



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux  
Réf. :

---

Présenté et soutenu par :  
**Amina DAMMENE DEBBIH**

Le : mercredi 26 Juin 2019

Etude de la structure électronique et des propriétés  
spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition

---

## Jury :

Mr. <i>BOUMEDJANE Youcef</i>	<i>M.C. Université Med Khider- Biskra</i> « A »	<i>Président</i>
Mlle. <i>NEBBACHE Nadia</i>	<i>M.C. Université Med Khider- Biskra</i> « A »	<i>Rapporteur</i>
Mr. <i>KENOUCHE Samir</i>	<i>M.C. Université Med Khider- Biskra</i> « B »	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2018-2019

# Remerciements

*Je tiens à remercier en premier lieu mon encadreur Mlle NEBBACHE Nadia, maître de conférences à l'université de Biskra, de m'avoir guidé Durant la réalisation de ce mémoire. Je la remercie pour ses conseils. Je la remercie pour sa grande patience et son humanité, et pour son aide précieuse. Je lui exprime mon entière reconnaissance et mon profond respect.*

*Mes remerciements vont également à Mr BOUMEDJANE Youcef, maître de conférences à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de fin d'études.*

*Je tiens également à adresser mes respectueux remerciements à Mr KENOUCHE Samir, maître de conférences à l'université de Biskra pour avoir bien voulu être l'examineur de mes travaux.*

*Un grand merci à Imane Seghir pour son aide précieuse et sa disponibilité et pour ses conseils et encouragements.*

*Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.*

*Je remercie également tous mes collègues et mes amies en particulier Nour El Houda, Selma, Nesrine, kenza et Amira.*

*Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail.*

***Amina Dammene Debbih***

# Table des matières

## Table de Matière

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1

### Chapitre I : Introduction aux méthodes quantiques.

I. Introduction.....	2
II.1. Les fondements de la mécanique quantique .....	3
II.1.1.L'équation de Schrödinger .....	3
II.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer .....	4
II.2. Fonction d'onde et orbitales moléculaires.....	4
II.3. L' Approximation Hartree-Fock.....	6
II.4. Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF .....	8
II.5. La méthode post Hatree .....	9
II.6. Méthode de Hückel simple et Hückel étendue .....	9
II.7. Fonctions de base .....	10
III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
III.1.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	11
III.1.2. La Densité Electronique .....	11
III.1.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : <i>preuve d'existence</i> .....	12
III.1.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : <i>application du principe variationnel à la DFT</i> .....	13
III.2.L'approche Kohn-Sham .....	13
III.2.1.Principe .....	13
III.3. Equations de Kohn-Sham (KS) .....	14
III .4.Approximation de la densité locale (LDA) .....	15
III .5.Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	16
III.6. Les fonctionnels hybrides .....	17
III.7. Les applications de la DFT en chimie .....	22
III.8. Succès et limites de la DFT .....	22

Références.....	23
-----------------	----

## **Chapitre II : Notions générales sur les complexes et la spectroscopie**

I. Introduction.....	26
II. Généralités sur les complexes .....	26
II.1. Les complexes de coordination.....	26
II.2. Structure d'un complexe .....	27
II.3. Classification des complexes .....	27
II.4. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe .....	28
II.5. Aptitude des métaux à former des complexes .....	28
II.6. Aptitude des coordinats à former des complexes .....	28
II.7. Principales propriétés des complexes .....	29
II.8. Différents types de ligands .....	29
III. Notions générales sur la spectroscopie .....	30
III.1. Les régions du spectre électromagnétiques utilisées en chimie moléculaire .....	30
III.2. Niveaux d'énergie d'une molécule .....	31
III.3. Différents types de transitions électroniques .....	31
III.4. Facteurs influençant la nature des transitions.....	32
Référence .....	34

## **Chapitre III : Analyse DFT de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes.**

I. Introduction .....	36
II.1. Etude de l'effet des bases et des fonctionnelles sur les calculs DFT .....	37
II.2. Principaux résultats des optimisations des complexes .....	40
II.2.1. Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 1 .....	40
II.2.2. Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 2 .....	44
III. Effet de la substitution des ligands et du solvant sur les propriétés des complexes.....	46
III.2. Effet de la nature du solvant .....	49
Référence .....	60

Conclusion générale

Annexe 1

## Annexe 2

# Liste des figures

## Liste de figures

Figure II.1: Deux exemples d'arrangements octaédriques.....	26
Figure II.2 : Exemple de Complexe Monométallique, Bimétallique et Trimétallique.....	27
Figure II.4: Exemple de ligand monodentes : Ammoniac.....	29
Figure II.5:Exemple de ligand bidente : Ethylenediamine. ....	29
Figure II.6:Exemple de ligand tridente : la Ter-pyridine .....	29
Figure II.7: exemple de ligand tétradente.....	30
Figure II.8:Exemple de ligand multidentes .....	30
Figure III.1 : Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire. ....	30
Figure III.2 : Domaines spectroscopiques et transitions possibles dans une molécule.....	31
Figure III.3 : Différents types de transitions électroniques .....	32
Figure III.4: Effet sur le coefficient d'absorption .....	33
Figure II.1: [Ru (k <sup>2</sup> -N, O-L-Bu <sup>n</sup> ) (NO) Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> .....	39
Figure II.2: [Ru (k <sup>2</sup> -N, O-L-CH <sub>2</sub> ph) (NO) Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> .....	39
Figure II.3:[Ru (k <sup>2</sup> -N,O-L-ph -4 -Cl)(NO)Cl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> .....	39
Figure II.4:[Ru (salen-phn)(NO)Cl] .....	39
Figure II.5 : Variation de l'énergie en fonction de différentes fonctionnelles.....	42
Figure II.6 : Variation du temps calcul en fonction de différentes fonctionnelles.....	43
Figure III.1: Arrangements structuraux des complexes 1, 2, 3 et 4 .....	47
Figure III.2 : Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (1) en vide. ....	52
Figure III.3 : le spectre UV visible calculé du complexe (1) .....	52
Figure III.4 : Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (2) en vide .....	55
Figure III.5 : le spectre UV visible calculé du complexe du complexe (2)en vide.....	56
Figure III.6: Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (2) en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	58

Figure III.7 : Spectres du complexe (2) calculés en solution ..... 59

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1</b> : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.....	19
<b>Tableau I. 2</b> : Echanges GGA et leurs significations .....	20
<b>Tableau I. 3</b> : Corrélations GGA et leurs significations.....	20
<b>Tableau I. 4</b> : Fonctionnelles échanges –corrélations des GGA.....	21
<b>Tableau I.5</b> : Fonctionnelles hybrides .....	21
<b>Tableau II. 1</b> : Données cristallographiques et détails expérimentaux .....	38
<b>Tableau II.1.a</b> : Optimisation du complexe (1) avec la base LanL2DZ .....	40
<b>Tableau II.1.b</b> : Optimisation du complexe (1) avec la base LanL2MB .....	41
<b>Tableau II.1.c</b> : Optimisation du complexe (1) avec la base SDD .....	41
<b>Tableau II.2</b> : Paramètres expérimentaux et calculés avec la LanL2DZ du complexe (1) ...	43
<b>Tableau II.3</b> : Paramètres expérimentaux et calculés avec la LanL2 MB du complexe (1) ..	44
<b>Tableau II.4</b> : Paramètres expérimentaux et calculés avec la SDD du complexe (1) .....	44
<b>Tableau II.5.a</b> : Optimisation du complexe (2) avec la base LanL2DZ. ....	44
<b>Tableau II.5.b</b> : Optimisation du complexe (2) avec la base LanL2MB. ....	45
<b>Tableau II.5.c</b> : Optimisation du complexe (2) avec la base SDD. ....	45
<b>Tableau III.1</b> : Paramètres énergétiques et structuraux des complexes 1, 2,3 et 4. ....	49
<b>Tableau III.2</b> : Principales transitions calculées pour le complexe (1) en vide. ....	49
<b>Tableau III.3</b> : Principales transitions calculées pour le complexe (2) en vide. ....	53
<b>Tableau III.4</b> : Principales transitions calculées pour le complexe (2) en dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	56

# Introduction générale

## *Introduction générale*

---

L'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux scientifiques longtemps avant le 20<sup>e</sup> siècle. De nos jours, la chimie inorganique évolue à nouveau de façon spectaculaire avec l'émergence de la chimie de coordination.

En effet, les complexes de coordination trouvent de nombreuses applications dans différents domaines notamment dans la catalyse, la spectroscopie, la médecine, la biologie et l'industrie pharmaceutique.

Les avancées méthodologiques de la physico-chimie théorique alliées à l'augmentation des ressources informatiques et des méthodes de calculs permettent aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de l'atome, des molécules et des complexes, l'évaluation de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques, la simulation de systèmes périodiques et des nanoparticules, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Une des méthodes d'actualité les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux.

Dans ce mémoire on présente une étude théorique basée sur la DFT des propriétés électroniques et spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition dont le ruthénium et le nickel. Le manuscrit est scindé en trois chapitres dont le premier est consacré aux méthodes de calcul de la chimie quantique et plus précisément la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le deuxième chapitre constitue une introduction à la chimie des complexes et à la spectroscopie. Dans le troisième chapitre, on rapporte les principaux résultats des calculs DFT entrepris pour l'optimisation de la géométrie ; l'analyse de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes avec différentes bases et fonctionnelles dans le vide et en solution.

## **Chapitre I :**

### **Introduction aux méthodes quantiques.**

## I. Introduction :

Au début du Xxi ème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules.

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

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

## II.1. Les fondements de la mécanique quantique :

### II.1.1. L'équation de Schrödinger :

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde. L'équation de Schrödinger [1] est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

Ou

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (\text{I.2})$$

$\Psi(\vec{r}, t)$  est la fonction d'onde de la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ ,  $m$  sa masse.

$\hat{H}$  Est l'opérateur Hamiltonien.

$V$  Est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ .

$i$  Est l'unité imaginaire

$\hbar$  Est la constante de Planck réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

$\nabla^2$  Est l'opérateur Laplacien,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule,  $\Psi$  sera fonction de leurs positions ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ ) et du temps  $t$ . Si ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. Il sera alors possible d'écrire la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (\text{I.3})$$

En remplaçant cette écriture dans l'équation (I.1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{I.4})$$

Où E est un scalaire, appelé *valeur propre* [2] de  $\hat{H}$ . La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

### II.1.2. L'Approximation Born-Oppenheimer :

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [3]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes.

L'équation de Schrödinger à n électrons de positions  $\vec{r}$  et à N noyaux de positions  $\vec{R}$  peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. L'expression de l'Hamiltonien électronique en unités atomiques sera alors la suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

$$\hat{H} = \hat{T}(\vec{r}) - \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.6})$$

Le premier terme correspond à l'opérateur énergie cinétique des électrons  $\hat{T}(\vec{r})$  le deuxième à l'opérateur énergie (potentielle) d'interaction électron-noyau  $\hat{V}_{e-n}$  et enfin le Troisième à l'opérateur répulsion électronique  $\hat{V}_{e-e}$ .

L'approximation B-O consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}(\vec{r})$ . Ainsi les coordonnées des noyaux deviennent des paramètres de l'équation de Schrödinger. Le terme d'interaction des noyaux  $\hat{V}_{NN}$  devient constant. Nous pouvons alors séparer l'hamiltonien en deux termes, l'hamiltonien électronique et un terme d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$H = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Avec} \quad \hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{I.7})$$

### II.2. Fonction d'onde et orbitales moléculaires :

La fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux est utile pour la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître. En elle-même, elle n'a

aucune signification physique. Par contre, son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique. Ainsi :

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{I.8})$$

$$\int \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = 1 \quad (\text{I.9})$$

Une fonction d'onde qui satisfait cette équation est dite normalisée. Nous avons défini précédemment la fonction d'onde comme n'étant dépendante que des coordonnées spatiales  $\vec{r}$ .

En fait, elle comprend également une coordonnée de spin. Cette grandeur quantique est associée au mouvement de rotation inhérent à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin  $\hat{s}$  n'accepte que deux valeurs propres :  $+1/2$  et  $-1/2$ . Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous allons donc introduire la coordonnée  $x$  qui comprendra à la fois des coordonnées spatiales  $\vec{r}$  et le spin.

La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n) \quad (\text{I.10})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n)|^2 \quad (\text{I.11})$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli [4]. Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) \quad (\text{I.12})$$

Cette égalité n'est possible que si  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_i, \dots, x_n) = 0$ . L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du déterminant de John Clark Slater [5]. Celui-ci utilise l'approximation orbitélaire dont le principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de ce que l'on appelle "orbitale moléculaire" :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Les orbitales  $\psi_i$  sont en fait des fonctions d'ondes mono-électroniques (appelées spin-orbitales) qui décrivent les états stationnaires des électrons. Dans un atome, on parle d'orbitales atomiques.

Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé.

### II.3. L'Approximation Hartree-Fock :

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

L'idée Pour résoudre l'équation aux valeurs propres I.4, consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de  $n$  spin-orbitales  $\psi_i$ . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock  $\hat{f}(i)$ .

Chacun de ces opérateurs  $\hat{f}(i)$  représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

Pour arriver à cet opérateur, l'hamiltonien d'un système à  $n$  électrons est d'abord décomposé en deux contributions. L'une dépend de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux  $\mathbf{V}_{\text{ext}}$ . Ce terme sera lui-même écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques sur tous les électrons appelés *opérateurs de cœur* notés  $\hat{h}_i$ .

L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. Cette dernière constitue une difficulté pour tous les moyens de résoudre l'équation de Schrödinger.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{z_k}{|\vec{r}_i - R_k|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.14})$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \text{interaction e-e}$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (\text{I.15})$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{j}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (\text{I.16})$$

Et  $\hat{K}_j$  sont des opérateurs particuliers.  $\hat{j}_j$  Est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des autres électrons. Lui est associée l'intégrale de Coulomb. Par exemple pour des intégrales à deux électrons, donc deux spin-orbitales occupées :

$$\hat{j}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (\text{I.17})$$

$\hat{K}_j$  Est l'opérateur d'échange. Sans signification physique, il est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Lui est associée l'intégrale d'échange :

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[ \int \frac{\psi_j^*(x_2)\psi_i(x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (\text{I.18})$$

En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique  $\psi_i$  on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (\text{I.19})$$

Pour avoir l'énergie électronique totale, il suffit de faire une sommation sur tous les électrons tout en moyennant sur toutes les combinaisons de spin-orbitales :

$$\sum_{i,j} \langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{I.20})$$

Lorsque  $i = j$ ,  $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$  (caractéristique d'une fonction normalisée).

L'entité  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales  $i$  et  $j$  qu'on notera  $s_{ij}$ .

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (\text{I.21})$$

En remplaçant (I.25) dans l'équation (I.24) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan [6] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i S_{i,j} \iff \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) = 0 \quad (\text{I.22})$$

L'équation (I.26) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][s] = 0 \quad (\text{I.23})$$

[F] est la matrice de Fock constituée des éléments  $F_{ij}$ .

[ $\varepsilon$ ] Est la matrice constituée par les énergies  $\varepsilon_i$ .

[s] Est la matrice de recouvrement orbitalaire dont les éléments sont  $S_{ij}$

L'énergie électronique totale pourra être obtenue en sommant toutes les énergies individuelles de chaque électron.

$$\langle \Psi | \hat{H}_{\text{HF}} | \Psi \rangle = E_{\text{HF}} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{I.24})$$

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock* [7-8]. Les premières formalités concernent les systèmes dits à couche « fermée » Ce formalisme contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin  $\alpha$ . Cette approche est plus chère que la première.

#### II.4. Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF :

L'approche Hartree-Fock c'est approximation n'est pas toujours vérifier vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

- a. La corrélation dynamique : dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un N-1 électron.
- b. La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveau quasi-

dégénérés, plusieurs déterminants peuvent en effet présenter des énergies comparables.

## II.5. La méthode post Hartree :

Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés chimiques. La méthode Hartree-Fock, qui est méthode de champ moyen on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Toutes les méthodes ab initio (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique) prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock [9].

L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonction suffisamment importante permet de récupérer 99 % de l'énergie exacte. Néanmoins, les 1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique [10]. :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{I.25})$$

## II.6. Méthode de Hückel simple ET Hückel étendue:

La méthode de Hückel simple est essentiellement une méthode topologique dans le sens où elle permet d'exprimer rapidement la forme des OM d'un système.

Bien qu'elle fasse intervenir des approximations très grossières, elle permet d'effectuer des calculs simples afin d'obtenir des informations importantes sur la réactivité des molécules conjuguées. Cette méthode, aussi rustique soit-elle, permet de rationaliser un grand nombre de réactions et d'observations spectroscopiques en raisonnant exclusivement sur la forme des OM et sur les poids respectifs des OA qui les composent ainsi que sur leurs énergies correspondantes. La découverte de cette approche de Hückel a véritablement constitué une petite révolution dans le monde de la chimie et a véritablement servi de détonateur au développement de la chimie quantique.

La méthode de Hückel étendue qui a été développée à partir de 1962 par R. Hoffmann [11] fait appel à moins d'approximations et permet de traiter des cas assez complexes. Même si elle ne donne pas de résultats très satisfaisants concernant les énergies

des OM, comparativement aux méthodes ab-initio, elle est néanmoins très complète et a été paramétrée pour presque tous les éléments existants. Elle a trouvé de nombreuses applications en chimie organique ainsi qu'en chimie du solide ; Elle a aussi été adaptée pour l'étude des spectres photo électroniques de molécules contenant des métaux de transition. Elle est toujours très utilisée en chimie organométallique.

## II.7. Fonctions de base :

Il y a quatre types de fonctions de base – également nommées orbitales atomiques – communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- a. Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [12].
- b. Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [13].
- c. Les fonctions de base numérique Les ondes planes

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la

$$\text{forme: } \chi_{\zeta,n,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\rho} \quad (\text{I.26})$$

où N est un facteur de normalisation,  $\zeta$  est l'exposant orbitélaire, n,l,m sont les nombres quantiques et  $Y_{l,m}$  est une fonction harmonique sphérique usuelle..

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = P(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_P d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) ; \quad (\text{I.27})$$

Où  $g_p$  et  $P(r)$  sont définies par :

$$g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2} \quad (\text{I.28})$$

$$P(r) = c^x n_y^m z^l \quad (\text{I.29})$$

### III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

#### III.1.1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

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

#### III.1.2. La Densité Electronique :

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right. \quad (\text{I.30})$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $r$ . Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### III.1.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : *preuve d'existence*

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  d'un système électronique est, à un constant près, une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(r)^2$ . La densité électronique fixe également le nombre d'électrons  $N$  du système via la condition de normalisation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.31})$$

$V_{\text{ext}}$  et  $N$  déterminent à leur tour l'Hamiltonien  $\mathcal{H}$ , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (\text{I.32})$$

Où  $T$  et  $E_{ee}$  représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que  $E_{eN}$  correspond à l'interaction électron-noyau. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système ( $E_{eN}$ ), de ceux dits 'universels' ( $T$  et  $E_{ee}$ ) en cela que leur expression est indépendante de  $N$  (nombre d'électron),  $R$  est la distance électron-noyau et  $Z$  le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r}) V_{eN} d\vec{r} \quad (\text{I.33})$$

La fonctionnelle  $F_{HK}$ , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### III.1.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : application du principe variationnel à la DFT :

La fonctionnelle  $F_{KH}$  donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental  $\rho_0$ . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}$  :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (I.34)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si  $\tilde{\rho}$  satisfait aux conditions aux limites et est  $v$ -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la  $v$ -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique ( $N$ -représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante.

