



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département : sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

HABBA Nour El Houda SELMI Oumnia Racha

Le : 28/06/2022

Les propriétés structurales et optiques des complexes macrocycliques Analyse DFT/TDDFT

Jury :

Pr	MEGHEZZI Ahmed	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Président
Dr	DJOUAMA Hanane	MCB	Université Mohamed Khider Biskra	Encadreur
Pr	NEBBACHE Nadia	Pr	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : **2021-2022**

Remerciements

Ce travail a été réalisé conjointement au sein du Laboratoire de Chimie de Appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Khider de Biskra.

*A notre Encadreur **Dr. Djouama Hanane***

Nous avons eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement. Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour nous un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité notre admiration.

Veillez bien recevoir nos remerciements pour le grand honneur que vous nous avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail. Nous vous remercions pour votre suivi et vos conseils précieux tout au long de ce travail.

*Nos remerciements vont également au Professeur **MEGHEZZI Ahmed** directeur du laboratoire de chimie appliquée, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de fin d'études.*

*Nous tiens également à adresser nos respectueux remerciements au Professeur **Nadia NEBBACHE** pour avoir bien voulu être l'examineur de nos travaux.*

Nous désirons aussi remercier les enseignants de l'université de Biskra, qui nous fourniront les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

*Un grand merci à **Dr. Djouama Hanane** pour son aide précieuse et sa disponibilité tout le temps et pour ses conseils et encouragements.*

Dédicaces

♥ A mes très chers parents : **Saker Henia et Selmi Naoui**

Ce travail et le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années. Que DIEU tout puissant vous bénisse

♥ A mes chers frères **Aymen et Yahia**

♥ A mes tantes spécifiquement ma chère tante Dr. **Saker Sabah** et son mari

♥ À mes oncles et leurs épouses

♥ A mes cousines **Lina, Maya, Imen, Mira** et son fils **Fadi**

♥ A mes amies de toujours : **Yousra, Nadia, Imene.**

♥ Mes collègues : **Chams, Lamia, Kaouthar, Ines, Nour, Amira, Zineb, Nada, Meriem**

Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

SELMi Oumnia Racha

♥ Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études

♥ A mes chères sœurs **Amani et Siba** et à mon cher frère **Nafaa** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

♥ A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

♥ Merci en finement à mes sœurs et mes amis **Rania et Amira et Oumnia Racha**

♥ Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et votre soutien infailible,

♥ Merci d'être toujours là pour moi.

HABBA Nour El Houda

Table des matières

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.	Introduction	5
II.	Généralité sur la spectroscopie	5
1.	Niveaux d'énergie d'une molécule.....	6
2.	Spectroscopie vibrationnelle	7
3.	Spectroscopies électroniques (absorption et émission)	8
3.1.	Les transitions centrées.....	8
3.2.	Transitions avec un transfert électronique	8
III.	Les modes de désactivation de l'état excité (la photoluminescence)	9
1.	La fluorescence	11
2.	Phosphorescence	12
IV.	Luminescence de complexes plan-carrés de platine(II) et nickel(II)	12

Chapitre II : Rappels théorique et méthodologies

I.	Introduction	18
II.	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	19
1.	La Densité Electronique	20
2.	les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	21
3.	L'approche de Kohn-Sham: (Equation de Kohn et Sham)	21
III.	Fonctionnelles hybrides	23
1.	La Fonctionnelles CAM-B3LYP	24
2.	La Fonctionnelles PBE.....	24
IV.	Les bases d'orbitales atomiques	25
V.	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT	26

Chapitre III : Analyse DFT/TDDFT des propriétés structurales et optiques d'une série des complexes linéaires

Introduction	32
---------------------------	-----------

Partie 1 : Étude théorique des complexes L_2 -Pt-[(C≡C)₂H]₂

I. Introduction.....	34
II. Effet de substituant	36
1. Propriétés structurales	36
2. Stabilité énergétique - Etude orbitales	38
3. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	40
4. Fréquences de vibration IR.....	42
III. Etude de l'effet de solvant	42
1. Propriétés structurales	42
2. Stabilité énergétique - Etude orbitales	43
3. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	45
4. Fréquences de vibration IR.....	46

Partie 2 : Étude théorique des complexes L_2 -Ni-(C≡CH)₂

I. Introduction.....	48
II. Etude électronique et spectroscopique des complexes cis et trans(PH ₃) ₂ Ni-(C≡CH) ₂	48
III. Etude électronique et spectroscopique des complexes (dppe) Ni-((C≡C)H) ₂ et (dppp)Ni(C≡CH) ₂	52
IV. Etude théorique des complexes hétérocycles azotés à base de Nickel	56
1. Propriétés structurales	58
2. Stabilité énergétique - Etude orbitales	60
3. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	63
4. Étude des propriétés émissives.....	64
5. Fréquences de vibration IR.....	66

Chapitre IV : Analyse DFT/TDDFT des propriétés structurales et optiques des complexes macrocycliques

I. Introduction.....	71
II. Complexe tétraplatine	73
1. Propriétés structurales	73
2. Stabilité énergétique - Etude orbitales	74
3. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	75
4. Fréquences de vibration IR.....	77
III. Complexe tétranickel.....	78

1. Etude orbitale et spectroscopique.....	79
2. Fréquences de vibration IR.....	81
Conclusion générale	84

Annexes

Liste des figures et schémas

Figure I.1:	Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière	5
Figure I.2 :	Les différents niveaux d'énergie d'une molécule	6
Figure I.3 :	Les différentes transitions électroniques selon la longueur d'onde du rayonnement absorbé.....	7
Figure I.4:	Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman	8
Figure I.5 :	Schéma orbitalaire et transitions électroniques possibles dans un complexe	9
Figure I.6 :	Processus de désactivation de l'état excité	10
Figure I.7 :	Diagramme de Jablonski, les flèches ondulées correspondent aux transitions non-radiatives et les flèches droites correspondent aux transitions radiatives.....	10
Figure I.8 :	Conversion inter-système.....	11
Figure I.9:	Bande d'absorption et de fluorescence simulées grâce aux (a) transitions électroniques et aux (b) transitions vibrationnelles	12
Figure I.10 :	Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du platine (II)	13
Figure I.11 :	Illustration du déplacement des puits d'énergie potentielle pour l'état excité d-d d'un complexe de platine d ⁸ , formés par le peuplement de l'orbital dx ² -y ² des états excités ; gauche : sans effet de ligands ; droite : avec effet de ligands	14
Figure I.12 :	Diagramme d'orbitales moléculaires des complexes de platine avec des ligands π conjugués	14
Figure III.1 :	Ligands bis(diphénylphosphino)alcanes ; dppe et dppp	34
<i>Schéma III.1:</i>	<i>spectre d'absorption des complexes $R_2C(CH_2PPh_2)_2Pt(C\equiv CC\equiv CH)_2$. en jaune (a) en orange (b)</i>	<i>34</i>
Figure III.2 :	Différents composés étudiés.....	35
Figure III.3 :	Structures optimisées des composés 1a-c et 2a-d et schéma de numérotation des atomes.....	37

Figure III.4: Spectre d'absorption théorique des complexes 1a-c(gauche) 2a-d (droite) dans le solvant CH ₂ Cl ₂	41
Figure III.5: La structures optimisée de composés 2a (droite), géométries des solvants utilisés; (1) CH ₂ Cl ₂ (2) DMSO (gauche)	43
Figure III.5 : Spectres UV-Vis théoriques du complexe 2a dans différents milieu	45
Figure III.6 : Configurations cis et trans de complexe (PH ₃) ₂ Ni-(C≡CH) ₂	48
Figure III.7 : Géométries optimisées des complexes cis (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ (à droite) et Trans (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ (à gauche) , (CAM-B3LYP/Lanl2dz)	49
Figure III.8 : Spectre d'absorption théorique des complexes Cis (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ et Trans (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ dans le solvant CH ₂ Cl ₂ au niveau CAM-B3LYP et BPE	51
Figure III.9 : Présentation des complexes A et B.....	52
Figure III.9: Géométries optimisées des complexes A (à droite) et B (à gauche)	53
Figure III.10 : Spectre d'absorption théorique des complexes Cis A et B dans le solvant CH ₂ Cl ₂ au niveau CAM-B3LYP	55
Figure III.11 : Ligands 1,2-bis(di-n-pyridylphosphino)éthane (dntype)	56
Figure III.12 : Les azines	57
Figure III.13 : Présentation des complexes 1A-6A	58
Figure III.14 : Les structures optimisées des composés 1A-6A et schéma de numérotation des atomes au niveau CAM-B3LYP/Lanl2dz.....	59
Figure III.15 : Spectre d'absorption théorique des complexes 1A-6Adans le solvant CH ₂ Cl ₂	63
Figure III.16: Spectre d'émission des complexes 2A-5A	66
Figure IV.1: Représentation des complexes 3 (à gauche) et 4 (à droite)	71
Figure IV.2 : Spectre d'absorption des complexes [R ₂ C(CH ₂ PPh ₂) ₂]Pt((C≡C) ₂) ₄ . en bleu (2a) en noir (2b)	72
Figure IV.3: Les géométries des complexes 2g (a gauche) et g (a droite)	73

Figure IV.4: Spectre d'absorption des complexes $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Pt}((\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H}_2)$ (g) . en jaune et $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Pt}((\text{C}\equiv\text{C})_2)]_4$ en bleu (2g)	76
Figure IV.5 : Géométrie optimisée du complexe 3.....	77
Figure IV.6: Spectre d'absorption des complexes 2a et 3 dans le solvant CH_2Cl_2	77
Figure IV.7 : Géométrie optimisée de complexe 4.....	78
Figure IV.8 : Spectre d'absorption des complexes 5a et 4 dans le solvant CH_2Cl_2	80

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Principales données structurales des géométries optimisées des complexes 1a-c et 2a-d (en Cl ₂ CH ₂). Les distances sont en Å et les angles en degrés	38
Tableau III.2 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} des composés 1a-c et 2a-d.....	39
Tableau III.3 : Nature des premières excitations calculées ($f > 0,02$) pour les géométries optimisées 1a-c et 2a-d.....	41
Tableau III.4 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR des complexes 1a-c et 2a-d.....	42
Tableau III.5 : Paramètres structuraux des géométries optimisées pour le complexe 2a en fonction du milieu (Vide, CH ₂ Cl ₂ , DMSO). Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en °	43
Tableau III.6 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} de composé 2a	44
Tableau III. 7 : Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour le complexe 2a.....	45
Tableau III.8 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR de complexe 2a. (Vide, CH ₂ Cl ₂ , DMSO)	46
Tableau III.9 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} des composés cis et Trans (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ . Au niveau CAM-B3LYP et BPE	50
Tableau III.10 : Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes Cis (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ et Trans (PH ₃) ₂ Ni(C≡CH) ₂ dans le solvant CH ₂ Cl ₂ au niveau CAM-B3LYP et BPE.....	52
Tableau III.11 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} des composés A et B	54
Tableau III.12 : Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes A et B dans le solvant CH ₂ Cl ₂ au niveau CAM-B3LYP	55
Tableau III.13 : Paramètres structuraux d'état singulet pour les complexes 1A-6A au niveau CAM-BL2YP/Lan12dz. Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °	59

Tableau III.14 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} des composés 1-6A.....	61
Tableau III.15: Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes 1A-6A (CH_2Cl_2) au niveau CAM-B3LYP.....	64
Tableau III.16: Paramètres géométriques calculés à l'état fondamental et à l'état triplet des complexes 1A-6A au niveau CAM-BL2YP/Lanl2dz	65
Tableau III.17: Les longueurs d'onde d'émission des complexes 1A-6A (en CH_2Cl_2)	66
Tableau III.18: Les fréquences de vibration IR des complexes 1A-6A	67
Tableau IV.1 : Principales données structurales de géométrie optimisée de complexe 3 (en Cl_2CH_2). Les distances sont en Å et les angles en degrés	73
Tableau IV.2: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} de complexe 3	75
Tableau IV.3: Nature des premières excitations calculées ($f > 0.02$) pour les géométries des complexes 2a et 3.....	76
Tableau IV.4 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR du complexe 3	78
Tableau IV.5 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart Énergétiques ΔE_{H-L} de composé 4 dans CH_2Cl_2	79
Tableau IV.6 : Nature de première excitation calculée des géométries optimisées des complexes 5a et 4.....	80
Tableau IV.7 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR du complexe 4.....	81

Liste des abréviations

CAM-B3LYP	Coulombic -Attenuating-B3LYP
CH₂Cl₂	Dichlorométhane
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
CT	Charge Transfert
DFT	Density Functional Theory
DMSO	Di-Méthyl-Sulf-Oxyde
Dntype	1,2-bis(di-n-pyridylphosphino) éthane
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dppp	1,3-bis(diphénylphosphino)propane
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation.
GTO	Orbitales Type Gaussiennes
ILCT	Intra Ligand Charge Transfer
IR	Infra Red
HF	Hartree Fock
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta
LC	Ligand center
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
LDA	Local Density Approximation.
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MC	Metal Centre
MLCT	Metal-Ligand Charge Transfer
MMLC	Metal-Metal to Ligand Charge Transfer
OLED	Organic Light-Emitting Diode
OM	Orbitale Moléculaire
PCM	Polarizable Continuum Model
Ph	Phényle
S₁	Singlet
SEP	Surface d'Energie Potentielle
STO	Slater Type Orbitals
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
T₁	Triplet
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
UV-Vis	UltraViolet-Visible

Introduction Générale

Les complexes organométalliques de métaux de transition portant des ligands organiques ont vu l'intérêt que la recherche fondamentale et appliquée leur porte décupler au cours des dernières années ^[1-3]. Ces complexes possèdent des applications diverses dans les différents secteurs de la vie quotidienne y compris : la chimie médicinale, les dispositifs électroniques (OLED ; Organic Light-Emitting Diodes), l'énergétique, le magnétisme et l'optique ^[4-9]. Cependant, afin de développer des complexes répondant à des applications données, il est nécessaire de comprendre le comportement fondamental de ces complexes dans le but de générer de nouvelles technologies.

De nombreuses études synthétiques, structurales, théoriques et photophysiques ont été publiées sur une variété de complexes de métaux de transition, avec des ligands organiques comme diphosphines et des hétérocycles azotés. Les études montrent constamment l'importance des interactions Métal-ligand pour l'observation de leurs propriétés de photoluminescence.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de luminescence d'une série de complexes linéaires et macrocycliques de métaux de transition, dans le but de comprendre les variations spectroscopiques dans ces complexes et de comparer leurs propriétés optiques aux structures. Il sera question dans ce mémoire d'étudier nouveaux complexes à l'aide de différents outils de calcul, afin d'obtenir des matériaux luminescents.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Dans un premier temps, des informations générales sur la luminescence sont rappelées. Nous verrons quelles sont les orbitales moléculaires qui permettent de décrire la configuration électronique des états excités. Ensuite, une introduction bibliographique présente la luminescence de complexes plan-carrés de nickel(II) et platine(II).

Le deuxième chapitre donne le formalisme des méthodes et des outils d'analyse qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail.

Le troisième chapitre de ce mémoire portera sur l'étude de la luminescence d'une série de complexes linéaires monométallique, où un accent particulier sera porté sur la relation entre les propriétés de luminescence et les différents paramètres structuraux. Ce chapitre a pour but d'étudier de complexes plan-carrés du platine et du nickel(II). Le présent chapitre se divise en deux parties. Dans la première, nous nous intéresserons aux propriétés spectroscopiques de complexe organométallique mononucléaire du platine (II) de formule $[(L)_2 Pt (C\equiv C-C\equiv CH)_2]$

synthétisé dans le groupe de Gladysz ^[10]. La seconde partie est consacrée aux complexes hypothétiques à base de nickel.

Dans le prolongement des études théoriques et dans un souci de compréhension des propriétés électroniques et structurales engendrées par l'augmentation de nombre d'atome d'azote, nous nous sommes intéressés à certains composés hétérocycles azotés à base de Nickel. Dans ce chapitre, la nature du ligand et l'influence de la structure moléculaire a fait l'objet d'une étude approfondie. Les résultats obtenus s'avèrent d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission (domaine ultra-violet / visible / infra-rouge) et des propriétés de luminescence.

Dans le dernier chapitre, sera développée une étude concernant le système macrocyclique. Des études sur les complexes tétra-métalliques du platine et du nickel ont également été effectuées afin de comparer leurs structures électroniques et propriétés spectroscopiques.

Enfin, une conclusion générale vient clore l'ensemble de ce travail en mettant en évidence les résultats marquants obtenus et en suggérant les pistes qui peuvent être envisagées pour poursuivre ce travail.

Références bibliographiques

- 1) El-khateeb.M, Hayato.M, Yoshida.Y, Kitagawa.H. J. Chem. Sci. **2021**.133.57-64
- 2) Kim.T.W, Lah M.S,Hong. J.I . Chem. Commun. **2001**. 743–744
- 3) Magra.K. « Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes photo-actifs à base de fer ». Thèse de doctorat en chimie. Université de Lorraine.**2020**
- 4) Lanoë.P.H. « Ingénierie moléculaire de complexes de platine ; application à la détection de cations métalliques par luminescence ». Thèse de doctorat chimie de coordination. Université Européenne de RENNES 1 de Bretagne. **2009**.
- 5) Büldt.L. A, Larsen. C, B Wenger.O, S. Chemistry - A European Journal. **2017**. 23. 8577–8580.
- 6) Tian.L, Till.N. A, Kudisch. B, MacMillan.D.W C, Scholes.G.D. Journal of the American Chemical Society. **2020**. 142.4555-4559.
- 7) Ting.S. I, Garakyaraghi.S, Taliaferro.C. M. Shields.B. J, Scholes.G.D, Castellano. F.N, Doyle, A. G. Journal of the American Chemical Society.**2020**.42. 5800–5810.
- 8) Mathew. I, Sun. W. Dalton Trans.**2010**.39. 5885-5898.
- 9) Danilov.E.O, Pomestchenko.I. E, Kinayyigit.S, Gentili. P. L, Hissler. M, Ziessel R, Castellano.F.N. J. Phys. Chem. **2005**. 109. 2465-2471.
- 10) Collins. B. K , Mastry. M.C, Ehnbohm. A, Bhuvanesh.N, Hall. M.B, Gladysz. J.A. J.Chem.Eur. **2021**.27.1-20.

CHAPITRE I

Etude

Bibliographique

I. Introduction :

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie ^[1].

L'étude des propriétés de luminescence de molécules et de matériaux moléculaires constitue un domaine de recherche en plein essor ^[2,3,4]. La luminescence consiste en une désactivation de molécules excitées, suite à un stimulus physique ou chimique, par émission de lumière vers un état énergétique moins élevé ^[5]

II. Généralité sur la spectroscopie

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Selon la mécanique quantique, l'énergie des molécules possèdent des valeurs discrètes et la nature de ces niveaux est caractéristique du système étudié ^[3,6].

La lumière, une onde électromagnétique (photon), peut induire des transitions entre ces différents états. La caractérisation d'une transition se fait en observant l'écart énergétique entre le niveau d'énergie fondamental E_0 et un des niveaux d'énergie plus haut E_i (que ce soit niveaux électroniques, niveaux vibrationnels, ou les deux simultanément) ainsi que l'intensité de la transition, soit ^[3,6] :

$$E_{\text{photon}} = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

La **figure I.1** montre les différents types d'interaction rayonnement- matière qu'il est possible d'observer.



Figure I.1: Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière

1. Niveaux d'énergie d'une molécule

L'énergie totale d'une molécule dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux et de découpler leurs énergies par [7] :

$$T_{\text{totale}} = E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} \quad \text{Où} \quad E_{\text{rotation}} < E_{\text{vibration}} < E_{\text{électronique}}$$

Toutes ces variations d'énergie sont quantifiées et que la molécule n'absorbe pas une énergie quelconque. Elle n'absorbe que des énergies quantifiées.

Puisque, $E_{\text{vibration}} < E_{\text{électronique}}$ les états vibrationnels vont en quelque sorte «s'ajouter» à la structure créée par les états électroniques. On parle alors de sous-niveaux vibratoires. Les états rotationnels vont donc créer des « sous-sous structures » dans le diagramme énergétique. (**Figure I.2**). A moins de disposer d'un appareillage de précision, les états sont trop rapprochés pour être distinguables et semblent donc former un continuum, ce qui explique là aussi le spectre de bandes de la molécule [6].

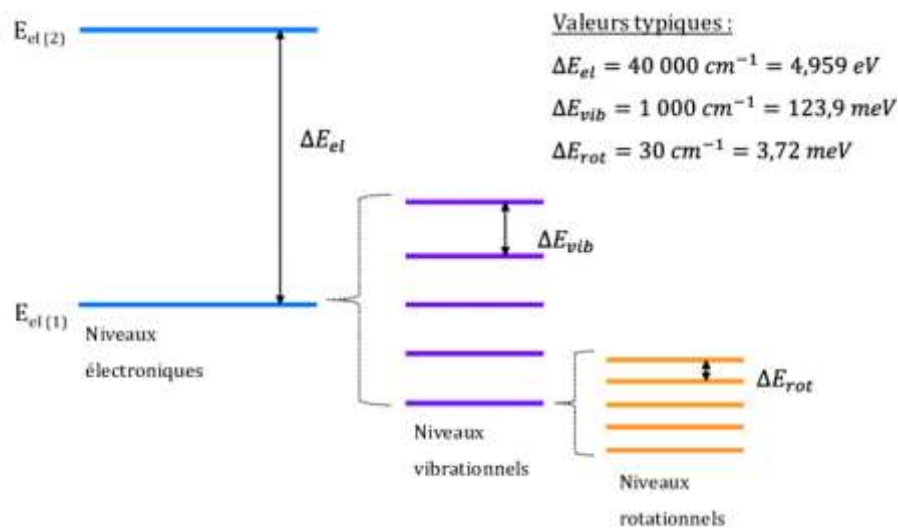


Figure I.2 : Les différents niveaux d'énergie d'une molécule

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 transitions est directement lié à la nature du rayonnement et son intensité. (**Figure I.3**) [7].

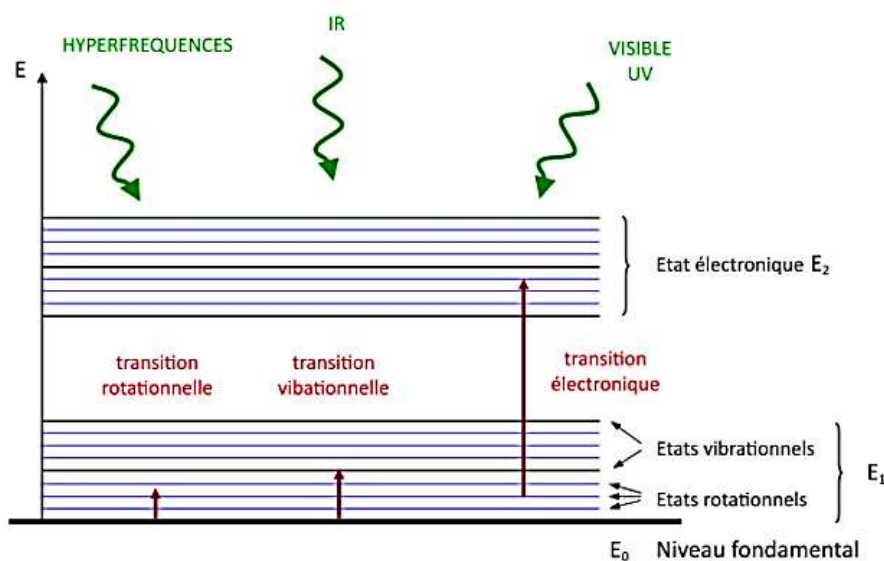


Figure I.3 : Les différentes transitions électroniques selon la longueur d'onde du rayonnement absorbé

2. Spectroscopie vibrationnelle :

La spectroscopie vibrationnelle donne beaucoup d'informations sur la nature et la force de la coordination autour du métal à l'état fondamental. Les deux techniques principalement utilisées sont l'absorption de lumière infrarouge et la spectroscopie Raman. Ces deux méthodes diffèrent énormément malgré qu'elles étudient les mêmes transitions [3].

- En spectroscopie infrarouge, l'étude porte sur l'absorption d'ondes électromagnétiques ayant une énergie correspondant à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels.
- En spectroscopie Raman, l'échantillon est irradié avec une lumière monochromatique de type laser de fréquence ν_0 . Elle réémet ensuite une radiation, cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier correspond à la diffusion Rayleigh, la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second type connu sous le nom diffusion Raman, la radiation incidente diffusée inélastiquement [8].
 - Si la fréquence de radiation diffusée ν_1 inférieure à la fréquence de radiation incidente ν_0 , ($\nu_1 = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$). Il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule et on parle des raies stokes [8].
 - Si la fréquence de radiation diffusée ν_2 supérieur à la fréquence de radiation incidente ν_0 , ($\nu_2 = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$). Il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule, ce qui correspond aux raies anti-Stokes [8].

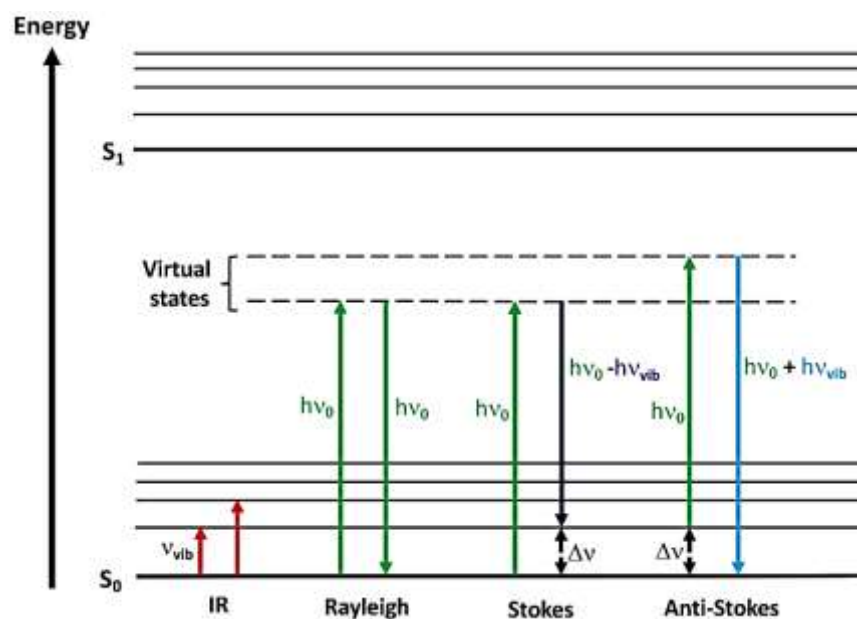


Figure 1.4: Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman

3. Spectroscopies électroniques (absorption et émission) :

Une onde électromagnétique peut induire un changement d'état électronique. Ces transitions impliquent habituellement une lumière se situant dans le spectre visible ou ultraviolet. Dans les complexes, les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand [9]. Ces différents types de transitions électroniques peuvent être classés en deux grandes familles, les transitions centrées (sur le métal MC et sur un ligand LC), et les transitions avec transferts de charge (CT) [10].

3.1. Les transitions centrées :

a) Transitions centrés sur les ligands (LC) :

Ce sont des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Les bandes correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont relativement intenses.

b) Transitions centrés sur le métal (MC) :

Ce sont des transitions $\pi \rightarrow \sigma^*$ nommés aussi Les transitions d-d, qui aboutissent à l'état excité MC sont interdites de symétrie mais peuvent être atteintes soit par déformation vibrationnelle, soit indirectement par conversion interne, situées dans le domaine visible, responsables de colorations et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection [11].

3.2. Transitions avec un transfert électronique:

a) **Transfert de charge entre métal et ligand** : Le transfert de charge peut avoir deux cas :

- **Le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT)** : Le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons.
- **Le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)** : Cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO) du métal pour que le transfert de charge ait lieu.

b) **Transfert de charge de ligand à ligand (LLCT)** :

Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (LUMO) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (HOMO) du ligand donneur ^[11].

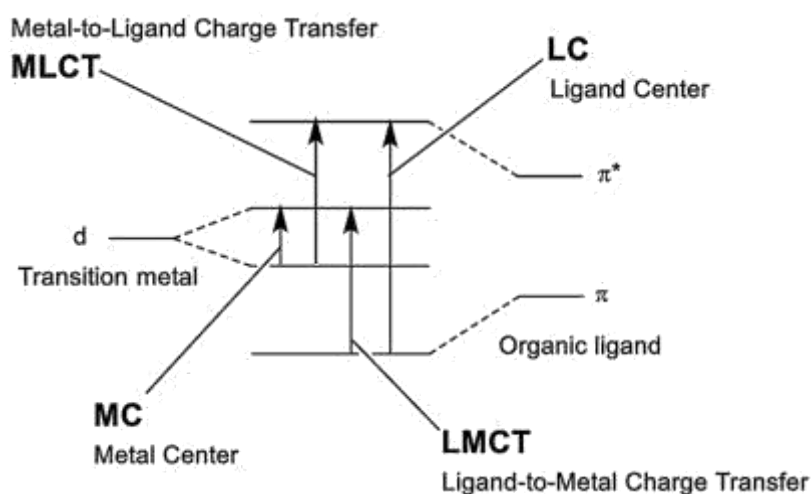


Figure I.5 : Schéma orbitalaire et transitions électroniques possibles dans un complexe.

III. Les modes de désactivation de l'état excité (la photoluminescence)

En absorbant un photon, la molécule passe de l'état fondamental à un état excité. Une fois à l'état excité, la molécule ne pourra pas conserver son énergie pendant une très longue durée. Après l'étape d'absorption, l'énergie captée peut être restituée (transition électronique inverse). Il existe une multitude de processus d'excitation, chimique ou thermique, pour provoquer la luminescence : A chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence ^[5].

