

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة

Thèse de Doctorat LMD en Chimie

Option : Chimie moléculaire

Présentée par : SEGHIR Imane

Intitulée

Analyse de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques de complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés sur la DFT

Présenté le : 07/11/2021

Devant le jury composé de :

MELKEMI	Nadjib	Professeur	Président	Université de Biskra
NEBBACHE	Nadia	M.C.A	Directeur de thèse	Université de Biskra
BELHOCINE	Youghourta	M.C.A	Examineur	Université de Skikda
BOUGDAH	Nabil	M.C.A	Examineur	Université de Skikda

2021-2022

Remerciements

La réalisation de cette thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, ce travail n'aurait jamais abouti sans le soutien de plusieurs personnes dont la présence et les encouragements incessants m'ont permis de progresser dans la recherche.

Je voudrais dans un premier temps exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse Mlle. Nadia NEBBACHE Maître de conférences à l'université de Biskra, pour le temps qu'elle a consacré à m'apporter tous les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Je la remercie pour ses encouragements, ses précieux conseils et surtout pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail.

Je voudrais également exprimer mes remerciements et ma gratitude à l'ensemble des membres du jury : Mr. MELKEMI Nadjib Professeur à l'université de Biskra, Mr. BELHOCINE Youghourta et Mr. BOUGDAH Nabil Maître de conférences à l'université de Skikda. Je les remercie, chacun en sa qualité, d'avoir accepté d'animer la soutenance de cette thèse par leurs contributions, leurs interventions et leurs orientations précieuses.

Mes remerciements vont aussi aux chercheurs avec qui j'ai eu l'honneur de travailler en collaboration. Je cite particulièrement le Professeur Niyazi BULÛT qui m'a accueilli au sein de son laboratoire à l'université d'Elazig en Turquie et le Professeur Houari Brahim de l'université de Saida avec qui j'ai travaillé sur une partie importante de ma thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Ahmed MEGHEZZI, directeur du laboratoire de chimie appliquée au sein duquel ce travail a été réalisé, à Mme. Hanane DJOUAMA et Mr. Salah Eddine HACHANI pour leurs aides et leurs conseils durant toutes les années de ma recherche.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail de thèse.

Table des matières

Remerciements	2
Liste des Tableaux	7
Liste des Figures	9
Liste des abréviations	12
Introduction générale	13

Chapitre 1

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction	15
1. Généralités sur les méthodes de chimie quantique	15
1.1. Equation de Schrödinger	15
1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	16
1.3. Approximation de Hartree-Fock	17
1.4. La corrélation électronique	18
1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
1.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	16
1.7. Bases et fonctions de base	179
1.8. Les effets relativistes	20
1.9. Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)	20
Références	21

Chapitre 2

Généralités sur les complexes de métaux de transition et les phénomènes spectroscopiques

Introduction	24
2.1. Les métaux de transition	24
2.1.1. Caractères généraux des éléments du bloc d	25
2.2. Les complexes de métaux de transition	25
2.2.1. Classification des complexes	26
2.2.2. Les ligands	27
2.2.3. Classification des ligands	29
2.2.4. Nomenclature	30

2.2.5 Structure électronique des complexes de métaux de transition.....	31
2.3. Les liaisons dans les complexes	33
2.4. Interactions métal-ligand	37
2.5. Les propriétés spectroscopiques des complexes de métaux de transition	42
2.6. Les complexes d'intérêts	45
Références.....	50

Chapitre 3

Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition

Introduction	54
Partie A : Analyse théorique des complexes à ligands base de Schiff	54
1. Etude des systèmes à base molybdène [MoO ₂ (dhbh) (R)](dhbh = 2,4-dihydroxybenzaldéhyde benzoylhydrazone, R= H ₂ O (1), MeOH (2)).....	55
1.1. Etude comparative par différentes méthodes de calcul quantique	55
1.2. Etude géométrique et orbitale	59
1.3. Analyse des populations de Mulliken et des Surfaces de Potentiel Moléculaire Electrostatique.....	61
1.4. Analyse des propriétés optiques	63
1.5. L'effet du solvant sur les propriétés d'absorption	66
2. Etude des systèmes à base de tungstène [WO ₂ (R-Ph-Salen)]	76
2.1. Etude du complexe 1a.....	76
2.2. Etude du complexe 2a.....	89
3. Etude des complexes de platine de type [Pt(R-Ph ₂ N ₂ O ₂)].....	95
3.1. Propriétés structurales et électroniques des ligands tétradentés bis (phénoxy) diimine	96
3.2. Etude de la structure électronique des complexes de platine	99
Conclusion	106
Partie B : Etude théorique des composés cyclométallisés	107
1. Méthodologie de calcul	107
2. Détails des calculs sur les deux complexes	109
3. Géométries optimisées des complexes 1 et 2	109
4. Propriétés orbitales.....	110
5. Spectre d'absorption UV-vis.....	113
6. Propriétés du premier état excité triplet	115

7. Etude des propriétés de la phosphorescence	117
Conclusion	120
Références.....	129
Conclusion générale et perspectives.....	131
Annexe 1	132
Annexe 2	137

Liste des Tableaux

Tableau 1: Quelques exemples de complexes	32
Tableau 2: Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe	33
Tableau 3: Géométries optimisées du complexe 1 en phase gaz (en couleur noire) et en phase solvatée (en couleur rouge) avec la structure expérimentale.	57
Tableau 4: Énergie et composition des orbitales moléculaires frontières de complexes 1 et 2	61
Tableau 5: Les longueurs d'onde d'absorption électroniques expérimentales et théoriques et les contributions importantes pour les complexes Mo(VI).....	64
Tableau 6: Paramètres structuraux du complexe 1a.....	78
Tableau 7: Énergie et composition des orbitales frontières du complexe 1a.....	83
Tableau 8: Principales transitions calculées pour le complexe 1a avec la B3LYP.....	87
Tableau 9: Paramètres géométriques calculés à l'état fondamental et à l'état triplet	88
Tableau 10: Principales données de spectroscopie d'émission observées et simulées : B3LYP dans CH ₂ Cl ₂	89
Tableau 11: Paramètres structuraux du complexe 2a.....	90
Tableau 12: Énergie et composition des orbitales frontières du complexe 2a.....	91
Tableau 13: Principales transitions calculées pour le complexe 2a	92
Tableau 14: Principales données de spectroscopie d'émission observées et simulées : B3LYP dans CH ₂ Cl ₂	94
Tableau 15 : Propriétés orbitales calculées pour les ligands base de Schiff.....	97
Tableau 16: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux du A (Les distances en Å, les angles en degré °)	101
Tableau 17 : Énergie et composition des orbitales moléculaires des complexes A, B et C (D voir l'annexe 2)	103
Tableau 18: Principales transitions calculées pour les complexes A, B, C et D	105
Tableau 19: Principales données structurales calculées et expérimentales du composé 1	108
Tableau 20 : Paramètres structurales calculés et expérimentaux pour les complexes 1 et 2 avec B3PW91 / SDD / 6-311G *	110
Tableau 21 : Énergie et composition (%) des FMO des complexes 1 et 2 calculées au niveau B3PW91/SDD/6-311G *	112
Tableau 22: Principales transitions électroniques pour les deux complexes 1 et 2	113

Tableau 23 : Longueurs de liaison optimisée (en Å) de S₀ et T₁ des complexes 1 et 2 calculé avec B3PW91 et la différence entre S₀ et T₁116

Liste des Figures

Figure 1. Classification périodique des éléments chimique.....	25
Figure 2. Modèle de Lewis de la liaison dative.....	26
Figure 3. Modèle de Lewis de la liaison covalent	26
Figure 4. Structure des ligands bidentate.....	28
Figure 5. Structure d'Ethylenediamine	28
Figure 6. Structure générale d'une base de Schiff.....	29
Figure 7. Structure du ligand base de Schiff (Salen).....	29
Figure 8. Quelques exemples de complexes	32
Figure 9. Ion métallique dans un champ de symétrie octaédrique selon la théorie cristallin ..	35
Figure 10. Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d	35
Figure 11. Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d	36
Figure 12. Représentation schématique des orbitales atomique (OA) (d) du métal.....	37
Figure 13. Forme et direction d'une orbitale σ (sp^3) de NH_3 dans un complexe	38
Figure 14. Interaction entre des orbitales dz^2 , dx^2-y^2 et dxz avec les orbitales σ d'un complexe	38
Figure 15. Interaction entre des orbitales dx^2-y^2 avec les orbitales σ d'un complexe.....	39
Figure 16. Diagramme des orbitales moléculaires de ML_6	39
Figure 17. Interaction entre des orbitales dxy avec les orbitales p d'un complexe dans le plan xy : liaisons π	40
Figure 18. Diagramme des orbitales moléculaires de ML_6	41
Figure 19. Orbitales moléculaires σ , π et π^* de CO	41
Figure 20. Diagramme des orbitales moléculaires de $M(CO)_6$	42
Figure 21. L'excitation d'un électron a l'état fondamental.....	43
Figure 22. Diagramme de perrin-Jablonski.....	44
Figure 23. Structure moléculaire des complexes de tungstène (VI) [41]	46
Figure 24. Structure moléculaire des complexes de molybdène (VI) [42]	47
Figure 25. Structure moléculaire des complexes de platine (II) [43]	47
Figure 26. Les spectres d'émission expérimentaux des complexes de Pt (II) [43].....	48

Figure 27. Structure optimisée du complexe 1	56
Figure 28. Energie du complexe 1 avec différent fonctionnelles	56
Figure 29. Diagramme énergétique du complexe 1 avec B3LYP, CAM-B3LYP et B3PW91	58
Figure 30. Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes 1 et 2	60
Figure 31. Distribution de charge dans le complexe 1	62
Figure 32. Distribution de charge dans le complexe 2	62
Figure 33. Potentiel électrostatique des complexes 1 (à gauche) et 2 (à droite)	63
Figure 34. Spectres d'absorption théoriques des complexes 1 et 2	65
Figure 35. Orbitales frontières responsables des principales transitions dans complexe 1	66
Figure 36. Spectres UV-Vis théoriques du complexe 1 dans différents solvants	67
Figure 37. Structure des complexes du tungstène	76
Figure 38. Arrangement structural du composé 1a avec numérotation des atomes	77
Figure 39. La géométrie expérimentale du complexe 1a	79
Figure 40. La géométrie optimisée du complexe 1a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*	79
Figure 41. La géométrie optimisée du complexe 1a au niveau B3LYP/LANL2DZ	79
Figure 42. Longueurs de liaisons du complexe 1a pour les différentes fonctionnelles	80
Figure 43. Valeurs des angles du complexe 1a pour les différentes fonctionnelles	80
Figure 44. Variation de l'énergie du complexe 1a avec les différents fonctionnelles	81
Figure 45. Diagramme énergétique du complexe 1a au niveau des différentes fonctionnelles	82
Figure 46. Orbitales frontières du composé 1a	84
Figure 47. Spectre d'absorption théorique de complexe 1a avec les différents fonctionnelles	85
Figure 48. Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées pour le complexe 1a	86
Figure 49. Orbitales SOMO et SOMO-1 de l'état triplet du complexe 1a	87
Figure 50. Spectre d'émission du complexe 1a	89
Figure 51. La géométrie optimisée du complexe 2a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*	90
Figure 52. Orbitales frontières du composé 2a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*	91
Figure 53. Spectres d'absorption théoriques du complexe 2a au niveau B3LYP	93
Figure 54. Orbitales SOMO et SOMO-1 de l'état triplet du complexe 2a	93
Figure 55. Spectre d'émission du complexe 2a	94
Figure 56. Structure générale des ligands base de Schiff : L-A, L-B, L-C et L-D	95
Figure 57. Structures optimisées des ligands L-A, L-B, L-C, et L-D	96

Figure 58. Potentiel électrostatique des ligands L-A, L-B, L-C et L-D à l'état fondamental), déterminé en phase gazeuse	98
Figure 59. Représentation schématique des complexes A, B, C et D	100
Figure 60. Géométrie optimisée du complexe A.....	100
Figure 61. Énergies totales calculées en (eV) pour les différentes fonctionnelles	102
Figure 62. Orbitales frontières des complexes calculées au niveau de B3LYP/LANL2DZ/6-31G*	102
Figure 63. Les spectres d'absorption pour les tous complexes	104
Figure 64. Structures géométriques des complexes 1 et 2.....	107
Figure 65. Diagramme énergétique des complexes 1 et 2 au niveau B3PW91 /SDD/6-311G*	111
Figure 66. Spectres d'absorption simulés dans CH ₂ Cl ₂ des complexes 1 et 2 au niveau B3PW91 / SDD / 6-311G *	114
Figure 67. Structures géométriques du complexe 1 et 2.....	115
Figure 68. Paires SONO de l'état T ₁ optimisé obtenu pour les complexes 1 et 2.....	117
Figure 69. Diagramme de chromaticité dans l'espace CIExy et position approximative des couleurs	118
Figure 70. Spectres de phosphorescence simulés des complexes 1 et 2.....	119
Figure 71. Couleur de phosphorescence des complexes 1 et 2 selon CIE-1931	119

Liste des abréviations

AH	Adiabatic Hessian
AS	Adiabatic Schiff
CIE1931	Commission international de l'éclairage en 1931
CIS	Croisement intersystème
CLOA	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
DFT	Density Functional Theory
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cells
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Orbitales Type Gaussiennes
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ILCT	Intra Ligand Charge Transfer
KS	Kohn–Sham equation
LDA	Local Density Approximation
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer
LMCT	Transfert de charge ligand-métal
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Transfert de charge centrée
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
OLED	Organic Light-Emitting Diode
OM	Orbitale Moléculaire
PCM	Polarizable Continuum Model
RX	Rayons X
S₁	Singlet
STO	Orbitales de Type Slater
T₁	Triplet
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
UV-Vis	UltraViolet-Visible

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition a considérablement progressé en raison des applications potentielles innovantes et variées de ces matériaux en particulier en photonique et optoélectronique. Plusieurs travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux ont été réalisés dans ces domaines [1-4].

Il existe actuellement un intérêt considérable pour les complexes à ligands bases de Schiff et les complexes cyclométallants en raison de leurs propriétés chimiques et physiques attirantes. Ces complexes sont largement utilisés comme émetteur phosphorescent dans les applications OLED grâce à leur absorption efficace de la lumière visible.

Les complexes dont le centre métallique est de configuration électronique d^8 et d^6 comme l'iridium (III) [5-6] et le platine (II) dont l'utilisation est à très large échelle en tant qu'émetteurs phosphorescents [7-9]. Ces complexes engendrent des émissions de longue diffusion ainsi qu'une luminosité de haute qualité. Aussi, ces complexes se caractérisent par différentes longueurs d'ondes en absorption et en émission variant en fonction des ligands autour du métal. Ces complexes métalliques sont relativement rares et coûteux, de sorte qu'il existe une impulsion pour trouver des complexes à base de métaux moins chers et plus disponibles dans la nature. Pour cela les expérimentateurs cherchent à élaborer de nouveaux complexes avec des métaux moins chers comme le molybdène, le tungstène.

Dans ce projet de thèse, on a mené une étude théorique de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition en faisant appel à des calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et son extension dépendante du temps TD-DFT. Il est à noter que la fiabilité de l'approche TD-DFT a été vérifiée par l'obtention des énergies d'excitation et des forces de l'oscillateur pour différents matériaux. Cette méthode de calcul a été utilisée avec succès pour la détermination des spectres électroniques des complexes de métaux de transition avec une grande variété de ligands.

Les simulations et calculs quantiques réalisés ont permis d'interpréter différentes propriétés, notamment les spectres d'absorption et d'émission (UV / Vis / IR) et les propriétés de luminescence d'une série des complexes mononucléaires [10,11]. Cette analyse vise à la compréhension des différentes relations structures-propriétés physiques dans ce type de complexes permettant ainsi de prévoir l'existence de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés notamment en photoluminescence.

Cette thèse est divisée en trois chapitres ; dont le premier chapitre est consacré à l'aspect théorique et méthodologique du travail. Dans ce chapitre on présente un aperçu sur les méthodes de calculs quantiques en particulier les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) et de son extension dépendante du temps (Time Dependant-Density Functional Theory : TD-DFT).

Le deuxième chapitre est une introduction à la chimie des complexes de métaux de transitions et aux différents phénomènes spectroscopiques dans ces espèces. Les interactions orbitales métal-ligand, les différents types de transitions ainsi que les mécanismes de transfert de charge sont mis en évidence.

Dans le dernier chapitre, on rapporte l'ensemble des résultats de calculs DFT et TDDFT entrepris sur une série de complexes de métaux de transition. Dans une première partie, on a étudié les complexes de molybdène, de tungstène et de platine à ligands base de Schiff et la seconde partie est consacrée aux complexes d'iridium Ir (III) et de rhodium Rh (III) à ligands cyclométalants.

Tous nos calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09 avec différentes bases et fonctionnelles. Les résultats et spectres théoriques sont comparés aux données expérimentales.

Enfin, on termine notre manuscrit par une série de conclusions sur les principaux résultats auxquels a abouti ce travail de recherche, ainsi que les perspectives qui peuvent en découler.

Références

- [1]. A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 7377-7387.
- [2]. E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694, 2661-2670.
- [3]. Y.-J. Yuan, J.-Y. Zhang, Z.-T. Yu, J.-Y. Feng, W.-J. Luo, J.-H. Ye and Z.-G. Zou, *Inorganic chemistry*, 2012, 51, 4123-4133.
- [4]. C. Li, Y. Cai, M. Pang, X. Zhou, X. Luo and Z. Xiao, *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 147, 111779.
- [5]. C. Wu, H.-F. Chen, K.-T. Wong and M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132, 3133-3139.
- [6]. R. Bai, P. Wang, X. Meng and L. He, *Dyes and Pigments*, 2021, 184, 108586.
- [7]. R. He, Z. Xu, S. Valandro, H. D. Arman, J. Xue and K. S. Schanze, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13, 5327-5337.
- [8]. P. Du, J. Schneider, P. Jarosz and R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 7726-7727.
- [9]. J. E. McGarrah, Y.-J. Kim, M. Hissler and R. Eisenberg, *Inorganic chemistry*, 2001, 40, 4510-4511.
- [10]. J. J. Zhong, Q. Y. Meng, G. X. Wang, Q. Liu, B. Chen, K. Feng, C. H. Tung and L. Z. Wu, *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19, 6443-6450.
- [11]. F. Nisic, A. Colombo, C. Dragonetti, D. Roberto, A. Valore, J. M. Malicka, M. Cocchi, G. R. Freeman and J. G. Williams, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2, 1791-1800.

Chapitre 1

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction

La modélisation moléculaire est une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Elle donne un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux, et elle permet de prédire la structure de certaines molécules ainsi que leurs interactions les unes avec les autres. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition. L'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a été ensuite présentée dans ce chapitre elle a été choisie ici grâce à son très bon traitement des excitations de valence.

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

1. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

1.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est la base pour presque toutes les méthodes de chimie computationnelle, elle a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926 [1], qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. La forme de l'équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad 1.1$$

Où

- \hat{H} est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,
- Ψ est la fonction d'onde du système,

- E est l'énergie totale du système.

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, il est nécessaire de recourir à des approximations portant soit sur l'Hamiltonien soit sur la forme de la fonction d'onde elle-même [2].

L'Hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et n_e électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l, s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les noyaux}} \quad 1.2$$

1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

C'est la première approximation dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle est basée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux [3].

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux du fait de leur faible masse relative et donc que la structure électronique est capable de s'adapter instantanément aux déplacements des noyaux.

Ce qui permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire Ψ_N qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires et d'une fonction d'onde électronique Ψ_e qui dépend uniquement des coordonnées électroniques, soit :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \Psi_N(\mathbf{R}) \quad 1.3$$

Où $\Psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par \mathbf{r} et \mathbf{R} .

Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-Oppenheimer devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad 1.4$$

Où \hat{H}_N est l'opérateur nucléaire et \hat{H}_e l'opérateur électronique.

Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(r, R) \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R) \Psi_e(r, R) \quad 1.5$$

Dans ce cas, le problème se réduit à un problème purement électronique. Mais pour un système polyélectronique l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Des approximations supplémentaires sont donc nécessaires.

