}(r_1, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho(r_1, t)] \right) \varphi_i^{ks}(r_1, t) \quad (83)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{ks}(r_1, t)|^2 \quad (84)$$

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

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad (85)$$

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

$$\text{suit : } \delta \rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (86)$$

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

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_i) + i\eta} \quad (87)$$

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (88)$$

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

- le terme de coulomb : $\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$

- le terme externe : $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$

- le terme d'échange-corrélation : $\delta V_{xc}(r_1, \omega)$

$$\text{Tel que : } \delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta V_{ext}(r_1, \omega) + \delta V_{xc}(r_1, \omega) \quad (89)$$

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

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)dr_2 \quad (90) \quad ; \quad f_{xc} = \frac{d^2}{d^2\rho}(\rho\varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (91)$$

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

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

II-6- Traitement du couplage spin-orbite en chimie quantique

Introduction :

Cette partie a pour but de présenter les différents schémas de couplage utilisés en chimie quantique pour le traitement de l'interaction spin-orbite. Ces derniers peuvent s'appliquer à des calculs tous-électrons ou restreints à la valence (C-I) avec un certain degré de précision dans la description et le traitement des effets mono- et biélectroniques liés à la relativité ainsi qu'à la QED. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur aux deux ouvrages édités par P. Schwerdtfeger sur la théorie de la structure électronique relativiste [41, 42].

II-6-1 Schéma à quatre-composantes

Le schéma de couplage le plus adapté aux calculs relativistes de structure électronique est *a priori* à quatre-composantes. Dans ce cas, l'espace $\mathcal{E}_{\text{Dirac}}$ est utilisé comme espace des états monoélectroniques. Les termes monoélectroniques de l'hamiltonien moléculaire sont alors les opérateurs $h_D(i)$ où h_D est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac qui contient le terme d'énergie cinétique et de masse $c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2$ ainsi que l'énergie potentielle d'interaction avec les noyaux atomiques et éventuellement les termes d'interaction avec un champ électromagnétique externe.

Les interactions biélectroniques peuvent être décrites à différents niveaux de précision. Dans les calculs de type Dirac-Coulomb (DC) par exemple, seul le terme coulombien $\frac{1}{r_{12}}$ est considéré. En revanche, si une grande précision est souhaitée dans le calcul des éclatements spin-orbite atomiques, une approche du type Dirac-Coulomb-Breit (DCB) est souvent préférée [43]. Soulignons malgré tout que le traitement auto-cohérent du terme de Breit est très coûteux du point de vue calculatoire. Il est de ce fait usuellement négligé, en particulier dans les calculs à quatre-composantes moléculaires. Un dernier raffinement possible consiste à prendre en compte d'autres corrections apportées par la QED telles que le déplacement de Lamb ou la polarisation du vide [44].

L'hamiltonien de Dirac n'étant pas borné inférieurement, le calcul des états d'intérêt chimique (c'est-à-dire les états d'énergie positive) n'est pas trivial. En effet, l'application du principe variationnel peut conduire à des effondrements variationnels [45, 46]. Pour éviter d'occuper des états d'énergie négative au cours du processus de minimisation, le critère de *balance cinétique* [47, 48, 49].

$$\psi^S \sim \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \psi^L$$

Obtenu à la limite non relativiste, doit être appliqué aux fonctions de base. En pratique, la base des petites composantes $\{\chi^S\}$ est tout simplement générée en appliquant l'opérateur $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ sur les fonctions de base des grandes composantes $\{\chi^L\}$. Notons malgré tout que, cette simplification étant faite, le calcul des intégrales biélectroniques du type $\langle \chi_a^S \chi_b^S | \chi_c^S \chi_d^S \rangle$ reste coûteux en temps de calcul. Si leur contribution aux énergies totales peut être significative, l'expérience a néanmoins montré qu'il est possible de les négliger dans le calcul auto-cohérent des bispineurs HF.

La plupart des méthodes corrélées, développées initialement pour la chimie quantique non relativiste, ont été implémentées dans le formalisme à quatre-composantes. On peut ainsi mentionner l'IC ou le CC à quatre-composantes [50]. Notons que, dans ce type de calculs, les excitations depuis le vide sont exclues de l'espace d'IC. Elles correspondent à la création d'une paire électron-positron qui ne peut être décrite convenablement que dans le cadre de la QED. Pour traiter efficacement les systèmes à couches ouvertes, les approches MCSCF à quatre-composantes ont été développées [51]. Notons enfin la formulation à quatre-composantes de la DFT [52, 53].

Pour permettre un calcul poussé de la corrélation électronique, il est enfin possible de ne considérer dans l'hamiltonien de Dirac que la partie scalaire [54]. Le couplage spin-orbite peut alors être traité au premier ordre de perturbation ou bien de manière variationnelle *via* une IC spin-orbite (IC-SO) à quatre-composantes [55]. Ce dernier type d'approche doit être utilisé néanmoins avec précaution, en particulier pour les éléments lourds, si l'on souhaite réduire l'espace d'IC-SO à des excitations depuis les seules couches de valence. Visscher et Saue ont en effet montré que l'éclatement spin-orbite du doublet P fondamental du thallium est, dans ce cas, extrêmement sensible à l'introduction dans l'espace d'IC-SO des bispineurs scalaires virtuels de haute énergie. Ce *pseudo-effondrement variationnel* [55] a aussi été observé dans les calculs IC-SO quatre-composantes que nous avons réalisés sur l'iode [56]. Il apparaît lorsque, *via* des monoexcitations depuis les couches de valence, les bispineurs de valence sont relaxés et polarisés par l'interaction spin-orbite. Ces derniers sont alors orthogonaux aux bispineurs scalaires de cœur alors que, comme dans un calcul DC- ou DCB-HF, ils devraient être orthogonaux aux bispineurs de cœur relaxés et polarisés. Le pseudo-effondrement variationnel est d'autant plus important que l'élément est lourd. Il disparaît dès lors que des monoexcitations depuis les couches de cœur sont introduites dans l'espace d'IC-SO.

II-6-2 Schéma à deux-composantes :

Pour s'affranchir du calcul des petites composantes, le schéma à *deux-composantes* est plus souvent adopté en chimie quantique. Il consiste à utiliser $\mathcal{E}_{\text{Pauli}}$ comme espace des états monoélectroniques et à définir un hamiltonien quasi-relativiste qui permette un calcul aussi précis que possible des énergies positives exactes de l'hamiltonien à quatre-composantes. Pour les calculs tous-électrons à deux composantes, la transformation DKH reste la plus usuelle. Notons qu'en pratique l'interaction spin-orbite, composée d'une partie

monoélectronique $H^{SO}(1)$ et biélectronique $H^{SO}(1, 2)$ [57, 58], est souvent traitée de manière effective à partir d'un hamiltonien monoélectronique à champ moyen défini comme suit [59] où $\{n_k\}_k$ désigne les nombres d'occupation (fixés) des états monoélectroniques $\{|k\rangle\}_k$. Ces derniers sont en général déduits d'un calcul SCF atomique. De plus, lorsque les atomes ne sont pas trop proches les uns des autres, une approximation raisonnable consiste à négliger toutes les intégrales biélectroniques multi-centriques [60]. Cette approche a été implémentée par Schimmelpfennig [61] dans le programme AMFI (Atomic Mean-Field Integrals).

$$H_{ij}^{\text{champ moyen}} = \langle i | H^{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_k n_k \left\{ \langle ik | H^{SO}(1,2) | jk \rangle - \langle ik | H^{SO}(1,2) | kj \rangle - \langle ki | H^{SO}(1,2) | jk \rangle \right\} \quad (92)$$

Notons enfin que Marian et Wahlgren [62] ont proposé la définition d'un opérateur de spin-orbite à champ moyen $H^{\text{champ moyen}}$ adapté aux calculs utilisant des pseudopotentiels moyens pour décrire la relativité scalaire. Elle s'appuie sur le fait que les pseudoorbitales sont, dans la région de valence, identiques aux orbitales tous-électrons. L'élément de couplage spin-orbite $\langle i' | H^{\text{champ moyen}} | j' \rangle$ entre deux pseudoorbitales i' et j' est alors identifié à l'élément de couplage spin-orbite $\langle i | H^{\text{champ moyen}} | j \rangle$ entre les deux orbitales tous-électrons i et j correspondantes.

Dans un schéma à deux-composantes, l'ensemble des effets relativistes (scalaires et spin-orbite) est pris en compte dans le processus SCF. Le traitement *ab initio* de la corrélation électronique reste alors relativement coûteux, par rapport à un calcul non relativiste, puisqu'il fait intervenir des spineurs et non des spin-orbitales. Les calculs moléculaires corrélés à deux-composantes sont ainsi souvent réalisés en DFT.

II-6-3 Schéma à une-composante:

Introduction :

Le schéma de couplage le plus usuel en chimie quantique est le schéma à *unecomposante*. Bien qu'il utilise le même espace des états monoélectroniques ainsi que les mêmes hamiltoniens que le schéma à deux-composantes, il s'en distingue en prenant en compte au niveau SCF uniquement les effets relativistes scalaires. Il est ainsi possible de pousser le calcul de la corrélation électronique [63], ce qui est essentiel dans l'étude de la réactivité chimique. Dans les méthodes usuelles, l'interaction spin-orbite est traitée *a posteriori* par une méthode d'IC-SO [64, 65].

II-6-3-1 IC-SO contractée :

Les méthodes d'IC-SO dites *contractées* supposent la corrélation électronique et l'interaction spin-orbite découplées. Elles consistent en effet à déterminer, dans une première étape, un jeu d'états corrélés $\{|\psi^m\rangle\}_{m=1,M}$ de taille modeste puis à diagonaliser, dans une seconde étape, l'opérateur spin-orbite dans cet espace.

Notons que chaque état $\{|\psi^m\rangle\}$ est une combinaison linéaire d'un grand nombre de déterminants $\{\text{det}_i\}$ soit :

$$|\psi^m\rangle = \sum_i C_i^m |\text{det}_i\rangle \quad (93)$$

Les coefficients $\{C_i^m\}_{i,m}$, déterminés à partir du calcul scalaire corrélé, sont fixés au cours du calcul spin orbite ce qui justifie l'adjectif "contractée" associé à ce type d'IC-SO. Cette approche, implémentée dans les codes de chimie quantique usuels tels que MOLPRO [66] ou MOLCAS [67], permet un calcul simple du couplage spin-orbite. Néanmoins, lorsqu'il existe un couplage important entre l'interaction spin-orbite et la corrélation électronique, elle s'avère peu précise. Il est alors nécessaire d'étendre l'espace d'IC-SO.

II-6-3-2 IC-SO non-contractée :

Une approche du type IC-SO *non-contractée* consiste à diagonaliser l'hamiltonien total sur la base des déterminants $\{\text{det}_i\}_i$. Si cette dernière est suffisamment étendue, elle permet *a priori* un traitement simultané et précis du couplage spin-orbite et de la corrélation électronique. En pratique, un tel calcul est difficilement réalisable [64]. L'espace d'IC comporte le plus souvent des mono- et des diexcitations depuis un espace de référence. La propriété de séparabilité ou "size-consistency" n'est alors plus vérifiée. De plus, il apparaît en théorie des perturbations que les effets spin-orbite les plus significatifs, que l'IC-SO contractée ne peut calculer, sont la polarisation et la relaxation spin-orbite. Notons que ces derniers sont automatiquement pris en compte dans le schéma à deux-composantes, et ce *via* le traitement auto-cohérent de l'opérateur spin-orbite [56]. Dans un schéma à une-composante, ils peuvent être calculés en introduisant des monoexcitations dans l'espace d'IC-SO [56].

La méthode EPCISO à deux étapes [68], Est un compromis intéressant entre les méthodes contractées, qui permettent un traitement poussé de la corrélation mais qui négligent tout

couplage avec l'interaction spin-orbite, et les méthodes totalement décontractées, qui permettent un traitement précis du couplage spin-orbite au détriment de la corrélation. La première étape consiste, comme pour les IC-SO contractées, à calculer des états scalaires corrélés. Dans la seconde étape, les déterminants **det**; les plus significatifs sont conservés pour former un *espace de référence* de taille modeste. L'*espace modèle* non-contracté, sur lequel est diagonalisé l'hamiltonien complet, s'obtient en lui ajoutant, via un critère énergétique choisi par l'utilisateur, des configurations monoexcitées par rapport à l'espace de référence. Le traitement précis de la corrélation électronique est alors réalisé en définissant, sur l'espace modèle, un hamiltonien effectif. Notons que, dans sa version actuelle, EPCISO ne traite pas de manière systématique la corrélation de structure fine. En théorie des perturbations, il s'agit des diagrammes de corrélation calculés à partir des spineurs relaxés et polarisés par l'interaction spin-orbite. Le traitement explicite de ces effets pourrait être envisagé en introduisant, en plus des monoexcitations, un nombre raisonnable de diexcitations dans l'espace modèle. Une approche du type AQCC-SO [71] serait alors nécessaire pour conserver la propriété de "size-consistency". Un calcul perturbatif ou bien un habillage "size-consistent" [69, 70] sont d'autres possibilités envisageables.

Référence :

- [1] Born D., Oppenheimer J.R. Ann. Phys. Rev.84, 457. (1927).
- [2] Pauli W. Phys. Rev. 58,719. (1940).
- [3] (a) Mulliken R.S. Phys. Rev. 32, 186. (1928).
- (b) Mulliken R.S. Phys. Rev., 32, 761. (1928).
- (c) Mulliken, R.S. Phys. Rev., 33, 730. (1929).
- [4] Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys., 23, 69. (1951).
- [5] (a) Parr. R. G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- (b) Bartolotti. L. J. and Flurchick. K., Rev. Comput. Chem., 7, (1996), 187.
- (c) Amant. St., Rev. Comput. Chem., 7, (1996), 217.
- (d) Ziegler. T., Chem. Rev., 91, (1991), 651.
- (e) Baerends. E. J. et Gritsenko. O. V., J. Phys. Chem., 101, (1997), 5383.
- [6] Hohenberg. P. and Kohn. W., Phys. Rev., 136, (1964), B846.
- [7] Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev., 140, (1965), 1133.
- [8] Dirac. P. A. M, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, (1930), 376.

Chapitre II : Concepts Et Méthodologie

- [9] Vosko. S. J. Wilk. L. Can. Nusair, J., Phys., 58, (1980), 1200.
- [10] Ceperley. D.M. and Alder. B. J., Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [11] Cazade. P-A. thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).
- [12] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2005)
- [13] Perdew. J. P. Physical Review Letters, 55, (1985), 1665-1668.
- [14] Perdew. J. P, Yue. W. Physical Review B, 33, (1986), 8800-8802.
- [15] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 88, (1988), 1053-1062.
- [16] Becke. A. D. Physical Review A, 38, (1988), 3098-3100.
- [17] J. P. Perdew. Y. Wang. Phys. Rev. B, (1992), 45, 244.
- [18] Becke. A. D, J. Chem. Phys. 84, (1986), 4524
- [19] Tschinke. V, Ziegler. T, Can. J. Chem., 67, (1989), 460.
- [20] Perdew. J. P, Kurth. S, Zupan. A, Blaha. P., Phys. Rev. Lett., 82, (1999), 2544.
- [21] Becke. A. D., J. Chem. Phys., 112, (2000), 4020.
- [22] Becke. A. D, Edgecombe. K. E., J. Chem. Phys., 92, (1990), 5397.
- [23] Admo. C, Ernzerhof. M. Scuseria. G.E., J. Chem. Phys., 112, (2000), 2643.
- [24] Kurth. S, Perdew. J. P, Blaha P., Int. J. Quant. Chem., 75, (1999), 889.
- [25] Becke A. D., J. Chem. Phys. 98, (1993), 1372.
- [26] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 5648-5652.
- [27] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 1372-1377.
- [28] Becke. A. D., J. Chem. Phys. 98, (1993), 5648.
- [29] Cramer. C. in « Essentials of Computational Chemistry»; seconde ed.; Chichester, (2004).
- [30] Barone. V. Chem. Phys. Lett. 226, (1994), 392.
- [31] Wodrich. M. D, Corminboeuf. C. et von Ragué Schleyer. P. Org. Lett. 8, (2006), 3631.
- [32] Sproviero. E. M, Gascon. J. A, McEvoy. J. P, Brudvig. G. W. et Batista, V. S., J. Inorg. Biochem. 100, (2006), 786.
- [33] Ruiz. E. et Alvarez. S., J. Chem. Phys. 123, (2005), 164110.
- [34] Hamprecht. F. A. Cohen. A. J. Tozer. D. J. et Handy. N. C., J. Chem. Phys. 109, (1998), 6264.
- [35] Zhao. Y. Truhlar. D. G. «The M06 suite of density functionals.....of four M06-class functionals and 12 other functionals ». Chem Account (2008) 120: 215-241.

- [36] Slater. J. C. Phys. Rev. 57, (1930), 57.
- [37] Becke. A. D. Phys. Rev. A. 38, (1988), 3098.
- [38] Boys. S. F, Roy. Proc. Soc. A200, (1950), 542.
- [39] Pople. J. A, Ditchfield. R, Hehre. W. J., J. Chem. Phys., 54, (1971), 724.
- [40] Pople. J. A. Ditchfield. R, Hehre. W. J., J. Chem. Phys., 56, (1972), 2257.
- [41] Relativistic Electronic Structure Theory, Part 1. Fundamentals. P. Schwerdtfeger editor, 2002.
- [42] Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications. P. Schwerdtfeger editor, 2004.
- [43] U. Kaldor, E. Eliav et A. Landau. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 2. P. Schwerdtfeger editor, 2004, pp. 81–119.
- [44] W. R. Johnson, K. T. Cheng et M. H. Chen. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 2. P. Schwerdtfeger editor, 2004, pp. 120–187.
- [45] Y. S. Lee et A. D. McLean. J. Chem. Phys. 76 (1982), 735.
- [46] P. J. C. Aerts et W. C. Nieuwpoort. Chem. Phys. Lett. 113 (1985), 165.
- [47] R. E. Stanton et S. Havriliak. J. Chem. Phys. 81 (1984), 1910.
- [48] Y. Ishikawa, R. Baretty et R. C. Binning. Intern. J. Quantum Chem.Symp. 19 (1985), 285.
- [49] Y. Ishikawa et H. Sekino. Chem. Phys. Lett. 165 (1990), 243.
- [50] L. Visscher. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 1. P. Schwerdtfeger editor, 2002, pp. 291–331.
- [51] I. P. Grant et H. M. Quiney. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 1.P. Schwerdtfeger editor, 2002, pp. 107–202.
- [52] E. Engel. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 1. P. Schwerdtfeger editor, 2002, pp. 523–621.
- [53] T. Saue et T. Helgaker. J. Comput. Chem. 23 (2002), 814–823.
- [54] K. G. Dyall. J. Chem. Phys. 100 (1994), 2118.
- [55] L. Visscher et T. Saue. J. Chem. Phys. 113 (2000), 3996.
- [56] E. Fromager, L. Visscher, L. Maron et C. Teichtel. J. Chem. Phys., submitted for publication.
- [57] G. Breit. Phys. Rev. 34 (1929), 553.

- [58] R. Samzow et B. A. Hess. Chem. Phys. Lett. 184 (1991), 491.
- [59] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren et O. Gropen. Chem. Phys. Lett. 251 (1996), 365.
- [60] F. Rakowitz et C. M. Marian. Chem. Phys. Lett. 257 (1996), 105.
- [61] B. Schimmelpfennig. AMFI, an Atomic Mean-Field Integral program. Stockholm University, 1996.
- [62] C. M. Marian et U. Wahlgren. Chem. Phys. Lett. 251 (1996), 357.
- [63] B. A. Hess, R. J. Buenker, C. M. Marian et S. D. Peyerimhoff. Chem. Phys. Lett. 89 (1982), 459.
- [64] V. Vallet. Traitement électronique des molécules contenant des atomes lourds : couplage entre interaction spin-orbite et corrélation ; étude des complexes d'actinides. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2001.
- [65] C. Teichteil, L. Maron et V. Vallet. Relativistic Electronic Structure Theory, vol. 2. P. Schwerdtfeger editor, 2004, pp. 476–551.
- [66] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzner, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. M. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson et H. J. Werner. MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H. J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.6.2002.
- [67] G. Karlström, R. Lindh, P. Aa. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady et L. Seijo. Comput. Mater. Sci. 28 (2003), 222.
- [68] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil et J. P. Flament. J. Chem. Phys. 113 (2000), 1391.
- [69] J. P. Daudey, J. L. Heully et J. P. Malrieu. J. Chem. Phys. 99 (1993), 1240.
- [70] J. P. Malrieu, J. P. Daudey et R. Caballol. J. Chem. Phys. 101 (1994), 8908.
- [71] P. G. Szalay et R. J. Barlett. Chem. Phys. Lett. 214 (1993), 481.

Chapitre III

Résultats Et Discussion

Introduction :

Les géométries de l'état fondamental S_0 des complexes étudiés $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$, $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$, $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ ($\text{L}=\text{NCS}^-(\mathbf{1})$; $\text{NCO}^-(\mathbf{2})$; $\text{N}_3^-(\mathbf{3})$; $\text{Cl}^-(\mathbf{4})$) ont été optimisées au niveau DFT avec les deux fonctionnelles hybrides B_3LYP et PBE0 . Le double ζ jeu de base de qualité LANL2DZ associé au pseudo-potential a été utilisé sur l'iridium. Alors que la base 6-311G (d,p) a été utilisée pour tous les autres atomes. La structure A^1 de tous les complexes a été entièrement optimisée en solution (dichlorométhane) en l'absence de toute contrainte. Des analyses de fréquence vibrationnelle ont été effectuées pour confirmer l'énergie minimale du point stationnaire de toutes les structures optimisées. Les effets de solvants (CH_2Cl_2) ont été pris en compte à l'aide du modèle de continuum polarisable PCM mis implémenté dans le programme gaussian 09. Les cent états excités singulets les plus bas ont été calculés au niveau TD-DFT dans le dichlorométhane en utilisant les mêmes fonctionnelles et bases utilisées dans les calculs d'optimisation. Les spectres d'absorption ont été simulés en utilisant une forme de bande gaussienne avec une largeur pleine fixe à demi-minimum ($\text{FWHM}=0.4\text{ eV}$). Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 09.

III- 1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-1-1) Etude géométrique :

Dans l'étude géométrique de ces quatre complexes, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$, où $\text{L}=\text{NCS}^-(\mathbf{1})$, $\text{NCO}^-(\mathbf{2})$, $\text{N}_3^-(\mathbf{3})$, $\text{Cl}^-(\mathbf{4})$, On s'intéresse particulièrement à la première sphère de coordination du complexe notamment les liaisons Métal-N, Métal-P et Métal-C. Les principaux paramètres géométriques calculés et expérimentaux ont été représentés dans le tableau (1) comme décrit la géométrie octaèdre dans Figure (1).

Ces deux fonctions indiquent que la substitution du ligand auxiliaire sur le métal ne modifie pas de manière significative les longueurs de liaison de première sphère de coordination Ir-C, Ir-N et Ir-P. La distance Ir1-P calculée par la fonctionnelle B_3LYP est de 2.636($\mathbf{1}$), 2.637($\mathbf{2}$), 2.622 ($\mathbf{3}$), 2.633($\mathbf{4}$), même pour les angles, si nous prenons l'angle expérimental N1-Ir1-P1 90.31° de complexe $\mathbf{1}$ quelle approche de la valeur 89.52° et 89.47° pour les deux fonctionnelles

Chapitre III : Résultats Et Discussion

PBE0,B3LYP successivement.et aussi la fonctionnelle PBE0 donne des résultats plus court par rapport la fonctionnelle B3LYP.

Tableau 01 : paramètre géométrique calculés et expérimentaux [1] de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (les distances en Å, les angles en degré)

	L=NCS⁻			L=NCO⁻		L=N₃⁻		L=Cl⁻	
	B3LYP	PBE0	Expérience	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
Distances									
Ir-C1	2.032	2.013	2.005	2.033	2.013	2.035	2.014	2.022	2.002
Ir-P	2.636	2.523	2.419	2.637	2.520	2.622	2.511	2.633	2.521
Ir-N2	2.091	2.063	2.068	2.088	2.060	2.088	2.061	2.086	2.059
Ir-N1	2.075	2.050	2.056	2.071	2.046	2.070	2.045	2.079	2.054
Ir1-C2	2.040	2.026	2.045	2.035	2.021	2.035	2.021	2.035	2.020
Ir1-N3	2.137	2.099	2.123	2.150	2.117	2.214	2.182	//	//
Ir-Cl	//	//	//	//	//	//	//	2.645	2.581
Angles									
N1-Ir-P	89.47	89.52	90.3(1)	89.51	89.75	89.92	90.12	89.76	89.73
N1-Ir-C1	80.18	80.49	80.2(2)	80.19	80.51	80.26	80.57	80.20	80.50
N1-Ir-N3	94.31	94.15	95.3(1)	93.66	93.42	90.55	90.47	94.29	94.48
N3-Ir-C1	173.77	173.98	173.7(2)	173.49	173.53	170.78	171.02	173.45	173.72
N2-Ir-C1	94.87	94.08	92.3(2)	95.16	94.37	94.91	94.37	94.93	94.34
N3-Ir-N2	90.22	90.87	91.5(1)	90.67	91.34	94.12	94.40	90.07	90.14
N3-Ir-C2	87.93	87.99	87.5(2)	88.35	88.03	89.23	88.82	86.68	86.72
N1-Ir-N2	171.57	171.10	169.2(1)	171.76	171.24	171.50	171.15	171.48	171.16
N3-Ir-P	89.00	89.04	87.4(1)	87.97	88.01	85.51	85.61	89.25	89.38
N2-Ir-P	97.70	97.90	98.4(1)	97.64	97.74	97.51	97.58	97.60	97.84
C2-Ir-P	176.11	176.43	174.4(1)	175.58	175.48	173.97	173.81	175.27	175.65
N1-Ir-C2	93.14	92.66	92.3(2)	93.16	92.64	93.08	92.61	92.95	92.49
C1-Ir-P	93.83	93.63	97.0(1)	94.06	94.17	95.02	95.05	94.22	94.33
C1-Ir-C2	89.44	89.50	88.3(2)	89.84	89.98	90.62	90.86	90.04	89.71

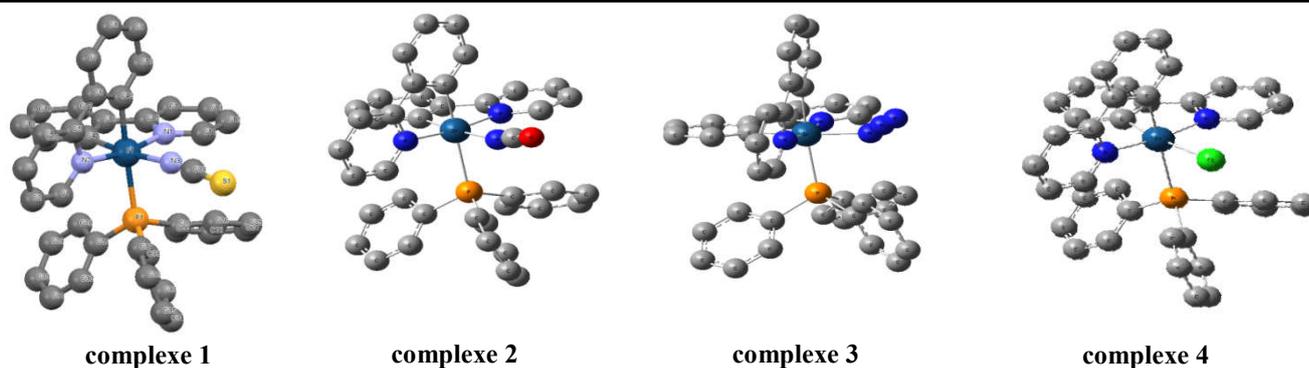


Figure 01 : Les structure géométriques du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-1-2) Etude orbitalaire :

L'étude des orbitales moléculaires frontières est très important pour analyser les états excités singulets les plus bas. l'énergie des orbitales HOMO et LUMO qui a été calculé par la TD-DFT permettre déterminer le gap énergétique $\Delta\varepsilon$ ainsi a cause de cette étude on peut déterminer la propagation des énergie orbitalaire **HOMO** et **LUMO**, Les résultats obtenu avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 représenté dans le tableau(2), la remarque raisonnable la substitution de ligand auxiliaire **L** a un grand effet d'un point de vue énergétique a cause de changement de la structure électronique des orbitales moléculaire. Le gapénergétique le plus bas $\Delta\varepsilon=3,407$ ev (complexe **3** avec B3LYP) si on remplace le ligand auxiliaire l'azide par un halogène (Cl^-) le gap énergétique augmente vers **4,235 ev** (PBE0) Et à partir de là, le nombre des transition électroniques diminue Figure (02), L'énergie des orbitales frontière **HOMO** dans les quatre complexe centré sur l'orbitale dIr et délocalisésurle ligand $\pi_{\text{ppy}1}$ sauf le complexe **3** centré sur l'orbitale de ligand auxiliaire $\pi_{\text{N}3}$. les orbitales inoccupé LUMO délocalisé sur l'orbitale antiliant $\pi_{\text{ppy}2}^*$, les orbitale inoccupé le plus haut énergie sont délocalisé sur $\pi_{\text{pph}3}^*$ du ligand triphénylphosphine (PPh_3), les orbitales basses énergies H-1 centré sur l'orbitale π_{L} et ainsi l'orbitale \mathbf{d}_{Ir} . Le gap énergétique calculé avec La fonctionnelle B3LYP inferieure par apport la fonctionnelle PBE0.

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau 02 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe [Ir(ppy)₂(PPh₃)L]

	B3LYP		PBE0	
	ϵ (eV)	Character (%)	ϵ (eV)	Character (%)
L=NCS⁻				
L+4	-1.007	90% π_{pph3}^*	-0.864	87% π_{pph3}^*
L+3	-1.238	57% π_{ppy2}^* + 31% π_{ppy1}^*	-1.076	62% π_{ppy2}^* + 22% π_{ppy1}^*
L+2	-1.358	51% π_{ppy1}^* + 38% π_{ppy2}^*	-1.201	54% π_{ppy1}^* + 31% π_{ppy2}^*
L+1	-1.824	90% π_{ppy1}^*	-1.663	91% π_{ppy1}^*
L	-1.835	93% π_{ppy2}^*	-1.682	94% π_{ppy2}^*
$\Delta\epsilon$	3,723		4,109	
H	-5.558	37% dIr + 27% π_{NCS} + 23% π_{ppy1}	-5.791	35% dIr + 28% π_{NCS} + 24% π_{ppy1}
H-1	-5.829	65% π_{NCS} + 29% dIr	-6.068	64% π_{NCS} + 29% dIr
H-2	-6.173	61% π_{NCS} + 20% π_{ppy2}	-6.434	58% π_{NCS} + 21% π_{ppy2}
H-3	-6.393	49% π_{ppy2} + 39% π_{ppy1}	-6.623	53% π_{ppy2} + 36% π_{ppy1}
H-4	-6.508	47% dIr + 32% π_{ppy1}	-6.796	41% π_{ppy1} + 38% dIr
L=NCO⁻				
L+4	-0.962	89% π_{pph3}^*	-0.814	86% π_{pph3}^*
L+3	-1.175	52% π_{ppy2}^* + 33% π_{ppy1}^*	-1.008	55% π_{ppy2}^* + 27% π_{ppy1}^*
L+2	-1.291	46% π_{ppy1}^* + 43% π_{ppy2}^*	-1.126	47% π_{ppy1}^* + 38% π_{ppy2}^*
L+1	-1.741	90% π_{ppy1}^*	-1.576	93% π_{ppy1}^*
L	-1.761	92% π_{ppy2}^*	-1.606	95% π_{ppy2}^*
$\Delta\epsilon$	3,662		4,057	
H	-5.423	44% dIr + 26% π_{ppy1} + 17% NCO	-5.663	42% dIr + 27% π_{ppy1}
H-1	-5.799	50% dIr + 36% π_{NCO}	-6.051	49% dIr + 36% π_{NCO}
H-2	-6.286	59% π_{ppy2} + 21% π_{NCO}	-6.530	64% π_{ppy2}
H-3	-6.369	35% π_{ppy1} + 33% dIr + 21% π_{NCO}	-6.615	35% π_{ppy1} + 26% π_{NCO} + 24% π_{pph3}
H-4	-6.396	29% π_{ppy1} + 22% π_{ppy2} + 22% dIr	-6.673	47% dIr + 32% π_{ppy1}
L=N₃⁻				
L+4	-0.966	89% π_{pph3}^*	-0.815	86% π_{pph3}^*
L+3	-1.168	43% π_{ppy1}^* + 40% π_{ppy2}^*	-1.002	43% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^* + 20% π_{pph3}^*
L+2	-1.282	55% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^*	-1.117	50% π_{ppy2}^* + 37% π_{ppy1}^*
L+1	-1.730	92% π_{ppy1}^*	1.564	92% π_{ppy1}^*
L	-1.781	94% π_{ppy2}^*	-1.626	94% π_{ppy2}^*
$\Delta\epsilon$	3,407		3,792	
H	-5.188	47% π_{N3} + 32% dIr	-5.418	46% π_{N3} + 32% dIr
H-1	-5.810	40% π_{N3} + 30% dIr + 20% π_{ppy1}	-6.071	35% π_{N3} + 29% dIr + 23% π_{ppy1}

Chapitre III : Résultats Et Discussion

H-2	-5.975	55% π_{N3} +26% π_{ppy2}	-6.245	55% π_{N3} +27% π_{ppy2}
H-3	-6.339	42% d_{Ir} +35% π_{ppy1}	-6.609	40% π_{ppy1} + 29% π_{ppy2}
H-4	-6.408	44% π_{ppy2} + 21% π_{ppy1} + 21% d_{Ir}	-6.662	33% d_{Ir} + 30% π_{ppy2} + 22% π_{ppy1}
L=Cl⁻				
L+4	-0.752	87% π_{pPh3}^*	-0.629	86% π_{pPh3}^*
L+3	-0.942	73% π_{ppy2}^*	-0.798	73% π_{ppy2}^*
L+2	-1.096	62% π_{ppy1}^* + 21% π_{ppy2}^*	-0.954	61% π_{ppy1}^* + 21% π_{ppy2}^*
L+1	-1.490	88% π_{ppy1}^*	-1.374	87% π_{ppy1}^*
L	-1.539	91% π_{ppy2}^*	-1.422	89% π_{ppy2}^*
$\Delta\epsilon$	3,863		4,235	
H	-5.402	44% d_{Ir} +32% π_{ppy1}	-5.657	43% d_{Ir} +33% π_{ppy1}
H-1	-5.788	58% d_{Ir} +24% P_{Cl}	-6.073	57% d_{Ir} +23% P_{Cl}
H-2	-6.174	52% π_{ppy2} + 21% π_{ppy1}	-6.440	57% π_{ppy2} + 24% π_{ppy1}
H-3	-6.232	29% π_{ppy2} + 25% π_{pPh3}	-6.493	29% π_{pPh3} + 24% π_{ppy2} + 20% d_{Ir}
H-4	-6.360	25% d_{Ir} +24% P_{Cl} +22% π_{ppy1}	-6.642	28% π_{ppy1} + 24% d_{Ir} +21% P_{Cl}

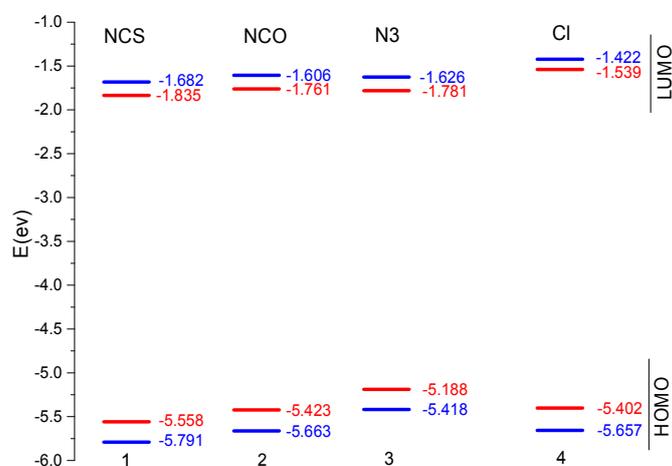
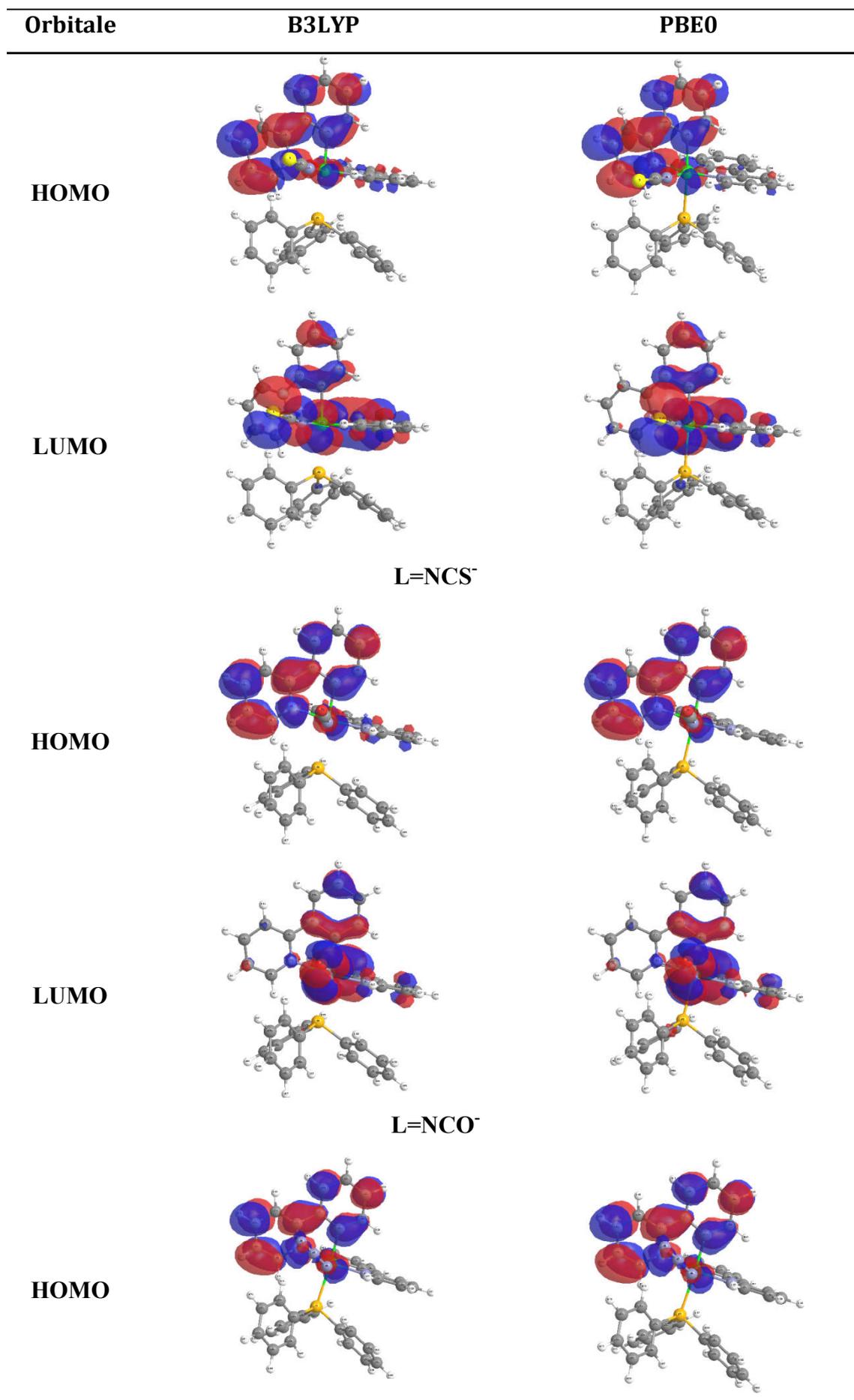


Figure 02 : Les énergies HOMO et LUMO, la couleur bleu avec PBE0 et la couleur rouge avec B3LYP.