## III.2. L'approche Kohn-Sham :

### III.2.1. Principe :

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle  $FHK$  explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, data à laquelle Kohn et Sham propose une approche éponyme permettant de pallier ce problème [14]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [15]. (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de densité électronique. Cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (I.35)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à  $N$  électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales  $\phi$  :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (I.36)$$

Que plus, elle est contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [16,17]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales  $\phi$ ) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.37})$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales  $\phi$  sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham,  $\hat{f}$  est défini par :

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_S(\vec{r}) \quad (\text{I.38})$$

Les spin-orbitales  $\phi$  sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électronique sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif  $V_S$  pour lequel la densité électronique définie à l'équation I.41 est égale à celle du système réel.

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r},s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{I.39})$$

### III.3. Equations de Kohn-Sham (KS) :

Les travaux de Hohenberg et Kohn démontrent que connaissant la densité de l'état fondamental, on peut obtenir toutes les propriétés du système ayant un potentiel  $V_{\text{ext}}$ . Cependant, sans avoir recours à des approximations de l'équation de Schrödinger, obtenir cette densité de l'état fondamental est, en pratique, impossible pour un système atomique moindrement complexe (plus de quelques atomes). En effet, il est présentement impossible de calculer la partie cinétique d'un système d'électron interagissant, puisque nous ne connaissons pas les fonctions d'onde de ce système. Dans un même ordre d'idée, l'interaction électron-électron se complexifie grandement avec le nombre de particule et l'évaluation de ce terme devient lui aussi impraticable, même avec les technologies actuelles. Pour ces raisons, Walter Kohn et Lu Sham élaborèrent en 1965 une méthode afin de rendre envisageable la résolution

d'un problème à N corps interagissant [18]. Pour ce faire, ils postulèrent de remplacer l'hamiltonien du système interagissant par un système plus simple avec la condition que les deux hamiltoniens obtiennent la même densité électronique au niveau fondamental. On peut donc écrire l'énergie exacte d'un système moléculaire en identifiant les différents termes :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.40)$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée  $T_S[\rho]$ , le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux  $V_{en}[\rho]$ , le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique  $J[\rho]$  et le dernier terme l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électronique non classiques.

L'application de principe variationnel par rapport aux fonctions  $\Phi_k$  sur l'équation de l'énergie de système conduit aux équations de Kohn-Sham (KS):

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r} + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (I.41)$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.42)$$

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}[\rho]$ , dérivée fonctionnelle de  $E_{xc}[\rho]$ , est exacte la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte donc l'énergie exacte de système.

### III .4.Approximation de la densité locale (LDA) :

Elle est basée sur l'utilisation du gaz uniforme d'électrons (c'est un système polyélectronique idéalisé, de densité homogène et constante, plongé dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électro neutralité) [19]. La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Celle-ci consiste à remplacer en tout point  $r$  de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène  $\mu_a$  la même densité constante. Dans la LDA, l'énergie d'échange corrélation est telle que [20]. :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dV \quad (I.43)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (*Local Spin Density*) [21] La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\mathbf{v} \quad (I.44)$$

Une expression équivalente pour cette fonctionnelle de corrélation a été établie par Perdew et Wang (PW91):

$$E = 2 \sum_{K=1}^{N/2} \epsilon_k \quad (I.45)$$

### III .5.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer le modèle LDA, un gradient de la densité électronique  $\rho$  est pris en compte dans l'énergie d'échange. Deux fonctionnelles GGA largement utilisées sont celles développées par Becke [22] en 1988 (B88) et celle de Perdew et Wang de 1991 (PW91). Des fonctionnelles d'échange et des fonctionnelles de corrélation peuvent être associées, par exemple BP86 [22,23] avec la partie échange de Becke dans sa forme de 1988 et la corrélation de Perdew dans sa forme de 1986 ou BLYP [22,24] avec la partie échange de Becke de 1988 et la corrélation de Lee-Yang-Parr.

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla \rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons [14]. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla(r)] dr \quad (I.46)$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel et en 1986, avec Wang [25,28], ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 propose une fonctionnelle pour la partie corrélation, puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88 [29]. La fonctionnelle PW86 [28] est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange corrélation dans sa forme LSDA :

$$F^{PW86} = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{1/15} \quad (I.47)$$

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 :

$$F^{\text{B88}}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1}h(s)} \quad (\text{I.49})$$

Où  $\beta$  étant un paramètre empirique.

Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été reprise en 1991 par Perdew et Wang [27] elle est notée PW91.

### III.6. Les fonctionnels hybrides :

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [30]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [31]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} + a_0 (E_{\text{x}}^{\text{exact}} - E_{\text{x}}^{\text{LDA}}) + a_{\text{x}} \Delta E_{\text{x}}^{\text{B88}} + a_{\text{c}} \Delta E_{\text{c}}^{\text{PW91}} \quad (\text{I.50})$$

Où les coefficients  $a_0$ ,  $a_{\text{x}}$  et  $a_{\text{c}}$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.  $E_{\text{x}}^{\text{exact}}$  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. Grâce 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.

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{exact} + a_1 E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (I.51)$$

Où  $a = 0.80$ ,  $a_1 = 0.72$  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. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. 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.

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 tout le problème de self-interaction [32] 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) [33], 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.

Les méthodes DFT possèdent donc une grande force, qui est l'introduction de la corrélation dans le développement de la théorie même, mais aussi une grande faiblesse qui est son estimation précise. D'une façon générale, les méthodes DFT montrent une rapidité de calcul très intéressante mais une faiblesse non négligeable lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes moléculaires dans lesquels la dispersion joue un rôle important.

A titre d'exemple un résumé des différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [34] est présenté dans le tableau :

**Tableau I. 1** : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.

Fonctionnelles	Années	Echange	X <sub>HF</sub> %	Corrélation
<b>BLYP</b>	1988	B88	0	LYP
<b>B3LYP</b>	1994	B88	20	LYP
<b>PBE</b>	1996	PBE	0	PBE
<b>B98</b>	1998	B98	21.98	B98
<b>VSXC</b>	1998	VSXC	0	VSXC
<b>PBEO</b>	1999	PBE	25	PBE
<b>HFLYP</b>	2002	Aucun	100	LYP
<b>TPSSH</b>	2003	TPSS	10	TPSS
<b>BMK</b>	2004	BMK	42	BMK
<b>B97-3</b>	2005	B97-3	26.93	B97-3
<b>Mo5</b>	2005	Mo5	28	Mo5
<b>Mo5-2X</b>	2005	Mo5-2X	65	Mo5-2X
<b>Mo6-L</b>	2006	Mo6-L	0	Mo6-L
<b>Mo6-HF</b>	2006	Mo6-HF	100	Mo6-HF
<b>Mo6</b>	2007	Mo6	27	Mo6
<b>Mo6-2X</b>	2007	Mo6-2X	54	Mo6-2X

**Tableau I. 2[35] :** Echanges GGA et leurs significations.

Echanges	Significations
<b>B88</b>	Becke (1988)
<b>PW86</b>	Perdew – Wang (1986)
<b>PW91</b>	Perdew – Wang (1991)
<b>mPW</b>	PW91, modifiée par Adamo, Barone (1998)
<b>PBE</b>	PBE originale échange partie
<b>RPBE</b>	PBE modifiée par Zhang et Wang
<b>revPBE</b>	PBE modifiée par Hammer et al
<b>mPBE</b>	PBE modifiée par Adamo et Barone (2002)
<b>OPT</b>	Handy – Cohen (2001)

**Tableau I. 3[35] :** Corrélations GGA et leurs significations.

Corrélations	Significations
<b>Perdew</b>	Perdew (1986)
<b>PW91</b>	Perdew – Wang (1991)
<b>Lyp</b>	Lee - Wang – Pan (1988)
<b>PBE</b>	PBE corrélation partie

**Tableau I. 4 [35]:** Fonctionnelles échanges –corrélations des GGA.

Fonctionnelles	Significations
<b>BP</b>	Becke - Perdew
<b>BLYP</b>	Becke échange avec Lee – Yang – Pan corrélation
<b>PW91</b>	Perdew – Wang (1991)
<b>Mpw</b>	PW91 modifiée par Adamo et Barone
<b>PBE</b>	Perdew – Burke – Ernzerhof
<b>RPBE</b>	PBE avec échange par Zhang et Wang
<b>Rev PBE</b>	PBE avec échange par Hammer et al
<b>MPBE</b>	PBE modifiée par Adamo et Barone
<b>OLYP</b>	Handy – Cohen OPT échange avec Lee – Wang – Pan corrélation
<b>OPBE</b>	Handy – Cohen OPT échange avec Perdew – Burke Ernzerhof corrélation

**Tableau I.5 [35]:** Fonctionnelles hybrides

Fonctionnelles	Significations
<b>B3LYP</b>	Fonctionnelle ( 20% HF échange) par Stephens – Devlin- Chabrowski – Frisch
<b>B3LYP*</b>	Modification de B3LYP (15% HF échange) par Reiher – Salomon – Hess
<b>B1LYP</b>	Fonctionnelle (25% échange HF) par Adamo – Barone
<b>KMLYP</b>	Fonctionnelle (55.7% HF échange) par Kang-Musgrave
<b>O3LYP</b>	Fonctionnelle (12% HF échange) par Cohen-Handy
<b>X3LYP</b>	Fonctionnelle (21.8% HF échange) par Xu-Goddard
<b>BHANDH</b>	50% HF échange, 50% LDA échange, 100% LYP corrélation
<b>BHANDHLYP</b>	50% HF échange , 50 % LDA échange , 50 % Becke88 échange , 100% LYP corrélation
<b>B1PW91</b>	Fonctionnelle (25% HF échange) par Adamo- Barone
<b>Mpw1pw</b>	Fonctionnelle (42.8% HF échange) par Adamo –Barone
<b>Mpw1k</b>	Fonctionnelle (25% HF échange) par Lynch- Fast –Harris –Truhlar
<b>PBE0</b>	Fonctionnelle (25%HF échange) par Ernzerhof- Scuseria et Adamo – Barone , la forme hybride de PBE
<b>OPBE0</b>	Fonctionnelle (25% HF échange) par Swart- Ehlers –Lammertsma . la forme hybride d’OPBE
<b>M06</b>	Fonctionnelle (27% HF échange) par Yan-Truhlar
<b>M06-2X</b>	Fonctionnelle (54% HF échange) par Yan- Truhlar
<b>M06-HF</b>	Fonctionnelle (100% HF échange) par Yan-Truhlar

### III.7. Les applications de la DFT en chimie :

De nos jours, l'approche DFT s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous.

De façon générale, il est maintenant usuel d'intégrer des calculs de chimie quantique au sein de publications dans les domaines de recherche appliquée. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable.

Il faut donc tenter de faire correspondre les calculs avec les contraintes bien connues de l'expérience et, compte tenu du large panel de données spectroscopiques accumulées dans le domaine précité, cela va se révéler très enrichissant pour le chimiste théoricien qui va pouvoir juger de la validité de sa méthode de calcul.

Cette vision des choses peut s'appliquer aux points suivants [36]:

- a. Géométries.
- b. Energies totales.
- c. Etats de spin.
- d. Propriétés électroniques.
- e. Propriétés Magnétiques.
- f. Propriétés Optiques

### III.8. Succès et limites de la DFT :

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou vander Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT. il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT).

## Références

- [1] E. Schrödinger, (1926) .Ann. Physik, 84, 361.
- [2] P. W. Atkins, (1990). Physical Chemistry, Oxford university press, , 4ème édition.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- [4] Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31(1), 765-783.
- [5] Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293.
- [6] Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2), 69.
- [7] Berthier, G. (1954). Configurations électroniques incomplètes-Partie I. La Méthode du Champ Moléculaire Self-Consistent et l'Etude des Etats à Couches Incomplètes. *Journal de Chimie Physique*, 51, 363-371.
- [8] : Pople, J. A., & Nesbet, R. (1954). Self-consistent orbitals for radicals. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 571-572.
- [9] V.Z.Fock, Z.phys.(1930).61,126.
- [10] H.Thomas, (1927). Proc .Camb.Phil.Soc,23,542.
- [11] a) E. Hückel.E, *Z. Physik*. (1931), 70, 204.  
b) Hoffmann.R, Lipscomb W.N , (1962). *J. Chem. Phys.*, 36, 2179.  
c) Hoffmann.R, (1963).*J. Chem. Phys.*, 39, 1397.
- [12] Slater J. C, (1930). *Phys.Rev.* 57, 57.
- [13] Boys S. F, (1950).*Proc. Roy. Soc. (London)* A200, 542.

- [14] Levy.M, *Proc, (1979). Natl, Acad, Sci. USA, 76, 6062.*
- [15] Kohn.W, Sham.L.J, (1965). *Phys. Rev, 140, A1133.*
- [16] Fermi.E, *Rend. Accad. Lincei (1927), 6, 602-L.H.Thomas Proc. Camb. Phil. Soc. 1927,23, 542.*
- [17] Chong.D.P,(1995). *Recent Advances in Density Functional Theory*,Ed. World Scientific.
- [18] Levy.M, *Proc, Natl, (1979). Acad, Sci. USA, 76, 6062.*
- [19] Marck.J, (1991). *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème edition.
- [20] Zeise.W.C , Pogg ,(1827). *Ann. Phys. Chem, 9, 632.*
- [21] Mello J.A, Acharya .S, Fisher R., Essigmann J.M ,( 1996).*Chem & Bio, 3 , 579,589.*
- [22] Wenderlich J. A , Millor D. P, (1954). *Acta Crystallogr , 7, 130.*
- [23] Jarvis, J. A. J., Kilbourn, B. T., & Owston, P. G. (1971). A re-determination of the crystal and molecular structure of Zeise's salt,  $KPtCl_3 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(2), 366-372.
- [24] A.W. Parkins, Poller, (1986). R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, 21, 36, 63, 75, 104.
- [25] Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). Nature 168: 1039; b) Miller SA. *Tebboth JA, Tremaine JF (1952) J Chem Soc, 632.*
- [26] Perdew. J. P, Yue. (1986) *W. Physical Review B, 33, 8800-8802.*
- [27] Becke. A. D , (1993) . *Journal of chemical physics. 98, 5648-5652.*

- [28] Korringa .J, *on the calculation of a Bloch Wave in a metal, physica*, 13, 392 (1947).
- [29] Perdew. J. P. (1985). *Physical Review Letters*, 55, 1665-1668.
- [30] Becke A. D, (1993). *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1372.
- [31] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, (1994). *J. Phys. Chem.*, vol. 98,11.
- [32] Ruiz. E. et Alvarez .S. (2005). *J. chem . Phys.* 23, 164110.
- [33] F. A Hamprecht, A.J kohn, D.J Tozer, et N.C Handyb.(1998). *J. chem. Phys.* 109, 6264.
- [34] Zhao.Y, Truhlar D.G, «The M06 suite of density functional of four M06-class functionals and 12 other functionals ». *Chem Account* (2008) 120: 215-241.
- [35] <https://www.adf.asso.fr/fr/espace-formation/agenda-formation/34-novembre>
- [36] Neese.F, Biol. J (2006). *Inorg. Chem.* 11, 702.

## **Chapitre II :**

# **Notions générales sur les complexes et la spectroscopie**

## I. Introduction :

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse d'évoluer. En effet, les composés de coordination sont sujets à diverses applications et porteurs de nombreux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière faisant de ces espèces des agents prometteurs dans le domaine de la spectroscopie.

Les techniques spectroscopiques instrumentales ont pris beaucoup d'importance dans l'étude des mécanismes des réactions chimiques. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la spectroscopie de rayons ultraviolets et visibles (UV-Vis), infrarouge (IR), et la résonance magnétique et nucléaire (RMN).

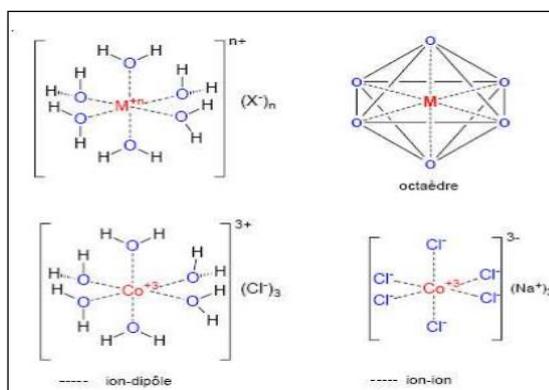
Dans ce chapitre, on donne un aperçu général sur la chimie des complexes de coordination et sur la spectroscopie.

## II. Généralités sur les complexes

### II.1. Les complexes de coordination :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

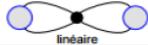
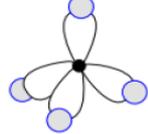
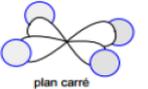
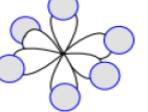
Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous (Figure II.1). Dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition). [1- 3].



**Figure II.1:** Deux exemples d'arrangements octaédriques.

## II.2. Structure d'un complexe :

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9 mais les valeurs 4 et 6 sont les plus fréquentes. Ce nombre, étroitement lié à la géométrie, dépend particulièrement de la taille de l'atome central et des interactions stériques entre les ligands. Dans le tableau suivant on rapporte les principales géométries des complexes en fonction du nombre de coordination [4].

Nombre de coordination	géométrie	Orbital hybride	Stéréochimie
2	Linéaire (180°)	sp (ou ds)	 linéaire
4	tétraédrique	sp <sup>3</sup> (ou d <sup>3</sup> s)	 tétraèdre
4	Carré plan	dsp <sup>2</sup>	 plan carré
6	octaédrique	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> (ou sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> )	 octaèdre

## II.3. Classification des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules contiennent des groupements organisés autour d'un seul ion central sont dits complexes **monométalliques** ou mononucléaires. Si l'entité complexe comporte deux, trois ou plusieurs ions métalliques on la désigne respectivement par **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire) ou **polymétallique** (polynucléaire) (Figure II.2).

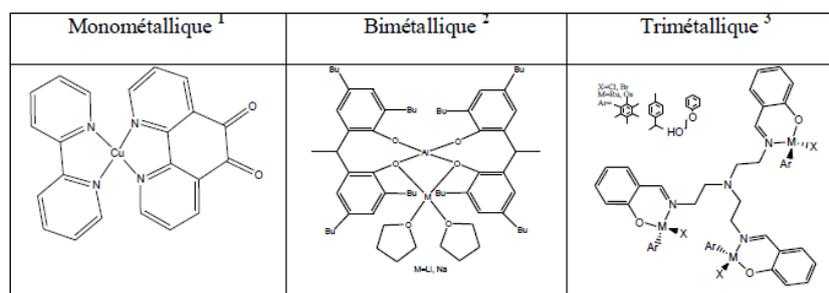


Figure II.2 : Exemple de Complexe Monométallique, Bimétallique et Trimétallique.