1.3. Approximation de Hartree-Fock

Cet approximation consiste au modèle d'électron indépendant dans lequel Hartree avait supposé que chaque électron mobilise tout seul dans le champ généré par les noyaux et les autres électrons (modèle des électrons libres), donc il remplace le système à N électrons par N systèmes à un seul électron [4]. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique $\Psi(1, 2, 3, \dots, n_e)$ sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques φ , soit

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e) \quad 1.6$$

Cette fonction d'onde dite de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [5], qui est proposé en 1930 par Fock et Slater qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons [6]. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde Ψ par un déterminant de Slater construit à partir n spin-orbitales φ qui s'écrit alors comme ci-dessous :

$$\Psi_e(1, 2, 3, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \varphi_3(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

1.4. La corrélation électronique

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires Lowdin [7], a défini l'énergie de corrélation E_{corr} d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad 1.7$$

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calculs des propriétés d'un système moléculaire contenant, en particulier, des ions métalliques et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Différentes approches permettant de prise en compte de ces effets de corrélation électronique dites post-Hartree-Fock dont la méthode d'interaction de configuration (CI) [8], la méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) [9], la perturbation Moller-Plesset (MP) [10] et la méthode Coupled-Cluster (CC) [11].

Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est devenue un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [12-16].

L'application des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité est rapidement devenu un «outil standard» pour résoudre divers problèmes de modélisation de matériaux la physique, la chimie, la science des matériaux et de multiples branches de l'ingénierie.

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) totale en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Par d'autre terme, elle permet de déterminer les observables d'un système quantique à l'état fondamental avec la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e \quad 2.1$$

$\rho(\mathbf{r})$ représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par \mathbf{r} . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.5.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$. Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad 2.2$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas [17] et Fermi [18] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la

densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [19] et Kohn et Sham en 1965 [20] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

1.5.2. Théorie de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Le premier théorème dépend de la prise de l'énergie totale du système polyélectronique est complètement déterminée par la connaissance de sa densité électronique en chaque point r du volume moléculaire.

Au point r_1 de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad 2.3$$

Le second théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte de système.

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué à $\rho(\vec{r})$.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad 2.4$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad 2.5$$

Le terme $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et $F[\rho(r)]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$, qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad 2.6$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $T[\rho(r)]$, ce qui ne permet pas de développer tout le potentiel de la DFT.

1.5.3. Approche de Kohn et Sham

Le succès des méthodes DFT modernes est basé sur la proposition de Kohn et Sham. Cette approche consiste à imaginer un système d'électrons sans interactions, qui aurait la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ que le système réel [20], utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham considèrent un système fictif d'électrons non interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{\text{eff}}(r)$. Ce système est complètement décrit par un déterminant de Slater dont les spin-orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham.

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham (KS) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent.

Kohn et Sham exactement ce qu'ils ont tenté de faire est trouver un moyen pour pouvoir décrire avec précision l'énergie cinétique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + V_{xc}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad 2.10$$

$V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ par rapport à la densité $\rho(r)$ et au potentiel électron-électron classique $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela,

la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Ainsi, le système d'électrons en interaction peut être remplacé par un système d'électrons indépendant évoluant dans un potentiel $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. La densité électronique de l'état fondamental est obtenue en résolvant les N équations monoélectroniques de Schrödinger.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad 2.11$$

tel que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad 2.12$$

La DFT est une méthode de champ moyen, permettant en principe la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, mais nécessitant en pratique une approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Depuis l'apparition de la DFT en 1965, plusieurs approximations ont été proposées et implémentées, et il n'est pas rare que le choix de la fonctionnelle ait un impact sur les propriétés calculées. Le choix de la fonctionnelle peut donc être un problème crucial, et il convient alors de comparer les performances des différentes fonctionnelles afin de mieux cerner leurs limites.

1.5.4. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe plusieurs familles de fonctionnelles d'échange-corrélation. Nous citerons dans ce manuscrit les plus usuelles.

1.5.5. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale dite LDA (de l'anglais Local Density Approximation), est la plus simple et consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad 2.13$$

Cette approximation se base sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule. Dans ce terme il est possible de séparer la contribution d'échange ε_x de la contribution de corrélation ε_c .

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad 2.14$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad 2.15$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut être exprimée de manière exacte.

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$, aucune forme analytique exacte n'est connue. Il existe plusieurs propositions, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [21-22] et Perdew et Wang [23], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo [24] quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [25].

Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais *Local Spin Density Approximation*) [26]. La

fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin α et β . Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)) dr \quad 2.16$$

Bien que cette approximation apporte une grande amélioration par rapport aux résultats "Hartree-Fock". Cependant la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons.

1.5.6. L'approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais Generalised Gradient Approximation) est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel [27].

L'énergie E_{xc} prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad 2.17$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [28] et de Perdew et Wang (PW91) [23] ; et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [12]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

1.5.7. Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation dites « hybrides ». Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelles « half and half ».

Becke a proposé une fonctionnelle sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Ces fonctionnelles sont notées (B3LYP, B3P86, B3PW91). La fonctionnel B3LYP [29] est actuellement l'une des plus utilisées. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles hybrides, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE0) [30], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

1.5.8. Les succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Malgré de Le succès et la popularité de la DFT a toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Pour cela, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

1.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Basée sur des théorèmes similaires aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, mais avec la différence qu'ils sont basés sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps plutôt que celle indépendante du temps. Le théorème de Runge-Gross établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps ($v[\rho(\mathbf{r}, t)]$) ; d'es lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendantes de la densité.

$$\rho(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow v[\rho(\mathbf{r}, t)] + C(t) \leftrightarrow [\rho(\mathbf{r}, t)] e^{-i\alpha(t)} \quad 2.18$$

Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $V_s(\mathbf{r}, t)$ dont la densité électronique $\rho_s(\mathbf{r}, t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(\mathbf{r}, t)$.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad 2.19$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps :

$$E[\rho(\mathbf{r}, t)] = T_s[\rho(\mathbf{r}, t)] + \int v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)] \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad 2.20$$

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)] = V_{ne}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{r - r'} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \quad 2.21$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$[T_s + v_{eff}] \psi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad 2.22$$

Le calcul des états excités avec la TDDFT est plus rapide que les méthodes ab initio. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développés dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'ondes ont été déterminées a posteriori pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées. Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.

1.7. Bases et fonctions de base

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater [31] (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO) [32].

Les fonctions de base de Slater sont des fonctions basées sur des exponentielles, qui sont connues pour être des solutions exactes de l'atome d'hydrogène. Les STO offrent de ce fait une bonne description de la physique du système près et loin du noyau. Cependant, le calcul numérique des intégrales de répulsion en utilisant de telles fonctions est plus coûteux en temps de calcul. C'est pourquoi on leur préfère généralement les fonctions Gaussiennes, qui permettent un calcul beaucoup plus rapide des intégrales. Les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys et s'écrivent sous forme :

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad 2.23$$

Avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d et s). L'indice est appelé exposant.

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG (n-6) encore appelée base minimale, où chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussien.

La base est dite étendue ou à valence découplée (split-valence), si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions.

Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de cœur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences, l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau, l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Les fonctions de polarisation doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule. Tel que elles sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales f pour les métaux de transition. Alors, l'écriture d'une base de fonctions Gaussiennes de polarisation sera marquée par l'ajout d'un astérisque sur cette base (par exemple 6-31G* ou 6-31G (d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation du type 6-31G** ou 6-31G (d,p) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, l'hydrogène y compris.

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base d'orbitales atomiques chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus) : ce sont les fonctions diffuses.

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, elles augmentent la taille du nuage électronique, la présence d'orbitales diffuses est indispensable dès lors que le calcul est relatif à des espèces ayant des doublets libres et/ou chargés négativement et l'ajout de fonctions

diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G signifie que des diffuses sont comprises pour tous les atomes.

1.8. Les effets relativistes

Les effets relativistes deviennent non négligeables à partir du potassium ($Z=19$). Dirac a proposé en 1929, une nouvelle théorie, qui prend en compte les effets relativistes pour les électrons dont la vitesse v est proche de celle c de la lumière [33,34].

La prise en compte des effets relativistes requiert la résolution de l'équation de Dirac en lieu et place de l'équation de Schrödinger dans laquelle l'hamiltonien électronique relativiste est décrit comme :

$$\hat{H}_{el}^{rel} = \sum_i^n \hat{h}_D(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{i'>i}^n \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \quad 2.24$$

Où h_D est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac

$$\hat{h}_D(i) = c\hat{\alpha} \cdot \hat{P} + \hat{\beta}mc^2 + q\hat{V} \quad 2.25$$

Où c est la vitesse de la lumière, et sont des matrices 2×2 qui peuvent s'écrire en termes de matrices de Pauli, et sont respectivement la masse et la charge de l'électron, l'opérateur correspond à la quantité de mouvement mécanique et introduit le potentiel électrostatique nucléaire. La nouveauté par rapport à l'équation de Schrödinger est l'apparition de la variable de spin (à travers les matrices de Pauli) dans l'hamiltonien. Notons que quelques approximations supplémentaires permettent de faire apparaître deux grandes familles de corrections relativistes : les corrections scalaires d'une part et le couplage spin-orbite d'autre part. Ces différentes contributions vont avoir des conséquences importantes sur la structure électronique des éléments lourds :

- Les couches internes se trouvent contractées et stabilisées en énergie ; cet effet, qualifié de direct, est observé pour toutes les orbitales et, dans une moindre mesure, pour les orbitales.

- Les couches externes se trouvent étendues et déstabilisées en énergie ; cet effet, qualifié d'indirect puisqu'il est la conséquence du meilleur écrantage engendré par la contraction des orbitales internes, concerne les orbitales.
- Une interaction entre le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital apparaît ; cet effet est connu sous le nom de couplage spin-orbite et résulte en une levée de dégénérescence entre des niveaux de même. Le couplage spin-orbite peut atteindre plusieurs électronvolts pour les électrons de valence des éléments les plus lourds.

Les effets relativistes sont à l'origine de nombreuses « anomalies » chimiques, parmi lesquelles se trouvent, notamment, la coloration jaune de l'or, l'état liquide du mercure à température et pression ambiantes, des différences de réactivité chimique entre des éléments d'une même colonne (or / argent ; indium / thallium ; étain / plomb)...

1.9. Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)

Nous avons vu comment obtenir certaines informations (énergie électronique, densité électronique et énergie d'excitation verticale) pour une molécule isolée de toutes interactions extérieures. Nous allons maintenant voir comment obtenir ces informations pour une molécule en solution.

Pour prendre en compte les effets de solvant dans nos calculs, nous avons utilisés des modèles de continuum et plus particulièrement les modèles PCM (Polarizable Continuum Model). Elle crée la cavité du soluté via un ensemble de sphères qui se chevauchent. Il a été conçu par Tomas et ses collègues Pascual-Ahuir. Ces modèles sont particulièrement adaptés pour simuler les solvants polaires [35].

Le modèle de solvation PCM est disponible pour calculer les énergies et les gradients aux niveaux de Hartree-Fock et de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans plusieurs packages de calcul chimique quantique tels que Gaussian, GAMESS,...

Le modèle PCM apparaît attractif pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié.

Références

- [1]. a) E. Schrödinger, *E. Ann. Phys*, 1926, 79, 361-376.
b) E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, 1926, 81, 109.
- [2]. I. Mayer, in *Advances in Quantum Chemistry*, ed. P.-O. Löwdin, Academic Press, 1980, vol. 12, pp. 189-262.
- [3]. M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der physik*, 1927, 389, 457-484.
- [4]. a) D. R. Hartree: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
b) D. Hartree: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, pp. 426-437.
- [5]. J. Rivail, *Inter Edition/CNRS*, 1989, 316, 386.
- [6]. a) V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 1930, 61, 126-148.
b) V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 1930, 62, 795-805.
c) J. C. Slater, *Physical Review*, 1930, 36, 57.
d) J. Slater, McGraw-Hill, New York. *Adv Quantum Chem*, 1972, 6, 1.J.
e) J. Slater, Messmer RP, Salahub DR (1976) *J Chem Phys*, 1972, 65, 779.
- [7]. P. O. Löwdin, *Advances in chemical physics*, 1958, 207-322.
- [8]. a) S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 1950, 201, 125-137.
b) J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1976, 10, 1-19.
- [9]. a) O. Sinanoğlu and D. R. Beck, *Theoretica chimica acta*, 1974, 34, 183-187.
b) N. S. Ostlund and A. Szabo, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Macmillan, 1982.
- [10]. C. Møller and M. S. Plesset, *Physical review*, 1934, 46, 618.
- [11]. a) F. Coester and H. Kümmel, *Nuclear Physics*, 1960, 17, 477-485.
b) J. Čížek, *the Journal of Chemical Physics*, 1966, 45, 4256-4266.
c) J. Cizek and J. Paldus, *Physica Scripta*, 1980, 21, 251.
d) G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics*, 1978, 68, 2114-2124.
- [12]. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
- [13]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864.
- [14]. E. Ruiz, in *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, Springer, 2004, pp. 71-102.

- [15]. Y. Luo, J. Baldamus, O. Tardif and Z. Hou, *Organometallics*, 2005, 24, 4362-4366.
- [16]. D. Sharma and T. Singh, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 293, 111528.
- [17]. L. Thomas: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 713-716.
- [18]. E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, 6, 32.
- [19]. P. Hohenberg, *Physical Review*, 1964, 136, B864.
- [20]. W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, 1965, 140, 1133.
- [21]. J. P. Perdew, A. Zinger, *Physical Review B*, 1981, 23, 5048.
- [22]. J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, 33, 8822.
- [23]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, 45, 13244.
- [24]. R. Blankenbecler, D. Scalapino and R. Sugar, *Physical Review D*, 1981, 24, 2278.
- [25]. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Letters*, 1980, 45, 566.
- [26]. D. Singh, *Physical Review B*, 1991, 44, 7451.
- [27]. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 1996, 77, 3865.
- [28]. A.D. Becke, *Physical Review A*, 1988, 38, 3098.
- [29]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, 1988, 37, 785.
- [30]. M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 5029.
- [31]. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *the Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 2657-2664.
- [32]. S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1950, 200, 542-554.
- [33]. P. Kordt, *Book Single-site Green Function of the Dirac Equation for Full-potential Electron Scattering*, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, vol: 34, 2012.
- [34]. P. Schwerdtfeger, *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2. Applications*, Elsevier Science, 2004.
- [35]. M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega and V. Barone, *the Journal of Chemical Physics*, 2002, 117, 43-54.

Chapitre 2

Généralités sur les complexes de métaux de transition et les phénomènes spectroscopiques

Introduction

En raison de leurs excellentes propriétés spectroscopiques, les complexes de métaux de transitions depuis un certain nombre d'années, un intérêt scientifique particulier de la part de nombreux acteurs tant expérimentateurs que théoriciens. Ces composés sont largement utilisés en diverses applications comme la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, par exemple dans les Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) ou encore dans des diodes électroluminescentes (OLED),...etc. [1-4]. La plupart de ces applications sont directement liées aux les propriétés électroniques de l'état fondamentale et de l'état excité de ces complexes.

Dans ce chapitre, on présente un résumé sur les complexes et les interactions orbitales métal-ligand. Déplus une petite introduction à la spectroscopie d'absorption et d'émission dans les complexes dans laquelle on a parlé sur les transitions permises et les mécanismes de transfert de charge.

2.1. Les métaux de transition

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur position dans le tableau périodique, placés entre les éléments du bloc s et ceux du bloc p comme illustré par la figure 1. Ces éléments possèdent une sous-couche d'orbitale « **d** » incomplète [5].

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII										
1	H								He									
2	Li	Be							Ne									
3	Na	Mg							Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 1. Classification périodique des éléments chimique

2.1.1. Caractères généraux des éléments du bloc d

Les métaux de transition sont caractérisés par une nature solide dans les conditions normales de température (25°) et de pression (1 atm), avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition des groupes 4 à 11 peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Compte tenu de leur grande variété d'états d'oxydation et donc de configurations électroniques, les métaux de transition forment des composés de coordination aux couleurs les plus variées.

Les métaux de transition ont en général une configuration électronique des orbitales de valence est sous la forme générale : $ns, (n-1) d, np$. Les électrons non appariés dans les orbitales $(n-1) d$ sont responsables des propriétés magnétiques soit ils présentent un comportement paramagnétique soit un comportement diamagnétique.

2.2. Les complexes de métaux de transition

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou de plusieurs atomes métalliques constituant un cœur ou une position centrale, entouré de molécules ou ions ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement. Selon le schéma de

la liaison chimique proposé par Gilbert N. Lewis, un métal et des ligands peuvent se lier de deux manières : soit le ligand apporte deux électrons à la liaison et on a une liaison « dative » (Figure 2), soit chaque partenaire apporte un électron à la liaison et on a une liaison « covalente » (Figure 3) [6,7].

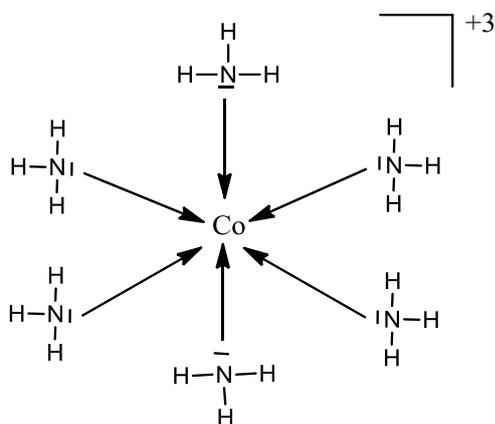


Figure 2. Modèle de Lewis de la liaison dative

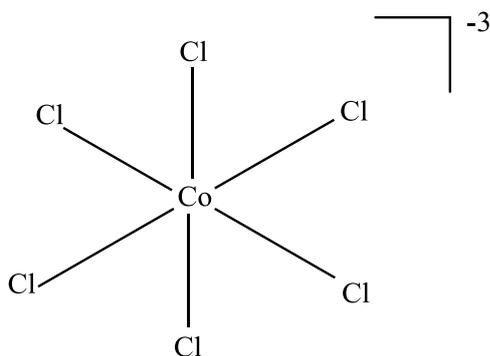


Figure 3. Modèle de Lewis de la liaison covalent

2.2.1. Classification des complexes

2.2.1.1. Selon le nombre d'ions métalliques :

Les complexes avec un seul ion central sont des complexes monométalliques, on dit aussi mononucléaires. Si l'entité complexe comporte deux, trois ou plusieurs ions métalliques on la désigne respectivement, par complexes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire) ou polymétallique (polynucléaire).

2.2.1.2. Selon la géométrie de coordination

La coordinence peut varier de 1 à 12 (mais les valeurs extrêmes sont rares). Les complexes ont pour l'essentiel des nombres de coordination qui vont de 2 à 9. Les coordinences les plus répandues sont 4 et 6. L'arrangement spatial des ligands dépend du nombre de coordination (NC) du complexe.

On a regroupé ci-dessous la liste des structures les plus répandues en fonction du nombre de coordination (NC) (ou coordinence) :

NC = 2 : linéaire

NC = 3 : trigonale plane

NC = 4 : tétraédrique ou plan carrée

NC = 5 : bipyramidale à base triangulaire ou pyramidale à base carrée

NC = 6 : octaédrique

NC = 7 : bipyramidale à base pentagonale.

2.2.2. Les ligands

Le terme ligand vient du mot latin « ligare » qui signifie « se lier ». Il a été proposé pour la première fois par le chimiste allemand Alfred Stock en 1916. Ce dernier a expliqué le mode de liaison dans les composés de coordination. Un ligand est un atome, un ion ou une molécule associé à l'atome central dans un complexe neutre ou chargé négativement. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons [8].