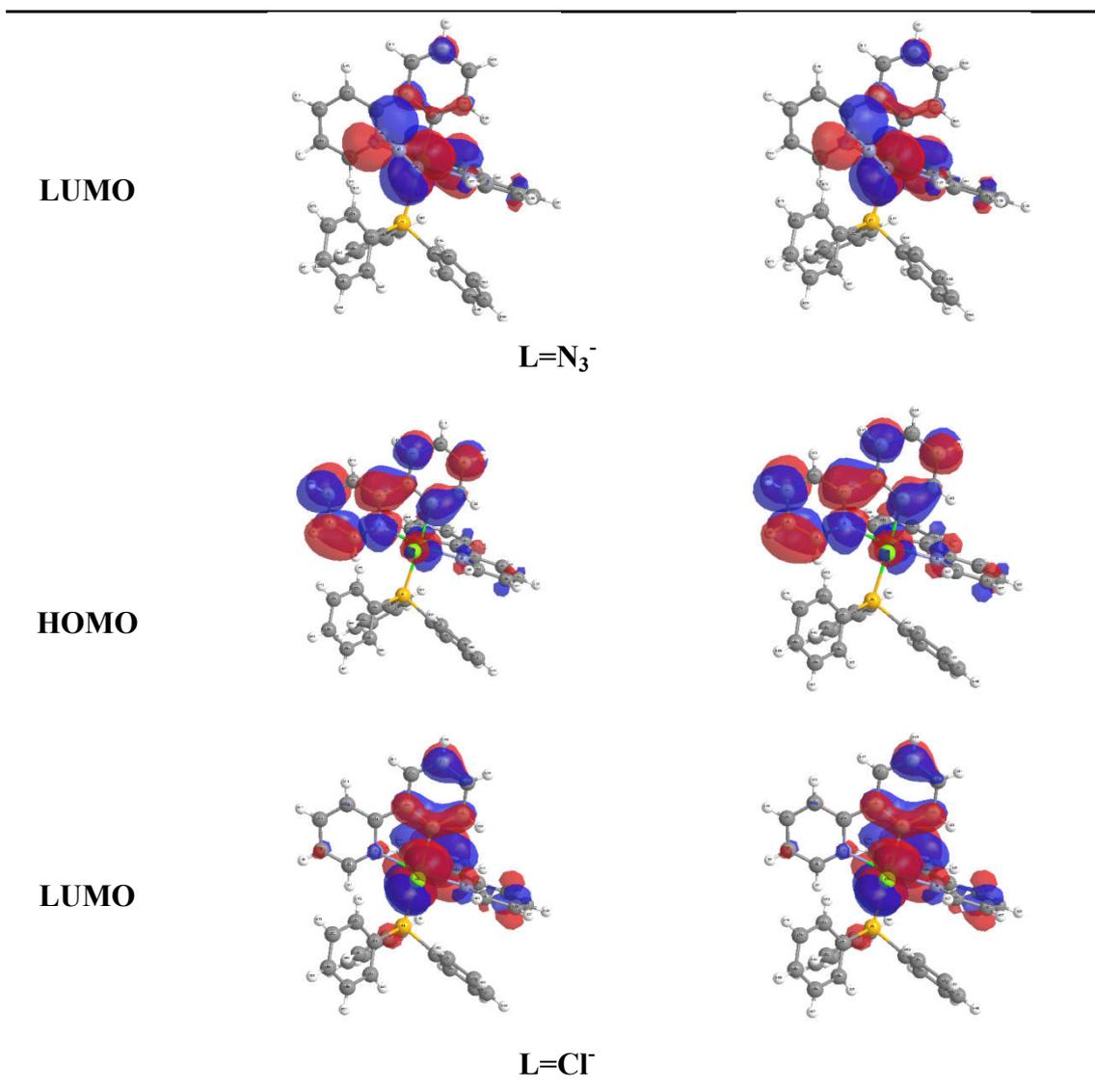


Figure (03) : Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4

III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-1-3.a) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$:

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **1** (Figure 4) observé entre 21000 cm^{-1} et 38461 cm^{-1} en présence du solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2) à 285 K° est caractérisé par une absorption faible dans le domaine vert-jaune (548nm) et une bande intense vers $\sim 35500\text{ cm}^{-1}$.

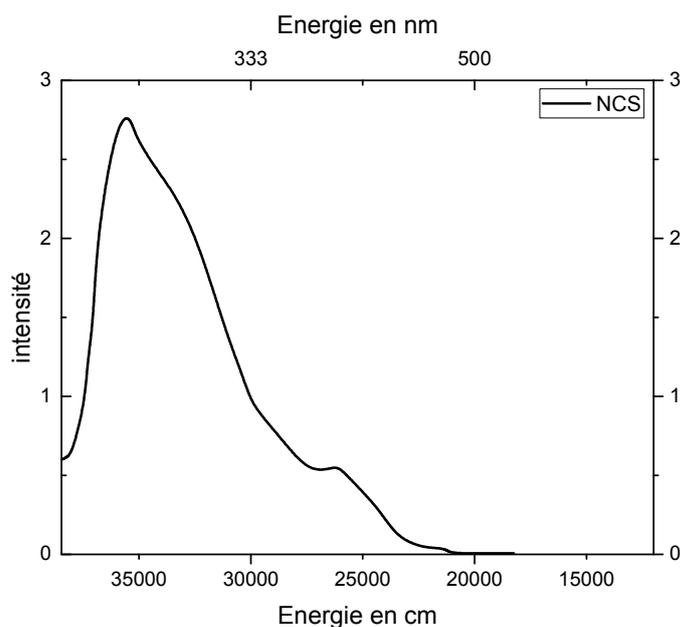


Figure 04 : Le spectre d'absorption électronique expérimental [1] du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$

Tableau 03 : Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 1 (L=NCS)											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	24189	413	0.0182	H→L (96%)	MLCT/LLCT	S ₁	25764	388	0.0101	H→L (95%)	MLCT/LLCT
S ₂	24402	410	0.0184	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT	S ₂	26020	384	0.0365	H→L+1 (94%)	MLCT/LLCT
S ₃	26850	372	0.0005	H-1→L+1 (93%)	LLCT/MLCT	S ₃	28613	349	0.0037	H-1→L+1 (76%)	LLCT/MLCT
S ₄	27221	367	0.0381	H-1→L (95%)	LLCT/MLCT	S ₄	28893	346	0.0438	H-1→L (79%)	LLCT/MLCT
S ₅	28697	348	0.0173	H→L+2 (97%)	MLCT/LLCT	S ₅	30434	329	0.019	H→L+2 (96%)	MLCT/LLCT
S ₆	29683	337	0.0025	H→L+3 (95%)	MLCT/LLCT	S ₆	31516	317	0.0046	H→L+3 (94%)	MLCT/LLCT
S ₇	30306	330	0.0206	H-2→L (88%)	LLCT	S ₇	32190	311	0.032	H-2→L (83%)	LLCT
S ₈	30830	324	0.022	H-2→L+1 (92%)	LLCT	S ₈	32754	305	0.0117	H-3→L (37%) H-4→L (25%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₉	30878	324	0.0017	H-4→L (53%) H-3→L (23%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₉	32952	303	0.0127	H-1→L+2 (64%)	LLCT/MLCT
S ₁₀	31125	321	0.0045	H-1→L+2 (84%)	LLCT/MLCT	S ₁₀	32993	303	0.0342	H-2→L+1 (81%)	LLCT
S ₁₁	31772	315	0.0439	H-3→L+1 (51%) H-4→L+1 (24%)	LLCT MLCT/LLCT	S ₁₁	33474	299	0.0306	H-3→L (35%) H-4→L (30%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₁₂	31862	314	0.0216	H-3→L (35%) H-1→L+3 (37%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₁₂	33639	297	0.0461	H-3→L+1 (67%)	LLCT
S ₁₃	32114	311	0.0061	H→L+4 (75%)	MLCT/LLCT	S ₁₃	33872	295	0.0036	H→L+4 (86%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	32297	310	0.0558	H-4→L+1 (47%) H-3→L+1 (29%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₁₄	34103	293	0.0979	H-4→L+1 (45%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₁₅	32361	309	0.0552	H-3→L (30%) H-1→L+3 (52%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₁₅	34171	293	0.0098	H-1→L+3 (55%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	33284	300	0.0103	H→L+5 (52%) H→L+6 (32%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₆	35210	284	0.0058	H→L+5 (69%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	34087	293	0.0015	H→L+5 (29%) H→L+6 (40%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₇	35952	278	0.0403	H-6→L+1 (34%)	LLCT/MLCT
S ₁₈	34130	293	0.014	H-5→L+1 (64%)	LLCT	S ₁₈	35998	278	0.0951	H-5→L (60%)	LLCT
S ₁₉	34247	292	0.0647	H-5→L (62%)	LLCT	S ₁₉	36202	276	0.0029	H-1→L+4 (78%)	LLCT/MLCT
S ₂₀	34396	291	0.0239	H-2→L+2 (49%)	LLCT	S ₂₀	36319	275	0.0312	H→L+6 (57%)	MLCT/LLCT
S ₂₁	34458	290	0.0051	H-1→L+4 (79%)	LLCT/MLCT	S ₂₁	36604	273	0.0317	H-2→L+2 (55%)	LLCT
S ₂₂	34512	290	0.0376	H-6→L+1 (34%)	LLCT/MLCT	S ₂₂	36701	272	0.0015	H-5→L+1 (61%)	LLCT
S ₂₃	34935	286	0.0045	H-6→L (82%)	LLCT/MLCT	S ₂₃	36988	270	0.0015	H-6→L (56%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	34987	286	0.0034	H→L+7 (85%)	MLCT/LLCT	S ₂₄	37076	270	0.0214	H-7→L (15%)	LLCT/MLCT
S ₂₅	35126	285	0.0607	H-7→L (28%)	MLCT/LLCT	S ₂₅	37177	269	0.0144	H→L+7 (81%)	MLCT/LLCT
S ₂₇	35630	281	0.0304	H-2→L+3 (63%)	LLCT	S ₂₇	37778	265	0.0342	H-2→L+3 (70%)	LLCT
S ₂₉	36119	277	0.0235	H-4→L+2 (28%) H-4→L+3 (17%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₂₉	38191	262	0.0393	H-3→L+2 (44%) H-7→L (20%)	LLCT LLCT/MLCT
//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////	S ₃₁	38497	260	0.0398	H-4→L+2 (34%) H-8→L+1 (24%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₃₅	37173	269	0.213	H-4→L+3 (33%) H-3→L+3 (19%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₃₅	38991	256	0.2734	H-3→L+3 (45%) H-4→L+3 (16%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₃₇	37444	267	0.0699	H-4→L+3 (30%) H-3→L+3 (48%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////
S ₃₈	37516	267	0.0366	H-2→L+4 (82%)	LLCT	//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////
S ₄₁	38239	262	0.023	H→L+9 (34%) H-5→L+2 (32%)	MLCT/LLCT LLCT	//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////
S ₄₂	38437	260	0.0417	H→L+11 (12%)	MLCT/LLCT	//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////

La fonctionnelle B₃LYP montre que le complexe **1** commence à absorber vers ~460 nm, soit donc 16 nm plus bas que l'expérience.

Le spectre PBE0 commence à absorber vers 431nm, et décale 29 nm plus bas par rapport le spectre B₃LYP. Cette différence est due au faite que le gap énergétique obtenu avec B₃LYP est plus petit que celui calculé avec PBE0.

Le spectre B₃LYP reproduit les principales caractéristiques du spectre expérimental. Il contient une bande faible calculée a ~24000 cm⁻¹ assigné à la bande expérimentale observé ~26000 cm⁻¹. Elle se comporte deux états excité singulet (S₁, f=0.0182 ; S₂, f=0.0184) de caractère mixte MLCT/LLCT. La bande suivante calculée a ~27400 cm⁻¹ comporte l'état excité (S₄, f=0.0381) de caractère mixte LLCT/MLCT.

Chapitre III : Résultats Et Discussion

L'épaule de B₃LYP calculée à $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ assignée à l'épaule expérimentale observée à 33000 cm^{-1} comporte trois états excités (S_{11} , S_{14} , S_{15}) de force d'oscillation $f > 0.043$ avec un caractère mixte MLCT/LLCT. L'état S_{14} correspond aux transitions électroniques $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$, $\pi_{\text{ppy2}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$ mais l'épaule de spectre PBE0 qui est calculée à $\sim 33500 \text{ cm}^{-1}$ assignée à la transition électronique $\pi_{\text{ppy1}} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$.

La bande la plus intense du spectre B₃LYP calculée entre $36000\text{-}38460 \text{ cm}^{-1}$ est assignée à la bande observée à $\sim 35500 \text{ cm}^{-1}$. Plusieurs absorptions contribuent à la formation de cette bande, notamment les absorptions $S_0 \rightarrow S_{35}$ ($f=0.213$), $S_0 \rightarrow S_{37}$ ($f=0.0699$), $S_0 \rightarrow S_{42}$ ($f=0.0417$) de caractère mixte MLCT/LLCT. L'absorption la plus intense ($S_0 \rightarrow S_{35}$) correspond aux transitions $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy2}}^* + \pi_{\text{ppy1}}^*$ et $\pi_{\text{ppy2}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy2}}^* + \pi_{\text{ppy1}}^*$. En contraste avec la bande la plus intense de spectre PBE0 calculée à 39400 cm^{-1} l'absorption $S_0 \rightarrow S_{35}$ ($f=0.2734$) de caractère mixte correspond à la transition électronique $\pi_{\text{ppy2}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy2}}^* + \pi_{\text{ppy1}}^*$.

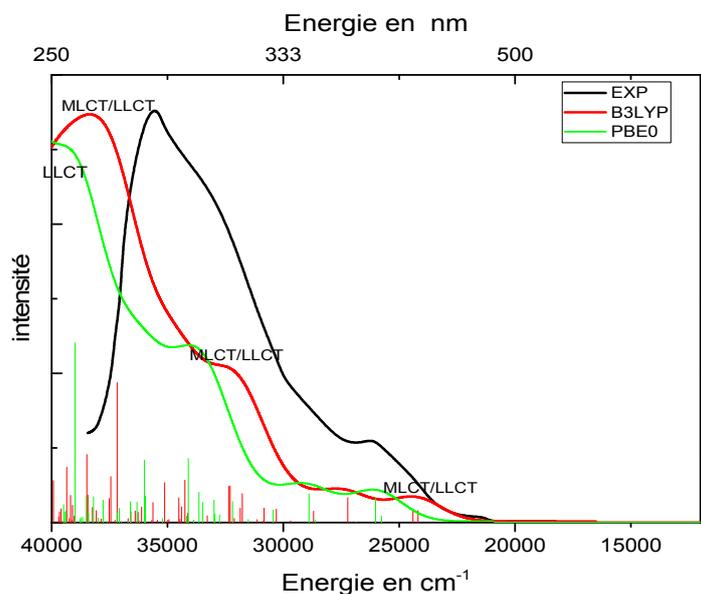


Figure 05 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$

III-1-3.b) Etude TD-DFT du complexe [Ir(ppy)₂(PPh₃)NCO]:

Dans le cas du solvant dichlorométhane à 285 K°, Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **2** commence l'absorption vers $\sim 19800 \text{ cm}^{-1}$ (505 nm) contient une bande faible observé vers $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense observé vers $\sim 35300 \text{ cm}^{-1}$.

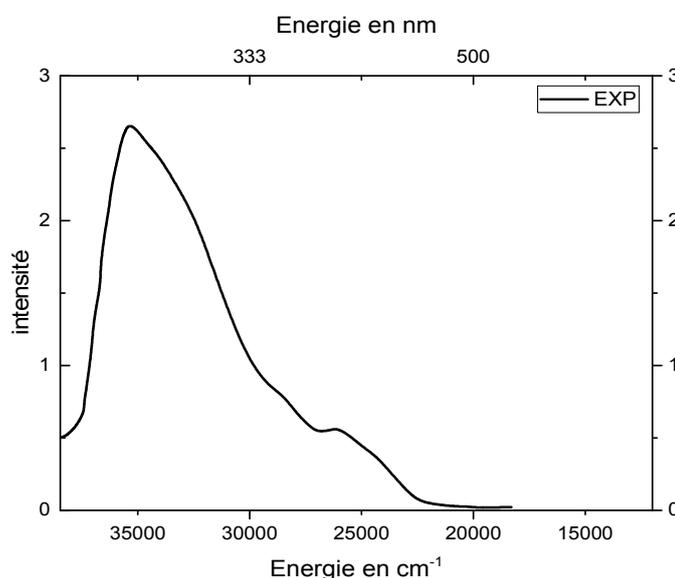


Figure 06: Le spectre d'absorption électronique expérimental [1] du complexe **[Ir(ppy)₂(PPh₃)NCO]**

Tableau 04 : les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe **[Ir(ppy)₂(PPh₃)NCO]** et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 2 (L=NCO)											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	23346	428	0.0113	H→L (97%)	MLCT/LLCT	S ₁	24896	402	0.0075	H→L (97%)	MLCT/LLCT
S ₂	23695	422	0.0237	H→L+1 (97%)	MLCT/LLCT	S ₂	25338	395	0.0374	H→L+1 (97%)	MLCT/LLCT
S ₃	26310	380	0.0012	H-1→L+1(94%)	MLCT/LLCT	S ₃	28059	356	0.002	H-1→L+1 (94%)	MLCT/LLCT
S ₄	26987	371	0.0541	H-1→L (92%)	MLCT/LLCT	S ₄	28565	350	0.0634	H-1→L (93%)	MLCT/LLCT
S ₅	27923	358	0.0253	H→L+2 (96%)	MLCT/LLCT	S ₅	29710	337	0.0253	H→L+2 (95%)	MLCT/LLCT
S ₆	28903	346	0.0034	H→L+3 (96%)	MLCT/LLCT	S ₆	30754	325	0.0051	H→L+3 (95%)	MLCT/LLCT
S ₇	30263	330	0.0014	H-3→L (43%) H-2→L (21%) H-4→L (20%)	LLCT/MLCT LLCT LLCT/MLCT	S ₆	32120	311	0.0086	H-4→L (38%) H-2→L (38%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₈	30633	326	0.004	H-1→L+2(81%)	MLCT/LLCT	S ₈	32408	309	0.0031	H-1→L+2 (63%) H-4→L (25%)	MLCT/LCT MLCT/LLCT
S ₉	31228	320	0.02	H→L+4 (75%)	MLCT/LLCT	S ₉	32993	303	0.0442	H→L+4 (37%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₁₀	31364	319	0.0127	H-1→L+3(40%) H-2→L (27%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₁₀	33085	302	0.014	H→L+4 (51%)	MLCT/LLCT
S ₁₁	31432	318	0.046	H-2→L+1(34%) H-3→L+1(26%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₁₁	33329	300	0.0491	H-4→L+1 (43%) H-2→L+1 (37%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₂	31932	313	0.0338	H-1→L+3(41%) H-2→L (20%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₁₂	33679	297	0.0069	H-3→L (59%) H-1→L+3 (28%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₁₃	32130	311	0.0138	H-2→L+1(52%) H-3→L+1(24%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₁₃	33973	294	0.1008	H-1→L+3 (36%) H-3→L (28%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₄	32384	309	0.0456	H-4→L (45%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	34017	294	0.0402	H-3→L+1 (47%) H-2→L+1 (22%)	LLCT LLCT
S ₁₅	32520	307	0.0245	H-4→L+1(43%) H-3→L+1(20%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₁₅	34372	291	0.0152	H-3→L+1 (41%) H-2→L+1 (31%)	LLCT LLCT
S ₁₆	32666	306	0.054	H→L+5 (26%) H→L+6 (26%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₆	34547	289	0.0144	H→L+5 (62%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	33166	302	0.0023	H→L+5 (55%) H→L+6 (43%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₇	35341	283	0.0018	H→L+6 (70%) H→L+5 (25%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₁₈	34056	294	0.0023	H→L+7 (92%)	MLCT/LLCT	S ₁₈	35956	278	0.0034	H-1→L+4 (83%)	MLCT/LLCT
S ₁₉	34142	293	0.0008	H-1→L+4 (92%)	MLCT/LLCT	S ₁₉	36069	277	0.059	H-6→L+1 (27%)	LLCT
S ₂₀	34349	291	0.0389	H-5→L+1 (24%) H-6→L+1 (23%) H-3→L+2 (21%)	LLCT LLCT LLCT/MLCT	S ₂₀	36202	276	0.0173	H→L+7 (66%)	MLCT/LLCT
S ₂₁	34820	287	0.0921	H-5→L (66%)	LLCT	S ₂₁	36422	275	0.1037	H-5→L (34%) H→L+7 (30%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₂₂	34981	286	0.0121	H-6→L (74%)	LLCT	S ₂₂	37008	270	0.0023	H-6→L (62%)	LLCT
S ₂₃	35147	285	0.0052	H-5→L+1 (53%) H-6→L+1 (32%)	LLCT LLCT	S ₂₃	37326	268	0.0019	H-1→L+5 (40%) H-5→L+1 (23%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₂₄	35327	283	0.0035	H-1→L+6 (45%) H-1→L+5 (37%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₂₄	37391	267	0.0083	H-5→L+1 (47%) H-1→L+5 (21%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₂₅	35504	282	0.0244	H-3→L+3 (17%) H-2→L+2 (16%)	LLCT/MLCT LLCT	S ₂₅	37533	266	0.0321	H-2→L+2 (42%)	LLCT
S ₂₇	35874	279	0.0358	H→L+8 (31%) H-2→L+2 (29%)	MMLCT/LLCT LLCT	S ₂₇	37970	263	0.0659	H-4→L+2 (49%)	LLCT/MLCT
S ₃₀	36691	273	0.0942	H-2→L+3 (51%)	LLCT	S ₃₀	38585	259	0.1939	H-2→L+3 (39%)	LLCT
S ₃₁	36804	272	0.0967	H-3→L+3 (27%) H-4→L+3 (21%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	////	////	////	////	////////////////////	////////////////////
S ₃₇	37477	267	0.0267	H-4→L+3 (20%) H→L+12 (16%)	LLCT/MLCT MLCT/LLCT	////	////	////	////	////////////////////	////////////////////
S ₄₀	37845	264	0.1292	H-8→L (18%) H→L+10 (12%)	LLCT/MLCT MLCT/LLCT	////	////	////	////	////////////////////	////////////////////

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Les spectres électroniques du complexe **2** simulés avec PBE0 et B₃LYP sont représentés dans la Figure 7 avec le spectre expérimental. Comme indiqué dans la Figure 7, les spectres simulés commencent l'absorption plus bas que le spectre expérimental. Le spectre simulé avec B₃LYP commence à $\sim 20900 \text{ cm}^{-1}$ et le spectre PBE0 commence à $\sim 22500 \text{ cm}^{-1}$ alors que le spectre expérimental commence l'absorption plus haut vers $\sim 19800 \text{ cm}^{-1}$.

La première bande de spectre B₃LYP calculée à $\sim 23500 \text{ cm}^{-1}$ à deux états excités singulets (S_1 , $f=0.0113$; S_2 , $f=0.0237$) de caractère mixte MLCT/LLCT. La deuxième bande du spectre B₃LYP a été simulée dans le domaine UV-A vers $\sim 27200 \text{ cm}^{-1}$ (367 nm). Elle comporte deux états excités (S_4 , $f=0.0541$; S_5 , $f=0.0253$) de caractère MLCT/LLCT. Elle est assignée à la bande observée vers $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$. La bande calculée vers $\sim 32300 \text{ cm}^{-1}$ du spectre B₃LYP est assignée au léger épaulement observé à 32600 cm^{-1} . Cette bande comporte plusieurs états excités telle que l'état S_{16} ($f=0.054$) le plus intense de caractère mixte MLCT/LLCT correspondant à la transition électronique $d_{Ir} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{pph3}^*$. La bande du spectre PBE0 calculée à $\sim 33900 \text{ cm}^{-1}$ (295 nm) dans le domaine UV-B comporte un état excité plus intense (S_{13} , $f=0.1008$) de caractère MLCT/LLCT correspond à la transition électronique $d_{Ir} + \pi_{NCO} \rightarrow \pi_{ppy2}^* + \pi_{ppy1}^*, \pi_{ppy1} + \pi_{NCO} + \pi_{pph3} \rightarrow \pi_{ppy2}^*$.

La bande la plus intense du spectre B₃LYP calculée à $\sim 37500 \text{ cm}^{-1}$ (266 nm) dans le domaine UV-C est assignée à la bande intense observée à $\sim 35300 \text{ cm}^{-1}$. Elle comporte plusieurs états excités de $f > 0.03$. Les absorptions les plus intenses (S_{30} , $f=0.0942$), (S_{31} , $f=0.0967$) et (S_{40} , $f=0.1292$) de caractère mixte. L'absorption $S_0 \rightarrow S_{40}$ correspond à la transition électronique $\pi_{NCO} + d_{Ir} \rightarrow \pi_{ppy2}^*$ et $d_{Ir} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{pph3}^*$. La bande la plus intense du spectre PBE0 calculée à $\sim 39000 \text{ cm}^{-1}$ (256 nm) dans la région UV-C se compose de l'état excité (S_{30} , $f=0.1939$) le plus intense de caractère LLCT correspondant à la transition électronique $\pi_{ppy2} \rightarrow \pi_{ppy2}^* + \pi_{ppy1}^*$.

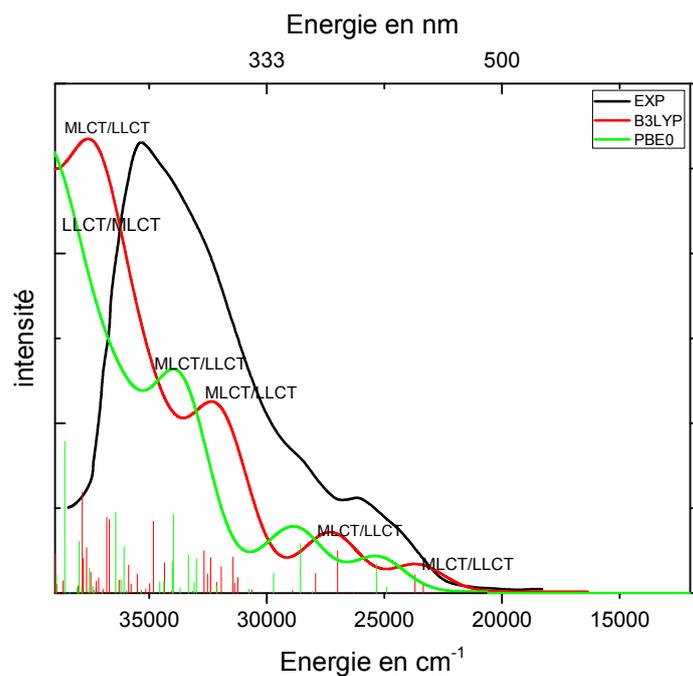
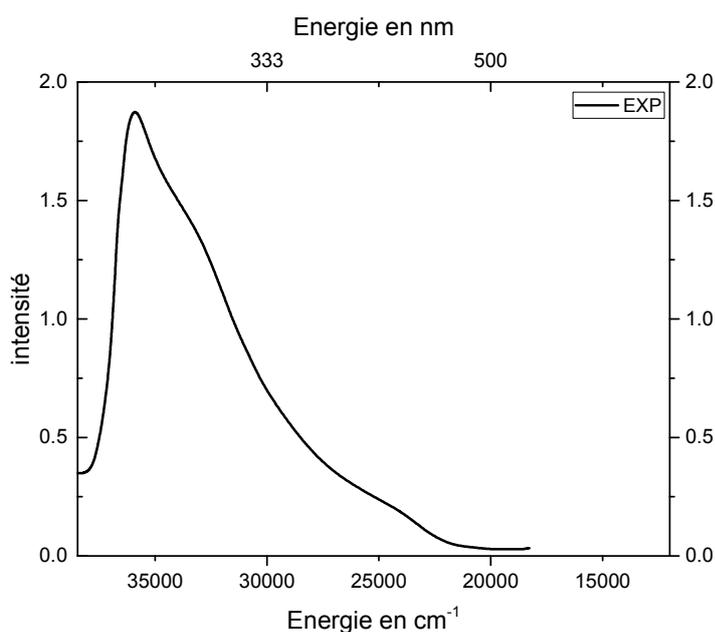


Figure 07: Les spectres d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$

III-1-3.c) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$:

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **3** en présence du solvant CH_2Cl_2 Figure (08) commence l'absorption à $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$, il comporte une bande faible observée à $\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$ et une seule bande intense observée à $\sim 35800 \text{ cm}^{-1}$.



Chapitre III : Résultats Et Discussion

Figure 08: Le spectre d'absorption électronique expérimental [1] du complexe **[Ir(ppy)₂(PPh₃)N₃]**

Tableau 05 : les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe **[Ir(ppy)₂(PPh₃)N₃]** et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 3 (L=N3)											
B ₃ LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	21288	470	0.002	H→L (99%)	LLCT/MLCT	S ₁	22714	440	0.0018	H→L (98%)	LLCT/MLCT
S ₂	22298	448	0.022	H→L+1 (97%)	LLCT/MLCT	S ₂	23957	417	0.0284	H→L+1 (96%)	LLCT/MLCT
S ₃	26106	383	0.0051	H→L+2 (93%)	LLCT/MLCT	S ₃	27830	359	0.0059	H→L+2 (91%)	LLCT/MLCT
S ₄	26860	372	0.016	H-1→L+1 (85%)	LLCT/MLCT	S ₄	28662	349	0.0128	H-1→L+1 (80%)	LLCT/MLCT
S ₅	27020	370	0.0392	H-1→L (82%)	LLCT/MLCT	S ₅	28764	348	0.0558	H-1→L (81%)	LLCT/MLCT
S ₆	27213	367	0.0014	H→L+3 (87%)	LLCT/MLCT	S ₆	29024	345	0.0061	H→L+3 (75%)	LLCT/MLCT
S ₇	28343	353	0.0219	H-2→L (95%)	LLCT	S ₆	30065	333	0.0217	H-2→L (95%)	LLCT
S ₈	29257	342	0.0085	H-2→L+1 (81%)	LLCT	S ₈	31057	322	0.0009	H→L+4 (94%)	LLCT/MLCT
S ₉	29368	341	0.0037	H→L+4 (80%)	LLCT/MLCT	S ₉	31432	318	0.0187	H-2→L+1 (92%)	LLCT
S ₁₀	30033	333	0.0009	H-3→L (66%)	MLCT/LLCT	S ₁₀	31762	315	0.007	H→L+10 (37%)	LLCT/MLCT
S ₁₁	30340	330	0.0074	H→L+5 (35%) H→L+6 (22%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₁₁	31978	313	0.0026	H-4→L (31%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	31011	322	0.0101	H-1→L+2 (77%)	LLCT/MLCT	S ₁₂	32860	304	0.0046	H→L+5 (45%) H-1→L+2 (23%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₁₃	31298	320	0.001	H→L+5 (54%) H→L+10 (21%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₁₃	32942	304	0.0116	H-1→L+2 (51%)	LLCT/MLCT
S ₁₄	31369	319	0.0742	H-3→L+1 (43%) H-5→L (23%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₄	33304	300	0.081	H-3→L+1 (23%) H-4→L+1 (21%) H-5→L (20%)	LLCT MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₁₅	31597	316	0.0025	H→L+6 (52%)	LLCT/MLCT	S ₁₅	33624	298	0.007	H→L+6 (61%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	31776	315	0.0371	H-5→L (35%)	MLCT/LLCT	S ₁₆	33652	297	0.0483	H-5→L (34%) H-3→L (27%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₇	31857	314	0.0112	H-5→L+1 (60%)	MLCT/LLCT	S ₁₇	33774	296	0.0155	H-4→L (31%)	LLCT/MLCT
S ₁₈	31995	313	0.0018	H-1→L+3 (71%)	LLCT/MLCT	S ₁₈	33933	295	0.0323	H-5→L+1 (48%) H-4→L+1 (35%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₁₉	32173	311	0.0018	H→L+7 (91%)	LLCT/MLCT	S ₁₉	34171	293	0.0207	H-1→L+3 (42%) H→L+7 (35%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₂₀	32413	309	0.0545	H-4→L (48%)	LLCT/MLCT	S ₂₀	34240	292	0.0368	H→L+7 (55%) H-1→L+3 (24%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₂₁	32829	305	0.0182	H-2→L+2 (88%)	LLCT	S ₂₁	34785	287	0.0217	H-3→L+1 (39%)H-5→L+1 (26%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₂₂	32846	304	0.0515	H-4→L+1 (73%)	LLCT/MLCT	S ₂₂	34826	287	0.0221	H-2→L+2 (79%)	LLCT
S ₂₃	33850	295	0.0133	H-2→L+3 (87%)	LLCT	S ₂₃	35898	279	0.0234	H-2→L+3 (63%)	LLCT
S ₂₄	34111	293	0.0018	H→L+8 (69%)	LLCT/MLCT	S ₂₄	36103	277	0.0246	H-6→L+1 (34%)	LLCT/MLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₂₅	34351	291	0.0126	H-1→L+4 (56%)	LLCT/MLCT	S ₂₅	36183	276	0.0149	H→L+8 (45%)	LLCT/MLCT
S ₂₇	34625	289	0.0468	H-6→L (45%)	LLCT	S ₂₇	36490	274	0.0709	H-7→L (43%)	LLCT
S ₃₈	36654	273	0.0750	H-8→L+1(54%)	LLCT	S ₃₀	37648	266	0.0124	H-1→L+5 (52%)	LLCT/MLCT
						S ₃₁	37670	265	0.0303	H-4→L+2 (23%) H-3→L+2 (22%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₄₀	36872	271	0.1637	H-4→L+2 (27%)	LLCT/MLCT	S ₃₄	38182	262	0.0354	H-2→L+4 (30%) H-4→L+2 (22%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₄₄	37391	267	0.0501	H→L+12 (40%)	LLCT/MLCT	S ₃₅	38395	260	0.029	H-4→L+2 (22%)	LLCT/MLCT
S ₄₅	37557	266	0.0401	H-2→L+5 (45%)	LLCT	S ₃₇	38678	259	0.1246	H-8→L+1 (25%) H-8→L (22%)	LLCT LLCT
S ₄₆	37827	264	0.1579	H-4→L+3 (38%)	LLCT/MLCT	S ₄₀	39019	256	0.1748	H-5→L+2 (22%)	MLCT/LLCT
S ₄₉	38384	261	0.0644	H→L+13 (22%) H→L+11 (17%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₄₅	39734	252	0.107	H-2→L+5 (29%)	LLCT

La Figure (9) représenté les spectres simulés du complexe **3** calculés avec les fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0 et le spectre expérimental. Le spectre B3LYP commence l'absorption à $\sim 19700 \text{ cm}^{-1}$ soit 300 cm^{-1} plus bas que le spectre expérimental. Le spectre de PBE0 commence l'absorption à $\sim 21200 \text{ cm}^{-1}$ avec un décalage de 1200 cm^{-1} plus bas par rapport au spectre expérimental.