#### II.4. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe :

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car celui-ci dépend de plusieurs facteurs dont le plus important est l'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé. Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés qui donnent fréquemment des complexes successifs de stabilité voisine s'ils neutres et peu volumineux alors que si ces ligands sont fortement chargés et très volumineux ils conduisent à des complexes successifs de stabilité rapidement décroissante. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [6].

#### II.5. Aptitude des métaux à former des complexes :

Les cations métalliques sont classés, suivant leur tendance à se complexer, en trois principaux groupes :

- a. Groupe A:** Cations à configuration de gaz noble. Il s'agit des métaux alcalins et alcalinoterreux où les phénomènes purement électrostatiques prédominent et conduisent à des complexes stables.
- b. Groupe B:** Cations à sous couche d complète. La complexation dans ce type d'ions est gouvernée par la différence d'électronégativité du cation métallique et de l'ion donneur. Les complexes sont d'autant plus stables que la différence d'électronégativité est importante.
- c. Groupe C:** Métaux de transition à sous couche « d » incomplète. Dans ce type d'ions on peut observer simultanément les tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de trois facteurs: la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion [6].

#### II.6. Aptitude des coordinats à former des complexes :

L'aptitude des ligands à faire des réactions de complexation a été discutée et résumé par Schwarzenbach [7] comme suit :

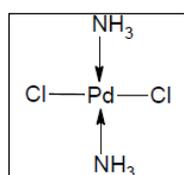
- ✓ Les agents complexant les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq chaînons particulièrement stables, à l'exception si le métal, tel que l'argent, a un nombre de coordination faible.
- ✓ Les bons agents multidentés sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs.

## II.7. Principales propriétés des complexes :

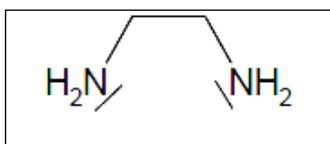
La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands et le métal ou l'ion métallique qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination selon la théorie de la liaison de valence de Pauling [8]. Ce modèle utilise l'hybridation des orbitales de valence :  $nd$ ,  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$  et  $(n+1)d$  de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes. Par ailleurs, les complexes possèdent des propriétés optiques très intéressantes. En effet, la couleur souvent rencontrée dans les complexes trouve son origine dans les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie [9]. En outre, un grand nombre de complexes sont des catalyseurs importants [10, 11,12].

## II.8. Différents types de ligands : [13-16]

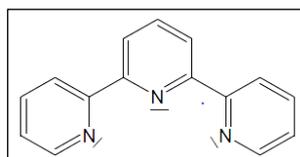
Les ligands sont classés selon leur mode de coordination au centre métallique. Ils sont dits monodentes si les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central (Figure II.4). Les coordinats sont bidentes, tridentes ou tétradentes s'ils se fixent à l'atome central respectivement par 2 (Figure II.5), 3 (Figure II.6) ou 4 atomes (Figure II.7). Il existe aussi une autre série de ligands avec beaucoup plus de liaisons à l'atome central qu'on regroupe sous le nom multidentes ou polydentes (Figure II.8).



**Figure II.4:** Exemple de ligand monodentes : Ammoniac



**Figure II.5:** Exemple de ligand bidente : Ethylenediamine.



**Figure II.6:** Exemple de ligand tridente : la Ter-pyridine.

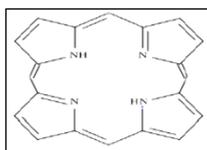


Figure II.7: exemple de ligand tétradente.

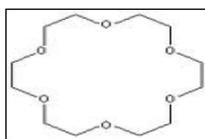


Figure II.8: Exemple de ligand multidentés.

### III. Notions générales sur la spectroscopie :

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique [17]. A partir de la théorie classique de l'électromagnétisme de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs électriques et magnétiques mutuellement perpendiculaires, oscillant de manière sinusoïdale dans des plans à angles droits [18] [19]. A cette échelle les énergies sont quantifiées, c'est à dire, pour la liaison chimique seules certaines valeurs de l'énergie sont possibles. Pour les ondes la quantification est plus nette et directement reliée à la fréquence ou la longueur d'onde de la radiation [20].

#### III .1. Les régions du spectre électromagnétiques utilisées en chimie moléculaire :

Dans la figure III.1 on présente le spectre électromagnétique limité à ses parties utiles en spectroscopie moléculaire. Les courtes longueurs d'onde, dans le domaine proche UV-visible correspondent aux variations d'énergie électronique dans la molécule. On trouve ensuite le proche IR correspondant aux transitions vibrationnelles et le domaine des micro-ondes lié aux transitions rotationnelles. Enfin, les ondes de radiofréquence dues aux transitions nucléaires [21].

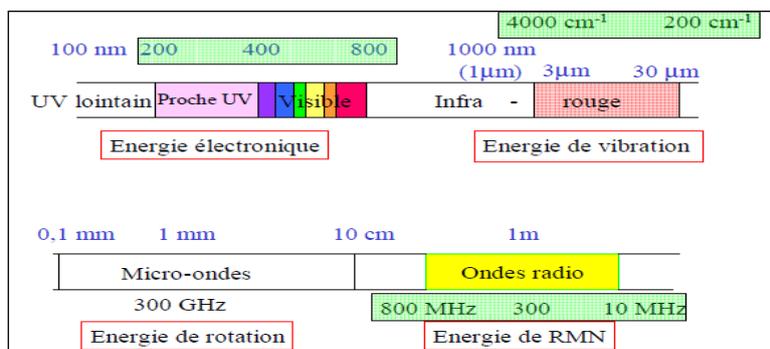
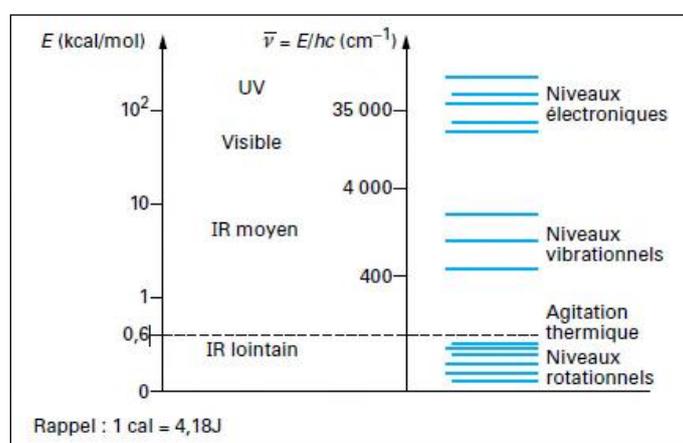


Figure III.1 : Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire.

### III.2. Niveaux d'énergie d'une molécule :

Selon la mécanique quantique, l'énergie  $E$  d'une molécule est quantifiée. Si on considère que la molécule est formée d'atomes dont les liaisons sont assurées par les électrons, l'approximation de Born Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux et de découpler leurs énergies, ainsi l'énergie moléculaire est la somme de l'énergie électronique  $E_e$ , rotationnelle  $E_r$  et vibrationnelle  $E_v$  : ( $E = E_e + E_v + E_r$ ).

Par action d'une radiation lumineuse, il est possible de faire passer une molécule d'un état d'énergie vers un état d'énergie supérieure. Le type de spectroscopie est directement lié à la nature du rayonnement et son intensité (Figure III.2)



**Figure III.2 :** Domaines spectroscopiques et transitions possibles dans une molécule.

### III .3. Différents types de transitions électroniques :

Lorsque se forme une liaison entre deux atomes, il y a formation de deux orbitales moléculaires (OM) résultant du recouvrement de deux orbitales atomiques. Une orbitale liante plus stable que les orbitales atomiques originelles et une orbitale antiliante moins stable [22]. Chacune ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies. L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés et les premiers niveaux vacants des états excités [23]. Une transition électronique permise donne naissance à une bande d'absorption caractérisée par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire.

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule sont classées selon le type d'électrons intervenant dans ces transitions (Figure III.4) [24] :

**a. Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :** Elle apparaît dans la région de l'UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM antiliante  $\sigma^*$  nécessite beaucoup d'énergie.

- b. Transition  $n \rightarrow \sigma^*$  :** Le saut d'un électron d'un doublet libre  $n$  des atomes O, N, S, Cl vers une OM antiliante  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe par exemple vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.
- c. Transition  $n \rightarrow \pi^*$  :** Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome avec doublets libres appartenant à un système insaturé.
- d. Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  :** Transition d'intensité moyenne dans les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée.
- e. Transition  $d \rightarrow d$  :** Rencontrée dans de nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales  $d$  dont la transition est de faible intensité souvent dans le visible ce qui la rend responsable des différentes colorations [25].

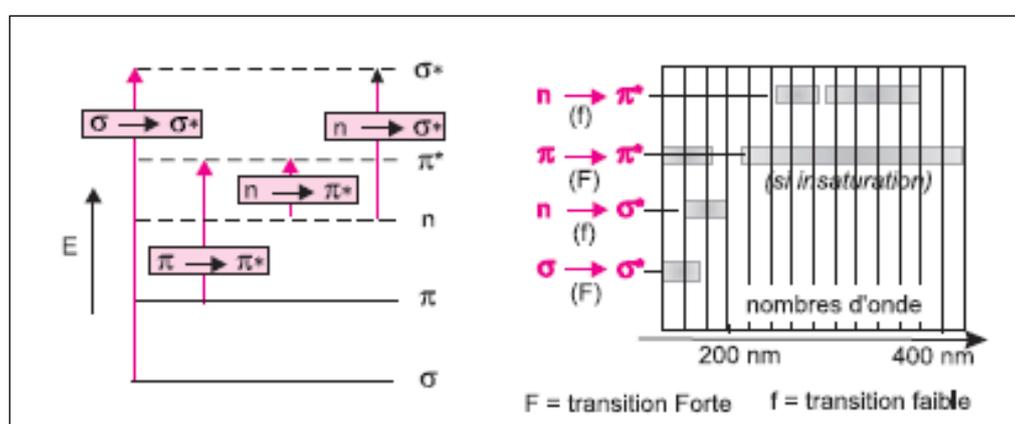


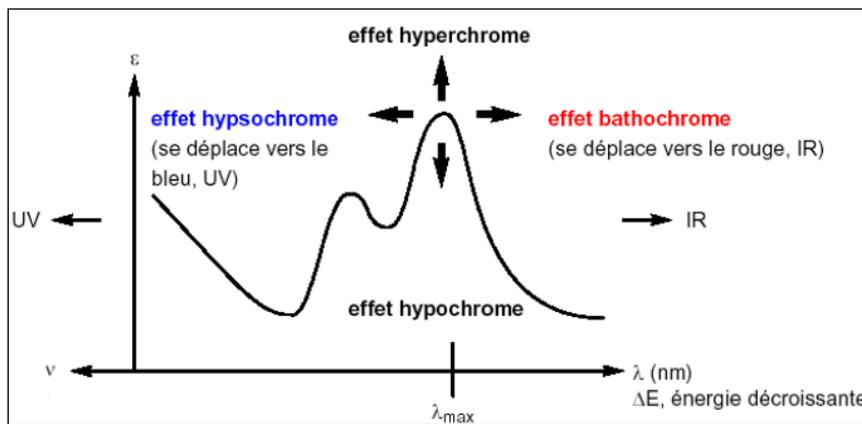
Figure III.3 : Différents types de transitions électroniques.

#### III.4. Facteurs influençant la nature des transitions [26] :

L'environnement des molécules actives (substituants et solvant) dans un domaine spectroscopique a un effet important sur la nature des transitions. Par exemple, l'enchaînement d'insaturations au niveau des substituants entraîne la délocalisation des électrons  $\pi$ , qui traduit la facilité des électrons à se déplacer en rapprochant les niveaux d'énergies ce qui se manifeste par des changements au niveau des bandes du spectre de la molécule. Pour les composés en solution, la position, l'intensité et la forme des bandes dépendent du solvant. Les changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

Selon les changements observés au niveau des bandes, on définit les effets suivants et qu'on illustre sur la figure III.4:

- a. **Effet bathochrome:** déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- b. **Effet hypsochrome :** déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- c. **Effet hyperchrome:** augmentation de l'intensité d'absorption.
- d. **Effet hypochrome :** diminution de l'intensité d'absorption.



**Figure III.4:** Effet sur le coefficient d'absorption.

## Référence

- [1] Kettle, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*. De Boeck Supérieur.
- [2] Shriver, D. F., & Atkins, M. P. W. (2001). *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur.
- [3] Walton, D. P. H. (1998). *Beginning Group Theory for Chemistry*. Oxford University Press.
- [4] Lapeyre, M., Leprince, J., Massonneau, M., Oulyadi, H., Renard, P. Y., Romieu, A., ... & Vaudry, H. (2006). Aryldithioethyloxycarbonyl (Ardec): a new family of amine protecting groups removable under mild reducing conditions and their applications to peptide synthesis. *Chemistry—A European Journal*, 12(13), 3655-3671
- [5] Roche.M, Desbarres.J, Colin.C, Jard.A, (1990). Bauer.D, *Chimie des solutions*.
- [6] Irving, H., & Williams, R. J. P. (1953). The stability series for complexes of divalent ions. *J Chem Soc*, 1953, 3192-3205.
- [7] Schwarzenbach, G., Senn, H., & Anderegg, G. (1957). Komplexe XXIX. Ein grosser chelateffekt besonderer Art. *Helvetica Chimica Acta*, 40(6), 1886-1900.
- [8] Shaik, S. S., & Hiberty, P. C. (2007). *A chemist's guide to valence bond theory*. John Wiley & Sons.
- [9] Hummel, R. E., & Guenther, K. H. (Eds.). (1995). *Handbook of optical properties: thin films for optical coatings* (Vol. 1). Crc Press.
- [10] VALENCIA, H. Propriétés structurales et électroniques de surfaces Mo (100) nues et carburées.
- [11] Oyama, S. T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis today*, 15(2), 179-200.
- [12] Nowakowski, P. (2008). *Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium: élaborations et propriétés catalytiques et électriques*(Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var).
- [13] J. Mendham *Analyse chimique quantitative de Vogel De Boeck Supérieur*, **2005**
- [14] Gutlich, P. (2004). Spin crossover in transition metal compounds.
- [15] Abd-El-Aziz, A. S., Carraher Jr, C. E., Pittman Jr, C. U., & Zeldin, M. (Eds.). (2005). *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Volume 5:*

*Metal-Coordination Polymers* (Vol. 17). John Wiley & Sons.

- [16] Roundhill, D. M. (2001). *Extraction of metals from soils and waters*. Springer Science & Business Media.
- [17] Torres, R. E. (2010). *Spectroscopy of the Atmospheres* (Vol. 38). Editorial CSIC-CSIC Press
- [18] Gupta, M. C. (2007). *Atomic and molecular spectroscopy*. New Age International.
- [19] Sang, D., Jones, G., Chadha, G., & Woodside, R. (2014). *Cambridge International AS and A Level Physics Coursebook with CD-ROM*. Cambridge University Press.
- [20] Dragoman, D., & Dragoman, M. (2013). *Optical characterization of solids*. Springer Science & Business Media.
- [21] Silverstein.R.M, Clayton Bassler.G, Terence Morrill.C. (1998).*Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck Supérieur,.
- [22] Jean, Y. (2003). *Les orbitales moléculaires dans les complexes: Cours et exercices corrigés*. Editions Ecole Polytechnique.
- [23] Fabre, B. (2005). *Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H<sub>2</sub> en champ laser intense*. Presses univ. de Louvain.
- [24] Yadav, L. D. S. (2013). *Organic spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- [25] Rouessac, F., Rouessac, A., Cruché, D., Duverger-Arfulso, C., & Martel, A. (2016). *Analyse chimique-8e éd.: Méthodes et techniques instrumentales*. Dunod.
- [26] Sharma, B. K. (1981). *Instrumental methods of chemical analysis*. Krishna Prakashan Media.

## **Chapitre III :**

**Analyse DFT de la structure électronique et des  
Propriétés spectroscopiques d'une série de  
complexes.**

## I. Introduction :

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont actuellement souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les propriétés et les réactions chimiques mais aussi de manipuler les modèles des structures en deux ou trois dimensions.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de calculs basés sur la mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et mécanique quantique. Elle permet de déterminer la représentation graphique de la géométrie autrement dit l'arrangement structural des atomes d'une molécule dans l'espace et d'évaluer ainsi ses différentes propriétés physico-chimiques. La modélisation moléculaire permet aussi de suggérer de nouvelles voies de synthèses en évaluant la réactivité des différentes espèces et en proposant les différents mécanismes réactionnels possibles. Les deux approches purement théoriques ou expérimentales sont évidemment complémentaires [1].

Schématiquement, en modélisation moléculaire, il existe des techniques de graphisme moléculaire permettant de représenter sur un écran la structure 2D ou 3D d'une molécule, de la manipuler de façon interactive (rotation, translation, changement de conformation, superposition, ... etc.) et de l'analyser par la suite à l'aide de calculs de paramètres géométriques tels que distances, angles et surfaces accessibles.

Ces structures peuvent être obtenues par construction à partir d'éléments (atomes, groupements chimiques, résidus nucléotidiques ou peptidiques) choisis dans une bibliothèque de programmes. Comme elles peuvent être construites à partir de données expérimentales c'est-à-dire de résultats de radiocristallographie RX ou de RMN. Dans d'autres cas, elles sont directement extraites d'une banque de données dans laquelle sont stockées toutes les structures établies par radiocristallographie connue sous le nom CCDC : Cambridge Crystallographic Data Center.

Les techniques de la modélisation moléculaire reposent sur l'emploi de différents logiciels permettant de faire des calculs d'énergie, des optimisations et des simulations de mouvements moléculaires à l'aide d'ordinateurs. Les logiciels de modélisation sont interfacés avec des programmes de calculs quantique tels que MM2, HF, SCF, AMBER, CHARMM, ...etc. [2].

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur. La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer les minimums locaux de l'énergie

globale d'interaction. Cette énergie peut être calculée par différentes méthodes de calcul quantique qui sont généralement longues et onéreuses en termes de temps dans le cas des systèmes complexes en particulier ceux contenant un ou plusieurs atomes lourds.

Dans notre travail, nous avons choisit, dans un premier temps, des complexes à base de ruthénium, connus pour leurs propriétés spectroscopiques, catalytiques, biologiques et environnementales [3-6]. Ces complexes ont fait l'objet de calculs d'optimisation de la géométrie visant à analyser l'impact de différentes bases et fonctionnelles de la densité de la fonctionnelle de la densité DFT sur les calculs quantiques.

Nous avons par la suite étudié les propriétés structurales de quelques complexes luminescents à base de nickel [7]. Le principal intérêt dans cette partie porte sur les états électroniques excités pour éventuellement identifier l'origine des transitions observées et aussi évaluer l'effet de la substitution des ligands sur la stabilité du complexe.

Il convient de noter que nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09, version A02 pour les différents calculs et Gaussview pour la construction des molécules et la visualisation des orbitales moléculaires et autres propriétés. Les résultats des calculs DFT/TDDFT entrepris sont discutés par comparaison aux résultats expérimentaux disponibles.