Les ligands ou les coordinats interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée :

Si un ligand présente un seul site de coordination, il est dit monodentate. On cite à titre d'exemple : H_2O , NH_3 , $\text{Cl}\dots$

Si un ligand a deux atomes donneurs qui lui permettent de se lier au centre métallique en deux points, il est dit bidentate ou didentate comme les exemples dans le Figure 4 suivant :

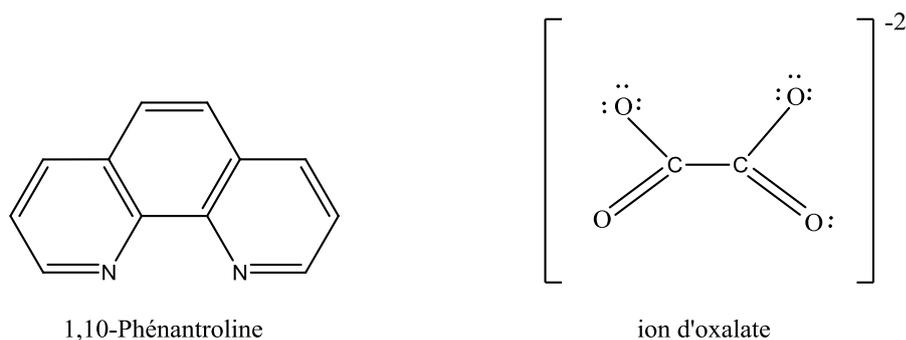


Figure 4. Structure des ligands bidentate

Le ligand bidentate peut également se lier par ces deux extrémités ; tel que l'éthylènediamine qui forme un cycle à cinq chaînons en se coordonnant à un ion métallique M comme représenté sur Figure 5.

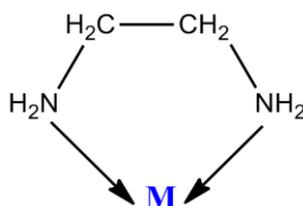


Figure 5. Structure d'Ethylenediamine

- Un ligand présente plus d'un site de coordination, il est dit poly ou multidentate : Acide éthylènediaminetétraacétique EDTA, est un exemple d'un ligand polydentate qui a six atomes donneurs avec des paires d'électrons qui peuvent être utilisés pour se lier à un atome métallique central ou ion.
- Un ligand chélatant est ligand polydentate. l'opération qui implique la coordination d'un chélatant est dite chélation, et le complexe produit par ce processus est appelé un chélate [8].
- La dernière grande famille de ligands est celle des base de Schiff sont généralement synthétisés par condensation de primaire et d'aldéhyde sur une amine primaire et conduit une molécule comportant une fonction imine (C=N), la structure général de ces type des molécules est représenté dans Figure 6. L'azote imine résultant avec d'autres atomes donneurs participe à la liaison avec les ions métalliques via le don d'une ou plusieurs paires d'électrons [9]. En plus

d'être employés comme ligands pour la formation de complexes, les bases de Schiff ont été explorées, par exemple, en tant que capteurs, conducteurs, etc. Un grand nombre de complexes de métaux de transition avec divers ligands de bases de Schiff ont été rapportés [10-12].

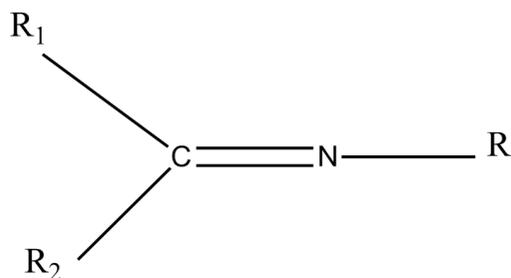


Figure 6. Structure générale d'une base de Schiff

Cependant, une structure plus commune rencontrée dans la littérature est celle du dérivé tétradentate synthétisé à partir de salicylaldéhyde et d'une diamine, connu sous le nom de dérivé de Salen comme illustre dans la Figure 7. Ces structures de Salen (salicyléthylènediamine) peuvent être considérées comme le prototype des ligands de base de Schiff de N, N, O, O tétradentés.

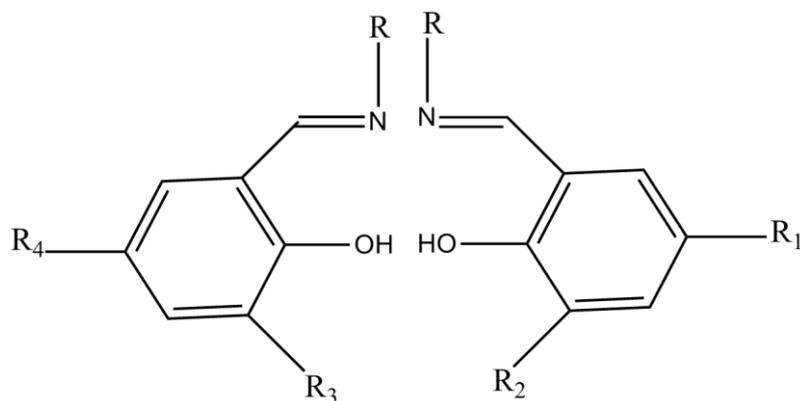


Figure 7. Structure du ligand base de Schiff (Salen)

2.2.3. Classification des ligands

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal. On distingue deux familles de ligands [8] :

Les ligands L qui apportent une paire d'électrons au métal, toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L. On trouve par exemple les amines, les phosphines, l'eau, le monoxyde de carbone, etc.

Les ligands X qui n'en apportent qu'un électron, ce sont tous les radicaux de la chimie : H, CH₃ et tous les radicaux alkyles, OH, Cl, etc. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, se généralise et on parle alors de ligands LIXx.

2.2.4. Nomenclature

La Comité de dénomination des composés inorganiques de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a adopté un ensemble de règles pour nommer les complexes, comme indiqué ci-dessous [9,10] :

a. La formule

L'ensemble de la formule est encadré par des crochets tel qu'on commence par écrire le métal central, viennent ensuite les ligands en commençant par les espèces anioniques. On note ensuite les ligands neutres et enfin les ligands cationiques (rares) de même. Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses. La charge totale de l'édifice est toujours placée hors des crochets sous la forme générale suivante :



M : est le métal central

L.a : est Le ligand anionique, a son nombre

L.n : est Le ligand neutre, n son nombre

L.c : est Le ligand cationique, c son nombre

q : est la charge totale

Dans les complexes ioniques, le cation est noté avant les crochets, l'anion est noté après les crochets, par exemples : $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$, $K_4 [Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6] Cl_2$.

b. Les noms

Le nom des ligands précède celui de l'atome métallique central. Le nombre de ligands est indiqué par les préfixes (bis, tri, tétra..., etc.) qui n'intervient pas dans la détermination de l'ordre alphabétique. Si les ligands neutres sont nommés comme molécules, Les ligands charge négatifs reçoivent le suffixe « o », par quelques exemples : Cl⁻ :chloro, S₂O₃⁻² : thiosulfato.

Lorsque le complexe est anionique, le nom de l'atome central est muni du suffixe « ate ». Le nom du métal est inchangé lorsque le complexe est neutre ou cationique et le nombre d'oxydation de l'atome centrale est indiqué par un chiffre romain, exemples : K₃ [Fe(CN)₆] : hexacyanoferrate (III) de potassium, [CoCl(NH₃)₅]Cl₂chlorure de pentammine chlorocobalt (III).

2.2.5 Structure électronique des complexes de métaux de transition

L'arrangement structural des complexes dépend de la nature de l'atome métallique et des ligands qui le constituent, des nombre d'électrons de valence contribuant dans les liaisons.

En effet, l'analyse qualitative de la structure électronique des complexes de métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands [9-11].

a. Le nombre total d'électrons

On considère les complexes [ML_lX_x]^q, dans lesquels le métal M est lié à l ligands L et x ligands X et dont la charge est égale à q. Le ligand pourra être écrit sous la forme L_lX_x, le ligand apporte deux électrons dans l'environnement du métal, et un seul pour le ligand X. Donc le nombre total d'électrons apportés par les ligands est égale à 2l+x. Si le métal de transition possède m électrons de valence, le nombre total d'électrons N_t dans la sphère de coordination du métal se calcule facilement le Tableau 1 illustré quelques exemples (Figure 8) d'application. Compte tenu de la charge globale q du complexe, N_t, est égale :

$$N_t = m + 2l + x - q$$

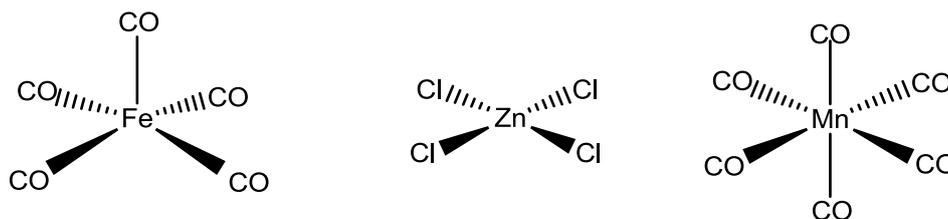


Figure 8. Quelques exemples de complexes

Tableau 1: Quelques exemples se complexes

Complexes	M	2l	X	q	N _t
[Fe(CO) ₅]	8	10	0	0	18
[Zn(Cl) ₄] ²⁻	12	0	4	-2	18
[Mn(CO) ₆] ⁺	7	12	0	+1	18

b. Le nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation du métal est obtenu de la façon suivante : on effectue une décomposition fictive de tous ligands en supposant que chaque ligand (L) emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison M-L, ce qui ne modifier en rien le nombre d'électrons sur le métal. En revanche, chaque ligand X, qui avait apporté un électron pour former la liaison M-X, se dissocie sous forme anionique X⁻ en emportant les deux électrons de cette liaison.

Donc enlève un électron du métal, c'est-à-dire qu'il l'oxyde en une unité. Le bilan de cette décomposition s'écrit donc :



La charge restant sur le métal à l'issue de cette fragmentation est le nombre d'oxydation (n.o) du métal dans le complexe, donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe (x + q).

Une notation largement utilisée pour spécifier l'état d'oxydation du métal dans un complexe, le symbole chimique du métal est suivi d'état l'oxydation écrit en lettres romaines (Mn (I), Fe (II), Cr (III), etc.) [12,13].

c. Configuration dⁿ d'un métal

L'état d'oxydation du métal, qui fournit « m » électrons de valence, est égal à (n.o) après la formation du complexe. Le nombre formel d'électrons restant sur le métal, « n », est donc donné par la relation [10] :

$$n = m - n.o$$

Il s'agit de « n » électrons qui ne sont pas impliqués dans la formation des liaisons métal-ligand, donc électrons non liants. La configuration du métal dans le complexe est alors notée d^n .

2.3. Les liaisons dans les complexes

Pour expliquer la nature des liaisons dans les complexes de coordination et prédire leurs propriétés, plusieurs théories ont été formulées à savoir :

La théorie de la liaison de valence (T.L.V.)

La théorie du champ cristallin

La théorie des orbitales moléculaires (T.O.M)

2.3.1. Théorie de la liaison de valence

Cette théorie a été proposée par Pauling et Slater vers l'année 1930. La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands ou bases de Lewis qui apportent des doublets électroniques et le métal ou acide de Lewis qui possède des orbitales vides. La liaison formée entre le métal et le ligand est du type covalent de coordination ou bien liaison dative. Ce modèle utilise l'hybridation des orbitales atomiques nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$ et $(n+1)d$ de l'ion de transition pour obtenir de nouvelles orbitales qui sont des orbitales hybrides. Le Tableau 2 rapporte quelques exemples.

Tableau 2: Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	Linéaire	sp ou ds	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tétraédrique	sp^3 ou d^3s	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
4	Plan carré	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$
6	Octaédrique	d^2sp^3 ou sp^3d^2	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$

Cette théorie permet de prévoir les propriétés magnétiques et la géométrie des complexes, mais ne permet pas d'expliquer la couleur. Elle ne prévoit pas les transitions électroniques et par conséquent ne permet pas d'expliquer les spectres d'absorption des complexes.

2.3.2. Théorie du champ cristallin

L'hypothèse du champ cristallin (crystal field theory en anglais CFT) [14,15] suppose que la liaison entre le centre métallique et les ligands est une interaction purement électrostatique, c'est-à-dire une interaction ionique où l'atome central considéré une charge positive et le ligand avec doublet libre est une charge négative. Ce modèle assimile les ligands des charges ponctuelles négatives ou par des dipôles orientés avec la paire libre (charge négative partielle) vers l'atome central. Ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales « d » et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales.

La mécanique quantique permet de rendre compte de l'effet de cette perturbation et de montrer la levée dégénérescence des orbitales du centre métallique.

a. Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome libre les cinq orbitales « d » ont même niveau d'énergie (dégénérés). Ces cinq orbitales perturbées en forme et en énergie par la présence des ligands. Lorsque les orbitales « d » de l'ion métallique sont dans un champ de symétrie octaédrique comme illustré sur la Figure 9, les six ligands vont créer un champ électrostatique a dédoublé les orbitales « d » du cation en deux famille comme représenté sur la Figure 10.

Les OA dz^2 et dx^2-y^2 et sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée, elles sont appelées e_g .

La situation est inverse dans les cas des trois orbitales dxy , dxz , dyz , parce que leurs lobes sont orientés vers les directions diagonales (entre les ligands) donc l'énergie de ces

orbitales est abaissée, elles sont appelées t_{2g} . La différence d'énergie Δ_o entre les niveaux t_{2g} et e_g est l'éclatement du champ cristallin octaédrique.

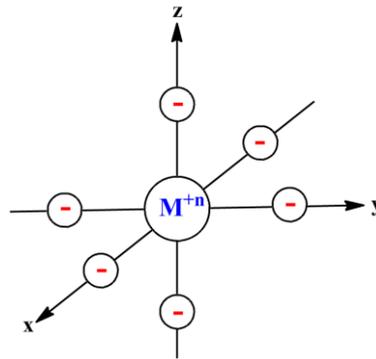


Figure 9. Ion métallique dans un champ de symétrie octaédrique selon la théorie cristallin

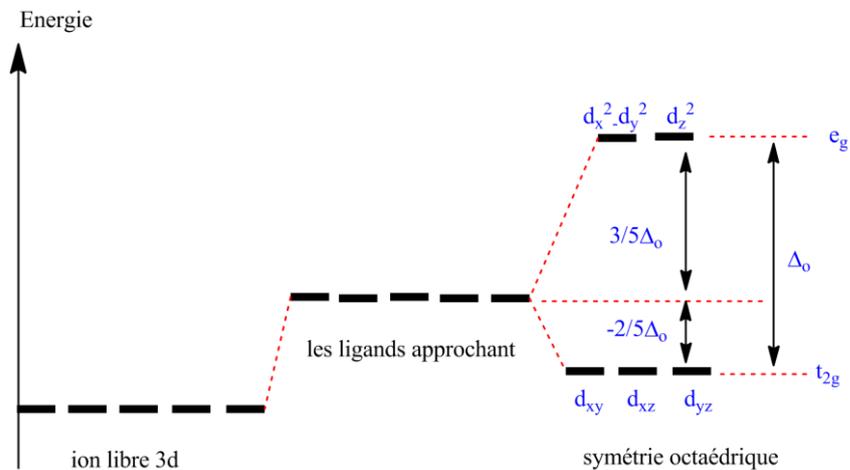


Figure 10. Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

b. Champ cristallin tétraédrique

On considère d'ion métallique sous effet champ cristallin tétraédrique on assiste également dans ce cas à un dédoublement des orbitales « d » mais le sens inverse d'un champ octaédrique. On peut représenter graphiquement cette levée de dégénérescence selon le modèle du champ cristallin dans la Figure 11.

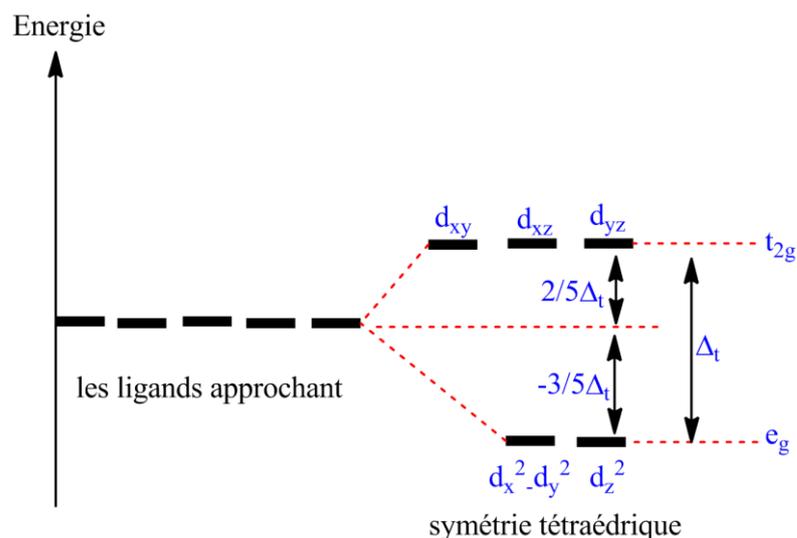


Figure 11. Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d

2.3.3. Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M)

Cette théorie a été établie par Hund et Mulliken en 1929. Ce modèle consiste à résoudre approximativement d'une version simplifiée de l'équation de Schrödinger pour comprendre la formation et la structure des molécules. La théorie des orbitales moléculaires est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) afin de former des orbitales moléculaires. La formation d'une orbitale moléculaire est conditionnée par des symétries identiques et des niveaux énergétiques proches des orbitales atomiques [16,17].

Nous ne sommes intéressés que par les OM qui dérivent d'orbitales de valence, car ce sont les orbitales impliquées dans la liaison, notamment les orbitales frontières, c'est-à-dire les plus hautes occupées orbitale moléculaire (HOMO en anglais highest occupied molecular orbital) et la plus basse inoccupée orbitale moléculaire (LUMO en anglais lowest unoccupied molecular orbital). Ces orbitales sont très importantes dans l'interprétation de la stabilité, la réactivité et différents phénomènes tels que la photochimie et la spectroscopie qui impliquent des transitions des orbitales occupées vers les orbitales vides.

2.4. Orbitales moléculaires des complexes

Les orbitales atomiques de valences d'un métal M de transition de la première série sont 3d, 4s et 4p, donc il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique. Les propriétés de symétrie des orbitales atomiques de valence sont données directement par la table de caractères. (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) est une base de t_{2g} , (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) une de e_g , s de a_{1g} et (p_x, p_y, p_z) de t_{1u} [18,19].

Un complexe a une sphère de coordination octaédrique. Les six ligands se trouvent tous le long des axes x, y et z, Il existe deux orbitales « d » qui interagissent très fortement avec ces ligands : la $d_{x^2-y^2}$, qui se trouve directement sur les axes x et y, et la d_z^2 , qui se trouve directement sur l'axe z comme illustré sur la Figure 12. Ensemble, ces deux orbitales métalliques et l'orbital ligand qui interagissent avec elles formeront de nouvelles orbitales de liant et d'anti-liant. L'interaction orbitélaire entre le métal et les ligands est de deux types majeurs, liaison σ le recouvrement est axial et liaison π le recouvrement est parallèle et généralement moins efficace ; par conséquent les liaisons sont souvent faibles.

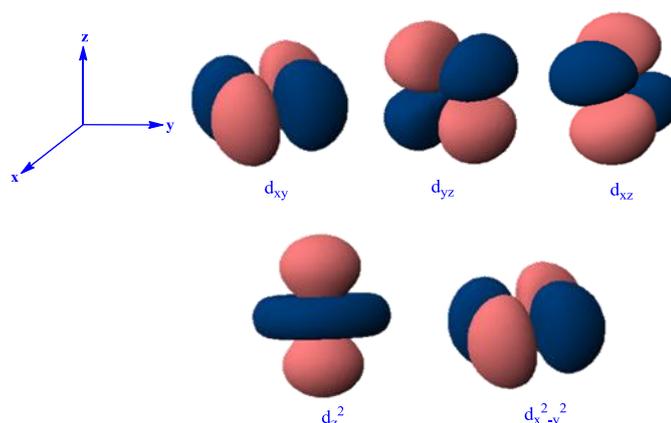


Figure 12. Représentation schématique des orbitales atomiques (OA) (d) du métal

2.4. Interactions métal-ligand

2.4.1. Ligands σ donneurs

Les recouvrements de type σ sont situés sur l'axe entre les deux noyaux, généralement à partir d'un doublet non liant du ligand. Pour un certain nombre de ligands moléculaires, de type NH_3 ou PR_3 par exemple. Le niveau qui formera des recouvrements avec le métal sera le dernier occupé.

Dans cette partie, nous allons utiliser comme exemple de ligand la molécule NH_3 . Cette dernière possède un seul doublet libre sur l'atome d'azote. Ce doublet est situé dans une orbitale de type sp^3 . Ce ligand peut donner des recouvrements de type σ , lorsque NH_3 est lié par l'azote à un atome métallique M dans un complexe comme schématisé sur la Figure 13 ci-dessous grâce à une de leur orbitale sp^3 est dirigée vers le métal.