La première bande faible du spectre B3LYP calculée vers $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$ est assignée à la bande faible observée $\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$, elle comporte deux états excités singulets (S_1 , $f=0.002$; S_2 , $f=0.022$) de caractère mixte MLCT/LLCT. La bande calculée vers $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ du spectre B3LYP comporte quatre états excités, l'absorption S_5 ($f=0.0392$) de caractère MLCT/LLCT est la plus intense parmi eux, elle correspond à la transition électronique $\pi_{N3} + d_{Ir} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{ppy2}^*$. La bande calculée vers $\sim 28800 \text{ cm}^{-1}$ du spectre PBE0 comporte cinq états excités, l'absorption S_5 ($f=0.0558$) de caractère LLCT/MLCT est la plus intense, elle correspond à la transition électronique $\pi_{N3} + d_{Ir} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{ppy2}^*$.

La troisième bande du spectre B3LYP calculée vers $\sim 32200 \text{ cm}^{-1}$ est assignée au léger épaulement observé vers $\sim 33000 \text{ cm}^{-1}$. Elle comporte plusieurs états excités de f supérieur à 0.03 comme S_{14} , S_{20} et S_{22}). L'état (S_{14} , $f=0.0742$) est le plus intense de caractère mixte MLCT/LLCT, il correspond à la transition électronique $d_{Ir} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{ppy1}^*$. L'absorption $S_0 \rightarrow S_{14}$ de spectre PBE0 correspond aux transitions électroniques $\pi_{ppy1} + \pi_{ppy2} \rightarrow \pi_{ppy1}^*$, $d_{Ir} + \pi_{ppy2} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{ppy1}^*$ et $d_{Ir} + \pi_{ppy2} \rightarrow \pi_{ppy2}^*$. La bande la plus intense du spectre B3LYP calculée vers $\sim 37400 \text{ cm}^{-1}$ est contribué par plusieurs états excités (S_{40} , $f=0.1637$), (S_{46} , $f=0.1579$) de caractère LLCT/MLCT correspondant aux transitions $\pi_{ppy2} + \pi_{ppy1} +$

$d_{Ir} \rightarrow \pi_{ppy2}^* + \pi_{ppy1}^*$ et $d_{Ir} + \pi_{ppy2} + \pi_{ppy1} \rightarrow \pi_{ppy2}^* + \pi_{ppy1}^* + \pi_{pph3}^*$. Cette bande est assignée à la bande intense observée vers $\sim 35800 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense du spectre PBE0 calculée à $\sim 39100 \text{ cm}^{-1}$ comporte trois états intenses ($S_{37}, f=0.1246$), ($S_{40}, f=0.1748$) et ($S_{45}, f=0.107$) de caractère LLCT telle que l'absorption $S_0 \rightarrow S_{40}$ correspondant à la transition $d_{Ir} + \pi_{ppy2} \rightarrow \pi_{ppy2}^* + \pi_{ppy1}^*$. Si on compare les spectres théoriques avec le spectre expérimental, on remarque que le spectre expérimental contient une bande faible et une bande plus intense mais les spectres simulés entre ($20000-38460 \text{ cm}^{-1}$) contiennent quatre bandes d'absorption.

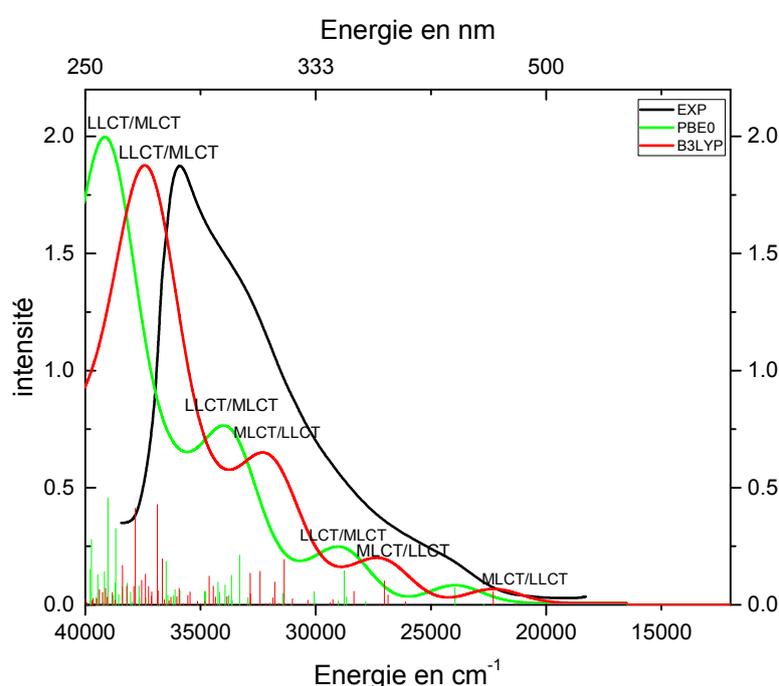


Figure 09: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

III-1-3.d) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$:

La Figure (10) décrit les spectres d'absorption électronique du complexe **4**. Le spectre B3LYP commence l'absorption vers $\sim 21500 \text{ cm}^{-1}$ (465 nm), tandis que le spectre PBE0 commence l'absorption vers $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ (434 nm) avec un décalage de 31 nm plus bas par rapport au spectre de B3LYP, car le gap énergétique obtenu avec B3LYP ($\Delta\varepsilon^{\text{B3LYP}}=3.863$) est inférieur à celui obtenu avec PBE0 ($\Delta\varepsilon^{\text{PBE0}}=4.235 \text{ eV}$). La première bande de faible intensité des deux spectres B3LYP et PBE0 a été calculée dans le domaine UV-A, à 24000 cm^{-1} (416 nm) et à

Chapitre III : Résultats Et Discussion

$\sim 25800 \text{ cm}^{-1}$ (387 nm). Cette bande est contribué par deux états excités S1 et S2 de forces d'oscillateurs significatives de caractère mixte MLCT/LLCT.

L'épaulement du spectre B3LYP calculé vers $\sim 28600 \text{ cm}^{-1}$ comporte l'état excité S₄ ($f=0.0573$) de caractère mixte, tandis que l'épaulement du spectre PBE0 calculé vers $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ comporte un état excité S₄ ($f=0.0688$) plus intense que celui obtenu avec B₃LYP. L'absorption S0-S4 est de caractère MLCT/LLCT correspondant à la transition électronique $d_{\text{Ir}}+P_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$. Le deuxième épaulement des spectres B₃LYP et PBE0 simulé dans la région UV-B contient des états excités de caractère mixte MLCT/LLCT. Parmi ces états, l'état excité S₁₀ de caractère LLCT pur est le plus intense correspondant aux transitions $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{pph}3} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^*$ pour B₃LYP et $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^*$ pour PBE0.

La bande la plus intense du spectre B₃LYP simulée à $\sim 36700 \text{ cm}^{-1}$ comporte un état intense S₂₇ ($f=0.0988$) de caractère MLCT/LLCT aux transitions électroniques $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$ et $d_{\text{Ir}}+P_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{pph}3}^*$. Concernant la bande simulée avec PBE0 à $\sim 38200 \text{ cm}^{-1}$, elle comporte deux états excités intense S₂₆ ($f=0.0803$) et S₂₇ ($f=0.1744$) de caractère LLCT correspondant aux transitions électroniques $\pi_{\text{pph}3} + \pi_{\text{ppy}2} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^* + \pi_{\text{ppy}2}^*$ et $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^* + \pi_{\text{ppy}2}^*$ pour l'état excité S₂₆ et les transitions $\pi_{\text{pph}3} + \pi_{\text{ppy}2} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$ et $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$ pour S₂₇.

Tableau 06: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe **[Ir(ppy)₂(PPh₃)Cl]** et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 4 (L=Cl)											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	24052	416	0.0254	H→L (96%)	MLCT/LLCT	S ₁	25567	391	0.0245	H→L (95%)	MLCT/LLCT
S ₂	24581	407	0.0166	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT	S ₂	26100	383	0.0286	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₃	27959	358	0.0016	H-1→L+1(88%)	MLCT/LLCT	S ₃	29603	338	0.0024	H-1→L+1 (93%)	MLCT/LLCT
S ₄	28501	351	0.0573	H-1→L (83%)	MLCT/LLCT	S ₄	29955	334	0.0688	H-1→L (90%)	MLCT/LLCT
S ₅	29064	344	0.0327	H→L+2 (92%)	MLCT/LLCT	S ₅	30761	325	0.0294	H→L+2 (94%)	MLCT/LLCT
S ₆	29977	334	0.0043	H-3→L (53%), H-2→L(27%)	LLCT LLCT	S ₆	31812	314	0.0107	H→L+3 (81%)	MLCT/LLCT
S ₇	30046	333	0.007	H→L+3 (84%)	MLCT/LLCT	S ₆	31888	314	0.0052	H-3→L (45%) H-2→L (24%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₈	31190	321	0.0432	H-2→L+1(50%) H-3→L+1(32%)	LLCT LLCT	S ₈	32951	303	0.0666	H-2→L (59%) H-3→L (22%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₉	31489	318	0.051	H-2→L (54%)	LLCT	S ₉	33093	302	0.0516	H-3→L+1 (46%)	LLCT/MLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

				H-3→L (28%)	LLCT					H-2→L+1 (35%)	LLCT
S ₁₀	32062	312	0.0537	H-3→L+1(51%) H-2→L+1(39%)	LLCT LLCT	S ₁₀	33777	296	0.0596	H-2→L+1 (53%) H-3→L+1 (37%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₁₁	32503	308	0.0059	H→L+4 (80%)	MLCT/LLCT	S ₁₁	34193	292	0.0037	H→L+4 (66%)	MLCT
S ₁₂	32792	305	0.0141	H-1→L+2(59%) H-4→L (21%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₂	34351	291	0.0134	H-4→L (52%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	32825	305	0.002	H-4→L (61%) H-1→L+2(21%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₃	34519	290	0.0132	H-1→L+2 (68%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	33437	299	0.0041	H-4→L+1(33%)	MLCT/LLCT	S ₁₄	35315	283	0.0253	H-1→L+3 (61%)	MLCT/LLCT
S ₁₅	33536	298	0.0291	H-4→L+1(38%) H-1→L+3(28%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₅	35360	282	0.0129	H-4→L+1 (67%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	33625	297	0.0152	H-1→L+3(49%)	MLCT	S ₁₆	35514	281	0.0077	H→L+5 (40%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	34364	291	0.0243	H→L+5 (22%) H-6→L+1(20%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₁₇	36060	277	0.0526	H-6→L+1 (34%)	LLCT
S ₁₈	34505	290	0.0262	H→L+5 (38%) H→L+6 (20%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₈	36419	275	0.0699	H→L+5 (27%)	MLCT/LLCT
S ₁₉	34826	287	0.0432	H-5→L (41%) H-6→L (32%)	LLCT LLCT	S ₁₉	36674	273	0.1083	H→L+6 (36%) H-5→L (20%)	MLCT LLCT/MLCT
S ₂₀	34941	286	0.0546	H-6→L (43%)	LLCT	S ₂₀	36940	271	0.0011	H-6→L (69%)	LLCT
S ₂₁	35015	286	0.0035	H-5→L+1 (60%) H-6→L+1 (33%)	LLCT LLCT	S ₂₁	37204	269	0.0035	H-5→L+1 (68%) H-6→L+1 (21%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₂₂	35378	283	0.0815	H→L+7 (37%)	MLCT/LLCT	S ₂₂	37443	267	0.0496	H→L+7 (46%)	MLCT
S ₂₃	35581	281	0.0199	H→L+7 (28%) H-3→L+2 (20%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₂₃	37647	266	0.0219	H-2→L+2 (28%)	LLCT
S ₂₄	35624	281	0.0137	H→L+7 (24%)	MLCT/LLCT	S ₂₄	37753	265	0.0079	H→L+7 (24%)	MLCT
S ₂₅	36029	278	0.0009	H-1→L+4 (53%)	MLCT/LLCT	S ₂₅	37932	264	0.0165	H-1→L+4 (41%)	MLCT/LLCT
S ₂₆	36244	276	0.0644	H-3→L+2 (34%) H-2→L+2 (33%)	LLCT LLCT	S ₂₆	38106	262	0.0803	H-3→L+2 (41%) H-2→L+2 (28%)	LLCT LLCT
S ₂₇	36771	272	0.0988	H-2→L+3(15%) H-1→L+4 (16%)	LLCT MLCT	S ₂₇	38704	258	0.1744	H-3→L+3 (33%) H-2→L+3(21%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₂₈	36947	271	0.0523	H-3→L+3 (33%)	LLCT	////	////	////	////	////////	////////
S ₂₉	37086	270	0.0751	H-2→L+3 (38%)	LLCT	////	////	////	////	////////	////////
S ₃₅	37902	264	0.0215	H-9→L (28%)	LLCT	////	////	////	////	////////	////////

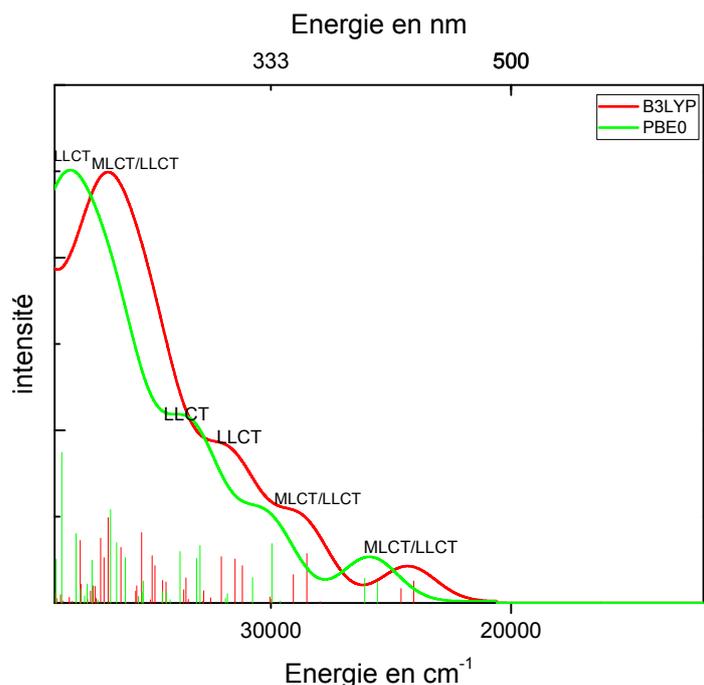


Figure 10: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

III-1-3.e) Etude comparative :

La Figure (11) montre une comparaison des spectres d'absorption électroniques théorique avec B3LYP dans le dichlorométhane, En raison des caractéristiques similaires des ligands Cl^- , NCO^- , NCS^- , N_3^- .

Ces quatre complexes présentent une forte bande d'absorption entre 294 et 256 nm, Ces bands sont attribuées à des transition électroniques $d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$, $d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{PPh}_3}^*$, $\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$ mais la bande intense de complexe (NCO) attribuée à la transition $\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$ comme suit la bande intense de complexe ($\text{L}=\text{Cl}^-$) assigné a la transition $\pi_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{PPh}_3}^*$.

Les bande moyen intense et les bandes faibles entre (300-333nm) et (344-500nm) successivement classé comme des transitions de transfert de charge métal-ligand et ligand-ligand.

L'effet de substitution ligand L par un azid est remarquable dans le spectre d'absorption électronique. Les complexe commence l'absorption selon l'ordre de gap énergétique.

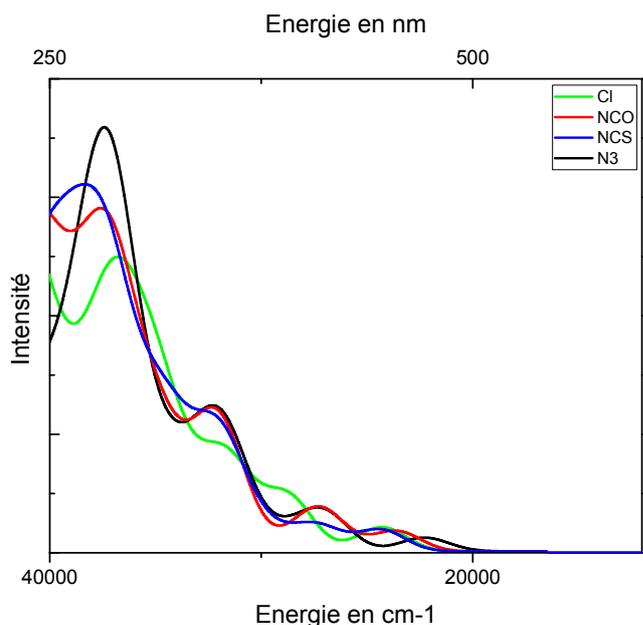


Figure 11: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-2) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-2-1) Etude géométrique :

Les paramètres géométriques du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ sont représentés dans la Figures (1) et décrit dans le tableau (1). Pour les deux complexes **1** et **2**, la fonctionnelle PBE0 donne un meilleur accord avec l'expérience que la fonctionnelle B3LYP. Pour les complexes **3** et **4**, les résultats sont relativement similaires. Par exemple, la longueur Ir-P, Ir-N1 et Ir-C₂ calculés avec B3LYP sont très proche.

Pour les quatre complexes, les longueurs de liaisons Ir-Ligand c-a-d la distance entre l'iridium et les atomes des ligands directement connectés sont compris entre 2 et 2,6 Å. Les angles N₃-Ir-C₁, Cl-Ir-C₁, N₁-Ir-N₂ et C₂-Ir-P calculés et mesurés des complexes **1-4** sont tous légèrement plus grands que ceux de N₁-Ir-C₁ en raison de l'encombrement stérique entre PPh₃ et les ligands nitro-ppy et aussi entre les deux ligands nitro-ppy.

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau 1 : Paramètres géométriques calculés et expérimentaux [2] de **[Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L]** (les distances en Å, les angles en degré)

	L=NCS ⁻			L=NCO ⁻			L=N ₃ ⁻		L=Cl ⁻	
	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
Distances										
Ir-C1	2.027	2.008	2.009(5)	2.027	2.007	2.035(8)	2.032	2.018	2.016	1.997
Ir-P	2.643	2.535	2.449(2)	2.618	2.514	2.417(2)	2.611	2.509	2.618	2.515
Ir-N2	2.092	2.064	2.071(4)	2.087	2.060	2.044(9)	2.088	2.060	2.085	2.058
Ir-N1	2.074	2.049	2.048(5)	2.071	2.046	2.052(9)	2.070	2.044	2.079	2.053
Ir-C2	2.036	2.021	2.032(5)	2.032	2.018	2.025(7)	2.032	2.018	2.032	2.017
Ir-N3	2.128	2.092	2.118(4)	2.138	2.106	2.425(5)	2.198	2.166	//	//
Ir-Cl	//	//	//	//	//	//	//	//	2.616	2.556
Angles										
N1-Ir-P	94.59	87.58	89.4(1)	89.59	89.58	91.9(3)	89.81	89.82	89.55	89.39
N1-Ir-C1	80.18	80.48	80.2(2)	80.24	80.57	81.1(3)	80.28	80.61	80.23	80.56
N1-Ir-N3	94.59	94.25	94.6(2)	93.78	93.61	93.7(3)	90.71	90.68	94.79	94.77
N3-Ir-C1	173.82	173.53	173.12(1)	173.67	173.74	173.6(3)	170.98	171.26	174.03	173.95
N2-Ir-C1	95.23	94.53	92.9(2)	94.84	94.28	92.3(3)	94.84	94.43	94.70	94.09
N3-Ir-N2	89.52	90.22	91.6(2)	90.81	91.18	92.2(3)	94.00	94.10	89.79	90.04
N3-Ir-C2	88.06	87.88	85.1(2)	88.01	87.85	85.6(2)	89.01	88.68	86.71	86.36
N1-Ir-N2	171.54	171.43	168.87(17)	171.51	171.29	168.8(3)	171.44	171.29	171.23	171.12
N3-Ir-P	87.46	87.46	86.8(1)	87.37	87.64	91.1(1)	85.28	85.58	88.63	88.83
N2-Ir-P	99.58	99.91	100.2(1)	97.74	97.87	97.5(2)	97.66	97.77	98.03	98.17
C2-Ir-P	175.49	175.35	171.90(14)	174.79	175.05	175.5(1)	173.62	173.74	174.93	174.92
N1-Ir-C2	92.91	92.73	91.5(2)	93.11	92.75	91.2(3)	93.10	92.74	92.84	92.63
C1-Ir-P	95.59	96.01	97.5(2)	94.63	94.58	92.9(2)	95.21	95.08	94.59	94.92
C1-Ir-C2	88.90	88.61	90.6(2)	90.20	90.09	90.7(3)	90.85	90.96	90.21	89.99

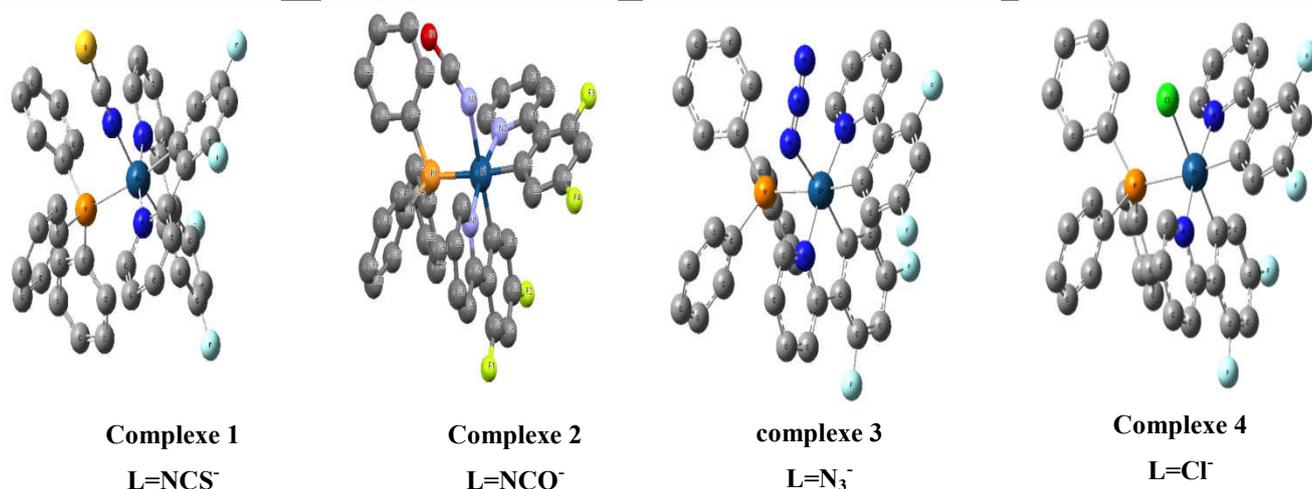


Figure 01 : Les structures géométriques des complexes [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L]

III-2-2) Etude orbitalaire :

L'étude des orbitales moléculaires frontières au niveau DFT est très importante pour déterminer la nature et le caractère des transitions électroniques des complexes 1-4 par la TD-DFT.

Les énergies et la composition des quatrièmes orbitales occupées les plus élevées et des quatrièmes orbitales virtuelles les plus basses ainsi que les gaps énergétiques entre HOMO et LUMO des complexes étudiés calculés avec B3LYP et PBE0 sont indiqués dans le tableau (2).

Les deux fonctionnelles montrent que les deux orbitales HOMO et HOMO-1 de **1** à **4** sont composées par une contribution mixte de l'orbitale π du ligand auxiliaire et de l'orbitale dIr avec des pourcentages différents. Les autres orbitales H-2, H-3 et H-4 sont délocalisées sur l'orbitale π_{ppy} et sur l'orbitale π_{pPh_3} sauf les orbitales H-3 et H-4 du complexe **3** et l'orbitale H-4 du complexe **4** qui sont délocalisées sur l'orbitale dIr et π_{ppy} . Les deux plus faibles orbitales moléculaires inoccupées (L et L+1) de **1** à **4** sont des combinaisons de l'orbitale π^* de la phénylpyridine (ppy_1) et de l'orbitale π^* de la phénylpyridine (ppy_2) successivement avec presque le même pourcentage. Les autres orbitales moléculaires (L+2, L+3) sont essentiellement des orbitales π^* localisées sur les ligands ppy tandis que l'orbitale H-4 est délocalisée sur l'orbitale π^* du ligand PPh₃.

Dans cette étude, le complexe **3** possède le plus petit gap énergétique ($\Delta\epsilon^{B3LYP} = 3,443$ eV) (Figure 02). Comparé à d'autres complexes, les électrons de ce complexe sont plus faciles à exciter. Alors que l'effet de la substitution des ligands auxiliaires est très important. L'ajout des

Chapitre III : Résultats Et Discussion

atomes de fluors sur les ligands ppy des quatre complexes, affecte les gaps énergétiques de sorte que les gaps énergétiques en l'absence des fluors sont plus petits que ceux en présence des fluors car les halogènes sont des accepteurs et l'atome de fluor possède une forte électronégativité entre eux tableau (03).

Tableau 02 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L]

	B3LYP		PBE0	
	ϵ (eV)	Character (%)	ϵ (eV)	Character (%)
L=NCS⁻				
L+4	-0.963	90% π_{pph3}^*	-0.844	88% π_{pph3}^*
L+3	-1.150	63 % π_{ppy1}^* +28% π_{ppy2}^*	-1.002	63 % π_{ppy1}^* +27% π_{ppy2}^*
L+2	-1.293	60% π_{ppy2}^* +31 % π_{ppy1}^*	-1.150	59% π_{ppy2}^* +30 % π_{ppy1}^*
L+1	-1.861	94% π_{ppy2}^*	-1.743	94% π_{ppy2}^*
L	-1.935	92 % π_{ppy1}^*	-1.818	92 % π_{ppy1}^*
$\Delta\epsilon$	3,891		4,265	
H	-5.826	49% π_{NCS} + 29% d_{Ir}	-6.083	49% π_{NCS} + 28% d_{Ir}
H-1	-5.932	71% π_{NCS} + 23% d_{Ir}	-6.197	72% π_{NCS} + 22% d_{Ir}
H-2	-6.367	40% π_{NCS} + 20% π_{ppy2} + 20% π_{ppy1}	-6.628	39% π_{NCS} +21% π_{ppy1} + 20% π_{ppy2}
H-3	-6.627	39% π_{ppy2} + 38% π_{ppy1}	-6.889	42% π_{ppy2} + 39% π_{ppy1}
H-4	-6.726	36% π_{ppy2} + 30% π_{pph3} + 27% π_{ppy1}	-6.986	33% π_{ppy2} + 30% π_{ppy1} +30% π_{pph3}
L=NCO⁻				
L+4	-1.082	88% π_{pph3}^*	-0.955	86% π_{pph3}^*
L+3	-1.269	67% π_{ppy2}^*	-1.122	65% π_{ppy2}^*
L+2	-1.361	65 % π_{ppy1}^*	-1.216	64 % π_{ppy1}^*
L+1	-1.823	92 % π_{ppy1}^*	-1.703	92 % π_{ppy1}^*
L	-2.013	94% π_{ppy2}^*	-1.897	94% π_{ppy2}^*
$\Delta\epsilon$	3,85		4,23	
H	-5.863	43% d_{Ir} + 29% π_{NCO}	-6.127	42% d_{Ir} + 29% π_{NCO}
H-1	-6.144	48% d_{Ir} + 32% π_{NCO}	-6.423	47% d_{Ir} + 32% π_{NCO}
H-2	-6.480	45% π_{pph3} + 21% π_{ppy2}	-6.735	45% π_{pph3} + 21% π_{ppy2}
H-3	-6.658	55% π_{ppy1} + 25% π_{ppy2}	-6.914	50% π_{ppy1} + 34% π_{ppy2}
H-4	-6.702	57% π_{ppy2}	-6.967	49% π_{ppy2} + 20% π_{ppy1}
L=N₃⁻				
L+4	-1.067	89% π_{pph3}^*	-0.918	86% π_{pph3}^*
L+3	-1.305	51% π_{ppy1}^* + 34% π_{ppy2}^*	-1.130	42% π_{ppy1}^* + 38% π_{ppy2}^*
L+2	-1.419	61% π_{ppy2}^* + 31% π_{ppy1}^*	-1.241	56% π_{ppy2}^* + 33% π_{ppy1}^*
L+1	-1.986	93% π_{ppy1}^*	-1.801	93% π_{ppy1}^*
L	-2.044	94% π_{ppy2}^*	-1.871	95% π_{ppy2}^*

Chapitre III : Résultats Et Discussion

$\Delta\varepsilon$	3,443		3,835	
H	-5.487	61% π_{N3} + 26% d_{Ir}	-5.706	59% π_{N3} + 26% d_{Ir}
H-1	-6.121	55% π_{N3} + 25% d_{Ir}	-6.384	48% π_{N3} + 27% d_{Ir}
H-2	-6.338	36% π_{N3} + 25% π_{ppy2}	-6.589	40% π_{N3} + 26% π_{ppy2}
H-3	-6.684	36% d_{Ir} + 34% π_{ppy1} + 21% π_{ppy2}	-6.927	41% π_{ppy1} + 30% π_{ppy2} + 20% d_{Ir}
H-4	-6.768	39% π_{ppy2} + 36% d_{Ir}	-7.027	44% π_{ppy2} + 25% d_{Ir}
L=Cl⁻				
L+4	-1.057	91% π_{pph3}^*	-0.911	89% π_{pph3}^*
L+3	-1.306	51% π_{ppy1}^* + 38% π_{ppy2}^*	-1.116	48% π_{ppy1}^* + 37% π_{ppy2}^*
L+2	-1.420	57% π_{ppy2}^* + 38% π_{ppy1}^*	-1.232	57% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^*
L+1	-2.028	82% π_{ppy1}^*	-1.836	88% π_{ppy1}^*
L	-2.065	82% π_{ppy2}^*	-1.881	88% π_{ppy2}^*
$\Delta\varepsilon$	3,962		4,357	
H	-6.027	45% d_{Ir} + 28% π_{ppy1}	-6.238	42% d_{Ir} + 30% π_{ppy1}
H-1	-6.407	54% d_{Ir} + 26% π_{Cl}	-6.635	53% d_{Ir} + 25% π_{Cl}
H-2	-6.684	37% π_{ppy2}	-6.915	47% π_{ppy2}
H-3	-6.778	36% π_{pph3} + 27% π_{ppy1} + 22% π_{ppy2}	-7.002	41% π_{pph3} + 21% π_{ppy1} + 20% π_{ppy2}
H-4	-6.798	41% d_{Ir} + 25% π_{ppy2} + 20% π_{ppy1}	-7.051	34% d_{Ir} + 32% π_{ppy1} + 23% π_{ppy2}

Tableau 03 : Gaps énergétique des deux complexes [Ir(ppy)₂(PPh₃)L] et [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L]

Complexe	B3LYP			PBE0		
	HOMO	LUMO	$\Delta\varepsilon$	HOMO	LUMO	$\Delta\varepsilon$
L=NCS⁻						
[Ir(ppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.558	-1.835	3,723	-5.791	-1.682	4,109
[Ir(4,6-dFppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.826	-1.935	3,891	-6.083	-1.818	4,265
L=NCO⁻						
[Ir(ppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.423	-1.761	3,662	-5.663	-1.606	4,057
[Ir(4,6-dFppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.863	-2.013	3,85	-6.127	-1.897	4,23
L=N3⁻						
[Ir(ppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.188	-1.781	3,407	-5.418	-1.626	3,792
[Ir(4,6-dFppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.487	-2.044	3,443	-5.706	-1.871	3,835
L=Cl⁻						
[Ir(ppy) ₂ (PPh ₃)L]	-5.402	-1.539	3,863	-5.657	-1.422	4,235
[Ir(4,6-dFppy) ₂ (PPh ₃)L]	-6.027	-2.065	3,962	-6.238	-1.881	4,357

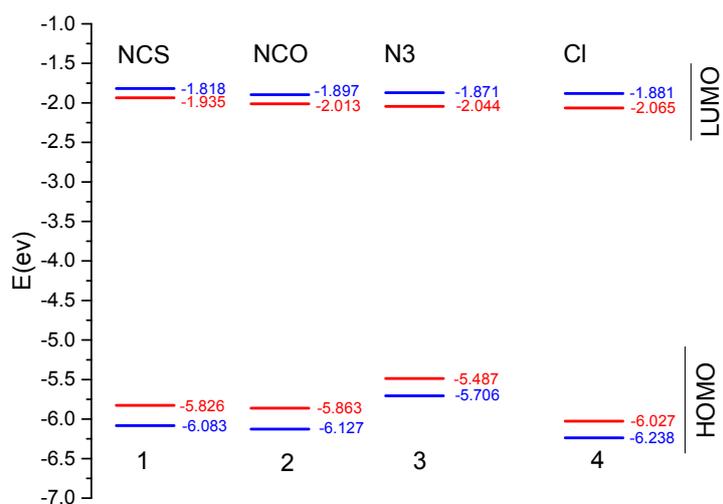
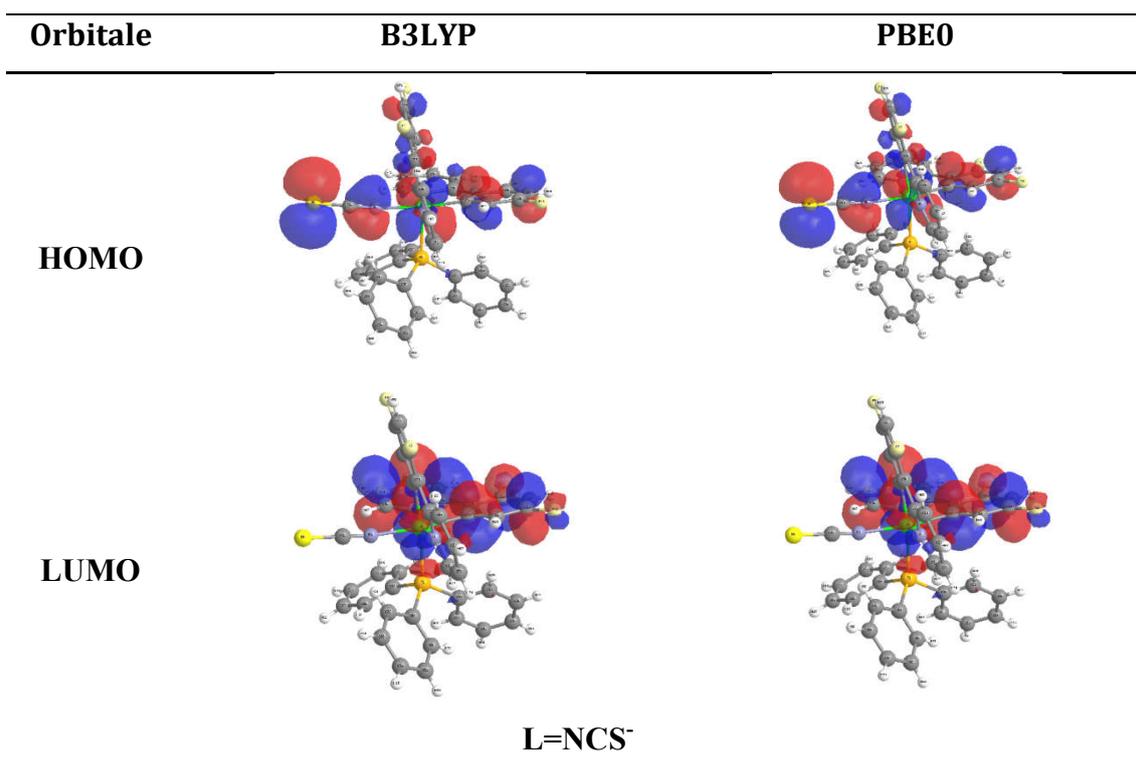
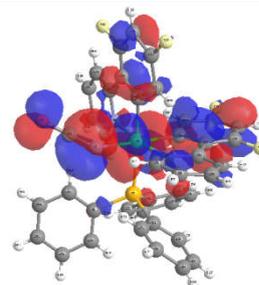
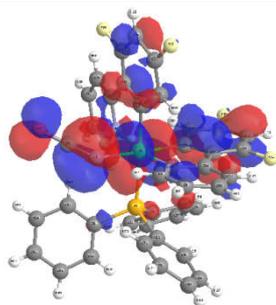


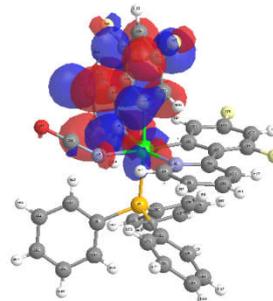
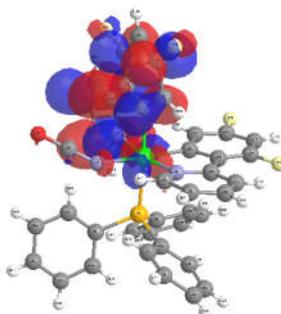
Figure 02 : Les énergies des orbitales HOMO et LUMO, PBE0 en bleu et B3LYP en rouge.