### **II.1. Etude de l'effet des bases et des fonctionnelles sur les calculs DFT:**

Dans cette section nous avons effectué des calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur des complexes à base de ruthénium (Ru) en explorant l'impact de différentes bases et fonctionnelles sur les calculs quantiques. Pour ce faire, nous avons choisit un jeu de bases, soient la base LanL2DZ [8]. La base LanL2MB [9].et la base SDD [10]. Et un certain nombre de fonctionnelles : LSDA, BPV86, B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE. Notre choix est limité par les capacités de calcul actuellement disponibles.

Les complexes métalliques nitrosyles sont les complexes contenant de l'oxyde nitrique, NO, lié à un métal de transition. Les complexes nitrosyles de ruthénium sont bien connus pour leur propriétés intéressantes dans divers domaines [5, 6, 11]. Il a été noté que le ruthénium (II) avec  $\text{NO}^+$  a tendance à former des complexes très stables comme il présente une série de réactions d'oxydation ruthénium (II) / ruthénium (III) complexes avec des ligands à base de Schiff bi, tri ou tétra-dentés [10-14].

Dans notre étude, nous avons entrepris des calculs d'optimisation de la géométrie sur une série de complexes nitrosyles de ruthénium avec différents substituants de type  $[\text{Et}_3\text{NH}] [\text{Ru} (\text{k}^2\text{-N, O-LR}) (\text{NO}) \text{Cl}_3]$  :

Complexe (1) : LR = 2-butyliminométhylphénol 1,

Complexe (2) : LR = 2-(benzylimino-méthyl) phénol 2,

Complexe (3) : LR = 2 - [(4-chloro-phénylimino) -méthyl] -phénol 3,

LR = 2 - [(4-nitrophénylimino) -méthyl] -phénol 4,

Complexe (4) : LR =  $\text{H}_2\text{salen-phn}=\text{N}$ ,  $N'$ -disalicylidene -1,2,

Les principales données expérimentales sont résumées dans le tableau 1. La plupart des complexes synthétisés cristallisent dans le système monoclinic d'où notre choix de calcul sans contraintes de symétrie pour ces molécules. Les arrangements structuraux des complexes étudiés sont donnés dans les figures II. (1-4)

Tableau II. 1 : Données cristallographiques et détails expérimentaux

Complexe	1	2	3	4
Formule empirique	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{2.5}^-$ $\text{Cl}_3\text{Ru}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2^-$ $\text{Cl}_3\text{Ru}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2^-$ $\text{Cl}_4\text{Ru}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3^-$ $\text{Cl}_3\text{Ru}$
Système cristallin	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Groupe d'espace	$P21$	$P21/n$	$P21/n$	$P21/c$
a(Å)	11.609	9.973	9.689	12.159
b(Å)	13.679	13.623	23.903	18.852
c(Å)	16.879	17.889	10.159	9.901

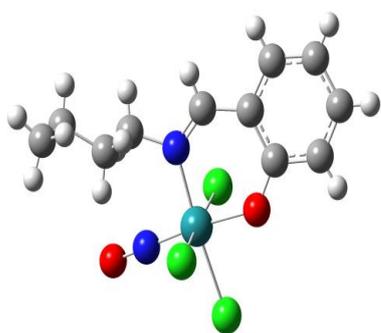


Fig II.1 :  $[\text{Ru}(\text{k}^2\text{-N}, \text{O-L-Bu}^n)(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$

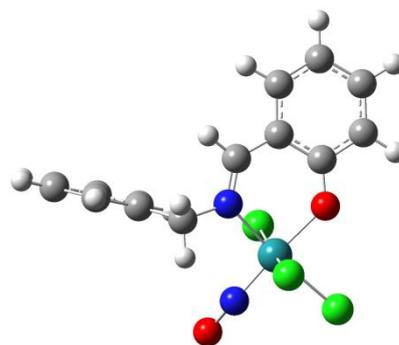


Fig II.2 :  $[\text{Ru}(\text{k}^2\text{-N}, \text{O-L-CH}_2\text{ph})(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$

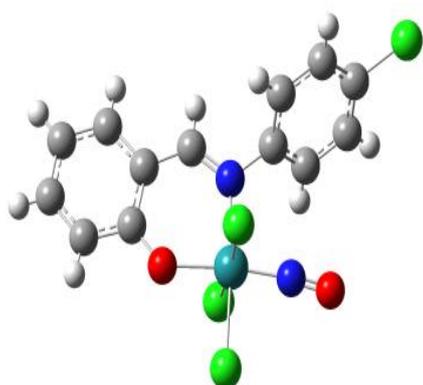


Fig II.3 :  $[\text{Ru}(\text{k}^2\text{-N}, \text{O-L-ph-4-Cl})(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$

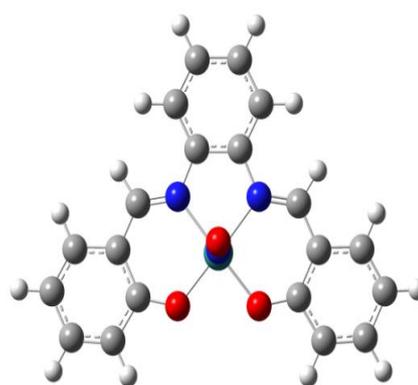
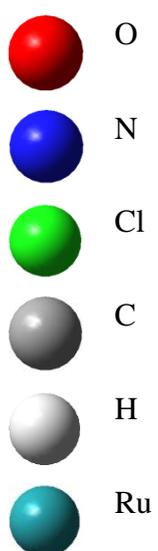


Fig II.4 :  $[\text{Ru}(\text{salen-phn})(\text{NO})\text{Cl}]$



## II.2. Principaux résultats des optimisations des complexes :

Dans cette partie, nous avons résumés les principaux résultats obtenus à partir de l'optimisation des géométries dans le vide des complexes 1 et 2 avec les bases LanL2DZ, LanL2MB et SDD combinées chacune aux fonctionnelles : LSDA, BPV86, B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91 et PBEPBE sont résumés dans la série de tableaux et figures suivante. Les résultats concernant les calculs d'optimisation de géométrie des complexes 3 et 4 sont donnés en Annexe 2.

### II.2.1. Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 1 :

Les principaux paramètres électroniques (E, HOMO, LUMO et  $\Delta E$ ) pour chaque base et fonctionnelle ainsi que le temps de calcul ( $\Delta t$ ) sont reportés dans les tableaux II.1.a-c et illustrés sur les figures qui suivent.

**Tableau II.1.a** : Optimisation du complexe (1) avec la base LanL2DZ.

<i>LanL2DZ</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (e v)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-22398.24	-2.075	-0.755	1.325	48min et 19s
BPV86	<b>-22494.29</b>	-1.652	-0.358	1.294	48min et 40s
B3LYP	<b>-22487.30</b>	-2.729	0.188	<b>2.917</b>	55min et 44s
CAM-B3LYP	<b>-22473.06</b>	-5.542	1.377	<b>6.919</b>	1h et 31min et 39 s
B3PW91	-22483.24	-2.729	0.248	<b>2.978</b>	58min et 8s
MPW1PW91	<b>-22484.22</b>	-2.989	0.411	<b>3.400</b>	1h et 8min et 49s
PBE PBE	-22465.77	-1.548	-0.248	1.299	52min et 25s

**Tableau II.1.b** : Optimisation du complexe (1) avec la base LanL2MB.

<i>LanL2MB</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-22163.03	-0.513	0.096	0.609	14 min et 44 s
BPV86	-22260.93	-0.220	1.159	1.379	19 min et 50s
B3LYP	-22253.23	-1.074	1.598	<b>2.672</b>	22min et 53s
CAM-B3LYP	<b>-22237.88</b>	-2.208	2.671	<b>4.879</b>	30min et 41 s
B3PW91	-22251.32	-1.1159	1.617	1.388	20min et 50 s
MPW1PW91	<b>-22476.75</b>	-2.9897	0.410	<b>3.400</b>	20min et 50s
PBE PBE	-22232.74	-0.1170	1.271	1.388	18 min et 37s

**Tableau II.1.c** : Optimisation du complexe (1) avec la base SDD.

<i>SDD</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-58674.56	-2.0890	-0.616	1.472	57min et 12 s
BPV86	<b>-58871.04</b>	-1.643296	-0.007	1.635	1h et 9 s
B3LYP	<b>-58862.74</b>	-2.72522	0.3910	<b>3.116</b>	1h et 17min et 10 s
CAM-B3LYP	<b>-58850.36</b>	-4.1755	1.620	<b>5.796</b>	1h et 55min
B3PW91	-58852.31	-2.70998	0.456	2.253	1h et 22min et 30s
MPW1PW91	<b>-58858.70</b>	-2.97066	0.627	<b>3.598</b>	1h et 26min et 14s
PBE PBE	-58825.26	-1.542	-0.088	0.053	1h et 11s

A partir de ces résultats on constate que la valeur de l'écart HOMO-LUMO la plus significative est observée pour la fonctionnelle CAM-B3LYP avec toutes les bases pour laquelle on enregistre le temps de calcul le plus élevé. Cependant, la valeur la plus basse de l'énergie totale est calculée pour les combinaisons fonctionnelles/bases suivantes: BPV86/LanL2DZ, MPW1PW91/LanL2MB et BPV86/SDD. Pour cette dernière combinaison la valeur du gap calculée est très faible (1.63 eV) comparée à celles obtenues avec la B3LYP (3.11 eV) et la MPW1PW91 (3.59 eV) et qui donnent des énergies voisines à celle obtenue avec la CAM-B3LYP/SDD.

La fonctionnelle LSDA, même si elle n'est pas couteuse en termes de temps, elle donne les plus mauvais résultats au niveau des énergies des complexes ainsi que l'écart HOMO-LUMO pour les trois bases. Cette fonctionnelle ne reproduit donc pas les propriétés électroniques dans les complexes. En pratique, l'approximation LSDA surestime les énergies de liaisons interatomiques et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bons résultats dans le cas des atomes et molécules simples.

Dans les figures II.5 et II.6, on représente les variations de l'énergie ( $E$ ) et celle du temps de calcul  $\Delta t$  en fonction des différentes fonctionnelles avec la base SDD. Il est clair que la LSDA est la fonctionnelle la moins privilégiée pour ce type de composés et la CAM-B3LYP est celle qui donne les meilleurs résultats dans les calculs de la structure électronique.

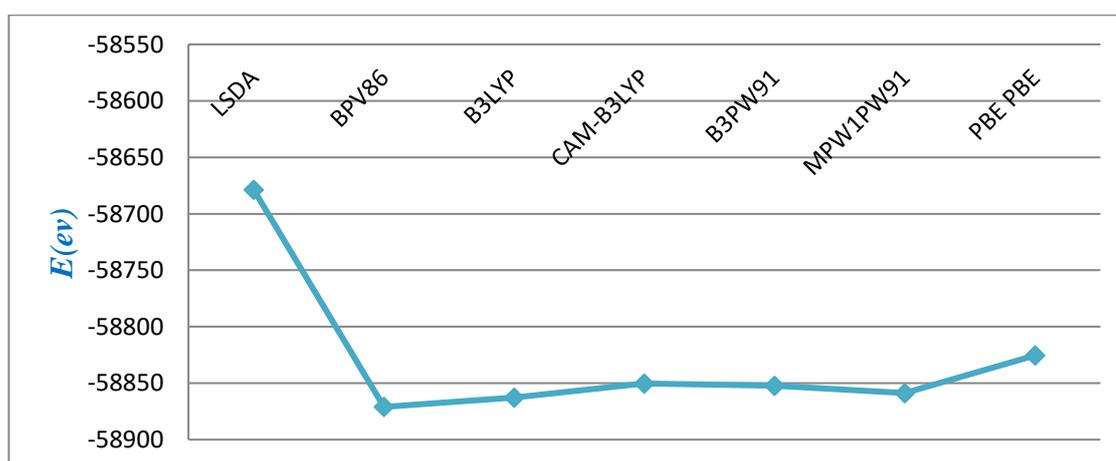
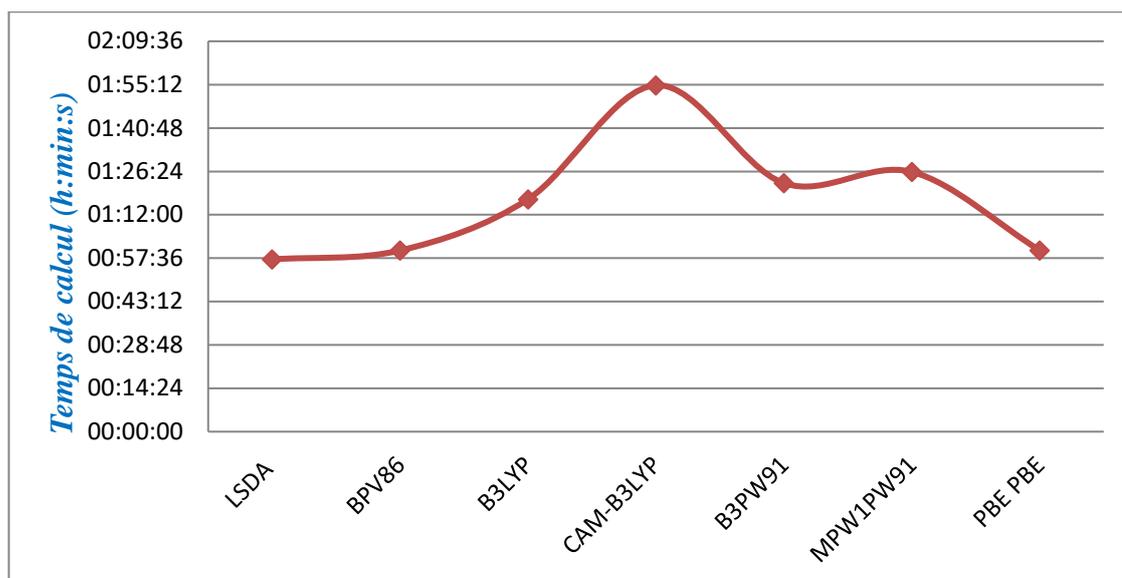


Figure II.5 : Variation de l'énergie en fonction de différentes fonctionnelles.



**Figure II.6 :** Variation du temps calcul en fonction de différentes fonctionnelles.

Pour étudier l'effet des bases et fonctionnelles sur les calculs quantiques, il ne suffit pas d'observer les variations dans les paramètres énergétiques et le temps de calcul mais il faut absolument comparer les paramètres structuraux calculés afin de et expérimentaux avant d'entreprendre le calcul de n'importe quelle autre propriété.

Dans les tableaux II. (2-4) on a reportés les principaux paramètres structuraux expérimentaux et calculés du complexe 1 avec les différents niveaux de théorie utilisés précédemment. Les moyennes des différences entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les bases LanL2DZ, LanL2MB et SDD sont respectivement de 0.078, 0.15 et 0.06 Å pour les distances et de 0.82, 1.44 et 0.63° pour les angles considérés. Ce qui fait que la combinaison CAM-B3LYP/SDD constitue un bon niveau de théorie autrement dit un haut niveau d'optimisation qui puisse reproduire au mieux les résultats expérimentaux pour permettre une meilleure exploitation de la structure électronique.

**Tableau II.2 :** Paramètres expérimentaux et calculés avec la LanL2DZ du complexe (1)

<i>Liaison</i>	<i>Théo(Å)</i>	<i>Exp(Å)</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<b><i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i></b>	2.49	2.35	0.14	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	43.71	43.66	0.05
<b><i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i></b>	2.50	2.38	0.12	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub></i>	40.83	41.31	0.48
<b><i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i></b>	2.47	2.35	0.12	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	53.34	52.29	1.05
<b><i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub></i></b>	1.99	1.97	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>N<sub>7</sub></i>	36.66	37.67	1.01
<b><i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i></b>	1.75	1.70	0.05	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	53.08	52.21	0.87
<b><i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i></b>	2.07	2.05	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	43.21	44.68	1.47

**Tableau II.3:** Paramètres expérimentaux et calculés avec la LanL2 MB du complexe (1)

<i>Liaison</i>	<i>Théo(Å)</i>	<i>Exp(Å)</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.59	2.35	0.24	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	43.32	43.66	0.34
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i>	2.59	2.38	0.21	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub></i>	38.44	41.31	2.87
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i>	2.59	2.35	0.24	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	54.74	52.29	2.45
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub></i>	1.92	1.97	0.05	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>N<sub>7</sub></i>	37.00	37.67	0.67
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i>	1.84	1.70	0.14	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	53.15	52.21	0.94
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	2.08	2.05	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	43.28	44.68	1.40

**Tableau II.4 :** Paramètres expérimentaux et calculés avec la SDD du complexe (1)

<i>Liaison</i>	<i>Théo(Å)</i>	<i>Exp(Å)</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.46	2.35	0.11	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	43.99	43.66	0.33
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i>	2.46	2.38	0.08	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub></i>	41.46	41.31	0.15
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i>	2.44	2.35	0.09	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	53.14	52.29	0.85
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>6</sub></i>	1.99	1.97	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>N<sub>7</sub></i>	36.80	37.67	0.87
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i>	1.74	1.70	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	52.74	52.21	0.53
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	2.07	2.05	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	43.61	44.68	1.07

## II.2.2. Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 2 :

**Tableau II.5.a :** Optimisation du complexe (2) avec la base LanL2DZ.

<i>LanL2DZ</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (e v)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-25456.89	-2.140	-0.717	1.423	53min et 39s
BPV86	-25571.62	-1.742	-0.426	0.048	2h et 9 min et 7s
B3LYP	-25564.29	-2.810	0.121	2.931	2h et 32min et 28s
CAM-B3LYP	-25548.43	-4.235	1.396	5.631	2h et 3min et 26s
B3PW91	-179409.48	-2.742	0.321	3.063	40min 17s
MPW1PW91	-179423.97	-2.986	0.499	3.485	39min et 38s
PBE PBE	-25539.46	-1.628	-0.255	1.373	1h et 9 min et 22s

Tableau II.5.b : Optimisation du complexe (2) avec la base LanL2MB.

<i>LanL2MB</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-25184.29	-0.487	1.014	1.502	13min et 14 s
BPV86	<b>-25300.08</b>	-0.201	1.238	1.440	19min et 18s
B3LYP	<b>-25291.76</b>	-1.043	1.709	<b>2.753</b>	18min et 4s
CAM-B3LYP	<b>-25274.69</b>	-2.186	2.794	<b>4.981</b>	19min et 36s
B3PW91	<b>-25289.00</b>	-1.093	1.717	<b>2.266</b>	18min et 23s
MPW1PW91	<b>-25290.91</b>	-1.248	1.876	<b>3.124</b>	14 min et 44s
PBE PBE	-25268.34	-0.085	1.362	1.411	18min et 23 s

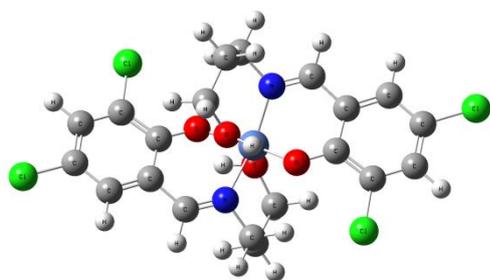
Tableau II.5.c : Optimisation du complexe (2) avec la base SDD.