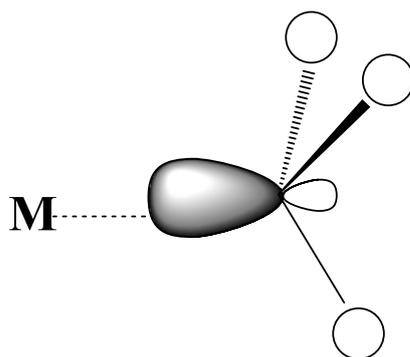


Figure 13. Forme et direction d'une orbitale σ (sp^3) de NH_3 dans un complexe

Si un tel ligand est situé sur l'axe z par exemple, il ne donnera des recouvrements qu'avec l'O.A dz^2 . On voit très bien que le recouvrement avec la dx^2-y^2 est nul (on a autant de recouvrement liant qu'antiliante), ainsi que ceux avec dxz , dyz et dxy (voir la Figure 14).

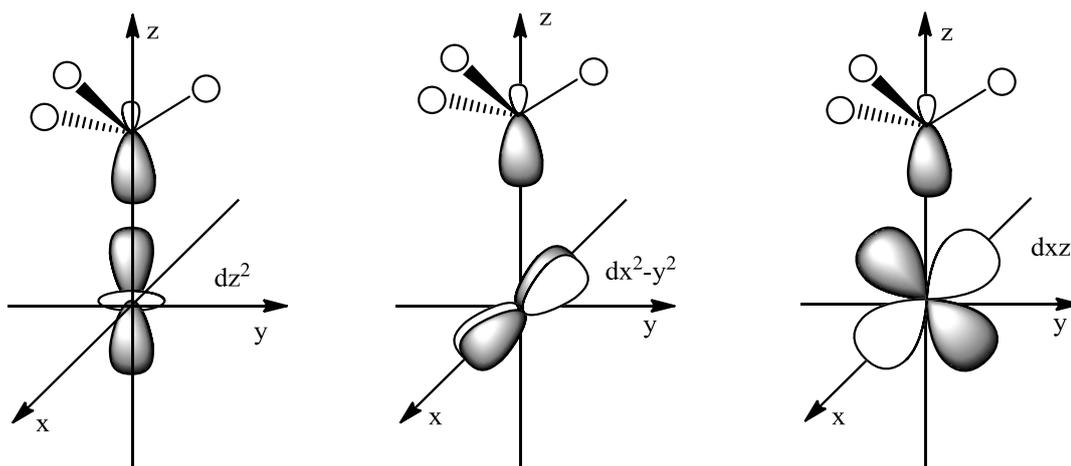


Figure 14. Interaction entre des orbitales dz^2 , dx^2-y^2 et dxz avec les orbitales σ d'un complexe

Si un ligand s'approche du métal sur l'axe y , il va y avoir une forte interaction avec l'O.A dx^2-y^2 du métal (Figure 15), et une assez faible avec la dz^2 c.-à-d. La densité électronique est plus faible dans le petit tore de la dz^2 que dans les grands lobes centrés sur l'axe z . Il n'y aura pas là non plus de recouvrements avec dxz , dxy et dyz .

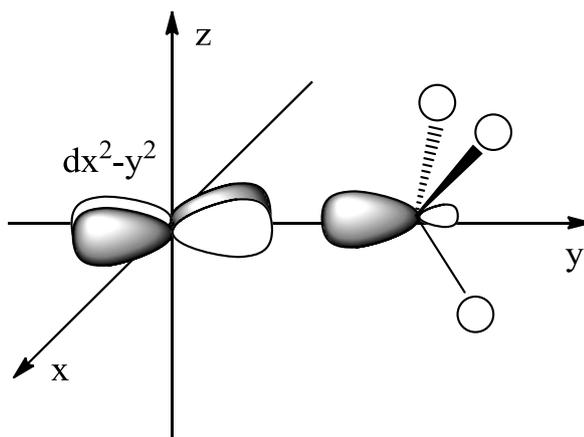


Figure 15. Interaction entre des orbitales dx^2-y^2 avec les orbitales σ d'un complexe

Les orbitales dxz , dxy et dyz pointant entre les ligands, elles ne peuvent pas former de liaisons σ . Seules les orbitales dz^2 et dx^2-y^2 peuvent avoir un recouvrement non nul avec les orbitales σ des ligands car elles pointent vers les ligands. Il est maintenant possible de construire un diagramme simplifié des orbitales moléculaires pour le complexe ML_6 décrit ci-après sur la Figure 16.

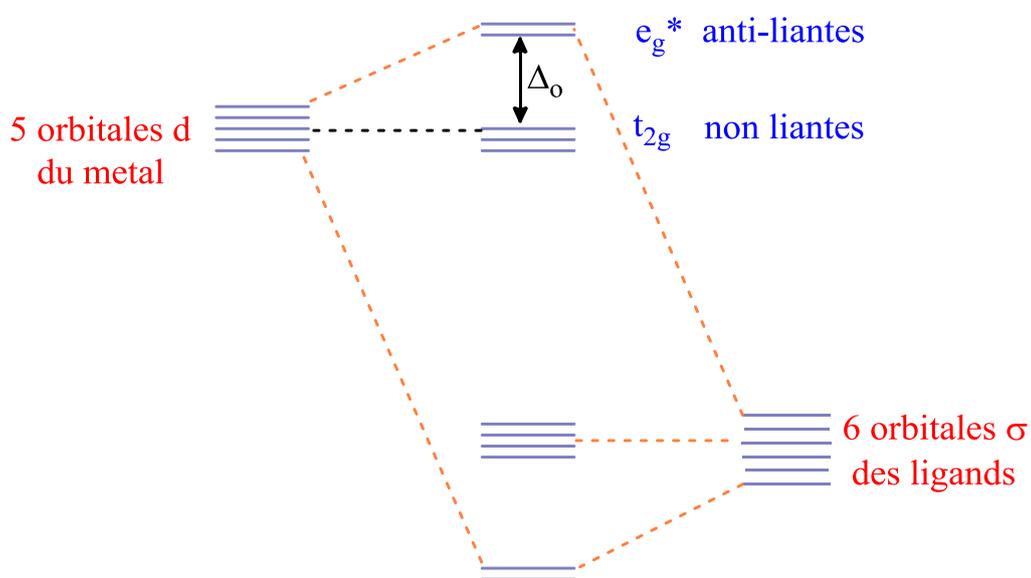


Figure 16. Diagramme des orbitales moléculaires de ML_6

Où :

Les orbitales t_{2g} non-liantes qui vont rester au même niveau énergétique et les orbitales e_g^* anti-liantes qui seront plus hautes en énergie. La différence d'énergie entre ces niveaux est appelée Δ_o .

2.4.2. Ligands σ donneurs π donneurs

Prenons à présent l'exemple du ligand halogénure Cl^- . Les orbitales de valence pour ces ligands monoatomiques seront là encore les derniers niveaux occupés :

Cl^- : $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$

Comme dans le cas précédent (ligand purement σ donneur) et puisque l'orbitale p dirigée selon l'axe métal-ligand p (par définition, on considère que pour chaque ligand l'orbitale qui pointe vers le métal est la p_z), ces ligands aussi peuvent donner des recouvrements de type σ .

Les O.A. de ces ligands qui n'ont pas servi aux recouvrements σ peuvent aussi former des recouvrements de type π et de même avec la dxz . Chaque ligand va former, en plus du recouvrement σ , deux recouvrements π avec les d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} selon leur position.

Lorsque le ligand Cl^- est lié à un atome métallique dans un complexe octaédrique il y a 6 orbitales p des ligands dirigées vers le métal, il reste donc en tout 12 orbitales p susceptibles d'interagir avec les orbitales t_{2g} du métal.

Nous avons schématisé sur la Figure 17 une interaction de type liante π entre une orbitale de type d_{xy} et une orbitale p du ligand correctement orientée.

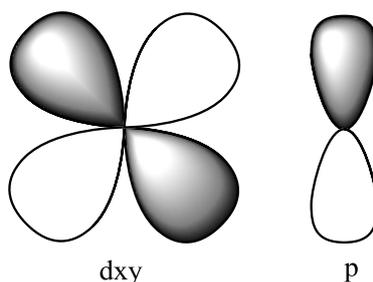


Figure 17. Interaction entre des orbitales d_{xy} avec les orbitales p d'un complexe dans le plan xy : liaisons π

Au final, on aura un diagramme des O.M comme suit :

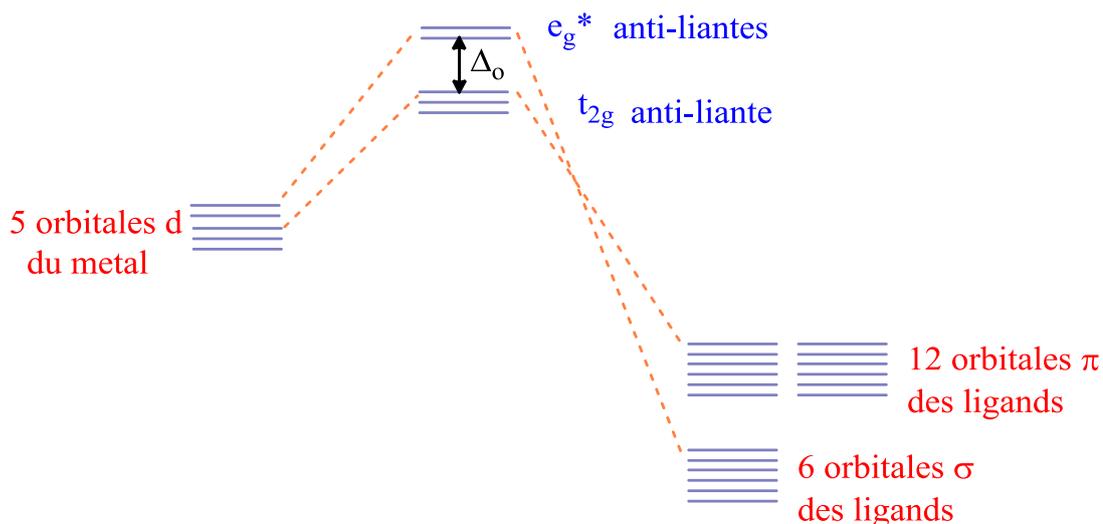


Figure 18. Diagramme des orbitales moléculaires de ML_6

On peut remarquer que les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} (t_{2g}) se rapprochent des dx^2-y^2 et dz^2 (e_g) Par rapport au cas précédent. La valeur de Δ_o a donc diminué.

2.4.3. Ligands σ donateurs π accepteurs

Le dernier cas que nous allons étudier est celui du ligand monoxyde de carbone CO. Ce type de ligands va donner les mêmes recouvrements que les ligands précédents, CO est un ligand σ donneur. D'autre part il possède aussi des orbitales π liantes pleines, mais il possède aussi des orbitales π^* vides hautes en énergies. La forme des différentes orbitales de CO est représentée sur la Figure 19.

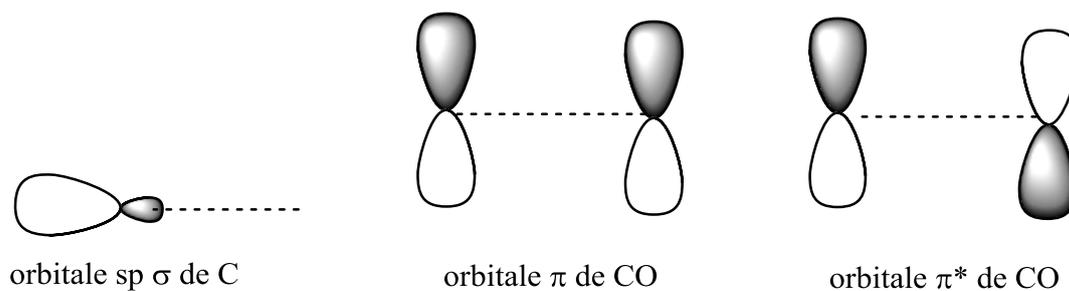


Figure 19. Orbitales moléculaires σ , π et π^* de CO

La différence fondamentale avec le cas Cl^- est les recouvrements σ , rien ne change, mais pour les recouvrements π , on ne part plus d'orbitales p sur des ligands halogénures mais d'orbitales π^* , antiliante, soit de plus haute énergie que les O.A d du métal. Pour les recouvrements π , la combinaison linéaire liante sera formée majoritairement des O.A. d du métal, alors que la combinaison linéaire antiliante sera formée majoritairement des O.M. π^* des ligands.

Nous allons donc pouvoir construire le diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique de CO (Figure 20). Nous ne prendrons en compte que les orbitales d du métal ainsi que les orbitales σ et π^* de CO.

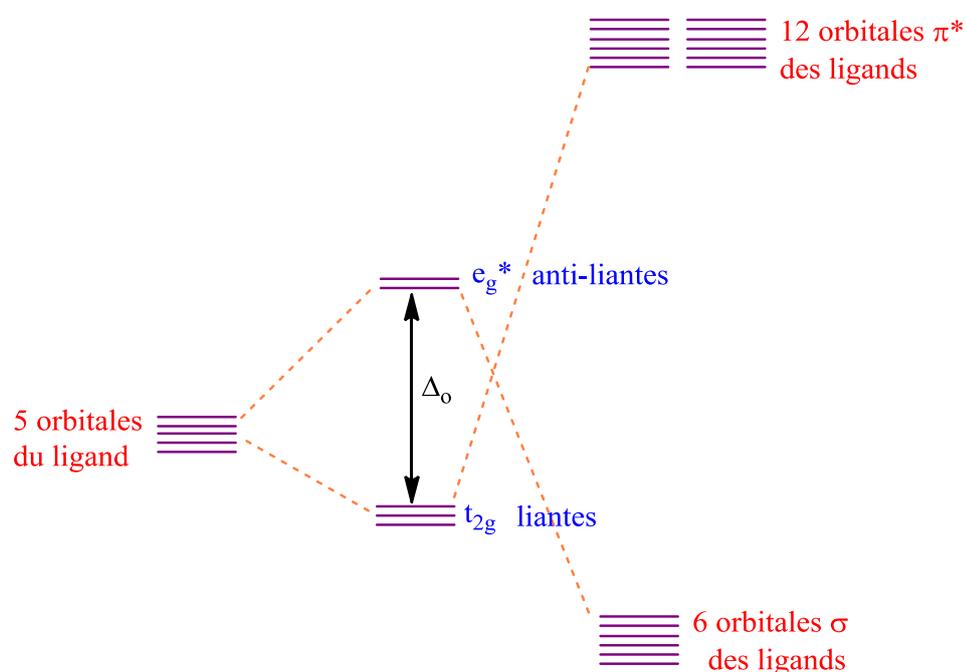


Figure 20. Diagramme des orbitales moléculaires de $\text{M}(\text{CO})_6$

2.5. Les propriétés spectroscopiques des complexes de métaux de transition

La spectroscopie est la science qui traite les interactions entre les différents rayonnements électromagnétiques avec les atomes et les molécules. Quand des atomes ou des molécules absorbent de la lumière, les photons incidents permettent d'exciter les particules à partir de leur niveau d'énergie fondamental E_0 vers un ou des niveaux d'énergie plus haut E_i

illustre par la Figure 21 [20]. Après absorption d'un photon, revient à son état fondamental par divers processus d'émissions.

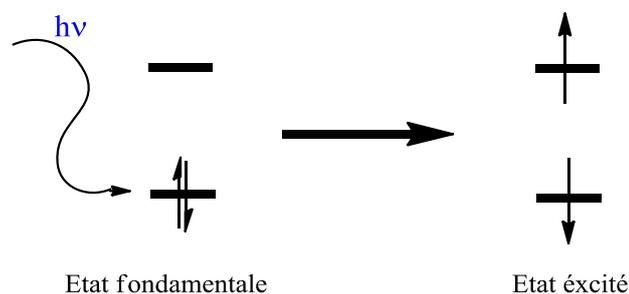


Figure 21. L'excitation d'un électron a l'état fondamental

2.5.1. Différente types des transitions électroniques

Lorsqu'un électron absorbe de l'énergie d'un photon, il peut sauter de son orbite à une orbite possédant une énergie potentielle supérieure. La transition s'effectue alors entre un état fondamental (S_0) et un état excité (S_1). Cela résulte de l'absorption de lumière UV (ultra-violet) ou Vis (visible) ; les bandes d'absorptions UV-Visible des molécules sont caractérisées par une longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) est généralement supérieure à 10000 cm^{-1} .

L'absorption d'un photon génère une transition électronique qui produit un premier état excité qui peut être soit un singlet S_1 , soit un état triplet T_1 par mise en jeu du croisement intersystème. La durée de vie des états électronique supérieurs est très brève ($\approx 10^{-12} \text{ s}$) après absorption et le système revient donc à son état fondamental par divers processus de désexcitation comme le montre le diagramme de Jablonski (Figure 22). De façon générale, deux mécanismes photoluminescences sont alors possibles [21-24] :

a. Emission par fluorescence

L'émission de photons accompagnant la relaxation S_1-S_0 est appelée fluorescence. Dans ce cas, on parle d'état excité avec la multiplicité de spin singulet c'est à dire que $S=0$, $2S+1 = 1$ où S est le spin total de la molécule. En raison de la perte d'une partie de l'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité, le spectre de fluorescence (maxima) est situé à des énergies plus faibles par rapport au spectre d'absorption.

b. Emission par phosphorescence

Si le système subit une relaxation non radiative à partir de l'état excité singulet S_1 vers un état excité triplet T_1 c.-à-d. que $S=1$, $2S+1 = 3$. Ce phénomène d'inversion, appelé croisement intersystème (CIS) donne naissance à un état excité de plus basse énergie que l'état singulet. La transition radiative qui se produit dans ce cas est le phénomène de phosphorescence. Le spectre de phosphorescence se situe toujours à des énergies plus faibles que le spectre de fluorescence pour le même system.

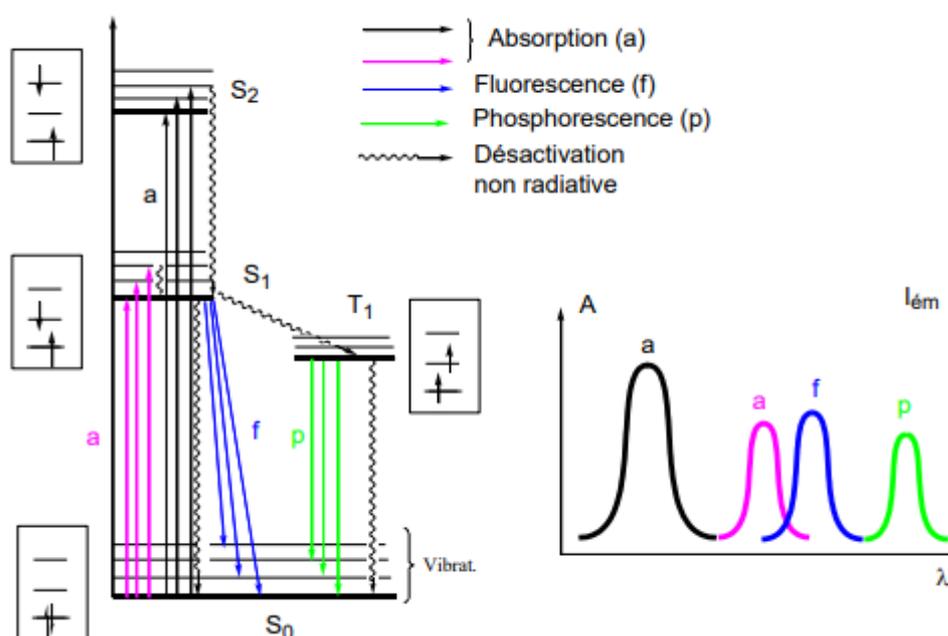


Figure 22. Diagramme de Perrin-Jablonski

Ces principes généraux restent valables pour toutes les molécules. Nous portons notre attention sur les propriétés de luminescence des complexes de métaux de transition. En effet, ceux-ci possèdent des caractéristiques qui les rendent particulièrement intéressants dans la recherche de propriétés luminescentes et leurs applications potentielles par rapport aux luminophores organiques.