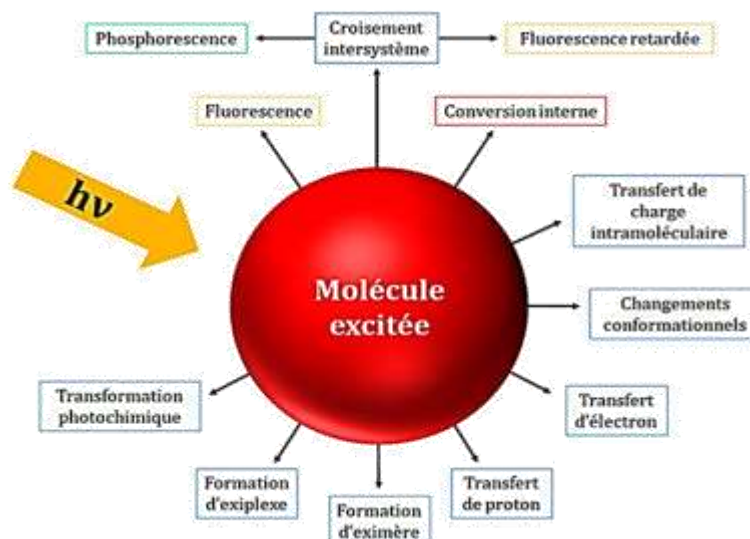


Figure I.6 : Processus de désactivation de l'état excité

On représente dans **la Figure I.7** le biais de diagramme d'orbitale moléculaire et par le diagramme de Jablonski, qui permet de distinguer les transitions non radiatives et des désexcitations radiatives.

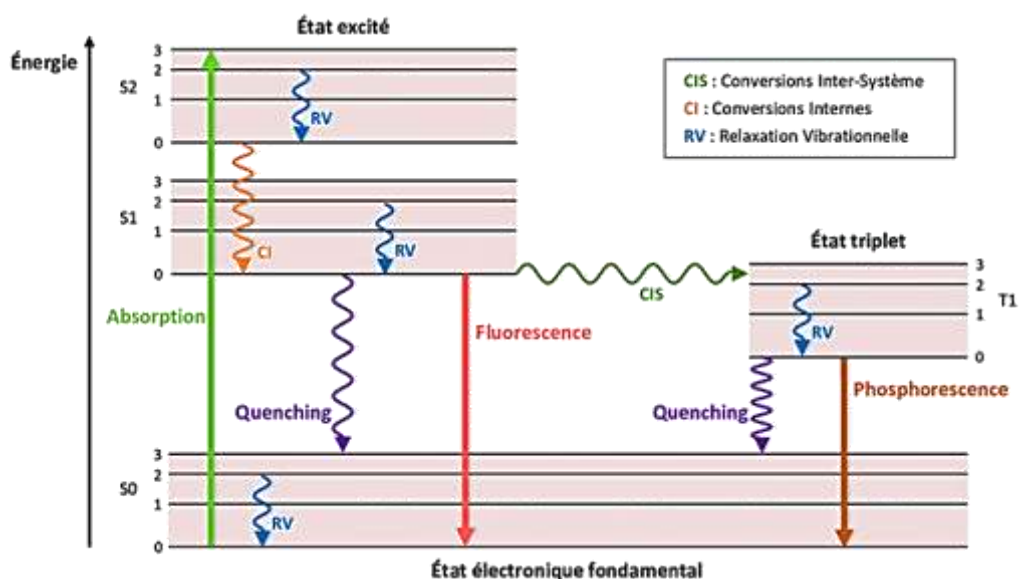


Figure I.7 : Diagramme de Jablonski, les flèches ondulées correspondent aux transitions non-radiatives et les flèches droites correspondent aux transitions radiatives.

Dans l'état fondamental la multiplicité du niveau électronique est égale à 1 (c'est à dire que $S=0$, $2S+1 = 1$) car les deux électrons ont des spins opposés (antiparallèles), nous parlerons donc d'état singulet S_0 . Lorsque l'électron va être promu vers un état excité, celui-ci gardera son spin inchangé et nous parlerons donc d'état excité S_n . En général ce sont essentiellement les niveaux S_1 et S_2 qui sont concernés. Ou bien de spins parallèles, c'est l'état triplet (noté T_1 ou

T₂) où la multiplicité est égale à 3 ($S=1$, $2S+1 = 3$) et qui survient à partir de l'état singulet à la suite d'une conversion inter système (**figure I.8**) [12, 13].

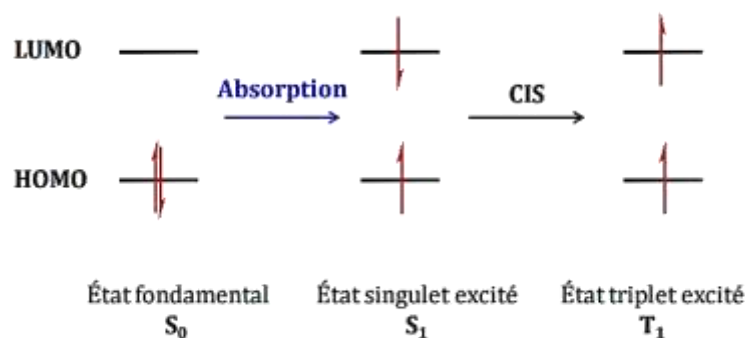


Figure I.8 : Conversion inter-système

Tous les niveaux électroniques sont composés de différents niveaux vibrationnels. Étant donné que l'absorption peut se faire vers différents niveaux vibrationnels une des désexcitations non-radiative possible est **la relaxation vibrationnelle**. Cette désactivation est la transition entre deux niveaux vibrationnels de même multiplicité. La transition non radiative entre deux niveaux électroniques de même multiplicité est également possible et est appelée **conversion interne**. Ces dernières se produisent dans des temps beaucoup plus courts (10^{-12} s) [12].

Le diagramme de Jablonski (**Figure I.7**) montre deux autres chemins de désexcitation radiative, l'état singulet intervient dans le phénomène de **fluorescence** et l'état triplet intervient dans l'état de **phosphorescence** [5].

1) La fluorescence :

La fluorescence est l'émission de lumière correspondant au saut d'énergie de l'état excité singulet S₁ à l'état fondamental singulet S₀ (S₁→S₀) (à l'un des niveaux vibrationnelles de l'état fondamental) le déplacement de Stokes et la durée de vie qui est de l'ordre de la ns [5].

Les bandes correspondantes (**Figure I.9**) pour une molécule donnée sont caractérisées par :

- Une symétrie en miroir observée entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence
- Une structure fine notée en raison des transitions vers différents niveaux de vibration.
- La transition 0-0 correspond à l'énergie la plus petite en absorption et à l'énergie la plus grande en fluorescence [13].

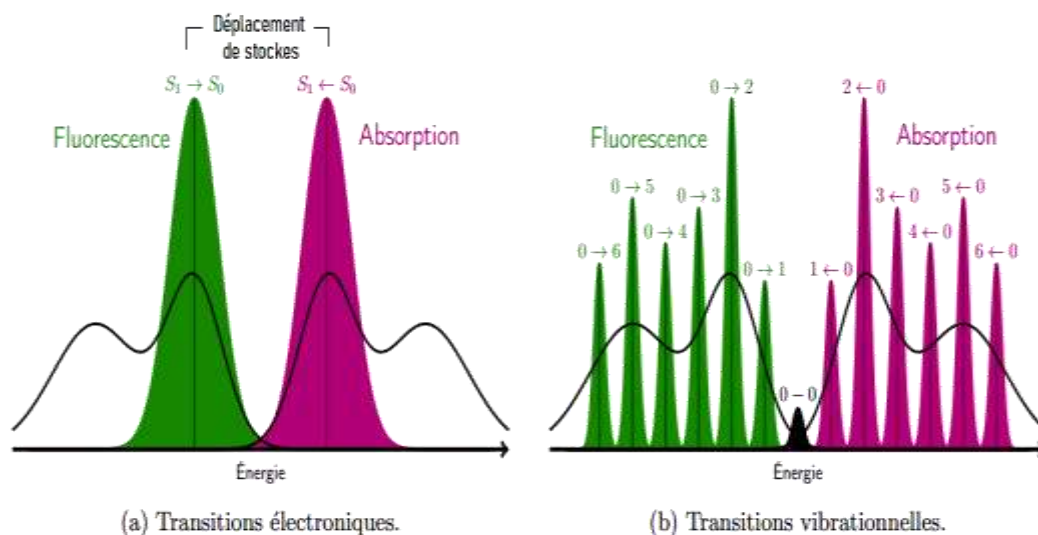


Figure I.9: Bande d'absorption et de fluorescence simulées grâce aux (a) transitions électroniques et aux (b) transitions vibrationnelles

2) Phosphorescence :

Si la relaxation vibrationnelle est assez lente, on assiste au retournement de spin de l'électron (conversion inter système) pour conduire à un état T_1 un peu plus stable que l'état S_1 . Le retour à l'état fondamental implique un nouveau retournement de spin ($T_1 \rightarrow S_0$). Cette désexcitation radiative est peu probable, donc lente. Un déplacement de Stokes plus important que la fluorescence et une durée de vie de l'ordre de la μs . L'introduction d'atome lourd favorise le couplage spin-orbite ce qui permettra d'augmenter la probabilité du processus de phosphorescence [14].

IV. Luminescence de complexes plan-carrés de platine(II) et nickel(II):

Au cours de ce mémoire, nous nous concentrerons sur les complexes de configuration électronique d^8 qui sont conformes à la règle des 16 électrons et peuvent en général être des espèces stables isolées. La nature du métal a un effet considérable sur l'énergie de luminescence pour les composés plan-carrés. Dans ce travail, plusieurs composés des métaux de configuration électronique d^8 de nickel(II) et de platine(II) et des ligands de type phosphines et azines sont étudiés. Les comparaisons entre complexes avec des métaux différents ont montré que l'énergie d'émission des composés de platine(II) est plus élevée que pour les composés de nickel(II). Pour les composés de nickel(II), peu d'exemples se trouve en littérature quant à la luminescence avec ce métal, peu intéressants pour des applications de dispositif émetteur de lumière.

Le platine(II) adopte une géométrie plan-carrée (**Figure I.10**) C'est cette géométrie qui est largement responsable des propriétés d'absorption et d'émission des complexes de

platine(II). Elle provoque l'éclatement des orbitales avec une orbitale inoccupée de haute énergie (dx^2-y^2) et les quatre autres orbitales (d_{xy} , d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz}) sont stabilisées. L'ordre énergétique de ces quatre dernières orbitales dépend directement du type de ligand (nombre de liaisons σ et conjugaison π des ligands...) [5,4,15].

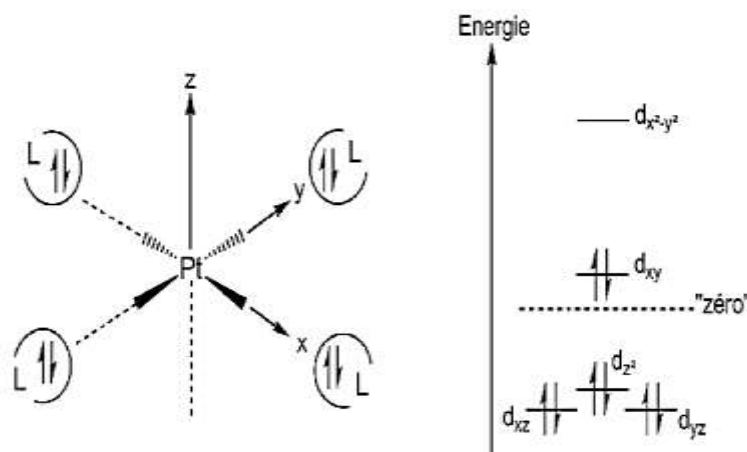


Figure I.10 : Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du platine (II)

En l'absence de ligands aromatiques, l'orbitale dx^2-y^2 est fortement anti-liante et si elle est peuplée par absorption de lumière, le complexe subit de très fortes distorsions à l'état excité et les longueurs des liaisons platine – ligand sont affectées. En effet, on remarque que le minimum d'énergie pour l'état excité d-d est fortement déplacé par rapport au minimum de l'état fondamental (**Figure I.11 à gauche**). Ceci n'est pas favorable à l'observation d'émission de l'état excité, puisqu'il existe un niveau iso-énergétique permettant la conversion d'énergie interne par des voies non radiatives [5].

La formation de complexes de platine coordonnés à des ligands ayant des cycles aromatiques conjugués autour du métal permet d'ajouter des transitions de type LC et des transferts de charge de type MLCT pour former des états excités. Ces états excités ont des vitesses de transition beaucoup plus rapides et des niveaux d'énergie moins élevés que ceux des transitions d-d (**Figure I.11 à droite**) [16].

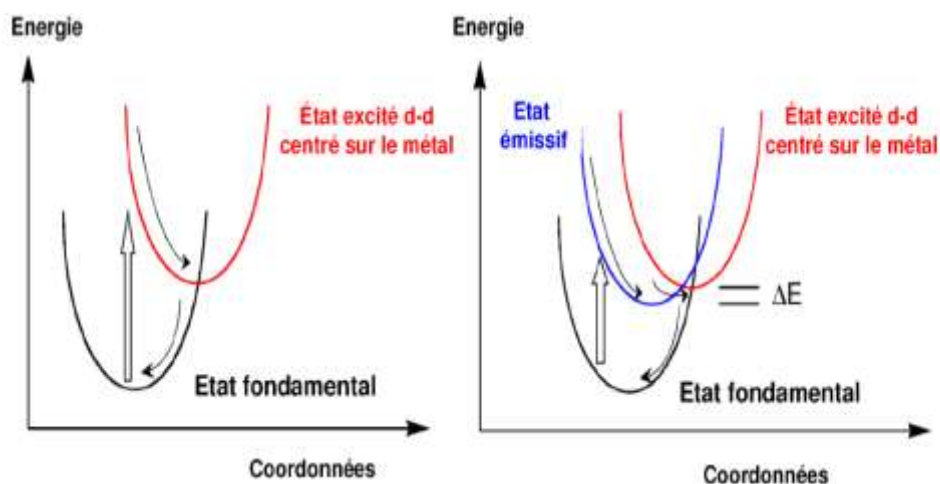


Figure I.11 : Illustration du déplacement des puits d'énergie potentielle pour l'état excité d-d d'un complexe de platine d^8 , formés par le peuplement de l'orbital $d_{x^2-y^2}$ des états excités ; gauche : sans effet de ligands ; droite : avec effet de ligands

Les transitions d-d qui aboutissent à l'état excité MC sont interdites de symétrie mais peuvent être atteintes soit par déformation vibrationnelle, soit indirectement par conversion interne suite au peuplement des états LC ou MLCT. Les propriétés émissives des complexes sont directement liées à l'écart énergétique (ΔE) entre l'état excité d-d et les autres états excités (LC et MLCT). Par conséquent, les complexes de platine les plus émissifs sont généralement ceux qui ont un ΔE élevé, ce qui permet de positionner les transitions d-d à des énergies relativement inaccessibles. Pour permettre d'augmenter le ΔE et ainsi améliorer les propriétés émissives, il convient donc d'utiliser des ligands ayant un fort pouvoir donneur et présentant des états excités de basse énergie [5,16].

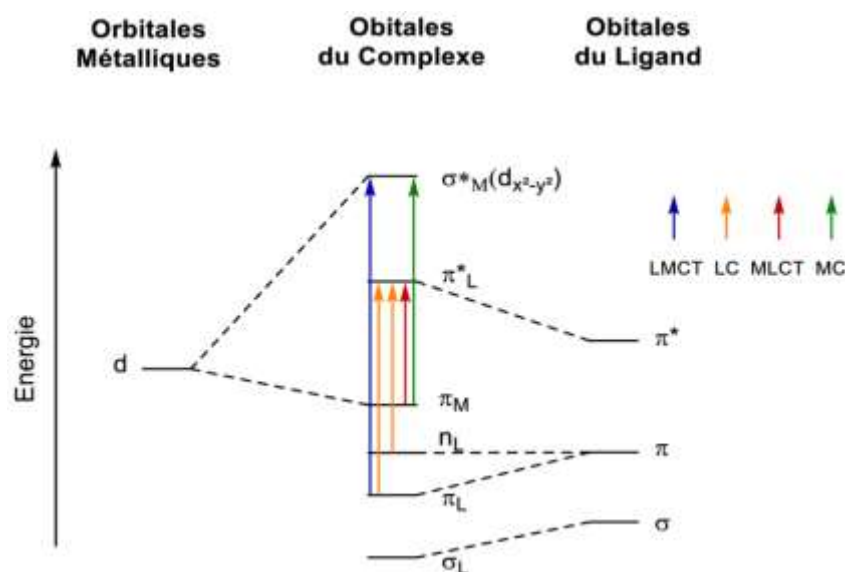


Figure I.12 : Diagramme d'orbitales moléculaires des complexes de platine avec des ligands π conjugués

Références bibliographiques

- 1) Samsar. D. « Aspect théorique des propriétés optiques et magnétiques des composés organométalliques hétéronucléaires des métaux de transition ». Mémoire de magistère en chimie des matériaux. Université de Batna. **2008**.
- 2) Diring. S. « Synthèse de complexes luminescents de platine(II) appliquée à la construction d'édifices multichromophoriques ». Thèse de doctorat en chimie. Université de Strasbourg. **2009**.
- 3) Baril. R. « Spectroscopie électronique de complexes du nickel(II), de l'or(I), du ruthénium(II) et certains lanthanides : Caractéristiques inhabituelles de leur structure électronique ». Thèse de doctorat en chimie. Université de Montréal. **2008**.
- 4) Rodrigue-Witchel. A. « Spectroscopie de complexes plans carrés de platine(II) et de palladium(II) en fonction de la température et de la pression : structure et énergie ». Thèse de doctorat en chimie. Université de Montréal. **2011**.
- 5) Lanoë. P. H. « Ingénierie moléculaire de complexes de platine ; application à la détection de cations métalliques par luminescence ». Thèse de doctorat chimie de coordination. Université Européenne de RENNES 1 de Bretagne. **2009**.
- 6) Sellami. M. « Etude théorique des complexes extractibles des métaux de transition divalents avec les hydroxy bases de Schiff par la méthode DFT ». Thèse doctorat en chimie théorique. Université Mohamed Khider Biskra. **2020**.
- 7) Faure. G. « Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques ». Thèse de doctorat en génie des procédés. Université Blaise Pascal – Clermont Ferrand II. **1997**.
- 8) Maslova. O. A. « Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes ». Thèse de doctorat en physique des matériaux. Université d'Orléans. **2014**.
- 9) Yadav. L.D.S. « Organic spectroscopy ». India. Springer Science & Business Media. **2005**.
- 10) Ladouceur. S. « Développement de luminophores à base de complexe d'iridium (III) et optimisation de leurs propriétés comme matériaux fonctionnels ». Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke. Québec. Canada. **2013**.

- 11) Freys. J. C. « Transfert de charges et d'énergie dans différents systèmes moléculaires excités comportant un métal de transition d6 ». Thèse doctorat en chimie. Université de Genève. Marlenheim. France. **2010**.
- 12) Khelladi. M. « Synthèses et propriétés de dibenzoBODIPYs :orthogonalité et chiralité ». Thèse doctorat en chimie et précédés pour l'énergie. Université de Strasbourg. **2016**.
- 13) Guédira. F. « Notes sur l'application de la spectroscopie électronique aux composés de coordination ». Cour de master de sciences analytiques. Université Mohammed V-Agdal.**2014**.
- 14) Belghit. M.Y. « Synthèse structurale et études du comportement des ortho-hydroxy bases de schiff en phase liquide-liquide ». Thèse de doctorat en chimie industrielle. Université Mohamed Khider Biskra. **2017**.
- 15) Aullon. G, Alvarez.S. Inorg. Chem. **1996**. 35. 3137-3144.
- 16) Puig. E. « Assemblages de Coordination de Platine Luminescents: Reconnaissance, Interactions métal--métal, et Chiralité ». Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie. Paris. **2017**.

CHAPITRE II

Rappels théoriques

Et

Méthodologiques

I. Introduction :

Ce chapitre est une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques commençant par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont actuellement le choix idéal pour les calculs de la structure électronique des complexes de métaux de transition. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul des complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons.

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire »^[1]. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demande des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables^[2].

Le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, à augmenter considérablement le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.^[3]

Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électroniques et magnétiques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons.^[1] Les chimistes numériques, peuvent appliquer simplement les codes et méthodologies existants pour des problématiques chimiques. Il existe deux aspects distincts de la chimie numérique :^[2]

- Les études menées pour trouver un point de départ pour une synthèse de laboratoire, ou pour expliciter des résultats expérimentaux, comme la position et la source des pics spectroscopiques.

- Les études menées pour prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus ou d'explorer des mécanismes réactionnels qui ne peuvent être étudiés par des moyens expérimentaux.

Les résultats décrits dans ce travail ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser ^[4] au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab initio* et Hartree-Fock et post- Hartree-Fock, ces méthodes présentent l'inconvénient majeur de ne pas tenir de la corrélation électronique ^[5].

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail.

II. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 qui énonce que les propriétés électroniques peuvent être décrites en fonction de la densité électronique, ce qui conduit à des fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi calculent l'énergie totale du système en limitant l'interaction électronique seulement à la répulsion coulombienne classique.

En 1930, Dirac introduit la fonctionnelle d'échange qui est calculée analytiquement, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires, ont fait considérer ce modèle trop simpliste. En 1951, Slater met au point la méthode Xa, qui est une approximation des équations de Hartree-Fock, dans laquelle le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité qui est la même, à un scalaire près, à celui proposé par Dirac ^[6]. Thomas et Fermi ^[7] ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

En 1964, une nouvelle idée fut proposée par Walter KOHN et Pierre HOHENBERG qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique très encombrante, par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Cette idée est basée sur le modèle de Thomas-Fermi (1927) Cette théorie fut nommée DFT (density functional theory).

Ensuite Kohn et Sham, en 1965^[8], ont développé des travaux, en proposant un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale, suivant un processus SCF.

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique^[9].

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Donc l'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie^[10].

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ)^[11].

1) La Densité Electronique :

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^[12].

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(r) dr = N$$

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

Le but des méthodes DFT est de déterminer la relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système^[13].

2) Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme initial de la DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

A. Premier théorème :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour déterminer de façon unique la fonction d'onde et obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque ^[14,11].

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème ^[11].

B. Deuxième théorème :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique ρ quelconque correspond à la densité électronique de l'état fondamental ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel à la DFT ^[15]:

$$E(\rho_0) = E_{\min}(\rho)$$

Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $n(r) \geq 0$
- $\int_{\Omega} n(r) \cdot d^3r = N_e$ avec N_e est le nombre total d'électrons et Ω le volume du système.

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental ^[16]. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée ^[11].

3) L'approche de Kohn-Sham: (Equation de Kohn et Sham)

Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965^[8], qu'en se basant sur système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance

entre un système d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences.

Selon le formalisme de Kohn-Sham, l'énergie électronique de l'état fondamental d'un système comprenant n électrons et N noyaux peut être décrite comme suit (en u.a.) :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \phi_i(r_1) dr_1 - \sum_{x=1}^N \int \frac{z_x}{r_{xi}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{xc}[\rho]. \quad (1)$$

La densité électronique $\rho(r)$ du système est alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2)$$

Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(r \rightarrow)] = V_{\text{H}}(r \rightarrow) + V_{\text{xc}}[\rho(r \rightarrow)] + V_{\text{ext}}(r \rightarrow) \quad (3)$$

- $V_{\text{ext}}(r)$ le potentiel extérieur
- $V_{\text{H}}(r)$ le potentiel de Hartree
- (V_{xc}) le potentiel d'échange et corrélation :

$$[V_{\text{xc}}[\rho(r \rightarrow)]] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r \rightarrow)} \quad (4)$$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

Une fois E_{xc} connue, V_{xc} peut facilement être obtenue. L'importance des orbitales de Kohn-Sham est qu'elles permettent à la densité d'être calculée à partir de l'équation (2). La résolution de l'équation Kohn-Sham est traitée de façon auto-cohérente, partant d'une densité initiale, qui pour un système moléculaire peut être simplement la superposition des densités électroniques des atomes. Cette procédure permet aux équations de Kohn-Sham d'être résolues, conduisant à des orbitales de Kohn-Sham initiales. Ce premier ensemble d'orbitales est alors utilisé pour calculer une meilleure densité à partir de l'équation (2). Ce processus est répété jusqu'à ce que la densité électronique et l'énergie d'échange-corrélation satisfassent un critère de convergence précis, préalablement choisi. À partir de là, l'énergie électronique du système est calculée à partir de l'équation (1).

L'énergie d'échange-corrélation E_{XC} est généralement divisée en deux termes séparés, un terme d'échange E_X et un terme de corrélation E_C . Le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre électrons de même spin, tandis que le terme de corrélation représente essentiellement les interactions entre ceux de spin opposé ^[9].

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (5)$$

La seconde équation de Kohn-Sham (K.S) utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (φ_j) .

$$V_{\text{eff}}(r) \rightarrow \left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (6)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (7)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations ^[17].

L'étape suivante dans la recherche de l'énergie la plus proche possible de l'énergie exacte du système est de combiner les avantages des méthodes de fonction d'onde et DFT. On parle alors de méthodes hybrides. Le développement de la DFT dans ce sens est toujours très actif et les modèles théoriques que nous avons abordés au cours de cette thèse pour suivent cette direction de recherche ^[18].

III. Fonctionnelles hybrides :

La majorité des fonctionnelles ne décrit pas bien les interactions électroniques à longue portée dont les quelles la distance inter-électronique est supposée supérieure ou égale à 5 \AA ($\geq 5 \text{ \AA}$), qui donnent lieu à des interactions de van der Waals entre les noyaux ^[19]. Ainsi, dans le but d'une meilleure évaluation des interactions à longue portée; plusieurs fonctionnelles hybrides ont été construites sur la base du principe de « séparation de portée (Range-Separated – RS) » ou de « correction à longue portée (Long-range Correction – LC) » ^[20]. La fonctionnelle B3LYP

est le fonctionnel hybride la plus utilisée. Elle contient trois paramètres: un terme d'échange Hartree-Fock, une correction sur ce terme (LDA), et un terme relatif à la corrélation (GGA) ^[19]. L'idée consiste à faire varier le pourcentage entre l'échange HF et DFT en fonction de la distance inter-électronique, en raison du fait qu'à longue distance les phénomènes dus à l'échange deviennent prépondérants. Dans les fonctionnels hybrides LC, le terme d'échange est donc découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ses deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent. La fonctionnelle CAM-B3LYP en est un exemple des fonctionnelles « LC » ^[20].

1. La Fonctionnelles CAM-B3LYP

La fonctionnelle hybride CAM-B3LYP (Coulombic -Attenuating-B3LYP) a été proposée par Tawada et al ^[21]. Elle apporte une meilleure description de ce type d'interactions électroniques en réintroduisant un terme d'échange de type HF dans la fonctionnelle ^[19] où la proportion d'échange exacte HF est de 65% pour les interactions à grande distance alors qu'elle est seulement de 19% pour celles à courte distance ^[20]. Elle constitue une correction de la B3LYP et définie par l'expression suivante :

$$E_X^{B3} = (1-\alpha)E_X^{Slater} + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad (8)$$

Avec

- $\alpha = 0.2$.
- C^{B88} c'est un paramètre semi empirique.
- ΔE_X^{B88} Le gradient de correction pour l'échange de Becke 1988.

2. La Fonctionnelles PBE

Une autre fonctionnelle de même type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) ^[22] qui est très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

Peu coûteuses en temps calcul et donnant des résultats de même qualité ou de qualité meilleure que les méthodes HF, utilisée pour traiter des systèmes contenant des métaux de transitions.

$$E_{XC}^{PBE} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (9)$$

L'énergie de correction PBE est donnée par :

$$E_C^{PBE} = \int \rho(r) [\varepsilon_C^{unif}(r, \xi) + H(r, \xi, t)] dr \quad (10)$$

- $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi)$ Est la densité d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électron
- $H(r, \xi, t)$ Est la fonction qui prend en compte la contribution du gradient de l'énergie de corrélation.

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi\rho(r)}$$

$$\xi = (\alpha(r) - \beta(r))/\rho(r)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2\phi_{k,\rho}(r)} \quad (11)$$

$$\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$$

$$k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

α et β Sont les nombres de densité de spin haut et spin bas.

IV. Les bases d'orbitales atomiques:

Dans un système, l'orbitale moléculaire (permettant de décrire un électron) est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbital). Le choix d'une base d'orbitales atomiques est très important pour les calculs électroniques. Il doit prendre en compte à la fois la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques^[23].

Il y a deux types de fonctions permettant d'exprimer les orbitales atomiques : Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO qui sont les meilleures OA analytiques définies par^[24]:

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n*-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12)$$

- N_n est le facteur de normalisation.
- ξ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale.),
- $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

Les programmes ab initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent le second type de bases, fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys.

$$g(\alpha, r^{\rightarrow}) = N x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction, N constante de normalisation et n, l, m sont des nombres simulant les nombres quantiques .

En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO). La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées^[23]. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs) :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (13)$$

- d_{λ} étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive
- g_{λ}^{PGTO} Est le degré de contraction.

La contraction est particulièrement utile pour les orbitales décrivant les électrons de cœur car elles dépendent peu du milieu extérieur, donc une seule contraction suffit pour les représenter. Par contre, le nombre de fonctions décrivant les orbitales de valence est supérieur au nombre d'orbitales atomiques, afin de rendre la base atomique plus flexible. Ainsi, chaque orbitale atomique est représentée par deux fonctions de base (« valence double zeta ») ou plus (« valence triple zeta »...) ^[23].

Dans les systèmes comportant des atomes lourds (3ème période et au-delà), en remplaçant les électrons internes par un potentiel (pseudo-potentiel) décrivant leur interaction avec les électrons de valence qui sont alors seuls traités explicitement. Plusieurs bases de ce type sont disponibles dans Gaussian^[25].

Dans ce travail, afin de décrire les orbitales moléculaires de nos systèmes, la base Lanl2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) est utilisée.

Les ensembles de base du Laboratoire national de Los Alamos LANL2DZ développées par Hay et Wadt^[26,27], ont été largement utilisées en chimie quantique, notamment dans l'étude de métaux de transition où les électrons de cœur du métal sont isolés. Ces fonctions de base ont été obtenues en ajustant la procédure de pseudo-orbitales avec des fonctions gaussiennes^[28].

V. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT en anglais pour Time-Dependent Density Functional Theory) est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent ^[8] :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{x=1}^N \frac{z_x}{r_{x1}} + \int \frac{\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1, t) + V_{ext}(r_1, t) \right\} \phi_i(r_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r_1, t) \quad (14)$$

$V_{\text{ext}}(t)$ représente la perturbation externe dépendante du temps, c'est-à-dire le champ électromagnétique de la lumière incidente qui oscille avec une fréquence ω .