<i>SDD</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-61732.72	-2.140	-0.605	1.535	1h et 11min et 3s
BPV86	<b>-61947.83</b>	-1.727	-0.284	1.442	2h et 48min et 35s
B3LYP	<b>-61939.19</b>	-2.794	0.315	<b>3.109</b>	2h et 51min et 39s
CAM-B3LYP	<b>-61925.16</b>	-4.240	1.628	<b>5.868</b>	2h et 24min et 52s
B3PW91	<b>-61927.47</b>	-2.783	0.379	<b>3.163</b>	4h et 16min et 55s
MPW1PW91	<b>-61934.52</b>	-3.026	0.612	<b>3.639</b>	1h et 34min et 54s
PBE PBE	-61898.39	-1.610	-0.107	1.503	1h et 21min et 4s

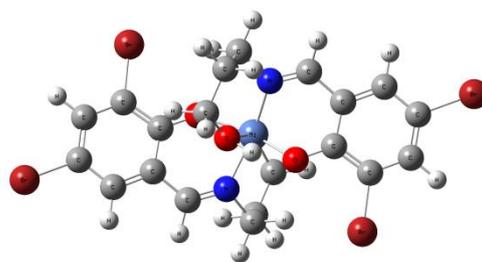
Comme pour le complexe 1, la fonctionnelle LSDA ne donne pas de bons résultats et la fonctionnelle BPV86 correspond à la valeur de l'énergie la plus basse enregistrée pour toutes les bases mais avec un gap très faible. Les autres fonctionnelles conduisent à des énergies très proches avec des valeurs de gap significatives variant de 3.109 à 3.639 eV. Le gap le plus large **5.868 eV** est obtenu avec la fonctionnelle CAM-B3LYP pour laquelle les paramètres structuraux sont les plus proches des valeurs expérimentales (Annexe2). Ces observations ont lieu avec toutes les bases utilisées faisant de la fonctionnelle CAM-B3LYP une des meilleures utilisées pour la description des différentes propriétés dans les complexes.

Des résultats semblables ont été obtenus pour les complexes 3 et 4 au niveau de la structure électronique et des paramètres structuraux. Ces résultats ont conduit pratiquement aux mêmes conclusions que pour les complexes 1 et 2 (voir annexe 2).

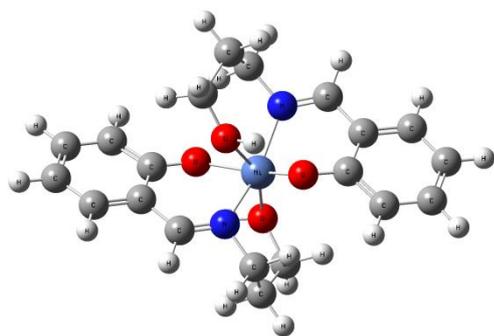
### III. Effet de la substitution des ligands et du solvant sur les propriétés des complexes :



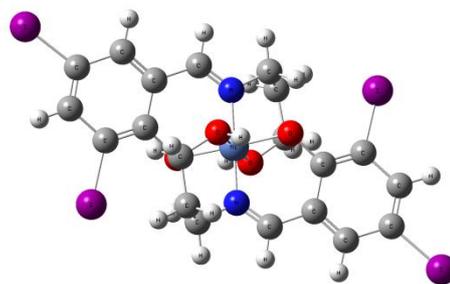
Complexe (1)



Complexe (2)

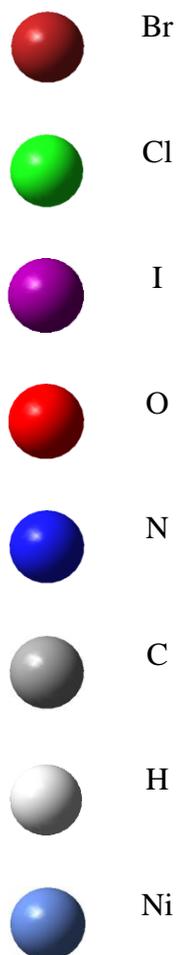


Complexe (3)



Complexe (4)

**Figure III.1:** Arrangements structuraux du complexe 1, 2, 3 et 4



Afin d'étudier l'effet des substituants et de la nature du solvant sur les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques des complexes, nous avons choisit des

complexes à base de nickel. Ces derniers n'apparaissent pas aussi nombreux dans la littérature comme étant des matériaux émetteurs pour utilisation en tant que diode électroluminescente organique (OLED). Cependant, certains articles récents ont mis en évidence un intérêt croissant pour l'émission des complexes de Ni II [7].

Nous avons réalisés des calculs DFT et TD-DFT sur les complexes : (1)  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2)_2]$  (2)  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO}_2)_2]$  (3)  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2]$  et (4)  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{I}_2\text{NO}_2)_2]$ , (figure III.1).

La géométrie de l'état fondamental de chacun de ces complexes a été entièrement optimisée à l'aide de la fonctionnelle CAM-B3LYP associée à la base de 6-31G\* pour les atomes : H, C, N, O, Cl, Br et I et à la base SDD pour l'atome de nickel (Ni). Rappelons que ce niveau de théorie a été confirmé dans la première partie de ce travail comme étant une des meilleures combinaisons bases/fonctionnelle pour l'étude des complexes.

Dans le tableau suivant, sont résumés les résultats des calculs DFT et TD-DFT sur le complexe de nickel avec substitution du chlore par le brome et l'hydrogène. Notons que plusieurs de nos calculs entrepris n'ont pas convergés pour diverses raisons comme dans le cas de la substitution du chlore par l'iode.

**Tableau III.1 :** Paramètres énergétiques et structuraux des complexes 1, 2,3 et 4.

	<i>Ligand Cl (expérimentale)</i>		<i>Ligand Br</i>		<i>Ligand H</i>	
	<i>Optimisation</i>	<i>TD-SCF</i>	<i>Optimisation</i>	<i>TD-SCF</i>	<i>Opt</i>	<i>TD-SCF</i>
<i>E (ev)</i>	-104765.45	-104761.70	-334568.8	-33456.12	-54741.2	NC
$\Delta E$	6.28	6.28	6.28	6.28	6.42	NC
<i>Ni<sub>1</sub>N<sub>2</sub></i>	1.97	1.97	1.97	1.97	1.98	NC
<i>Ni<sub>1</sub>N<sub>3</sub></i>	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	NC
<i>Ni<sub>1</sub>O<sub>4</sub></i>	1.88	1.88	1.88	1.88	1.89	NC
<i>Ni<sub>1</sub>O<sub>5</sub></i>	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	NC
<i>Ni<sub>1</sub>O<sub>50</sub></i>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	NC
<i>Ni<sub>1</sub>O<sub>51</sub></i>	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	NC

### III.2. Effet de la nature du solvant :

Pour étudier les propriétés du complexe 1, nous avons réalisé un calcul TDDFT dans le vide. Les longueurs d'onde des bandes observées ( $\lambda=335.10$  nm,  $\lambda=314.26$ nm,  $\lambda=275.14$ nm,  $\lambda=268.04$ nm,  $\lambda=263.93$ ) sont reportées respectivement dans le tableau suivant.

**Tableau III.2 :** Principales transitions calculées pour le complexe (1) en vide.

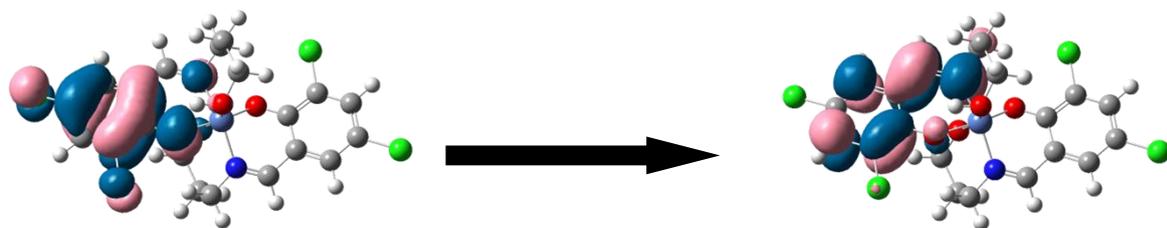
$\Delta E$ (ev)	$\lambda(\text{nm})_{\text{exp}}$	$\lambda(\text{nm})_{\text{théo}}$	f	Transition	Composition	caractère
3.69	381	335.10	0.075	H- → L+1	90.86%	ILCT
3.94	349	314.26	0.143	H-1- → L	90.47%	ILCT
4.50		275.14	0.003	H-4- → L+1	44.82%	ILCT
				H-2- → L+1	17.27%	ILCT
4.62		268.04	0.001	H- → L	93.53%	ILCT
4.69		263.93	0.022	H-5- → L	38.98%	ILCT
				H-3- → L	42.09%	ILCT

Ces résultats montrent que les orbitales impliquées dans les transitions observées se situent entre la HOMO-5 à la LUMO+1. La bande ayant la longueur d'onde maximale  $\lambda=335.10$  nm de caractère est de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  est associée à une transition de la HOMO vers la LUMO+1 avec une contribution de 90.86%. C'est un transfert de type intra-ligand charge transfert (ILCT). La seconde bande de longueur d'onde  $\lambda=314.26$ nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) résulte d'une transition entre la HOMO-1 et la LUMO) avec un taux de participation de 90.47%.

La 3<sup>ème</sup> bande  $\lambda=275.14$ nm résulte de deux transitions: HOMO-4 vers LUMO+1 (44.82%) et HOMO-2 vers LUMO+1(17.27%) avec une très faible contribution de Nickel Cette transition est donc attribuée à un transfert de charge intra ligand (ILCT). De même pour la dernière bande calculée  $\lambda=263.93$ nm

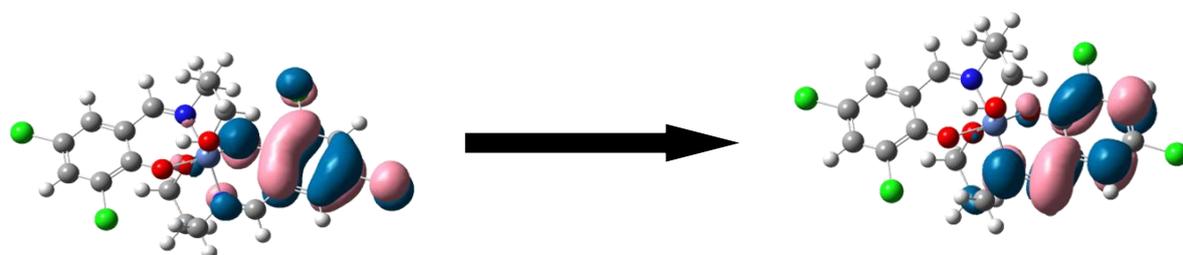
En comparant les résultats obtenus avec les données expérimentales, il est clair que longueur d'onde calculé est plus petit par rapport à l'expérimentale, ceci est probablement du au fait que les calculs sont réalisés dans le vide alors que la caractérisation des propriétés des complexes étudiés a été effectuée en solution.

Les orbitales responsables des différentes transitions ainsi que le spectre du complexe calculé dans le vide sont représentés dans les figures III (2-3) respectivement.



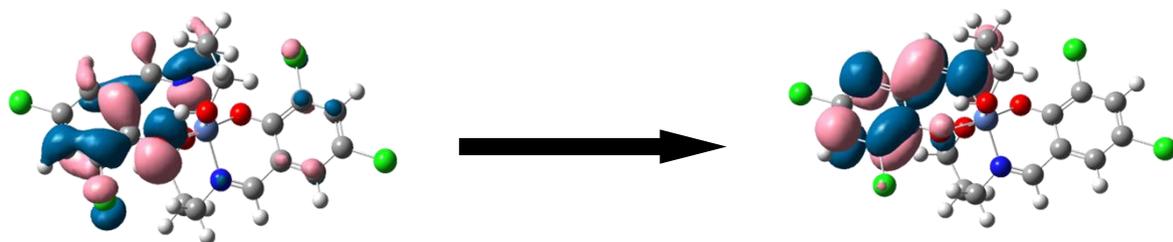
HOMO

LUMO+1



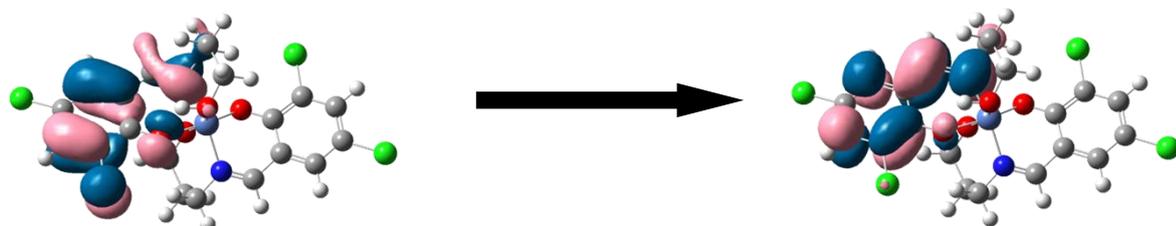
HOMO-1

LUMO



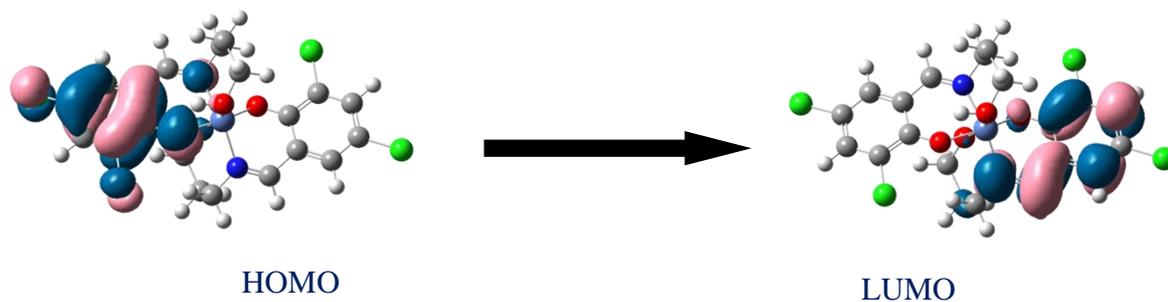
HOMO-4

LUMO+1

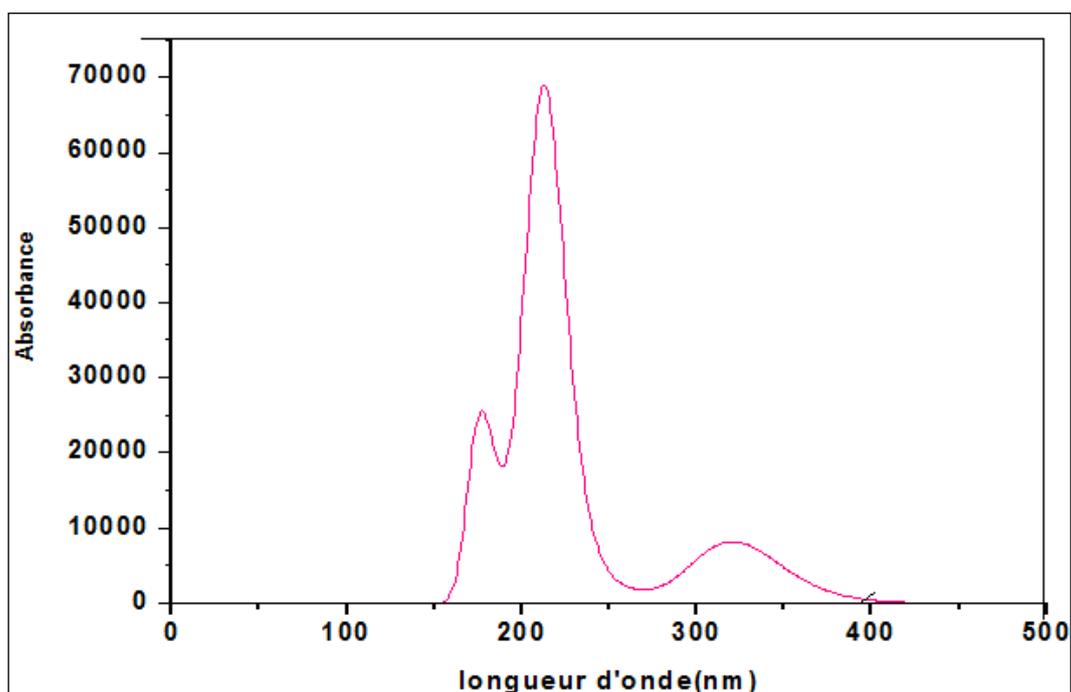


HOMO-2

LUMO+1



**Figure III.2 :** Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (1) en vide.



**Figure III.3 :** le spectre UV visible calculé du complexe (1).

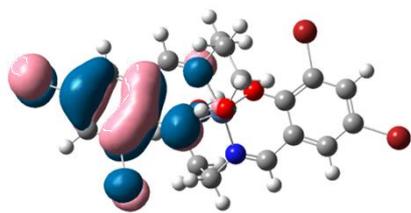
Des calculs similaires ont été entrepris sur le complexe (2) dans le vide et dans le solvant. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau (III.3)

**Tableau III.3** : Principales transitions calculées pour le complexe (2) en vide.

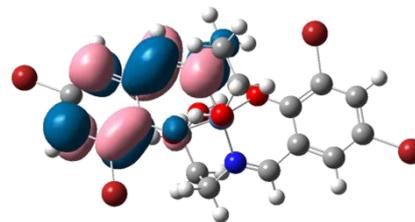
$\Delta E$ (ev)	$\lambda(\text{nm})_{\text{exp}}$	$\lambda(\text{nm})_{\text{théo}}$	f	Transition	Composition	caractère
3.69	381	335.19	0.0784	H- → L+1	90.55%	ILCT
3.94	349	314.70	0.146	H-1- → L	90.05%	ILCT
4.50		275.43	0.004	H-4- → L+2	52.83%	ILCT
				H-2- → L+2	30.76%	ILCT
4.64		267.19	0.0008	H- → L	90.66%	ILCT
4.70		263.73	0.0248	H-5- → L	35.02%	ILCT
				H-3- → L	37.35%	ILCT

On remarque que les transitions ont lieu entre la HOMO-5 et la LUMO+1. La bande maximale de longueur d'onde  $\lambda=335.10$  nm caractère est de type  $\pi \longrightarrow \pi^*$  est principalement associée à une transition à partir de l'orbitale HOMO vers la LUMO+1 avec un taux de participation de 90.86% . Cette transition est due à un transfert de charge intra-ligand (ILCT : Intra Ligand Charge Transfert). Pour la 2<sup>ème</sup> bande de longueur d'onde  $\lambda=314.70$  nm résulte d'une transition de la HOMO-1 vers la LUMO avec un taux de participation de 90.05% d'où sa nature ILCT.

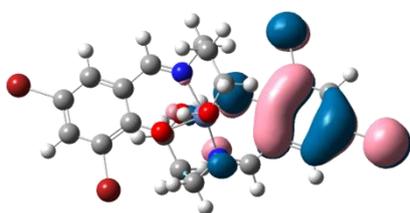
Le spectre ainsi que les orbitales responsables des transitions indiquées dans le tableau sont représentés sur les figures III. (4-5).