2.5.2. Les transitions électroniques dans les complexes

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies (HOMO ; la plus haute orbitale moléculaire occupée), vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies (LUMO ; la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des

orbitales mises en jeu. Dans les complexes, les transitions électroniques renfermant un ligand saturé ou insaturé peuvent être entre orbitales atomiques d du même métal ou entre ligand et métal et inversement.

a. Transfert de charge métal-ligand MLCT : Les complexes de transfert de charge métal-ligand proviennent du transfert d'électrons de MO avec un caractère de type métal vers ceux avec un caractère de ligand. Observé dans des complexes avec des ligands ayant des orbitales π^* basses en particulier des ligands aromatiques. La transition se produira à faible énergie si l'ion métallique a un faible indice d'oxydation car ses orbitales d seront relativement élevés en énergie [25].

b. Transfert de charge ligand-métal LMCT : Les complexes LMCT proviennent du transfert d'électrons de MO avec un caractère de ligand vers ceux avec un caractère de type métal. Ce type de transfert est prédominant si les complexes ont des ligands avec des paires isolées d'énergie relativement élevée (par exemple O, S ou Se) ou si le métal a des orbitales vides de basse altitude [26].

c. Transfert de charge centrée : Ces transitions correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé, $\pi_{\text{ligand}}-\pi^*_{\text{ligand}}$ pour la transition centrée sur le ligand (LC) et $\pi_{\text{métal}}-\delta^*_{\text{métal}}$ (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (MC).

d. Transfert de charge ligand-ligand LLCT : correspond au passage d'un électron entre les orbitales de deux ligands différents.

2.6. Les complexes d'intérêts

Les travaux décrits dans cette thèse basent sur de méthodes DFT de la chimie quantique, nous ont permis d'étude en détail les propriétés structurale, électroniques et spectroscopies de deux classes de complexes, les composés de métaux de transition (Mo(VI), W et Pt (II)) ont des ligands base de Schiff et les complexes cyclométallant de Ir (III) et Rh (III).

2.6.1. Les complexes à base de Schiff

Les bases de Schiff constituent une grande famille de ligands très importante en chimie de coordination pour leur forte capacité à coordonner les métaux et à les stabiliser dans divers

états d'oxydation avec faible toxicité et propriétés photochimiques intéressantes [27-30]. La formation de complexes stables est attribuée à la présence d'une seule paire d'électrons sur l'atome d'azote de la liaison azométhine (-N = CH) dans la structure [31,32].

Au cours des dernières décennies, les complexes de métaux à ligands base de Schiff présentent une forte émission à l'état agrégé ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans l'optique et des dispositifs optoélectroniques, tels que des diodes électroluminescentes organiques et lasers, bio-imagerie, chimio-capteurs, etc. [33-39].

a. Complexes de molybdène et de tungstène

Les complexes de molybdène et tungstène Mo(VI) et W(VI) avec des ligands base de Schiff jouent un rôle important dans les processus biologique en tant qu'inhibiteurs enzymatiques, anticancéreux et antioxydants. D'autre part, des travaux plus récents ont démontré que ces complexes ont des propriétés spectroscopiques très élevés [40]. Le groupe de Kwan-TingYeung ont synthétisé une série de luminescents complexes de W (VI) (Figure 23) pour explorer l'influence des ligands base de Schiff sur les propriétés photophysiques. Ces complexes présentent propriétés photocatalytiques avec une phosphorescence intense et beaucoup applicabilité aux diodes électroluminescentes organiques et à la photocatalyse [41].

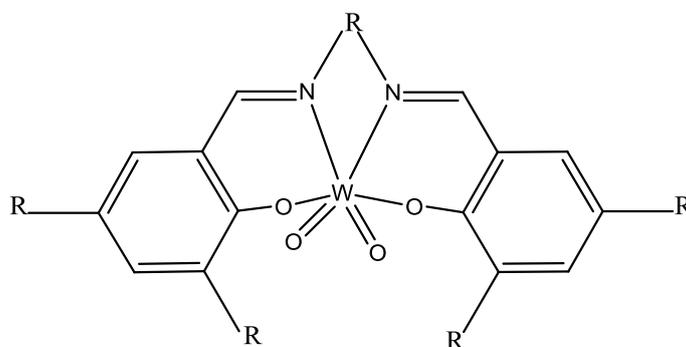


Figure 23. Structure moléculaire des complexes de tungstène (VI) [41]

Deux complexes *cis*-[MoO₂ (dhbh) (R)] (R = H₂O ou MeOH) ont été synthétisées représentés dans la Figure 24, ses spectres électroniques affirment que le transfert de charge LMCT est dominant [42].

Ces métaux, à ce degré d'oxydation (+6), possède des caractéristiques qui le rendent particulièrement attractif pour l'étude de la luminescence, ils adoptent une géométrie octaèdre. C'est géométrie qui est largement responsable des propriétés d'absorption et d'émission.

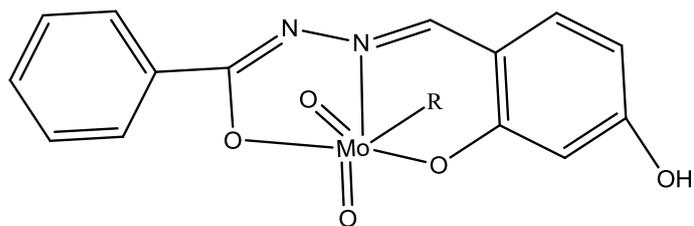


Figure 24. Structure moléculaire des complexes de molybdène (VI) [42]

b. Complexes de Pt(II)

Nouveaux phosphorescent complexes de platine (II) à ligand tétradentate bis (phénoxy) diimine ont été synthétisés par l'équipe de Chi-Ming Che représentés dans la Figure 25. Ces complexes montrent une émission structurée à 541–649 nm (voir Figure 26). Cette émission est attribuée à l'état triplet des transitions $^3\text{MLCT}$. Des dispositifs de lumière organique jaune à rouge haute performance (OLED) ont été fabriqués utilisant ces composés [43].

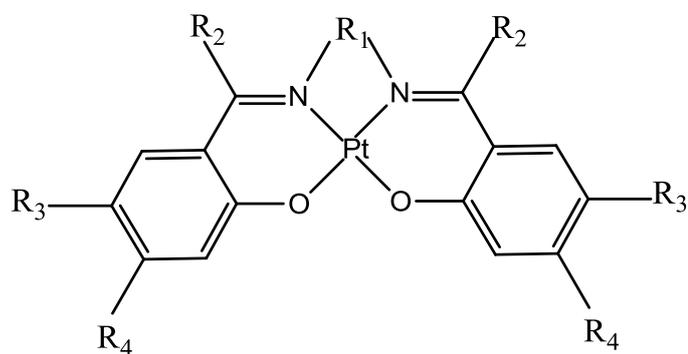


Figure 25. Structure moléculaire des complexes de platine (II) [43]

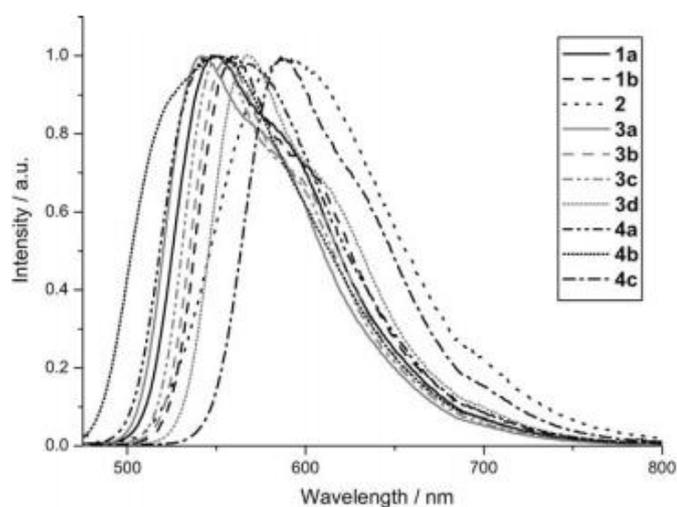


Figure 26. Les spectres d'émission expérimentaux des complexes de Pt (II) [43]

2.6.2. Les complexes cyclométallant (Rh(III) et Ir(III))

La plupart des études sur les complexes d'iridium et rhodium qui ont suscité un grand intérêt parmi les chercheurs sont celles liées à des ligands chélatant en raison de leurs propriétés photophysiques importantes.

Nouveaux série des complexes cationiques d'iridium contenant des ligands de type bipyridine montrent des maxima de photoluminescence dans la région vert-bleu du spectre visible, avec les rendements quantiques et une durée de vie acceptables, induisant ainsi la potentialité à tester dans les dispositifs OLED [44].

Les complexes de rhodium (III) présentent rarement une forte phosphorescence, contrairement aux complexes d'iridium (III) bien connus avec des ligands de chélatant [45].

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier les propriétés électroniques et spectroscopiques deux complexes de type $[M(\text{ptpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ avec ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), $\text{ptpy} = 2$ - (p-tolyl) pyridinato, $\text{N}^{\wedge}\text{N} =$ bipyridine substituée, naphtyridine ou phénanthroline) comme le montre la Figure 28 [46], pour comprendre l'origine du rendement quantique de phosphorescence dans ces complexes.

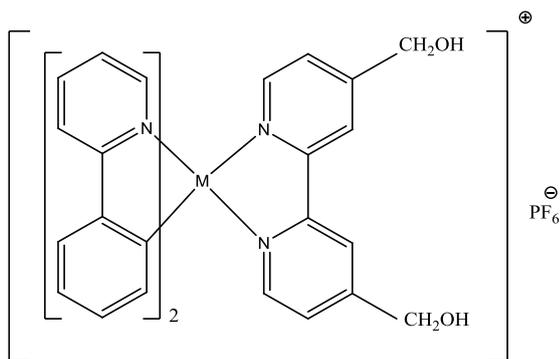


Figure 27. Structure moléculaire des complexes Ir(III) et Ru(III) (M= Ir, Rh) [46]

Conclusion

Les composés de métaux de transition présentent des propriétés de luminescences intéressantes. L'étude de ces propriétés constitue un domaine de recherche en plein essor. Les travaux décrits dans cette thèse ont porté sur l'application de méthodes de la chimie quantique à l'étude de différents types des complexes. On s'est notamment intéressé à la structure géométrique, la structure électronique et aux relations structures-propriétés optiques.

Références

- [1]. J. D. Bullock, Z. Xu, S. Valandro, M. Younus, J. Xue and K. S. Schanze, *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2, 1026-1034.
- [2]. V. W.-W. Yam and A. S.-Y. Law, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 414, 213298.
- [3]. G. Nasr, A. Guerlin, F. Dumur, L. Beouch, E. Dumas, G. Clavier, F. Miomandre, F. Goubard, D. Gigmes, D. Bertin, G. Wantz and C. R. Mayer, *Chemical Communications*, 2011, 47, 10698-10700.
- [4]. Q. Zhang and K. M.-C. Wong, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 416, 213336.
- [5]. M. S. Y. Mido, *Chemistry Of Transition Elements*, Discovery Publishing House Pvt. Limited, 2010.
- [6]. R. A. Mackay and W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6th edition, Taylor & Francis, 2002.
- [7]. A. A. Grinberg, *An introduction to the chemistry of complex compounds*, Pergamon Press; Addison-Wesley Pub. Co., London, Oxford; Reading, Mass., 1962.
- [8]. W. H. Brock, K. Jensen, C. K. Jørgensen and G. B. Kauffman, *Polyhedron*, 1983, 2, 1-7.
- [9]. D. H. Busch, *Chemical reviews*, 1993, 93, 847-860.
- [10]. I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory*, Wiley, 2010.
- [11]. A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem*, 1893, 3, 267.
- [12]. S. F. A. Kettle and C. c. Michaut, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck Université, Paris ; Bruxelles, 1999.
- [13]. R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, John Wiley & Sons, 2009.
- [14]. J. M. Winter, *J. Phys. France*, 1965, 26, 41-43.
- [15]. W. G. Penney and R. Schlapp, *Phys. Rev*, 1932, 41, 194-207.
- [16]. S. F. A. Kettle, in *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996, pp. 95-120.
- [17]. J. Y. De Groote, Y. Jean, C. Marsden, C. T. Marsden and R. Hoffmann, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, OUP Oxford, 2005.
- [18]. Y. Jean and R. Hoffmann, *Les orbitales moléculaires dans les complexes : cours et exercices corrigés*, Éditions de l'École Polytechnique, 2003.
- [19]. F. Volatron and P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*, De Boeck supérieur, 2017.

- [20]. R. Godement, *Introduction à la théorie des groupes de Lie*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [21]. P. S. Sindhu, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, New Age International (P) Limited, 2006.
- [22]. H. Yersin, T. Azumi, H. B. Gray, W. Humbs, H. Miki, H. H. Patterson, V. M. Miskowski, T. Schönher and J. Strasser, *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes II*, Springer, 1997.
- [23]. C. Anthon, *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes: Special Volume II, Dedicated to Professor Jørgensen*, Springer, 2004.
- [24]. C. Di Valentin, S. Botti and M. Cococcioni, *First Principles Approaches to Spectroscopic Properties of Complex Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [25]. J. Yarwood, R. Douthwaite and S. Duckett, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 40*, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [26]. K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. R. Palmer, T. S. Lee, C. M. Papa and F. N. Castellano, *Inorganic Chemistry*, 2020, 59, 8259-8271.
- [27]. T. Sarkar, A. Bhattacharyya, S. Banerjee and A. Hussain, *Chemical Communications*, 2020, 56, 7981-7984.
- [28]. J. Kong, T. Liu, Y. Bao, K. Jin, X. Zhang, Q. Tang and C. Duan, *Talanta*, 2013, 117, 412-418.
- [29]. J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka and T. Majima, *Langmuir*, 2010, 26, 10437-10443.
- [30]. Y. Shuhua, S. Chengcheng and S. Zhongliang, *Journal of Rare Earths*, 2011, 29, 929-933.
- [31]. S. Pang, Y. Zheng, Z. Zhou, C. Tan, Q. Wang and X. Li, *Optical Materials*, 2013, 35, 1157-1161.
- [32]. U. D. Kamaci, M. Kamaci and A. Peksel, *Journal of fluorescence*, 2017, 27, 805-817.
- [33]. M. Kamaci and I. Kaya, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2015, 25, 1250-1259.
- [34]. A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova and W. Linert, *Dyes and Pigments*, 2020, 183, 108626.
- [35]. D. Amgar, S. Aharon and L. Etgar, *Advanced Functional Materials*, 2016, 26, 8576-8593.
- [36]. K. L. Haas and K. J. Franz, *Chemical reviews*, 2009, 109, 4921-4960.
- [37]. Q. Zhao, C. Huang and F. Li, *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 2508-2524.
- [38]. E. Baggaley, J. A. Weinstein and J. G. Williams, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 1762-1785.

- [39]. B. Pashaei, S. Karimi, H. Shahroosvand, P. Abbasi, M. Pilkington, A. Bartolotta, E. Fresta, J. Fernandez-Cestau, R. D. Costa and F. Bonaccorso, *Chemical Society Reviews*, 2019, 48, 5033-5139.
- [40]. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chemical Society Reviews*, 2010, 39, 189-227.
- [41]. D. Yu, W.-P. To, G. S. M. Tong, L.-L. Wu, K.-T. Chan, L. Du, D. L. Phillips, Y. Liu and C.-M. Che, *Chemical Science*, 2020, 11, 6370-6382.
- [42]. K. T. Yeung, W. P. To, C. Sun, G. Cheng, C. Ma, G. S. M. Tong, C. Yang and C. M. Che, *Angewandte Chemie*, 2017, 129, 139-143.
- [43]. S. A. Aboafia, S. A. Elsayed, A. K. El-Sayed and A. M. El-Hendawy, *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1158, 39-50.
- [44]. K. Li, G. S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong and C.-M. Che, *Chemical Science*, 2016, 7, 1653-1673.
- [45]. M. Srinivas, T. O. Shrunghesh Kumar, K. M. Mahadevan, S. Naveen, G. R. Vijayakumar, H. Nagabhushana, M. N. Kumara and N. K. Lokanath, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, 1, 324-329.
- [46]. S. Salinas, M. Soto-Arriaza and B. Loeb, *Polyhedron*, 2011, 30, 2863-2869.
- [47]. L. F. Gildea, A. S. Batsanov and J. A. G. Williams, *Dalton Transactions*, 2013, 42, 10388-10393.
- [48]. M. Graf, D. Siegmund, N. Metzler-Nolte, K. Sünkel and H.-C. Böttcher, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 487, 9-14.

Chapitre 3

*Etude par DFT et TD-DFT de la structure
et des propriétés optiques de quelques
complexes de métaux de transition*

Introduction

L'objectif de ce chapitre concerne l'utilisation de la DFT et TD-DFT pour décrire et interpréter les propriétés structurales et spectroscopiques de différents complexes des métaux de transition. Ce chapitre est scindé en deux parties selon le type de systèmes moléculaires étudié soient, les complexes avec ligand base de Schiff et les complexes à ligand cyclométallant.

L'intérêt principal portera sur l'analyse des états électroniques excités pour éventuellement identifier l'origine des transitions optiques observées. Les résultats des études théoriques de spectroscopie seront discutés par comparaison aux données expérimentales. Ce qui va permettre de comprendre les structures et phénomènes physiques des complexes et prévoir l'existence de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés notamment en photoluminescence. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel de calcul quantique GAUSSIAN 09 [1] pour l'analyse des structures et des propriétés électroniques et le logiciel GaussView pour la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires (voir annexe).

Partie A : Analyse théorique des complexes à ligands base de Schiff

Au cours des dernières décennies, un nombre important de travaux de recherche a porté sur la base de Schiff et leurs complexes dans les domaines de la chimie de coordination [2-5]. Différents complexes de métaux de transition ont été rapportés utilisant ces ligands à cause leurs stabilité élevée et des propriétés électroniques importantes. Certains complexes avec des ligands de base de Schiff qui contenant des atomes d'oxygène et d'azote donneurs ont été largement étudiés dans les années passées. De plus, des études ont montré que ces ligands particuliers de par la présence d'un métal en leur sein, peuvent apporter d'intéressantes modulations aux propriétés optiques des complexes synthétisés et utilisés comme émetteurs OLED [6].

Dans cette partie, nous étudierons en détail la structure électronique et les propriétés optiques théoriquement de certains complexes choisis avec des ligands base de Schiff.

1. Etude des systèmes à base molybdène [MoO₂ (dhbh) (R)](dhbh = 2,4-dihydroxybenzaldéhyde benzoylhydrazone, R= H₂O (1), MeOH (2))

Deux complexes de molybdène mononucléaire avec le ligand base de Schiff tridenté H₂L (ONO) ont été synthétisés par le groupe de Seyada A. Aboafia [7]. Ce groupe a décrit la géométrie des deux complexes Mo(VI) comme étant octaédrique.

Ces complexes [Mo O₂ (dhbh) H₂O] et [Mo O₂ (dhbh) MeOH] seront dans le texte, complexe 1 et complexe 2 respectivement.

Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de son extension temps (TD-DFT) sont effectués pour étudier la structure électronique à l'état fondamental et excité et pour interpréter les spectres d'absorption électronique en phase gazeuse et aqueuse.

1.1. Etude comparative par différentes méthodes de calcul quantique

Afin de choisir la méthode la plus appropriée pour ce type de système, les premiers calculs d'optimisation du complexe 1 ont été effectués avec différentes fonctionnelles : B3LYP [8], CAM-B3LYP [9] et B3PW91 [10] ce qui va nous permettre d'étudier leurs impacts sur la qualité des résultats. Les calculs ont été effectués en phase gazeuse et en phase solvatée, en utilisant le modèle du continuum polarisable (PCM) [11], avec le même solvant de synthèse qui est le dichlorométhane (CH₂Cl₂). 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 minimas sur la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences sont bien réelles).

Nous avons dans ce cas utilisé l'ensemble de deux bases LANL2DZ [12] pour le métal et 6-311G* [13] pour le ligand. La dernière géométrie optimisée est représenté dans la Figure 27.