HOMO

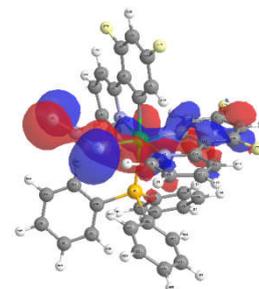
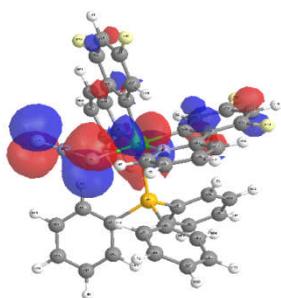


LUMO

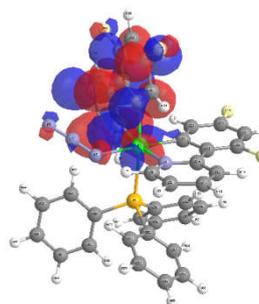
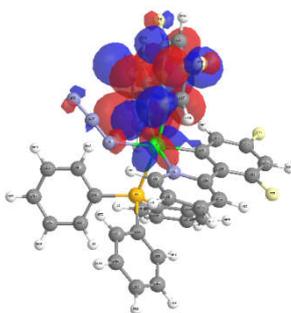


$L=NCO^-$

HOMO

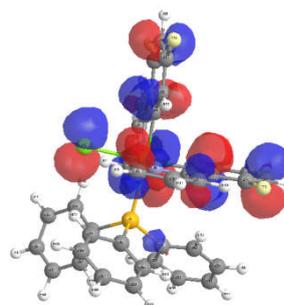
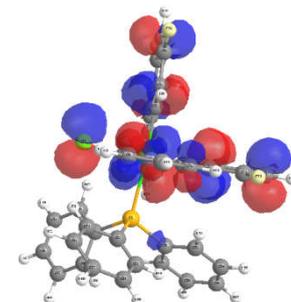


LUMO



$L=N_3^-$

HOMO



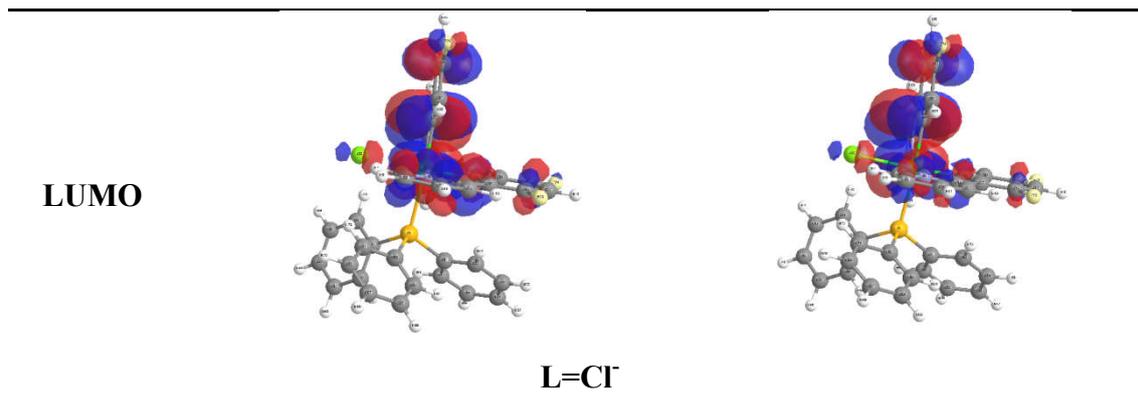
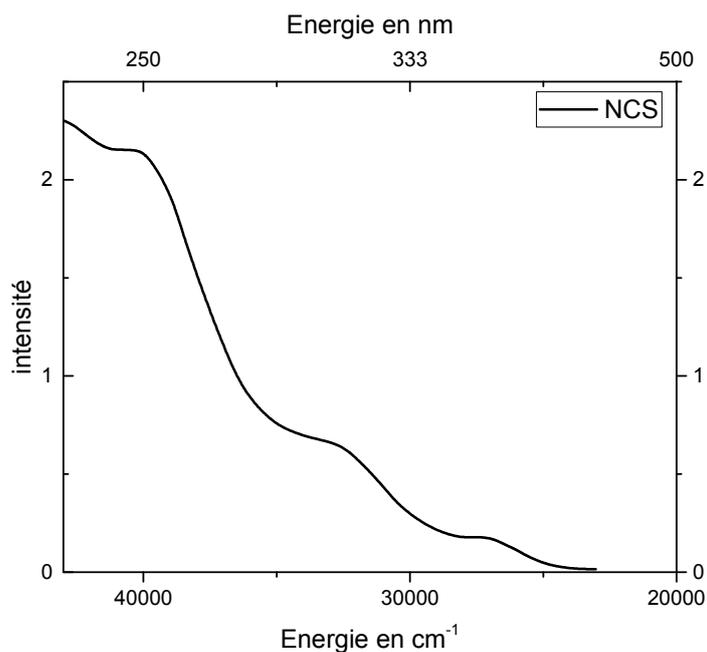


Figure 03 : Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4

III-2-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L]

III-2-3.a) Etude TD-DFT du complexe [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)NCS]:

La Figure 04 représente le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **1** dans une solution de CH₂Cl₂ à température ambiante. Le spectre commence à absorber vers $\sim 23500 \text{ cm}^{-1}$ (425nm). Il comporte une bande faible observée à $\sim 27000 \text{ cm}^{-1}$ et une bande d'intensité moyenne observée vers $\sim 32400 \text{ cm}^{-1}$. Dans la région UV-C comprise entre 280 à 230 nm, on observe deux bandes intenses $\sim 40100 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 43000 \text{ cm}^{-1}$.



Chapitre III : Résultats Et Discussion

Figure 04 : Le spectre d'absorption électronique expérimental [2] du complexe **[Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)NCS]**

Tableau 04 : Les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe **[Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)NCS]** et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	25556	391	0.0227	H→L (93%)	LLCT/MLCT	S ₁	27265	367	0.0198	H→L (94%)	LLCT/MLCT
S ₂	25952	385	0.0059	H→L+1 (93%)	LLCT/MLCT	S ₂	27589	362	0.0151	H→L+1 (93%)	LLCT/MLCT
S ₃	27429	365	0.0056	H-1→L (77%)	LLCT/MLCT	S ₃	29395	340	0.0054	H-1→L+1 (48%) H-1→L (45%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₄	27867	359	0.0258	H-1→L+1 (77%)	LLCT/MLCT	S ₄	29649	337	0.0351	H-1→L (50%) H-1→L+1 (45%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₅	31053	322	0.005	H-2→L (45%) H→L+2 (33%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₅	32985	303	0.0034	H→L+2 (72%)	LLCT/MLCT
S ₆	31302	319	0.0337	H→L+2 (60%) H-2→L (33%)	LLCT/MLCT LLCT	S ₆	33295	300	0.0441	H-2→L (65%) H→L+2 (20%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₇	31570	317	0.0129	H-2→L+1 (75%)	LLCT	S ₇	33739	296	0.0347	H-2→L+1 (69%)	LLCT
S ₈	31978	313	0.0131	H-4→L (22%) H-3→L (20%)	LLCT LLCT	S ₈	33884	295	0.0195	H-3→L (36%)	LLCT
S ₉	32267	310	0.0056	H→L+3 (70%)	LLCT/MLCT	S ₉	34197	292	0.0064	H→L+3 (67%)	LLCT/MLCT
S ₁₀	32691	306	0.0443	H→L+3 (23%) H-4→L (20%)	LLCT/MLCT LLCT	S ₁₀	34609	289	0.0196	H-1→L+2 (36%) H-4→L (25%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₁₁	32808	305	0.0165	H-1→L+2 (60%)	LLCT/MLCT	S ₁₁	34692	288	0.0702	H-4→L+1 (36%)	LLCT
S ₁₂	33341	300	0.004	H-3→L (47%) H-4→L (30%)	LLCT LLCT	S ₁₂	35227	284	0.0501	H-1→L+2 (43%) H-3→L (25%)	LLCT/MLCT LLCT
S ₁₃	33550	298	0.0664	H-3→L+1 (36%) H-4→L+1 (31%)	LLCT LLCT	S ₁₃	35454	282	0.048	H-3→L+1 (50%) H-4→L+1 (21%)	LLCT LLCT
S ₁₄	34046	294	0.0392	H-1→L+3 (70%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	36039	277	0.0264	H-1→L+3 (77%)	LLCT/MLCT
S ₁₅	34289	292	0.0265	H→L+4 (50%)	LLCT/MLCT	S ₁₅	36263	276	0.0229	H→L+4 (63%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	34717	288	0.0912	H-5→L (46%)	LLCT	S ₁₆	36507	274	0.0926	H-5→L+1 (22%)	LLCT
S ₁₇	34860	287	0.0148	H-6→L (54%)	MLCT/LLCT	S ₁₇	36938	271	0.0353	H-5→L (51%)	LLCT
S ₁₈	34941	286	0.01	H-5→L+1 (43%)	LLCT	S ₁₈	37137	269	0.0304	H-6→L (40%)	MLCT/LLCT
S ₁₉	35252	284	0.0413	H-6→L+1 (57%) H-7→L+1 (20%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₁₉	37183	269	0.031	H→L+5 (49%)	LLCT/MLCT
S ₂₀	35401	282	0.0111	H→L+4 (31%) H→L+5 (51%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₂₀	37499	267	0.0019	H-6→L+1 (40%) H-5→L+1 (31%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₂₁	35710	280	0.0236	H-7→L (29%) H-1→L+4 (25%)	MLCT/LLCT LLCT/MLCT	S ₂₁	37803	265	0.0035	H-1→L+4 (46%)	LLCT/MLCT
S ₂₂	35931	278	0.046	H-7→L+1 (41%)	MLCT/LLCT	S ₂₂	37948	264	0.0451	H-8→L (19%)	LLCT
S ₂₃	36049	277	0.0239	H-7→L (26%) H-1→L+4 (25%)	MLCT/LLCT LLCT/MLCT	S ₂₃	38128	262	0.0307	H→L+6 (64%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	36291	276	0.0239	H→L+6 (59%)	LLCT/MLCT	S ₂₄	38488	260	0.0036	H-7→L+1 (39%)	MLCT/LLCT
S ₂₅	36534	274	0.0301	H-2→L+2 (49%)	LLCT	S ₂₅	38683	259	0.0224	H-2→L+2 (27%)	LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

										H-8→L+1 (26%)	LLCT
S ₃₃	38009	263	0.0314	H→L+7 (35%)	LLCT/MLCT	S ₃₃	40344	248	0.0997	H→L+8 (24%) H→L+7 (23%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₃₇	38749	258	0.0634	H-4→L+2 (22%)	LLCT	S ₃₆	40789	245	0.1204	H-4→L+2 (21%)	LLCT
S ₄₃	39265	255	0.1029	H→L+9 (22%)	LLCT/MLCT	S ₄₀	41277	242	0.0648	H-11→L (28%)	LLCT
S ₄₄	39459	253	0.0682	H-11→L+1(28%)	LLCT	S ₄₁	41364	242	0.0879	H-11→L (37%)	LLCT
S ₄₅	39530	253	0.0774	H-12→L (18%)	LLCT	S ₄₂	41486	241	0.1119	H-2→L+4 (19%) H→L+9 (19%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₄₉	39970	250	0.1211	H-3→L+3 (39%) H-4→L+3 (31%)	LLCT LLCT	S ₄₄	41722	240	0.067	H→L+9 (21%)	LLCT/MLCT
S ₅₆	40608	246	0.0423	H-2→L+5 (56%)	LLCT	S ₄₆	41933	238	0.0378	H-4→L+3 (23%)	LLCT
S ₆₀	41151	243	0.0805	H-2→L+6 (67%)	LLCT	S ₄₇	41986	238	0.0588	H-3→L+3 (18%)	LLCT
S ₆₁	41178	243	0.0377	H-6→L+3 (48%)	MLCT/LLCT	S ₅₄	42676	234	0.0378	H-2→L+5 (51%)	LLCT
S ₆₆	41618	240	0.0575	H→L+13 (23%)	LLCT/MLCT	S ₅₅	42787	234	0.0384	H-1→L+9 (28%)	LLCT/MLCT
S ₇₅	42817	234	0.0414	H-3→L+5 (24%)	LLCT	////////	////////////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////

Les spectres simulés PBE0 et B3LYP commencent vers $\sim 24800 \text{ cm}^{-1}$ (403 nm) et $\sim 23500 \text{ cm}^{-1}$ (425 nm) respectivement alors que le spectre expérimental commence à environ $\sim 23500 \text{ cm}^{-1}$ (425 nm) ce qui montre que le spectre B3LYP donne un meilleur accord avec le spectre expérimental. Le premier état excité S_1 a été calculé à $\sim 25556 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 27265 \text{ cm}^{-1}$ avec B3LYP et PBE0 avec des forces d'oscillateur significatives $f = 0.0227$ et $f = 0.0198$ respectivement. Les quatre états excités S_1 , S_2 , S_3 et S_4 possèdent des caractères mixtes LLCT/MLCT. La première bande du spectre B3LYP simulée à $\sim 26500 \text{ cm}^{-1}$ (377 nm) dans la région UV-A reproduit bien la bande faible observée dans la région visible entre 23500 cm^{-1} et 28000 cm^{-1} . La deuxième bande des spectres B3LYP et PBE0 a été calculée dans la région UV-B vers $\sim 34800 \text{ cm}^{-1}$ (287 nm) et à $\sim 36100 \text{ cm}^{-1}$ (277 nm). Elle est assignée à la bande observée vers $\sim 32400 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est contribué par des états excités S_{10} , S_{13} , S_{16} , S_{19} et S_{22} (B3LYP) et S_6 , S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{16} et S_{22} (PBE0) de caractère mixte LLCT/MLCT avec une légère domination du caractère LLCT. L'état S_{16} le plus intense entre eux avec $f > 0.09$, correspond à la transition électronique $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{pph}3} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^*$ (B3LYP) et $\pi_{\text{ppy}2} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$ (PBE0).

La bande la plus intense du spectre B3LYP calculée à $\sim 39900 \text{ cm}^{-1}$ (250 nm) dans la région UV-C comporte trois états excités plus intenses (S_{43} , S_{49} et S_{60}) de $f > 0.08$ de caractères LLCT dominat. L'état S_{49} (39970 cm^{-1} , $f = 0.1211$) est assigné aux transitions électroniques $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^* + \pi_{\text{ppy}2}^*$ et $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{pph}3} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^* + \pi_{\text{ppy}2}^*$. Cette bande reproduit

parfaitement la bande intense observée vers $\sim 40100 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense du spectre PBE0 simulée vers $\sim 41600 \text{ cm}^{-1}$ (240 nm) dans la région UV-C comporte quatre états excités de $f > 0.08$ (S_{33}, S_{36}, S_{41} et S_{42}) de caractère LLCT/MLCT avec une domination du caractère LLCT. L'état S_{36} ($40789 \text{ cm}^{-1}, f=0.1204$) correspond à la transition électronique $\pi_{\text{ppy}2} + \pi_{\text{ppy}1} + \pi_{\text{pph}3} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^* + \pi_{\text{ppy}1}^*$.

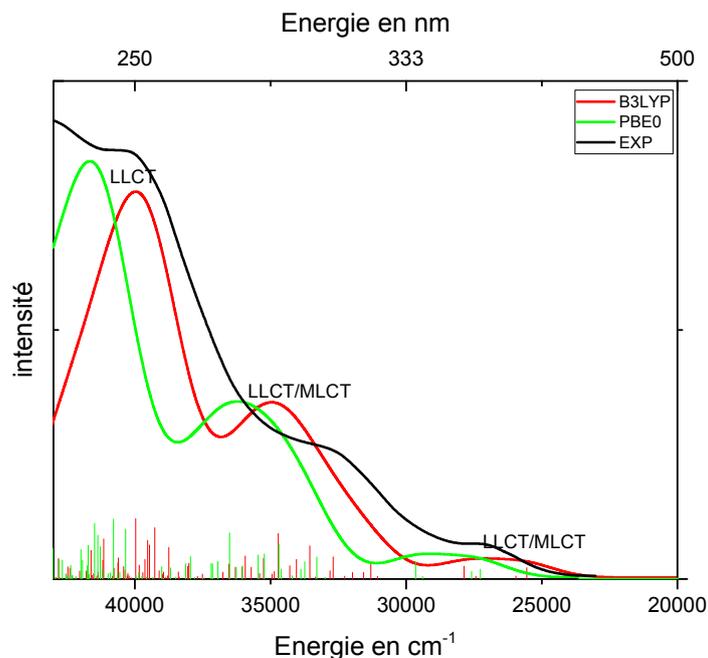


Figure 05 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$

III-2-3.b) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$:

La Figure (06) représente le spectre d'absorption électronique expérimental dans le domaine UV-vis du complexe **2**. Le complexe débute à absorber dans le domaine violet (431 nm). La première bande a été observée vers $\sim 26500 \text{ cm}^{-1}$ UV-A, il s'agit d'une bande faible suivie par deux bandes observées vers $\sim 32400 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 39400 \text{ cm}^{-1}$ successivement. La bande observée à $\sim 43000 \text{ cm}^{-1}$ dans la région UV-C est la bande la plus intense entre elles.

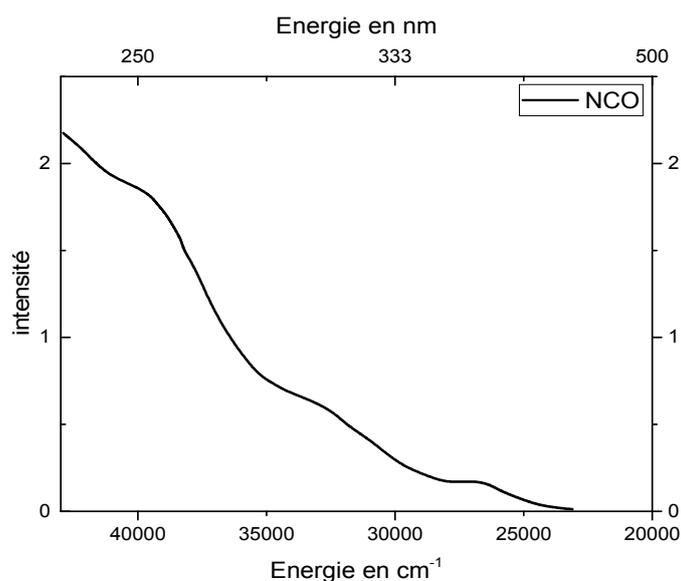


Figure 06: Le spectre d'absorption électronique expérimental [2] du complexe $[\text{Ir}(\text{4,6-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$

Tableau 05 : les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{4,6-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 2 (L=NCO)-S											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	24499	408	0.0047	H→L (97%)	LLCT	S ₁	26070	384	0.0039	H→L(96%)	MLCT/LCT
S ₂	24937	401	0.0247	H→L+1 (97%)	LLCT	S ₂	26598	376	0.0324	H→L+1 (97%)	MLCT/LLCT
S ₃	26789	373	0.0038	H-1→L+1(92%)	LLCT	S ₃	28614	349	0.0029	H-1→L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₄	27297	366	0.051	H-1→L (92%)	LLCT	S ₄	28990	345	0.0615	H-1→L (96%)	MLCT/LLCT
S ₅	30152	332	0.014	H→L+2 (97%)	LLCT	S ₅	31947	313	0.0161	H→L+2(95%)	MLCT/LLCT
S ₆	31037	322	0.0034	H→L+3(91%)	LLCT	S ₆	32845	304	0.0073	H→L+3(89%)	MLCT/LLCT
S ₇	31221	320	0.002	H-3→L (53%) H-4→L(21%)	MLCT/LLCT	S ₆	33123	302	0.0089	H-3→L (32%) H-4→L (26%)	LLCT LLCT
S ₈	31717	315	0.0178	H-2→L (61%) H-1→L+2(21%)	LLCT LLCT	S ₈	33490	299	0.0284	H-2→L(50%)	LLCT
S ₉	32116	311	0.0551	H-1→L+2(35%) H-2→L (21%)	LLCT LLCT	S ₉	34010	294	0.0503	H-1→L+2(41%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	32300	310	0.0192	H-2→L+1(51%) H-1→L+2 (30%)	LLCT LLCT	S ₁₀	34207	292	0.0331	H-2→L+1(39%) H-1→L+2(24%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₁₁	32533	307	0.0239	H-3→L+1 (36%) H-2→L+1 (32%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₁₁	34563	289	0.0433	H-2→L+1(37%) H-3→L+1(37%)	LLCT LLCT
S ₁₂	32895	304	0.0039	H-1→L+3 (74%)	LLCT	S ₁₂	34677	288	0.0164	H-1→L+3(49%)	MLCT/LLCT
S ₁₃	33304	300	0.0095	H→L+4 (68%)	LLCT	S ₁₃	35095	285	0.0046	H→L+4(79%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	33737	296	0.0214	H-4→L+1 (53%) H-3→L+1(21%)	MLCT MLCT/LLCT	S ₁₄	35452	282	0.1101	H-1→L+3(35%) H-3→L (29%)	MLCT/LLCT LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₁₅	33794	296	0.1165	H-4→L (36%)	MLCT	S ₁₅	35584	281	0.0548	H-3→L+1(37%) H-4→L+1(31%)	LLCT
S ₁₆	34443	290	0.0166	H→L+5 (53%) H→L+4 (20%)	LLCT LLCT	S ₁₆	36343	275	0.0121	H→L+5(56%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	34929	286	0.0694	H-5→L+1(66%)	MLCT	S ₁₇	36648	273	0.0616	H-5→L+1(50%) H-4→L+1 (20%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₈	35111	285	0.0325	H-5→L (73%)	MLCT	S ₁₈	36901	271	0.0895	H-6→L(35%) H-5→L(33%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₁₉	35360	283	0.0181	H-1→L+4 (58%)	LLCT	S ₁₉	37251	268	0.0082	H-6→L(32%) H-5→L (23%)	LLCT
S ₂₀	35493	282	0.0622	H-6→L(65%)	LLCT	S ₂₀	37286	268	0.0125	H-1→L+4(65%)	MLCT/LLCT
S ₂₁	35839	279	0.0061	H-6→L+1 (68%)	LLCT	S ₂₁	37801	265	0.0183	H→L+6(75%) H→L+5(20%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₂₂	35844	279	0.0073	H→L+6(60%) H-6→L+1 (21%)	LLCT LLCT	S ₂₂	38033	263	0.0026	H-6→L+1(87%)	LLCT
S ₂₃	36319	275	0.0037	H-1→L+5 (52%) H-1→L+4 (23%)	LLCT LLCT	S ₂₃	38360	261	0.0036	H-1→L+5(57%)	MLCT/LLCT
S ₂₄	36765	272	0.0391	H→L+7 (65%)	LLCT	S ₂₄	38796	258	0.0355	H→L+7(78%)	MLCT/LLCT
S ₂₅	36837	271	0.0006	H-2→L+2 (37%)	LLCT	S ₂₅	38933	257	0.0036	H-2→L+2 (56%)	LLCT
S ₃₁	37734	265	0.0325	H→L+8 (30%)	LLCT	S ₂₇	39167	255	0.0377	H→L+9 (21%)	MLCT/LLCT
S ₃₄	37976	263	0.0508	H-2→L+3 (47%)	LLCT	S ₃₀	39653	252	0.0381	H-4→L+2 (25%) H-7→L (20%)	LLCT LLCT
S ₃₈	38459	260	0.0303	H-8→L+1 (31%) H-9→L+1 (27%)	LLCT LLCT	S ₃₁	39841	251	0.0455	H→L+8 (26%)	MLCT/LLCT
S ₃₉	38546	259	0.0378	H→L+9 (21%)	LLCT	S ₃₃	40117	249	0.0733	H-2→L+3 (31%) H-4→L+3 (20%)	LLCT LLCT
S ₄₀	38812	258	0.1376	H→L+9 (17%)	LLCT	S ₃₄	40256	248	0.0394	H-3→L+3 (35%)	LLCT
S ₄₁	38890	257	0.0459	H-4→L+2 (36%)	MLCT	S ₃₇	40752	245	0.0422	H-10→L+1 (33%) H-8→L+1 (24%)	LLCT LLCT
S ₄₃	39081	256	0.0497	H→L+10 (29%)	LLCT	S ₄₁	41064	244	0.1502	H→L+9 (16%) H-9→L+1 (15%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₄₉	39839	251	0.0474	H-2→L+4 (46%)	LLCT	S ₄₃	41286	242	0.0951	H→L+11 (25%)	MLCT/LLCT
S ₅₀	39896	251	0.0604	H-4→L+3 (41%)	MLCT	S ₄₆	41752	240	0.0341	H-9→L (17%)	LLCT
S ₅₂	40270	248	0.0558	H-5→L+3 (67%)	MLCT	S ₅₁	42290	236	0.0456	H-5→L+2 (32%) H→L+10 (20%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT
S ₅₅	40664	246	0.0354	H-1→L+10 (29%)	LLCT	S ₅₃	42700	234	0.047	H-6→L+2 (37%)	LLCT
S ₆₃	41344	242	0.061	H-3→L+4 (34%)	MLCT/LLCT	S ₅₄	42749	234	0.0447	H-6→L+2 (28%)	LLCT
S ₆₄	41556	241	0.0639	H-6→L+3 (68%)	LLCT	////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₆₅	41738	240	0.0373	H-4→L+4 (46%)	MLCT	////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₆₇	42027	238	0.0382	H-2→L+6 (33%)	LLCT	////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₆₇	42084	238	0.0396	H-2→L+6 (23%)	LLCT	////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Les spectres d'absorption du complexe **2** obtenus avec B3LYP et PBE0 débutent vers ~ 22200 cm^{-1} (450nm) et à ~ 23900 cm^{-1} (418nm) respectivement tandis que le spectre expérimental commence à ~ 23200 cm^{-1} Figure (07). Les deux états singulet (S_2 et S_4) possèdent des caractères mixtes avec une contribution majeure de LLCT. Les deux états sont responsables de la formation de la bande faible simulée vers ~ 27000 cm^{-1} . Cette bande est assignée à la bande observée vers ~ 26600 cm^{-1} . Dans la région ultraviolette, la bande calculée à ~ 34500 cm^{-1} (289 nm) avec B3LYP correspond aux absorptions $S_0 \rightarrow S_9$ ($f=0.0551$), $S_0 \rightarrow S_{15}$ ($f=0.1165$), $S_0 \rightarrow S_{17}$ ($f=0.0694$) et $S_0 \rightarrow S_{20}$ ($f=0.0622$). La bande calculée à ~ 35600 cm^{-1} (280 nm) avec PBE0 correspond aux absorptions $S_0 \rightarrow S_{14}$ ($f=0.1101$), $S_0 \rightarrow S_{15}$ ($f=0.0548$), $S_0 \rightarrow S_{17}$ ($f=0.0616$) et $S_0 \rightarrow S_{18}$ ($f=0.0895$). La bande intense du spectre B3LYP calculée à ~ 39500 cm^{-1} ceci est en bon accord avec la bande observée à ~ 39400 cm^{-1} . Cette bande comporte un état excité intense (S_{40} , $f=0.1376$) de caractère LLCT correspondant à la transition $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi_{\text{pph3}}^* + \pi_{\text{ppy2}}^*$. La bande intense du spectre PBE0 calculée vers ~ 41100 cm^{-1} comporte l'état intense S_{41} ($f=0.1502$) de caractère mixte MLCT/LLCT correspondant aux transitions électroniques $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi_{\text{pph3}}^* + \pi_{\text{ppy2}}^*$ et $\pi_{\text{pph3}} + \pi_{\text{ppy1}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$.

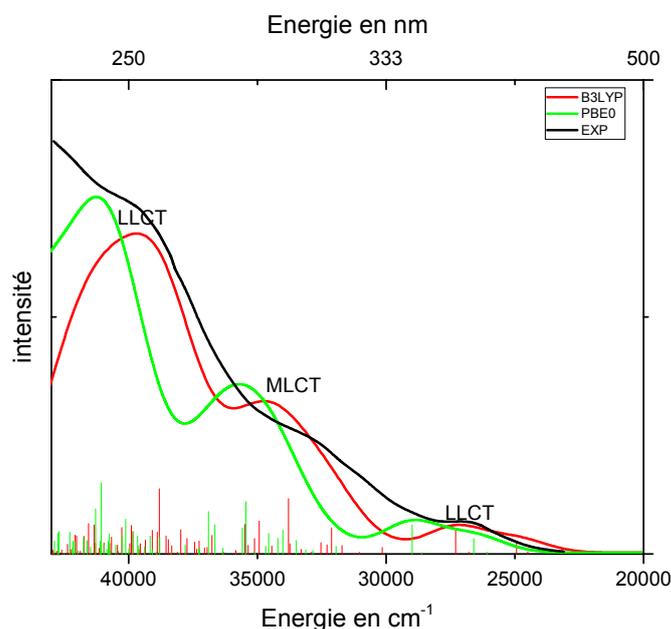


Figure 07: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$

III-2-3.c) Etude TD-DFT du complexe [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)N₃]:

Malheureusement, le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **3n** n'a pas été fourni pour comparer nos résultats. Les spectres théoriques calculés avec B3LYP et PBE0 sont représentés dans la Figure (08). Les deux spectres commencent vers Vert-bleu et Violet-bleu successivement (20200 cm⁻¹(B3LYP) et 21800 cm⁻¹(PBE0)). Le premier état excité S₂ de force d'oscillateur $f > 0.01$ a un caractère mixte LLCT/MLCT. Les états excités S₃ et S₇ ont un caractère mixte avec une contribution significative de transfert de charge ligand vers ligand. L'épaule faible entre 33000 cm⁻¹ et 36000 cm⁻¹ obtenus avec B3LYP est assigné aux absorptions S₀→S₁₃ ($f=0.0448$), S₀→S₁₉ ($f=0.0653$), S₀→S₂₄ ($f=0.0461$) et S₀→S₂₆ ($f=0.0713$). Avec PBE0 cet épaule est assigné aux absorptions S₀→S₁₃ ($f=0.0709$), S₀→S₁₄ ($f=0.0529$), S₀→S₂₀ ($f=0.0585$) et S₀→S₂₆ ($f=0.0746$). La bande la plus intense du spectre B3LYP calculée à ~38700 cm⁻¹ est contribué par l'état excité le plus intense S₄₅ ($f=0.1767$), de caractère LLCT, correspondant aux transitions $\pi_{\text{pph3}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$ et $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy1}} + \pi_{\text{ppy2}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$. La bande calculée vers ~40400 cm⁻¹ du spectre PBE0 est plus intense que celle du spectre B3LYP. Elle comporte les états intenses (S₃₉, $f=0.1544$), (S₄₁, $f=0.1106$) et (S₄₅, $f=0.1056$) de caractères LLCT. L'ensemble de ces états est assignés aux transitions $\pi_{\text{ppy1}} + \pi_{\text{ppy2}} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^* + \pi_{\text{ppy2}}^*$, $\pi_{\text{N3}} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{pph3}}^*$ et $\pi_{\text{pph3}} \rightarrow \pi_{\text{ppy1}}^*$.