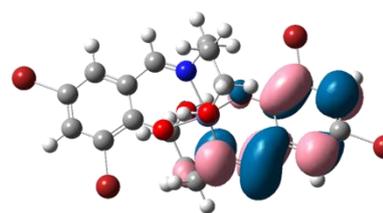
HOMO



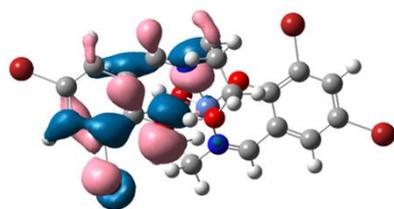
LUMO+1



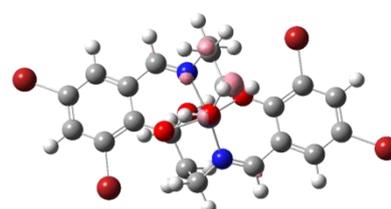
HOMO-1



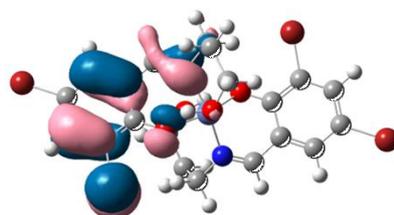
LUMO



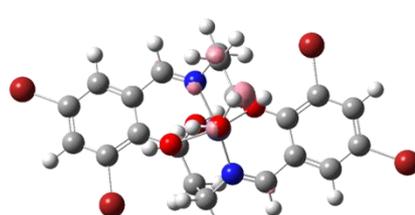
HOMO-4



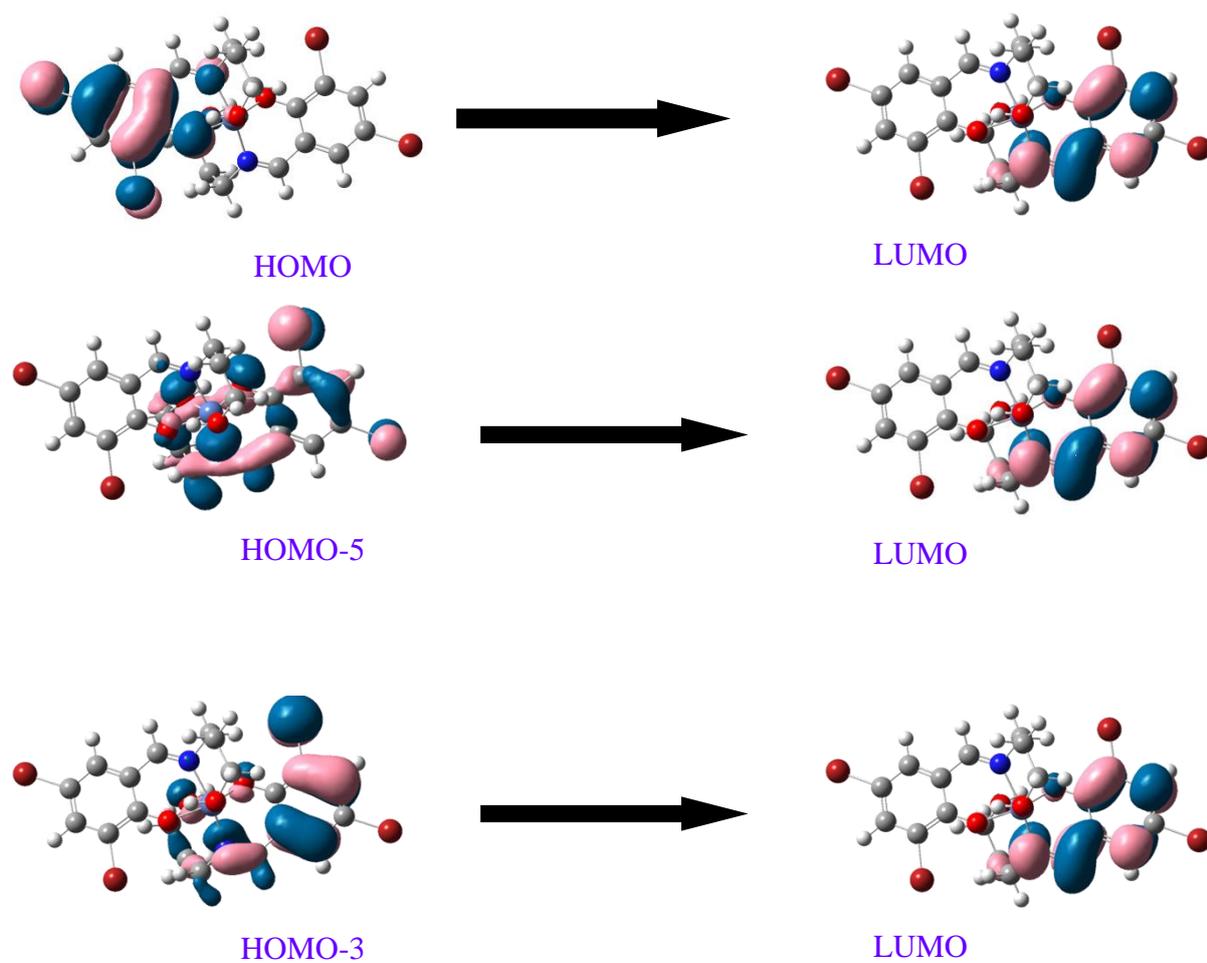
LUMO+2



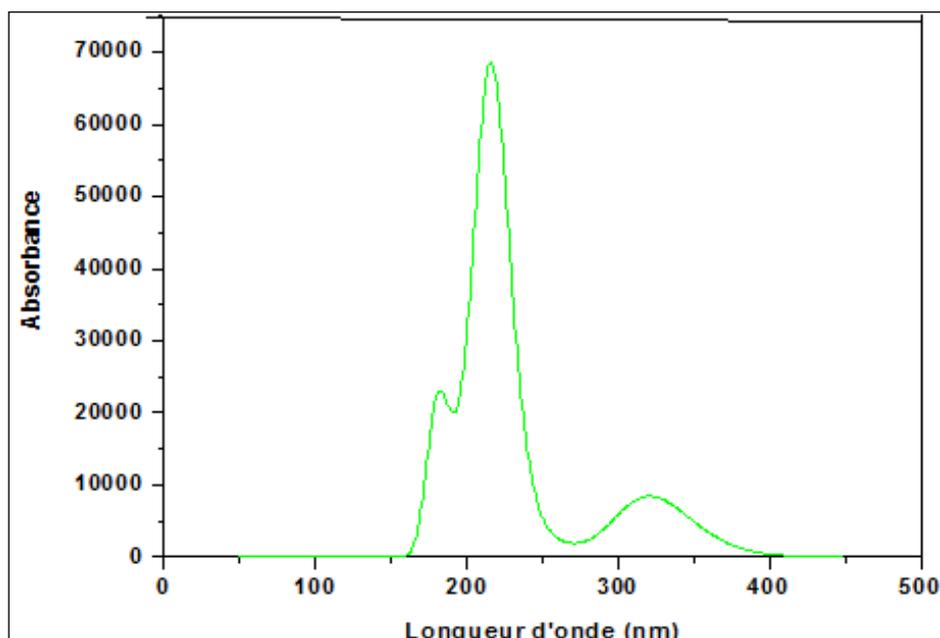
HOMO-2



LUMO+2



**Figure III.4 :** Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (2) en vide.



**Figure III.5 :** le spectre UV visible calculé du complexe du complexe (2) en vide.

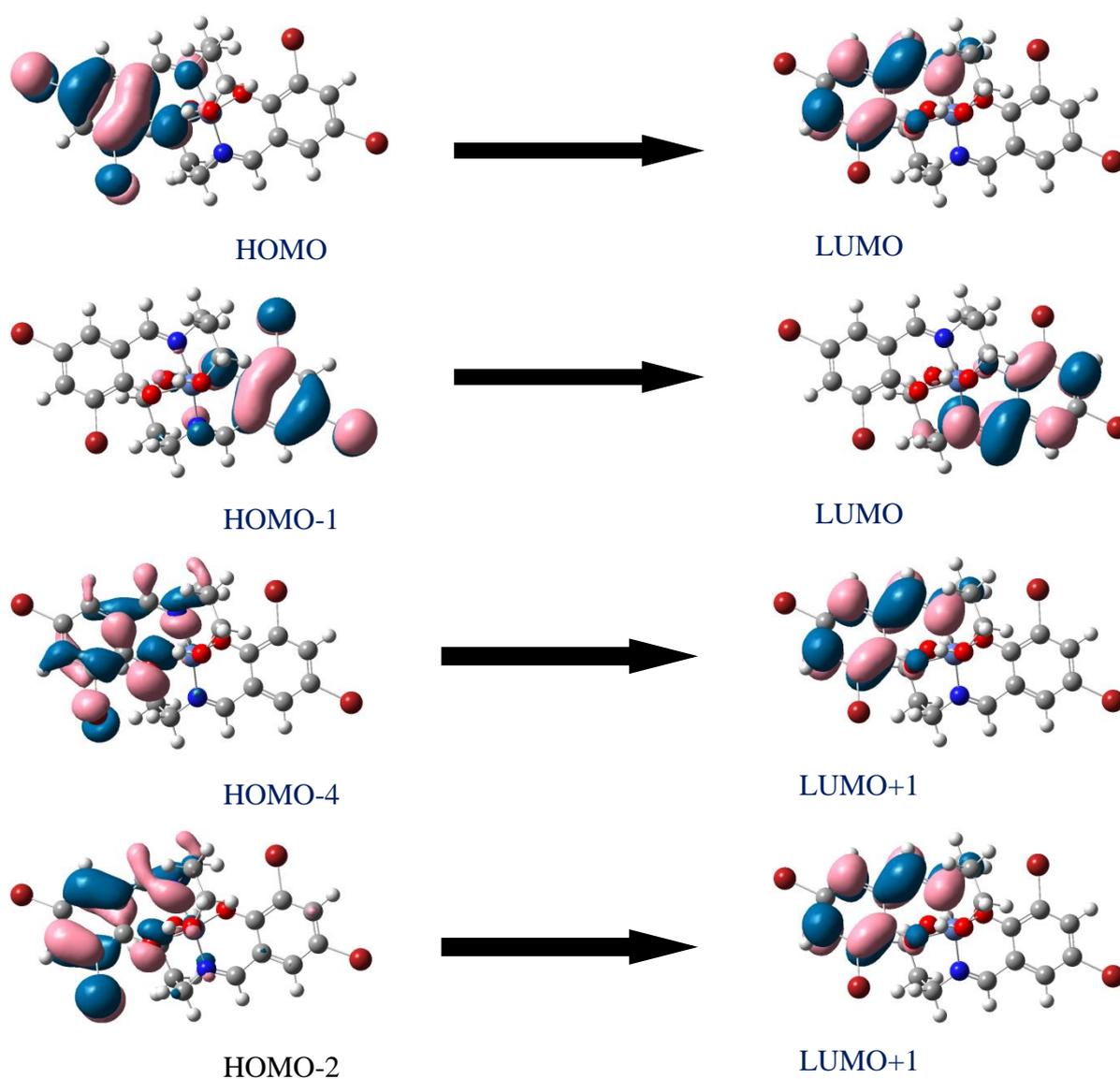
Dans le tableau suivant sont reportés les résultats des calculs TDDFT sur le complexe (2) dans le solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilisé dans la synthèse.

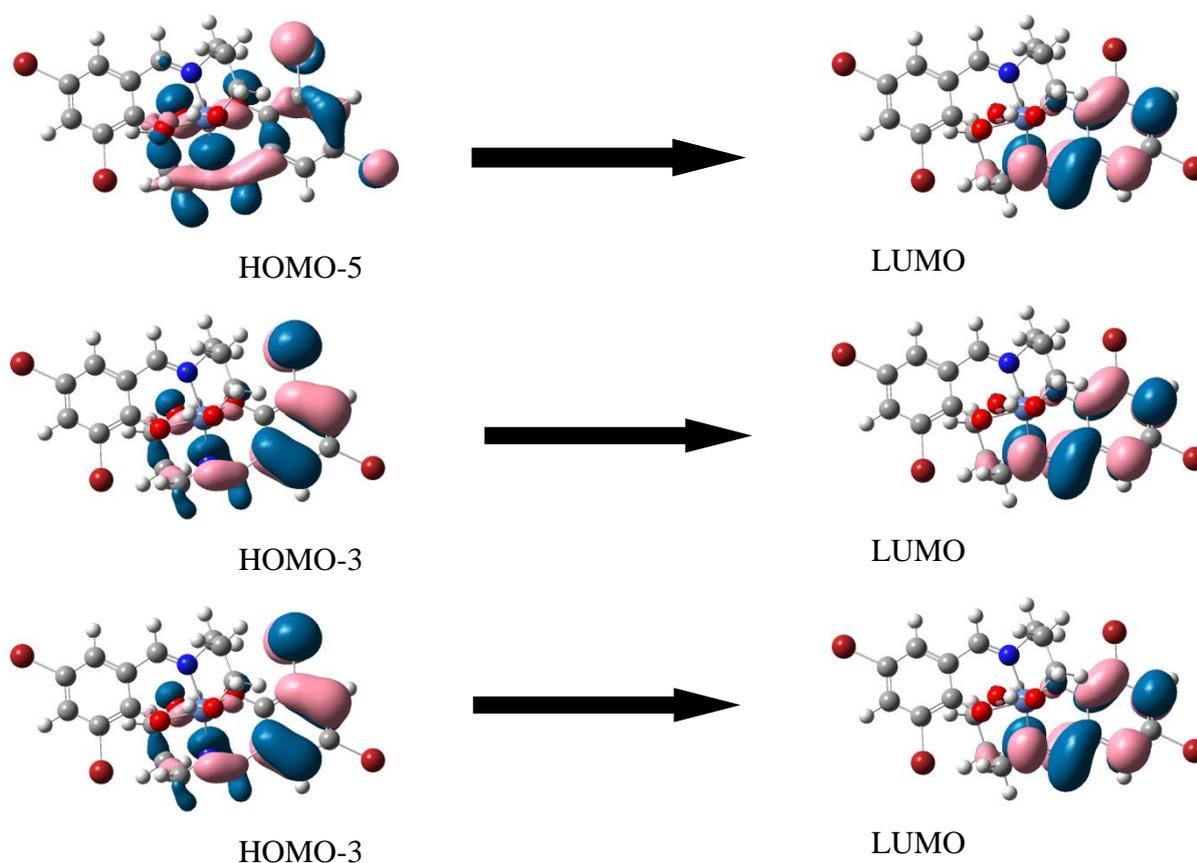
**Tableau III.4:** Principales transitions calculées pour le complexe (2) en dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$\Delta E$ (ev)	$\lambda(\text{nm})_{\text{exp}}$	$\lambda(\text{nm})_{\text{théo}}$	f	Transition	Composition	caractère
3.73	381	331.63	0.1159	H $\rightarrow$ L+1	92.40%	ILCT
3.96	349	313.00	0.1981	H-1 $\rightarrow$ L	91.03%	ILCT
4.52		274.22	0.0050	H-4 $\rightarrow$ L+1	43.77%	ILCT
				H-2 $\rightarrow$ L+1	41.48%	ILCT
4.69		264.08	0.0303	H-5 $\rightarrow$ L	24.05%	ILCT
				H-3 $\rightarrow$ L	45.26%	
4.77		259.40	0.0082	H-3 $\rightarrow$ L	93.41%	ILCT

A partir de ces résultats on constate qu'il n'y a pas une grande différence avec ceux trouvés dans le vide. En effet, les transitions se situent entre la HOMO-5 à la LUMO+1, la bande max se situe à une longueur d'onde  $\lambda=331.63$  nm associée à une transition HOMO-LUMO+1 avec un taux de participation de 92.40% de nature ILCT. La seconde bande de longueur d'onde  $\lambda=313$  nm résultant d'une transition de la HOMO-1 vers la LUMO) avec un taux de participation de 91.03%. Toutes les transitions indiquées dans le tableau sont dus à un transfert de charge intraligand ILCT.

Le spectre ainsi que les orbitales responsables des transitions indiquées dans le tableau sont représentés sur les figures III (6-7).

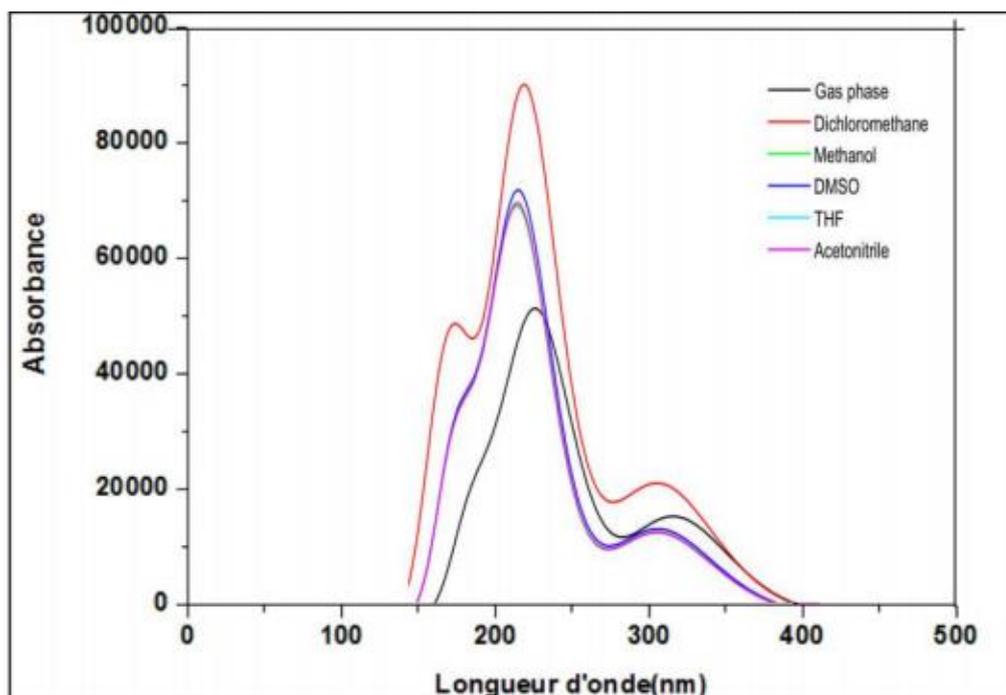




**Figure III.6:** Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du Complexe (2) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Les calculs de TDDFT ont été effectués afin de prédire l'effet de différents solvants sur les propriétés d'absorption de complexe 2 dans la région de l'ultra-violet. Nous avons choisit une série de solvants disponibles pour les calculs avec GAUSSIAN : dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), du methanol ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), le diméthylsulfoxyde DMSO ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ), le tétrahydrofurane THF ( $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ). La figure 4 sont des bandes d'absorption illustrat maximum (de et l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )).

Les spectres obtenus du composé étudié dans le vide et en solution sont rassemblés dans la figure suivante.



**Figure III.7 :** Spectres du complexe (2) calculés en solution

Les spectres théoriques montrent que le complexe présente des bandes de liaison d'absorption maximale entre 220 et 335 nm pour toutes les solutions.