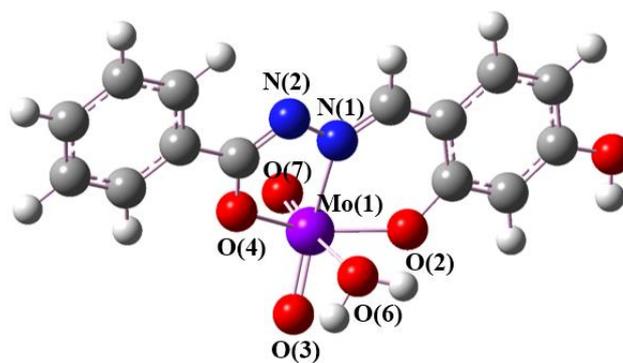


Figure 27. Structure optimisée du complexe 1

Les énergies totales et les principales distances calculées avec les trois fonctionnels sont regroupées dans la Figure 28 et dans le Tableau 3 respectivement. La géométrie la plus stable correspond au calcul avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, on notera également l'excellent accord des distances calculées avec celles mesurées par la diffraction des rayons X à cet fonctionnelle. Les déviations entre les distances calculées et les distances expérimentales peuvent être attribuées en partie à l'effet de solvant.

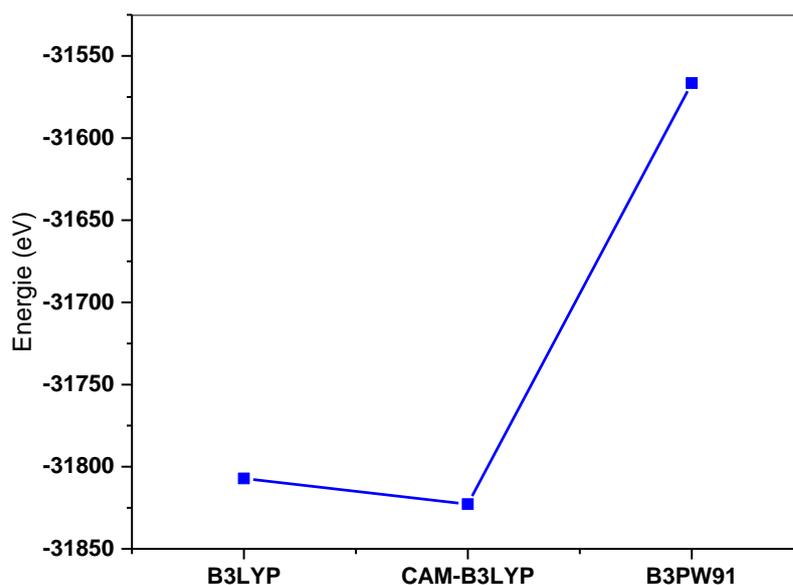


Figure 28. Energie du complexe 1 avec diffèrent fonctionnelles

Tableau 3: Géométries optimisées du complexe 1 en phase gaz (en couleur noire) et en phase solvatée (en couleur rouge) avec la structure expérimentale.

	B3LYP	CAM-B3LYP	B3PW91	Exp [7]
<u>Liaisons (Å)</u>				
Mo(1)-O(2)	1,889 1,899	1,976 1,910	1,979 1,965	1,920
Mo(1)-O(3)	1,698 1,700	1,711 1,712	1,740 1,737	1,716
Mo(1)-O(4)	1,999 1,997	2,005 2,007	2,305 2,200	2,008
Mo(1)-O(6)	2,851 2,631	2,488 2,400	2,596 2,412	2,378
Mo(1)-O(7)	1,911 1,865	1,694 1,681	1,704 1,701	1,684
Mo(1)-N(1)	2,679 2,445	2,250 2,242	2,253 2,250	2,240
N(1)-N(2)	1,377 1,388	1,379 1,398	1,368 1,385	1,403
<u>Angles(°)</u>				
O(2)-Mo-O(4)	140,33 140,32	145,21 145,49	143,73 143,86	150,05
O(3)-Mo-N(1)	149,09 149,09	155,77 155,52	152,00 153,84	155,20
O(6)-Mo-O(7)	170,90 171,21	173,88 173,74	174,70 174,01	173,58
O(3)-Mo-O(7)	107,68 106,00	107,46 105,84	109,69 108,04	105,53

Ce complexe à six coordonnants est déformé par rapport de la géométrie octaédrique, en particulier les angles O(4)-Mo(1)-O(2) [145,21°], O(3)-Mo(1)-N (1) [155,77°] et O(6)-Mo(1)-O(7) [173,88°], sont inférieurs à la valeur octaédrique idéale de 180°. La liaison Mo(1)-O(6) trans à l'atome d'oxygène terminal O(7) a été significativement allongé [2,488 Å], par rapport au Mo(1)-O(4) [2,005 Å] occupant la position cis indiquant que la molécule H₂O est faiblement coordonnée au métal. Aussi, l'azométhine l'azote N(1) est trans par rapport à l'atome

oxo terminal O(3) et la longueur de liaison Mo(1)-N(1) de 2,250 Å est assez allongée en raison l'effet de position trans. Enfin, on constate la considération du solvant CH₂Cl₂ a donné des paramètres structuraux plus proche à l'expérimentales que phase gazeux.

Les diagrammes des orbitales frontières avec la localisation des orbitales moléculaires sont représentés sur la Figure 29 correspond à la valeur du gap qui correspond à la géométrie optimisée la plus stable est obtenu avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. Cet écart prend la plus grande valeur de 5,89 eV.

L'analyse orbitalaire montre que le caractère de l'orbitale HOMO est majoritairement centré sur le ligand, alors que le caractère de l'orbitale LUMO est centré totalement sur le centre métallique dans les trois des calculs.

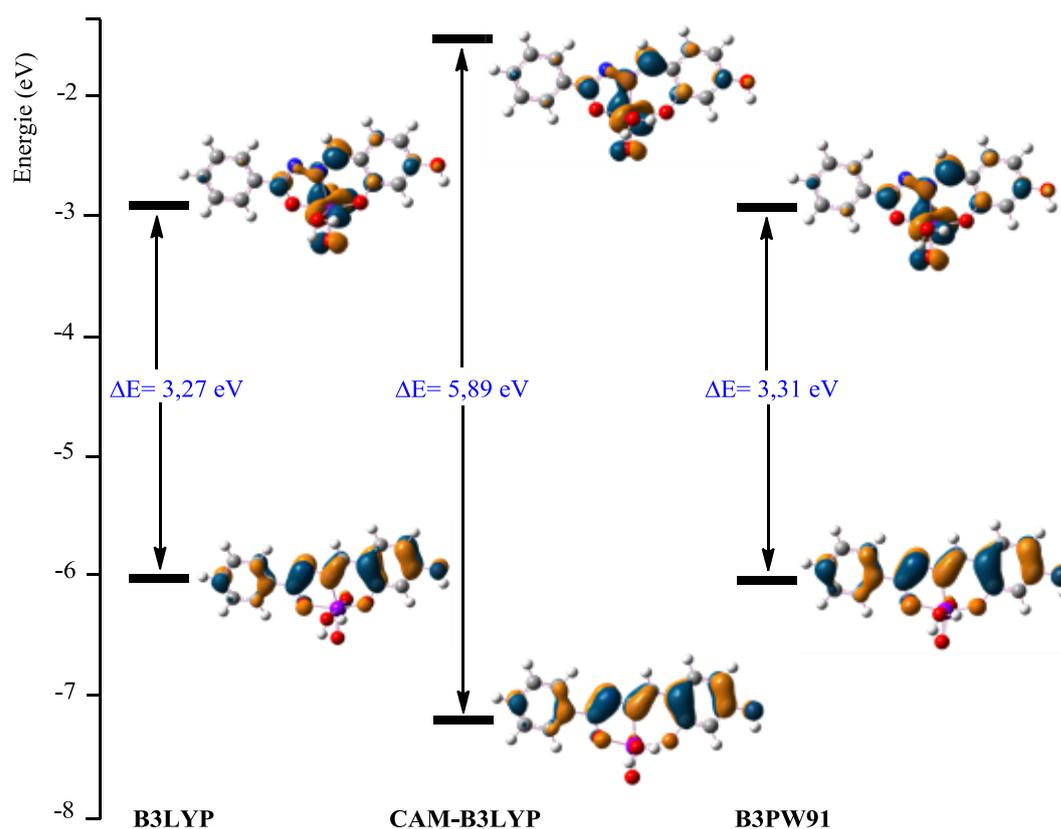


Figure 29. Diagramme énergétique du complexe 1 avec B3LYP, CAM-B3LYP et B3PW91

D'après ces résultats, on constate globalement une surprenante qualité des calculs obtenus par la fonctionnelle CAM-B3LYP. De ce fait, celle-ci constitue à nos yeux la meilleure alternative dans le cadre de l'optimisation de la géométrie ; aussi allons-nous nous limiter à l'utilisation de celle-ci pour déterminer la géométrie optimale du complexe 2 analogue.

1.2. Etude géométrique et orbitaire

Les propriétés spectrales des complexes de métaux de transition sont fortement liées à la structure électronique autrement dit à l'énergie des orbitales moléculaires. Selon la théorie de Fukui, la réactivité des complexes peut être estimée en utilisant l'écart d'énergie (ΔE_{H-L}), l'orbitale la plus haute occupée HOMO pourrait agir comme un donneur d'électrons tandis que l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse LUMO pourrait être un accepteur d'électrons, sachant que lorsque l'écart énergétique correspondant diminue, la réactivité des complexes augmentent vice versa.

Le digramme des orbitales moléculaires par la DFT pour les deux complexes étudiés est présenté sur la Figure 30. La première remarque qui peut être faite est que l'écart énergétique du complexe 1 de 5,89 eV est considérablement plus élevée que l'écart énergétique du complexe 2 qui vaut 2,83 eV, ce qui indique que le complexe 2 est plus réactif que le complexe 1. La valeur de la HOMO diminue de -7,43 eV dans le complexe 1 à -11,22 eV dans le complexe 2.

Dans les deux complexes l'orbitale LUMO est majoritairement localisées sur le centre métallique pour ces complexes, alors que l'orbitale HOMO est de caractère ligand prédominant.

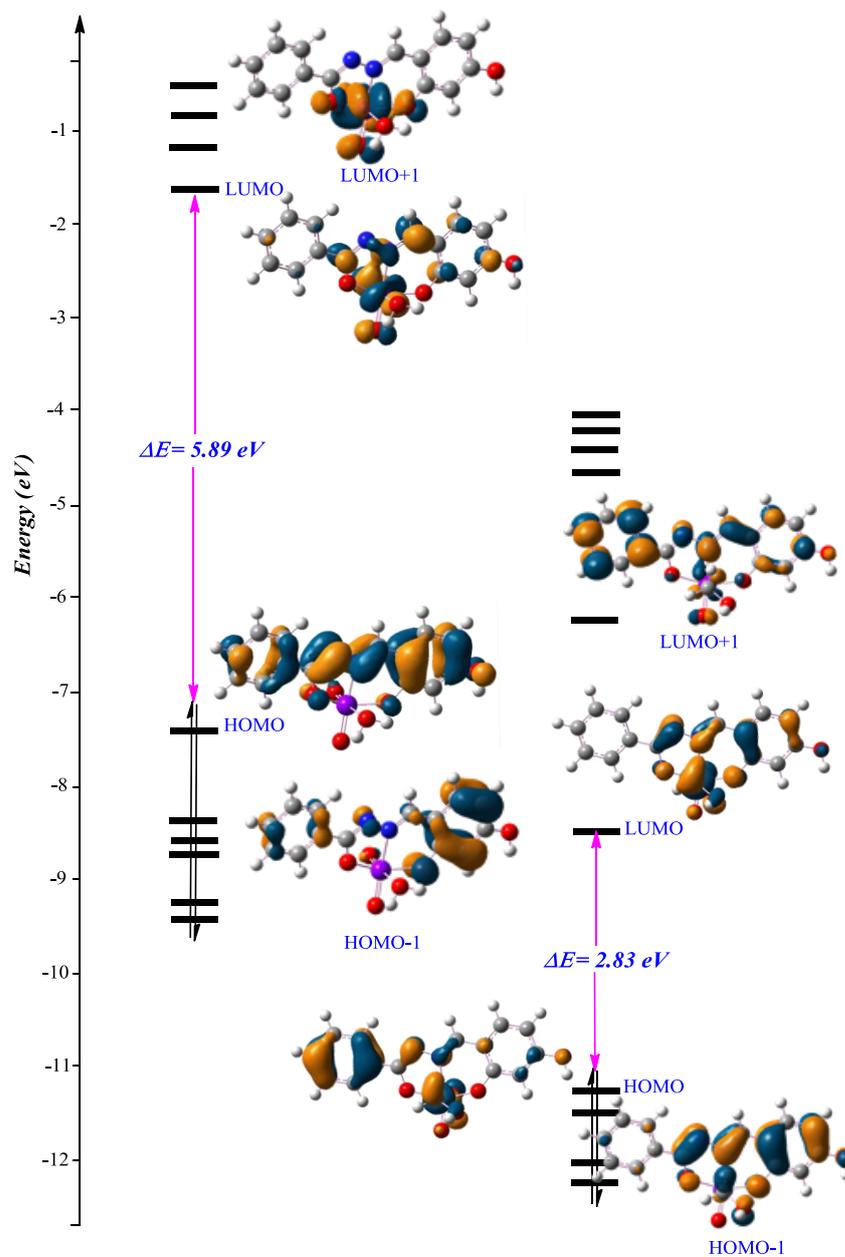


Figure 30. Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes 1 et 2

Les valeurs de la contribution par fragments dans les complexes 1 et 2 sont données dans le Tableau 4. La contribution du ligand base de Schiff dans les orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et HOMO-3 contre une contribution presque totalement nulle du ligand oxo et du centre métallique. Cependant les orbitales vacantes de la LUMO à la LUMO+3 présentent un caractère d métallique et un caractère π^* ligands.

Tableau 4: Énergie et composition des orbitales moléculaires frontières de complexes 1 et 2

	OM	Energie (eV)	Composition %		
			Mo	Oxo	Base de Schiff
1	LUMO+3	-0,51	43	14	43
	LUMO+2	-0,78	48	21	31
	LUMO+1	-1,21	66	18	16
	LUMO	-1,56	35	44	21
	HOMO	-7,43	0	0	100
	HOMO-1	-8,44	0	2	98
	HOMO-2	-8,58	0	0	100
	HOMO-3	-8,72	0	1	99
	HOMO-4	-9,26	0	19	81
	2	LUMO+3	-4,38	36	17
LUMO+2		-4,79	66	21	13
LUMO+1		-5,33	24	16	60
LUMO		-8,38	2	11	87
HOMO		-11,22	2	9	89
HOMO-1		-11,68	0	0	100
HOMO-2		-12,00	1	6	93
HOMO-3		-12,31	0	3	96
HOMO-4		-12,84	1	38	61

1.3. Analyse des populations de Mulliken et des Surfaces de Potentiel Moléculaire Electrostatique

Dans le but de révéler d'autres aspects de l'interaction entre les différents atomes composant les ligands et prospector les principaux transferts de charge au sein des ligands étudiés, deux analyses de population électroniques ont été effectuées sur les deux complexes étudiés, à savoir l'analyse des populations de Mulliken et le modèle du potentiel électrostatique.

Les Figures 31 et 32, sont collectées les charges de Mulliken des atomes composant les complexes 1 et 2 respectivement. La charge de molybdène par la base LANL2DZ est positive pour les deux complexes 1 et 2 égale à 1,588 et 1,501 respectivement. Tandis que les charges des atomes composant la sphère de coordination sont négatives par la base 6-311G*. Ceci indique que l'ensemble de base LANL2DZ et 6-311G* sont les meilleur pour ce type de complexe.

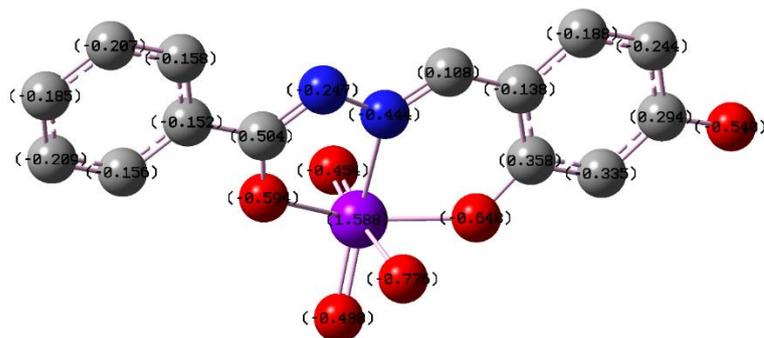


Figure 31. Distribution de charge dans le complexe 1

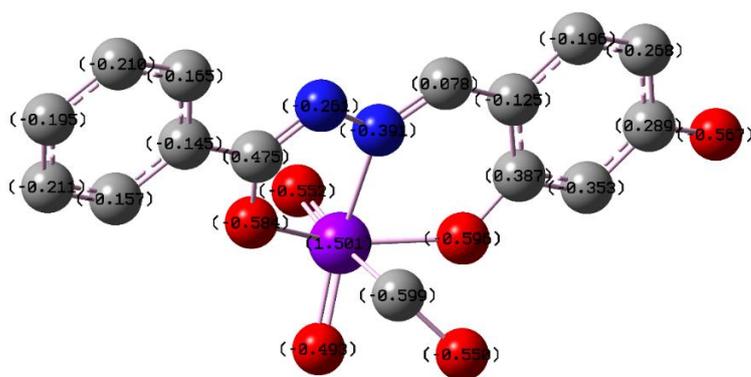


Figure 32. Distribution de charge dans le complexe 2

Pour déterminer les sites les plus réactifs aux attaques métalliques, à savoir les attaques électrophiles et nucléophiles. Une approche qualitative des principaux transferts de charge et interactions atomiques a été effectuée avec le modèle du potentiel électrostatique. Dans la Figure 33, est représenté le potentiel électrostatique des complexes à l'état fondamental (S_0). Les zones à faible potentiel (rouge) se caractérisent par une abondance d'électrons, alors que les zones à fort potentiel (bleu) sont caractérisées par une absence relative d'électrons.

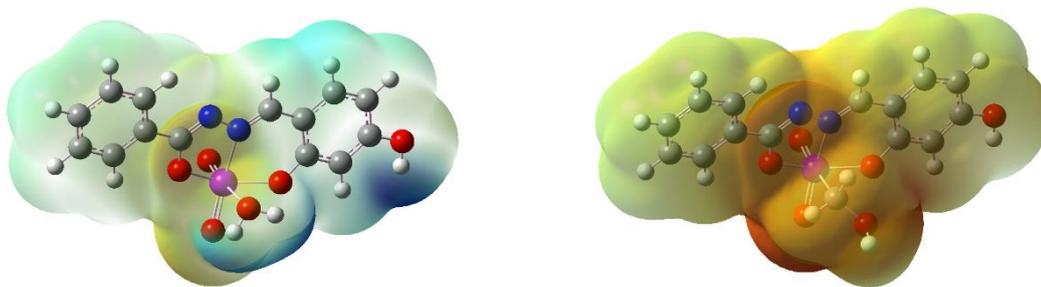


Figure 33. Potentiel électrostatique des complexes 1 (à gauche) et 2 (à droite)

Cette figure montre également que le potentiel électrostatique est principalement localisé autour de l'azote et des atomes d'oxygène des ligands. On constate que les zones caractéristiques sont plus denses dans le complexe 2. Les ligands dans le complexe 2 étant d'électronégativités supérieures à celle des ligands du complexe 1.

Ces résultats suggèrent que le ligand méthanol est un site plus réactif que la molécule d'eau. Ainsi, La donation d'électrons du ligand vers le métal, est bien confirmée par les valeurs les charges nettes calculées sur l'atome métallique et les atomes des ligands.