Tableau 06 : Les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)N₃] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 3 (L=N3)-S											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	21640	462	0.0007	H→L (99%)	LLCT/MLCT	S ₁	23114	433	0.0008	H→L (98%)	LLCT/MLCT
S ₂	22801	439	0.0168	H→L+1 (97%)	LLCT/MLCT	S ₂	24550	407	0.0203	H→L+1 (96%)	LLCT/MLCT
S ₃	27231	367	0.0103	H-1→L (70%) H→L+2 (28%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₃	29052	344	0.0055	H→L+2 (50%) H-1→L (46%)	LLCT/MLCT
S ₄	27425	365	0.0101	H-1→L+1 (94%)	LLCT/MLCT	S ₄	29332	341	0.0105	H-1→L+1 (88%)	LLCT/MLCT
S ₅	27553	363	0.0194	H→L+2 (68%) H-1→L (28%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₅	29402	340	0.0417	H-1→L (50%) H→L+2 (42%)	LLCT/MLCT
S ₆	28520	351	0.0044	H→L+3 (93%)	LLCT/MLCT	S ₆	30288	330	0.0048	H→L+3 (90%)	LLCT/MLCT
S ₇	29169	343	0.0313	H-2→L (93%)	LLCT	S ₆	30924	323	0.0307	H-2→L (91%)	LLCT
S ₈	29960	334	0.0155	H-2→L+1 (83%)	LLCT	S ₈	31631	316	0.0092	H→L+12 (34%) H→L+9 (20%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₉	30365	329	0.016	H→L+5 (20%)	LLCT/MLCT	S ₉	32183	311	0.0302	H-2→L+1 (92%)	LLCT
S ₁₀	30811	325	0.0005	H→L+4 (44%) H-3→L (30%)	LLCT/MLCT LLCT	S ₁₀	32475	308	0.0017	H→L+4 (89%)	LLCT/MLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₁₁	31020	322	0.0019	H→L+4 (43%) H-3→L (31%)	LLCT/MLCT LLCT	S ₁₁	32873	304	0.005	H-3→L (43%) H-4→L (26%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₁₂	32084	312	0.0335	H-3→L+1 (47%)	LLCT	S ₁₂	33892	295	0.0015	H→L+5 (62%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	32104	311	0.0448	H→L+5 (31%)	LLCT/MLCT	S ₁₃	34009	294	0.0709	H-3→L+1 (29%)	LLCT/MLCT
S ₁₄	32424	308	0.0253	H-4→L(22%) H-1→L+2 (41%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	34364	291	0.0529	H-5→L (27%)	MLCT/LLCT
S ₁₅	32541	307	0.0148	H-4→L+1 (17%) H-5→L+1 (17%)	LLCT/MLCT	S ₁₅	34514	290	0.0307	H-1→L+2 (68%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	32664	306	0.0101	H-4→L+1 (37%) H-1→L+2 (33%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₁₆	34909	286	0.0027	H-5→L+1 (59%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	33215	301	0.0047	H→L+6 (79%)	LLCT/MLCT	S ₁₇	35047	285	0.0488	H-5→L (21%)	MLCT/LLCT
S ₁₈	33341	300	0.0074	H-1→L+3 (68%)	LLCT/MLCT	S ₁₈	35233	284	0.0076	H→L+6 (73%)	LLCT
S ₁₉	33691	297	0.0653	H-5→L (53%) H-1→L+3 (24%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₁₉	35589	281	0.043	H-1→L+3 (64%)	LLCT
S ₂₀	33940	295	0.0089	H→L+7 (70%)	LLCT/MLCT	S ₂₀	35759	280	0.0585	H-3→L+1 (28%) H-4→L+1 (24%)	LLCT LLCT/MLCT
S ₂₁	34035	294	0.0501	H-5→L+1 (46%)	LLCT/MLCT	S ₂₁	35939	278	0.0188	H→L+7 (72%)	LLCT
S ₂₂	34558	289	0.0071	H-2→L+2 (83%)	LLCT/MLCT	S ₂₂	36448	274	0.0152	H-2→L+2 (54%)	LLCT
S ₂₃	34876	287	0.0215	H-6→L (60%)	LLCT/MLCT	S ₂₃	36691	273	0.0324	H-6→L+1 (43%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	34918	286	0.0461	H-6→L+1 (41%)	LLCT/MLCT	S ₂₄	36855	271	0.0348	H→L+8 (27%)	LLCT/MLCT
S ₂₅	35019	286	0.0248	H→L+8 (27%)	LLCT/MLCT	S ₂₅	36972	270	0.0151	H-6→L (39%)	LLCT/MLCT
S ₂₆	35403	282	0.0713	H-7→L (48%)	LLCT	S ₂₆	37286	268	0.0746	H-7→L (33%)	LLCT/MLCT
S ₃₂	36515	274	0.0385	H→L+10 (25%) H→L+9 (22%)	LLCT/MLCT LLCT/MLCT	S ₃₂	38728	258	0.078	H→L+10 (21%)	LLCT
S ₃₃	36850	271	0.0303	H→L+11 (56%)	LLCT/MLCT	S ₃₉	40041	250	0.1544	H-3→L+3 (20%)	LLCT
S ₃₈	37689	265	0.0556	H→L+13 (28%)	LLCT/MLCT	S ₄₀	40211	249	0.0474	H-5→L+2 (42%)	MLCT/LLCT
S ₄₂	38113	262	0.0669	H-9→L (22%)	LLCT	S ₄₁	40246	248	0.1106	H-3→L+3 (17%) H→L+13 (17%)	LLCT LLCT
S ₄₅	38485	260	0.1767	H-9→L+1 (30%) H-3→L+3 (23%)	LLCT LLCT	S ₄₅	40755	245	0.1056	H-9→L+1 (34%) H-10→L+1 (31%)	LLCT LLCT
S ₄₇	38748	258	0.0735	H-10→L+1 (54%)	LLCT	S ₄₆	40809	245	0.032	H-2→L+5 (16%)	LLCT
S ₄₉	38989	256	0.0535	H-5→L+2 (35%)	LLCT/MLCT	S ₅₃	41940	238	0.0464	H-2→L+5 (40%)	LLCT
S ₅₄	39782	251	0.0574	H-2→L+5 (31%) H-1→L+8 (20%)	LLCT LLCT/MLCT	S ₅₈	42511	235	0.081	H-2→L+6 (57%)	LLCT
S ₅₉	40226	249	0.0614	H-2→L+6 (65%)	LLCT	//////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₆₈	41151	243	0.0369	H-13→L+1 (20%)	LLCT	//////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₇₀	41255	242	0.0398	H-13→L+1 (54%)	LLCT	//////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////
S ₈₀	42380	236	0.0309	H-6→L+4 (21%)	LLCT/MLCT	//////	////////	////////	////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////

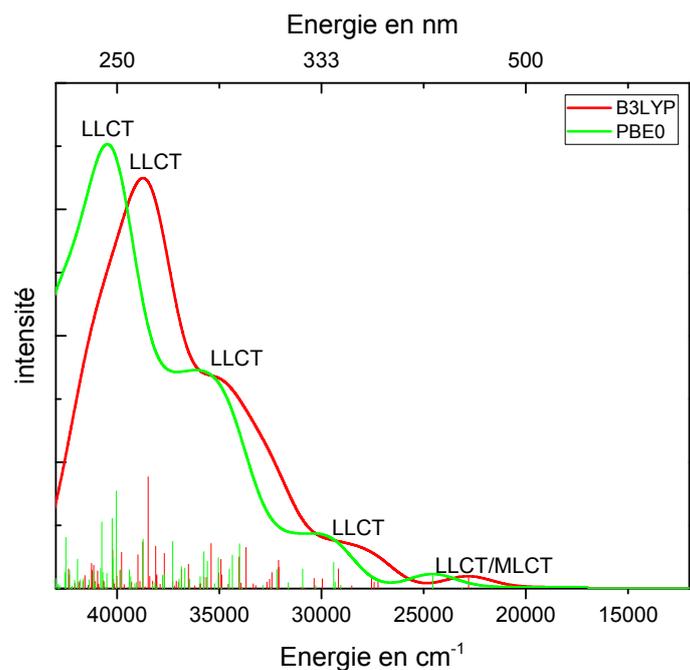


Figure 08: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

III-2-3.d) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$:

Les spectres d'absorption électroniques du complexe **4** calculés avec B3LYP et PBE0 sont représentés dans la Figure 09. Ces spectres commencent à absorber vers $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 24500 \text{ cm}^{-1}$ successivement. Les premières absorptions ($S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$) de complexe **4** de caractère mixte MLCT/LLCT correspondent aux transitions électroniques $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$ et $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}1} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^*$. La deuxième bande des deux spectres comporte un état intense S_4 de $f > 0.06$ correspondant à la transition $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}2}^*$. Dans la région UV-B plusieurs états excités ont été calculés de caractères mixtes MLCT/LLCT avec différentes forces d'oscillateur. Les deux absorptions ($S_0 \rightarrow S_{19}$, $f=0.1648$) et ($S_0 \rightarrow S_{20}$, $f=0.1614$) calculées avec PBE0 et B3LYP respectivement sont de caractères mixtes MLCT/LLCT correspondant à l'excitation $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}1}^* + \pi_{\text{ppy}2}^*$. La bande du spectre PBE0 calculée entre 40700 cm^{-1} et 43000 cm^{-1} est plus intense que celle du spectre B3LYP. La bande intense du spectre B3LYP comporte les deux états excités S_{35} ($f=0.0808$) et S_{36} ($f=0.0947$) alors que la bande intense du spectre PBE0 comporte les états S_{34} ($f=0.0989$) et S_{49} ($f=0.0989$). Ces états excités ont un caractère LLCT pur dominant.

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau 07: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{4,6-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

B3LYP						BPEO					
State	E/ cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character	State	E/ cm^{-1}	λ/nm	f	Transition	Character
S ₁	25561	391	0.0241	H→L (96%)	MLCT/LLCT	S ₁	27070	369	0.0225	H→L (95%)	MLCT/LLCT
S ₂	26134	383	0.0146	H→L+1 (97%)	MLCT/LLCT	S ₂	27656	362	0.0256	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₃	28620	349	0.0041	H-1→L+1 (73%) H-1→L (23%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₃	30330	330	0.0066	H-1→L+1 (80%)	MLCT/LLCT
S ₄	29117	343	0.0623	H-1→L (71%) H-1→L+1 (23%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₄	30628	327	0.0696	H-1→L (77%)	MLCT/LLCT
S ₅	31011	322	0.0034	H-4→L (40%) H-2→L (39%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₅	32883	304	0.0063	H-2→L (40%) H-4→L (33%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₆	31557	317	0.0106	H→L+2 (92%)	MLCT/LLCT	S ₆	33274	301	0.0132	H→L+2 (89%)	MLCT/LLCT
S ₇	31951	313	0.0395	H-2→L+1 (48%) H-4→L+1 (21%)	LLCT MLCT/LLCT	S ₇	33803	296	0.0236	H-2→L+1 (32%)	LLCT
S ₈	32379	309	0.0517	H-2→L (46%) H-4→L (27%)	LLCT MLCT/LLCT	S ₈	34050	294	0.108	H-2→L (43%) H-4→L (24%)	LLCT MLCT/LLCT
S ₉	32700	306	0.01	H→L+3 (72%)	MLCT/LLCT	S ₉	34502	290	0.0157	H→L+3 (71%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	33179	301	0.0289	H-3→L (77%)	LLCT	S ₁₀	34808	287	0.0207	H-3→L (84%)	LLCT
S ₁₁	33291	300	0.0092	H-4→L+1 (33%) H-3→L+1 (25%)	MLCT/LLCT	S ₁₁	35241	284	0.0734	H-3→L+1 (81%)	LLCT
S ₁₂	33534	298	0.0571	H-3→L+1 (64%)	LLCT	S ₁₂	35490	282	0.0125	H-4→L+1 (37%) H-2→L+1 (35%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₃	34182	293	0.0137	H-1→L+2 (25%)	MLCT/LLCT	S ₁₃	35977	278	0.0182	H-1→L+2 (44%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	34405	291	0.0062	H-1→L+2 (35%)	MLCT/LLCT	S ₁₄	36340	275	0.0047	H→L+4 (26%)	MLCT/LLCT
S ₁₅	34813	287	0.0622	H-5→L (39%)	LLCT	S ₁₅	36563	274	0.0583	H-1→L+3 (18%) H-5→L+1 (17%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₁₆	35011	286	0.0461	H-5→L+1 (53%)	LLCT	S ₁₆	36754	272	0.0691	H-5→L+1 (27%)	LLCT
S ₁₇	35135	285	0.0127	H-6→L (34%) H-5→L (23%)	LLCT LLCT	S ₁₇	36992	270	0.0348	H→L+4 (34%)	MLCT/LLCT
S ₁₈	35214	284	0.0382	H→L+4 (51%)	MLCT/LLCT	S ₁₈	37128	269	0.0118	H-5→L (45%)	LLCT
S ₁₉	35678	280	0.0019	H-6→L+1 (85%)	LLCT	S ₁₉	37582	266	0.1648	H-1→L+3 (45%)	MLCT/LLCT
S ₂₀	35864	279	0.1614	H-1→L+3 (39%)	MLCT/LLCT	S ₂₀	37838	264	0.0013	H-6→L+1 (86%)	LLCT
S ₂₁	36293	276	0.0037	H-1→L+12 (19%)	MLCT/LLCT	S ₂₁	38353	261	0.0003	H-1→L+12 (22%)	MLCT/LLCT
S ₂₂	36848	271	0.0015	H-7→L+1 (23%)	LLCT	S ₂₂	389656	257	0.0223	H→L+5 (39%)	MLCT/LLCT
S ₂₃	37050	270	0.0129	H→L+5 (23%) H-8→L (22%)	MLCT/LLCT LLCT	S ₂₃	39142	255	0.0037	H-7→L+1 (35%)	LLCT
S ₂₄	37065	270	0.0128	H→L+5 (21%)	MLCT/LLCT	S ₂₄	39377	254	0.021	H-2→L+2 (42%)	LLCT
S ₂₅	37255	268	0.0129	H-2→L+2 (25%) H-7→L (23%)	LLCT LLCT	S ₂₅	39450	253	0.0058	H-1→L+4 (17%) H-8→L (17%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₃₅	38589	259	0.0808	H-2→L+3 (20%) H→L+7 (20%)	LLCT MLCT/LLCT	S ₃₀	40184	249	0.0347	H-4→L+2 (22%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₃₆	38642	259	0.0947	H → L+7 (25%)	MLCT/LLCT	S ₃₁	40330	248	0.0337	H-8→L+1 (30%) H-7→L+1 (23%)	LLCT LLCT
S ₃₇	38823	258	0.0495	H-3→L+2 (26%)	LLCT	S ₃₂	40403	248	0.0313	H→L+7 (31%)	MLCT/LLCT
S ₄₄	39827	251	0.0819	H-3→L+3 (40%) H-4→L+3 (21%)	LLCT MLCT/LLCT	S ₃₄	40725	246	0.0989	H-9→L+1 (36%)	LLCT
S ₄₉	40384	248	0.0376	H-2→L+4 (18%)	LLCT	S ₃₇	40968	244	0.0451	H→L+8 (13%)	MLCT/LLCT
S ₅₁	40546	247	0.0329	H-14→L (31%)	LLCT	S ₃₉	41218	243	0.0586	H-3→L+3 (29%) H-10→L+1 (26%)	LLCT LLCT
S ₅₂	40676	246	0.0484	H-14→L+1(19%) H-5→L+2 (18%)	LLCT LLCT	S ₄₂	41764	239	0.0454	H-11→L+1 (29%)	LLCT
S ₅₃	40818	245	0.0492	H-6→L+2 (21%)	LLCT	S ₄₃	42029	238	0.057	H-11→L (20%)	LLCT
S ₅₅	40954	244	0.0343	H → L+9 (25%) H → L+13 (20%)	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	S ₄₄	42117	237	0.0499	H-3→L+4 (21%)	LLCT
S ₆₂	41665	240	0.0494	H-6→L+3 (57%)	LLCT	S ₄₈	42473	235	0.0656	H-5→L+2 (22%)	LLCT/MLLCT
S ₇₁	42614	235	0.0405	H-2→L+6 (24%)	LLCT	S ₄₉	42697	234	0.0989	H-6→L+2 (29%)	LLCT

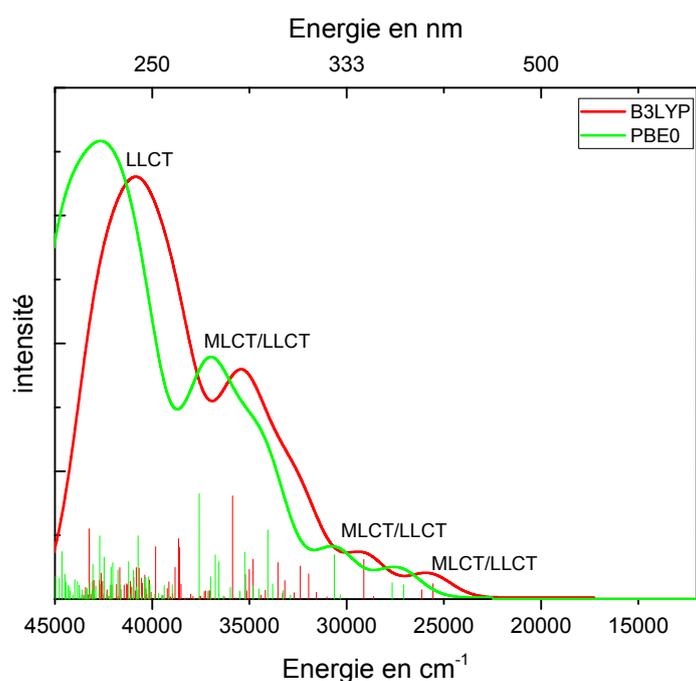


Figure 09: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

III-2-3.e) Etude comparative :

Les spectres d'absorption des trois complexes **2**, **3** et **4** sont très similaires, ce qui suggère que le ligand pseudo-halogène auxiliaire n'affecte pas dramatiquement les propriétés optiques de ce système. Les bandes à basse longueur d'onde ; environ 270 et 238 nm sont attribuées aux transitions $\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$, $\pi_{\text{pPh}_3} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$ et $d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$, $d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{pPh}_3}^*$ avec un caractère mixte

LLCT/MLCT. L'effet de substitution du ligand auxiliaire est plus remarquable dans le cas du complexe **2**. Les bandes intermédiaires et l'épaule de complexe **3** apparaissent à environ 270 et 320 nm sont assignées à la transition ligand-ligand et métal-ligand sauf pour les complexes **2** et **4**, où les transitions ligands auxiliaires-ligand phénylpyridine sont dominantes.

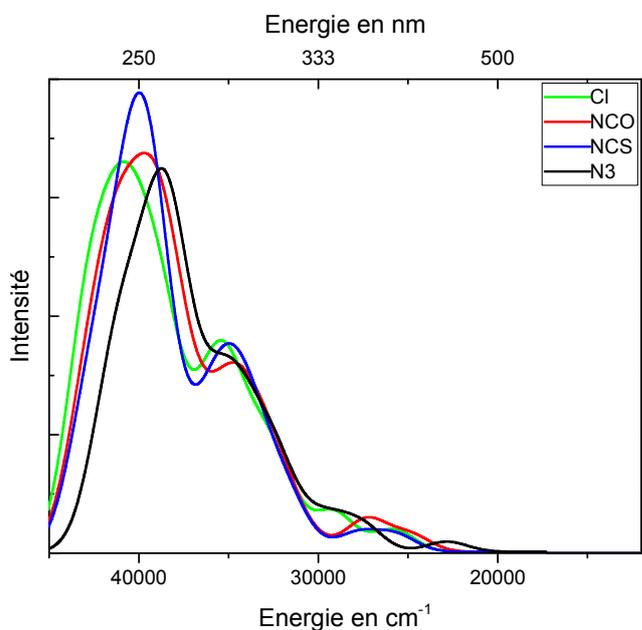


Figure 10: Les spectres d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-3) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

III-3-1) Etude géométrique :

Les principaux paramètres structuraux calculés avec B3LYP et PBE0 pour les quatre complexes dans le dichlorométhane sont reportés dans le tableau 1 avec les valeurs expérimentales généralement, les paramètres géométriques obtenus avec les deux fonctionnelles sont proches avec les valeurs mesurées. Comme le montre la Figure 1, les géométries optimisées des complexes étudiés adoptent une géométrie octaédrique autour de l'iridium avec des dispositions de ligands trans-N1-N2, cis-C11-C22 et cis-P-L. Pour les cinq longueurs de liaison Ir-N1, Ir-N2, Ir-N5, Ir-Cl et Ir-P, la fonctionnelle PBE0 donne des résultats acceptables avec l'expérience par rapport à la fonctionnelle B3LYP. En même temps, pour les deux longueurs de liaison Ir-C1 et Ir-C2 en **1**, **2** et **3**, la fonctionnalité B3LYP est

Chapitre III : Résultats Et Discussion

légèrement meilleure. Les longueurs de liaison Ir-N1 calculées et mesurées dans les complexes **1-4** sont toutes légèrement plus longues que celles de Ir-N2 en raison de l'encombrement stérique entre le trisphényl-P et le nitro-ppy ligands, ce qui augmente les angles P-Ir-N1 et diminue le P-Ir-N2 dans les complexes **1-4**. En conséquence, les liaisons Ir-N1 deviennent plus longues que les liaisons Ir-N2 dans tous les complexes. En raison de l'effet de conjugaison π du ligand phényle, les longueurs de liaison Ir-N5 sont plus longues que celles Ir-N1 et Ir-N2 dans les quatre complexes. Pour les longueurs de liaison dans de la première sphère de coordination, le meilleur accord avec les valeurs mesurées a été obtenu avec la fonctionnelle PBE0 dans le complexe **1**[4].

Tableau 01 : Paramètres géométriques calculés et expérimentaux [3,4] de $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (les distances en Å, les angles en degré)

	L=NCS ⁻			L=NCO ⁻			L=N ₃ ⁻			L=Cl ⁻		
	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	Exp
Distances												
Ir-C1	2.051	2.035	2.050(6)	2.046	2.030	2.043(5)	2.044	2.029	2.060(4)	2.043	2.028	2.061(6)
Ir-P	2.547	2.461	2.443(2)	2.541	2.455	2.428(1)	2.539	2.454	2.406(1)	2.551	2.465	2.428(2)
Ir-N2	2.077	2.051	2.051(5)	2.074	2.047	2.032(4)	2.074	2.047	2.041(3)	2.084	2.057	2.048(5)
Ir-N1	2.102	2.070	2.075(5)	2.098	2.066	2.049(4)	2.097	2.066	2.071(3)	2.095	2.065	2.056(5)
Ir1-C2	2.027	2.009	2.016(6)	2.028	2.009	2.020(5)	2.031	2.011	1.995(5)	2.020	2.001	2.025(6)
Ir1-N5	2.153	2.115	2.099(5)	2.173	2.139	2.134(4)	2.225	2.191	2.187(4)	//	//	//
Ir-Cl	//	//	//	//	//	//	//	//	//	2.576	2.519	2.504(6)
Angles												
N1-Ir-P	98.1	98.0	98.3(1)	97.9	97.9	97.8(1)	97.8	97.7	99.0(1)	98.3	98.2	97.37
N1-Ir-C1	79.4	79.7	80.1(2)	79.4	79.7	79.6(2)	79.4	79.7	79.4(1)	79.5	79.8	79.74
N1-Ir-N5	91.2	91.7	91.3(2)	92.3	92.5	94.7(2)	95.3	95.2	93.3(1)	//	//	//
N5-Ir-C1	87.1	87.0	89.0(2)	87.3	87.0	88.4(2)	87.9	87.6	87.1(2)	//	//	//
N2-Ir-C1	92.3	92.3	91.7(2)	92.4	92.4	93.0(2)	92.3	92.5	91.4(1)	92.2	92.3	92.87
N5-Ir-N2	93.7	93.5	92.5(2)	92.4	92.3	91.9(2)	89.7	89.8	92.7(1)	//	//	//
N5-Ir-C2	172.6	172.3	171.5(2)	171.6	171.5	172.0(2)	169.4	169.7	171.4(2)	//	//	//
N1-Ir-N2	170.1	170.2	170.9(2)	170.3	170.6	170.0(2)	170.2	170.5	168.7(1)	170.3	170.6	169.8(3)
N5-Ir-P	88.4	88.4	90.7(2)	87.3	87.5	88.4(1)	85.6	85.6	88.1(1)	//	//	//
N2-Ir-P	90.4	90.2	89.9(1)	90.5	90.2	89.9(1)	90.8	90.4	90.8(1)	90.2	89.9	90.40
C2-Ir-P	95.5	96.0	93.2(2)	96.0	96.4	96.2(2)	96.6	97.0	95.7(1)	95.6	95.6	95.18
N1-Ir-C2	94.3	93.7	95.6(2)	94.6	94.2	91.2(2)	94.4	94.1	93.7(2)	94.7	94.4	92.15
C1-Ir-P	174.8	174.9	178.4(2)	174.0	174.0	175.7(2)	172.8	172.6	174.8(1)	174.6	175.0	175.5(6)

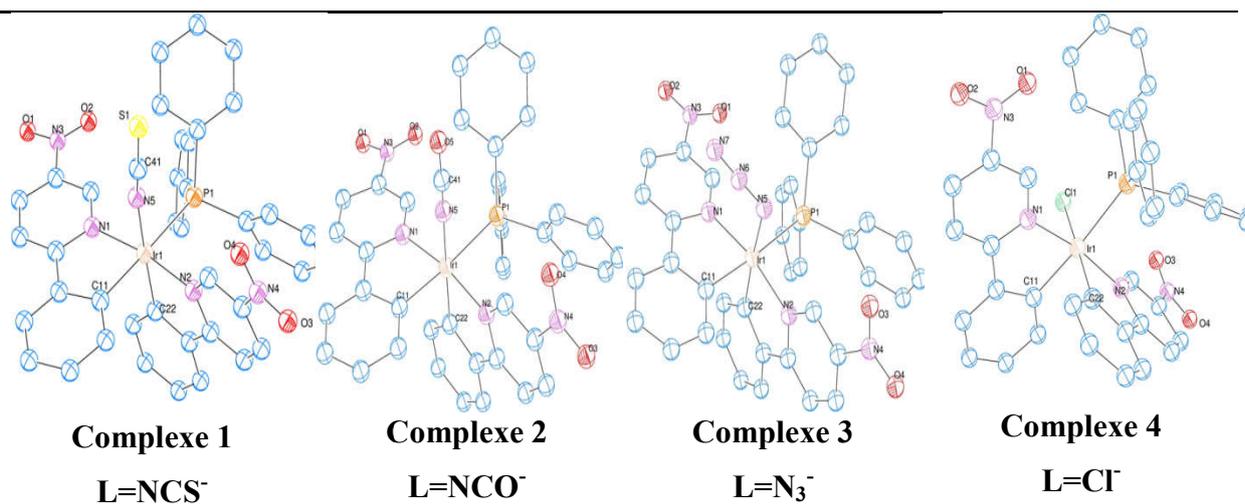


Figure 01 : Les structure géométriques du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ tel que (C11=C1 ; C22=C2) dans le tableaux des paramètres géométriques.

III-3-2) Etude orbitalaire :

Les caractères des orbitales moléculaires frontières, principalement les orbitales HOMO et LUMO, affectent évidemment les propriétés des transitions électroniques verticales. Il est important de les étudier avant l'étude du spectre d'absorption électronique de complexes **1-4**. Les niveaux d'énergie et la composition des cinq orbitales occupées les plus hautes et des cinq orbitales virtuelles les plus basses, ainsi que les écarts énergétiques entre HOMO et LUMO des complexes étudiés calculés avec B3LYP et PBE0 sont répertoriés dans Le tableau 2 est illustré dans la Figure (2). Les deux fonctionnels hybrides donnent presque les mêmes contributions des orbitales Kohn-sham. Les énergies de LUMOs calculées avec PBE0 sont supérieures à celles calculées avec B3LYP et les énergies de HOMOs calculés avec PBE0 sont inférieurs à celles calculées avec B3LYP. Par conséquent, les écarts énergétiques $\Delta\epsilon$ entre HOMO et LUMO sont plus importants avec PBE0 (tableau 2). Les deux orbitales LUMO et L+1 de quatre complexes étudiés sont des combinaisons des orbitales π^* de la 2-phénylpyridine (ppy) et de deux groupes (NO_2) avec à peu près le même pourcentage. Les autres orbitales L+2, L+3 et L + 4 sont essentiellement des orbitales π^* localisées sur les ligands de ppy. Notant la légère contribution de l'orbite π^* du ligand triphényl phosphine (tpp) dans la composition de l'orbite L+3 calculée avec PBE0. Les orbitales HOMO et H-1 de **1** à **4** sont généralement composés d'une contribution mixte d'orbitales dIr, π_{ppy} et π_{L} (L = NCS^- , NCO^- , N_3^- et Cl^-). Les orbitales HOMO des complexes **2** et **4** sont principalement localisées sur l'orbitale dIr et délocalisées sur les ligands ppy, tandis que celles de **1** et **3**

Chapitre III : Résultats Et Discussion

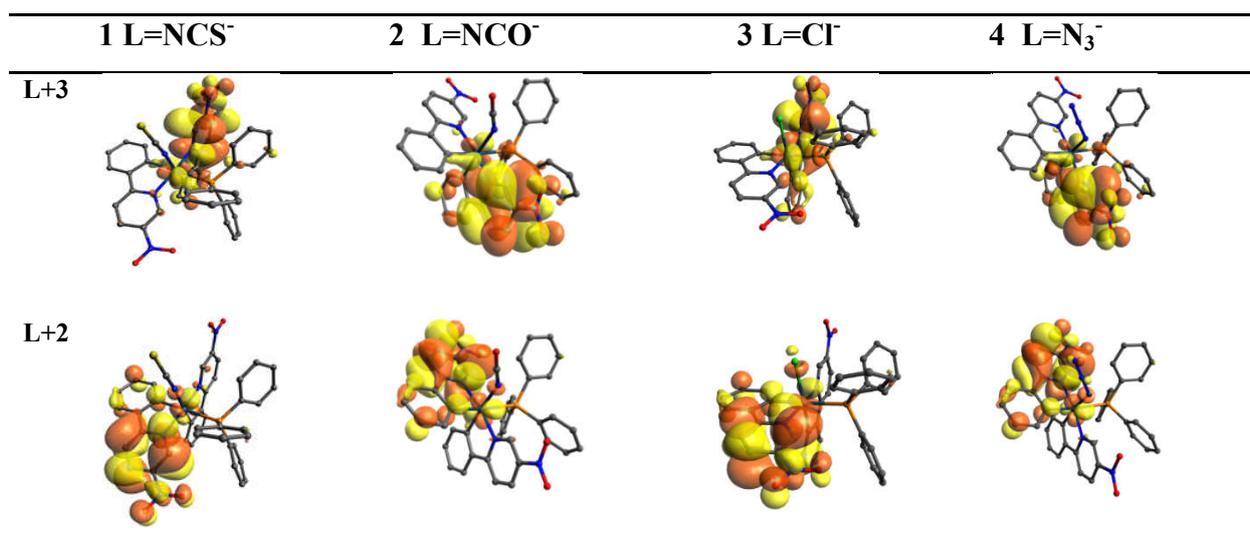
correspondent principalement aux orbitales π_L et dIr. La plus grande contribution d'orbitale dIr dans HOMO a été obtenue dans le complexe **2** avec un pourcentage de 40%. La contribution la plus importante de cette même orbitale parmi toutes les orbitales énumérées dans le tableau 2 a été calculée avec B3LYP dans le H-1 du complexe **4**(50%). Les autres orbitales occupées de tous les complexes étudiés possèdent un caractère mixte de π_{ppy} , π_{ppp} , dIr et légèrement π_L [4].

Tableau 02 : Les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

	B3LYP		PBE0		Exp
	ϵ (eV)	Character (%)	ϵ (eV)	Character (%)	
L=NCS⁻					
L+4	-1.468	70% π_{ppy}^* + 24% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.248	60% π_{ppy}^* + 27% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 12% $\pi_{\text{PPh}_3}^*$	
L+3	-2.008	85% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.796	85% π_{ppy}^* + 07% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+2	-2.093	87% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.915	86% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+1	-3.155	52% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 46% π_{ppy}^*	-2.944	51% π_{ppy}^* + 47% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L	-3.206	52% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 47% π_{ppy}^*	-3.003	52% π_{ppy}^* + 47% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-3.81
$\Delta\epsilon$	2.634		3.075		2.03
H	-5.840	51% π_{NCS} + 26% dIr + 21% π_{ppy}	-6.078	50% π_{NCS} + 26% dIr + 2% π_{ppy}	-5.84
H-1	-6.004	79% π_{NCS} + 17% dIr	-6.254	78% π_{NCS} + 18% dIr	
H-2	-6.327	41% π_{ppy} + 37% π_{NCS} + 12% π_{PPh_3}	-6.581	42% π_{ppy} + 35% π_{NCS} + 15% π_{PPh_3}	
H-3	-6.695	78% π_{ppy} + 17% π_{PPh_3}	-6.923	82% π_{ppy} + 13% π_{PPh_3} +	
H-4	-6.858	56% π_{ppy} + 24% π_{PPh_3} + 15% dIr	-7.121	62% π_{ppy} + 21% π_{PPh_3} + 12% dIr	
L=NCO⁻					
L+4	-1.410	72% π_{ppy}^* + 24% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.251	68% π_{ppy}^* + 26% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+3	-1.911	85% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.773	84% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+2	-2.021	87% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.885	86% π_{ppy}^* + 08% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+1	-3.103	53% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 45% π_{ppy}^*	-2.971	50% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 48% π_{ppy}^*	
L	-3.163	53% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 46% π_{ppy}^*	-3.031	50% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 49% π_{ppy}^*	-3.83
$\Delta\epsilon$	2.640		3.031		1.94
H	-5.803	40% dIr + 35% π_{ppy} + 22% π_{NCO}	-6.062	40% dIr + 38% π_{ppy} + 20% π_{NCO}	-5.77
H-1	-6.154	45% π_{NCO} + 39% dIr + 15% π_{ppy}	-6.438	45% π_{NCO} + 39% dIr + 15% π_{ppy}	
H-2	-6.470	41% π_{NCO} + 33% π_{ppy} + 24% π_{PPh_3}	-6.733	40% π_{NCO} + 32% π_{ppy} + 25% π_{PPh_3}	
H-3	-6.636	76% π_{ppy} + 19% π_{PPh_3}	-6.887	77% π_{ppy} + 18% π_{PPh_3}	
H-4	-6.799	61% π_{ppy} + 26% dIr	-7.066	66% π_{ppy} + 20% dIr	

Chapitre III : Résultats Et Discussion

L=N₃⁻					
L+4	-1.413	71% π _{ppy} [*] + 24% π _{NO₂} [*]	-1.189	61% π _{ppy} [*] + 27% π _{NO₂} [*]	
L+3	-1.905	85% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	-1.687	85% π _{ppy} [*] + 07% π _{NO₂} [*]	
L+2	-2.044	86% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	-1.865	86% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	
L+1	-3.099	53% π _{NO₂} [*] + 45% π _{ppy} [*]	-2.885	50% π _{ppy} [*] + 48% π _{NO₂} [*]	
L	-3.164	53% π _{NO₂} [*] + 46% π _{ppy} [*]	-2.954	51% π _{ppy} [*] + 48% π _{NO₂} [*]	-3.81
Δε	2.379		2.828		1.87
H	-5.543	56% π _{N₃} + 27% dIr	-5.782	54% π _{N₃} + 27% dIr	-5.68
H-1	-6.143	39% π _{ppy} + 31% π _{N₃}	-6.395	43% π _{ppy} + 27% π _{N₃} + 17% dIr	
H-2	-6.278	64% π _{N₃} + 28% π _{ppy}	-6.571	64% π _{N₃} + 29% π _{ppy}	
H-3	-6.684	61% π _{ppy} + 27% π _{PPH₃} + 08% dIr	-6.921	64% π _{ppy} + 22% π _{PPH₃} + 08% dIr	
H-4	-6.739	56% π _{ppy} + 27% dIr	-7.002	59% π _{ppy} + 22% dIr + 12% π _{PPH₃}	
L=Cl⁻					
L+4	-1.417	72% π _{ppy} [*] + 23% π _{NO₂} [*]	-1.193	66% π _{ppy} [*] + 27% π _{NO₂} [*]	
L+3	-1.927	84% π _{ppy} [*] + 09% π _{NO₂} [*]	-1.711	84% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	
L+2	-2.045	85% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	-1.857	85% π _{ppy} [*] + 08% π _{NO₂} [*]	
L+1	-3.109	52% π _{NO₂} [*] + 46% π _{ppy} [*]	-2.894	50% π _{ppy} [*] + 48% π _{NO₂} [*]	
L	-3.164	53% π _{NO₂} [*] + 46% π _{ppy} [*]	-2.956	51% π _{ppy} [*] + 48% π _{NO₂} [*]	-4.01
Δε	2.772		3.212		1.97
H	-5.936	48% π _{ppy} + 41% dIr + 07% P _{Cl}	-6.168	50% π _{ppy} + 39% dIr + 07% P _{Cl}	-5.98
H-1	-6.434	50% dIr + 29% P _{Cl} + 19% π _{ppy}	-6.679	48% dIr + 27% P _{Cl} + 22% π _{ppy}	
H-2	-6.598	38% π _{ppy} + 31% P _{Cl} + 27% π _{PPH₃}	-6.837	44% π _{PPH₃} + 27% π _{ppy} + 26% P _{Cl}	
H-3	-6.625	65% π _{ppy} + 27% π _{PPH₃}	-6.846	80% π _{ppy} + 08% P _{Cl} + 08% π _{PPH₃}	
H-4	-6.852	58% π _{ppy} + 28% dIr	-7.107	68% π _{ppy} + 18% dIr	