Une autre différence se traduit par une diminution de l'intensité de la bande d'absorption indiquant que les solvants utilisés ont simultanément un effet hypochrome sur les propriétés d'absorption du composé examiné. Dans le cas du solvant THF, aucune bande n'est détectée, ce qui indique que le complexe testé dissous dans le THF ne présente pas d'absorption typiques dans la région de l'ultra-violet.

## Référence

- [1] Debord, J., (2004). Introduction à la modélisation moléculaire, **2004**, pp.37-41.
- [2] Dugas, H., (1996). Principes de base en modélisation moléculaire. *Aspects théoriques et pratiques, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal.*
- [3] Hossain, S., Nisbett, L. M., & Boon, E. M. (2017). Discovery of two bacterial nitric oxide-responsive proteins and their roles in bacterial biofilm regulation. *Accounts of chemical research*, 50(7), 1633-1639.
- [4] Iwamoto, Y., Kodera, M., & Hitomi, Y. (2015). Uncaging a catalytic hydrogen peroxide generator through the photo-induced release of nitric oxide from a {MnNO} 6 complex. *Chemical Communications*, 51(46), 9539-9542.
- [5] Doro, F. G., Ferreira, K. Q., da Rocha, Z. N., Caramori, G. F., Gomes, A. J., & Tfouni, E. (2016). The versatile ruthenium (II/III) tetra azamacro cycle complexes and their nitrosyl derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 652-677.
- [6] Gomes, A. J., Espreafico, E. M., & Tfouni, E. (2013). trans-[Ru (NO) Cl (cyclam)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and [Ru (NO)(Hedta)] Incorporated in PLGA Nanoparticles for the Delivery of Nitric Oxide to B16–F10 Cells: Cytotoxicity and Phototoxicity. *Molecular pharmaceuticals*, 10(10), 3544-3554.
- [7] Kara, D. A., Donmez, A., Kara, H., & Coban, M. B. (2018). Structural and spectroscopic characterization of a new luminescent NiII complex: bis {2, 4-dichloro-6-[(2-hydroxypropyl) iminomethyl] phenolato-κ<sup>3</sup>O, N, O'} nickel (II). *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74(8).
- [8] Dunning, T. H., & Hay, P. J. (1977). Methods of electronic structure theory. In *Modern theoretical chemistry* (Vol. 3, p. 1). Plenum Press New York.
- [9] Hehre, W. J., Stewart, R. F., & Pople, J. A. (1969). self-consistent molecular-orbital methods. i. use of 60 gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 51(6), 2657-2664.
- [10] Wu, F., Wang, C. J., Lin, H., Jia, A. Q., & Zhang, Q. F. (2018). Syntheses, structures and catalytic properties of ruthenium (II) nitrosyl complexes with bidentate and tetradentate Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 718-723.
- [11] Franke, A., & van Eldik, R. (2013). Factors that determine the mechanism of NO activation by metal complexes of biological and environmental relevance. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(4), 460-480.

- [12] Rodrigues, F. P., Carneiro, Z. A., Mascharak, P., Curti, C., & da Silva, R. S. (2016). Incorporation of a ruthenium nitrosyl complex into liposomes, the nitric oxide released from these liposomes and HepG2 cell death mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 701-707.
- [13] Shi, L. M., Wang, X. X., Ma, X. F., Jia, A. Q., & Zhang, Q. F. (2016). Ruthenium (III)-carbonyl and ruthenium (II)-nitrosyl complexes of nitrogen-containing ligands with ethoxysilane groups. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(17), 2630-2636
- [14] Wu, F., Wang, C. J., Lin, H., Jia, A. Q., & Zhang, Q. F. (2018). Syntheses, structures and catalytic properties of ruthenium (II) nitrosyl complexes with bidentate and tetradentate Schiff base ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 718-723.

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

L'objectif principal de nos travaux est la caractérisation théorique des propriétés électroniques et spectroscopiques de quelques complexes des métaux de transition. Pour ce faire, nous avons choisit une séries des complexe à base de Ru et Ni. A partir des différents calculs DFT/TDDFT entrepris nous avons montré que:

- ❖ La fonctionnelle **CAM-B3LYP** donne les meilleurs résultats dans les calculs de la structure électronique par contre la fonctionnelle LSDA, même si elle n'est pas couteuse en terme de temps, elle donne les plus mauvais résultats (efficace et fournit de bons résultats dans le cas des atomes et molécules simples).
- ❖ La combinaison **CAM-B3LYP/SDD** constitue un bon niveau de théorie autrement dit un haut niveau d'optimisation qui puisse reproduire au mieux les résultats expérimentaux pour permettre une meilleure exploitation de la structure électronique dans le cas des complexes de métaux de transition.
- ❖ Dans l'étude de l'effet des substituants, les calculs DFT qui ont aboutis montrent que les substituants H, Cl, Br, attachés au groupement ligand n'ont pas un effet remarquable sur la stabilité voire la réactivité des complexes considérés du fait fait qu'ils soient assez loin de l'ion central. les transitions sont principalement assurées par un transfert de charge intra-ligand (ILTC).
- ❖ Les calculs de TDDFT réalisés dans le vide et dans différents solvants (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH, DMSO , THF et CH<sub>3</sub>CN) montrent que le complexe présente des bandes d'absorption dans la région de l'UV pour les solvants sauf pour dans le cas du THF, aucune bande n'est détectée.

Annexe 1 : Logiciel de chimie quantique

GAUSSIAN

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique, dont les plus populaires et les plus utilisés sont : Turbomol, Gaussian, ADF, SIESTA, Jaguar (bases localisées) ; LMTO-ASA, ABINIT, PWSCF, VASP, CPMD (ondes planes) et WIEN2k (FLAPW), FP-LMTO (bases mixtes).

Parmi ces logiciels, nous avons choisit d'utiliser le logiciel Gaussian pour décrire les structures électroniques et analyser les propriétés spectroscopiques dans une série de complexes qui font l'objet de ce mémoire.

D'actualité dans le monde scientifique, le programme GAUSSIAN a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de biotechnologie, de physique et de pharmacologie [1]. De son histoire, ce logiciel est basé sur le travail de John Pople qui consistait à développer des simplifications dans l'équation de Schrödinger dans le but de la rendre aisément applicable à l'étude des molécules aussi bien simples que complexes.

De part ces simplifications, John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé GAUSSIAN permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été ensuite amélioré progressivement. En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée et différentes approches de la chimie quantique ont été rajoutées depuis à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn [2].

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :[3].

- a. Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- b. Calculs
- c. Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
- d. Simulation des différentes propriétés et réactions.

Le programme GAUSSIAN est constamment en amélioration, la dernière version développée et en cours d'utilisation à travers différents laboratoires dans le monde est la version GAUSSIAN16 [4]. Dans nos calculs ; nous avons utilisé une des anciennes versions GAUSSIAN 09/ A02.

### Présentation du logiciel GAUSSIAN 09 :

De nombreux chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour *GAUSSIAN 09* mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), *GAUSSIAN 09* nous permet de repousser les limites des calculs sans autres frontières que nos ressources informatiques.

Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, *GAUSSIAN*, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques.

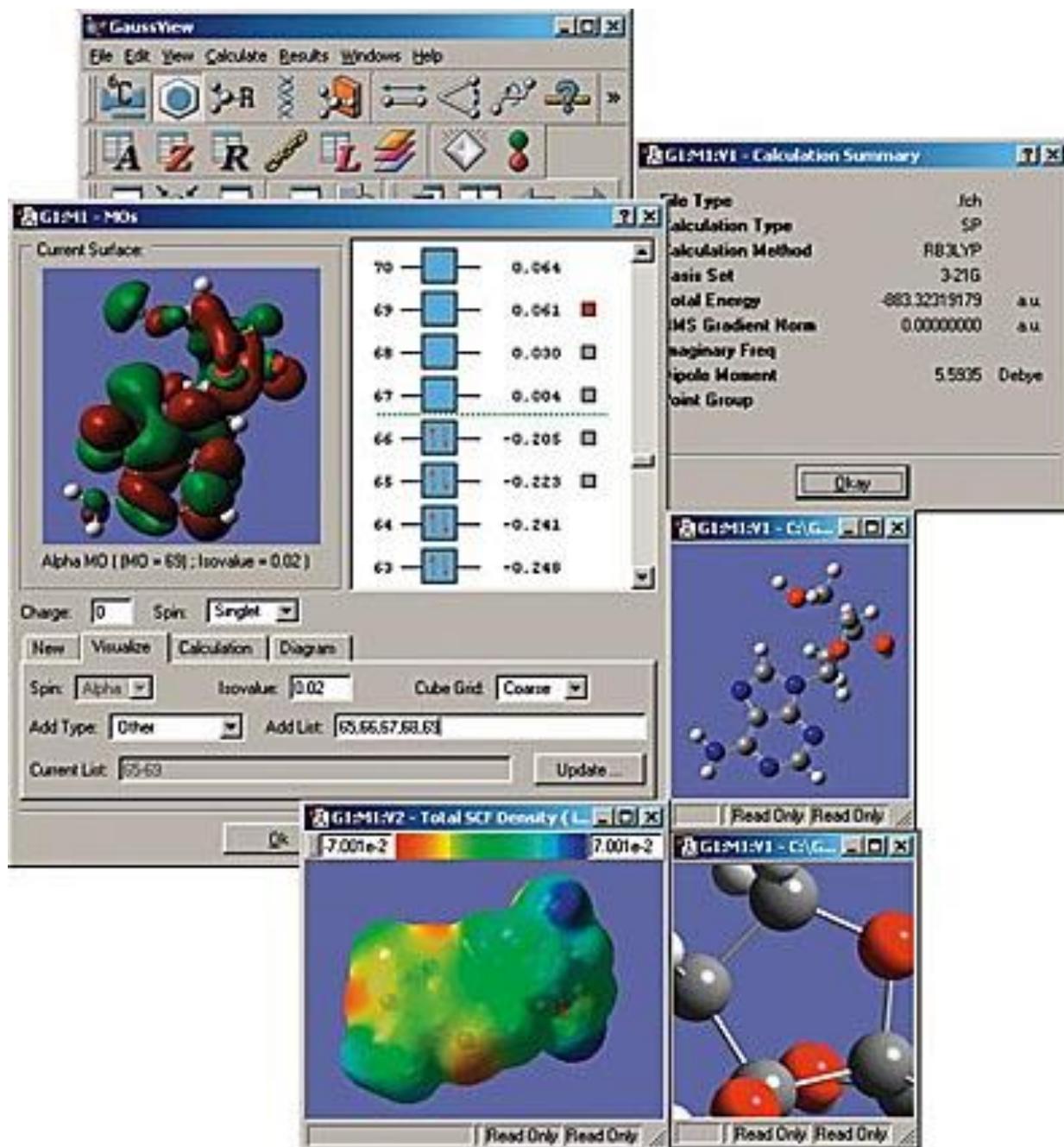
Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

Par ailleurs, *GAUSSIAN* vous permet de modéliser :

- a. La réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM)
- b. Les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- c. Les rotations optiques de molécules chirales.
- d. Les spectres de vibrations et les couplages vibration/rotation.
- e. Les spectres RAMAN

**GaussView** est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec GaussView, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut évidemment récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version GaussView 5 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes d'intérêt chimique, pratiques et simples. Il fournit également un soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian 09. [5].

Représentation schématique de quelques étapes d'un calcul Gaussian :



Principales bases utilisées dans un calcul Gaussian :

Il existe bon nombre de bases de gaussiens possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs (Hehre et al. 1980). La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau

suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G\*), et 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 ainsi 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(p,d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions **d** ont été ajoutées aux autres atomes (David Antonio, 2003).

La plupart des méthodes requièrent un choix de base bien spécifié ; si aucune base n'est donnée dans le programme alors la base STO-3G est automatiquement prise en compte. Nous citons quelques jeux de bases utilisés dans la chaîne de programme Gaussian [4].

**Annexe 1: Logiciel de chimie quantique GAUSSIAN**

---

**Tableau :** Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian.

<b>Basis set</b>	<b>Appliqué sur</b>	<b>Fonctions de Polarisation</b>	<b>Fonctions de Diffusion</b>
STO-3G	H-Xe	*	+
3-21G	H-Xe	* or * *	
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d ,p)	
6-31G	H-Kr	(3df , 3pd )	++
6-311G	H-Kr	(3df , 3pd )	++
D95	H-Cl	(3df , 3pd )	++
D95V	□	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Ne	*	
CEP -4G	H-Cl	*	
CEP-31G	H-Rn	*	
CEP-121G	H-Rn	*	
LanL2MB	H-Rn		
LanL2DZ	H-Ba,La-Bi		
SDD	H ,Li-Ba,La-Bi		
	All but Fr and Ra		

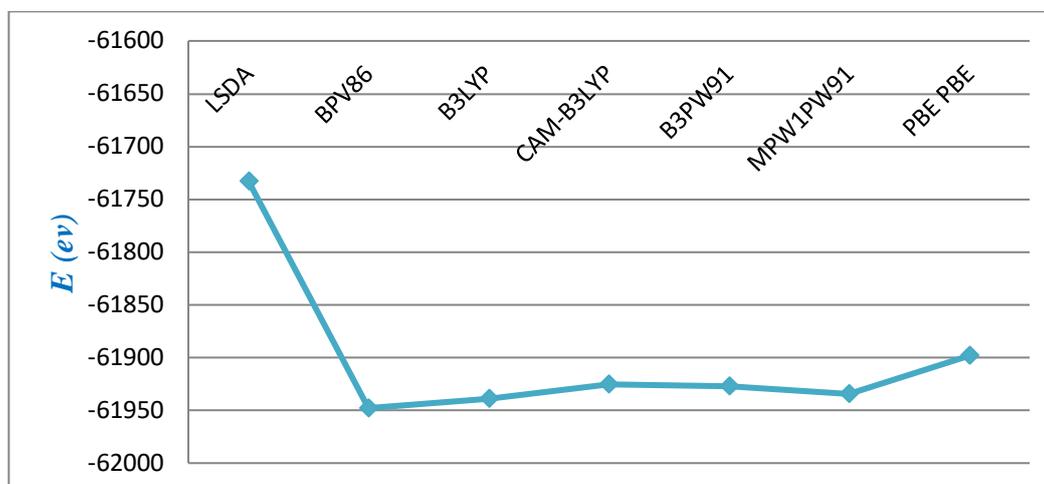
### Références

- [1] Boukaoud, A. (2005). Structure, conformation moléculaire et spectroscopie de la théophylline monohydratée (C<sub>7</sub> H<sub>8</sub> N<sub>4</sub> O<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O).
  
- [2] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
  
- [4] Gaussian09, R. A. (2009). 1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT, 121, 150-166. ([www.gaussian.com](http://www.gaussian.com))
  
- [3] Kellou, H. (2009). *Etude des propriétés physicochimiques des silices modifiées par silanisation par le dimethyldichlorosilane*(Doctoral dissertation).
  
- [5] <http://www.chemcad.com/pages/7/Gaussian-Gaussview-visualisation>

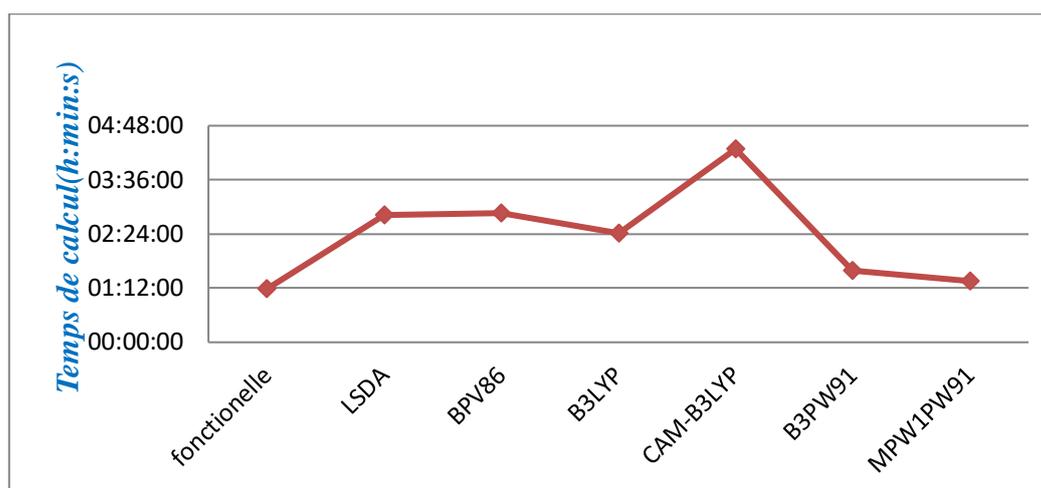
Annexe 2 : Analyse de la structure  
électroniques et des propriétés  
spectroscopiques d'une série de complexes.

## Annexe 02 : Analyse DFT de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes.

La figure suivante représente la variation de  $E$  (ev) en fonction des différentes fonctionnelles avec la base SDD.