1.4. Analyse des propriétés optiques

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées aux complexes étudiés. Pour en déduire leurs spectres électroniques en prenant en compte les effets de solvation pour étudier les propriétés d'absorption pour les deux complexes Mo. La méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que celui des optimisations de géométries. Le calcul des paramètres d'absorption avec des données expérimentales sont énumérés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Les longueurs d'onde d'absorption électroniques expérimentales et théoriques et les contributions importantes pour les complexes Mo(VI)

	$\lambda_{\text{Exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{Theo}}(\text{nm})$	$E(\text{eV})/f$	Contributions importantes	Nature
Complexe 1	418	402,34	3,08/0,23	H→L (89,78%)	LMCT/LLCT/ILCT
	329	323,36	3,83/0,14	H→L+1 (85,34%)	LMCT/LLCT/ILCT
	304	301,30	4,11/0,64	H-1→L (40,98%)	LMCT/LLCT/ILCT
				H→L+2 (40,41%)	LMCT/LLCT/ILCT
				H-2→L (27,49%)	LMCT/LLCT/ILCT
	251,58	4,92/0,17	H-1→L+2 (21,86%)	LMCT/LLCT/ILCT	
Complexe 2	408	397,68	3,11/0,16	H→L (89,21%)	ILCT
	324	321,59	3,85/0,08	H→L+2(82,06%)	LMCT
		310,87	3,98/0,01	H-6→L (39,14%)	LMCT/LLCT/ILCT
				H-4→L (17%)	LMCT/LLCT/ILCT
				H-6→L+1(10,13%)	LMCT/LLCT/ILCT

Figure 34 représente les deux spectres d'absorption UV simulés pour les deux complexes. A chaque fois, les énergies d'excitation verticales ont été calculées pour chaque conformation. Globalement, on remarque un accord avec les données expérimentales.

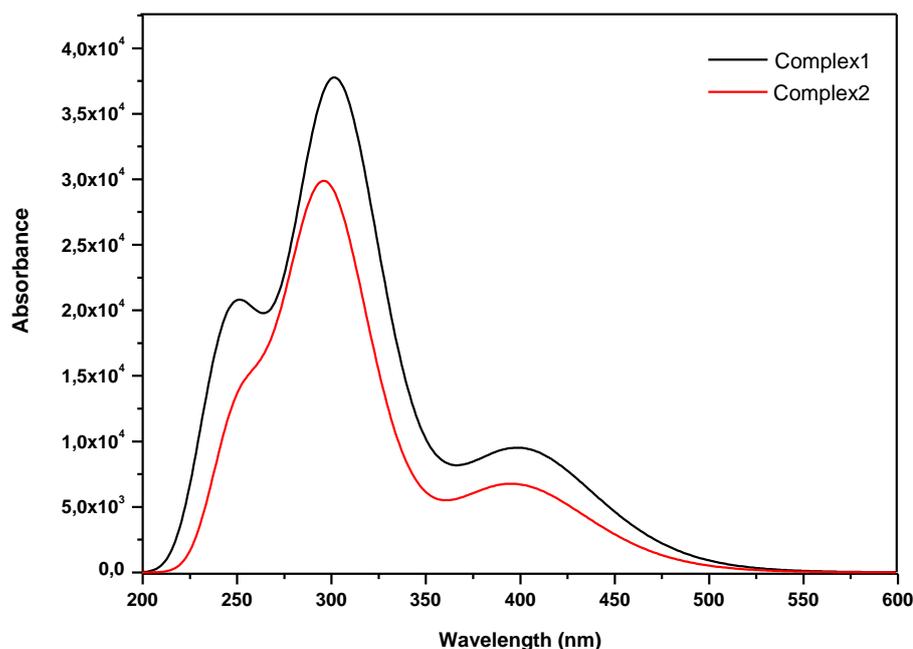


Figure 34. Spectres d'absorption théoriques des complexes 1 et 2

Sur les spectres d'absorption, on note quatre bandes situées respectivement à 402,34, 323,36, 311,12 et 301,30 nm pour le complexe 1 caractérisées essentiellement par un transfert de charge de ligand vers le métal (LMCT) dans les transitions π (dhbh) \rightarrow d (Mo) mélangés avec deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ où le transfert de charge se fait intraligands et entre les ligands respectivement (ILCT /LLCT).

Le spectre UV du complexe 2, comportent deux bandes principales observées à 397,68 et 321,59 nm attribué à des transitions de type π (dhbh) \rightarrow d (Mo (LMCT). La diminution détectée de l'intensité d'absorption donne un effet hypochrome dû à la substitution du ligand.

Dans la Figure 35, on représente les orbitales responsables des principales transitions calculées pour le complexe 1.

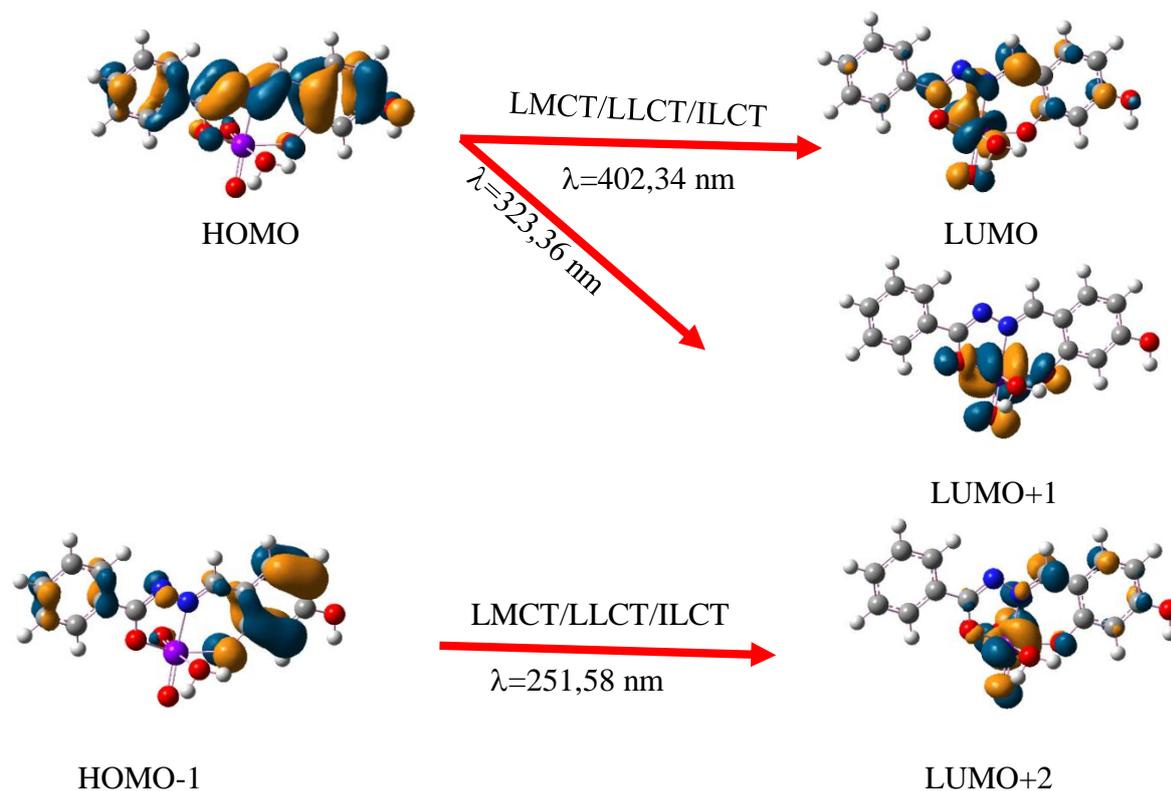


Figure 35. Orbitales frontières responsables des principales transitions dans complexe 1

1.5. L'effet du solvant sur les propriétés d'absorption

Pour prédire l'effet solvants sur les propriétés d'absorption des calculs TD-DFT ont été effectués sur le complexe 1 dans différents solvants, a Figure 36 sont illustrées les bandes d'absorption maximales (λ_{max}) dans le spectre du composé étudié en phase gazeuse et dans différents solvants à savoir, le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le méthanol (CH_2OH), diméthylsulfoxyde DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), le tétrahydrofurane THF ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$) et l'acétonitrile (CH_3CN).

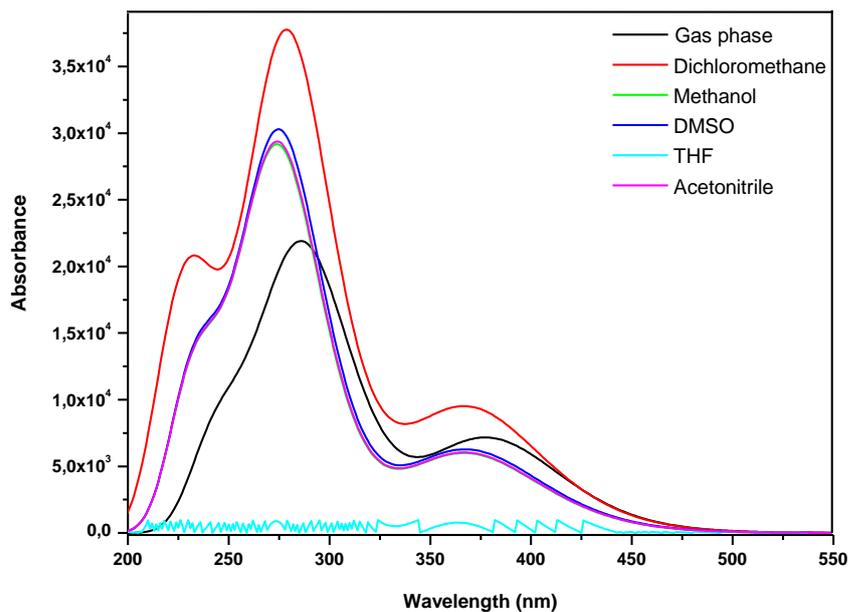


Figure 36. Spectres UV-Vis théoriques du complexe 1 dans différents solvants

Il peut être vu que le complexe 1 présente des bandes de maximum d'absorption situées entre 400 et 225 nm. La diminution de l'intensité d'absorption indique que les solvants utilisés ont un effet hypochromie simultanée sur les propriétés d'absorption du composé examiné. Des tendances similaires sont observées dans les solvants DMSO, le méthanol et acétonitrile mais avec des intensités de bande plus faibles par rapport au dichlorométhane. Dans le cas du THF, aucune bande n'est apparue, indiquant que le complexe testé s'est dissous dans le THF ne présente pas de bandes d'absorption typiques dans la gamme UV-Vis en présence de ce solvant.

Il est à noter que nos résultats sur les complexes de molybdène ont été publiés dans le journal *Acta Chemica Slovenica* (<https://acta.chem-soc.si/>, p80).

Scientific paper

DFT/TDDFT Investigation on the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of Cis-Dioxomolybdenum (VI) Complexes

Imane Seghir, Nadia Nebbache,* Yazid Meftah, Salah Eddine Hachani and Samira Maou

Laboratory of Applied chemistry LCA, Faculty of Sciences, University of Biskra,
B.P. 145, R.P. 07000 Biskra, Algeria

* Corresponding author: E-mail: nadianebbache1@gmail.com; nadia_nebbache@yahoo.fr
Telephone/Fax: (+213)33543318

Received: 02-11-2019

Abstract

In this contribution, two mononuclear molybdenum complexes with H₂L tridentate (ONO) Schiff base ligand are characterized using computational techniques. Density functional theory (DFT) and its time extension (TD-DFT) calculations are performed to study the electronic structure in ground and excited state and to interpret the electronic absorption spectra in gas and aqueous phases. TDDFT calculations affirm that the LMCT charge transfer dominates for both complexes and a hypochromic effect on absorption properties is observed according to solvent substitution. All theoretical results compare nicely with available experimental data.

Keywords: Mo complexes; schiff base; electronic absorption spectra; DFT; TD-DFT

1. Introduction

Transition metal complexes have attracted considerable attention in the development of coordination chemistry; due to their high stability and their important properties in different oxidation state.^{1–3} These inorganic compounds exhibit a broad range of antiviral,⁴ antibacterial,^{5–8} antifungal agents,⁹ anti-inflammatory activities,¹⁰ transporting layer in organic light-emitting diodes¹¹ and hold promise to be used in various chemical and physical fields. The interest on the mentioned compounds increases during the last two decades, particularly for complexes containing functional groups with lone electron pairs such as studied Schiff base molybdenum complexes.^{12–14}

Molybdenum complexes with general formula [MoO₂(H₂L)]^{15–17} are used for their excellent properties as a stimulator in the enzymatic reactions.^{18,19} According to two studies (Rayati et al and Jain et al.),^{20,21} molybdenum complexes with O and N donor ligands are seen as very strong and potential catalysts for both homogeneous and heterogeneous reactions. They are also used in some industrial processes such as epoxidation of olefins and amoxidation of propene.²²

In fact, laboratory techniques, such as spectroscopic analysis, are used to understand the properties of metal complexes but these techniques are expensive, time-consuming, and in some cases not convincing to explain some molecular phenomena. Resort to theoretical chemistry, Density Functional Theory (DFT) and its time dependent extension, Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) are very solicited due to their ability to give accurate results of the electronic structures and molecular properties.²³

In a recent research, two types of mononuclear metallic complexes [MoO₂(L)(H₂O)] and [MoO₂(L)(MeOH)] containing L tridentate (ONO) Schiff base ligand, where L (H₂L) = 2,4-dihydroxybenzaldehyde and benzoylhydrazine, were synthesized. They were characterized using various spectroscopic and structural techniques including UV-Vis, FTIR and XRD and an octahedral structural arrangement was observed. The electrochemical properties of the resulting metal complexes have been investigated by using cyclic voltammetry measurements.²⁴

Although all their important experimental results of these complexes were reported, no theoretical background has been proposed yet to provide supplementary insights for the experimental data.

The current contribution represents a theoretical study of structural, electronic and spectroscopic properties of these two complexes by using quantum calculations based on DFT and TDDFT approaches.

2. Computational Details

The ground state geometry of molybdenum complexes was fully optimized using density functional theory (DFT) calculations^{25–28} based on CAM-B3LYP exchange-correlation functional²⁹ with the double- ζ quality basis set LANL2DZ^{30,31} associated to a pseudopotential on Mo atom. The 6-311G* basis set^{32, 33} was used for N, C, O, and H atoms. The electronic absorption spectra were simulated by using time-dependent density functional theory

(TD-DFT)³⁴ in gas and aqueous phase combined with polarized continuum model (PCM)³⁵. The CAM-B3LYP exchange-correlation functional is known, because of its long-range corrections, to be well adapted to the calculations of charge-transfer spectra in complexes. All DFT/TDDFT calculations were performed using GAUSSIAN 09 Rev: D.01 program package.³⁶

3. Results and Discussion

3.1. Optimized Geometry

X rays diffraction (XRD) data of the molybdenum complexes revealed that the studied systems have a distorted octahedral geometry with ONO deprotonated ligand via two phenolic oxygen and iminic nitrogen atoms. The

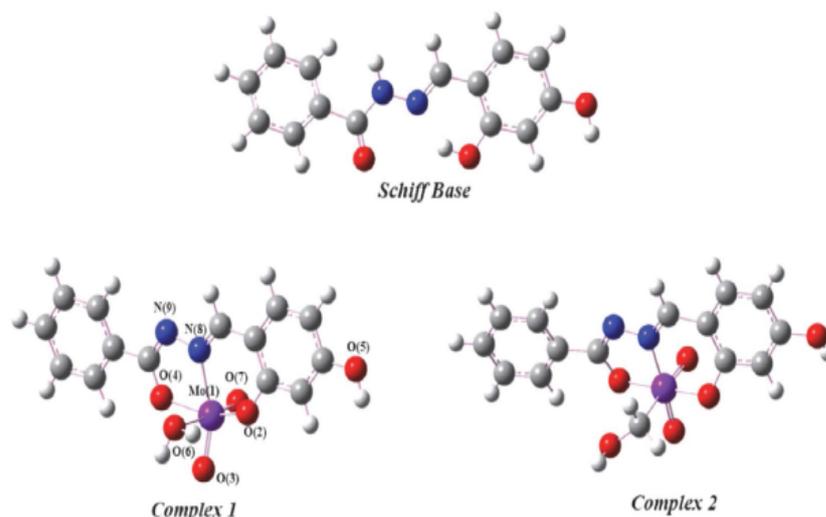


Figure 1. Optimized molecular structures of Schiff base and the two Mo complexes at CAM-B3LYP/LANL2DZ/6-311G* level

Table 1. Selected experimental and theoretical geometric parameters at CAM-B3LYP/LANL2DZ/6-311G* level of complex 1.

Bond length (Å ^a)			Angle (°)		
	Theo	Exp ²⁴		Theo	Exp ²⁴
Mo(1)-O(3)	1.711(0)	1.7162	O(2)-Mo(1)-O(4)	145.21(5)	150.058
Mo(1)-O(7)	1.694(3)	1.6842	O(3)-Mo(1)-N(8)	152.77(2)	155.208
Mo(1)-O(6)	2.488(2)	2.3782	O(6)-Mo(1)-O(7)	173.88(5)	173.589
Mo(1)-O(4)	2.001(6)	2.0082	O(3)-Mo(1)-O(7)	107.46(6)	105.539
Mo(1)-O(2)	1.976(3)	1.9202	O(4)-Mo(1)-N(8)	70.80(6)	71.307
Mo(1)-N(8)	2.250(6)	2.2402	O(3)-Mo(1)-O(4)	96.48(1)	96.848
N(8)-N(9)	1.379(6)	1.4033	O(2)-Mo(1)-O(3)	101.35(5)	103.768
N(9)-C(11)	1.289(2)	1.3093	O(2)-Mo(1)-N(8)	79.98(3)	83.278
N(8)-C(16)	1.285(4)	1.2823	O(4)-Mo(1)-O(6)	78.86(2)	97.608
O(4)-C(11)	1.319(2)	1.3213	O(4)-Mo(1)-O(7)	101.79(8)	96.691
O(2)-C(12)	1.330(6)	1.3503	O(7)-Mo(1)-N(8)	98.82(9)	97.608
C(12)-C(15)	1.409(9)	1.4113	O(2)-Mo(1)-O(7)	100.95(6)	98.431
C(15)-C(16)	1.434(6)	1.4223	O(3)-Mo(1)-O(6)	78.41(0)	79.957
C(10)-C(11)	1.473(2)	1.4583	O(6)-Mo(1)-N(8)	75.57(2)	76.497

optimized ground state geometries of complex 1, complex 2 and Schiff base ligand at CAM-B3LYP level of theory are shown in Figure 1. The main optimized geometry parameters associated to the complex 1 are collected in Table 1 (complex 2 calculated structural parameters are given in supporting information file). It can be seen that the optimized structure parameters are generally in good agreement with the available experimental data.²⁴ Slight differences between the calculated bond lengths and angles values and those given by the refinement of X-ray results are observed, these differences are within 0.02 Å for bonds and 2.1° for angles, respectively. This discrepancy may be partially assigned to the neglect of lattice interactions during DFT calculations. The largest difference occurs for O(4)-Mo(1)-O(6) angle which differs by 18° with the experimental value, a discrepancy probably due to the effect of neighboring molecules.

3. 2. Frontier Molecular Orbitals Analysis

Frontier molecular orbitals (FMO) have an important role for giving an insight into the chemical reactivities and some of the physical properties. The spectral properties of transition metal complexes are strongly related to the energy of these orbitals. According to Fukui's theory,^{37,38} the reactivity of the complexes can be estimated using the energy gap (ΔE_{H-L}), the highest occupied molecular orbital (HOMO) could act as an electron donor while lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) could be an electron acceptor, knowing that when the corresponding energy gap decreases, the reactivity of the complex increases and vice versa. The DFT molecular orbital diagram corresponding to the studied complexes are

shown in Figure 2. It can be seen from this Figure that the energy gap of complex 1 (5.89 eV) is considerably higher than the energy gap of complex 2 (2.83 eV), which indicates that the complex 2 is more reactive compared to the complex 1.

The contribution rate values of Mo central atom and the ligands are given in Table 2. The HOMO eigenvalue decreases from -7.43 eV in complex 1 to -11.22 eV in complex 2. The HOMO orbitals are mainly localized on ligands. The value of the contribution for non-metal atoms in HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 are between 98% and 100% in complex 1 and between 89% and 100% in complex 2. These results predict that the electronic transitions are predominantly occurred via a ligand-metal charge transfer (LMCT).

Furthermore, the difference between LUMO and LUMO+1 is of 0.26 eV in complex 1, suggesting that LUMO+1 can also easily contribute to electronic transition between HOMO and LUMO+1 whereas in the complex 2, the energy difference between LUMO and LUMO+1 is about of 3.04 eV, which confirms that LUMO+1 can't participate in the electronic transfer.