Et la densité électronique devient donc dépendante du temps:

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(r, t)|^2 \quad (15)$$

La TDDFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système en réponse à une perturbation dépendante du temps (champs électriques). Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross [1984] ^[29], qui est l'analogue des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour la DFT. Ce théorème montre que:

« Pour tout système dont l'état initial est connu, la fonction d'onde du système est bi-fonctionnelle de la densité $\rho(r, t)$ et de la fonction d'onde à $t = 0$ »

L'approche dépendant du temps permet d'une part d'étudier la perturbation du système à un temps t_0 , puis d'autre part de propager cette perturbation pour un temps $t > t_0$. L'étude de l'évolution de la propagation de cette perturbation conduit à l'obtention du spectre d'absorption UV-visible ^[30].

L'introduction d'une dépendance en temps permet d'extraire les énergies d'excitation à partir de la densité en utilisant la théorie de la réponse linéaire.

- **La théorie de la réponse linéaire**

La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité électronique d'une molécule soumise à perturbation périodique (un champ électrique oscillant dans le temps). La propriété intéressante ici est la polarisabilité dynamique, qui est la réponse du moment dipolaire de la molécule perturbée. Si la fréquence de cette perturbation correspond à une différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité d'une molécule, cette dernière change d'état et sa densité électronique est donc fortement affectée alors qu'à une fréquence quelconque le changement de densité est faible. La méthode TD-DFT en réponse linéaire détecte les énergies d'excitation ainsi que les forces d'oscillateur où la densité du système change beaucoup ^[31].

Références bibliographiques

- 1) Ayache.H.« Propriétés Structurales et Electroniques des Complexes Organométalliques: Etude DFT ». Thèse doctorat en Chimie des Matériaux et de l'environnement. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.**2018**.
- 2) Rouahna.Y. « Étude multivariée de plusieurs séries de composés hétérocycliques à intérêt thérapeutique ». Thèse de doctorat. Université Mohamed khider. Biskra.**2016**.
- 3) Saoud. T. « Calcul computationnel des modes vibrationnels d'un dérivé de l'adénine : Adéninium hémisulfate hydrate ». Thèse de Magister En Physique. Université des freres Mentouri.Constantine. **2015**.
- 4) Zouchoune. F. « Structure électronique des complexes closo-boranes,alcanes galanes et structyres organométalliques apparentées ».Thèse de doctorat. Université de Constantine1.**2013**.
- 5) Ferré. N. « Développements de la méthode LSCF "ab initio" et d'un champ de forces hydride QM/MM/Madelung pour l'étude de la réactivité dans les zéolithes ». Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré - Nancy 1. France.**2001**.
- 6) Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge phil. Roy. Soc.**1930**. 26.376-385.
- 7) Thomas. L. H. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. **1927**.23. 542-548.
- 8) Kohn.W, Sham .L J. Phys. ReV. **1965**. 140. 1133-1138.
- 9) Mekam.D. « Propriétés électroniques, magnétiques et élastiques des nouveaux composés semi-Heusler XBaGa (X = Li, Na, K et Rb) ». Thèse de doctorat .Université Djillali Liabes Sidi bel Abbas.**2020**.
- 10) Khetir.M.A. « Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de la nouvelle classe des alliages Heusler ». Thèse de doctorat. Université Djilali liabes.**2016**.
- 11) Orio.M. « Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre ». Thèse de doctorat. Université joseph Fourier-GrenobleI. France. **2007**.

- 12) Dabbih. D. A. « Etude de la structure électroniques et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition ». Thèse de master. Université Mohamed khider. Biskra. **2019**.
- 13) Kherrouba. A. « Étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition ». Mémoire de magister. Université Mentouri. Constantine. **2011**.
- 14) Benotmane.S. « Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃ ». Mémoire de master. Université Tahar Moulay. Saida. **2013**.
- 15) Hohenberg.P, Kohn.W. Phys. **1964**.136.37-261.
- 16) Lagoun. B. « Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique ». Thèse de doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid. Tlemcen. **2015**.
- 17) Aaeid.A « Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hauts pressions ». Thèse de doctorat. Université de Lille1. France. **2010**.
- 18) Hajlaoui.C. « Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V ». Thèse de doctorat en physiques. Insa de Rennes. Français. **2014**.
- 19) Jardin.L. « Étude théorique des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de CdSe et de leur mécanisme de formation ». Thèse de master en chimie théorique. Université de Liège. France. **2019**.
- 20) Attoui-Yahia.H. « Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ β -Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques ». Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba. **2018**.
- 21) Yanai. T , al. J. Chem. Phys, **2004**. 39.51-57
- 22) John. P, Perdew, Kieron. B, Matthias. E. physical reView latters. **1996**. 77.3865-2868.
- 23) Mathivon.K. « Étude théorique de l'interaction molécule» . Thèse de doctorat..Université Paris-Est. **2013**.
- 24) Slater.J.C. Phys. Rev. **1930**. 36, 57 .
- 25) Chaquin P. « Pratique de la Chimie Théorique » (LCT-UPMC). **2009**
- 26) W. R. Wadt and P. J. Hay, J. Chem. Phys. **1985**.82. 270
- 27) W. R. Wadt and P. J. Hay, J. Chem. Phys. **1985**.82. 299.
- 28) Chiodo .S, Russo .N, Sicilia. E.J. Chem. Phys. **2006**.125. 104-107
- 29) Runge, Erich, Gross, E. K. U. Physical Review Letters. **1984**.52. 997–1000.

- 30)** Miguel.A.L. M, Carsten A. U, Fernando N, Angel R, Kieron B, Eberhard K. U. G .
Springer-Verlag Berlin Heidelberg .**2006**. 706. 1176-7107.
- 31)** Carsten U. «Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications».
Oxford university press. Columbia.**2012**.

CHAPITRE III

*Analyse DFT/TDDFT
des propriétés structurales
et optiques d'une série des
complexes linéaires*

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement de luminescence d'une série de complexes de métaux de transition (platine et nickel). Dans ce cadre, les complexes linéaires de métaux de transition jouent un rôle primordial dû à leur luminescence à température ambiante. Pour ces matériaux, les liaisons métal-ligand sont responsables des propriétés spectroscopiques observées. Les effets de ligand et métal peuvent modifier ces interactions, ce qui modifie leurs propriétés. Dans ce but, nous nous sommes intéressés à étudier les variations spectroscopiques dans deux types de complexes métalliques. Le présent chapitre se divise en deux parties. La première concerne les complexes métalliques à base de platine. Dans la deuxième, nous nous intéresserons à une série de complexes avec des ligands de types bis(diphénylphosphino)alcanes et hétérocycles azotés et différents substituants à base de nickel, en nous focalisant sur l'influence des ligands et métal sur les propriétés et structurales optiques.

Partie 1 :

Étude théorique des
complexes $L_2\text{-Pt}-[(C\equiv C)_2H]_2$

I. Introduction

Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques et chimiques de complexes alcynyles à base de platine [1,2].

Dans le domaine des complexes alcynyles à ligands bis(diphénylphosphino)alcanes, nous nous sommes intéressés à une série de composés ayant des fragments métalliques à base de platine de type $L_2\text{-Pt-}[(C\equiv C)_2H]_2$ (L; bis(diphénylphosphino)alcanes).

Dans la théorie du champ des ligands, la géométrie des ligands qui entourent le métal affecte l'énergie des orbitales moléculaires du complexe. Les bis(diphénylphosphino)alcanes ou **en**, ont été sélectionnés afin d'identifier l'effet de l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée présente entre deux atomes de phosphore sur les propriétés optiques [3], nous sommes étudié dans un premier temps les ligands de bis(diphénylphosphino)alcanes (avec alcane : éthane $n = 2$ **dppe**, propane $n = 3$ **dppp**) (Figure III.1)

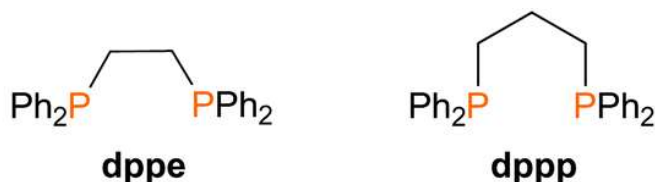


Figure III.1 : Ligands bis(diphénylphosphino)alcanes ; **dppe** et **dppp**

Le groupe de Gladysz a synthétisé et caractérisé les complexes $(R_2C(CH_2PPh_2)_2)Pt(C\equiv CC\equiv CH)_2$ (R ; Me, Et, n-Bu, n-Dec, Bn, p-tolCH₂.) [4]

Ces complexes sont non émissifs à température ambiante en solution du fait des ligands à champ faibles qui favorisent l'état excité non radiatif d-d. Le spectre d'absorption des complexes de **a** $Me_2C(CH_2PPh_2)_2Pt(C\equiv CC\equiv CH)_2$ et **b** $(Et_2C(CH_2PPh_2)_2)Pt(C\equiv CC\equiv CH)_2$ en solution présente plusieurs bandes dans le domaines UV (<380 nm) (Schéma III.1).

Les deux spectres sont quasi-identiques, ce qui nous montre que le changement d'un radical de ligand n'a aucun effet sur les propriétés d'absorptions dans ce cas. Ils présentent principalement une bande d'absorption de longueur d'onde $\lambda = 304$ nm, cette bande est attribué à la transition HOMO-LUMO de type MLCT.

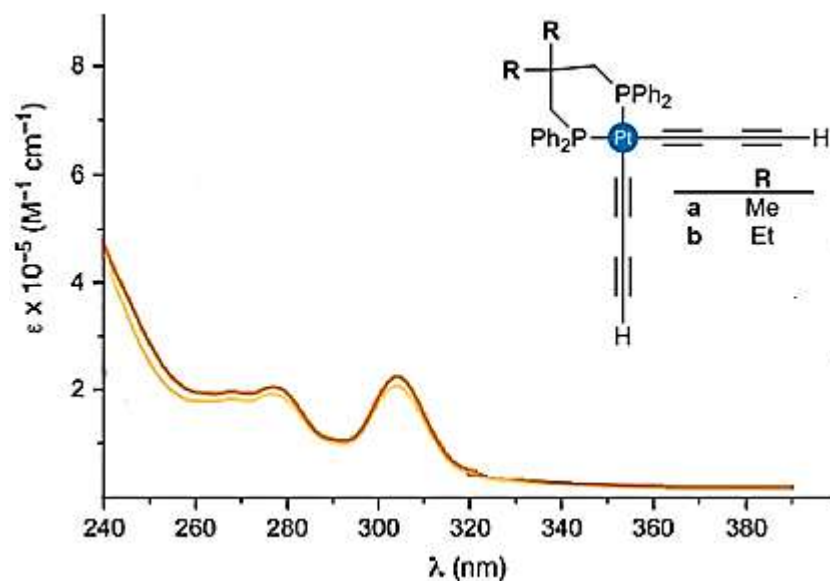


Schéma III.1: spectre d'absorption des complexes $R_2C(CH_2PPh_2)_2Pt(C\equiv CC\equiv CH)_2$. en jaune (a) en orange (b) ^[4]

Pour déterminer l'effet des ligands et les substituants sur l'énergie de transition de plus basse énergie, plusieurs composés sont étudiés. La structure générale de ces complexes est schématisée à la **Figure III.2**. La géométrie expérimentale ^[4] a été modifiée en remplaçant les substituants sur les ligands par des atomes d'hydrogène, méthyle et phényle. (Voir **Figure III.2**). L'utilisation de modèles permet d'étudier et de comparer la structure électronique de ces systèmes.

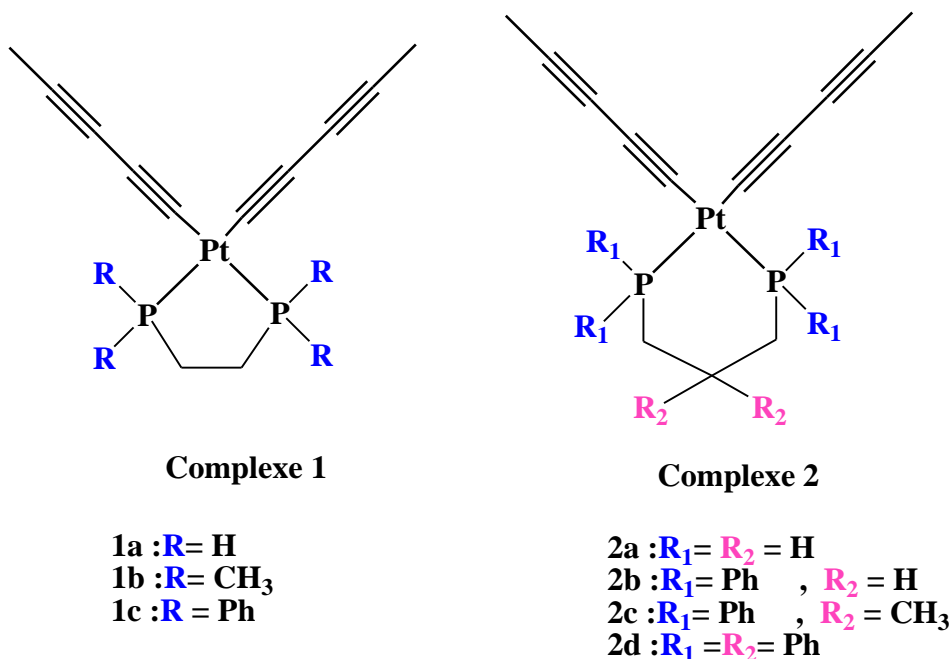


Figure III.2 : Différents composés étudiés

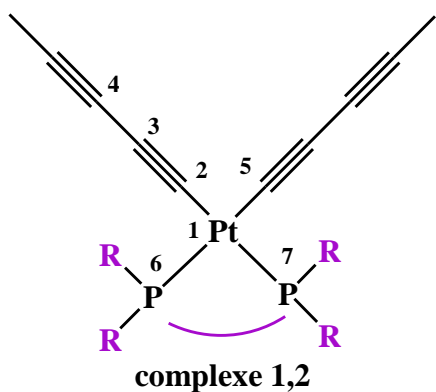
Des calculs en DFT ont été effectués sur l'ensemble de ces complexes linéaires de type $(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{-Pt-}((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$ **1** (**R**, H (**1a**), **CH**₃ (**1b**), **Ph** (**1c**)^[5]) et $(\text{R}_1)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{R}_2)_2)_2\text{-Pt}((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$; **2** (**R**₁=**R**₂=H (**2a**), **R**₁=Ph et **R**₂= H (**2b**)^[4], **R**₁=Ph et **R**₂=CH₃ (**2c**)^[4], **R**₁=**R**₂= Ph (**2d**)).

Nous avons dans un premier temps optimisé les géométries des différents composés à l'état fondamental et l'état triplet en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP^[6] et la base LANL2DZ^[7]. Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle CPCM^[8]. Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09^[9] pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView^[10] pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires et l'origin2021 pour la présentation des différents spectres (voir annexe 1).

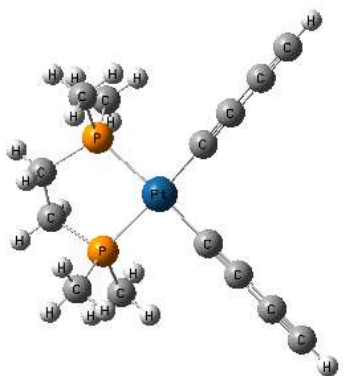
II. Effet de substituant :

1) Propriétés structurales

Les géométries moléculaires optimisées en solvant (CH_2Cl_2) et le schéma de numérotation des atomes des complexes **1a-c** et **2a-d** sont illustrés dans la **Figure III.3**. Les paramètres structuraux optimisés des longueurs et les angles de liaison pour les géométries des complexes dans leurs états fondamentaux sont présentés dans le **Tableau III.1**. On observe une très faible évolution des longueurs des liaisons quel que soit le radical R. ces longueurs sont en excellent accord avec les valeurs enregistrées précédemment par Gladysz^[4]. Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100°. L'angle dièdre formé par les atomes 4-2-1-6, qui est l'angle formé par le plan du métallacycle de platine et le ligand alcynyle, se varie en fonction de radical R, où elle augmente avec l'augmentation du groupement électro-donneur ($\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$). Une différence importante entre les structures modélisées se situe au niveau de cette angle dièdre, avec des valeurs calculées entre 2.08° et 60.21° selon les composés et une valeur de 88.38° expérimentalement^[4].



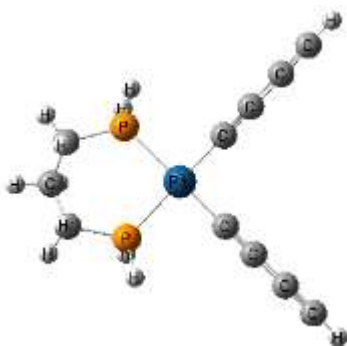
(1a) : $(\text{CH}_2\text{PH}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



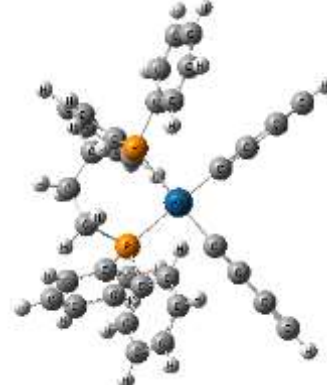
(1b) : $(\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



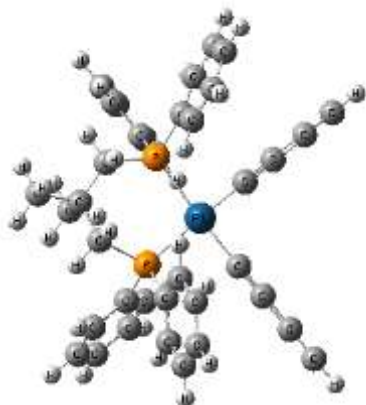
(1c) : $(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



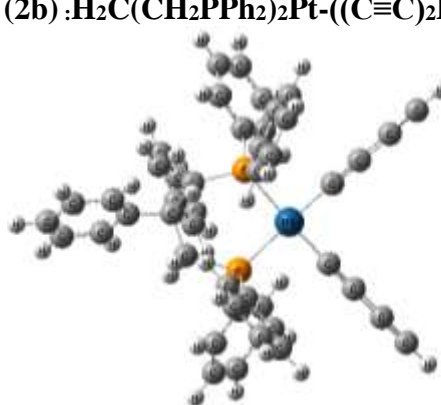
(2a) : $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PH}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



(2b) : $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



(2c) : $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$



(2d) : $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2\text{H})_2$

Figure III.3 : Structures optimisées des composés 1a-c et 2a-d et schéma de numérotation des atomes

Tableau III.1 : Principales données structurales des géométries optimisées des complexes **1a-c** et **2a-d** (en Cl_2CH_2). Les distances sont en Å et les angles en degrés

Modèle	1a	1b	1c	2a	2b	2c	2d	Exp ^[4]
Pt-P6	2.410	2.390	2.414	2.416	2.423	2.416	2.416	2.291
Pt-C2	1.966	1.977	1.983	1.979	1.984	1.985	1.984	1.998
C2≡C3	1.230	1.233	1.234	1.234	1.234	1.234	1.234	1.212
C3-C4	1.382	1.382	1.382	1.383	1.382	1.382	1.382	1.387
C2-Pt-C5	90.64	92.82	89.91	90.11	88.31	89.01	88.11	90.65
P6-Pt-P7	84.69	85.91	84.87	91.06	92.24	93.73	92.60	96.06
C2-Pt-P6	92.33	92.82	92.62	89.45	90.18	88.51	88.97	86.80
C4C2PtP6	2.08	13.8	60.21	34.83	39.14	41.55	46.47	88.38

2) Stabilité énergétique - Étude orbitales:

Les résultats de l'étude énergétique et d'orbitales moléculaires de ces complexes **1a-1c** et **2a-2d** ont ensuite été analysés. Dans le **Tableau III.2**, nous remarquons un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (6.920 ,6.969 ,7.283 ,7.449, 7.360 ,7.360 et 7.280eV respectivement pour les complexes 1a-1c et 2a-2d). Ce comportement est attribué à l'augmentation de l'écart énergétique séparant les HOMO des LUMO avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée présente entre deux atomes de phosphore. On remarque que les LUMO et les HOMO restent constantes en énergie. Ceci entraîne une légère variation de l'écart HOMO-LUMO pour les complexes **1a-1c** et **2a-2d**.

HUMO qui sont majoritairement localisées sur la partie $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ et sur les atomes de Pt pour ces complexes, elles sont antiliantes entre le métal et les carbones et entre les carbones liés par des simples liaisons, liante entre les atomes carbones liés par des triples liaisons. Alors qu'LOMO sont principalement localisées sur l'ensemble de la partie métallique et ligands alcyne et diphosphines pour ces complexes.

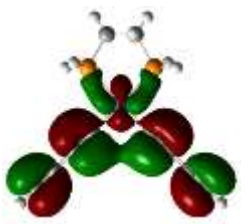
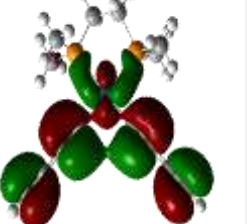
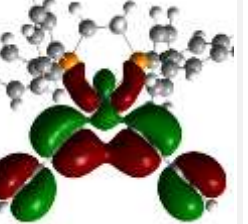
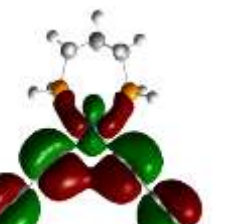
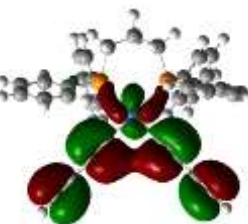


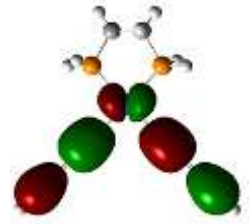
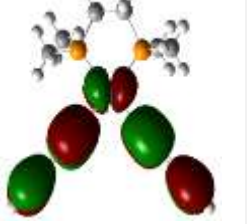
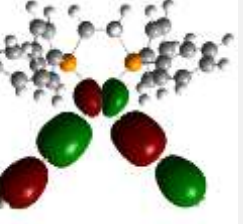

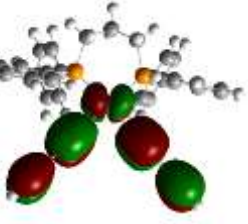


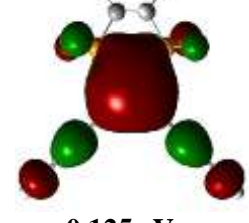
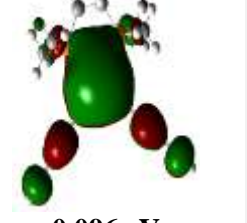
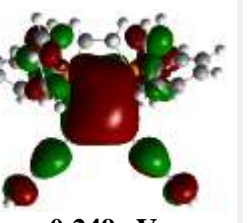


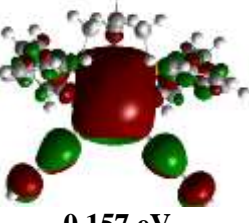
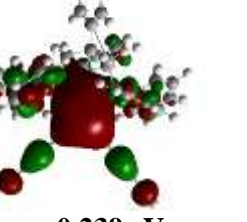

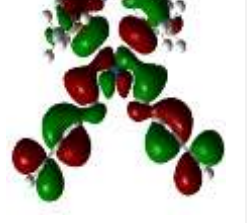
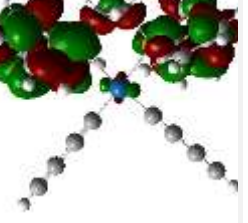


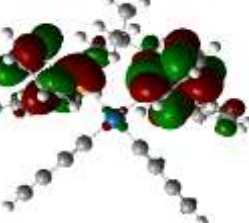
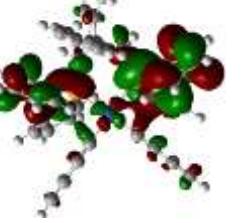
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	2d
HOMO-1	 -7.141 eV	 -6.920 eV	 -7.583 eV	 -7.699 eV	 -7.616 eV	 -7.612 eV	 -7.623 eV
HOMO	 -7.045 eV	 -6.873 eV	 -7.532 eV	 -7.594 eV	 -7.516 eV	 -7.515 eV	 -7.519 eV
LUMO	 -0.125 eV	 0.096 eV	 -0.249 eV	 -0.146 eV	 -0.156 eV	 -0.157 eV	 -0.239 eV
LUMO+1	 0.396 eV	 1.329 eV	 -0.107 eV	 0.610 eV	 0.122 eV	 0.161 eV	 0.139 eV
ΔE_{H-L}	6.920 eV	6.969 eV	7.283 eV	7.449 eV	7.360 eV	7.360 eV	7.280 eV

Tableau III.2 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} des composés 1a-c et 2a-d

3) Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible

Pour déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence des substituant électro-donneurs sur les propriétés d'absorption dans le domaine UV-Visible des systèmes de coordination étudiés. Nous avons effectué un calcul basé sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) au même niveau de calcul théorique que celui des optimisations de géométries. Les effets du solvant (CH_2Cl_2) sont pris en considération au moyen du modèle CPCM. Les résultats d'énergie d'excitation (E), les longueurs d'onde (λ) et la force d'oscillateur (f), calculés au niveau théorique précédemment de la première transition ($f > 0,02$) mentionnés sont résumés dans le **Tableau III.3**

Les spectres simulés UV-visible des séries des complexes étudiés montrés sur la **Figure III.4**. On note une similarité de l'allure de ces spectres avec le spectre théorique des complexes ML_4 ^[2]. Trois bandes d'absorption sont calculées; les deux bandes intenses centrées autour de 175 nm et 225 nm correspondent à un transfert de charges intra-ligand (IL) ($\pi \rightarrow \pi^*$), et l'autre moins intense marquée au voisinage de 275 nm attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand diphosphine (MLCT) ($d\pi \rightarrow \pi^*$). Cette bande peut également inclure une bande de transfert de charge ligand alcynyle vers le ligand diphosphine (LLCT) et un transfert de charges intra-ligand (IL).

Les résultats des calculs TD-DFT présentés dans le **Tableau III.3** montrent que les complexes étudiés présentent des transitions similaires mais ces bandes d'absorption possèdent des valeurs d'énergie et de longueur d'onde peu différentes. Par comparaison, on remarque un léger déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (bathochrome) avec l'augmentation de la taille des radicaux électro-donneurs. Afin d'obtenir la structure géométrique des composés à l'état triplet, nous avons procédé à l'optimisation de géométrie pour cet état au moyen d'un simple calcul sans contrainte de spin (spin unrestricted). Les calculs montrent que les complexes étudiés sont non émissifs.

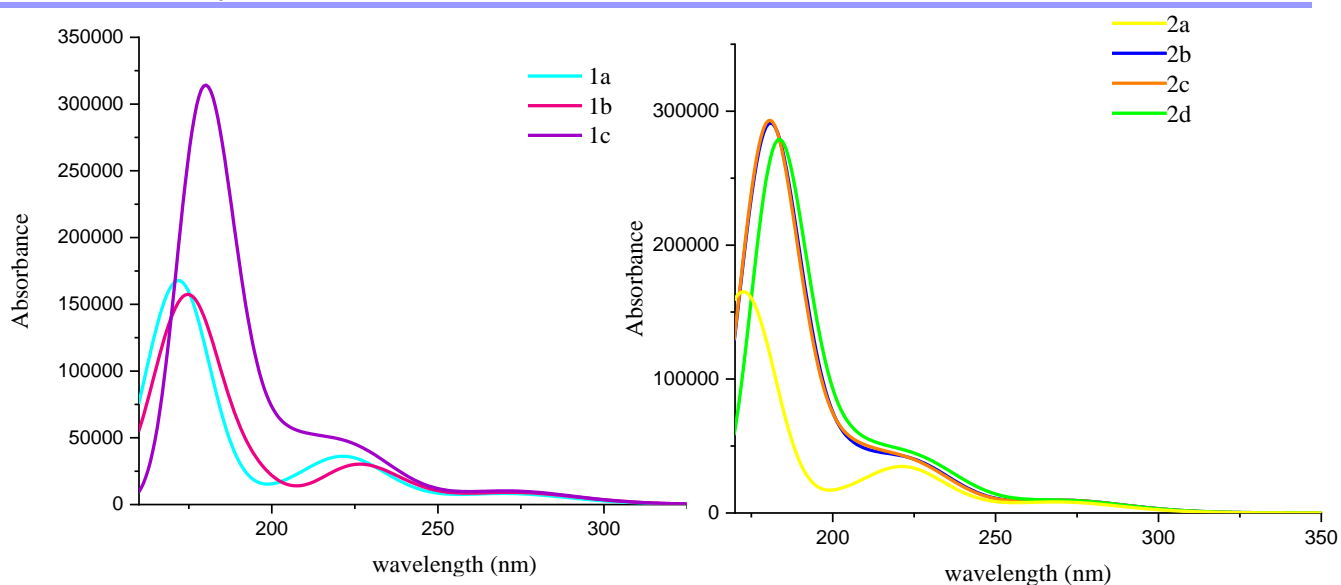


Figure III.4: Spectre d'absorption théorique des complexes 1a-c (gauche) 2a-d (droite) dans le solvant CH_2Cl_2

Tableau III.3: Nature des premières excitations calculées ($f > 0,02$) pour les géométries optimisées 1a-c et 2a-d

Complexe	E(eV)	f	λ_{abs} (nm)	λ_{mi} (nm)	Nature des excitations
1a	4.509	0.139	274.92	non	18% HOMO-3 \rightarrow LUMO+3
					18% HOMO-2 \rightarrow LUMO+4
					16% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
					58% HOMO \rightarrow LUMO
1b	4.4745	0.152	277.07	non	18% HOMO-2 \rightarrow LUMO+3
					18% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
					13% HOMO-1 \rightarrow LUMO+4
					59% HOMO \rightarrow LUMO
1c	4.489	0.163	276.16	non	11% HOMO-3 \rightarrow LUMO+11
					16% HOMO-1 \rightarrow LUMO+10
					54% HOMO \rightarrow LUMO
					20% HOMO \rightarrow LUMO+2
2a	4.662	0.064	265.92	non	53% HOMO-2 \rightarrow LUMO
					13% HOMO \rightarrow LUMO+4
2b	4.511	0.142	274.86	non	18% HOMO-2 \rightarrow LUMO+11
					53% HOMO \rightarrow LUMO
2c	4.508	0.147	275.06	non	18% HOMO-2 \rightarrow LUMO+11
					56% HOMO \rightarrow LUMO
2d	4.503	0.136	275.30	non	10% HOMO-1 \rightarrow LUMO+16
					51% HOMO \rightarrow LUMO
					11% HOMO \rightarrow LUMO+8

5) Fréquences de vibration IR

Nous avons calculé les fréquences de vibration IR. Le calcul des fréquences des modes de vibration a été précédé par le calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire. Ce calcul est impératif dans l'ensemble des calculs quantiques et a pour but de positionner la molécule au minimum d'énergie dans son potentiel moléculaire. Les fréquences de vibration IR les plus caractéristiques calculées pour les composés **1a-c** et **2a-d** et les valeurs expérimentales sont regroupées dans le **Tableau III.4**. L'étude comparative des fréquences calculées avec celles rapportées par la littérature montre un très bon accord. Cet accord confirme le principe de base que la méthode de calcul peut être adaptée à un autre calcul similaire.