**Figure II.1 :** Variation de l'énergie en fonction de différentes fonctionnelles.



**Figure II.2 :** Variation du temps de calcul en fonction de différentes fonctionnelles.

**Annexe 02 : Analyse DFT de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes.**

**Le complexe (2) :**

**Tableau II.1:** les angles et les liaisons du complexes(2), avec LanL2DZ

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru1Cl2</i>	2.49	2.38	0.11	<i>Ru1Cl4Cl2</i>	43.88	44.22	0.34
<i>Ru1Cl3</i>	2.50	2.35	0.15	<i>Ru1Cl4O6</i>	40.86	41.11	0.25
<i>Ru1Cl4</i>	2.47	2.41	0.06	<i>Ru1O6Cl3</i>	53.90	51.78	2.12
<i>Ru1O6</i>	1.99	1.96	0.03	<i>Ru1N8N7</i>	36.71	36.51	0.20
<i>Ru1N7</i>	1.76	1.72	0.04	<i>Ru1N7Cl2</i>	51.56	51.39	0.17
<i>Ru1N8</i>	2.07	2.05	0.02	<i>Ru1Cl2Cl4</i>	43.44	44.91	1.47

La différence moyenne (liaison) : 0.06

La différence moyenne (angle) : 0.75

**Tableau II.2 :** les angles et les liaisons du complexe(2), avec LanL2MB

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru1Cl2</i>	2.60	2.38	0.22	<i>Ru1Cl4Cl2</i>	43.47	44.22	0.75
<i>Ru1Cl3</i>	2.58	2.35	0.23	<i>Ru1Cl4O6</i>	38.59	41.11	2.52
<i>Ru1Cl4</i>	2.58	2.41	0.17	<i>Ru1O6Cl3</i>	55.36	51.78	3.58
<i>Ru1O6</i>	1.93	1.96	0.03	<i>Ru1N8N7</i>	36.75	36.51	0.24
<i>Ru1N7</i>	1.84	1.72	0.12	<i>Ru1N7Cl2</i>	52.77	51.39	1.38
<i>Ru1N8</i>	2.08	2.05	0.03	<i>Ru1Cl2Cl4</i>	43.13	44.91	1.78

La différence moyenne (liaison) : 0.13

La différence moyenne (angle) : 1.70

**Tableau II.3:** les angles et les liaisons du complexe(2), avec SDD

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru1Cl2</i>	2.46	2.38	0.08	<i>Ru1Cl4Cl2</i>	44.13	44.22	0.09
<i>Ru1Cl3</i>	2.47	2.35	0.12	<i>Ru1Cl4O6</i>	41.54	41.11	0.43
<i>Ru1Cl4</i>	2.44	2.41	0.03	<i>Ru1O6Cl3</i>	53.49	51.78	1.71
<i>Ru1O6</i>	2.00	1.96	0.04	<i>Ru1N8N7</i>	36.72	36.51	0.21
<i>Ru1N7</i>	1.74	1.72	0.02	<i>Ru1N7Cl2</i>	51.38	51.39	0.01
<i>Ru1N8</i>	2.07	2.05	0.02	<i>Ru1Cl2Cl4</i>	43.82	44.91	1.09

La différence moyenne (angle) : 0.05

La différence moyenne (angle) : 0.59

**Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 3 :**

**Tableau II.4.a :** Optimisation du complexe (3) avec la base LanL2DZ.

<i>LanL2DZ</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (e v)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-24785.43	-2.315	-0.935	1.379	43min et 54s
BPV86	<b>-24893.09</b>	-1.890	-0.556	1.333	57min et 54s
B3LYP	-24884.98	-2.941	0.0005	<b>2.941</b>	59min et 33s
CAM-B3LYP	-24869.19	-4.440	1.195	<b>5.636</b>	1h et 45min et 57s
B3PW91	-24880.59	-2.946	0.049	<b>2.995</b>	1h et 1min et 41s
MPW1PW91	-24881.79	-3.203	0.210	<b>3.413</b>	1h et 4 min et 35s
PBE PBE	-24861.76	-1.780	0.439	2.220	49min et 41s

**Tableau II.4.b :** Optimisation du complexe (3) avec la base LanL2MB.

<i>LanL2MB</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	<b>-24785.43</b>	-2.315	-0.935	1.380	37min et 58s
BPV86	-24634.38	-0.549	0.827	1.376	14min et 49s
B3LYP	-24625.28	-1.424	1.262	2.692	15min et 12s
CAM-B3LYP	-24608.27	-2.565	2.322	<b>4.887</b>	18min et 27s
B3PW91	-24623.34	-1.468	1.275	2.744	15min et 21s
MPW1PW91	-24624.86	-1.630	1.419	3.050	15min et 49s
PBE PBE	-24603.47	-0.444	0.938	1.383	15min et 37s

Tableau II.4.c : Optimisation du complexe (3) avec la base SDD.

<i>SDD</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-73143.57	-2.314	-0.848	1.466	51min et 3s
BPV86	<b>-73384.92</b>	-1.868	-0.394	1.474	1h et 5 min et 41s
B3LYP	-73375.14	-2.921	0.200	<b>3.121</b>	1h et 18min et 5s
CAM-B3LYP	-73361.88	-4.399	1.432	<b>5.833</b>	2 h et 13 min et 29s
B3PW91	-73362.33	-2.912	0.242	<b>3.155</b>	1h et 34min et 27s
MPW1PW91	-73370.08	-3.170	0.414	<b>3.582</b>	1h et 28min et 25s
PBE PBE	-73330.68	-1.762	-0.280	1.481	1h et 3min et 48 s

Dans ce cas nous notons que la valeur énergétique la plus basse est observée pour la fonctionnelle BPV86 avec les deux bases LanL2DZ et SDD tendre que LSDA avec la base LanL2MB, Alors que la valeur du gap le plus grand est obtenue pour la fonctionnelle (CAM-B3LYP) avec tous les bases.

Pour ce complexe, les résultats montre que l'utilisation de la fonctionnelle BPV86 avec la base SDD donnent les meilleurs résultats (la plus proche stabilité).de ce fait on va les adapter pour étudier les propriétés de notre complexe.

On va aussi représenter la variation de l'énergie E (ev) et la variation de le temps de calcule en fonction des différent fonctionnelles avec la base SDD.

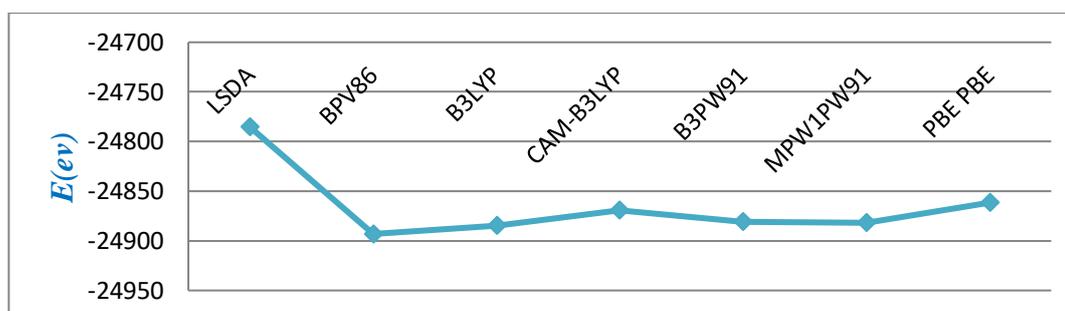
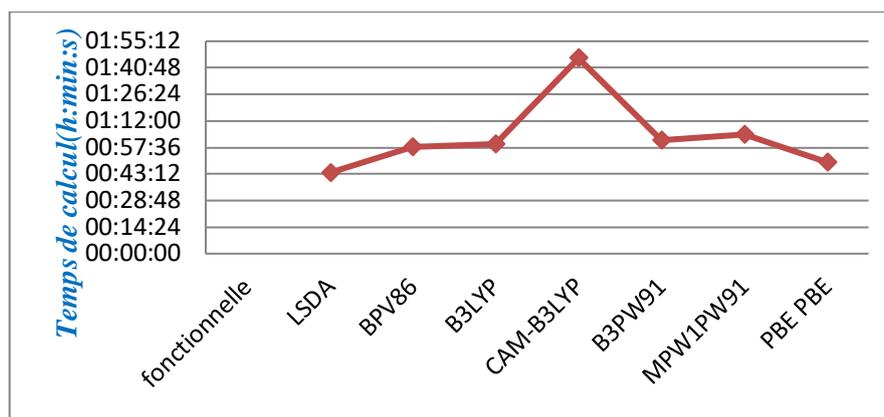


Figure II.3: Variation de l'énergie en fonction de différentes fonctionnelles.

**Annexe 02 : Analyse DFT de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes.**



**Figure II.4 :** Variation du temps de calcul en fonction de différentes fonctionnelle.

**Structure électronique et paramètres structuraux du complexe 4 :**

**Tableau II.5.a :** Optimisation du complexe (4) avec la base LanL2DZ.

<i>LanL2DZ</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-34372.38	-5.770	-4.207	1.563	1h et 15min et 8s
BPV86	-34544.46	-5.200	-3.780	1.420	1h et 19min et 35 s
B3LYP	-34537.22	-5.793	-3.288	2.504	1h et 48min et 1s
CAM-B3LYP	-34517.87	-7.044	-2.111	<b>4.933</b>	2h et 35min et 30 s
B3PW91	-34526.97	-5.867	-3.248	2.619	1h et 45min et 28s
MPW1PW91	<b>-164231.92</b>	-5.934	-2.998	2.935	1h et 7min et 46s
PBE PBE	-34502.167	-5.110	-3.671	1.4394	1h et 20min et 58 s

Tableau II.5.b : Optimisation du complexe (4) avec la base LanL2MB.

<i>LanL2MB</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-33978.32	-3.602	-2.375	1.226	13min et 34 s
BPV86	<b>-34151.36</b>	-3.154	-2.166	0.988	20min et 2 s
B3LYP	-34142.47	-3.771	-1.653	2.117	20min et 14 s
CAM-B3LYP	-34121.42	-4.931	-0.540	<b>4.390</b>	36min et 13 s
B3PW91	-34136.05	-3.838	-1.668	2.170	19 min et 35s
MPW1PW91	-34140.11	-3.986	-1.522	2.463	21min et 8 s
PBE PBE	-34095.51	-3.281	-1.807	1.473	22min et 31s

Tableau II.5.c : Optimisation du complexe (4) avec la base SDD.

<i>SDD</i>					
<i>fonctionnelle</i>	<i>Energie (ev)</i>	<i>HOMO (ev)</i>	<i>LUMO (ev)</i>	<i>Gap (ev)</i>	<i>Temps de calcul</i>
LSDA	-46483.97	-5.773	-4.105	1.668	1h et 24min et 28s
BPV86	<b>-46689.55</b>	-5.211	-3.649	1.561	1h et 31 min et 1 s
B3LYP	-46681.70	-5.817	-3.114	2.703	1h et 57min et 41 s
CAM-B3LYP	-46662.91	-7.074	-1.914	<b>5.160</b>	3h et 12min et 57s
B3PW91	-46669.20	-5.885	-3.078	2.807	2h et 39min
MPW1PW91	-46674.52	-6.049	-2.913	3.135	1h et 53 min et 24s
PBE PBE	-46641.304	-5.122	-3.544	1.577	1h et 28min et 22 s

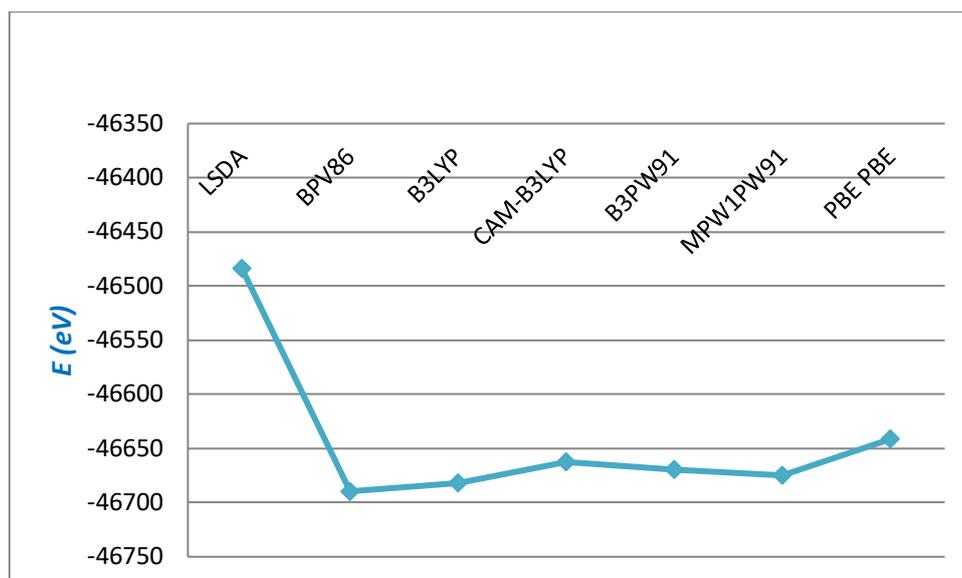


Figure II.5 : Variation de l'énergie en fonction de différentes fonctionnelles.

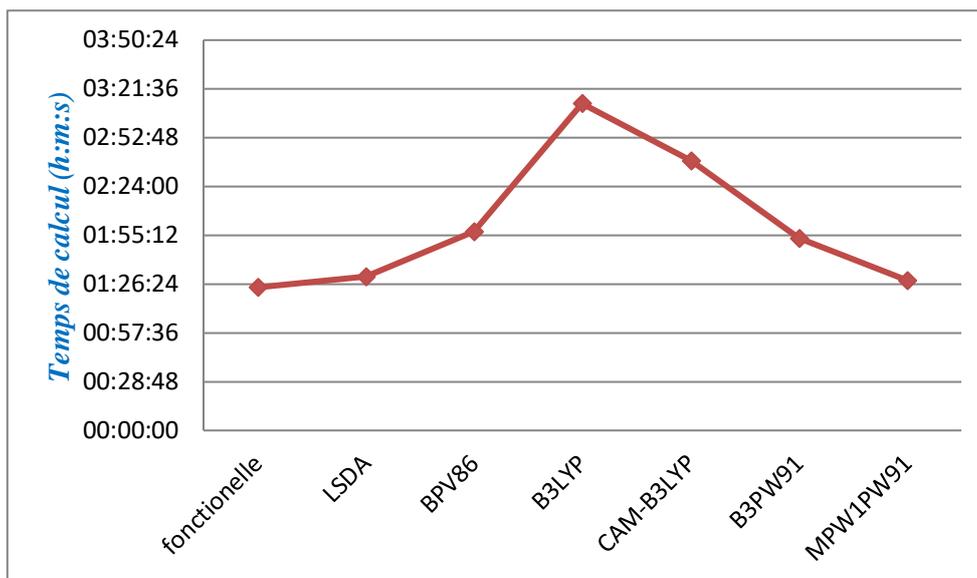


Figure II.6 : Variation du temps en fonction de différentes fonctionnelles.

**Tableau II.6 : les angles et les liaisons du complexe(3), avec LanL2DZ**

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<b><i>Liaison</i></b>	<b><i>Théo</i></b>	<b><i>Exp</i></b>	<b><i>différence</i></b>	<b><i>angle</i></b>	<b><i>Théo</i></b>	<b><i>Exp</i></b>	<b><i>différence</i></b>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.49	2.38	0.11	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	3.93	2.78	1.15
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i>	2.46	2.39	0.07	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub></i>	33.50	35.43	1.93
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i>	2.50	2.36	0.14	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub></i>	55.72	55.49	0.23
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>9</sub></i>	2.08	2.05	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub></i>	44.40	43.13	1.27
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub></i>	1.99	1.97	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	53.39	51.33	2.06
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	1.76	1.73	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	3.94	2.76	1.18

La différence moyenne (liaison) : 0.06

La différence moyenne (angle) :1.30

**Tableau II.7 : les angles et les liaisons du complexes(3), avec LanL2MB**

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.58	2.38	0.20	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	3.83	2.78	1.04
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i>	2.57	2.39	0.18	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub></i>	33.88	35.43	1.55
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i>	2.60	2.36	0.24	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub></i>	58.01	55.49	2.52
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>9</sub></i>	2.08	2.05	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub></i>	43.91	43.13	0.78
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub></i>	1.93	1.97	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	54.81	51.33	3.48
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	1.84	1.73	0.11	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	3.85	2.76	1.09

La différence moyenne (angle) : 0.13

La différence moyenne (angle) :1.74

**Tableau II.8 : les angles et les liaisons du complexes(3), avec SDD**

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.46	2.38	0.08	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></i>	3.93	2.78	1.15
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub></i>	2.44	2.39	0.05	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub></i>	33.58	35.43	1.85
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub></i>	2.46	2.36	0.10	<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub></i>	54.78	55.49	0.71
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>9</sub></i>	2.08	2.05	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub></i>	44.55	43.13	1.42
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub></i>	2.00	1.97	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub></i>	53.12	51.33	1.79
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	1.74	1.73	0.01	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></i>	3.94	2.76	1.18

La différence moyenne (liaison) :0.05

La différence moyenne (angle) :1.35

**Complexe(4) :**

**Tableau II.9:** les angles et les liaisons du complexe(4), avec LanL2DZ

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.40	2.32	0.08	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	41.75	41.49	0.26
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub></i>	2.06	2.02	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub></i>	42.27	42.07	0.20
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub></i>	2.06	2.02	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub></i>	39.33	38.57	0.76
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>6</sub></i>	1.78	1.74	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub></i>	42.27	42.41	0.14
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i>	2.04	2.01	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>8</sub></i>	42.37	42.31	0.06
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	2.04	2.02	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub></i>	39.33	39.17	0.16

La différence moyenne (liaison) :0.04

La différence moyenne (angle) :0.26

**Tableau II.10 :** les angles et les liaisons du complexe(4), avec LanL2MB

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.50	2.32	0.18	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	39.86	41.49	1.63
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub></i>	2.01	2.02	0.01	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub></i>	41.57	42.07	0.50
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub></i>	2.01	2.02	0.01	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub></i>	40.07	38.57	1.50
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>6</sub></i>	1.84	1.74	0.10	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub></i>	41.57	42.41	0.84
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i>	2.06	2.01	0.05	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>8</sub></i>	42.62	42.31	0.31
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	2.06	2.02	0.04	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub></i>	40.08	39.17	0.91

La différence moyenne (liaison) : 0.06

La différence moyenne (angle) :0.94

**Tableau II.11 :** les angles et les liaisons du complexes(4), avec SDD

<i>Liaison(Å)</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<b><i>Liaison</i></b>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>	<i>angle</i>	<i>Théo</i>	<i>Exp</i>	<i>différence</i>
<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub></i>	2.39	2.32	0.07	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	41.90	41.49	0.41
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub></i>	2.05	2.02	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub></i>	42.44	42.07	0.37
<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub></i>	2.05	2.02	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub></i>	39.13	38.57	0.56
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>6</sub></i>	1.76	1.74	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub></i>	42.44	42.41	0.03
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>7</sub></i>	2.04	2.01	0.03	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>8</sub></i>	42.43	42.31	0.12
<i>Ru<sub>1</sub>N<sub>8</sub></i>	2.04	2.02	0.02	<i>Ru<sub>1</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub></i>	39.13	39.17	0.04

La différence moyenne (liaison) :0.03

La différence moyenne (angle) :0.25

## RESUME

Ce mémoire est consacré à l'étude de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques dans une série de complexes de métaux de transition. Cette étude est menée à l'aide de calculs quantiques basés exclusivement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory **DFT**) et son extension dans le temps **TD-DFT**. L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit sur les complexes des ruthénium et de nickel consiste, dans un premier temps, à étudier l'effet des bases et des fonctionnelles sur les calculs quantiques ensuite à analyser l'influence de la substitution des ligands et de la nature du solvant sur les différentes propriétés.

**MOTS-CLES:** Complexes de métaux de transition, DFT, TD-DFT, spectroscopie, HOMO-LUMO.

---

## ABSTRACT

This dissertation concerns the analysis of electronic structure and spectroscopic properties of some transition metal complexes. The study presented herein is performed using quantum calculations exclusively based on Density Functional Theory (DFT) and its time extension Time-dependant Density functional theory (TD-DFT). The theoretical calculations reported in this manuscript on ruthenium and nickel complexes aims to study the effect of the basis and functionals on quantum calculations then to analyze the impact of ligands substitution and solvent nature on the investigated properties.

**Keywords:** Transition metal complexes, DFT, TD-DFT, spectroscopy, HOMO-LUMO.

---

## ملخص

تم تكريس هذه الأطروحة لدراسة التركيب الإلكتروني والخصائص الطيفية في سلسلة من مركبات المعادن الانتقالية. أجريت هذه الدراسة باستخدام حسابات الكم على أساس حصري من نظرية وظائف الكثافة (نظرية الكثافة الوظيفية DFT) وتمديدتها على مر الزمن TD-DFT. تتكون مجموعة الحسابات الكمومية الواردة في هذه المخطوطة على مجمعات الروثينيوم والنيكل، أولاً وقبل كل شيء، من دراسة تأثير القواعد والوظائف على حساب التفاضل والتكامل الكمي، ثم تحليل تأثير استعاضة السندات وطبيعة المذيب على خصائص مختلفة. كلمات المفتاحية: مركبات المعادن الانتقالية، DFT، TD-DFT، التحليل الطيفي، HOMO-LUMO.