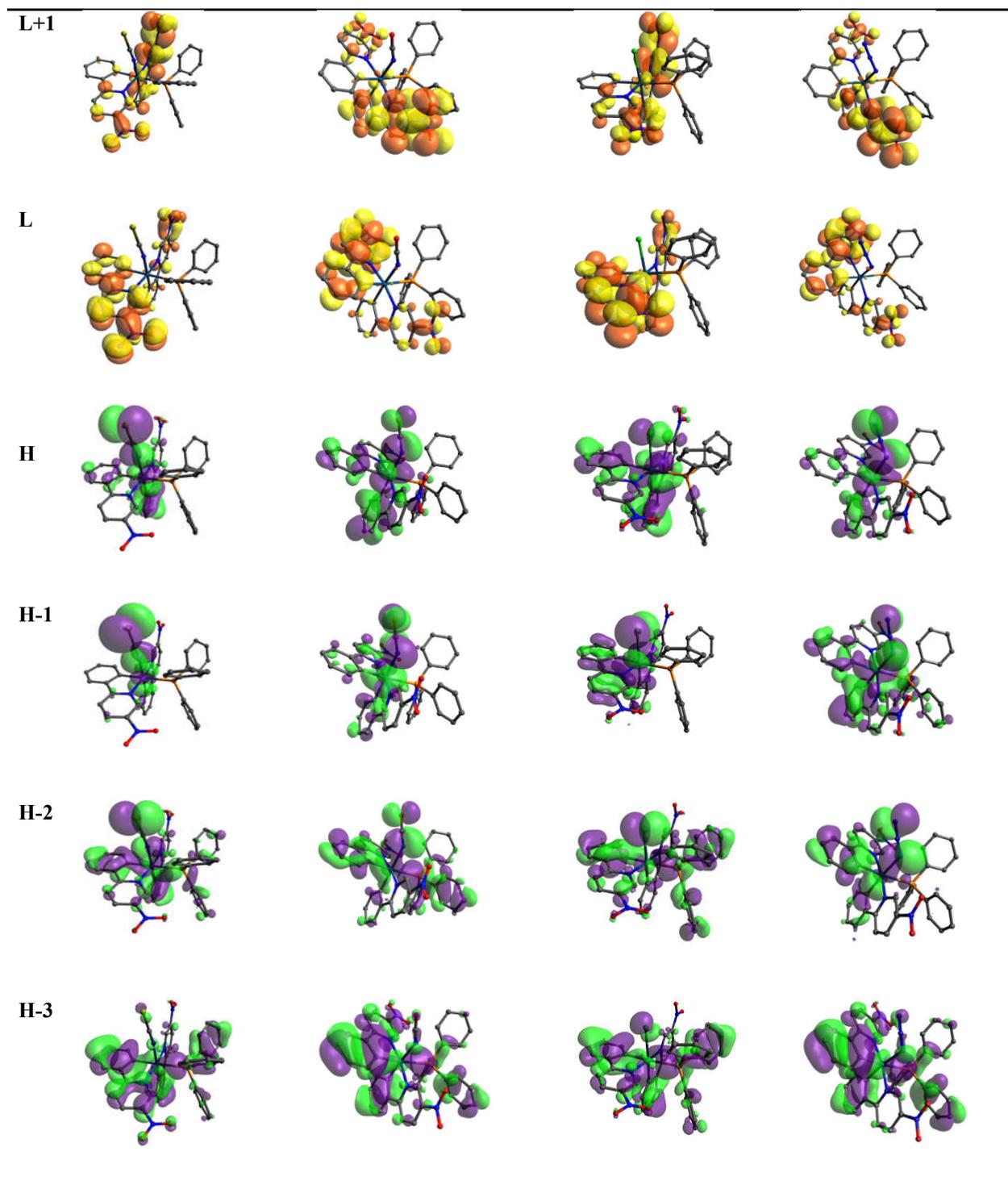


Figure 02 : Les orbitales HOMO est LUMO des complexes 1-4

Les différents substituants n'affectent pas le caractère des orbitales LUMOs des complexes 1-4 comme indiqué dans le tableau 2. Car les LUMO sont délocalisées sur le 2- (ppy-NO₂) et la substitution est effectuée sur le métal. Les substituants ont donc un effet direct sur les HOMO (L ; Ir ; ppy). Les niveaux d'énergie LUMO calculés sont proches dans tous les complexes

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Figur(03). Ces résultats sont en désaccord avec l'expérience qui suggère que **4** a l'énergie LUMO la plus basse et **1-2** ont les niveaux d'énergie LUMO les plus proches. Pour HOMO, les niveaux d'énergie théoriques sont légèrement différents en fonction de la substitution. Par conséquent, les écarts énergétiques $\Delta\epsilon$ ne montrent pas de grandes différences, leurs valeurs numériques sont classées dans l'ordre **4** > **1** > **2** > **3** avec PBE0 et **4** > **2** > **1** > **3** avec B3LYP. Alors que les valeurs expérimentales sont dans l'ordre **1** > **4** > **2** > **3**. Notant que l'expérience et la théorie suggèrent que le complexe **4** possède le niveau d'énergie HOMO le plus élevé et le complexe **1** le plus bas [4].

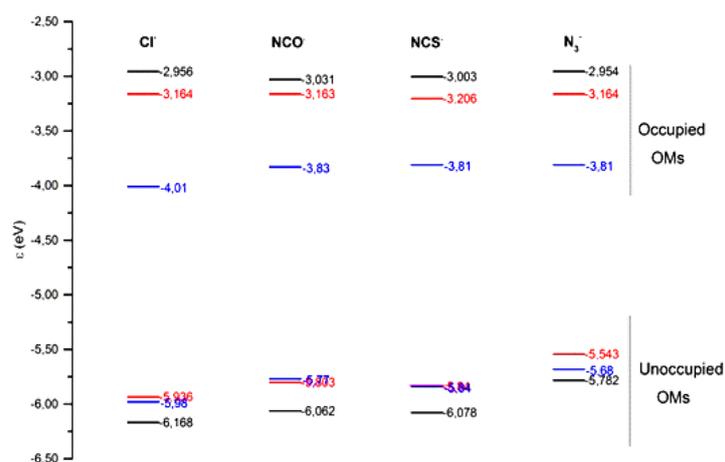


Figure 03 : Les énergies HOMO et LUMO, PBE0 en bleu, B3LYP en rouge et les données expérimentales en noir.

L'étude comparative entre les gaps énergétiques des complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ et $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ est très importante pour déterminer l'effet de la présence des groupes nitro sur les ppy. Les gaps énergétiques des complexes $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ sont inférieurs que ceux des complexes mères $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$. Tandis que la présence de di-nitro dans le complexe a affecté de manière significative le gap énergétique qui se reflétera sur les transitions électroniques.

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau 03 : Gaps énergétiques des deux complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ et $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

Complexe	B3LYP			PBE0		
	HOMO	LUMO	$\Delta\epsilon$	HOMO	LUMO	$\Delta\epsilon$
L=NCS ⁻						
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	-5.558	-1.835	3,723	-5.791	-1.682	4,109
$[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	-5.840	-3.206	2,634	-6.078	-3.003	3,075
L=NCO ⁻						
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	-5.423	-1.761	3,662	-5.663	-1.606	4,057
$[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	-5.803	-3.163	2,640	-6.062	-3.031	3,031
L=N3 ⁻						
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	-5.188	-1.781	3,407	-5.418	-1.626	3,792
$[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	-5.543	-3.164	2,379	-5.782	-2.954	2,828
L=Cl ⁻						
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$	-5.402	-1.539	3,863	-5.657	-1.422	4,235
$[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$	-5.936	-3.164	2,772	-6.168	-2.956	3,212

III-3-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

III-3-3.a) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$:

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **1** dans le dichlorométhane commence l'absorption à $\sim 17500 \text{ cm}^{-1}$ (571 nm). Il contient une bande faible observée vers $\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense observée vers $\sim 29680 \text{ cm}^{-1}$ (336 nm) dans le domaine UV-A.

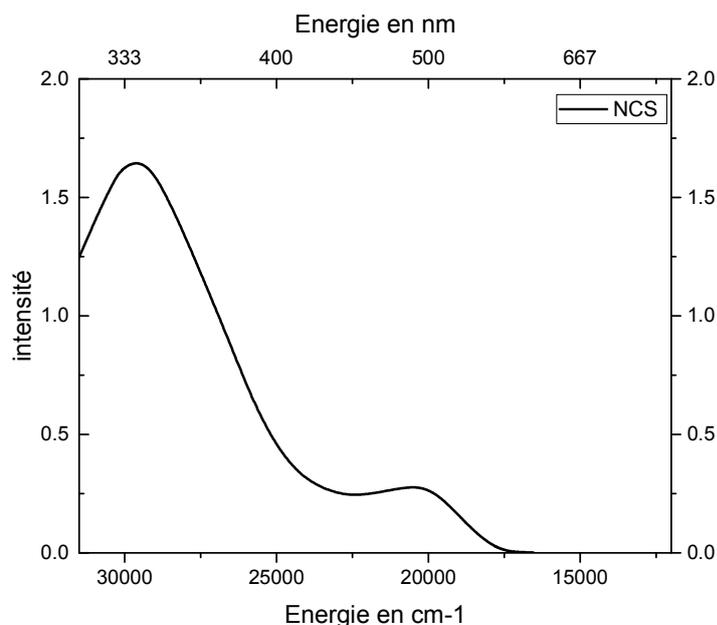


Figure 04 : Le spectre d'absorption électronique expérimental [3] du complexe [Ir(5-NO₂-ppy)₂(PPh₃)NCS]

Tableau 04 : les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir(5-NO₂-ppy)₂(PPh₃)NCS] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 1 (L=NCS)											
B3LYP3						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character
S ₁	17070	586	0.0277	H→L (98%)	MLCT/LLCT	S ₁	19340	517	0.0365	H→L (96%)	MLCT/LLCT
S ₂	17490	572	0.0126	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT	S ₂	19760	506	0.0151	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₅	21170	472	0.0481	H-2→L (95%)	LLCT	S ₅	23600	424	0.0581	H-2→L (92%)	LLCT
S ₇	24170	414	0.0334	H-3→L (88%)	LLCT	S ₇	26170	382	0.0763	H-3→L (85%)	LLCT
S ₈	24470	409	0.0445	H-3→L+1 (87%)	LLCT	S ₈	26740	374	0.0121	H-3→L+1 (69%)	LLCT
S ₁₂	25890	386	0.0847	H-4→L+1 (64%)	LLCT/MLCT	S ₉	26910	372	0.0364	H-3→L+1 (23%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	26550	377	0.0516	H-5→L (42%) H-5→L+1 (20%)	LLCT	S ₁₁	27980	357	0.0213	H-4→L (83%)	LLCT/MLCT
S ₁₄	26610	376	0.0103	H-6→L (32%) H-5→L+1 (30%)	LLCT	S ₁₂	28250	354	0.1264	H-4→L+1 (77%)	LLCT/MLCT
S ₁₅	26780	373	0.0576	H-6→L (48%) H-1→L+2 (20%)	LLCT/MLCT	S ₁₃	28820	347	0.0478	H-1→L+2 (64%) H-5→L (29%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	26900	372	0.0807	H-1→L+2 (46%) H-5→L (15%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	29050	344	0.0514	H-1→L+3 (42%) H-5→L (19%) H-5→L+1 (18%)	LLCT/MLCT
S ₁₈	27130	369	0.0118	H-1→L+3 (72%)	MLCT/LLCT	S ₁₅	29238	342	0.1667	H-5→L (42%) H-1→L+2 (23%)	LLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

S ₁₉	27490	364	0.0217	H-7→L (44%) H-8→L (33%)	LLCT/MLCT	S ₁₇	29541	339	0.015	H-5→L+1 (58%) H-1→L+3 (32%)	LLCT/MLCT
S ₂₀	27730	361	0.0811	H-7→L+1 (50%) H-8→L+1 (15%)	LLCT/MLCT	S ₁₈	29636	337	0.03	H-6→L+1 (53%) H-7→L+1 (14%)	LLCT/MLCT
S ₂₂	28040	357	0.1498	H-9→L (77%)	LLCT	S ₁₉	29965	334	0.045	H-6→L+1 (27%) H-7→L+1 (21%) H-7→L (16%)	LLCT/MLCT
S ₂₃	28360	353	0.0122	H-9→L+1 (79%)	LLCT	S ₂₀	30271	330	0.0156	H-8→L (24%) H-7→L (20%) H-7→L+1 (17%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	28820	347	0.0361	H-8→L+1 (55%) H-11→L+1 (16%)	LLCT	S ₂₁	30646	326	0.0796	H-9→L (73%)	LLCT
S ₂₅	29150	343	0.0177	H-11→L+1 (45%) H-10→L (16%)	LLCT	S ₂₅	31508	317	0.049	H-11→L+1(35%) H-10→L+1(25%)	LLCT
S ₃₀	30230	331	0.0158	H-10→L+1 (66%) H-11→L+1 (15%)	LLCT	////////	//////////	////////	//////////	////////////////////////////////////	////////////////////////////////////

La première bande observée entre $\sim 17500 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 23200 \text{ cm}^{-1}$ est une bande faible décalée par rapport à la première bande théorique (2000 cm^{-1} par rapport le spectre vert et 4500 cm^{-1} par rapport spectre rouge). Les deux premiers états S₁ et S₂ apportent une contribution majeure de caractère MLCT, ils peuvent être affectés à la bande faible observée à environ $\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$. Les contributions LLCT deviennent plus importantes avec deux pics intenses calculés à $\sim 28250 \text{ cm}^{-1}$ (S₁₂, $f = 0,1264$) et $\sim 29240 \text{ cm}^{-1}$ (S₁₅, $f = 0,1667$) calculés avec PBE0. Ces états et les transitions voisines contribuent à la bande intense observée à environ $\sim 29680 \text{ cm}^{-1}$ dans la région UV assigné à la transition intra-ligand de ppy [4].

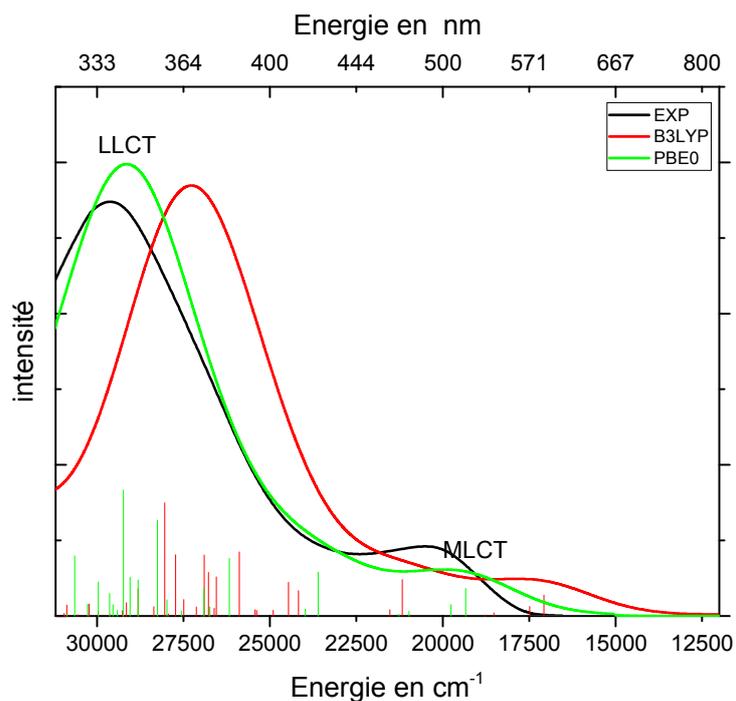
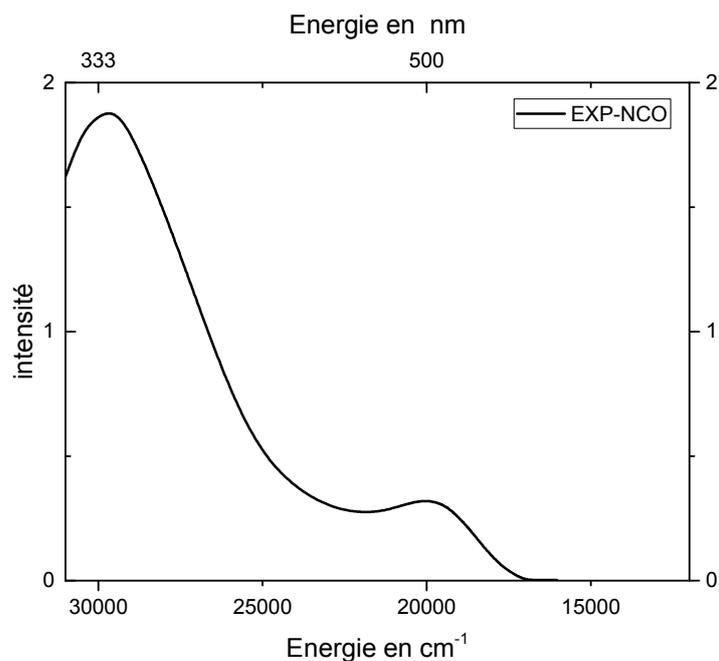


Figure 05 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$

III-3-3.b) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$:

La Figure 06 représente le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **2**. Il commence à $\sim 17120 \text{ cm}^{-1}$ (584.11 nm). Ce spectre est constitué de deux bandes, une bande faible observée à $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense observée à $\sim 29700 \text{ cm}^{-1}$.



Chapitre III : Résultats Et Discussion

Figure 06: Le spectre d'absorption électronique expérimental [3] du $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$

Tableau 05 : les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 2 (L=NCO)											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character
S ₁	16794	595	0.0304	H→L (99%)	MLCT/LLCT	S ₁	18630	537	0.0441	H→L (98%)	MLCT/LLCT
S ₂	17397	575	0.0294	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT	S ₂	19167	522	0.0305	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT
S ₃	19514	512	0.0134	H-1→L (90%)	MLCT/LLCT	S ₃	21541	464	0.0156	H-1→L (86%) H-1→L+1 (13%)	MLCT/LLCT
S ₅	22471	445	0.0288	H-2→L (96%)	LLCT	S ₅	24424	409	0.0415	H-2→L (97%)	LLCT
S ₇	23997	417	0.0368	H-3→L (85%)	LLCT	S ₇	25711	389	0.0512	H-3→L (78%) H→L+2 (16%)	LLCT/MLCT
S ₉	24595	407	0.0231	H→L+2 (79%)	MLCT/LLCT	S ₉	26387	379	0.0637	H-3→L+1 (61%) H→L+2 (29%)	
S ₁₂	25686	389	0.0642	H-4→L+1 (55%) H→L+3 (15%)	LLCT/MLCT	S ₁₂	27497	364	0.1043	H-4→L+1 (64%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	26808	373	0.0101	H-6→L (75%) H-4→L (12%)	LLCT/MLCT	S ₁₃	28676	349	0.1718	H-5→L (84%)	LLCT
S ₁₄	26946	371	0.0555	H-5→L (58%) H-5→L+1 (19%)	LLCT	S ₁₄	28864	346	0.1555	H-6→L (38%) H-6→L+1 (22%) H-4→L (13%)	LLCT/MLCT
S ₁₅	27105	369	0.0785	H-5→L+1 (70%) H-5→L (20%)	LLCT	S ₁₅	29110	344	0.0708	H-6→L+1 (29%) H-6→L (21%) H-4→L+1 (13%)	LLCT/MLCT
S ₁₇	27461	364	0.0218	H-7→L (80%)	LLCT/MLCT	S ₁₇	29617	338	0.0185	H-7→L (60%) H-6→L (17%) H-1→L+2 (14%)	LLCT/MLCT
S ₁₉	27891	359	0.0366	H-7→L+1 (56%) H-1→L+3 (21%)	LLCT/MLCT	S ₁₉	29781	336	0.0685	H-1→L+2 (49%) H-1→L+3 (23%)	MLCT/LLCT
S ₂₀	27911	358	0.0174	H-8→L (74%) H-7→L+1 (13%)	LLCT/MLCT	S ₂₀	29937	334	0.0299	H-7→L+1 (62%) H-6→L+1 (20%)	LLCT/MLCT
S ₂₂	28660	349	0.058	H-9→L (76%)	LLCT	S ₂₂	30857	324	0.0469	H-9→L (57%) H-8→L+1 (12%)	LLCT
S ₂₃	28810	347	0.0215	H-8→L+1 (65%) H-10→L+1 (17%)	LLCT	S ₂₃	30931	323	0.0135	H-10→L+1 (36%) H-8→L+1 (21%) H-9→L (19%)	LLCT
S ₂₄	29189	343	0.0173	H-10→L+1 (55%) H-8→L+1 (17%)	LLCT	//////	////////	//////	////////	////////////////////	////////////////////

Le spectre expérimental du complexe **2** commence à $\sim 17120 \text{ cm}^{-1}$, donc 1980 nm et 3690 nm au-dessus du spectre de PBE0 et B3LYP respectivement (fig.07). Les trois états singulets S_1 , S_2 et S_3 ont un caractère mixte avec une contribution majeure de l'état de transfert de charge métal-ligand. S_1 et S_2 sont les principaux contributeurs à la bande faible dans le bas du spectre. Le premier état purement LLCT (S_5) a été calculé à 22470 cm^{-1} avec B3LYP et 24420 cm^{-1} avec PBE0. Dans la région ultraviolet, la bande intense observée à environ 29700 cm^{-1} est légèrement décalée avec PBE0 ($\sim 28930 \text{ cm}^{-1}$) et significativement décalée avec B3LYP ($\sim 27250 \text{ cm}^{-1}$). La bande la plus intense calculée avec PBE0 est contribué par les absorptions $S_0 \rightarrow S_{13}$ ($f = 1718$) et $S_0 \rightarrow S_{14}$ ($f = 0.1555$) de caractère LLCT. Les deux absorptions correspondent à la transition $\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$. Les deux états sont assignés à la bande intense observée à 29700 cm^{-1} [4].

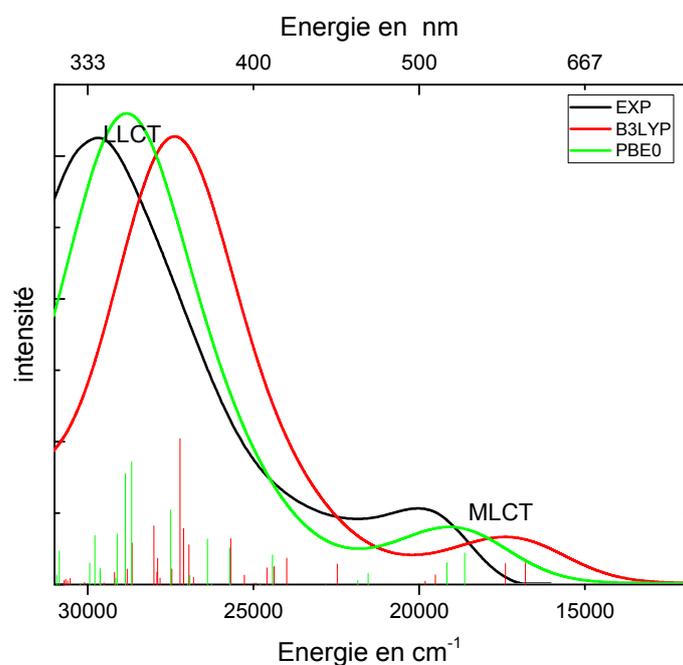


Figure 07: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$

III-3-3.c) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$:

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **3** commence l'absorption à environ $\sim 15500 \text{ cm}^{-1}$ (645 nm). Il contient une bande faible à $\sim 19300 \text{ cm}^{-1}$ et une bande intense à $\sim 29500 \text{ cm}^{-1}$.

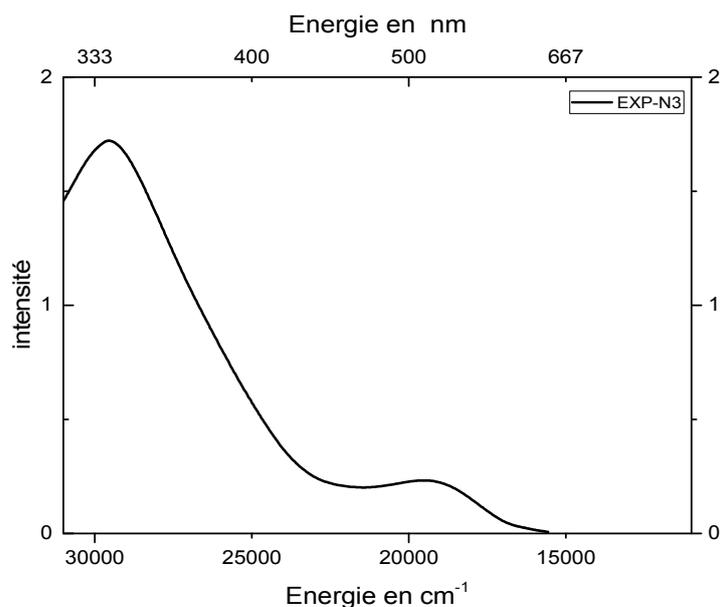


Figure 08: Le spectre d'absorption électronique expérimental [3] du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

Tableau 06 : les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 3(L=N ₃)											
B3LYP						PBE0					
State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character	State	E/cm ⁻¹	λ/nm	f>0.01	Transition	Character
S ₁	14630	684	0.0107	H→L (98%)	MLCT/LLCT	S ₁	16829	594	0.0124	H→L (96%)	MLCT/LLCT
S ₂	15420	649	0.0222	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT	S ₂	17712	565	0.0289	H→L+1 (97%)	MLCT/LLCT
S ₃	19610	510	0.0276	H-1→L (97%)	MLCT/LLCT	S ₃	22001	455	0.0414	H-1→L (95%)	MLCT/LLCT
S ₄	20110	497	0.0162	H-1→L+1 (94%)	MLCT/LLCT	S ₄	22502	444	0.0175	H-1→L+1(93%)	MLCT/LLCT
S ₅	20820	480	0.0305	H-2→L (98%)	LLCT	S ₅	23460	426	0.0322	H-2→L (93%)	LLCT
S ₁₁	24840	403	0.0582	H-4→L (62%) H-3→L (26%)	LLCT/MLCT	S ₉	26412	379	0.0219	H-3→L (79%) H-4→L (12%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	25250	396	0.0539	H-4→L+1 (42%) H-3→L+1 (26%) H-5→L+1 (19%)	LLCT/MLCT	S ₁₀	26725	374	0.0199	H-3→L+1(66%) H-4→L+1(23%)	LLCT/MLCT
S ₁₄	25670	390	0.0756	H-5→L+1 (57%) H-7→L+1 (11%) H-4→L+1 (12%)	LLCT/MLCT	S ₁₁	27192	368	0.0878	H-4→L (73%) H-3→L (13%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	26990	371	0.0431	H-6→L+1 (79%)	LLCT/MLCT	S ₁₂	27634	362	0.0119	H-5→L (68%) H-7→L (10%)	LLCT/MLCT
S ₁₇	27220	367	0.1073	H-7→L (64%) H-8→L (13%)	LLCT	S ₁₃	27800	360	0.1185	H-4→L+1(61%) H-3→L+1(26%)	LLCT/MLCT
S ₁₈	27540	363	0.0748	H-8→L (49%) H-1→L+2 (35%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	28180	355	0.0567	H-5→L+1(74%)	LLCT/MLCT
S ₁₉	27630	362	0.0849	H-7→L+1 (75%)	LLCT/MLCT	S ₁₅	29261	342	0.0648	H-6→L (38%)	LLCT/MLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

				H-5→L+1 (14%)						H-6→L+1(27%)	
S ₂₀	27707	361	0.0732	H-1→L+2 (61%) H-8→L (25%)	LLCT/MLCT	S ₁₆	29520	339	0.0655	H-7→L (39%) H-5→L (13%)	LLCT/MLCT
S ₂₁	27935	358	0.0411	H-8→L+1 (81%)	LLCT/MLCT	S ₁₇	29541	339	0.0729	H-6→L+1(26%) H-1→L+2(22%) H-6→L (17%)	LLCT/MLCT
S ₂₅	28772	348	0.0138	H-2→L+2 (81%)	LLCT	S ₁₈	29733	336	0.1076	H-1→L+2(53%) H-7→L (28%)	LLCT/MLCT
S ₂₆	28896	346	0.0442	H-9→L+1 (48%) H-10→L+1 (34%)	LLCT	S ₁₉	30007	333	0.0344	H-8→L (42%) H-7→L+1(15%)	LLCT/MLCT
////	////////	////	////////	////////////////////	////////////////////	S ₂₀	30191	331	0.028	H-8→L (33%) H-8→L+1(20%) H-7→L+1(19%)	LLCT/MLCT
////	////////	////	////////	////////////////////	////////////////////	S ₂₅	31172	321	0.0179	H→L+4 (51%) H→L+5 (22%) H-2→L+2(15%)	LLCT/MLCT

Les spectres d'absorption théoriques obtenus avec PBE0 et B3LYP commencent respectivement à $\sim 14\,200\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 11\,700\text{ cm}^{-1}$, Soit 1300 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} en dessous du expérimental. Le premier état excité obtenu avec PBE0 a été calculé à $\sim 16830\text{ cm}^{-1}$ (S_1 , $f = 0.0124$). Cet état et les états singulets S_2 - S_4 ont un caractère mixte avec une contribution significative de MLCT. Le spectre expérimental a une bande faible centrée sur $\sim 19300\text{ cm}^{-1}$, tandis que les deux spectres théoriques contiennent un épaulement comprise entre $\sim 18000\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 24000\text{ cm}^{-1}$. Les états excités calculés avec PBE0 dans le haut du spectre ($> 23000\text{ cm}^{-1}$) ont un caractère mixte LLCT/MLCT avec une contribution majeure de LLCT. Le premier état purement LLCT a été calculée à $\sim 23460\text{ cm}^{-1}$ (PBE0) de forces d'oscillateur ($f=0.0322$). La bande la plus intense est calculée à $\sim 27800\text{ cm}^{-1}$ (S_{13} , $f= 0.1165$) et $\sim 27220\text{ cm}^{-1}$ (S_{17} , $f= 0.1073$) avec PBE0 et B3LYP respectivement et correspond principalement à l'état LLCT. La bande intense observée à $\sim 29500\text{ cm}^{-1}$ est assignée à l'absorption S_0 - S_{18} ($f = 0.1070$) qui correspond à la transition électronique $\pi_{\text{ppy}} + \pi_{\text{N}_3} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^* + \pi_{\text{NO}_2}^*$ [4].

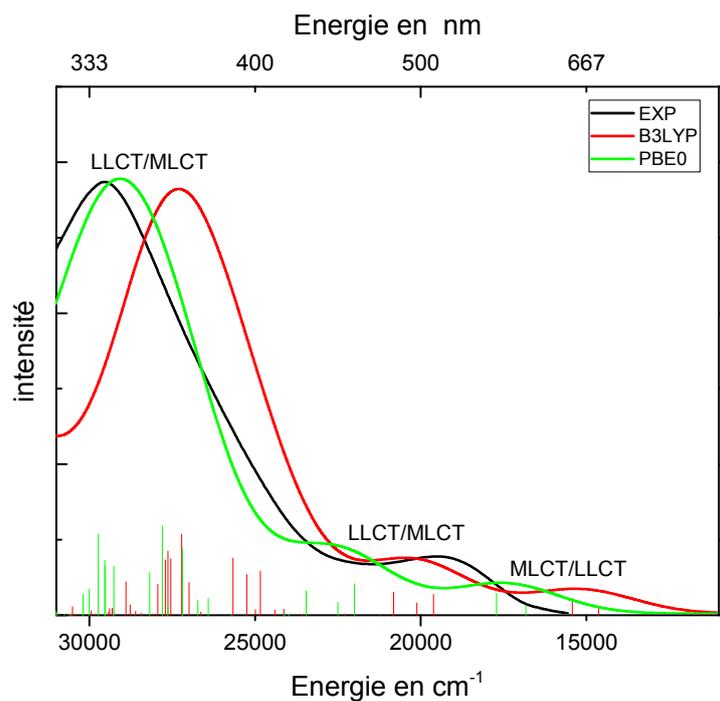
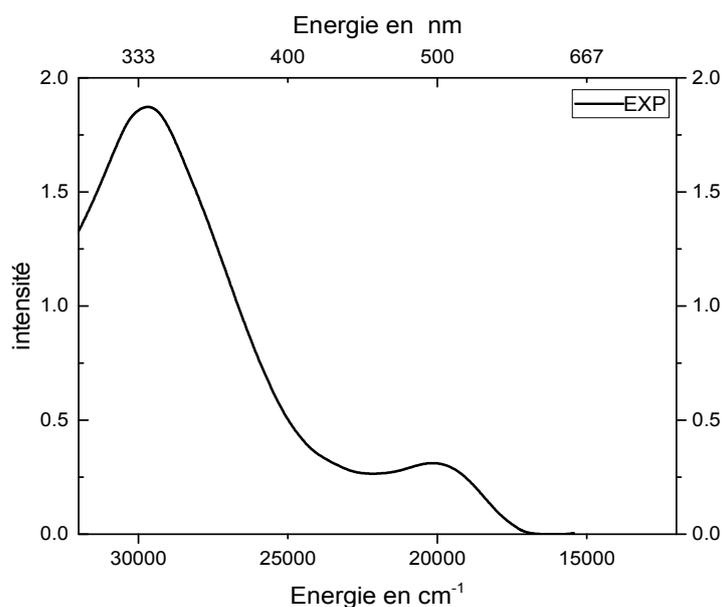


Figure 09: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

III-3-3.d) Etude TD-DFT du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$:

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe **4** commence l'absorption à 16900 cm^{-1} , (Fig10). Il contient deux bandes d'absorption avec des intensités différentes, la première est observée à 20000 cm^{-1} , elle est plus faible par rapport à la bande observée à 29600 cm^{-1} .



Chapitre III : Résultats Et Discussion

Figure 09: Le spectre d'absorption électronique expérimental [3] du complexe $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

Tableau 07: les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT.