Tableau III.4 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR des complexes *1a-c* et *2a-d*

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)							Exp
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	2d	
≡C-H	3499	3500.60	3501.62	3500.16	3500.95	3500.95	3501.57	3299 ^[4]
C≡C	2124.83	2118.15	2124.22	2124.49	2124.24	2124.15	2124.72	2146 ^[4]
Pt-P	327.86	338.33	451.47	300.36	495.91	458.53	451.46	306 -410 ^[11]
Pt-C	318.31	314.58	316.92	319.61	317.13	315.74	317.29	404 ^[12]
C-Pt-P	207.00	189.94	158.63	182.34	161.32	170.97	174.11	260 ^[11]
P-Pt-P	168.35	184.04	124.08	149.87	112.23	128.15	116.48	180 ^[11]
C-Pt-C	152.33	167.23	184.30	157.46	184.35	183.16	162.25	113 ^[12]

III. Effet de solvant :

Pour minimiser le temps de calcul, nous avons choisi l'un des complexes précédemment étudié, qu'il est le complexe **2a**. Afin de déterminer l'effet de solvant sur les propriétés structurales et optique de ce complexe, nous avons choisi deux solvants disponibles pour les calculs avec GAUSSIAN : dichlorométhane (CH₂Cl₂), et le diméthylsulfoxyde DMSO (C₂H₆OS).

1) Propriétés structurales

Les optimisations des géométries de complexe **2a** ont été effectuées en considérant d'abord la molécule isolée, puis en solution dans différents solvants. Dans le **Tableau III.5**, nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons et angle dièdre (°) des molécules optimisées. Lorsque le complexe est mis en solution on n'observe aucun effet sur ces paramètres

structuraux sauf les angles dièdres, où on note une augmentation de ces angles avec la polarité du solvant (DMSO > CH₂Cl₂).

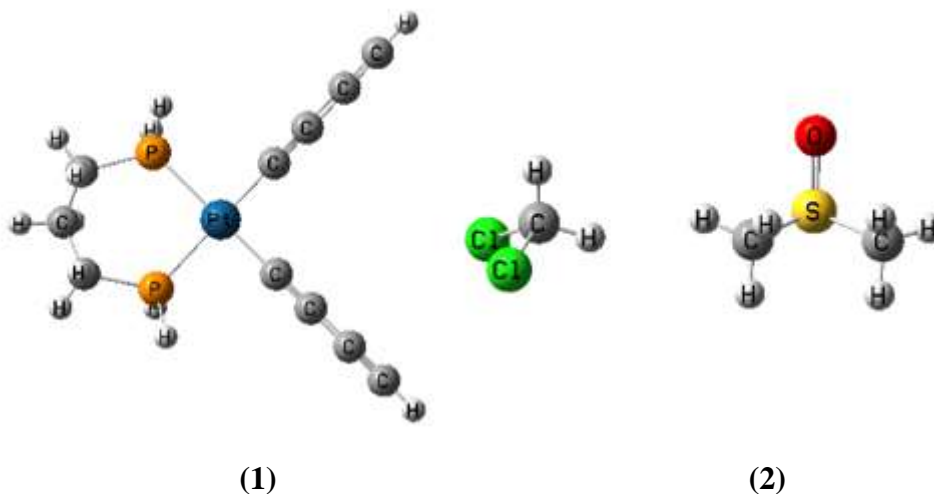


Figure III.5: Les structures optimisées de composés 2a (droite), géométries des solvants utilisés; (1) CH₂Cl₂(2) DMSO (gauche)

Tableau III.5 : Paramètres structuraux des géométries optimisées pour le complexe 2a en fonction du milieu (Vide, CH₂Cl₂, DMSO). Les longueurs de liaison sont en Å, les angles en °.

Modèle	vide	CH ₂ Cl ₂	DMSO	Exp ^[4]
Pt-P6	2.416	2.416	2.416	2.291
Pt-C2	1.979	1.979	1.980	1.998
C2-C3	1.234	1.234	1.235	1.212
C3-C4	1.383	1.383	1.383	1.387
C2-Pt-C5	90.115	90.11	90.004	90.65
P6-Pt-P7	91.065	91.06	90.636	96.06
C2-Pt-P6	89.452	89.45	89.714	86.80
C3C2PtP6	2.74	34.83	65.82	88.38

2) Stabilité énergétique - Étude orbitales:

D'après le **Tableau.III.6**. On remarque que les valeurs d'énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} diminuent en présence d'un solvant. Ceci entraîne une augmentation de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 7.046 eV à 7.448 eV, 7.491 eV pour les milieux : vide, dichlorométhane, diméthylsulfoxyde.

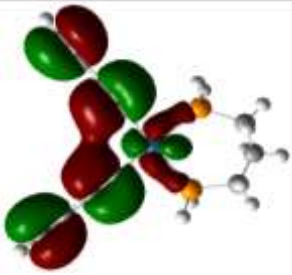
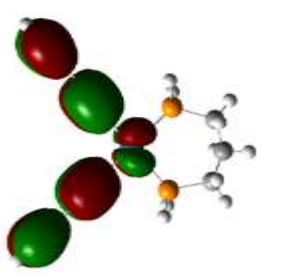
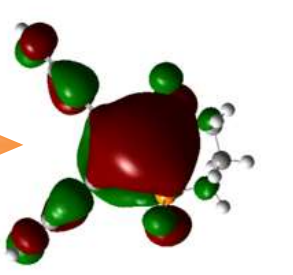
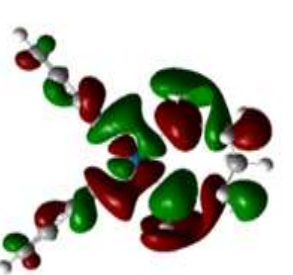
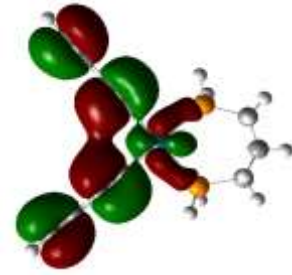
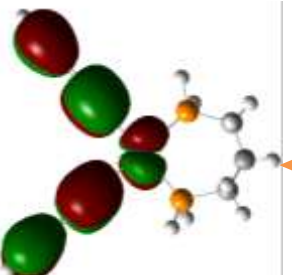
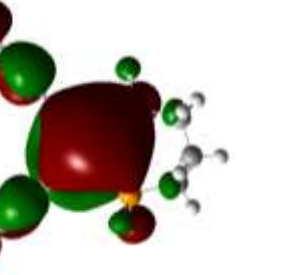
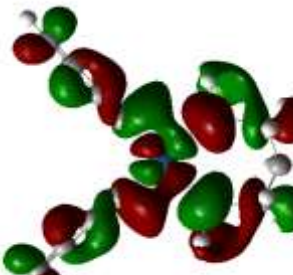

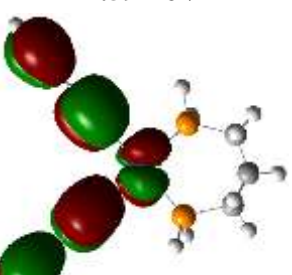
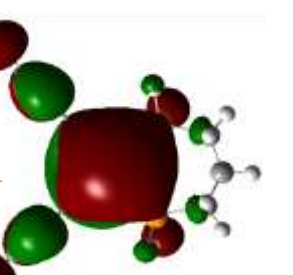
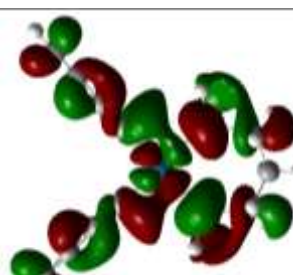
Compound	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
Vide	 -7.163 eV	 -7.046 eV	 0 eV	 0.622 eV
CH ₂ Cl ₂	 -7.699 eV	 -7.594 eV	 -0.146 eV	 0.610 eV
DMSO	 -7.802 eV	 -7.695 eV	 -0.204 eV	 0.583 eV

Tableau III.6 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétique ΔE_{H-L} de composé 2a.

3) Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible:

Pour prédire l'effet de solvants sur les propriétés d'absorption dans la région de l'ultra-violet des calculs TD-DFT ont été effectués sur le complexe **2a** en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution dans différents solvants. La **Figure III.6** présente les spectres UV-vis du composé étudié dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂), diméthylsulfoxyde DMSO (C₂H₆OS) et dans le vide. Les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'ondes et la nature des états excités sont reportés dans le **Tableau III.7**. On note différents types de transitions (inter-ligand, métal-ligand et ligand-ligand) donnant trois bandes d'absorption à 163, 227 et 270 nm respectivement dans le spectre UV-visible de complexe **2a** dans le vide. Les intensités et formes des bandes ne sont pas fortement affectées par les solvants mais un déplacement des deux bandes moins énergétiques vers le rouge (bathochrome) de 5 nm avec l'augmentation de la polarité du solvant. Pour les deux solvants (CH₂Cl₂ et DMSO), aucun changement observable dans les longueurs d'onde (presque identique) malgré la différence de la polarité des solvants.

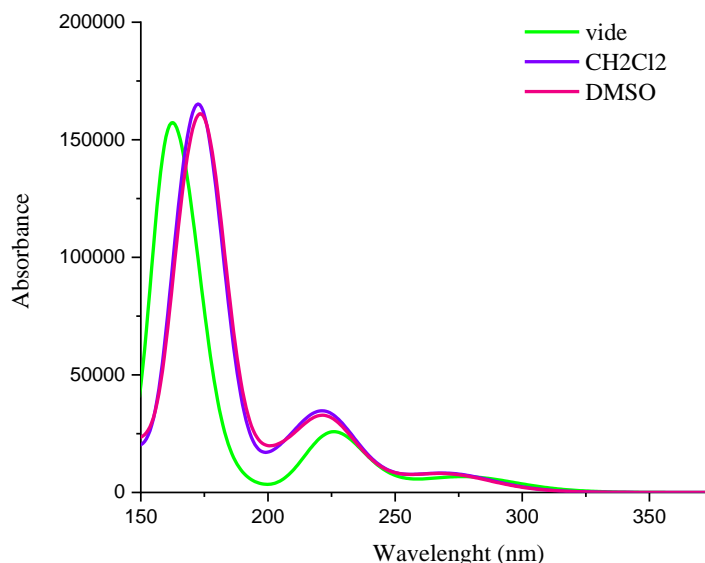


Figure III.6: Spectres UV-Vis théoriques du complexe **2a** dans différents milieux

Tableau III. 7: Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour le complexe **2a**.

Milieu	E _{EX} (eV)	f	λ _{abs} (nm)	Nature de transition	
Vide	4.589	0.047	270.17	53%	HOMO-3 → LUMO
				10%	HOMO-2 → LUMO+6
				13%	HOMO → LUMO+1
CH ₂ Cl ₂	4.662	0.064	265.92	53%	HOMO-2 → LUMO
				13%	HOMO → LUMO+4
DMSO	4.668	0.063	265.60	52%	HOMO-2 → LUMO
				28%	HOMO-1 → LUMO+2

4) Fréquences de vibration IR

Dans le cas de notre étude, les calculs de fréquence vibrationnelle de complexe 2a dans différent milieu ont été réalisés au même niveau théorique pour comparer entre les résultats calculés et celui expérimental des autres chercheurs (**Tableau III.8**) L'absence de fréquences imaginaires dans les modes vibrationnels calculés indique que la géométrie optimisée obtenue correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle. La comparaison des résultats affichés révèle que les valeurs expérimentales et théoriques des modes de vibrations sont approximativement proches.

Tableau III.8: Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR de complexe 2a. (Vide, CH₂Cl₂, DMSO).

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)			
	vide	CH ₂ Cl ₂	DMSO	Exp
≡C-H	3517.99	3500.16	3497.00	3299 ^[4]
C≡C	2141.20	2124.49	2121.29	2146 ^[4]
Pt-C	326.56	319.61	318.34	404 ^[12]
Pt-P	303.30	300.36	301.46	306 ^[11]
C-Pt-P	180.89	182.34	182.42	260 ^[11]
C-Pt-C	157.12	157.64	157.13	180 ^[12]
P-Pt-P	149.06	149.87	150.14	113 ^[12]

Partie 2 :

Étude théorique des
complexes $L_2-Ni-(C\equiv CH)_2$

I. introduction

Malgré l'intérêt de l'utilisation des complexes de nickel(II) pour la catalyse [13], la photochimie des complexes de nickel(II) cyclométallés est essentiellement inexplorée ou sous-développée, et leurs propriétés de luminescence sont pratiquement inconnues.

Cependant, certains articles récents ont mis en évidence un intérêt croissant pour l'émission des complexes de Ni (II) [14-16]. Notamment, étant un élément de transition de première rangée, le nickel a l'énergie de division du champ de ligand d-d la plus faible par rapport à ses congénères plus lourds des deuxième et troisième rangées, c'est-à-dire le palladium et le platine.

Nous pensons que le couplage d'un ligand cyclométallisant (fort donneur) dans le centre de nickel (II) rendrait le centre métallique plus riche en électrons, avec l'avantage supplémentaire d'augmenter l'énergie des états d-d, ce qui entraîne l'amélioration de la luminescence en augmentant les chances de peupler l'état émissif.

Afin de comprendre l'effet de la variation du centre métallique, nous étudions des complexes du nickel (II) de formule générale $L_2\text{-Ni}-(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, les complexes étudiés sont hypothétiques.

Dans cette partie nous avons continué avec les mêmes procédures utilisés dans la partie précédemment. Les calculs ont été effectués avec deux différentes fonctionnelles: PBE [17], CAM-B3LYP. La base d'orbitales atomiques retenues étant Lanl2dz. Les calculs DFT sont effectués au moyen du logiciel Gaussian.09

II. Etude électronique et spectroscopique des complexes cis et trans $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}-(\text{C}\equiv\text{CH})_2$

Afin de comprendre les changements liés à la configuration géométrique (cis et trans) sur les propriétés électroniques et spectroscopiques, nous prendrons dans un premier temps le cas le plus simple où les groupements terminaux attachés aux atomes phosphores sont des atomes d'hydrogène (**Figure III.7**). Nous avons optimisé les géométries de complexe $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}-(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (**cis et trans**) au niveau CAM-B3LYP/Lanl2dz (voir **Figure III.8**).



Figure III.7 : Configurations cis et trans de complexe $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}-(\text{C}\equiv\text{CH})_2$

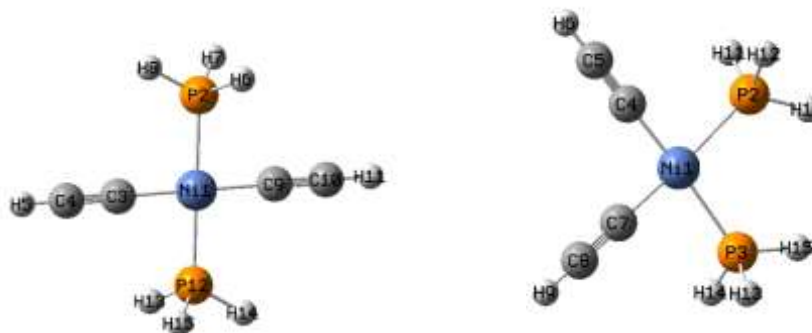


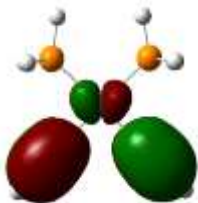
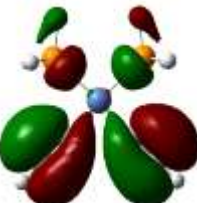

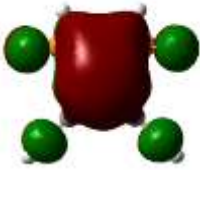
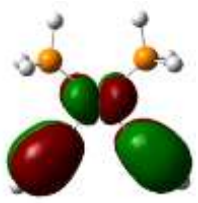
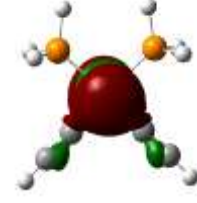

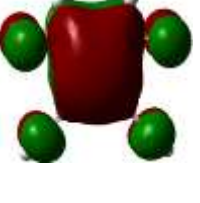
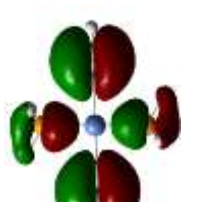
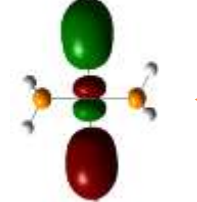
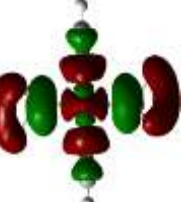
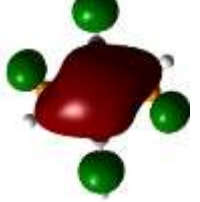

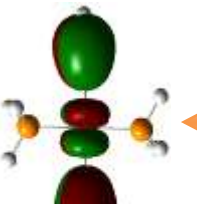

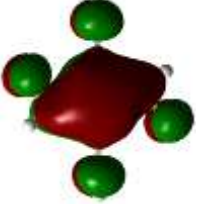
Figure III.8 : Géométries optimisées des complexes *cis* $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (à droite) et *Trans* $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (à gauche), (CAM-B3LYP/Lan12dz)

La représentation des orbitales frontières (HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1) et les principaux paramètres électroniques ($E_{\text{HOMO-1}}$, E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{\text{LUMO+1}}$ et ΔE) aux niveaux CAM-B3LYP /Lan12dz et PBE/Lan12dz, reportés dans le **Tableau III.9**.

En comparant les écarts énergétiques des deux configurations *cis* et *trans*, on trouve que la géométrie *cis* est plus stable que la géométrie *trans* quelque soit la fonctionnelle utilisée.

L'analyse orbitale montre que; pour la configuration *cis*, au niveau CAM-B3LYP le caractère de l'orbitale HOMO est majoritairement centré sur les ligands, alors que au niveau PBE le caractère de l'orbitale HOMO est centré totalement sur le centre métallique. Pour la configuration *trans*; la différence sur les caractères des orbitales a été remarqué seulement au niveau de l'orbitale HOMO-1, où elle possède un important caractère métallique avec la fonctionnelle PBE par contre avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, elle est localisée sur les ligands.

Tableau III.9: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétique ΔE_{H-L} des composés cis et Trans $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$. Au niveau CAM-B3LYP et BPE

Compound	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
Cis				
	-8,088 eV	-8,046 eV	-0,042 eV	0,469 eV
	\longleftrightarrow 8.004 eV			
	CAM-B3LYP			
Cis				
	-5,196 eV	-5,056 eV	-2,481 eV	-1,394 eV
	\longleftrightarrow 2.576 eV			
	BPE			
Trans				
	-8,266 eV	-7,972 eV	-0,140 eV	0,549 eV
	\longleftrightarrow 7.832 eV			
	CAM-B3LYP			
Trans				
	-5,084 eV	-5,024 eV	-2,581 eV	-1,319 eV
	\longleftrightarrow 2.443 eV			
	BPE			

Nous discutons maintenant des propriétés optiques de ces composés et pour cela nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de la fonctionnelle CAM-B3LYP et PBE. Les spectres UV-visible simulés sont comparés sur la **Figure III.8**.

Des calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation de ces complexes au moyen des fonctionnelles CAM-B3LYP et PBE montrent un déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (245 et 317 nm pour respectivement CAM-B3LYP et PBE pour la géométrie trans et 223 et 312 nm pour respectivement CAM-B3LYP et PBE pour la géométrie cis) (voir **Tableau III.10**).

Les spectres d'absorption des composés cis et trans au niveau CAM-B3LYP sont d'allure similaire avec un déplacement bathochrome de 22 nm. Le spectre du complexe cis présente une bande moins intense centrée sur 223 nm. De la même manière, le spectre d'absorption du composé trans présente une bande large moins intense autour de 245 nm. En effet, ces excitations sont principalement dominées par un transfert de charge de type MLCT.

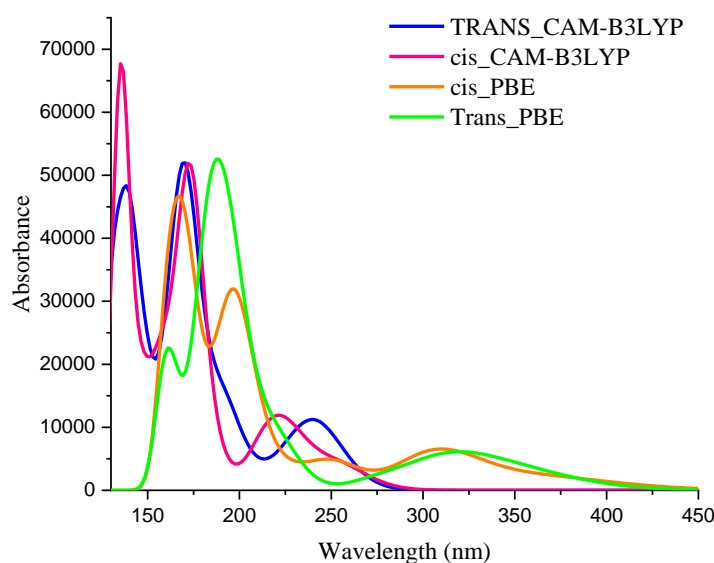


Figure III.9: Spectre d'absorption théorique des complexes Cis $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ et Trans $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ dans le solvant CH_2Cl_2 au niveau CAM-B3LYP et PBE

Nous avons également entrepris l'étude de l'état excité triplet de chacun des composés, avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et PBE, les résultats de ces calculs montrent que ces composés ne possèdent pas des propriétés luminescentes.

Tableau III.10 : Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes *Cis* $(PH_3)_2Ni(C\equiv CH)_2$ et *Trans* $(PH_3)_2Ni(C\equiv CH)_2$ dans le solvant CH_2Cl_2 au niveau CAM-B3LYP et BPE

Complexe	Fonctionnelle	E_{EX}	f	λ_{abs}	$\lambda_{émi}$	Nature de transition	
Trans	CAM-B3LYP	5.049	0.178	245.57	non	70%	HOMO-1→LUMO
	PBE	3.905	0.089	317.46	non	70 %	HOMO→LUMO+1
Cis	CAM-B3LYP	5.551	0.098	223.28	non	22%	HOMO-6→LUMO+1
	PBE	3.962	0.062	312.94	non	69%	HOMO-1→LUMO+1

D'après ces résultats, on constate globalement une bonne qualité des calculs obtenus par la fonctionnelle CAM-B3LYP. De ce fait, celle-ci constitue à nous la meilleure alternative dans le cadre des calculs des complexes plan carré à base de nickel ; aussi allons-nous nous limiter à l'utilisation de celle-ci pour terminer nos études.

III. Etude électronique et spectroscopique des complexes (dppe) Ni-((C≡C)H)₂ et (dppp) Ni(C≡CH)₂

D'après les résultats de l'étude précédente, Nous avons confirmé que la configuration *cis* du complexe $(PH_3)_2Ni((C\equiv C)H)_2$ est plus stable que la configuration *trans*.

Afin d'analyser l'effet de métal et les ligands attachés aux atomes métalliques, il nous a donc semblé intéressant d'étudier la structure électronique des composés les plus stables avec le radical R= groupements phényles, (**figure III.10**), et de la comparer à celle des complexes à base de platine.

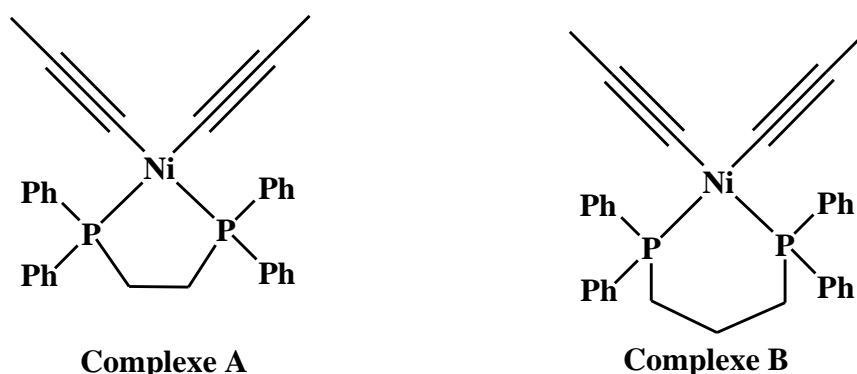


Figure III.10 : présentation des complexes A et B

Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué un calcul de fréquence dans le but de s'assurer que les structures optimisées correspondent bien à des minima sur la surface d'énergie potentielle. Les géométries optimisées des complexes (dppe)Ni-(C≡CH)₂ (**A**) et (dppp)Ni(C≡CH)₂ (**B**) sont représentés dans la **Figure III.11**.

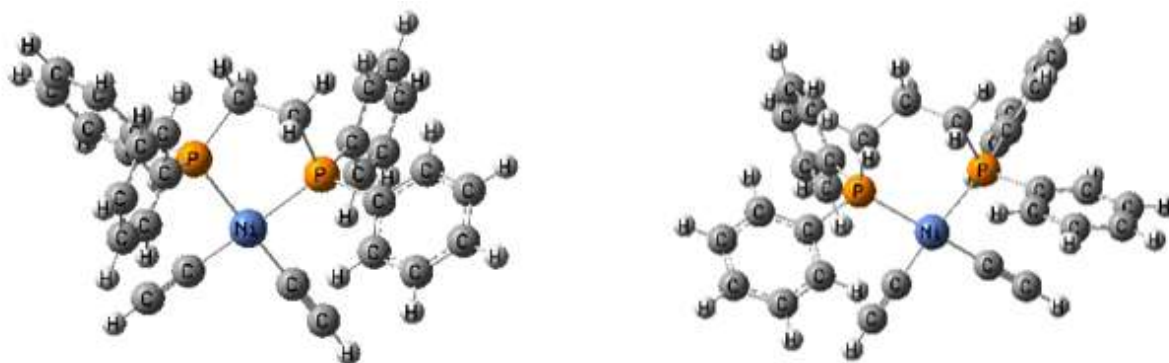




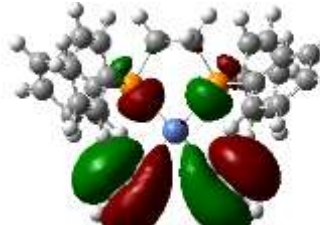



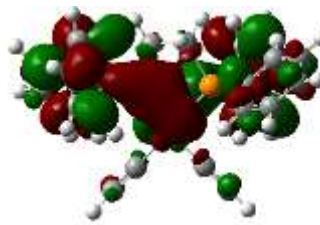

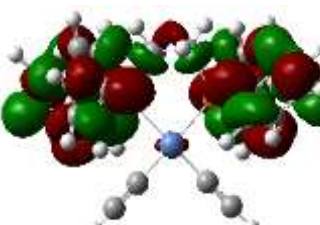
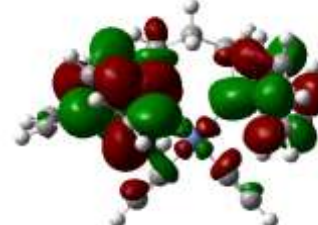
Figure III.11: Géométries optimisées des complexes A (à droite) et B (à gauche)

Ici, nous nous intéressons à comparer la structure électronique des géométries optimisée A et B. Les orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 avec leurs énergies respectives et l'écart entre l'HOMO et la LUMO sont représentés sur le **Tableau III.11**.

La comparaison des valeurs des énergies des orbitales frontières et des écarts énergétiques associés aux deux composés étudiés montre une faible augmentation du gap énergétique de complexe A (7.157 eV) par rapport au complexe B (7.149 eV)

On remarque une similarité des quatre orbitales frontières des deux composés étudiés, où les HOMOs peu localisées sur le ligand diphosphines, les orbitales HOMO-1 possèdent un caractère métallique important. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère acétylure (C≡C). L'orbitale HOMO est antiliante entre les atomes de carbones. Les LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur le ligand diphosphines. Les LUMOs présentent un certain caractère métallique.

Tableau III.11 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétique ΔE_{H-L} des composés A et B.

Compound	A	B
HOMO-1	 -7.217 eV	 -7.134 eV
HOMO	 -7.041 eV	 -6.934 eV
ΔE_{H-L}	 7.157 eV	 7.149 eV
LUMO	 0.116 eV	 0.215 eV
LUMO+1	 0.260 eV	 0.345 eV

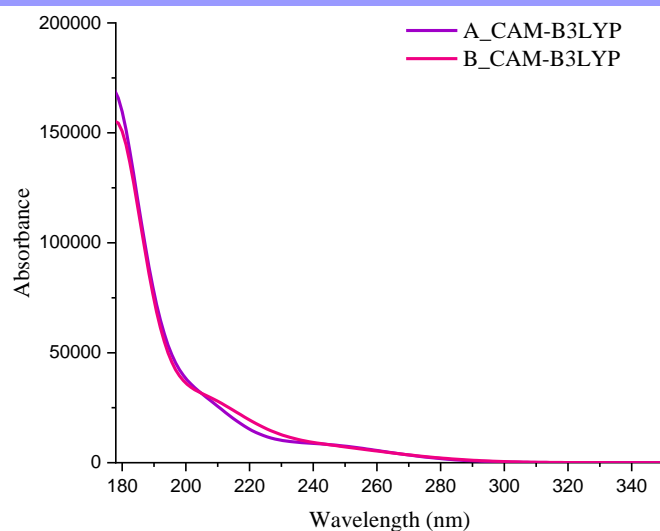


Figure III.12: Spectre d'absorption théorique des complexes Cis A et B dans le solvant CH_2Cl_2 au niveau CAM-B3LYP

D'après les spectres d'absorption présentes sur la **Figure III.12**, on note une similarité de la représentation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de lumière absorbée pour les deux complexes. Les bandes d'absorption situées entre 160 nm et 220 nm sont attribuées aux transitions ILCT et LLCT. La large bande entre 240 nm et 280 nm est attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand diphosphines avec probablement une contribution du transfert de charge se fait intra-ligands et entre les ligands respectivement (ILCT /LLCT). Par comparaison des résultats des calculs TD-DFT présenté dans le **Tableau III.12** on remarque peu de déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (de 265 nm pour le complexe A vers 271 nm pour le complexe B).

Afin d'obtenir la structure géométrique des composés à l'état triplet, nous avons procédé à l'optimisation de géométrie pour cet état au moyen d'un simple calcul sans contrainte de spin (spin unrestricted). Les résultats de ce calcul montre que les complexes A et B sont non émissifs.

Tableau III.12 : Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes A et B dans le solvant CH_2Cl_2 au niveau CAM-B3LYP

Complexe	E_{EX}	λ_{abs}	$\lambda_{émi}$	f	Nature de transition
A	4.668	265.59	non	0.038	21% HOMO→LUMO
					21% HOMO→LUMO+2
					39% HOMO→LUMO+3
					23% HOMO→LUMO+6
					37% HOMO→LUMO+8
20% HOMO→LUMO+9					
B	4.572	271.16	non	0.036	33% HOMO→LUMO
					36% HOMO→LUMO+8

IV. Etude théorique des complexes hétérocycles azotés à base de Nickel

Depuis quelques années, Berners-Price et ses collègues ont adopté l'approche pour modifier le ligand bis-phosphine des complexes métalliques par remplacement de tout ou partie des fragments phényle par des groupes pyridyle [18].

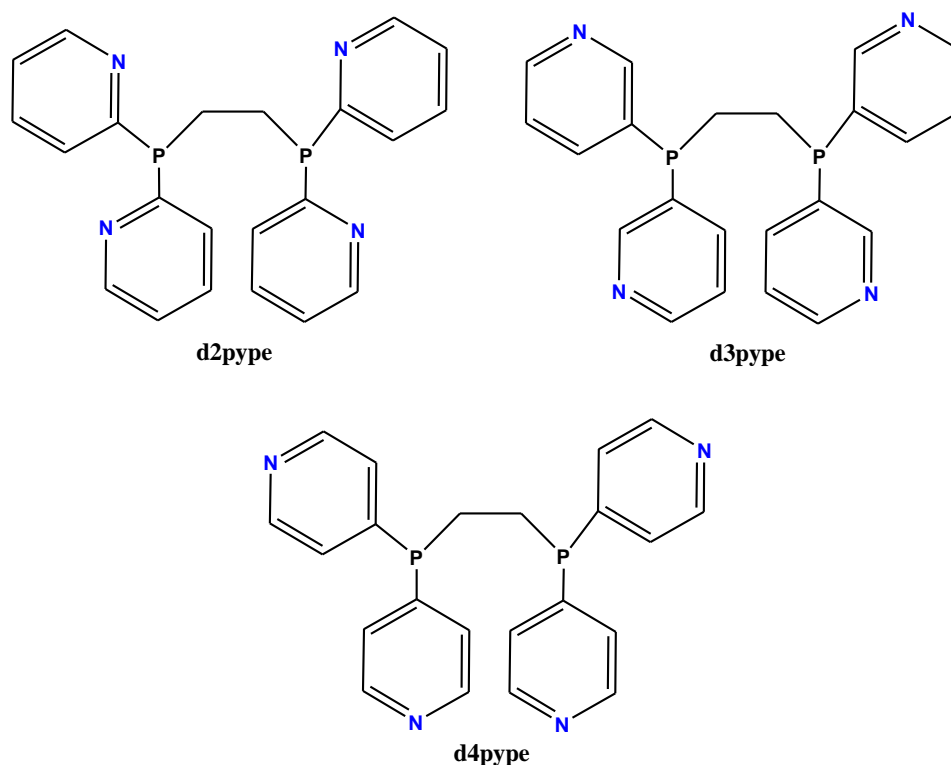


Figure III.13 : Ligands 1,2-bis(di-n-pyridylphosphino)éthane (dntype)

L'objectif principal de ce travail visait l'utilisation des azines pour la découverte des nouveaux complexes luminescents. Le ligand 1,2-bis(di-n-pyridylphosphino) éthane, (**Figure III.13**) a été modifié, on a remplacé les groupements pyridyl par les groupements azines. La structure générale de ligand azine est composée de cycle aromatique à six chaînons contenant un (pyridine) à six atomes de N (hexazine) (**Figure III. 14**) [19]

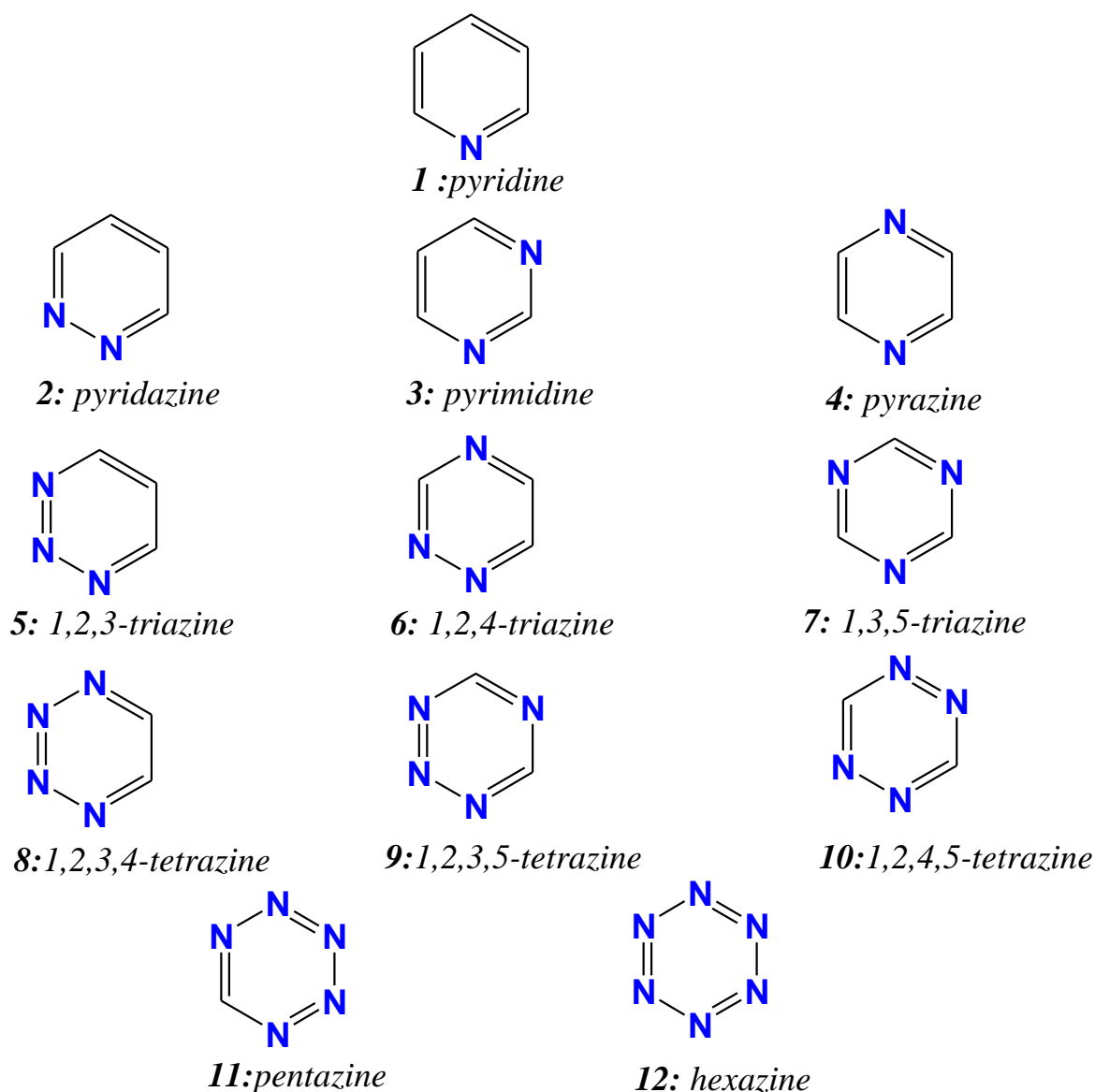


Figure III.14 : Les azines

Pour minimiser le temps de calcul nous avons choisi le complexe **A**, où dans cette partie nous avons fait des modifications au niveau structural dans le but de trouver un complexe émissif dans le domaine visible. Une série de complexes a été étudiée pour **A** en changeant à chaque fois le ligand azine, afin de déterminer l'effet de l'augmentation d'azote sur les propriétés structurales et optiques (voir **Figure III.15**).

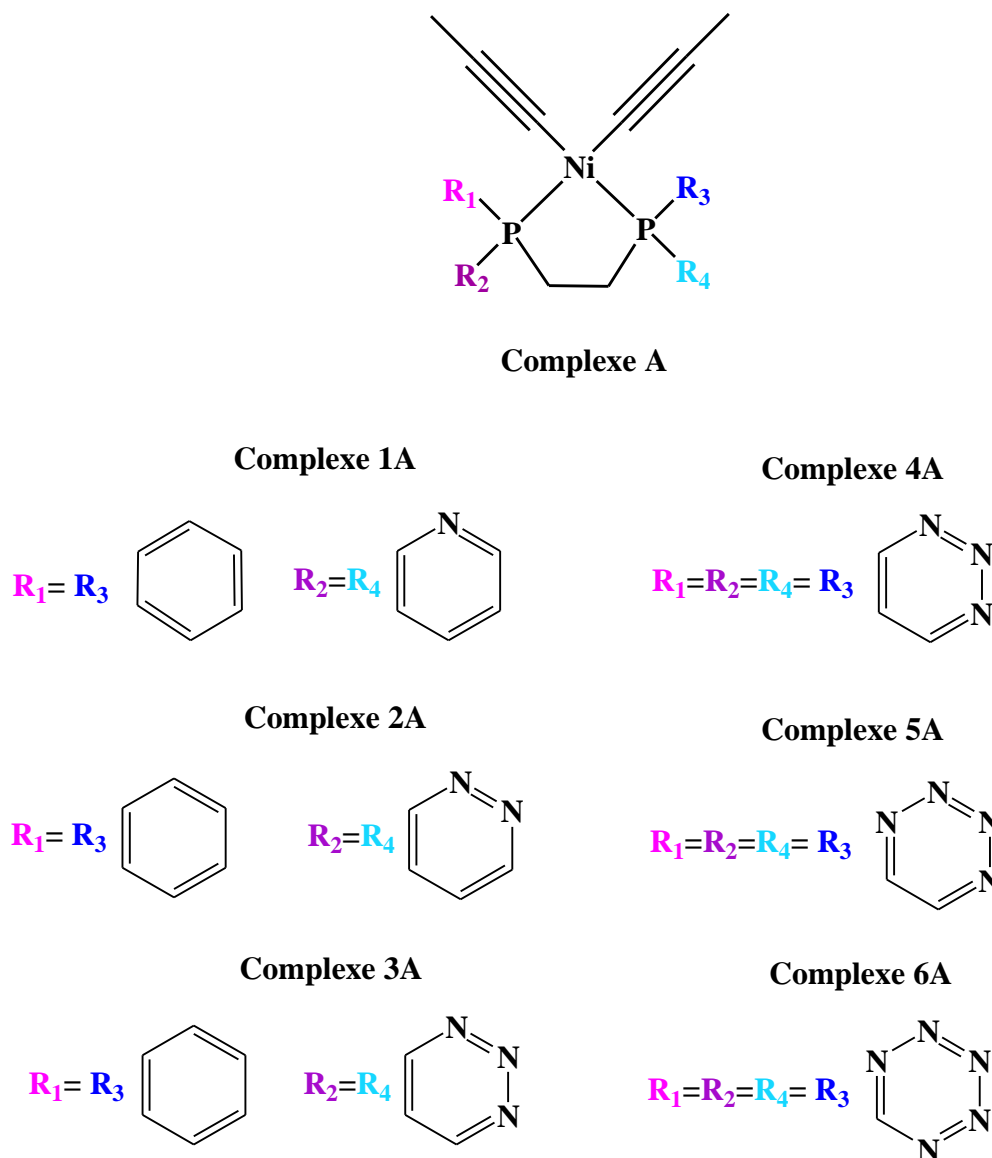


Figure III.15 : présentation des complexes 1A-6A

1) Propriétés structurales

Les géométries moléculaires optimisées en solvant (CH_2Cl_2) et le schéma de numérotation des atomes des complexes **1A-6A** sont illustrés dans la **Figure III.16**. Les paramètres structuraux optimisés des longueurs et les angles de liaison pour les géométries des complexes dans leurs états fondamentaux sont présentés dans le **Tableau III.13**.

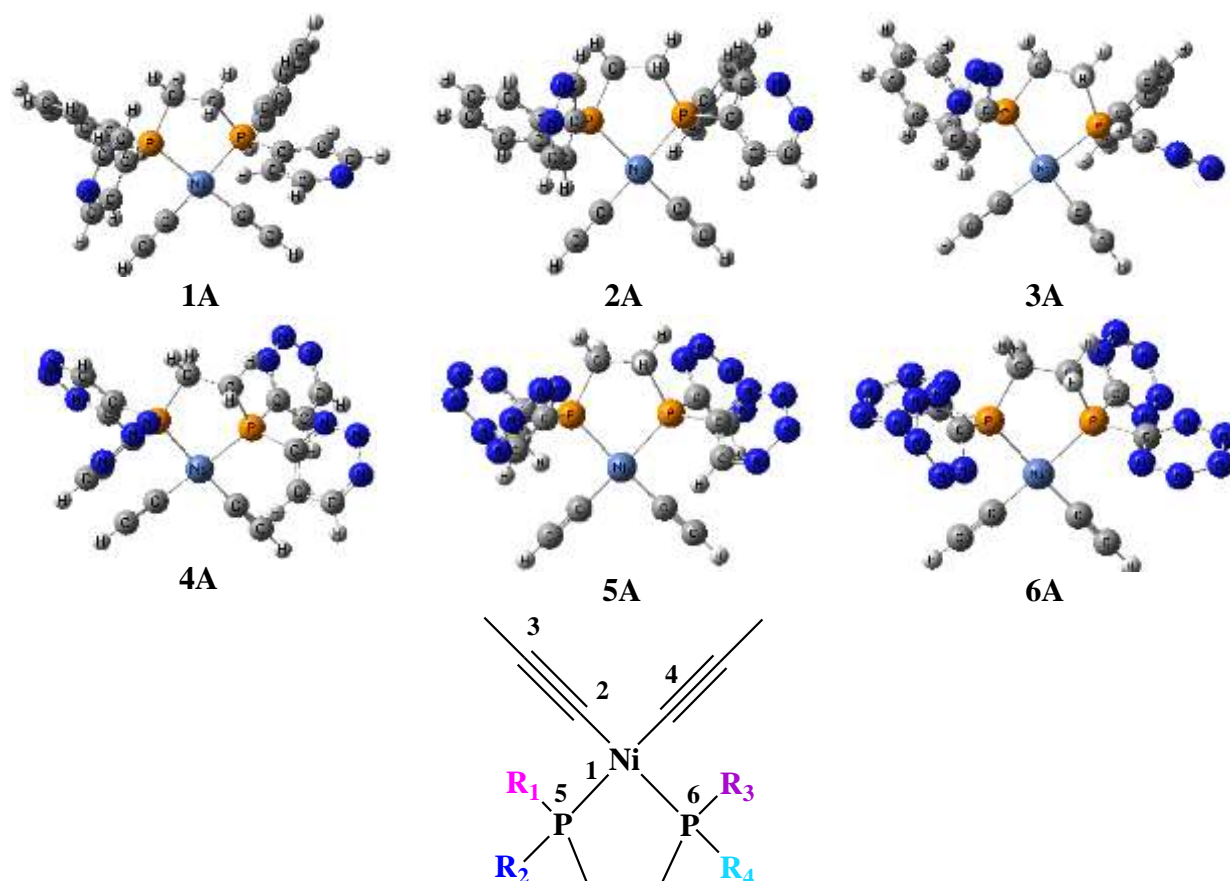


Figure III.16: Géométries optimisées des composés 1A-6A et schéma de numérotation des atomes au niveau CAM-B3LYP/Lan12dz

Tableau III.13: Paramètres structuraux d'état singulet pour les complexes 1A-6A au niveau CAM-BL2YP/Lan12dz. Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °

Modèle	1A	2A	3A	4A	5A	6A
Ni-P	2.298	2.299	2.293	2.285	2.283	2.304
Ni-C	1.857	1.856	1.855	1.853	1.850	1.841
C≡C	1.233	1.233	1.233	1.232	1.232	2.231
C-Ni-C	89.89	88.63	90.19	90.91	91.50	89.09
P-Ni-P	86.57	86.35	85.92	85.73	85.68	85.36
C-Ni-P	90.86	91.56	90.68	91.59	91.42	92.25
C3C2NiP5	78.90	76.84	65.20	29.24	21.76	13.06

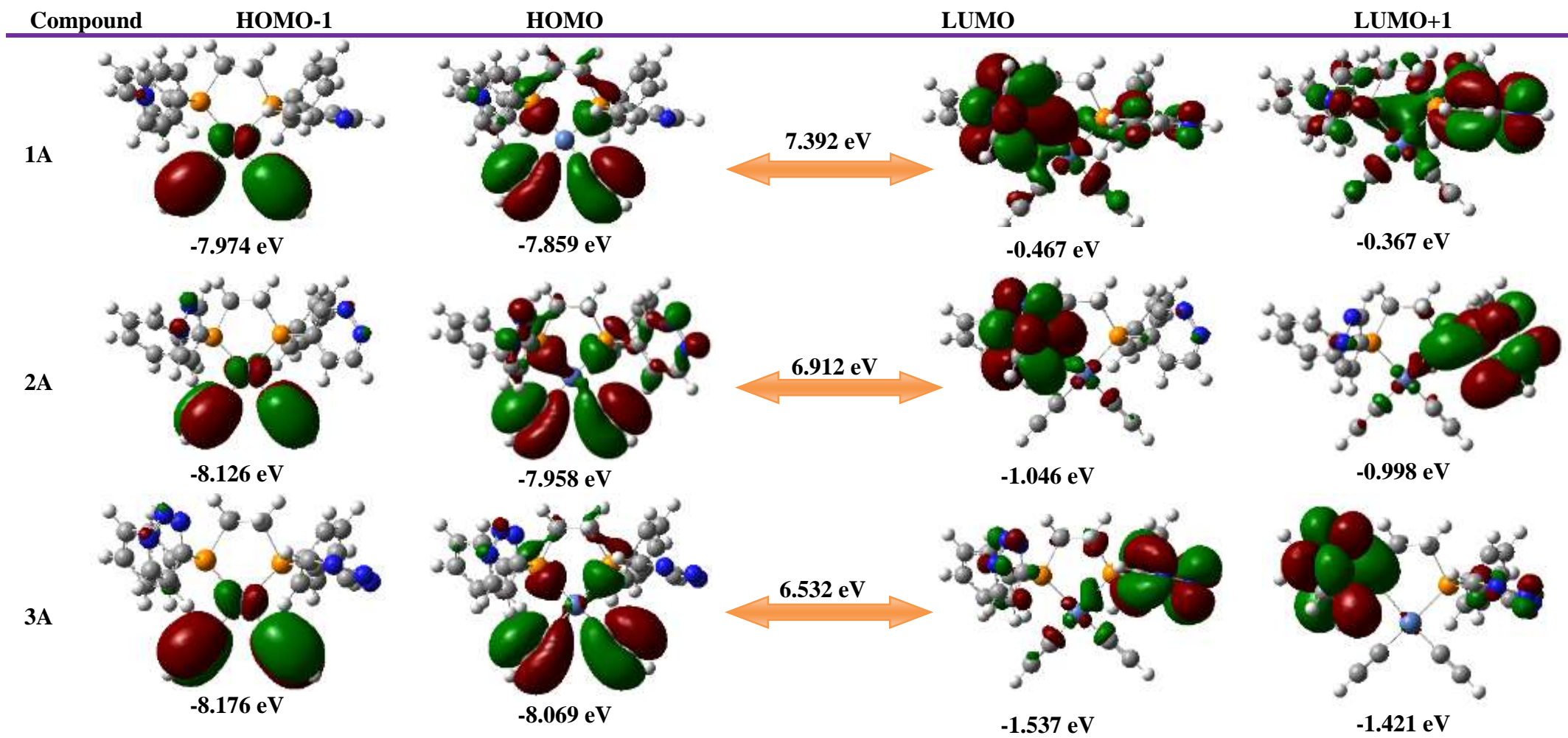
Dans le **Tableau III.13**, on a reporté les distances et les angles de liaison entre le métal et les ligands dans les deux complexes. Les calculs d'optimisation indiquent que le complexe adopte un environnement plan carré autour du métal. La différence la plus significative est au niveau d'angle dièdre, où on remarque une diminution dans sa valeur avec l'augmentation des atomes d'azote (de 78.90 pour 1A au 13.06 pour 6A).

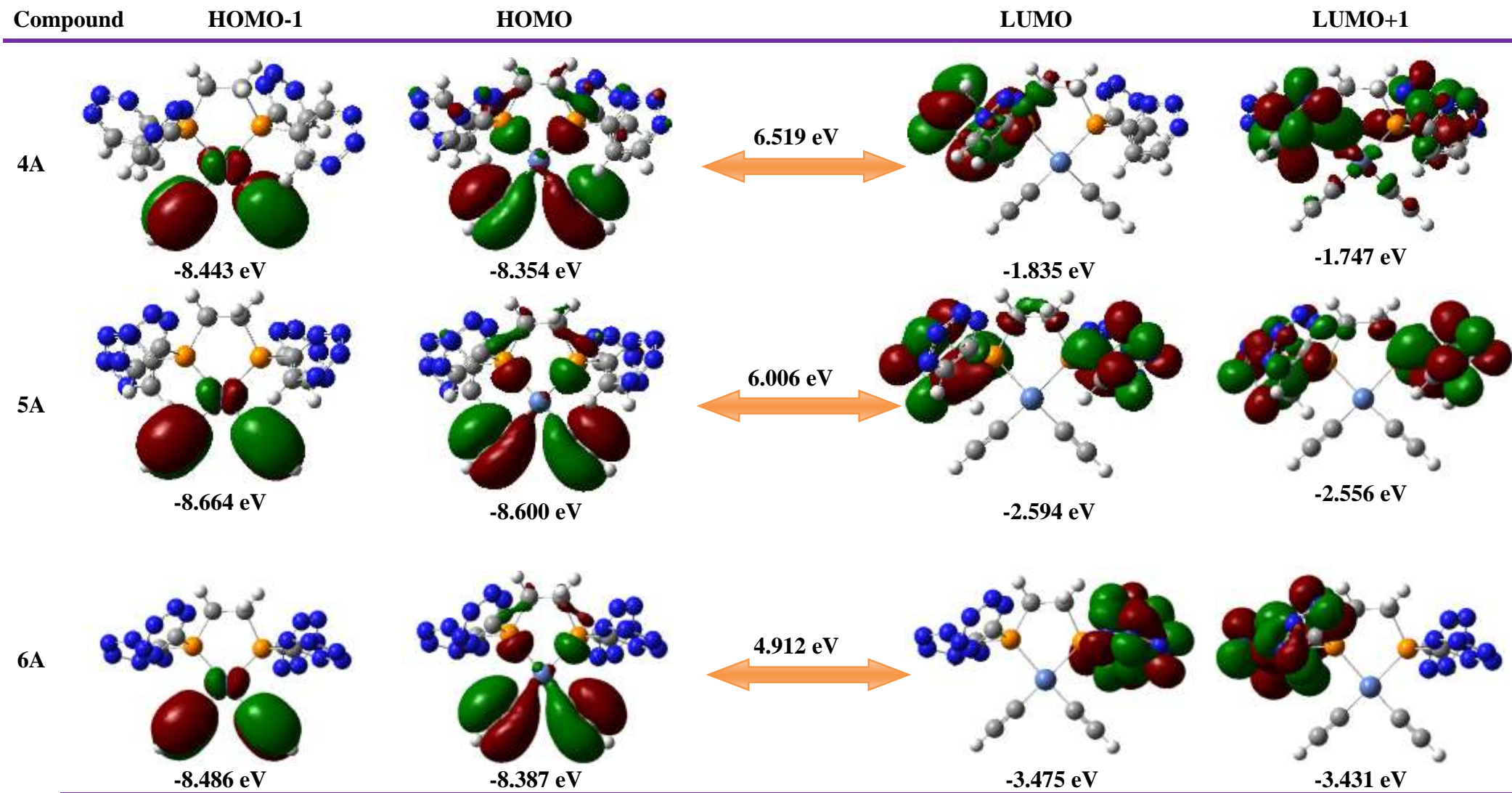
2) Stabilité énergétique - Etude orbitales:

Les orbitales frontières et leurs principaux paramètres électroniques des complexes 1A-6A sont représentés dans le **Tableau III.14**. La comparaison des valeurs des énergies des orbitales frontières et des écarts énergétiques associés aux composés 1A-6A ont été étudiés. La première remarque qui peut être faite pour ces complexes est la diminution de l'écart énergétique entre les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO) avec l'augmentation de nombre d'azote. Les écarts HOMO-LUMO sont passe de **7.392** à **4.912** eV pour 1A et 6A

On remarque que les orbitales frontières des six composés étudiés ont un caractère similaire, où les HOMOs peu localisées sur le ligand diphosphines. Les orbitales HOMO-1 possèdent un caractère métallique important. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère acétylure ($C\equiv C$). L'orbitale HOMO est antiliante entre les atomes de carbones ($C\equiv C$). Les LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur le ligand diphosphines.

Tableau III.14 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétique ΔE_{H-L} des composés 1-6A





3) Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible:

Des calculs en TD-DFT ont été effectués sur ces complexes, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence de l'augmentation des atomes d'azote sur les propriétés optiques. Les spectres simulés UV-visible des six composés (1A-6A) 1 ont été calculés. Comme montré sur la **Figure III.17**. Dans le **Tableau III.15** nous donnons les énergies d'excitation, les longueurs d'onde (λ) et nature des transitions électroniques mises en jeu de la première transition calculée.

En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 263,266, 277,283,305,347 nm pour les complexes 1A,2A,3A,4A,5A et 6A respectivement. sont attribuées aux transitions MLCT. ILCT et LLCT. La large bande situé dans la gamme 180-250 nm est attribuée au transfert de charge intra-ligands et entre les ligands respectivement (ILCT /LLCT).

Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde de cette bande d'absorption s'explique par l'accroissement du caractère accepteur du ligand diphosphine avec l'augmentation de nombre d'azote.

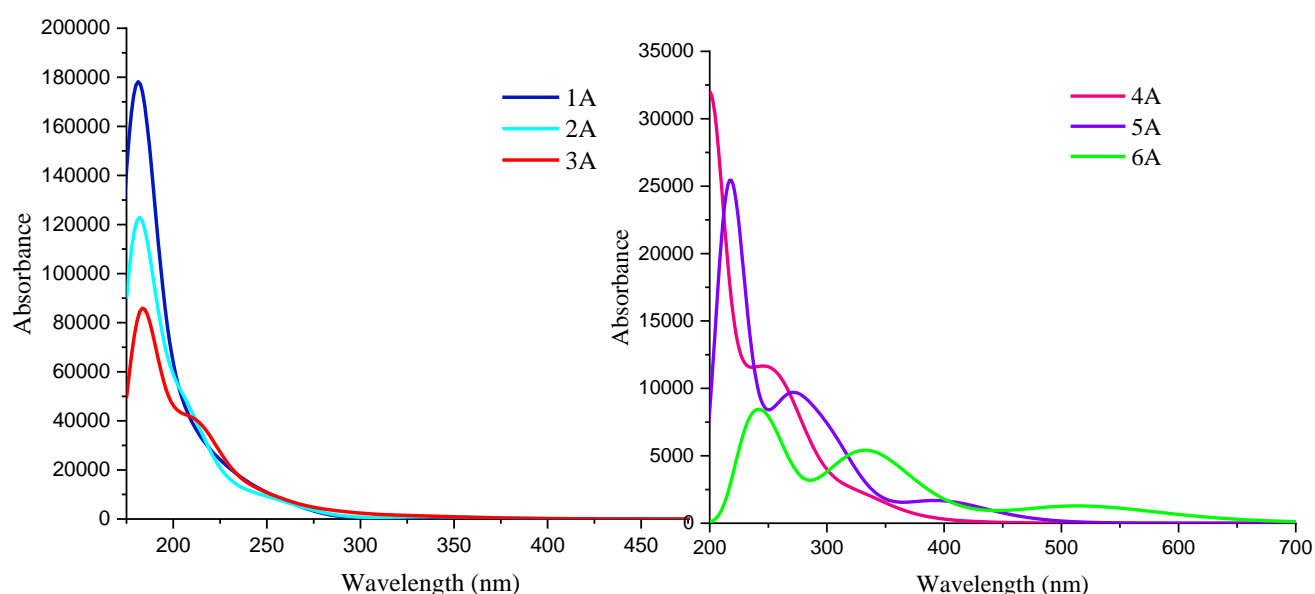


Figure III.17: Spectre d'absorption théorique des complexes 1A-6A dans le solvant CH_2Cl_2

Tableau III.15: Les premières transitions calculées ($f > 0,02$) pour les complexes 1A-6A (CH_2Cl_2) au niveau CAM-B3LYP

Complexe	E_{EX}	λ_{abs}	f	Nature de transition	
1A	4.702	263.70	0.026	50%	HOMO-9 \rightarrow LUMO
				17%	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1
2A	4.659	266.09	0.060	10%	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1
				12%	HOMO \rightarrow LUMO+4
				36%	HOMO \rightarrow LUMO+5
				22%	HOMO \rightarrow LUMO+6
3A	4.373	283.54	0.027	13%	HOMO -2 \rightarrow LUMO+2
				22%	HOMO -2 \rightarrow LUMO
				56%	HOMO \rightarrow LUMO
4A	4.471	277.28	0.028	11%	HOMO-6 \rightarrow LUMO+7
				11%	HOMO-2 \rightarrow LUMO
				15%	HOMO \rightarrow LUMO
				50%	HOMO \rightarrow LUMO+1
				21%	HOMO \rightarrow LUMO+9
				5A	4.049
24%	HOMO-11 \rightarrow LUMO+4				
12%	HOMO-11 \rightarrow LUMO+6				
27%	HOMO-10 \rightarrow LUMO+5				
14%	HOMO-10 \rightarrow LUMO+7				
11%	HOMO-9 \rightarrow LUMO+3				
11%	HOMO-9 \rightarrow LUMO+6				
12%	HOMO-9 \rightarrow LUMO+7				
14%	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2				
10%	HOMO \rightarrow LUMO				
6A	3.566	347.64	0.0219	14%	HOMO \rightarrow LUMO+5
				34%	HOMO \rightarrow LUMO+6
				22%	HOMO \rightarrow LUMO+7

4) Étude des propriétés émissives

Nous avons optimisé à partir les structures de l'état fondamental des composés 1A-6A, un état excité triplet calculé sans contrainte de spin (unrestricted). Nous avons rassemblé dans le **Tableau III.16** les principales caractéristiques géométriques de l'état triplet des complexe 1A-6A.