Complex 1 (L=Cl)											
B3LYP						PBE0					
State	E/ cm^{-1}	λ/nm	$f > 0.01$	Transition	Character	State	E/ cm^{-1}	λ/nm	$f > 0.01$	Transition	Character
S ₁	17880	559	0.0566	H→L (98%)	MLCT/LLCT	S ₁	20000	500	0.0705	H→L (96%)	MLCT/LLCT
S ₂	18458	542	0.0264	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT	S ₂	20543	487	0.0287	H→L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₃	21579	463	0.0109	H-1→L (88%)	MLCT/XLCT	S ₃	23785	420	0.0166	H-1→L (89%)	MLCT/XLCT
S ₇	23930	418	0.0444	H-3→L (76%) H-2→L (19%)	LLCT	S ₇	25963	385	0.087	H-3→L (86%)	LLCT
S ₈	24314	411	0.0582	H-3→L+1 (68%) H-2→L+1 (28%)	LLCT	S ₈	26663	375	0.0561	H-3→L+1 (83%)	LLCT
S ₁₁	25783	388	0.0393	H-4→L+1 (66%) H-6→L+1 (11%)	LLCT/MLCT	S ₁₁	28215	354	0.0369	H→L+3 (51%) H-4→L+1 (35%)	LLCT/MLCT
S ₁₃	27000	370	0.0801	H-5→L (38%) H-6→L (37%)	LLCT/MLCT	S ₁₂	28388	352	0.0327	H-4→L+1 (32%) H-6→L+1 (11%)	LLCT/MLCT
S ₁₄	27190	368	0.0385	H-5→L (32%) H-5→L+1 (32%) H-6→L (26%)	LLCT/MLCT	S ₁₃	29237	342	0.2182	H-5→L (85%)	LLCT
S ₁₅	27217	367	0.0529	H-5→L+1 (50%) H-6→L+1 (17%) H-4→L+1 (12%)	LLCT/MLCT	S ₁₄	29380	340	0.1481	H-6→L+1 (38%) H-6→L (18%) H-4→L+1 (17%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	27395	365	0.2035	H-6→L+1 (50%) H-5→L (14%) H-5→L+1 (12%)	LLCT	S ₁₅	29801	336	0.0243	H-6→L (33%) H-7→L (17%) H-4→L (14%)	LLCT/MLCT
S ₁₉	28092	356	0.0672	H-7→L+1 (66%) H-8→L+1 (19%)	LLCT/MLCT	S ₁₆	29907	334	0.0122	H-5→L+1 (74%) H-6→L+1 (15%)	LLCT
S ₂₀	28813	347	0.0288	H-8→L+1 (61%) H-7→L+1 (14%)	LLCT/MLCT	S ₁₈	30637	326	0.0275	H-7→L+1 (44%) H-8→L (20%) H-6→L+1 (14%)	LLCT/MLCT
S ₂₂	29063	344	0.0297	H-10→L+1 (51%) H-10→L (14%) H-9→L+1 (14%)	LLCT	S ₂₀	31366	319	0.118	H-1→L+2 (79%)	MLCT/LLCT
S ₂₃	29598	338	0.0317	H-1→L+2 (40%) H-1→L+3 (34%) H-9→L+1 (14%)	LLCT/MLCT	S ₂₁	31558	317	0.0171	H-10→L+1 (45%) H-9→L+1 (19%)	LLCT
S ₂₄	29649	337	0.0840	H-1→L+2 (48%) H-1→L+3 (29%)	MLCT/LLCT	S ₂₂	31687	316	0.0157	H-1→L+3 (37%) H-8→L+1 (36%)	LLCT/MLCT
S ₂₅	29847	335	0.0110	H-9→L+1 (53%) H-1→L+3 (30%)	LLCT/MLCT	S ₂₃	31742	315	0.0308	H-1→L+3 (47%) H-9→L (21%) H-8→L+1 (12%)	LLCT/MLCT

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Les spectres PBE0 et B3LYP commencent à environ 14500 cm^{-1} et à environ 16200 cm^{-1} , respectivement. Alors que le spectre expérimental commence vers 16900 cm^{-1} . L'influence de la fonctionnelle sur les caractères de transition des états excités n'est pas dramatique. Le premier état excité S_1 a été calculé à 17880 cm^{-1} ($f=0.0566$) et 20000 cm^{-1} ($f=0.0705$) avec BLYP et PBE0 respectivement. Les deux fonctionnelles hybrides montrent que les deux états excités S_1 et S_2 ont un caractère mixte LLCT/MLCT, avec une légère domination du caractère LLCT. L'état excité S_3 a un caractère mixte, avec une contribution dominante de MLCT et XLCT (X est l'atome de Cl) et une faible contribution de LLCT. Cet état a été calculé à 21580 cm^{-1} ($f = 0.0109$) et 23790 cm^{-1} ($f = 0.0166$) avec BLYP et PBE0 respectivement. La bande faible observée entre 538 nm et 465 nm est assignée aux transitions intra ligand $d_{lr} \rightarrow \pi_{ppy}^*$ et $\pi_{ppy} \rightarrow \pi_{ppy}^*$. Les états excités singulets S_7 et S_8 calculés à 23930 cm^{-1} ($f = 0.0444$) et 24310 cm^{-1} ($f = 0.0582$) avec B3LYP correspondent au caractère LLCT avec une contribution mineure de XLCT. Le premier état excité purement LLCT a été calculé à 27400 cm^{-1} ($S_{16}, f = 0.2035$) et à 29240 cm^{-1} ($S_{13}, f = 0.2182$) avec B3LYP et PBE0 respectivement. S_{13} et S_{16} sont les états les plus intenses dans les deux spectres théoriques [4].

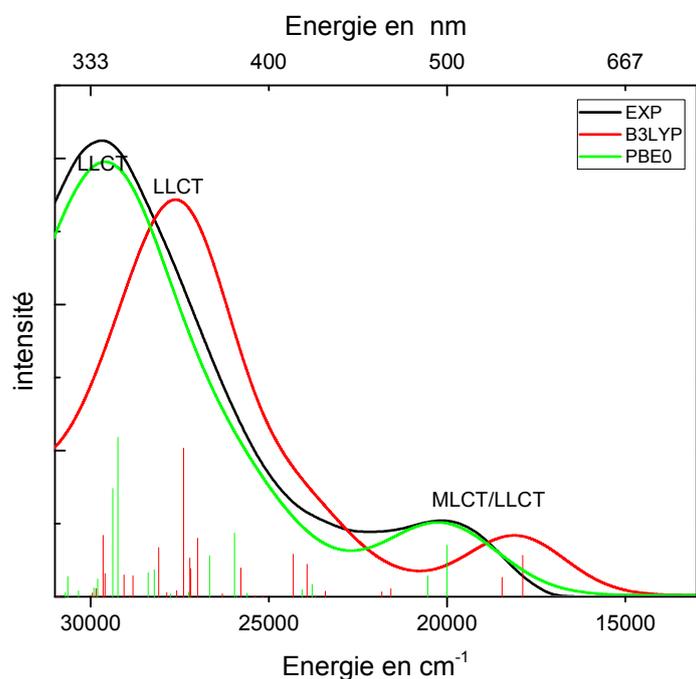


Figure 11: Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

III-3-3.e) Étude comparative :

La substitution du ligand auxiliaire n'affecte pas considérablement les principales caractéristiques des spectres électroniques d'absorption. Chaque spectre d'absorption calculé de quatre complexes est caractérisé par deux bandes d'absorption; la première est faible calculée dans la région visible de 19000 à 22000 cm^{-1} la seconde est intense calculée dans la région ultraviolette (29500 - 29700 cm^{-1}). Le complexe 1 commence à absorber avec l'énergie la plus faible par rapport aux complexes 2-4. La bande intense de complexe 2 par rapport aux complexes 1, 3, 4 est attribuée à la transition intra-ligand $\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$ de caractère LLCT. Les complexes 2 et 3, avec des capacités électrons-donneurs proches dans la série spectrochimique, commencent à absorber avec des énergies intermédiaires calculées entre les énergies d'absorption des complexes 1 et 4. Les quatre complexes commencent à absorber selon l'ordre énergétique $4 > 1 > 2 > 3$ c-a-d selon le gap énergétique de chaque complexe.

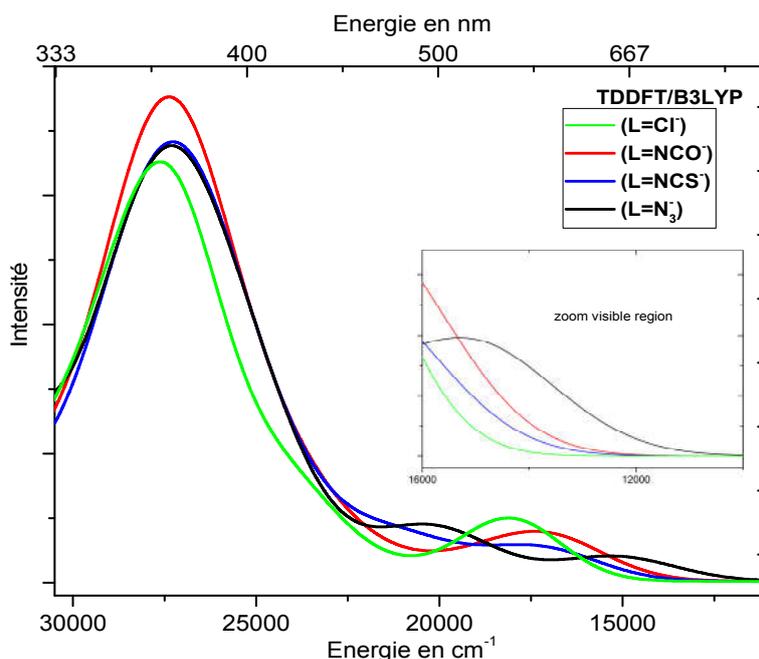


Figure 12 : Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

III-4) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe

[Ir(dFNppy)₂(PPh₃)(L)]

III-4-1) Etude géométrique :

Les paramètres géométriques sélectionnés des quatre complexes calculés avec B3LYP et PBE0 sont donnés dans le tableau(1). Les paramètres structuraux calculés des complexes **2** et **3** sont en accord raisonnable avec les données expérimentales. Malheureusement, aucune donnée de rayons X n'est fournie pour les deux complexes **1** et **4**. Comme le montre le tableau (1), les liaisons Ir-N1 et Ir-N2 (pyridyl azote) sont plus courtes que la liaison Ir-N5 (pseudo-halogénure ligand azote) dans les complexes **1**, **2** et **3**. Ce qui révèle qu'ils sont différents. Ce résultat est confirmé par l'analyse WBI, ce qui montre que l'ordre Ir-N5 est plus petit que ceux de Ir-N1 et Ir-N2 indiquant un faible caractère covalent de liaison métal-pseudo halogénure par rapport aux liaisons métal-pyridyle. Les liaisons métal-carbone ont un caractère covalent significatif par rapport aux autres liaisons métal-ligand. Les angles calculés et les angles de torsion sont très proches des valeurs expérimentales donnant une géométrie pseudo octaédrique pour les quatre complexes autour du métal. La di-fluoruration ne modifie pas de manière significative les liaisons métal-ligand obtenues pour les mêmes complexes dans lesquels il n'y a pas de substituant fluor sur le cycle phényle des ligands ppy par exemple. B3LYP montre que les longueurs de liaison Ir-N1 et Ir-N2 en **2** sont respectivement de 2,097 et 2,072 au lieu de 2,098 et 2,074 dans le complexe [Ir(5-NO₂-ppy)₂(PPh₃)NCO] sans les atomes de fluor [6].

Tableau 01 : paramètres géométriques calculés et expérimentaux [5] de [Ir(dFNppy)₂(PPh₃)(L)](les distances en Å, les angles en degré°)

	L=NCS ⁻		L=NCO ⁻			L=N ₃ ⁻			L=Cl ⁻	
	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0	Exp	B3LYP	PBE0
Distances										
Ir1-C22	2.026	2.002	2.024	2.002	2.024	2.031	2.009	2.006	2.016	1.994
Ir1-P1	2.613	2.524	2.543	2.520	2.432	2.572	2.550	2.439	2.617	2.529
Ir1-N2	2.070	2.044	2.072	2.041	2.036	2.068	2.036	2.038	2.074	2.049
Ir1-N1	2.088	2.061	2.097	2.057	2.067	2.098	2.059	2.067	2.082	2.055
Ir1-C11	2.038	2.019	2.044	2.015	2.050	2.041	2.013	2.041	2.033	2.014
Ir1-N5	2.122	2.099	2.166	2.116	2.145	2.215	2.166	2.185	//	//
Ir1-Cl	//	//	//	//	//	//	//	//	2.593	2.546

Angle										
N1-Ir1-P1	98	98	98	98	98	100	100	99	98	98
N1-Ir1-C11	80	80	79	80	80	80	80	79	80	80
N1-Ir1-Cl	90	91	92	92	92	92	91	93	90	90
C11-Ir1-Cl	88	88	87	87	88	89	89	86	86	86
C11-Ir1-N2	94	93	93	93	92	93	93	93	93	93
Cl-Ir1-N2	94	94	93	93	94	91	91	91	94	94
Cl-Ir1-C22	174	174	172	172	172	170	170	170	173	173
N1-Ir1-N2	172	172	171	171	170	172	172	171	172	172
Cl-Ir1-P1	88	88	88	88	90	88	89	87	89	89
P1-Ir1-N2	89	89	90	90	90	88	88	89	89	89
C22-Ir1-P1	95	95	95	96	96	96	96	96	95	95
N1-Ir1-C22	95	94	95	95	94	97	97	95	95	95
C11-Ir1-P1	175	175	175	174	177	176	177	173	175	175
C11-Ir1-C22	90	90	90	89	87	88	87	91	90	90
O4-N4-O3	123	124	125	125	125	125	125	123	123	123
O4-N4-C13	118	118	118	117	117	118	118	119	118	118
O3-N4-C13	119	118	118	118	117	117	117	118	119	119
O2-N3-O1	123	124	125	125	123	125	125	124	123	124
O2-N3-C2	119	118	118	118	118	117	117	118	119	118
O1-N3-C2	118	118	117	117	119	118	118	118	118	118

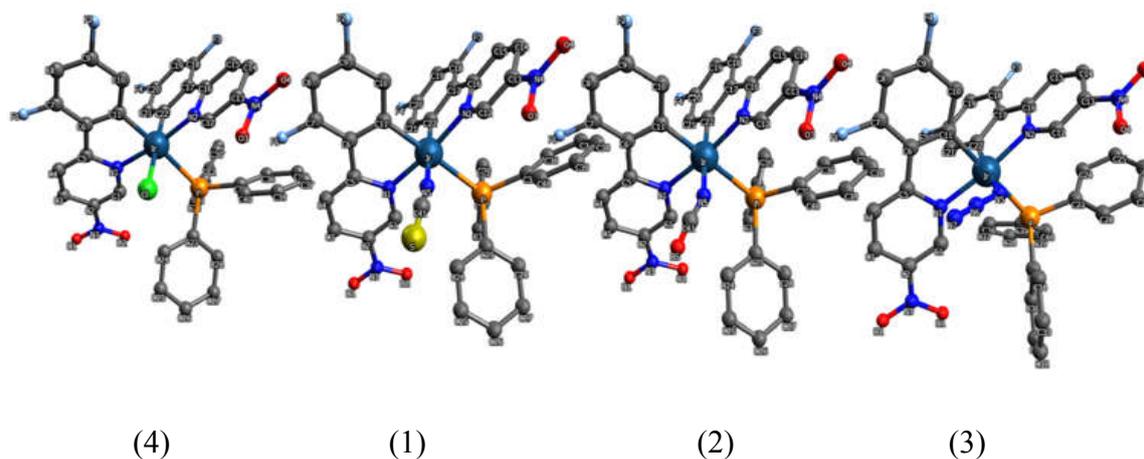


Figure 01 : les structures géométriques du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$.

III-4-2) Etude orbitale :

Les niveaux énergétiques des orbitales frontières Kohn-Sham et leur composition en termes de fragments de métal et de ligand ainsi que les gaps énergétiques des complexes étudiés calculés avec B3LYP et PBE0 sont répertoriés dans le tableau (2). Les deux fonctionnelles donnent des compositions orbitales similaires avec une légère différence dans la contribution de chaque fragment. Les deux orbitales occupées les plus hautes des complexes **1** à **4** étudiés sont caractérisées par une contribution mixte de métal, de ligand **ppy** et des orbitales de ligand auxiliaire. Dans ce travail on s'intéresse à l'effet du fluor sur les FMOs. La di-fluoruration des deux ligands **ppy** en substituant les cycles phényle par deux atomes de fluor abaisse l'énergie des HOMO. Cette stabilisation est due à l'effet de retrait d'électrons des deux atomes de fluor sur les ligands du cycle phényle qui diminue la contribution (proportion) de l'orbite π_{ppy} (accepteur π) dans HOMO des quatre complexes. Par conséquent, le pourcentage (%) des orbitales du ligand auxiliaire (donneur π) augmente, ce qui augmente l'interaction $d_{Ir} - \pi_L$ et abaisse les niveaux d'énergie HOMO (Figure (2)). Les LUMO des quatre complexes sont délocalisés sur les orbitales des pyridyles. L'énergie LUMO calculée avec B3LYP est inférieure à celle calculée avec PBE0 pour les quatre complexes. Comme les deux atomes de fluor sont introduits sur le phényle, les énergies LUMO ne doivent pas être affectées par la di-fluoruration. Cette conclusion est en accord avec l'expérience qui fournit des niveaux d'énergie LUMO des complexes **1-4** avec et sans substituant fluorés très proches. Comme l'énergie LUMO calculée avec les deux fonctionnelles hybrides n'a aucune signification physique; la comparaison avec les données expérimentales observées est triviale. Cependant, nous pouvons mentionner quelques remarques; D'abord les deux fonctionnelles hybrides sont en accord avec l'expérience en montrant que la fluoruration affecte légèrement les énergies LUMO des complexes **1** et **3**. Pour les complexes **4** et **2**, les deux fonctionnelles donnent des résultats contradictoires en suggérant que la fluoruration réduit l'énergie LUMO et en même temps montrent que LUMO ne contient aucune contribution des orbitales phényl. Les potentiels d'ionisation verticale (VIP) et les affinités verticales des électrons (VEA) des quatre complexes ont été calculés avec PBE0 (tableau 3). VIP est supposé égal à la différence entre l'énergie du neutre à sa géométrie optimisée et l'énergie du cation à la géométrie optimisée du neutre. Alors que la VEA verticale est égale à la différence entre l'énergie du neutre à sa géométrie optimisée et l'énergie de l'anion à la géométrie optimisée du neutre, les deux valeurs calculées et expérimentales montrent que les complexes **4** et **1** exposent respectivement les IP les plus grandes et les plus petites. Alors que les complexes **1** et **2** ont une IP proche. Les VEA calculés des trois complexes **1**, **2** et **3** sont très proches. Ceci est en

Chapitre III : Résultats Et Discussion

bon accord avec l'expérience. Le complexe **4** présente une VEA "légèrement" plus grande. Il est connu que le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique sont deux facteurs importants pour la conception de matériaux optoélectroniques [6].

Tableau 02 : les énergies HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ir}(\text{dFNppy})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

	B3LYP		PBE0		Exp
	ϵ (eV)	Character (%)	ϵ (eV)	Character (%)	
L=NCS⁻					
L+4	-1.772	97% π_{ppy}^*	-1.544	96% π_{ppy}^*	
L+3	-2.380	76% π_{ppy}^* + 15% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-2.145	75% π_{ppy}^* + 18% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+2	-2.444	82% π_{ppy}^*	-2.237	79% π_{ppy}^* + 11% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L+1	-3.744	44% π_{ppy}^* + 57% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-3.519	40% π_{ppy}^* + 59% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	
L	-3.796	42% π_{ppy}^* + 58% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-3.574	39% π_{ppy}^* + 60% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-3.84
$\Delta\epsilon$	2,301		2,749		2.12
H	-6.097	71% π_{NCS} + 19% d_{Ir} + 12% π_{ppy}	-6.323	68% π_{NCS} + 20% d_{Ir} + 11% π_{ppy}	-5.96
H-1	-6.192	84% π_{NCS} + 12% d_{Ir}	-6.435	82% π_{NCS} + 13% d_{Ir}	
H-2	-6.736	47% π_{ppy} + 20% d_{Ir} + 20% π_{NCS}	-6.979	48% π_{ppy} + 21% π_{NCS}	
H-3	-7.101	69% π_{pph_3} + 20% π_{ppy}	-7.366	54% π_{pph_3} + 36% π_{ppy}	
H-4	-7.222	76% π_{ppy}	-7.447	74% π_{ppy}	
L=NCO⁻					
L+4	-1.442	55% π_{ppy}^* + 40% $\pi_{\text{pph}_3}^*$	-1.209	53% π_{ppy}^* + 35% $\pi_{\text{pph}_3}^*$	
L+3	-2.036	90% π_{ppy}^*	-1.809	91% π_{ppy}^*	
L+2	-2.139	50% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 43% π_{ppy}^*	-1.949	49% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 42% π_{ppy}^*	
L+1	-3.186	44% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 51% π_{ppy}^*	-2.965	47% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 50% π_{ppy}^*	
L	-3.241	44% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 52% π_{ppy}^*	-3.022	47% $\pi_{\text{NO}_2}^*$ + 50% π_{ppy}^*	-3.85
$\Delta\epsilon$	2.831		3.268		2.08
H	-6.072	38% d_{Ir} + 33% π_{NCO} + 20% π_{ppy}	-6.308	37% d_{Ir} + 31% π_{NCO} + 29% π_{ppy}	-5.93
H-1	-6.349	47% π_{NCO} + 37% d_{Ir}	-6.604	45% π_{NCO} + 36% d_{Ir}	
H-2	-6.670	36% π_{pph_3} + 30% π_{NCO} + 23% π_{ppy}	-6.913	36% π_{pph_3} + 29% π_{NCO} + 25% π_{ppy}	
H-3	-6.893	65% π_{ppy} + 16% π_{pph_3}	-7.104	63% π_{ppy} + 23% π_{pph_3}	
H-4	-6.918	72% π_{ppy}	-7.139	67% π_{ppy}	
L=N₃⁻					
L+4	-1.428	62% π_{ppy}^* + 33% $\pi_{\text{pph}_3}^*$	-1.209	64% $\pi_{\text{pph}_3}^*$ + 22% π_{ppy}^*	
L+3	-2.021	91% π_{ppy}^*	-1.788	91% π_{ppy}^*	
L+2	-2.130	49% π_{ppy}^* + 49% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	-1.931	48% π_{ppy}^* + 50% $\pi_{\text{NO}_2}^*$	

Chapitre III : Résultats Et Discussion

L+1	-3.165	51% π_{ppy}^* + 48% $\pi_{NO_2}^*$	-2.943	50% π_{ppy}^* + 49% $\pi_{NO_2}^*$	
L	-3.219	50% π_{ppy}^* + 47% $\pi_{NO_2}^*$	-3.001	51% π_{ppy}^* + 48% $\pi_{NO_2}^*$	-3.85
$\Delta\epsilon$	2.496		2.941		2.02
H	-5.715	64% π_{N_3} +24% d_{Ir} + 10% π_{ppy}	-5.942	61% π_{N_3} +24% d_{Ir} + 10% π_{ppy}	-5.87
H-1	-6.303	56% π_{N_3} +20% d_{Ir} +19% π_{ppy}	-6.587	51% π_{N_3} +23% π_{ppy} +20% d_{Ir}	
H-2	-6.589	32% π_{N_3} +53% π_{ppy}	-6.866	34% π_{N_3} +44% π_{ppy}	
H-3	-6.871	51% π_{ppy} +33% π_{pph_3}	-7.093	75% π_{ppy}	
H-4	-6.907	81% π_{ppy}	-7.122	80% π_{ppy}	
L=Cl⁻					
L+4	//////	////////////////////////////////////	////////	////////////////////////////////////	
L+3	-2.319	93% π_{ppy}^*	-2.074	93% π_{ppy}^*	
L+2	-2.402	59% π_{ppy}^* + 33% $\pi_{NO_2}^*$	-2.189	58% π_{ppy}^* + 39% $\pi_{NO_2}^*$	
L+1	-3.705	61% π_{ppy}^* + 34% $\pi_{NO_2}^*$	-3.475	61% π_{ppy}^* + 32% $\pi_{NO_2}^*$	
L	-3.759	58% π_{ppy}^* + 31% $\pi_{NO_2}^*$	-3.534	60% π_{ppy}^* + 36% $\pi_{NO_2}^*$	-3.92
$\Delta\epsilon$	2,639		3,069		2.10
H	-6.398	44% d_{Ir} +27% π_{ppy} + 17% p_{Cl}	-6.603	43% d_{Ir} +29% π_{ppy} + 12% p_{Cl}	-6.02
H-1	-6.784	48% d_{Ir} +35% p_{Cl}	-7.018	48% d_{Ir} +32% π_{Cl}	
H-2	-6.918	57% π_{pph_3} +24% p_{Cl}	-7.172	55% π_{pph_3} +22% π_{Cl}	
H-3	-7.123	44% π_{ppy} +34% π_{pph_3}	-7.351	55% π_{ppy}	
H-4	-7.197	35% d_{Ir} +29% π_{ppy} +26% π_{pph_3}	-7.440	53% π_{ppy} +25% d_{Ir}	

Tableau (3) : Potentiels d'ionisation et affinités électroniques des quatre complexes calculés avec PBE0 (VIP et VAE) et estimés par les mesures de voltamètre cyclique (IP et AE).

	PBE0		Exp[7]	
	VIP	VAE	IP	AE
Complex 1	6.11	3.37	5.96	3.84
Complex 2	6.12	3.37	5.93	3.85
Complex 3	5.78	3.33	5.87	3.85
Complex 4	6.27	3.42	6.02	3.92

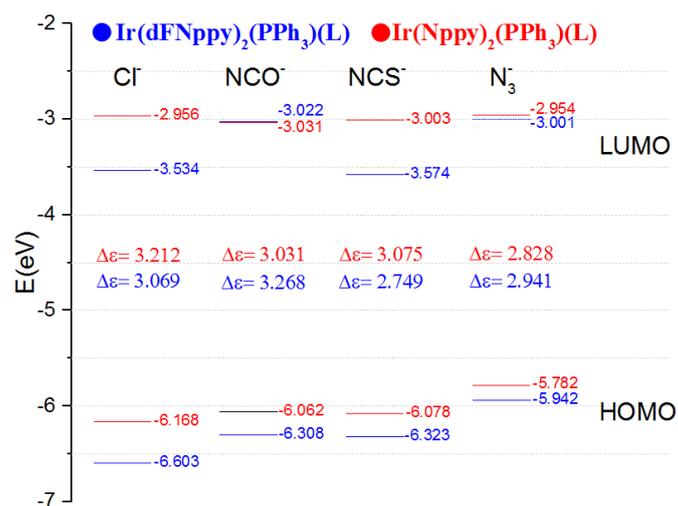


Figure 02 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des complexes 1-4 calculés avec PBE0

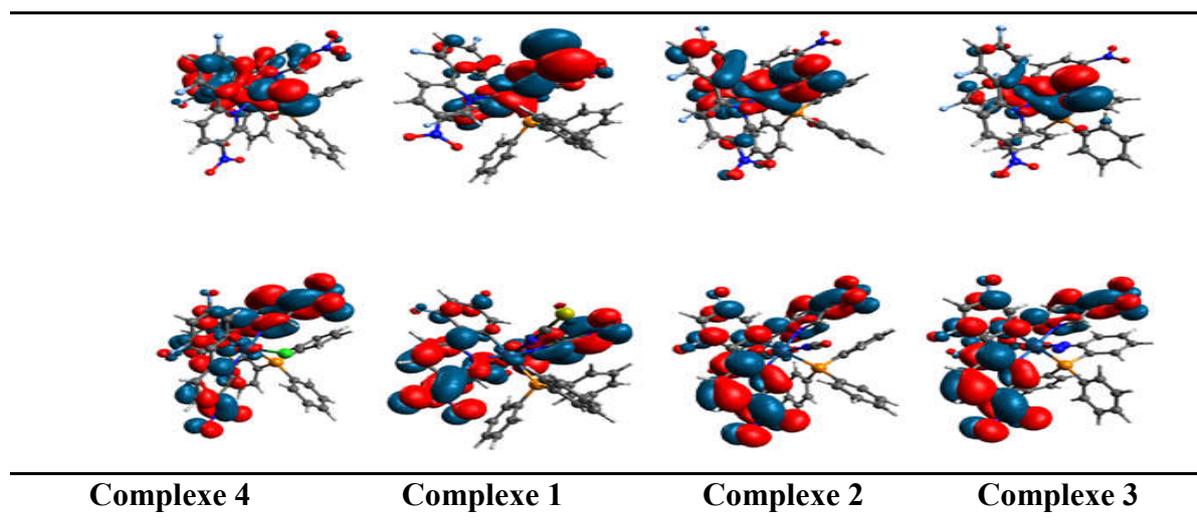


Figure 03 : Les Paires de SONO des complexes étudiés obtenus avec PBE0

III-4-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe [Ir(dFNppy)₂(PPh₃)(L)]

Sur les géométries optimisées, les états excités des quatre complexes ont été étudiés dans le CH₂Cl₂ par TD-DFT avec les fonctionnelles B3LYP et PBE0. Les longueurs d'onde (λ), les forces d'oscillateur et les caractères des absorptions principales sont donnés dans le tableau 4. Les spectres d'absorption simulés et expérimentaux de **1-4** complexes sont donnés dans la Figure 4. Les visualisations par paires NTO des absorptions principales sont illustrées dans les tableaux 5-8. Les spectres d'absorption simulés des complexes **1-4** reproduisent les principales caractéristiques des spectres expérimentaux. En effet, les spectres B3LYP et PBE0 montrent une bande faible dans le domaine visible et une bande intense dans la région UV comme celles observées expérimentalement (Figure 4). Comme PBE0 est plus précis; nous ne discuterons que les résultats obtenus avec PBE0. La bande faible calculée dans la région rouge des spectres complexes **1**, **2** et **3** correspond à la transition HOMO \rightarrow LUMO du caractère mixte MLCT / LLCT. Les analyses NTO montrent que le trou de cette absorption est composé d'orbitales dIr, π_L (prédominant) et π_{phy} (minoritaire) tandis que l'électron est délocalisé sur les orbitales π_{ppy}^* . Pour le complexe **4**, la transition se produit des orbitales dIr + π_{phy} + P_{Cl} (trou) aux orbitales π_{ppy}^* (électron). L'épaule observé dans la région violette-UV des spectres complexes étudiés peut être attribué à l'absorption S₀-S₂ correspondant au transfert de charge LLCT. La bande intense observée dans la région UV de tous les spectres simulés est attribuée aux absorptions S₀-S₃ et S₀-S₄ qui correspondent principalement au transfert de charge intra-ligand. Les analyses NTO montrent que ces absorptions se produisent (principalement) des orbitales de cycle aromatique de ppy (trou) aux orbitales ppy (électron) [6].

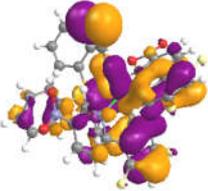
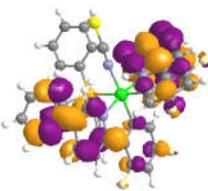
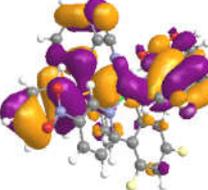
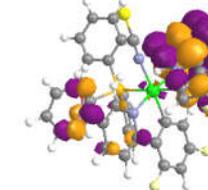
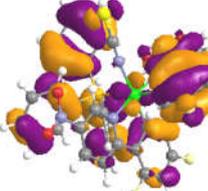
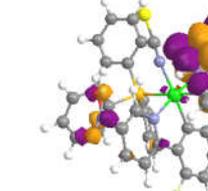
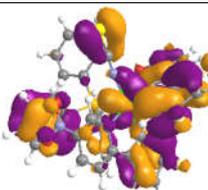
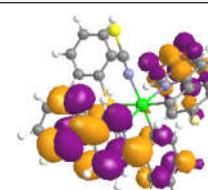
Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau (4) : Longueurs d'onde (λ), forces de l'oscillateur (f) et caractère des états excités singulet sélectionnés. Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}) .

State	λ (nm)	f	Transition	Character	λ_{exp} (nm)[7]
L=NCS⁻ (1)					
S ₁	447	0.07	H→L (84%)	MLCT/LLCT	441 (6.9)
S ₂	389	0.05	H-3→L (60%) H-3→L+1 (24%)	LLCT LLCT	387 (13.7)
S ₃	370	0.10	H-5→L (46%),	LLCT	342 (43.8)
L=NCO⁻ (2)					
S ₁	476	0.04	H→L+1 (98%)	MLCT/LLCT	458 (6.6)
S ₂	387	0.05	H-2→L (90%)	LLCT	398 (11.1)
S ₃	351	0.17	H-3→L+1 (45%) H-4→L+1 (25%) H→L+3 (23%)	LLCT/MLCT	342 (42.4)
S ₄	343	0.16	H-5→L (82%)	LLCT	
L=N₃⁻ (3)					
S ₁	541	0.04	H→L+1 (98%)	LLCT/MLCT	466 (5.1)
S ₂	391	0.05	H-2→L (88%)	LLCT	402 (9.5)
S ₃	352	0.23	H-5→L (61%) H-3→L (27%)	LLCT	343 (41.9)
S ₄	351	0.15	H-4→L+1 (73%)	LLCT	
L=Cl⁻ (4)					
S ₁	521	0.05	H→L (97%)	MLCT/LLCT	453 (5.4)
S ₂	388	0.06	H-3→L (73%)	LLCT	396 (9.4)
S ₃	358	0.16	H-6→L (55%) H-7→L (21%)	LLCT LLCT	338 (33.9)
S ₄	345	0.13	H-10→L+1 (22%) H-9→L+1 (23%)	LLCT LLCT	

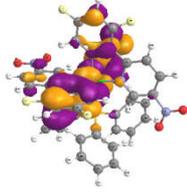
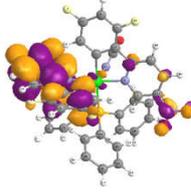
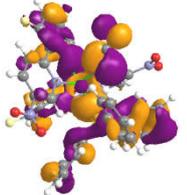
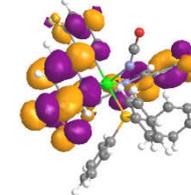
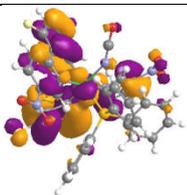
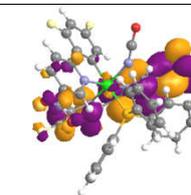
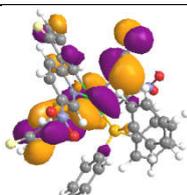
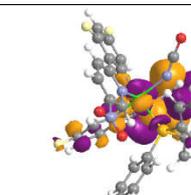
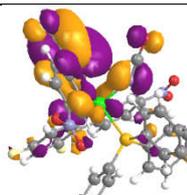
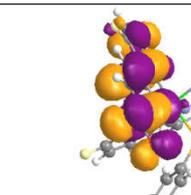
Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau (5) : Orbitales de transition naturelle d'états excités singulets sélectionnés du complexe **1** calculées avec PBE0.

	Coefficient	Trou	Electron
S1	0.97		
S2	0.85		
S3	0.86		
S15	0.75		

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau (6) : Orbitales de transition naturelle d'états excités singulets sélectionnés du complexe **2** calculées avec PBE0.

	Coefficient	Trou	Electron
S1	0.98		
S2	0.97		
S3	0.70		
	0.25		
S4	0.97		

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau (7) : Orbitales de transitions naturelles d'états excités singulets sélectionnés du complexe **3** calculées avec PBE0.

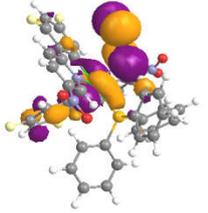
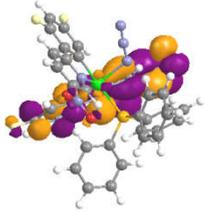
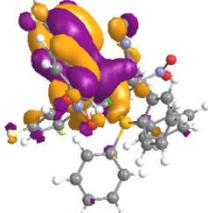
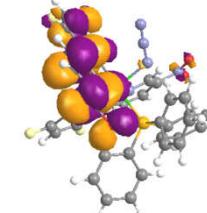
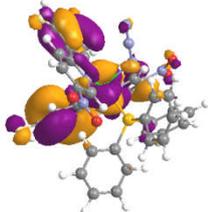
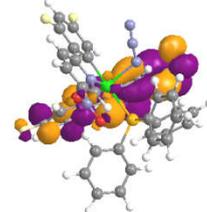
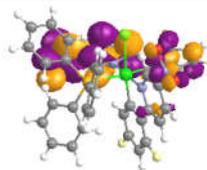
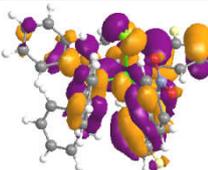
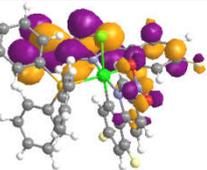
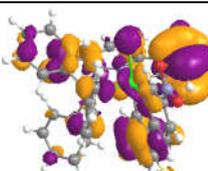
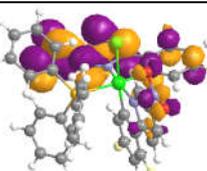
	Coefficient	Trou	Electron
S1	0.97		
S3	0.95		
S4	0.94		

Tableau (8) : Orbitales de transitions naturelles d'états excités singulets sélectionnés du complexe **4** calculées avec PBE0.