Tableau III.16: Paramètres géométriques calculés à l'état fondamental et à l'état triplet des complexes 1A-6A au niveau CAM-BL2YP/Lanl2dz.

Modèle	1A	2A	3A	4A	5A	6A
Ni-P	2.298	2.299	2.293	2.285	2.283	2.304
	2.298	2.304	2.299	2.293	2.295	2.304
Ni-C	1.857	1.856	1.855	1.853	1.850	1.841
	1.858	1.856	1.854	1.853	1.850	1.842
C≡C	1.233	1.233	1.233	1.232	1.232	1.231
	1.233	1.233	1.232	1.232	1.231	1.231
C-Ni-C	89.89	88.63	90.19	90.91	90.50	89.09
	90.55	89.67	90.32	90.31	90.64	89.73
P-Ni-P	86.57	86.35	85.92	85.73	85.68	85.36
	86.64	86.54	85.90	85.77	85.51	85.46
C-Ni-P	90.86	91.56	90.68	91.59	91.42	92.25
	91.31	93.50	90.67	92.17	92.93	92.61
C3C2NiP5	78.90	76.84	65.20	29.24	21.76	13.06
	54.79	52.49	59.64	26.93	20.29	7.37

Les liaisons Ni-C et C≡C ne varient presque pas en passant de l'état fondamental à l'état triplet. Les différences sont négligeables d'environ de 0,001 Å ce qui implique que le ligand alcyne ne participe pas à ce transfert de charge. Cependant, on remarque une variation d'environ 0.005- 0.01 Å au niveau de la liaison Ni-P pour les complexes 2A-5A. On note aussi une variation importante dans les valeurs d'angle dièdre, où elles se diminuent lors le passage de l'état fondamental à l'état triplet.

A partir la structure optimisée de l'état triplet, les longueurs d'onde d'émission ont été calculées proviennent de la différence d'énergie entre les structures optimisées de l'état fondamental singulet et de l'état triplet. (Voir **Tableau III.17**).

Le couple SOMO/SOMO-2 associé à cet état est représenté sur l'annexe. La SOMO est principalement portée par la conjugaison π du ligand diphosphine tandis que la SOMO-2 est majoritairement centrée sur le ligand alcyne et possède aussi une faible contribution de ligand diphosphine, sans aucune contribution métallique.

Le spectre d'émission simulée des complexes 1A-5A en présence du solvant (CH_2Cl_2) est illustré sur la **Figure III.18**. Les résultats théoriques des complexes 2A-5A présentent une émission dont la longueur d'onde d'émission 730 nm pour 2A est déplacée vers le bleu avec l'augmentation de nombre d'azote jusqu'à 616 nm pour 5A.

Par conséquent, les caractères de transition de l'émission peut être décrite comme étant à l'origine d'un transfert de charge de type LLCT / ILCT.

Tableau III.17: Les longueurs d'onde d'émission des complexes 1A-6A (en CH_2Cl_2).

Complexe	1A	2A	3A	4A	5A	6A
$\lambda_{\text{émi}}$ (nm)	non	730.76	697.57	693.43	616.96	non

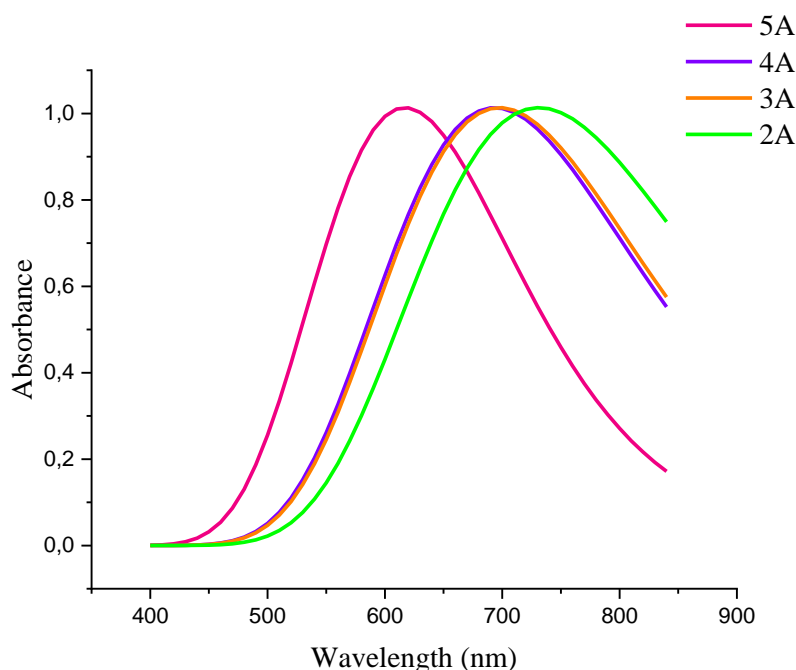


Figure III.18 : Spectre d'émission des complexes 2A-5A

5) Fréquences de vibration IR

Le calcul de fréquence vibrationnelle des complexes 1A-6A en CH_2Cl_2 ont été réalisés au pour comparer entre les résultats calculés et celui expérimental des autres chercheurs (**Tableau III.18**). Tous d'abord on confirme L'absence de fréquences imaginaires ce qui indique que la géométrie optimisée obtenue est réelle. La comparaison des résultats affichés révèle que les valeurs expérimentales et théoriques des modes de vibrations sont approximativement proches.

Tableau III.18: Les fréquences de vibration IR des complexes 1A-6A

Mode	Fréquence (cm ⁻¹)						Exp
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	
≡C-H	3478.24	3478.32	3478.17	3477.15	3476.73	3480.64	3299 ^[4]
C≡C	2078.89	2081.52	2082.28	2085.91	2089.44	2098.80	2146 ^[4]
Ni-C	518.87	518.94	522.64	524.25	528.92	532.73	430 ^[20]
Ni-P	462.28	463.25	457.54	469.14	432.20	430.28	385 ^[21]
P-Ni-P	146.44	148.58	145.65	145.00	140.30	136.11	95 ^[21]
C-Ni-P	113.88	123.49	114.47	110.19	108.95	107.21	168 ^[20]
C-Ni-C	106.32	94.03	111.33	108.10	108.95	107.21	68 ^[20]

Références bibliographiques

- 1) Lanoë.P. H. « Ingénierie moléculaire de complexes de platine : application à la détection de cations métalliques par luminescence ». Thèse de doctorat. Université de Rennes 1. **2009**.
- 2) Latouche. C. « Étude théorique de complexes inorganiques et de clusters métalliques de taille nanométrique : interprétation de leurs structures et de leurs propriétés. » Thèse de doctorat. Université Rennes 1. **2013**
- 3) Long.N.J.; Williams.C.K., *Angew. Chem. Int .Ed* 2003, 42, 2586–2617.
- 4) Collins.B.K, Mastry.M.C, Ehn bom.A, Bhuvanesh.N, Hall.M.B, Gladysz.J.A.J. *Chem. Eur. J.* **2021**. 27.1-20.
- 5) Bruce.M. I, Costuas.K, Halet J-F, Hall. B. C, Low. P. J, Nicholson B.K, Skelton.B W, White. A. H. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**. 383–398.
- 6) T. Yanai, D. P. Tew, Handy. N. C. *Chemical physics letters.* **2004**. 393. 51-57
- 7) Perdew.J. P. *Physical ReView B.* **1986**. 33.8822.
- 8) Cossi. M, Rega. N, Scalmani. G, Barone. V. J. *Comput. Chem.* **2003**. 24.669.
- 9) Frisch. M.J, et al *Gaussian 09*. Gaussian Inc, Wallingford. **2009**
- 10) Dennington. R, Keith. T, Millam. J, *Gauss View Version 5*, Semichem Inc. Shawnee Mission KS. **2009**.
- 11) Adams. D. M, Chandler. P. J. *J Chem. Soc. A,* **1967** .1009–1013.
- 12) Hiraishi. J. *Spectrochimica Acta Part a: Molecular Spectroscopy.* **1969**. 2.749–760.
- 13) Jia. X , Zhang. M , Pa. F, Babahan. I, Ding. K, Jia. L, Ziegler. C. *J Organometallics.* **2015**. 34. 4798–4801.
- 14) Büldt. L. A, Larsen. C. B, Wenger. O. S. *Chemistry - A European Journal.* **2017**. 23.8577–8580.
- 15) Tian. L, Till. N. A, Kudisch. B, MacMillan. D. W. C, Scholes. G. D. *Journal of the American Chemical Society.* **2020**. 142. 4555-4559.
- 16) Ting. S. I, Garakyaraghi. S, Taliaferro. C. M, Shields, B. J, Scholes. G. D, Castellano. F. N, Doyle A. G. *Journal of the American Chemical Society.* **2020**. 142. 5800–5810.
- 17) Adamo. C, Barone. V. J. *J. Chem. Phys.* **1999**. 110. 6158-6170.

- 18) Bowen.R.J, Garner.A.C, Berners-Price.S.J, Jenkins. I.D,Sue.R.E. Journal of Organometallic Chemistry. 1998. 554.181–184.
- 19) Safari.J, Gandomi-Ravandi.S .RSC Adv. **2014**.4. 46224–46249
- 20) Bigorgne. M. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.**1975**. 31. 1151–1158.
- 21) Trabelsi. M, Loutellier. A. Journal of Molecular Structure. **1978**. 43. 151–157.

CHAPITRE IV

Analyse DFT/TDDFT des propriétés structurales et optiques des complexes macrocycliques

I. Introduction :

Les complexes macrocycliques à base des métaux de transition possédant une figure géométrique plane (polygone) suscitent de plus en plus d'intérêt [1-2]. Les complexes tétra nucléaires de métaux de transition à quatre côtés avec quatre angles d'environ 90°, présentent généralement une rigidité conformationnelle considérable. Le chapitre précédent relatait l'effet du changement des métaux et ligands et leur impact sur l'émission des complexes monométallique (voir chapitre 1). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés luminescentes de complexes tétramétalliques. (Voir **Figure IV.1**).

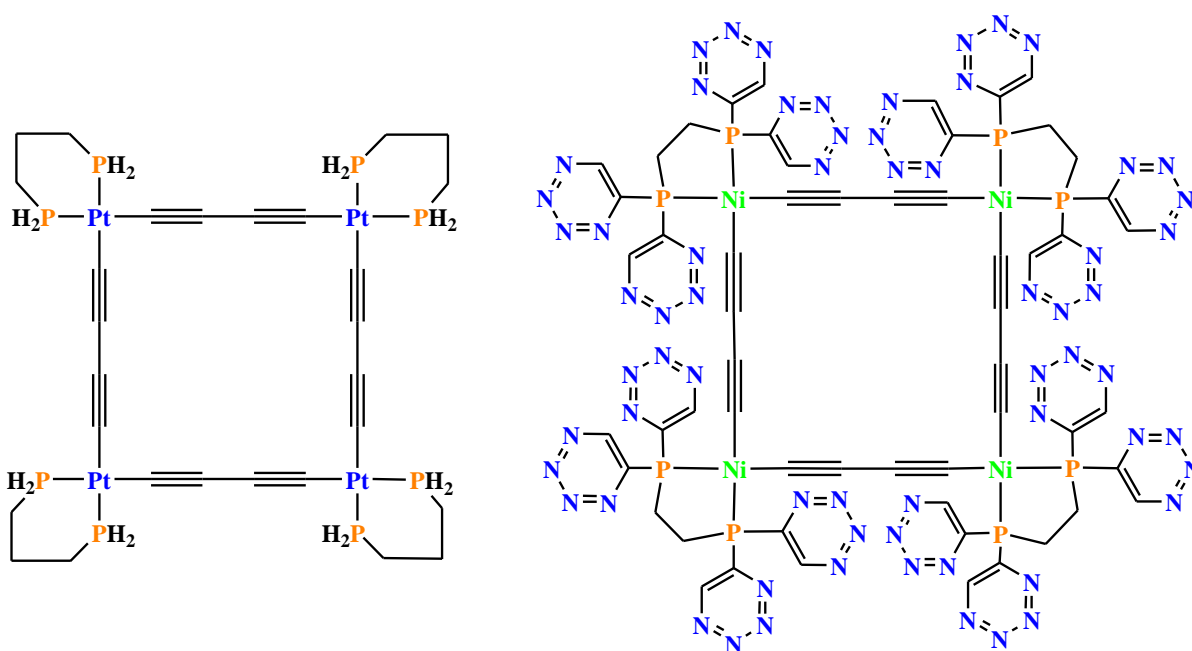


Figure IV.1: Représentation des complexes 3 (à gauche) et 4 (à droite)

Dans ce but, nous nous sommes intéressés à étudier les variations spectroscopiques dans deux types de complexes tétramétallique. Le premier concerne le complexe 3 métalliques. Le groupe de Gladysz a synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X ce complexe 3. Le deuxième concerne le complexe 4.

Des études sur les complexes $[(R_2C(CH_2PPh_2)_2)Pt(C\equiv C)_2]_4$ ($R = Me$ (2a), et (2b)) synthétisés par le groupe de Gladysz [1] ont également été effectuées afin de comparer les propriétés électroniques et optique de ces composés avec les composés monométalliques (étude précédente). Les spectres d'absorption mesuré à température ambiante dans CH_2Cl_2 des complexes de **2a** $[(Me_2C(CH_2PPh_2)_2)Pt(C\equiv C)_2]_4$ et **2b** $[(Et_2C(CH_2PPh_2)_2)Pt(C\equiv C)_2]_4$ présentent plusieurs bandes dans le domaines UV (<380 nm). Les propriétés optiques de ces deux molécules sont différentes, en particulier lors de changement d'un radical R du ligand. Les

transitions UV-visible montrent un peu déplacement bathochrome avec le changement de groupements méthyles par groupements éthyles, où λ augmente de (R=Me ; $\lambda = 350$) à (R=Et ; $\lambda = 351$) (voir **Figure IV.2**), cette bande d'absorption est observée et attribuée au transfert de charge métal-ligand (MLCT). Autres bandes d'absorptions observées dans le domaine UV ($\lambda = 266$ et 327 nm) pour les deux complexes sont attribuées au transfert de charge ligand-métal (LMCT).

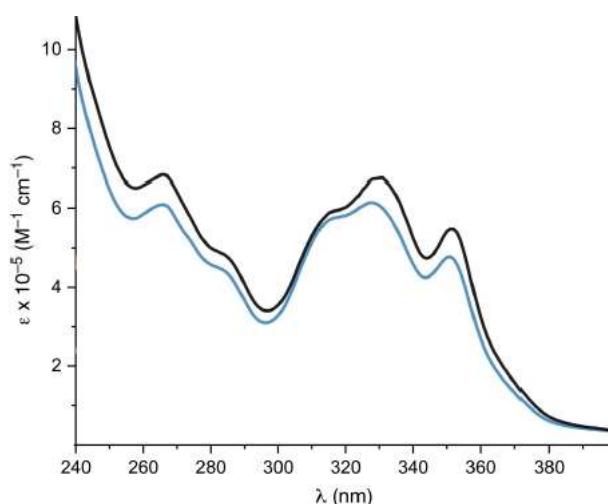


Figure IV.2 : Spectre d'absorption des complexes $[R_2C(CH_2PPh_2)_2]Pt((C\equiv C)_2)_4$. en bleu (**2a**) en noir (**2b**)

Afin de tenter de comprendre et d'interpréter leurs différents changements sur les propriétés optiques, nous avons entrepris une étude théorique sur le complexe **3**, où on a remplacé les ligands R par des hydrogènes. On a étudié également le complexe **4** hypothétique. Tout d'abord nous commencerons par l'optimisation de la géométrie du composé **3** à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP ^[3] et la base LANL2DZ ^[4]. Les calculs ont été effectués en phase solvatée qui est le dichlorométhane (CH_2Cl_2) au moyen du modèle CPCM ^[5]. Suite à l'optimisation, nous avons effectué un calcul de fréquence dans le but de s'assurer que toutes les fréquences sont bien réelles.

Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. Finalement nous avons optimisé à partir de la structure de l'état fondamental, un état excité triplet calculé sans contrainte de spin (unrestricted), dans le but d'étudier leur propriété dans cet état. Il convient de noter que nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 ^[6] pour les différents calculs et Gaussview pour la construction des molécules et la visualisation des orbitales moléculaires et autres propriétés.

II. Complexe tétraplatine:

1. *Propriétés structurales :*

Les résultats des calculs DFT entrepris sont discutés par comparaison aux résultats expérimentaux enregistrés par Gladysz du complexe $[\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Pt}-((\text{C}\equiv\text{C})_2)_4]^{[1]}$. La géométrie moléculaire optimisée avec la numérotation des atomes de complexe **3** est illustrée dans la **Figure IV.3**, Les paramètres structuraux de la géométrie optimisée de ce complexe dans leur état fondamental sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

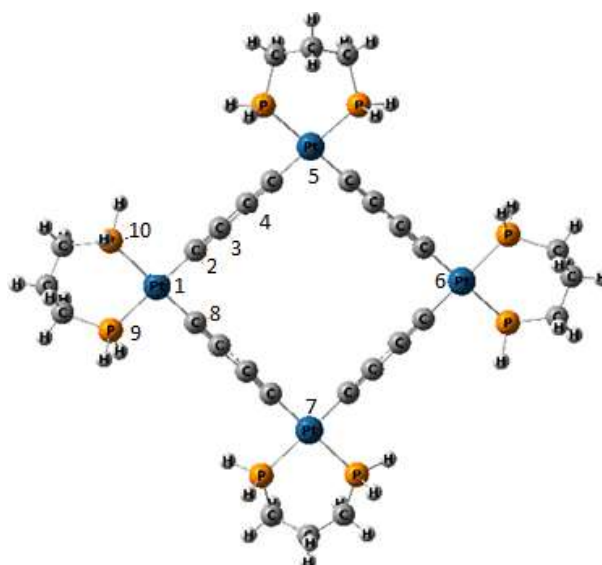


Figure IV.3: Géométrie optimisée du complexe 3

Tableau IV.1 : Principales données structurales de géométrie optimisée de complexe 3 (en Cl_2CH_2). Les distances sont en Å et les angles en degrés

Modèle	Valeur Calculé	valeur expérimental
Pt-P9	2.413	2.281
Pt-C2	1.980	1.998
C3-C4	1.386	1.373
C2≡C3	1.236	1.231
C2-Pt-C8	90.35	90.24
P9-Pt-P10	91.53	94.81
C2-Pt-P10	89.39	86.80
Pt1-Pt5-Pt6-Pt7	6.60	29.20

D'après les résultats consignés dans le Tableau, on note que les distances Pt-C, C≡C et C-C calculées sont globalement en accord avec les valeurs expérimentales. Egalement, la longueur de la liaison Pt-P calculée (2.413 Å) un peu grande que la valeur expérimentale (2.281 Å).

Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine qui sont compris entre 80-100° confirme la géométrie carré-plan ML4. On peut voir que les angles de liaison P-Pt-P, C-Pt-C, et P-Pt-C sont proches des valeurs expérimentales.

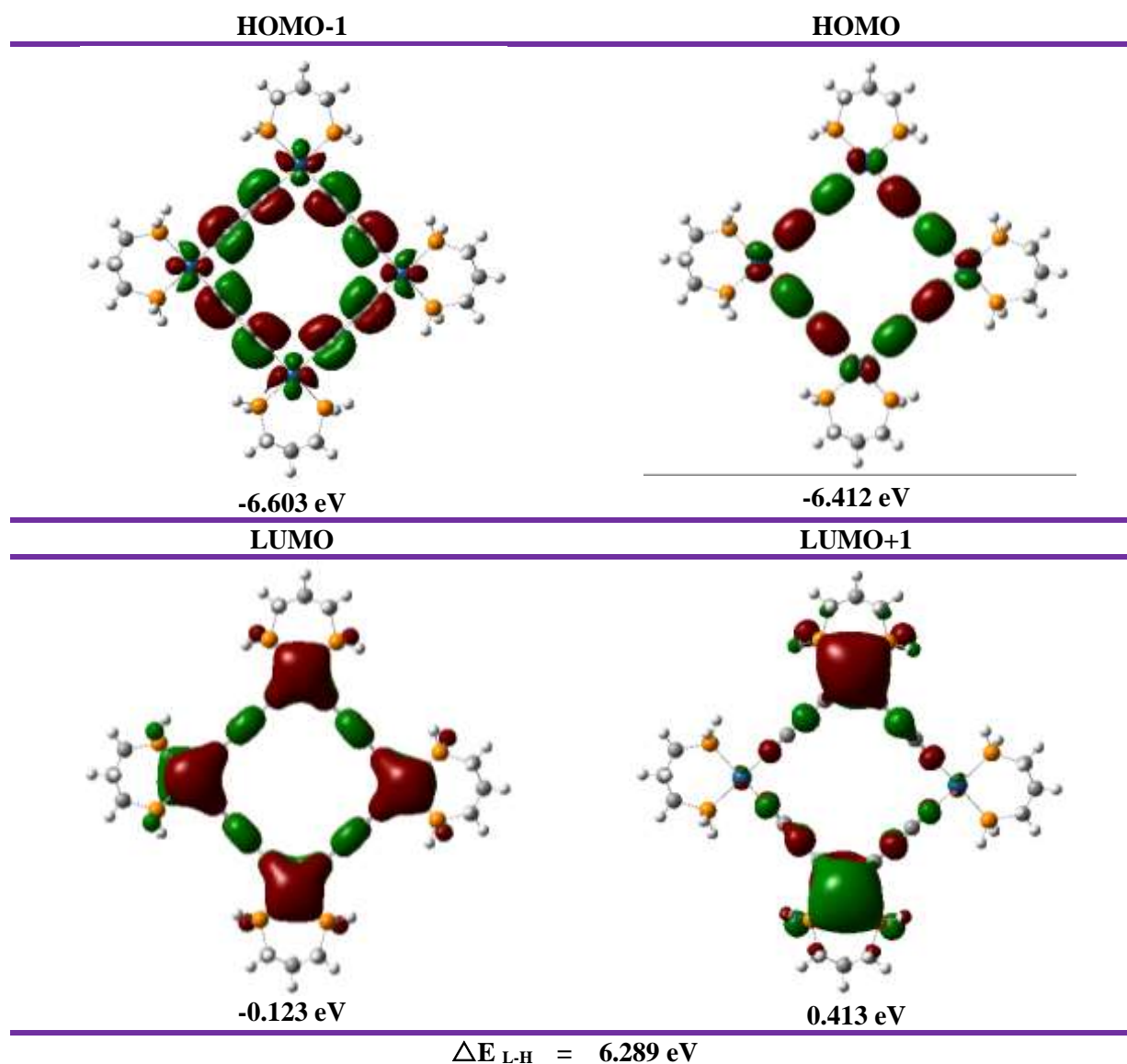
La différence remarquable entre les valeurs d'angle dièdres correspond aux différents de la taille des substituants utilisées.

2. Etude de stabilité et orbitales des complexes:

Les principaux paramètres électroniques et les orbitales moléculaires frontières sont représentés dans le **Tableau IV.2**. Les orbitales HOMO et HOMO-1 possèdent un caractère métallique et un caractère acétylure important (C≡C). L'HOMO est antiliante Pt-C, entre les carbones liés par des simples liaisons et liante entre les carbones liés par des triples liaisons.

Quant au la LUMO est principalement localisée sur le centre métallique et les ligands (Caractère métallique prédominant). Ce résultat était attendu en raison du caractère fortement accepteur de ce ligand. Ces caractères orbitales sont similaires celle remarquée dans le complexe linéaire **2a**.

Tableau IV.2: Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart énergétiques ΔE_{H-L} de complexe 3.



3. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible:

Par la suite, des calculs de type TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales ont été effectués sur ce complexe. Les résultats de ce calcul sont résumés dans le **Tableau IV.3**.

D'après le spectre d'absorption simulé de complexe 3 représenté dans la **Figure IV.4**, on note deux bandes situées respectivement à 300 et 233 nm.

La plus grande longueur d'onde d'absorption calculée en TDDFT en tenant compte du solvant est de 300 nm, proche de la valeur expérimentale (355 nm), et correspond à une transition HOMO-3 \rightarrow LUMO (37%), HOMO-7 \rightarrow LUMO+2 (17%) et HOMO \rightarrow LUMO+2 (14%). Les

transitions sont assurées par un transfert de charge type (MLCT/ILCT/LLCT). La deuxième bande obtenue à 233 nm est associée à un transfert mixte de charge LLCT/ILCT.

Par comparaison les spectres d'absorption du complexe **2a** et **3** (**Figure III.4**) on remarque une similarité d'allure des deux spectres avec une augmentation de la longueur d'onde d'absorption de complexe **3** (300nm) par rapport au complexe **2a** (265 nm). Ce dernier présente un effet bathochrome.

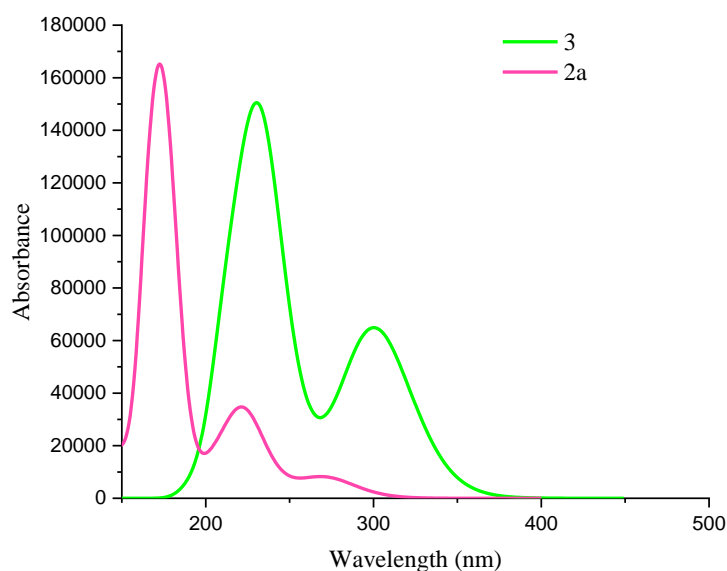


Figure IV.4 : spectre d'absorption des complexes **2a** et **3** dans le solvant CH_2Cl_2

Tableau IV.3: Nature des premières excitations calculées ($f > 0.02$) pour les géométries des complexes **2a** et **3**.

Complexe	E_{EX}	f	λ_{abs}	$\lambda_{\text{ém}}$	Nature de transition	
2a	4.662	0.064	265.92	non	53%	HOMO-2 \rightarrow LUMO
					13%	HOMO \rightarrow LUMO+4
3	4.122	0.789	300.82	non	17%	HOMO-7 \rightarrow LUMO+2
					36%	HOMO-3 \rightarrow LUMO
					14%	HOMO \rightarrow LUMO+2

Des études théoriques (calculs TDDFT) ont été réalisés par le groupe de Gladysz^[1] pour le complexe Pt_4C_{16} (**2g**) et le complexe monoplatine bis (butadiynyl) (**g**) **Figure IV.5**. Pour comparer les propriétés électroniques de ces deux complexes. Les spectres calculés sont illustrés à la **Figure IV.6**.

La géométrie macrocyclique provoque des changements sur le spectre du complexe **2g**. Il a semblé intéressant de comparer ces résultats avec ceux établis pour le complexe **g**. En revanche, le spectre d'absorption du complexe **2g** présente une bande d'absorption de basse

énergie plus intense à 348 nm et correspond à une transition HOMO-6→LUMO que le complexe **g** moins intense centrée sur 310 nm et correspond à une transition HOMO→LUMO.

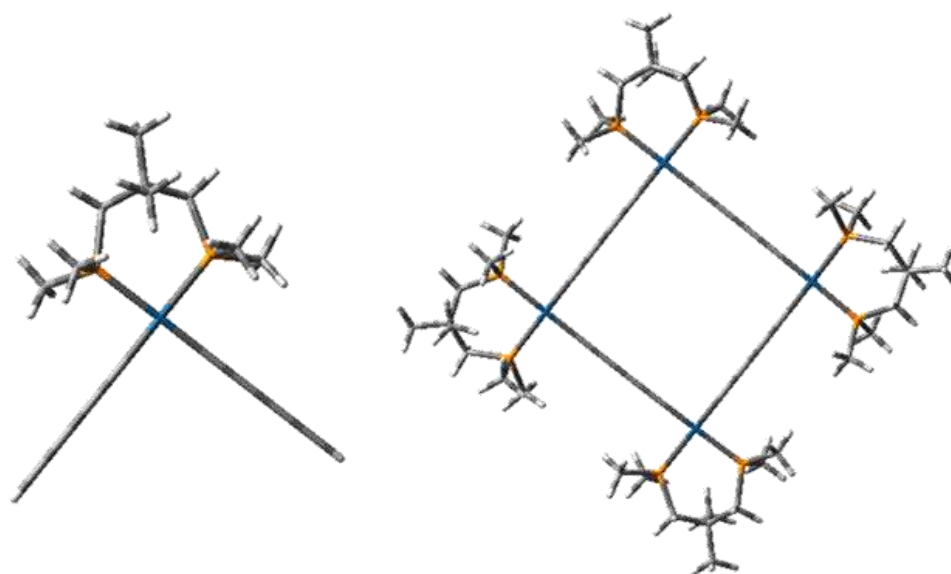


Figure IV.5: Géométries des complexes **2g** (à gauche) et **g** (à droite)

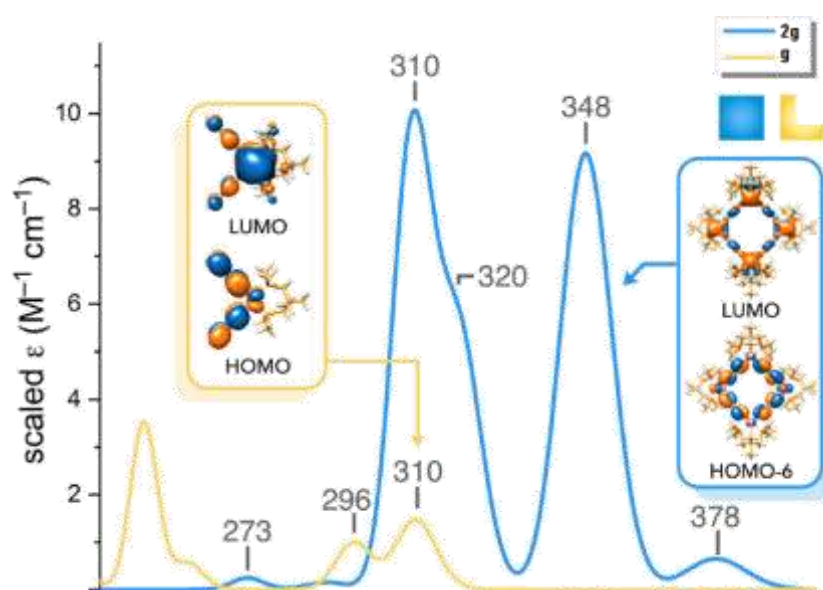


Figure IV.6: Spectre d'absorption des complexes $(Me_2C(CH_2PMe_2)_2)Pt((C\equiv C C\equiv C)_2H_2)$ (**g**) .
En jaune et $[Me_2C(CH_2PMe_2)_2)Pt((C\equiv C)_2)]_4$ en bleu (**2g**)

4. Fréquences des vibrations :

Nous avons calculé les fréquences de vibration IR. Ce calcul est impératif dans l'ensemble des calculs quantiques et a pour but de positionner la molécule au minimum d'énergie dans son potentiel moléculaire. Les fréquences de vibration IR les plus caractéristiques calculées pour le composé **3** sont regroupées dans le **Tableau IV.4**.

Lors la comparaison des valeurs calculées des vibrations avec les valeurs expérimentaux cités dans le tableau, on trouve un bon accord entre eux ce qui nous confirme le principe de base que la méthode de calcul peut être adaptée à un autre calcul similaire.

Tableau IV.4 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR du complexe 3.

Mode	Fréquence (cm-1)	
	Calculé	Expérimentale
$\equiv\text{C-C}$	2321.04	3299 ^[1]
$\text{C}\equiv\text{C}$	2142.63	2146 ^[1]
Pt-P	307.43	306 ^[7]
Pt-C	482.15	404 ^[8]
C-Pt-P	269.95	260 ^[8]
P-Pt-P	186.35	180 ^[8]
C-Pt-C	146.65	113 ^[7]

III. Etude théorique des complexes carrés moléculaires à base de nickel

La structure initiale du complexe 4a été construite à partir de la géométrie de complexe linéaire 5A (voir chapitre3). La géométrie moléculaire optimisée du complexe 4 avec la numérotation des atomes est illustrée dans **Figure IV.7**.

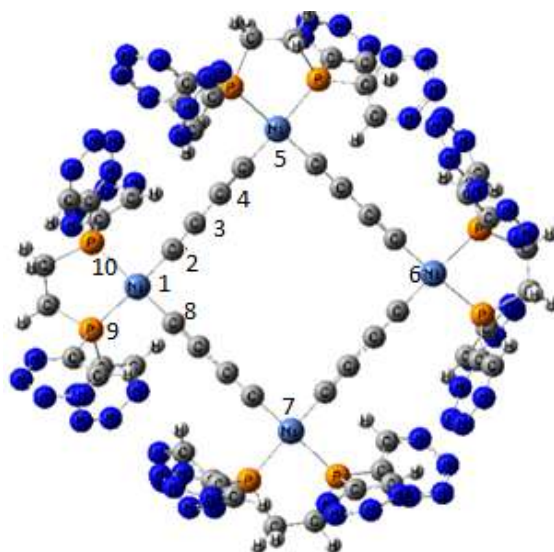
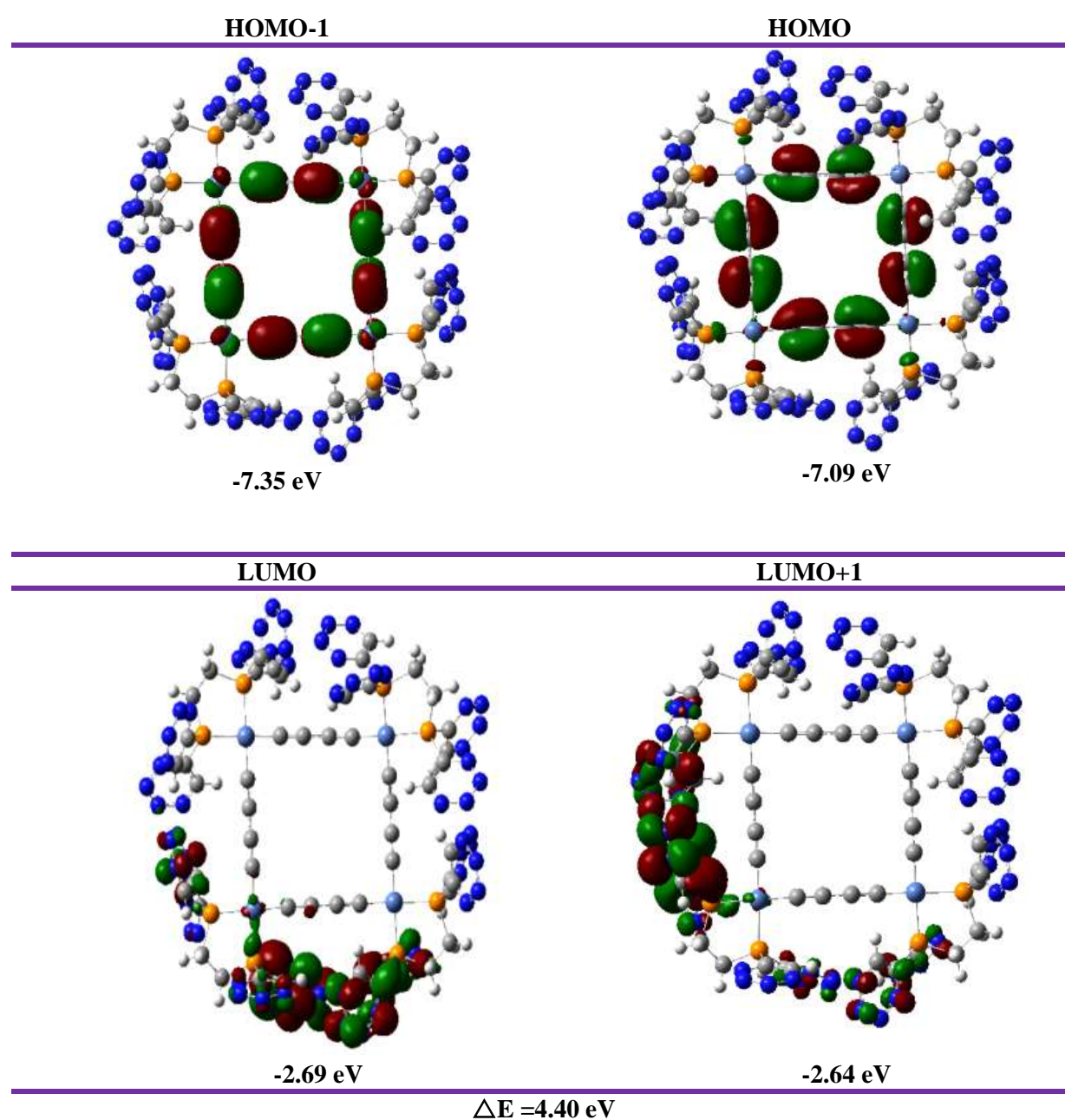


Figure IV.7: Géométrie optimisée de complexe 4.

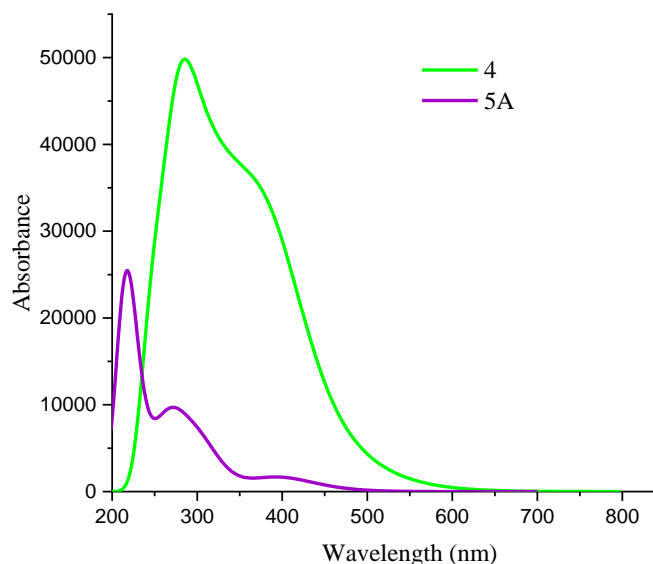
1. Etude orbitale et spectroscopique

Les principaux paramètres électroniques (E , ΔE) et les orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sont reportés dans le **Tableau IV.5**. On remarque que les orbitales frontières du composé 4 ont un caractère similaire que le composé 5A (voir chapitre 3), où les orbitales HOMO-1 possèdent un faible caractère métallique. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère acétylure ($C\equiv C$). Les LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur le ligand diphosphines.

Tableau IV.5 : Orbitales frontières LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1 et l'écart Énergétiques ΔE_{H-L} de composé 4 dans CH_2Cl_2



Tous les calculs TDDFT ont été effectués en présence du solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2). La **Figure IV.8** représente spectre d'absorption simulé pour les complexes **5a** et **4**. Les premiers états excités avec les longueurs d'onde, forces d'oscillateur et leurs caractères sont donnés dans le **Tableau IV.6**



FigureIV.8 : Spectre d'absorption des complexes 5a et 4 dans le solvant CH_2Cl_2 .

TableauIV.6 : *N* orbitélaireature de première excitation calculée des géométries optimisées des complexes 5a et 4.

Complexe	E_{Ex} (eV)	f	λ_{abs} (nm)	Nature de transition	
4	3.319	0.049	373.57	18%	HOMO-4→LUMO+4
				11%	HOMO-1→LUMO+5
				27%	HOMO-1→LUMO+8
5A	4.049	0.027	305.86	15%	HOMO-12→LUMO+6
				24%	HOMO-11→LUMO+4
				12%	HOMO-11→LUMO+6
				27%	HOMO-10→LUMO+5
				14%	HOMO-10→LUMO+7
				11%	HOMO-9→LUMO+3
				11%	HOMO-9→LUMO+6
				12%	HOMO-9→LUMO+7
14%	HOMO-1→LUMO+2				
	10%	HOMO→LUMO			
	14%	HOMO→LUMO+5			

D'après le spectre d'absorption simulé de complexe 4 représenté dans la **Figure IV.8** on note deux bandes situées respectivement à 373 et 286 nm.

Le premier état excité de basse énergie calculé à 373 nm est principalement associé aux transitions de type HOMO-1 → LUMO+8 (27%), HOMO-1 → LUMO+5 (11%) et HOMO-4 → LUMO+4 (18%). Les transitions sont assurées par un transfert de charge type (MLCT/LLCT). La deuxième bande obtenue à 286 nm est associée à un transfert mixte de charge MLCT, LLCT et ILCT. Par comparaison les spectres d'absorption du complexe **4** et **5A** on remarque un effet bathochrome pour le complexe **4**.

2. Fréquences de vibration IR :

Les fréquences de vibration IR les plus caractéristiques calculées pour le complexe **4** et celui expérimental des autres chercheurs sont regroupées dans le **Tableau IV.7**. Les résultats affichés révèlent que les valeurs expérimentales et calculées sont approximativement proches.

Tableau IV.7 : Résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration IR du complexe **4**.

Mode	Calculé	Expérimentale
C≡C	2133.23	2146 ^[1]
Ni-C	513.58	430 ^[9]
Ni-P	432.88	385 ^[10]
P-Ni-P	142.14	95 ^[10]
C-Ni-P	119.99	168 ^[9]
C-Ni-C	103.94	68 ^[9]

Références bibliographiques

- 1) Collins.B.K, Mastry.M.C, Ehnbohm.A, Bhuvanesh.N, Hall.M.B, Gladysz.J.A.J.Chem.Eur. **2021**.27.1-20
- 2) Bruce.M.I, Costuas K, Halet. J-F, Hall.B.C, Low.P.J, Nicholson.B.K, Skelton.B W, White. A. H. J. Chem. Soc. Dalton Trans.**2002**.383–398.
- 3) T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, Chemical physics letters. **2004**.393. 51-57
- 4) J. P. Perdew, Physical ReView B.**1986**. 33. 8822.
- 5) Cossi, M, Rega, N, Scalmani, G, Barone. V. J. Comput. Chem. **2003**. 24. 669.
- 6) Frisch MJ, et al Gaussian 09.Gaussian Inc.Wallingford. **2009**
- 7) Adams. D. M, Chandler, P. J. J. Chem. Soc. A. **1967**.0. 1009–1013.
- 8) Hiraishi. J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. **1969**. 25.749–760.
- 9) Bigorgne, M. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, **1975**. 31. 1151–1158.
- 10) Trabelsi. M, Loutellier. A. Journal of Molecular Structure. **1978**. 43.151–157

Conclusion Générale

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de quelques systèmes organométalliques linéaires et macrocycliques à base de platine et nickel. Ces travaux ont été effectués à l'aide d'une méthode quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps, nous avons abordés l'analyse et la rationalisation des propriétés optiques de complexe de type $L_2\text{-Pt}-[(C\equiv C)_2H]_2$ (L; bis(diphénylphosphino)alcanes). Les calculs que nous avons pu effectués ont montré que l'allongement de la chaîne carbonée entre deux atomes de phosphore entraîne une augmentation de l'écart HOMO-LUMO. Les LUMO et les HOMO restent presque constantes en énergie. Ceci entraîne une légère variation de l'écart HOMO-LUMO pour les complexes **1a-1c** et **2a-2d**. Ces complexes présentent un profil d'absorption similaire, qui suggère une première énergie d'excitation verticale de même nature. Les excitations électroniques responsables de ce comportement font principalement appel à des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT.

Le changement du ligand, en passant du composé ayant bis(diphénylphosphino)alcanes au composé contenant des atomes de Ni liés à des ligands hétérocyclique azoté, affecte légèrement les énergies et les compositions des HOMO. Les ligands azines ont montré des variations spectroscopiques considérables. Cette observation est nouvelle par rapport à la littérature.

Nos calculs TDDFT permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence après ces modifications. Les analyses des orbitales SOMO montrent que l'état T_1 des quartes complexes émissifs étudiés **2A-5A** correspond principalement à un transfert de charge de type $^3LLCT / ^3ILCT$.

La déstabilisation des OMs dans la région des HOMO donne lieu à un complexe tétramétallique avec un écart HOMO-LUMO plus petit que celui du complexe monométallique. La diminution de cet écart est en accord avec les spectres d'absorption électroniques de ces complexes. En effet, théoriquement, on observe une augmentation des longueurs d'onde d'absorption pour le complexe tétramétallique par rapport au complexe monométallique. En perspective, nous voudrions rationaliser les propriétés d'optique importantes calculées théoriquement pour les systèmes tétramétallique.

Enfin, nos calculs TDDFT ont permis une indexation fine et précise des bandes d'absorption. Nos résultats montrent que le calcul de ce genre de propriétés optiques dépend fortement du choix de la fonctionnelle utilisée.

Annexes

Annexe 1

I. Présentation générale du logiciel utilisés :

La simulation numérique dans le domaine de la chimie moléculaire et dans les domaines connexes de la biologie moléculaire et de la science des matériaux, est un champ du calcul scientifique en pleine expansion. En effet, le développement de la chimie théorique est lié d'une manière étroite aux développements des moyens informatiques. Cependant, l'aspect du problème informatique, concerne les logiciels de la chimie théorique ; aussi bien en chimie quantique qu'en modélisation. ^[1]

1. Logiciel Gaussian



Gaussian est un logiciel de chimie quantique créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970. ^[2] Ce logiciel tient son nom du fait de l'utilisation des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ce logiciel permettant de calculer la conformation moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...). Il est basé sur les lois premières de la mécanique quantique, GAUSSIAN, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique ^[3] permet de prédire les énergies, les structures et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses autres propriétés. Il peut être utilisé pour étudier des systèmes chimiques et des réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme les états de transition. ^[2]

Tous les calculs effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés avec la version 09 du logiciel Gaussian ; pour les complexes linéaires sa révisée A et pour les complexes carrés moléculaires sa révisée D.

2. Logiciel Gauss-view :



GaussView est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour gaussian. Avec GaussView, vous pouvez importer ou construire les structures moléculaires qui vous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de Gauss, et récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. GaussView6.0 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. [4]

3. Logiciel origin :



Origin est un logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques pour environnement Microsoft Windows développé par OriginLab. Il permet notamment de tracer des graphes 2D et 3D et possède des fonctions d'analyse de pics.

Il est aussi capable d'importer des fichiers de divers formats tels que Excel, ASCII, Mathematica ou SigmaPlot (**en**), et d'exporter les graphes en format JPEG, GIF, TIFF etc. [4] peut être utilisée aussi pour effectuer des analyses des données ainsi que des graphiques dans un environnement très simple et convivial. Cette application a été développée pour les ingénieurs et les scientifiques, Tous les graphes tracer dans le cadre de ce travail ont été réalisés avec la version 09 du logiciel l'origine (originPro 9.0).

4. Logiciel Mercury



Mercury est un logiciel gratuit développé par le Cambridge Crystallographic Data Center, conçu à l'origine comme un outil de visualisation de la structure cristalline. mercury aide à la visualisation tridimensionnelle de la structure cristalline et aide au dessin et à l'analyse de l'emballage cristallin et des interactions intermoléculaires. Mercury peut lire les types de fichiers " cif ", " .mol ", ".mol2", ".pdb ", ".res ", ".sd " et ".xyz ". Mercury a son propre format de fichier avec l'extension de nom de fichier ".mryx". [5]

5. Logiciel ChemDraw Ultra



ChemDraw Ultra est un logiciel développé en 2003 par Cambridge Soft, Cambridge. Ce logiciel permet à l'utilisateur de créer des modèles tridimensionnels, de visualiser, d'analyser et déterminer les propriétés des molécules. C'est un logiciel exhaustif qui offre à l'utilisateur un outil exceptionnel de modélisation et une interface intuitive et facile à utiliser. Afin de dessiner les molécules, le logiciel Chem3D Ultra, offre la possibilité de construire les molécules à partir de ChemDraw, qui est un moyen spécial pour dessiner les molécules.

Tous les schémas dans le cadre de ce travail ont été tracé avec la version 8.0.3 du logiciel ChemDraw Ultra.

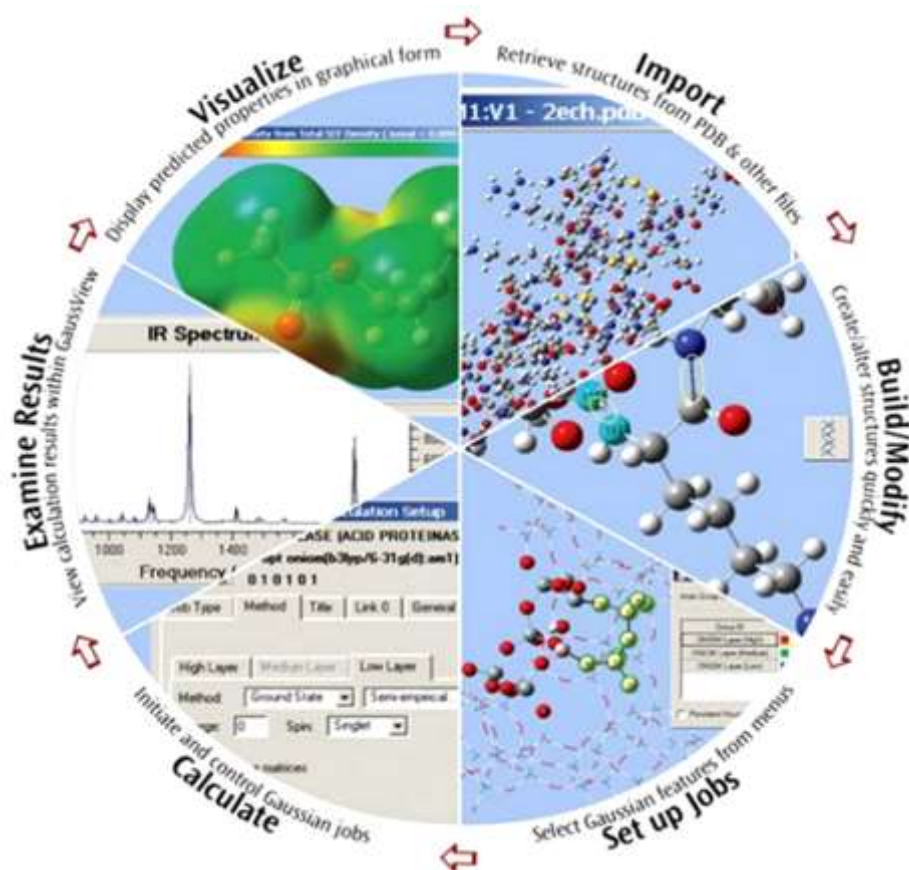


Figure : Cycle de l'étude d'une molécule par modélisation moléculaire.

II. Optimisation de géométrie

Optimisation de la géométrie est une technique utilisée par tous les scientifiques de l'informatique. Il s'agit d'une méthode de prise bruts approximations géométriques et de les rendre aussi exacte que possible. Elle est une série d'itérations effectuées sur la molécule jusqu'à ce que l'énergie de la molécule ait atteint un minimum qui correspondent aux conformations stables de la molécule [6.7].

Pour commencer le processus, il faut déterminer une géométrie initiale, puis effectuer une série de calculs. Il existe trois types de calculs qui peuvent être effectués (mécanique moléculaire, semi-empirique, ab initio). Chacun de ces calculs visent à optimiser la géométrie et en fonction de la méthode utilisée, permettra de déterminer comment exact de cette optimisation sera. Ces calculs nous donnent non seulement une nouvelle géométrie, mais aussi une nouvelle énergie de la molécule. Ce processus est répété jusqu'à ce que l'énergie moléculaire atteigne son minimum [7].

Dans ce travail, nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 qui utilise l'algorithme de minimisation de Berny. Dans cet algorithme, l'optimisation de géométrie commence par une

estimation de la matrice des dérivées secondes de l'énergie en fonction des coordonnées atomiques (appelée matrice Hessienne). Cette matrice Hessienne est ensuite utilisée pour calculer la descente de gradient et corrigée à chaque pas d'optimisation [6].

III. Calcul de fréquence

Pour caractériser la géométrie optimisée, un calcul supplémentaire des secondes dérivées partielles de l'énergie est effectué. Ce calcul requiert la diagonalisation de la matrice Hessienne H dont les éléments H_{ij} donnent la valeur des secondes dérivées partielles de l'énergie totale par rapport aux modes de déformation q_i , soit : $H_{ij} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_i \partial q_j}$ [1] ces dérivées partielles peuvent avoir des valeurs propres négatives et positives.

Le nombre de valeurs propres négatives donne l'ordre du point de selle. Si, cependant, le point stationnaire est un état de transition (TS), une des valeurs propres est négative. Cela correspond à l'énergie étant un maximum dans une direction et un minimum dans toutes les autres directions." La fréquence pour "la vibration" le long du vecteur propre pour la valeur propre négative sera formellement imaginaire, comme c'est la racine carrée d'un nombre négatif [8].

En bref, un calcul de fréquence ne possède un sens ou intérêt que lorsqu'il est réalisé pour un point stationnaire. D'ailleurs une optimisation de géométrie, d'un état fondamental ou un état de transition, doit obligatoirement être suivie d'un calcul de fréquence afin d'identifier la nature du point stationnaire localisé sur la surface d'énergie potentielle (SEP). Où il permet de classifier ce point stationnaire comme [8].

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).
- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

De plus, les fréquences de vibration calculées à partir de la matrice Hessienne et les modes de vibration qui sont les vecteurs propre cette matrice, correspondent aux vibrations moléculaires observables expérimentalement en spectroscopie vibrationnelle. [6].

IV. Modèle de solvation :

Etant donné que la majorité des réactions chimiques et biologiques ont lieu en solution, le souhait du chimiste théoricien est d'utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant. Deux grandes classes de modèles de solvation sont distinguées: [1]

- Les modèles discrets dont lesquels les molécules de solvant sont traitées explicitement dans le calcul. Ils sont adaptés pour tenir compte des interactions à courte distance soluté-solvant. L'inconvénient majeur de cette technique est l'augmentation considérable de la taille du système à modéliser.
- Les modèles de continuum pour lesquels les effets du solvant sont simulés par un diélectrique. Ils sont adaptés pour reproduire les interactions entre le soluté et le solvant avec simulation d'un champ électrique créé par le solvant. Cette technique est prise en considération dans le présent travail.

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood ^[9] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires ^[10].

A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés. Parmi ces modèles il y a : le modèle PCM (Polarizable Continuum Model), le modèle COSMO-PCM (CPCM) basée sur l'implémentation du Conductor like Screening Model (COSMO) ^[11]. Dans le modèle CPCM, qui est une adaptation du modèle PCM, des charges de polarisation apparaissent à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle ^[12,3]. Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes est qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels ^[3]. Dans le cas où le solvant employé est un conducteur électrique, et non plus un diélectrique, il convient de modifier le choix du modèle ^[12].

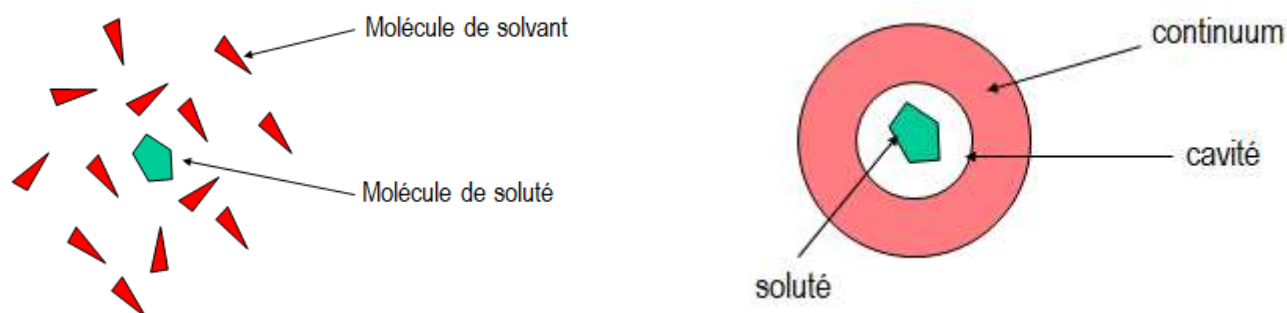


Figure : représentation de modèle discret (à gauche) et modèle de continuum (à droite)

Références

- 1) Souad. Z. « Caractérisation Physico-Chimique des conducteurs moléculaires à base de TTF-TCNQ ». Thèse de magister. Université Kasdi Merbah. Ouargla. **2006**.
- 2) Hehre.W. J, Lathan.W.A, Ditchfield. R.M.D. Newton, J.A. Pople, Gaussian Quantum Chemistry Program Exchange. Program No.**1970.70.237**.
- 3) Ayache.H.« Propriétés Structurales et Electroniques des Complexes Organométalliques: Etude DFT ». Thèse doctorat en Chimie des Matériaux et de l'environnement. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.**2018**.
- 4) Fadel.F.Z. « Eude théorique de l'effet des méthylxanthines sur le système nerveux central ». Thèse de magister. Université Mohamed Boudiaf. Oran.**2014**.
- 5) Cambridge Crystallographic Data Centre. « Mercury User Guide and Tutorials ». **2019**.
- 6) Chaquin P. « Pratique de la Chimie Théorique » (LCT-UPMC).**2009**
- 7) Taib.N. « Contribution théorique des bastadines : Molécules d'intérêt biologique ». Thèse de magister. Université Mohamed Boudiaf. Oran. **2016**.
- 8) Awatif.M. « étude théorique de la regioselectivite dans les réactions de diels-alder intramoléculaires ». Thèse de magister. Université abou bekr belkaid. Tlemcen .**2011**.
- 9) Kirkwood. J. G. J. Chem. Phys. **1934**. 2.351.
- 10) Onsager.L. J. Am. Chem. Soc. **1936**. 58.1486.
- 11) Cossi. M, Mennucci. B, Pitarch.J, Tomasi. J. J. Comput. Chem. **1998**.19. 833.
- 12) Jardin.L .« Étude théorique des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de CdSe et de leur mécanisme de formation ». Thèse de master en chimie théorique. Université de Liège. France. **2019**.