	Coefficient	Trou	Electron
S1	0.97		
S2	0.91		
S3	0.90		

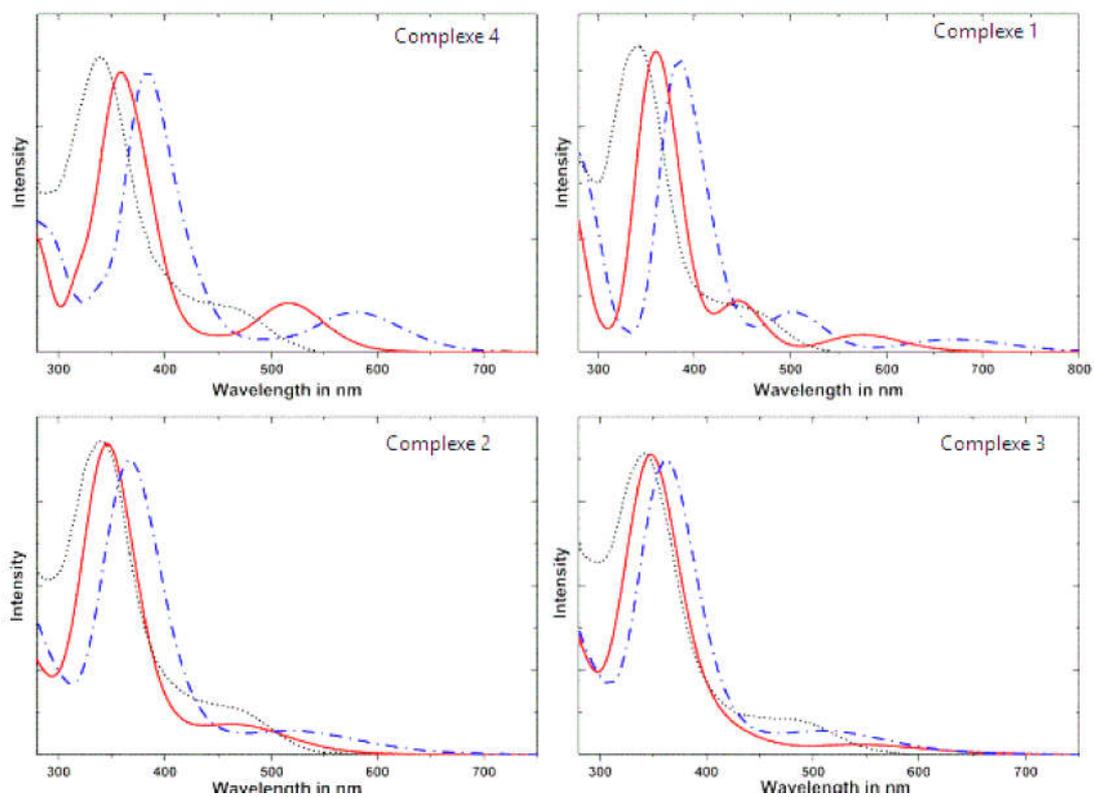
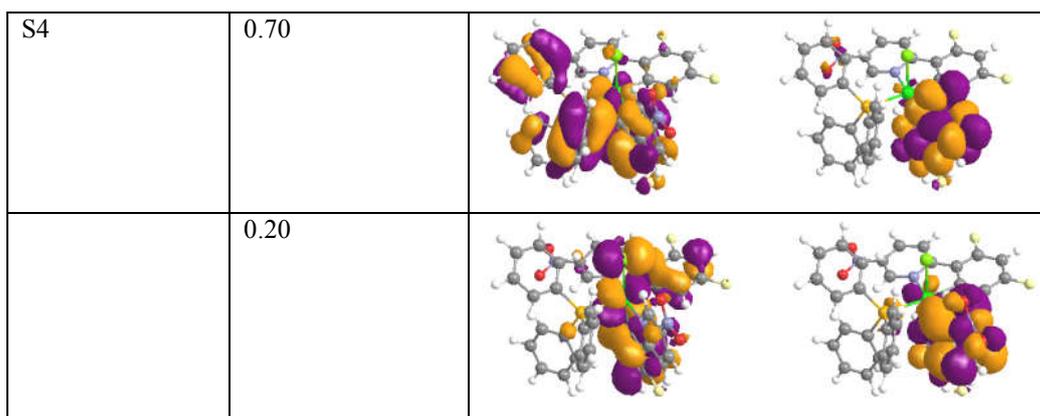


Figure (4): Spectres d'absorption simulés et expérimentaux des complexes 1-4. PBE0 (rouge, trait plein), B3LYP (bleu, trait pointillé), Exp (noir, trait pointillé).

III-4-4) Etude du premier état excité triplet et de la longueur d'onde de phosphorescence.

Les premiers états excités triplets T1 des complexes étudiés ont été optimisés par UPBE0, et se sont avérés être un minimum global (aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée). Le tableau 09 montre une comparaison entre certains paramètres géométriques de S0 et T1 de **1-4** complexe. Autour de l'iridium, Ir-P (en **1-4**), Ir-Cl (en **4**), Ir-NCO et Ir-NCS sont les longueurs de liaison les plus affectées. Les longueurs de liaison Ir-P augmentent de manière significative tandis que Ir-Cl et Ir-N (azote de ligand pseudo-halogénure) diminuent de manière significative en passant de S0 à T1. Pour les autres liaisons, les longueurs de liaison du groupe nitro et les longueurs de liaison C=C du pyridyle sont les plus affectées. Pour les quatre complexes, les orbitales naturelles occupées individuellement SONO de T1 ont été étudiées (Figure 03). Les paires SONO montrent que les états T1 de tous les complexes sont similaires. En effet, les paires trou / électron donnent une distribution de densité électronique similaire délocalisée dans le ligand et les orbitales métalliques. Les résultats géométriques et ceux des orbitales, concordent et montrent que les premiers états triples excités des quatre complexes ont un caractère mixte ³LLCT / ³MLCT. La longueur d'onde de phosphorescence λ_{\max} des complexes étudiés a été calculée en utilisant à la fois les procédures $\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$ et $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$. Les corrections de l'énergie vibratoire à point zéro (ZPVE) ont été prises en compte pour calculer la longueur d'onde 0-0. Les longueurs d'onde de phosphorescence calculées sont données dans le tableau (10) avec les valeurs expérimentales [6].

Comme indiqué dans le tableau (10), la méthode verticale surestime de manière significative la λ_{\max} observée des quatre complexes. En effet, la plus petite erreur est d'environ 124 nm (complexe **4**). Les deux méthodes adiabatiques sont plus précises que la verticale. $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ décale "légèrement" vers le rouge la λ_{\max} observé d'environ 09 nm (**4**), 28 nm (**1**), 17 nm (**2**) et 39 nm (**3**). Les corrections ZPVE diminuent le décalage vers le rouge obtenu avec $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ par rapport à λ_{\max} expérimentale, par exemple la λ_{\max} calculée du complexe **2** est exactement égale à la valeur expérimentale. Notant que le calcul et l'expérience donnent le même ordre des longueurs d'onde de phosphorescence λ_{\max} (**3**) > λ_{\max} (**2**) > λ_{\max} (**4**) > λ_{\max} (**1**).

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau 09 : Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S0 et T1 des complexes 1-4 calculées avec PBE0. Entre parenthèses la différence entre S0 et T1 (N_{nit}= -NO₂ ; C_{py}= C pyridyl ; C=C de cycle pyridyl)

Complexe 1				Complexe 2				Complexe 3				Complexe 4		
	S0	T1	T1-S0		S0	T1	T1-S0		S0	T1	T1-S0		S0	T1
Ir-N5	2.099	2.029	0.069	Ir-N5	2.116(0.30)	2.026	0.090	Ir-N5	2.166(0.30)	2.040	0.126	Ir-P	2.529	2.585
Ir-P	2.524	2.584	0.059	Ir-P	2.520(0.36)	2.593	0.072	Ir-P	2.550(0.35)	2.581	0.031	Ir-Cl	2.546	2.492
Ir-N1	2.061	2.073	0.012	Ir-N2	2.041(0.42)	2.057	0.016	Ir-C11	2.013(0.57)	2.034	0.020	Ir-C22	1.994	1.969
Ir-N2	2.044	2.048	0.004	Ir-C22	2.002(0.64)	2.008	0.006	Ir-N2	2.036(0.47)	2.056	0.020	Ir-N1	2.055	2.066
Ir-C22	2.002	1.998	0.004	Ir-N1	2.057(0.41)	2.054	0.002	Ir-C22	2.009(0.63)	2.020	0.010	Ir-N2	2.049	2.053
Ir-C11	2.019	2.022	0.002	Ir-C11	2.015(0.56)	2.018	0.002	Ir-N1	2.059(0.41)	2.058	0.000	Ir-C11	2.014	2.015
N _{Nit} -C _{py}	1.441	1.383	0.057	N _{Nit} -C _{py}	1.441	1.384	0.057	N _{Nit} -C _{py}	1.442	1.384	0.058	N _{Nit} -C _{py}	1.441	1.385
(N-O) _{Nit}	1.256	1.306	0.05	(N-O) _{Nit}	1.256	1.307	0.050	(N-O) _{Nit}	1.256	1.305	0.049	(N-O) _{Nit}	1.256	1.302
(N-O) _{Nit}	1.255	1.300	0.045	(N-O) _{Nit}	1.254	1.301	0.046	(N-O) _{Nit}	1.254	1.302	0.047	(N-O) _{Nit}	1.255	1.297
(C-S) _L	1.678	1.655	0.023	C=C	1.393	1.415	0.022	C=C	1.392	1.415	0.022	C=C	1.387	1.409
C=C	1.393	1.413	0.019	(C-O) _L	1.223	1.208	0.015	C=C	1.386	1.401	0.014	C=C	1.393	1.412
C=C	1.386	1.405	0.018	C=C	1.386	1.401	0.015	(N-N) _L	1.172	1.163	0.009	C=C	1.429	1.445
N _{Nit} -C _{py}	1.342	1.332	0.009	(N-C) _L	1.199	1.207	0.008	N _{Nit} -C _{py}	1.383	1.391	0.008	N _{Nit} -C _{py}	1.342	1.329

Tableau 10: Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales (λ) des complexes étudiés.

	Vertical	Adiabatic		Exp[7]
	$\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$	$\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$	0-0	
L=NCS⁻ (1)	705 (119)	614 (28)	597 (11)	586
L=NCO⁻ (2)	767 (142)	642 (17)	625 (00)	625
L=N₃⁻ (3)	798 (171)	666 (39)	632 (05)	627
L=Cl⁻ (4)	745 (124)	630 (09)	616 (05)	621

III-4-5) Propriétés optiques linéaires et non linéaires

Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, polarisabilité d'anisotropie $\Delta\alpha$, deuxième génération d'harmoniques induite par le champ électrique (EFISHG) $\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega)$, la première hyperpolarisabilité de la diffusion hyper-Rayleigh (HRS) $\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega)$ et le rapport de dépolarisation DR sont rapportés et interprétés pour ces quatre complexes (1-4) à l'état fondamental et au premier état triplet excité. Les quantités de $\beta_{//}$ et β_{HRS} peuvent être déduites des mesures EFISHG. $\beta_{\text{HRS}}(-2\omega; \omega, \omega)$ est ici lié à l'intensité HRS pour la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière diffusée polarisée faite perpendiculairement au plan de la propagation. En utilisant la méthode HRS, nous pouvons obtenir plusieurs tenseurs indépendants sur l'hyperpolarisation, ce qui n'est pas possible par EFISHG en utilisant la méthode HRS. Pour un signal incident non polarisé, puisque les deux polarisations ont une probabilité égale, nous pouvons écrire la moyenne d'orientation comme:

$$\langle\beta_{\text{HRS}}^2\rangle = \langle\beta_{\text{ZZZ}}^2\rangle + \langle\beta_{\text{ZXX}}^2\rangle \quad (1)$$

Ces deux invariants HRS sont obtenus sans supposer les conditions de Kleinman.

$$\begin{aligned} \langle\beta_{\text{ZZZ}}^2\rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} \\ & + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} \\ & + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\epsilon\epsilon\eta} \\ & + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle\beta_{\text{ZXX}}^2\rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 \\ & + \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta}^2 - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\zeta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\epsilon\epsilon} \\ & - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\epsilon\epsilon} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \epsilon}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\epsilon} \beta_{\eta\zeta\epsilon} \end{aligned} \quad (3)$$

Le rapport de dépolarisation associé DR correspond au rapport entre les composantes tensorielles moyennées d'orientation $\langle\beta_{\text{ZZZ}}^2\rangle$ et $\langle\beta_{\text{ZXX}}^2\rangle$ est défini comme:

$$DR = \frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{\langle\beta_{\text{ZZZ}}^2\rangle}{\langle\beta_{\text{ZXX}}^2\rangle} \quad (4)$$

Le DR donne des informations sur la géométrie de la partie de la molécule responsable de la réponse optique non linéaire. Les deux invariants HRS $\langle\beta_{\text{ZZZ}}^2\rangle$ et $\langle\beta_{\text{ZXX}}^2\rangle$ sont des moyennes

d'orientation du tenseur β dans le cadre moléculaire et calculées sans supposer les conditions de Kleinman. La deuxième génération harmonique induite par le champ électrique (EFISHG), $\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega)$ $(-2\omega; \omega, \omega)$, correspond à la projection de la partie vectorielle de β sur le vecteur moment dipolaire:

$$\beta_{//}(-2\omega; \omega, \omega) = \beta_{//} = \frac{1}{5} \sum_i \frac{\mu_i}{|\vec{\mu}|} \sum_j (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) = \frac{3}{5} \sum_i \frac{\mu_i \beta_i}{|\vec{\mu}|} \quad (5)$$

$|\vec{\mu}|$: La norme du moment dipolaire

μ_i : Les composantes des vecteurs μ .

β_i : Les composants des vecteurs β .

En utilisant les géométries d'état fondamental précédemment optimisées avec PBE0 qui donnent les géométries optimisées pour ces complexes pour μ , $\langle \alpha \rangle$, $|\alpha|$, $\beta_{//}$, β_{HRS} et DR. La fonctionnelle PBE0 surmonte également plusieurs problèmes rencontrés avec les fonctionnelles standards, montrant des énergies d'excitation précises aux états de valence et de Rydberg. Les complexes étudiés portent de forts moments dipolaires variant de 8,48 à 13,01 D à l'état fondamental et de 17,75 à 18,07 D au premier état excité triplet, ce qui montre l'effet des états excités aux valeurs du moment dipolaire. Pour tous les complexes (**1-4**) étudiés, les résultats du moment dipolaire ont montré que la contribution μ_z est majoritaire. La contribution montre clairement la direction du transfert de charge dans les complexes, conduisant à un moment dipolaire μ orienté de l'atome d'Iridium vers le phényle comme prévu le long de l'axe z. Leurs contributions sont de 91.60 % pour **4**, 94.95 % pour **1**, 89.50 % pour **2** et 85.86% pour **3**. Alors qu'au premier état excité du triplet, les deux contributions μ_x et μ_z sont importantes. Les résultats PBE0 obtenus ont montré que à l'état fondamental, la polarisation moyenne élevée $\langle \alpha \rangle$ est obtenue pour **1** qui est le complexe le plus volumineux, la plus petite est obtenue pour **4**, leurs valeurs sont 767,56 et 736,93 a.u. respectivement. L'anisotropie de polarisabilité élevée $\Delta\alpha$ est obtenue par **4**, la plus petite est obtenue pour **3**. En fait, la polarisabilité moyenne $\langle \alpha \rangle$ est principalement déterminée par les tailles des complexes, tandis que l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ présente des variations plus subtiles en fonction du complexe. Les résultats suivent l'ordre des polarisabilités:

$$\langle \alpha \rangle \quad \mathbf{4} < \mathbf{2} < \mathbf{3} < \mathbf{1}$$

$$\Delta\alpha \quad \mathbf{3} < \mathbf{1} < \mathbf{2} < \mathbf{4}$$

Aux états fondamentaux, la polarisabilité des complexes est l'une des propriétés les plus fréquemment calculées, en revanche, dans ses états excités, on sait peu de choses sur la polarisabilité, car les complexes dans ces états ont des durées de vie courtes. Excepté les molécules dans des états excités métastables qui ont des durées de vie suffisamment longues. Pour nos complexes **1-4**, à l'état excité du triplet, la valeur élevée $\langle\alpha\rangle$ et $\Delta\alpha$ est obtenue pour **1**, et la plus petite pour ces deux propriétés est obtenue pour le complexe **3**.

Des valeurs d'hyperpolarisabilité β_{HRS} élevées de HRS ont été obtenues pour l'état excité fondamental et triplet de ces complexes étudiés **1-4** en utilisant la fonctionnelle PBE0 (tableau (11) et Figure (6)), leurs valeurs varient de 4832,49 à 5115,47 a.u. à l'état fondamental, pour 52937,27 à 87145,38 a.u. à l'état triplet. Les β_{HRS} et $\beta_{//}$ ont été considérablement améliorés lorsque les complexes sont passés à son état excité. Les valeurs $\beta_{//}$ et β_{HRS} les plus élevées sont atteintes dans le cas des complexes **1** puis **3** avec les ligands auxiliaires isothiocyanate $[\text{NCS}]^-$ et azide $[\text{N}_3]^-$ respectivement. J. F. Guillemoles et al [8] ont également montré l'efficacité du ligand ionique $[\text{NCS}]^-$ à l'amélioration de la β_{HRS} au S_0 et des états excités des complexes Ru et Os en utilisant la fonctionnelle hybride PBE0. Les complexes **2-3** et **4** sont caractérisés par une valeur négative de EFISH $\beta_{//}$ (tableau (11) et Figure (5)) qui est en accord avec une valeur négative $\Delta\mu_{eg}$ (la différence entre les moments dipolaires excités et l'état fondamental) lors de l'excitation [9]. Une valeur négative d'EFISH $\beta_{//}$ a été obtenue par M. Fontani et al dans leur récente étude (expérimentale et théorique) sur l'EFISH $\beta_{//}$ de cyclométalé 5- π donneur délocalisé -1,3-di (2-pyridyl) benzène platine (II). Parmi tous les complexes, et au T1, les complexes **4** et **2** avec les ligands chlorure $[\text{Cl}]^-$ et cyanate $[\text{NCO}]^-$, respectivement, présentent le plus petit β_{HRS} , ce qui confirme l'effet crucial des ligands auxiliaires sur HRS l'hyperpolarisabilité β_{HRS} . La polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ et β_{HRS} du complexe **2** est indiquée comme étant proche de celle de **3**. La valeur élevée calculée de β_{HRS} montre le bon potentiel de ces complexes cyclométalés avec différents ligands et en particulier avec l'isothiocyanate $[\text{NCS}]^-$ et l'azide $[\text{N}_3]^-$ ligands auxiliaires dans la conception des composés NLO.

Les rapports DR de dépolarisation sont similaires dans le cas de l'état fondamental et varient de 2,41 à 2,67. Au T1, leurs valeurs vont jusqu'à 6,32. Des études théoriques récentes des propriétés NLO des complexes d'iridium cyclométallés ont montré que ces complexes pourraient fournir des opportunités pour de nouveaux matériaux NLO de second ordre. Il existe une relation inverse entre les lacunes des orbitales HOMO – LUMO ($\Delta\epsilon$) et les premières hyperpolarisabilités β_{HRS} obtenues avec la fonctionnelle PBE0 Figure (6). Dans nos

Chapitre III : Résultats Et Discussion

complexes d'iridium, les valeurs du $\Delta\varepsilon$ reveal que le transfert de charge (CT) a lieu entre les ligands cyclométallés vers to $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NCS}]^-$, $[\text{NCO}]^-$ et $[\text{N}_3]^-$ ancillary ligands. Des valeurs d'hyperpolarisabilité β_{HRS} élevées ont été obtenues pour des valeurs $\Delta\varepsilon$ faibles. Plusieurs études théoriques récentes montrent le même constat. D. Hadji et al ont montré que dans le complexe d'iridium (III) hétéroleptique bis-cyclométallé contenant la 2-phénylpyridine et le ligand picolinate, des valeurs élevées de β_{HRS} ont été obtenues pour les faibles lacunes HOMO-LUMO. M. Fontani et al ont montré, dans leurs complexes cyclométallés 5- π donneurs délocalisés -1,3-di (2-pyridyl) benzène platine (II), que EFISH l'hyperpolarisabilité $\beta_{//}$ ne fonctionne pas et augmente systématiquement avec une diminution des $\Delta\varepsilon$. Des constatations similaires ont été obtenues dans ce travail [6].

Chapitre III : Résultats Et Discussion

Tableau (11) : Moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$, anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$, EFISHG première hyperpolarisabilité $\beta_{//}$, HRS première hyperpolarisation β_{HRS} et les rapports de dépolarisation DR pour les complexes 1-4 à l'état fondamental et à l'état triplet excité. Tous les résultats sont donnés en a.u. et ont été obtenus en utilisant la géométrie de l'état fondamental optimisée au niveau PBE0.

S_0						
	μ	$\langle\alpha\rangle$	$ \alpha $	$\beta_{//}$	β_{HRS}	DR
1	13.10	767.56	235.63	192,12	5115,47	2.41
2	10.21	746.70	249.67	-755,97	4867,28	2.49
3	9.86	752.90	218.18	-707,74	4879,07	2.67
4	8.48	736.93	264.99	-1174,37	4832,49	2.48
T_1						
1	18.07	1113.46	766.68	111612.56	87145.38	6.32
2	17.65	891.38	250.38	85605.22	70487.52	5.41
3	17.70	852.25	205.89	87152.89	70684.92	5.15
4	18.02	920.84	422.17	70323.62	52937.27	5.33

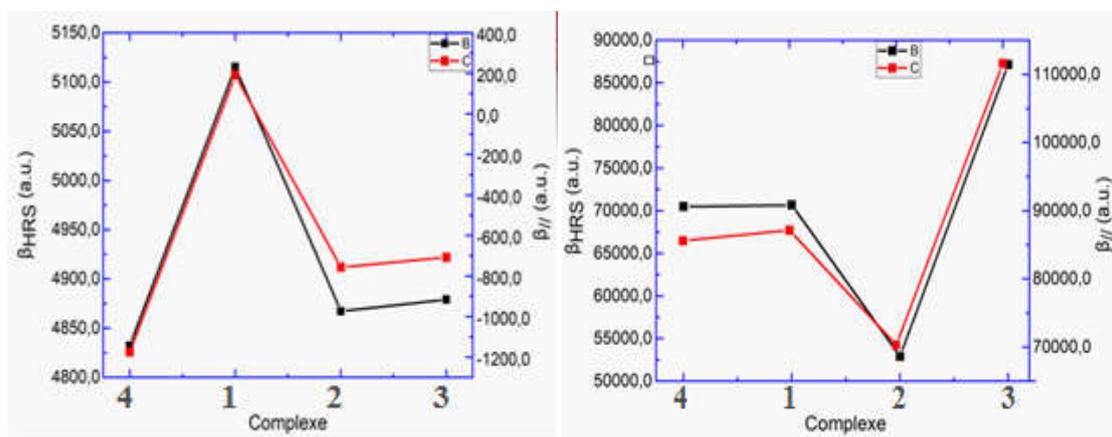
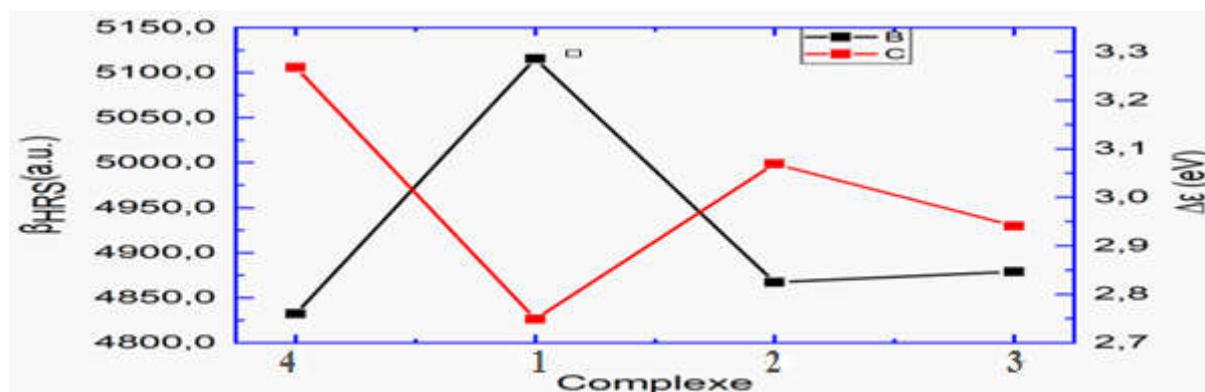


Figure 5: $\beta_{//}$ et β_{HRS} des complexes (1-4) pour l'état fondamental (gauche) et pour l'état triplet (droite) déterminés à PBE0.



Figure(6). La première hyperpolarisation de la diffusion hyper-Rayleigh (HRS) β_{HRS} en a.u et le $\Delta\epsilon$ en eV pour les complexes 1-4

III-5) Le couplage spin-orbite

L'effet du couplage spin-orbite sur le spectre d'absorption UV-vis a été étudié dans le cas des complexes dNF. Le coût du calcul ainsi que l'indisponibilité des programmes gratuits incluant le SOC nous ont empêchés de mener une étude approfondie sur tous les complexes étudiés. Dans la dernière version du programme ORCA est désormais possible de faire des calculs de couplage spin-orbite, cependant la méthode utilisée a été largement critiquée. Nous avons étudié l'éclatement des états triplets sur le spectre d'absorption électronique des quatre complexes de dNF. La Figure (1) montre la superposition des spectres d'absorption sans couplage spin-orbite (spin-free) et avec couplage spin-orbite. On remarque l'apparition de nouveaux états spin-orbite avec des forces d'oscillateur significatives. L'allure du spectre ne change pas considérablement. Une étude approfondie est nécessaire afin d'étudier l'éclatement des états triplets et la composition des états spin-orbite, en particulier le mélange entre les états singulets et les états triplets.

Conclusion générale

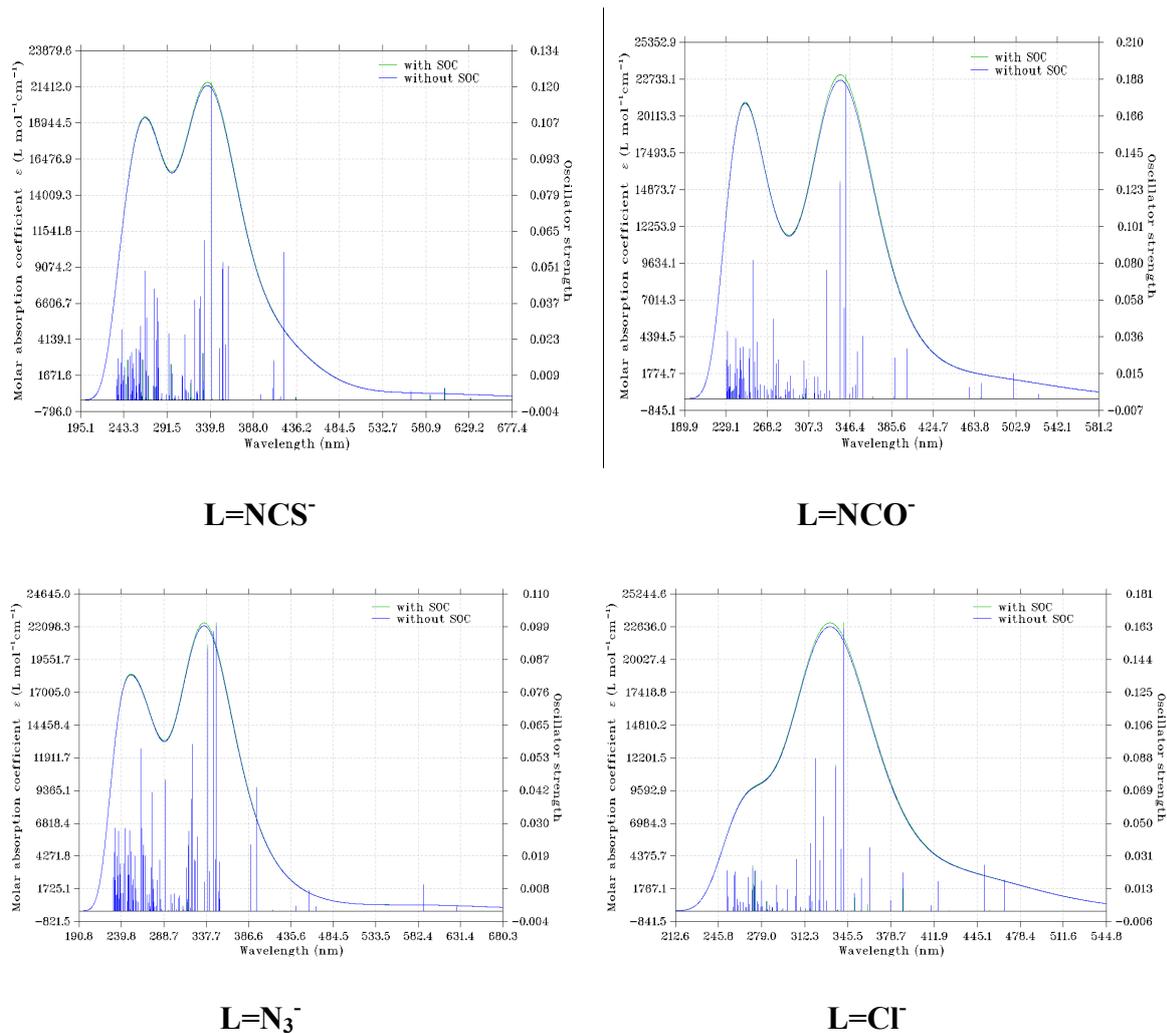


Figure (1) : Les spectres d'absorption électronique sans couplage spin-orbite (spin-free) et avec couplage spin-orbite du complexe [Ir(dFNppy)₂(PPh₃)(L)] (spectre bleu sans couplage et le spectre vert avec couplage spin-orbit)

Conclusion générale

Dans ce travail, les structures géométriques les propriétés optiques linéaires et non linéaires, les spectres d'absorption électroniques des complexes [Ir(ppy)₂(PPh₃)L], [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L], [Ir(5-NO₂-ppy)₂(PPh₃)(L)], [Ir(dFNppy)₂(PPh₃)(L)] ont été étudiés par les méthodes DFT et TD-DFT. Les paramètres structuraux calculés des complexes étudiés sont en accord raisonnable avec les données expérimentales. La substitution par des ligands auxiliaires L augmente le gap énergétique ($\Delta\epsilon$) à cause de changement de la structure électronique des orbitales moléculaires, L'effet du ligand halogène (atome de fluor) dans le complexe affecte l'écart énergétique, de sorte que l'écart énergétique en l'absence de fluor est plus petit que l'écart énergétique en présence de fluor et aussi la présence de dinitro dans le

Conclusion générale

complexe à affecté de manière significative le gap énergétique qui se reflétera sur les transition électronique en augmentant le nombre de transitions électroniques.

Les HOMO des complexes étudiés correspondent aux orbitales d de l'iridium, l'orbitale π délocalisée sur les ligands ppy, l'orbitale π délocalisée sur les ligands L et à l'orbitale p de l'atome Cl. Les LUMO sont délocalisés principalement sur Ligands ppy- NO₂.

Les spectres d'absorption simulés des complexes étudiés reproduisent les principales caractéristiques des spectres expérimentaux. Ils commencent à absorber selon l'ordre des gaps énergétiques. Les bandes intenses de tous les spectres simulés correspondent principalement au transfert de charge métal-ligand, intra-ligand, ligand-ligand de caractère MLCT, ILCT et LLCT. Les complexes [Ir(4,6-dFppy)₂(PPh₃)L] ont des spectres d'absorption très similaires, ce qui suggère que le ligand pseudo-halogène auxiliaire ne fait qu'une petite contribution à la processus d'absorption dans ce système. Les paires SONO montrent que les états T₁ des quatre complexes ont un caractère mixte ³LLCT / ³MLCT. Les longueurs d'onde de phosphorescence calculées avec des méthodes adiabatiques sont plus précises que les verticales. Le calcul et l'expérience donnent le même ordre des longueurs d'onde de phosphorescence des quatre complexes. L'éclatement des états triplets a engendré des nouveaux états triplets sans modifier dramatiquement l'allure des spectres. Les résultats du moment dipolaire montrent que l'effet des états excités est crucial sur les valeurs du moment dipolaire. Les résultats optiques linéaires montrent que la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ est déterminée par les tailles du complexe, tandis que l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ présente des variations subtiles comme un Pour l'état fondamental et le premier état excité du triplet des complexes étudiés 1-4, des valeurs d'hyperpolarisabilité β_{HRS} élevées ont été obtenues avec PBE0. Une corrélation inverse entre les lacunes HOMO – LUMO et β_{HRS} a été obtenue. Les valeurs les plus élevées de β_{HRS} de nos complexes cyclométallés avec des ligands auxiliaires isothiocyanate [NCS]⁻ et azide [N₃]⁻ montrent l'aptitude de ces composés dans la conception de matériaux NLO.

Reference:

- [1] Xuan Shen *, Hao Yang, Xiu-Hua Hu, Yan Xu, Feng-Ling Wang, Su Chen, Dun-Ru Zhu “Synthesis, crystal structure and photophysical properties of a series of new neutral iridium(III) complexes with 2-phenylpyridine” *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 785–788
- [2] Xuan Shen *, Xiu-Hua Hu, Feng-Ling Wang, Feng Sun, Yu-Qi Yang, Yan Xu, Su Chen, Dun-Ru Zhu * “Electron-withdrawing groups and strong-field ligands containing iridium(III) complexes and their efficient blue light-emitting” *Inorganic Chemistry Communications* 13 (2010) 1096–1099
- [3] Rui Zhao ^a, Feng-Ling Wang ^b, Gao Liu ^a, Xuan Shen ^a, Xin Wang ^a, Ting Yang ^a, Zhao Qiu ^a, Ying-Jie Zhang ^a, Su Jing ^a, Yan Xu ^a, Dun-Ru Zhu ^a, “Syntheses, structures and properties of cyclometalated iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl and different strong-field ancillary ligands” *Inorganica Chimica Acta* 409 (2014) 372–378
- [4] H. Brahim, B. Haddad, M. Boukabene, S. Brahim, B. Ariche, Theoretical study of geometric structures and electronic absorption spectra of Iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl with different ancillary ligands, *Computational & Theoretical Chemistry* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.016>
- [5] Zhu-Qing Chen, Xuan Shen *, Jia-Xin Xu, Hao Zou, Xin Wang, Yan Xu, Dun-Ru Zhu*, “Iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl: Syntheses, structures and photoluminescence properties” *Inorganic Chemistry Communications* 61 (2015) 152–156
- [6] Mohamed Boukabene¹ · Houari Brahim² · Djebar Hadji² · Abdelkrim Guendouzi², “Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV–Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl, *Theoretical Chemistry Accounts* (2020) 139:47 <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2560-9>
- [7] Chen Z-Q, Shen X, Xu J-X, Zou H, Wang X, Xu Y, Zhu D-R (2015) Iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl: syntheses, structures and photoluminescence properties. *Inorg Chem Commun* 61:152–156. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.09.013>

[8] Guillemoles J-F, Barone V, Joubert L, Adamo C (2002) A theoretical investigation of the ground and excited states of selected Ru and Os polypyridyl molecular dyes. *J Phys Chem A* 106:11354–11360. <https://doi.org/10.1021/jp021517v>

[9] Kanis DR, Lacroix PG, Ratner MA, Marks TJ (1994) Electronic structure and quadratic hyperpolarizabilities in organotransitionmetal chromophores having weakly coupled pi-Networks. Unusual mechanisms for second-order response. *J Am Chem Soc* 116:10089–10102. <https://doi.org/10.1021/ja00101a030>