Annexe2 : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée des complexes étudiés

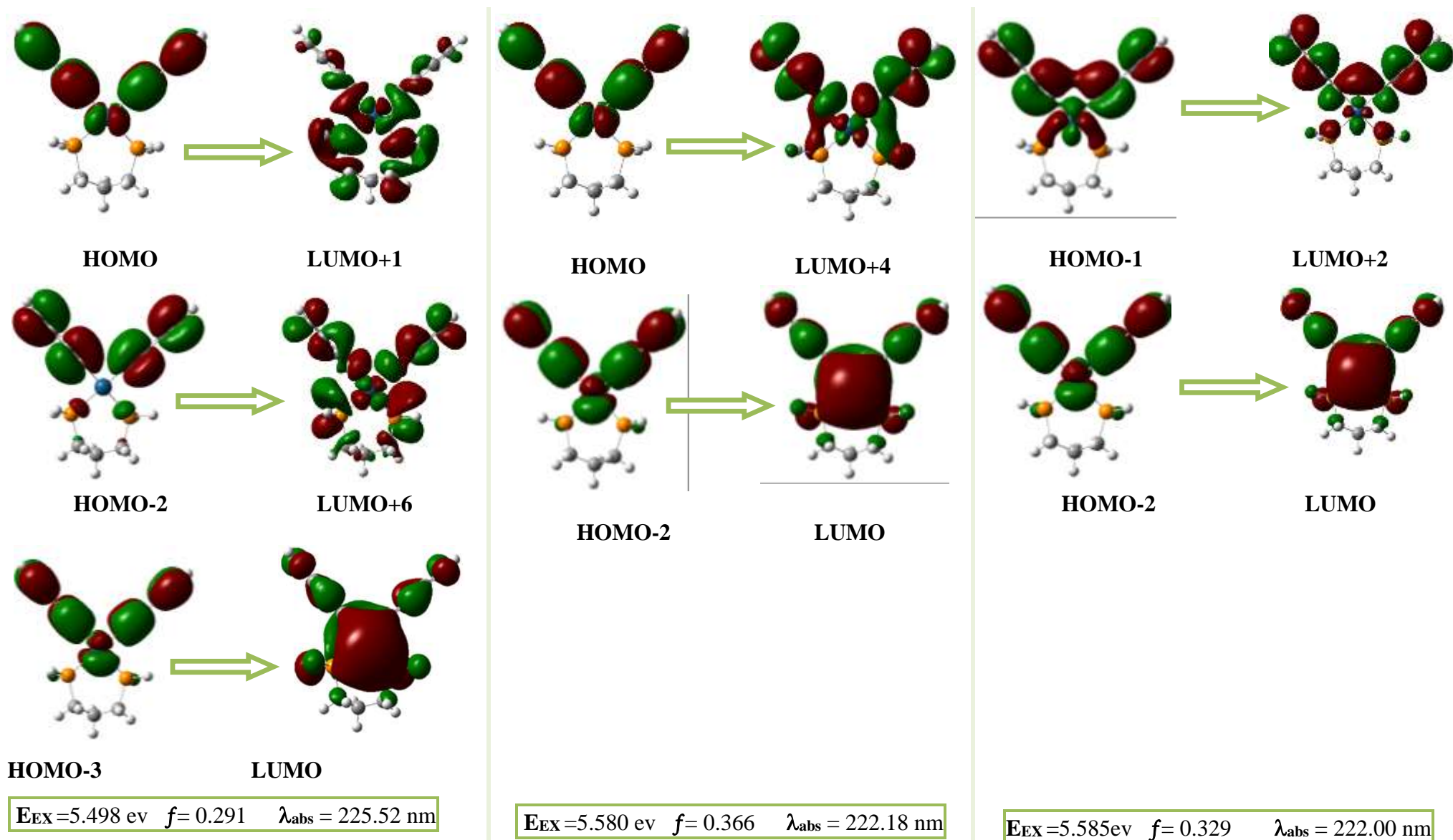


Tableau : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée du complexe 2a ; Vide (à gauche), CH₂Cl₂ (au milieu), DMSO (à droite)

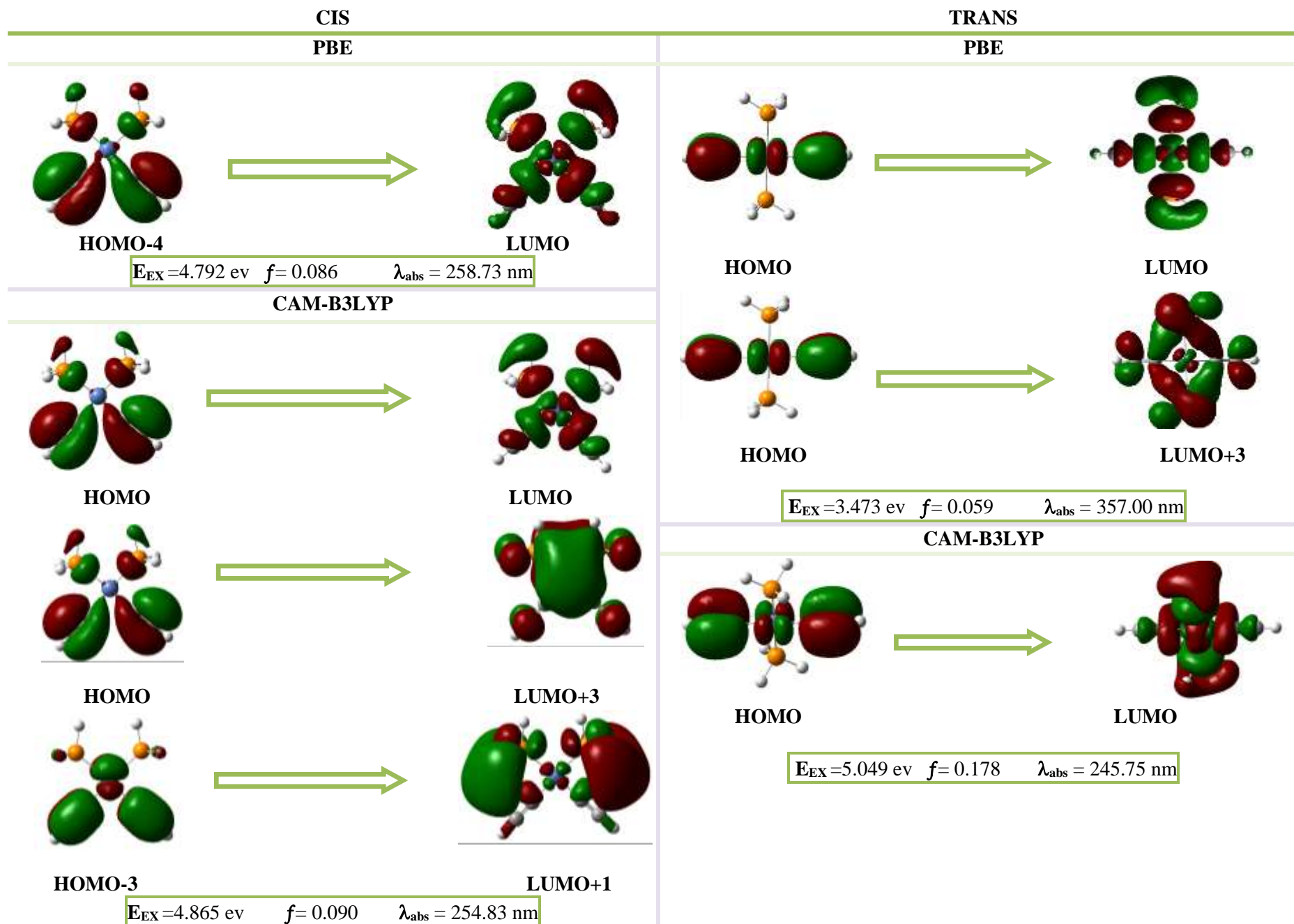


Tableau : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée des complexes cis et trans $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$

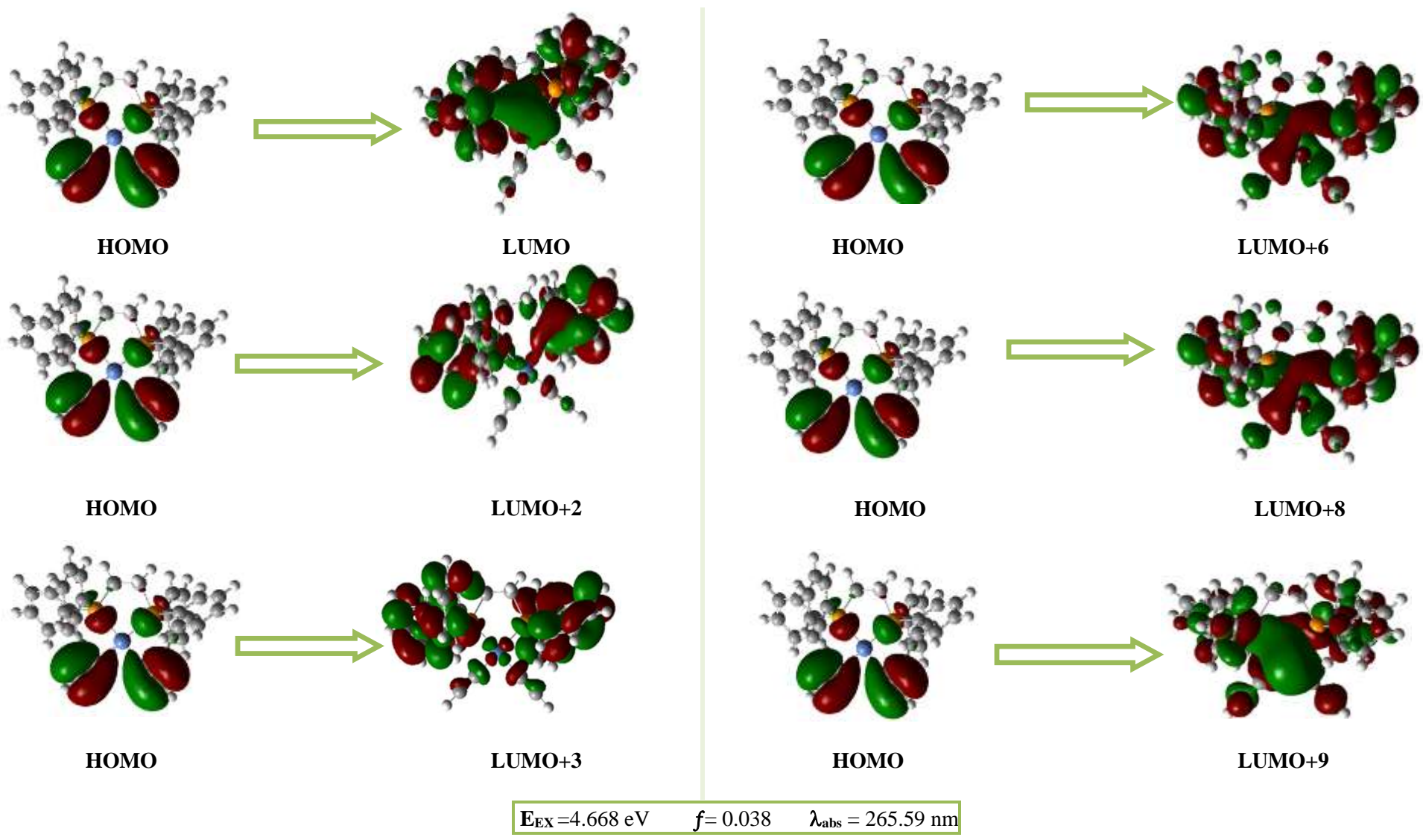


Figure : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée de complexe

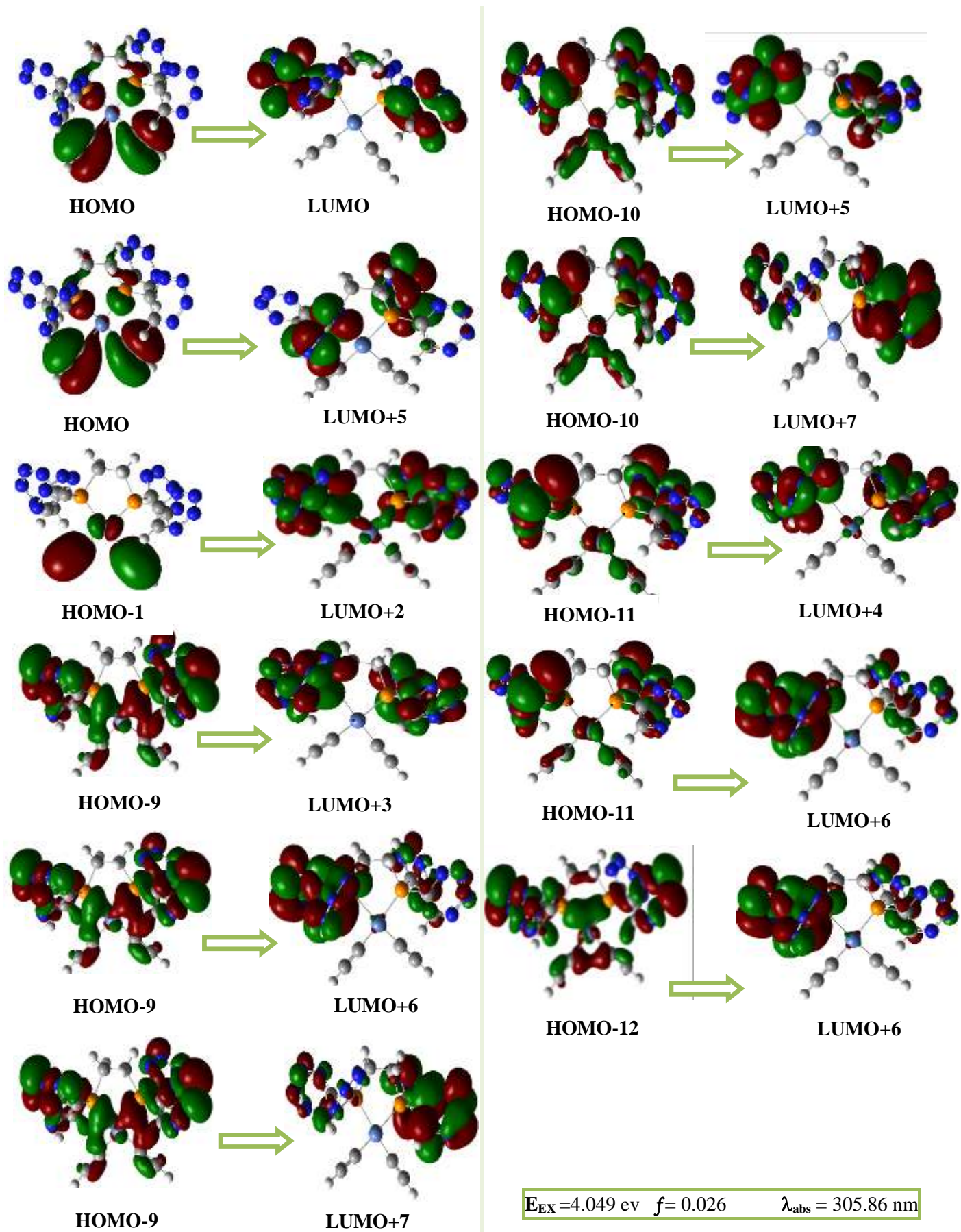


Figure : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée du complexe 5A

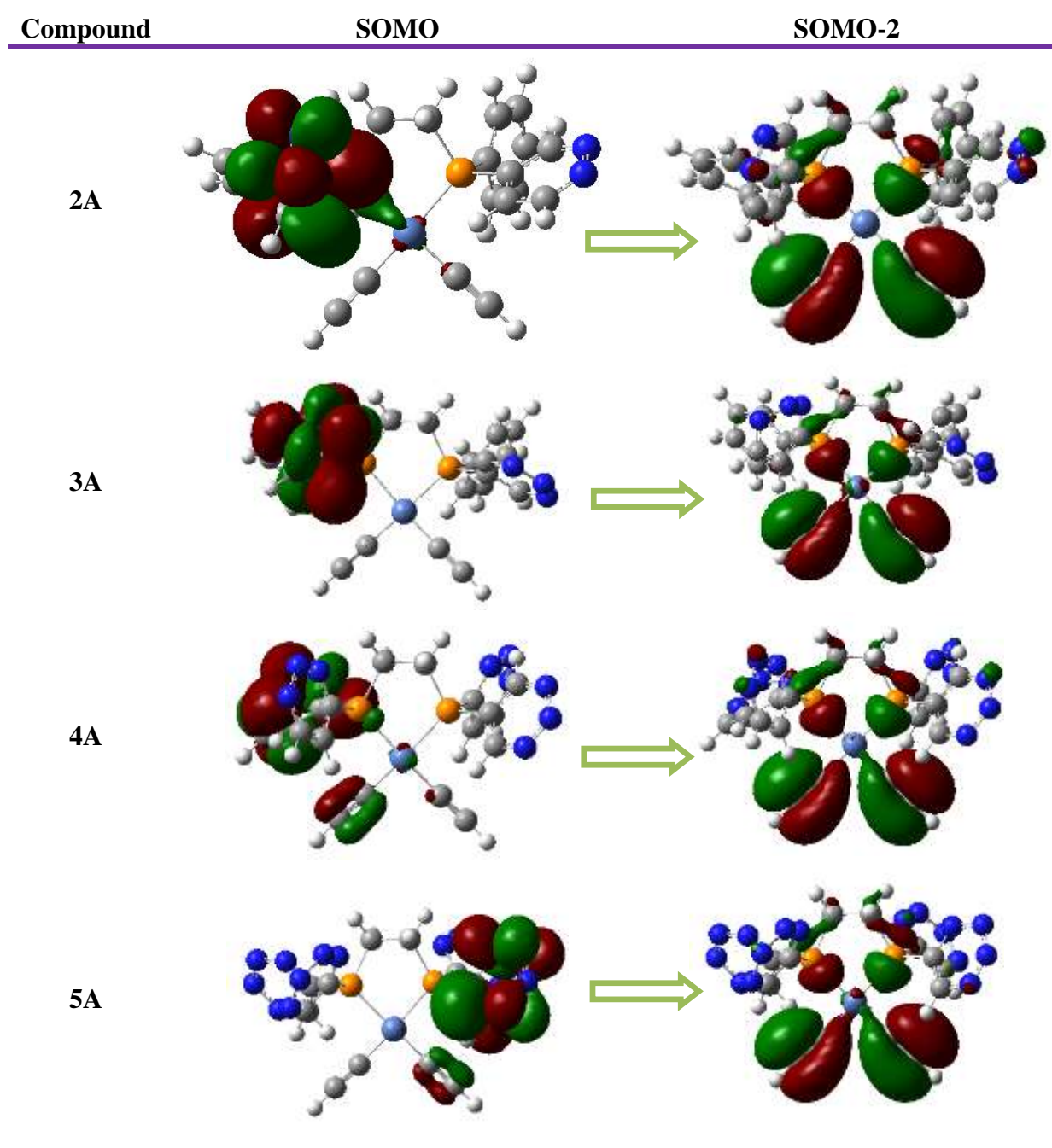
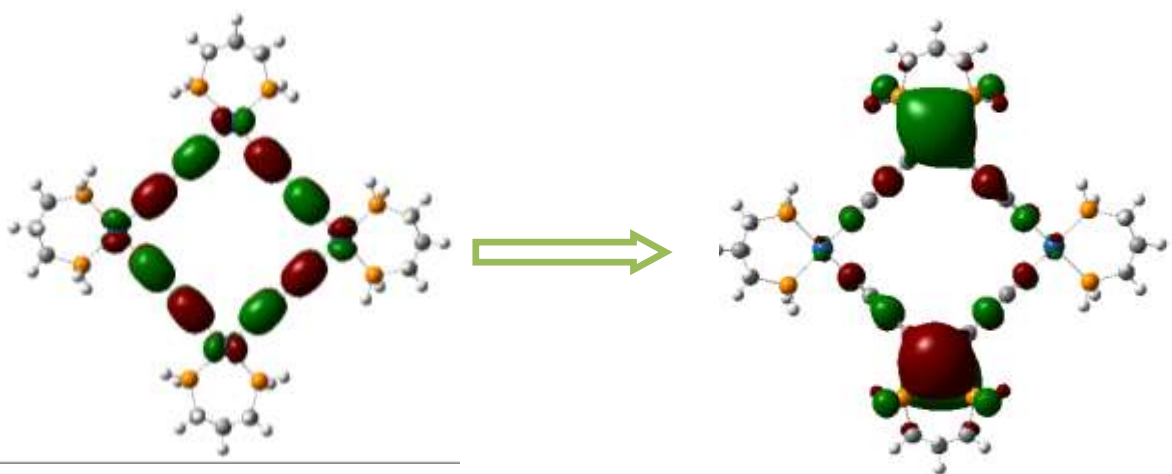
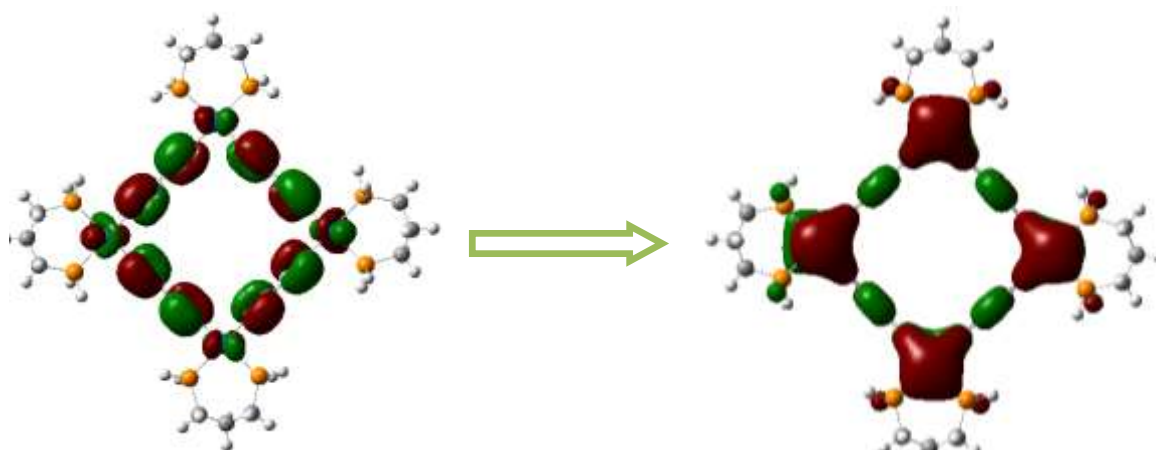


Tableau : Orbitales frontières à l'état triplet du complexe 5A



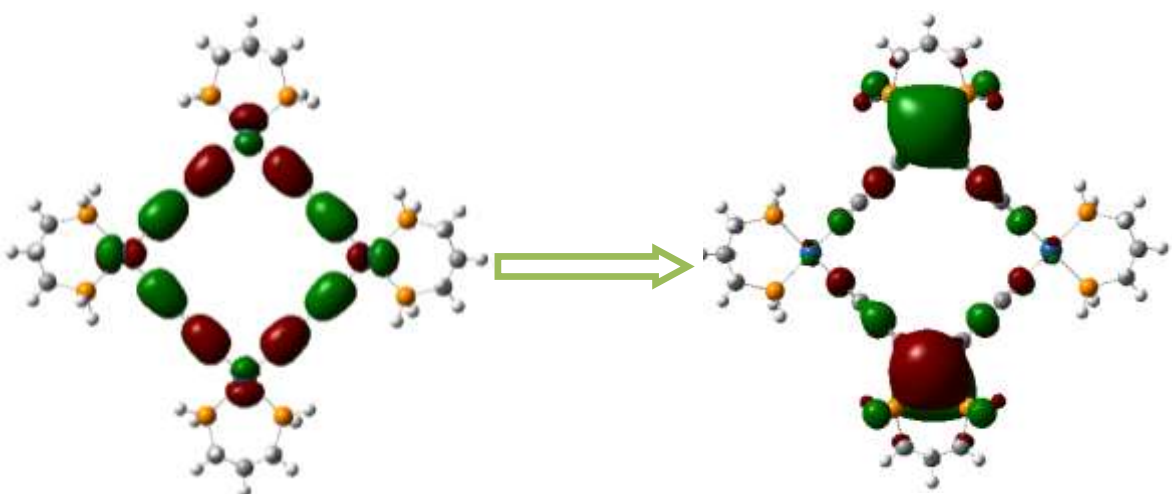
HOMO

LUMO+2



HOMO-3

LUMO



HOMO-7

LUMO+2

$E_{EX} = 4.122 \text{ eV}$ $f = 0.789$ $\lambda_{abs} = 300.82 \text{ nm}$

Figure : Orbitales frontières responsables à la première transition calculée du complexe 3.

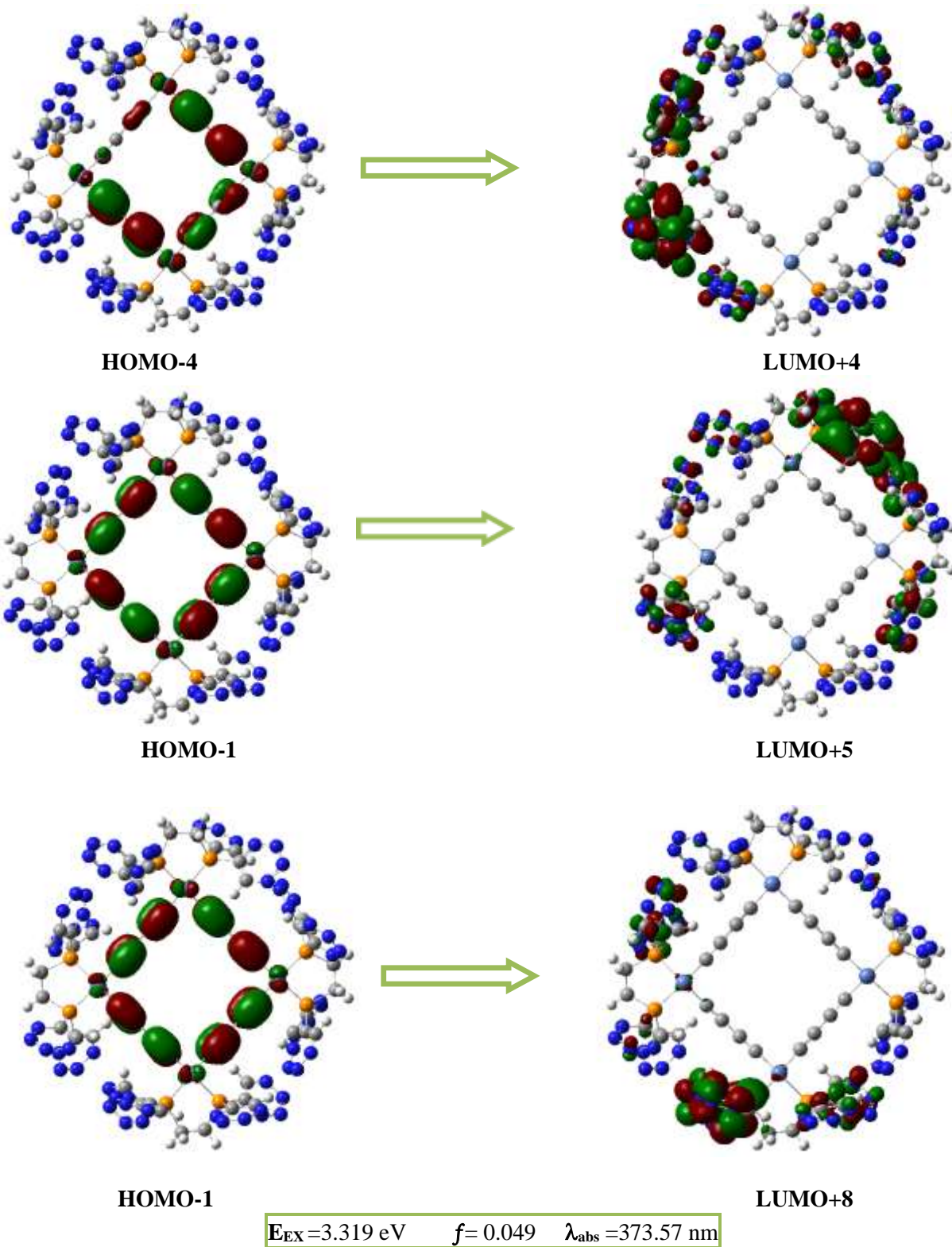


Figure: Orbitales frontières responsables à la première transition calculée du complexe 4.

Résumé

Les complexes avec une géométrie plan-carrés sont de bons candidats pour effectuer une comparaison du genre en luminescence. Dans ce travail, nous avons étudié à l'aide de calculs quantiques basés sur la DFT la luminescence de ces complexes à base platine et nickel. Plusieurs complexes avec des différents ligands (bis(diphénylphosphino)alcanes et hétérocycles azotés) et leurs substituants sont comparés. Les résultats des calculs DFT et TD-DFT sur ces composés ont permis d'évaluer les facteurs influencent l'énergie d'émission. Ces nouvelles données théoriques d'intérêt grandissant constituent une aide considérable pour l'avancement de modèles (composés de nickel) luminescents.

Mots clés : Luminescence , DFT , TD-DFT, Platine , Nickel, diphénylphosphino , hétérocycles azotés.

Abstract :

Complexes with plane-square geometry are good candidates for a comparison of the luminescence genre. In this work, we studied the luminescence of these platinum and nickel-based complexes using DFT-based quantum calculations. Several complexes with different ligands (bis(diphenylphosphino)alkanes and nitrogen heterocycles) and their substituents are compared. The results of the DFT and TD-DFT calculations on these compounds were used to evaluate the factors influencing the emission energy. These new theoretical data of increasing interest are a considerable help for the advancement of luminescent models (nickel compounds).

Keywords : Luminescent, DFT, TD-DFT, platinum , nickel, diphenylphosphino ,nitrogen heterocycles

المخلص :

تعد المجمعات ذات هندسة المستوي المربع مرشحة جيدة لمقارنة نوع اللعان. في هذا العمل، درسنا لمعان هذه المجمعات القائمة على البلاتين والنيكل باستخدام حسابات الكم DFT. تتم مقارنة العديد من المعقدات ذات الربيطات المختلفة (الألكانات المكررة (diphenylphosphino) والحلقات النيتروجينية غير المتجانسة) وبدائلها. تم استخدام نتائج حسابات DFT و TD-DFT على هذه المركبات لتقييم العوامل المؤثرة على طاقة الانبعاثات. تعد هذه البيانات النظرية الجديدة ذات الأهمية المتزايدة عوناً كبيراً على تقدم النماذج المضيفة (مركبات النيكل).

الكلمات المفتاحية : الاضاءة , DFT, TD-DFT, البلاتين, النيكل, diphenylphosphino, الحلقات النيتروجينية الغير المتجانسة.