3. 3. Absorption Properties

The electronic transitions in metal complexes involve electron transfer between metal atom and ligands. If the transfer occurs from ligand to the metal, the transition is called a ligand-to-metal charge-transfer (LMCT). If the electronic charge shifts from the ligand to another ligand, the transition is named ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT). Intra ligand charge transfer (ILCT) arises from the transfer of electrons in the same ligand.

Table 2. Energy and composition of some selected MOs of Mo complexes.

	MO	Energy (eV)	% of composition		
			Mo	Oxo	Schiff base
Complex 1	LUMO+3	-0.51	43	14	43
	LUMO+2	-0.78	48	21	31
	LUMO+1	-1.21	66	18	16
	LUMO	-1.56	35	44	21
	HOMO	-7.43	0	0	100
	HOMO-1	-8.44	0	2	98
	HOMO-2	-8.58	0	0	100
	HOMO-3	-8.72	0	1	99
	HOMO-4	-9.26	0	19	81
Complex 2	LUMO+3	-4.38	36	17	47
	LUMO+2	-4.79	66	21	13
	LUMO+1	-5.33	24	16	60
	LUMO	-8.38	2	11	87
	HOMO	-11.22	2	9	89
	HOMO-1	-11.68	0	0	100
	HOMO-2	-12.00	1	6	93
	HOMO-3	-12.31	0	3	96
	HOMO-4	-12.84	1	38	61

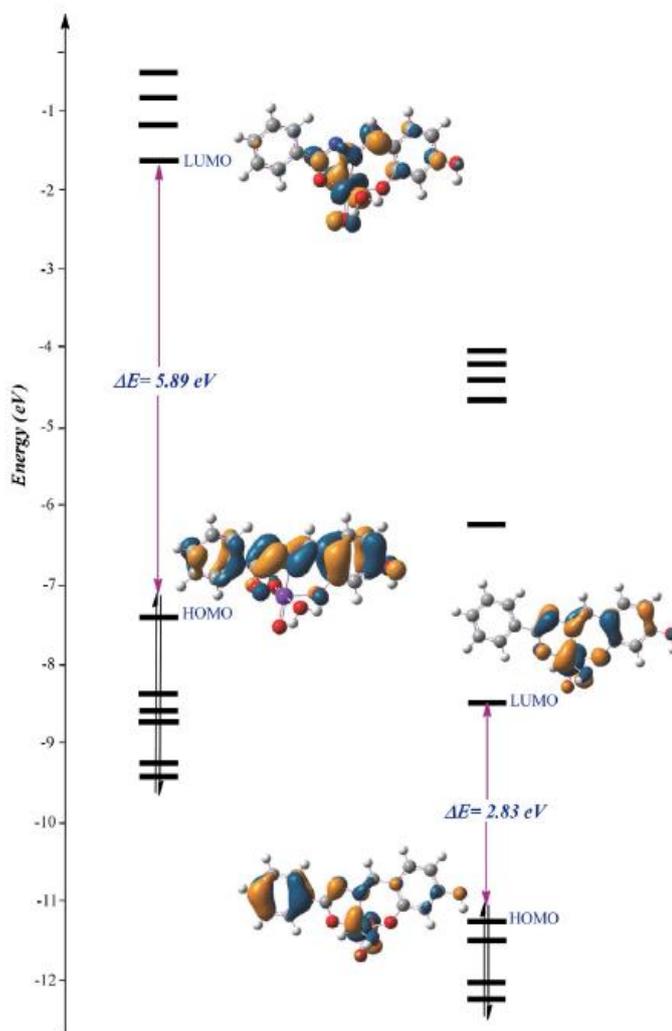


Figure 2. Frontier molecular orbital (FMO) diagram of complex 1 (left) and complex 2 (right)

Table 3. The experimental and theoretical electronic absorption wavelengths and important contributions for Mo complexes.

	$\lambda_{\text{Exp}}^{24}(\text{nm})$	$I_{\text{Theo}}(\text{nm})$	Energy(eV)	f	Important contributions	Nature
Complex 1	418	402.34	3.08	0.23	H→L (89.78%)	LMCT/LLCT/ILCT
	329	323.36	3.83	0.14	H→L+1 (85.34%)	LMCT/LLCT/ILCT
	304	301.30	4.11	0.64	H-1→L (40.98%) H→L+2 (40.41%)	LMCT/LLCT/ILCT LMCT/LLCT/ILCT
		251.58	4.92	0.17	H-2→L (27.49%) H-1→L+2 (21.86%)	LMCT/LLCT/ILCT LMCT/LLCT/ILCT
Complex 2	408	397.68	3.11	0.16	H→L (89.21%)	ILCT
	324	321.59	3.85	0.08	H→L+2(82.06%)	LMCT
		310.87	3.98	0.01	H-6→L (39.14%) H-4→L (17%) H-6→L+1(10.13%)	LMCT/LLCT/ILCT LMCT/LLCT/ILCT LMCT/LLCT/ILCT

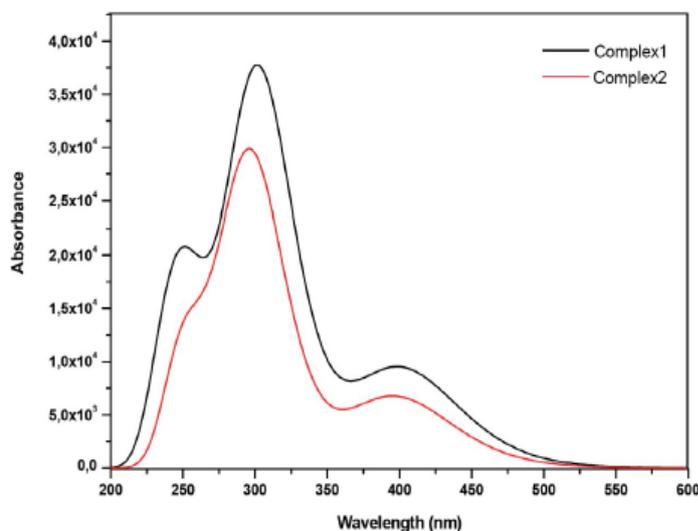


Figure 3. The theoretical UV-Vis spectra for two Mo complexes.

Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations combined with CAM-B3LYP method have been performed in liquid phase to investigate the absorption properties of the two Mo complexes. The calculated absorption parameters with experimental data are listed in Table 3. The UV spectrum of complex 1 monitored in Figure 3 shows four bands located at 402.34, 323.36, 311.12 and 301.30 nm. The important contributions of orbitals in different transitions reported in table 3 attribute these bands respectively to HOMO→LUMO, HOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMO, and HOMO→LUMO+2 due to $\pi(\text{H}_2\text{L})\rightarrow d(\text{Mo})$ charge transfer (LMCT) mixed with both $\pi\rightarrow\pi^*$ and $n\rightarrow\pi^*$ transitions (ILCT/LLCT). Regarding the UV spectrum of complex 2 (Figure

3), two principal bands were observed at 397.68 and 321.59 nm attributed to $\pi(\text{H}_2\text{L})\rightarrow d(\text{Mo})$ charge transfer (LMCT). The decrease detected in the absorption intensity gives a hypochromic effect. It's due to the substitution of the ligand.

3. 4. Solvent Effect on Absorption Properties

TD-DFT calculations have been performed in order to predict the effect of different solvents on absorption properties in the UV range of complex 1. Figure 4 illustrates maximum absorption bands (λ_{max}) in the obtained spectra of the studied compound in vacuum and in differ-

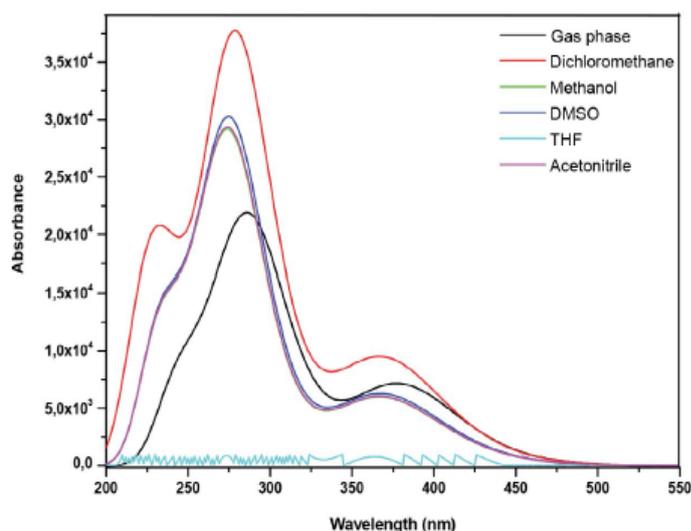


Figure 4. The theoretical UV-Vis spectra for complex 1 in different solvents

ent solvents: dichloromethane (CH_2Cl_2), methanol (CH_2OH), dimethyl sulfoxide DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), tetrahydrofuran THF ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$) and acetonitrile (CH_3CN). It can be seen that the complex 1 exhibits two bands of maximum absorption between 400 and 225 nm for all solutions and the spectra look the same. The decrease in absorption intensity indicates that the used solvents have simultaneously a hypochromic effect on the absorption properties of the examined compound. Compared to those of complex 1 in vacuum the absorption shift to a longer wavelength (red shift) indicates that a bathochromic shift is observed. Similar trends are observed in DMSO, methanol and acetonitrile solvents but with lower band intensities compared to dichloromethane. In the case of THF, no band appeared, indicating that the tested complex dissolved in THF does not exhibit typical absorption bands in the UV range.

3. 5. Infrared Spectra

Fourier transformed infrared spectroscopy analysis is mainly used to identify the functional groups in the molecules. In the case of our study, vibrational frequency calculations^{39,40} were performed at the same theoretical level to compare between the calculated IR spectrum of the complex 1 and the experimental one. The absence of imaginary frequencies in the calculated vibrational modes indicates that the obtained optimized geometry corresponds to a minimum on the potential energy surface. The theoretical infrared spectra of the complex 1 and its ligand are shown in Figure 5 and 6 respectively. The experimental and theoretical vibrational wavenumbers and intensities for the complex 1 and the ligand are reported in Table 4. The com-

parison of the results displayed reveals that the experimental and the theoretical values of the vibrational wavenumbers are approximately close.

Regarding the IR signals of the ligand, two intense bands are observed at 1672.30 and 1765.66 cm^{-1} corresponding to $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching of the imine group,⁴¹ respectively. Thin bands were observed in the range of $3160\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$, assigned to the presence of hydrogen bonded $\nu(\text{NH})$ and $\nu(\text{OH})$.^{42,43} The existence of the above bands confirms that the ligand of the studied compound is a Schiff base with a hydroxyl substituent.

As represented in Figure 5 and reported in Table 4, the dioxidomolybdenum (VI) complex with a *cis* MoO_2 part has two strong bands at 987.75 and 1023.18 cm^{-1} , assigned to a symmetrical and asymmetrical $\nu(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ vibrations respectively.^{44, 45}

The absence of NH vibration in IR spectra of the complex indicates that a nitrogen atom N coordinates Mo center by the free lone electron pair.

Table 4. The experimental and theoretical vibrational wavenumbers and intensities for the ligand and its Mo (VI) complex.

Assignments	FTIR freq (cm^{-1})	
	Exp ²⁴	Cal
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3512	3794.93
$\nu(\text{OH})$	3300	3834.65
$\nu(\text{CN})$	1614	1633.91
$\nu(\text{N}_2)$	1132	1097.66
$\nu(\text{CO})$	1240	1248.9
$\nu(\text{MO})$	565	594.12
$\nu(\text{MN})$	441	382.05
$\nu(\text{MO}_2)$	946	1023.18

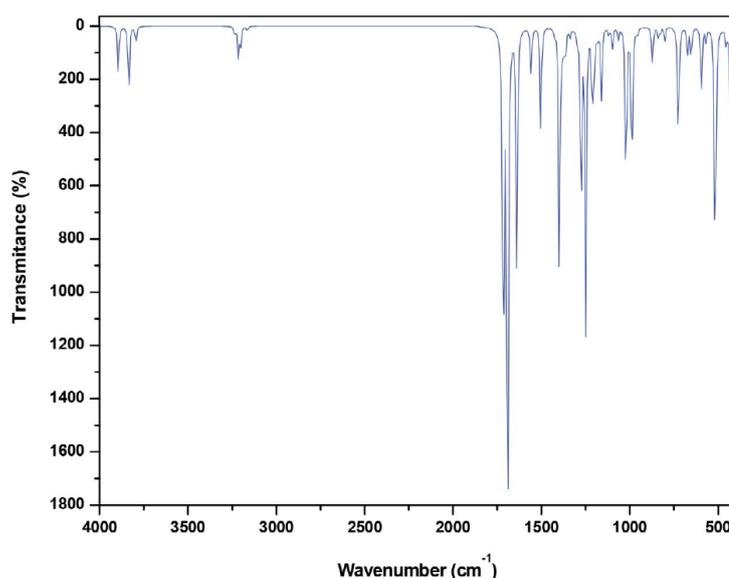


Figure 5. Theoretical IR spectra for complex 1

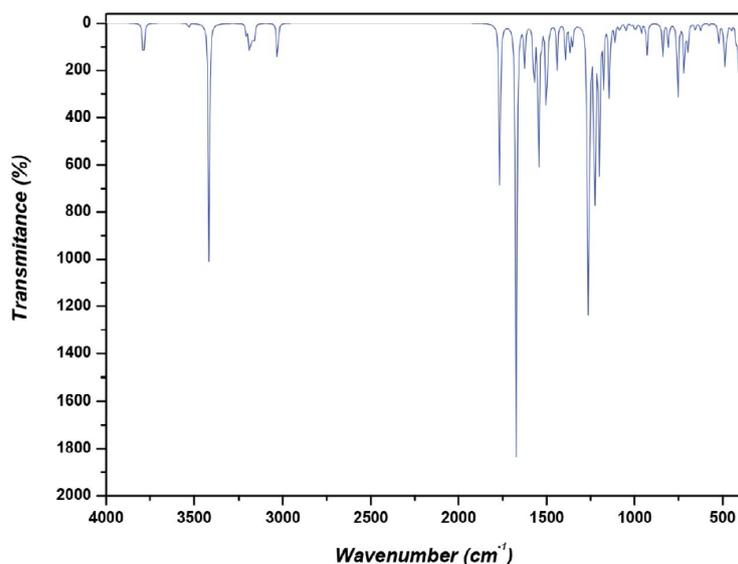


Figure 6. Theoretical IR spectra for ligand

4. Conclusion

In this paper, we investigated the structural parameters, electronic structures and spectroscopic properties of two cis-dioxomolybdenum (VI) complexes using DFT and TDDFT calculations. The optimized geometries in the ground state show that the structural parameters are in agreement with the experimental values. The predominant transitions are governed by a ligand-metal charge transfer (LMCT) due to the electronic configuration of the metal atom Mo (VI) in the complex, which is equal to zero (d^0), therefore, the d-d excited state is unavailable usually referred as metal-centered (MC) transition. UV-Vis spectra of complex 1 calculated in gas and in liquid phase solvents show a decrease in absorption intensity indicating that the used solvents have simultaneously hypochromic effect on the absorption properties. The complex dissolved in THF does not exhibit typical absorption bands in UV range. According to IR spectra, the observed bands confirm that the ligand of the studied compound is a Schiff base with a hydroxyl substituent. The disappearance of NH vibration indicates that the nitrogen atom N coordinates Mo center by the free lone electron.

5. Acknowledgments

The authors wish to thank Professor Henry Chermette (Institute of Analytical Sciences, UMR 5280, Lyon, FRANCE) for technical support, for its fruitful discussion and for the careful proofreading of the article.

Conflict of interest: The authors declare that they have no conflict of interest.

Supporting Information Available

Selected theoretical geometric parameters of complex 2 are reported in Table S1 and the Frontier molecular orbitals (FMO) of Mo complexes are given in Figure S1.

6. References

1. C. J. Windorff, G. P. Chen, J. N. Cross, W. J. Evans, F. Furche, A. J. Gaunt, M. T. Janicke, S. A. Kozimor and B. L. Scott, *Journal of the American Chemical Society*. **2017**, *139*, 3970–3973. DOI:10.1021/jacs.7b00706
2. S. Sangeeta, K. Ahmad, N. Noorussabah, S. Bharti, M. K. Mishra, S. R. Sharma and M. Choudhary, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, *1156*, 1–11. DOI:10.1016/j.molstruc.2017.11.062
3. O. V. Nesterova, D. S. Nesterov, A. Krogul-Sobczak, M. F. C. Guedes da Silva and A. J. L. Pombeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2017**, *426*, 506–515. DOI:10.1016/j.molcata.2016.09.005
4. K. S. Kumar, S. Ganguly, R. Veerasamy and E. De Clercq, *European journal of medicinal chemistry*. **2010**, *45*, 5474–5479. DOI:10.1016/j.ejmech.2010.07.058
5. I. Sheikhshoae, S. Y. Ebrahimipour, M. Sheikhshoae, H. A. Rudbari, M. Khaleghi and G. Bruno, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**, *124*, 548–555. DOI:10.1016/j.saa.2014.01.043
6. H. M. Mehdi, Z. Niklas, G. Golar, B. Mojtaba, S. J. A. and M.-Z. N. C., *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2018**, *2018*, 2549–2556.
7. S. Y. Ebrahimipour, M. Khosravan, J. White and S. Fekri, *Applied Organometallic Chemistry*. **2018**, *32*, 1–11. DOI:10.1002/aoc.4233

8. S. P. Sovilj, D. Mitić, B. J. Drakulić and M. Milenković, *Journal of the Serbian Chemical Society*. **2012**, 77, 53–66.
DOI:10.2298/JSC110328160S
9. S. Pasayat, S. P. Dash, P. K. Majhi, Y. P. Patil, M. Nethaji, H. R. Dash, S. Das and R. Dinda, *Polyhedron*. **2012**, 38, 198–204.
DOI:10.1016/j.poly.2012.03.007
10. G. L. Parrilha, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, I. C. Mendes, L. M. Lima, E. J. Barreiro, O. E. Piro, E. E. Castellano and H. Beraldo, *Polyhedron*. **2011**, 30, 1891–1898.
DOI:10.1016/j.poly.2011.04.024
11. W.-J. Shin, J.-Y. Lee, J. C. Kim, T.-H. Yoon, T.-S. Kim and O.-K. Song, *Organic Electronics*. **2008**, 9, 333–338.
DOI:10.1016/j.orgel.2007.12.001
12. L. H. Abdel-Rahman, N. M. Ismail, M. Ismael, A. M. Abu-Dief and E. A.-H. Ahmed, *Journal of Molecular Structure*. **2017**, 1134, 851–862. DOI:10.1016/j.molstruc.2017.01.036
13. R. N. Egekenze, Y. Gultneh and R. Butcher, *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 478, 232–342.
DOI:10.1016/j.ica.2018.01.027
14. D. Majumdar, J. K. Biswas, M. Mondal, M. S. Babu, R. K. Meitre, S. Das, K. Bankura and D. Mishra, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, 1155, 745–757.
DOI:10.1016/j.molstruc.2017.11.052
15. Ö. Şahin, Ü. Ö. Özdemir, N. Seferoğlu, Z. K. Genc, K. Kaya, B. Aydinler, S. Tekin and Z. Seferoğlu, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **2018**, 178, 428–439.
DOI:10.1016/j.jphotobiol.2017.11.030
16. M. Chakraborty, S. Roychowdhury, N. R. Pramanik, T. K. Raychaudhuri, T. K. Mondal, S. Kundu, M. G. Drew, S. Ghosh and S. S. Mandal, *Polyhedron*. **2013**, 50, 602–611.
DOI:10.1016/j.poly.2012.12.006
17. J. M. Mir, S. Roy, P. K. Vishwakarma and R. C. Maurya, *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*. **2018**, 6, 1–19.
18. A. Magalon, J. G. Fedor, A. Walburger and J. H. Weiner, *Coordination chemistry reviews*. **2011**, 255, 1159–1178.
DOI:10.1016/j.ccr.2010.12.031
19. C. J. Doonan, H. L. Wilson, K. Rajagopalan, R. M. Garrett, B. Bennett, R. C. Prince and G. N. George, *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, 129, 9421–9428.
DOI:10.1021/ja071402a
20. S. Rayati, N. Rafiee and A. Wojtczak, *Inorganica Chimica Acta*. **2012**, 386, 27–35. DOI:10.1016/j.ica.2012.02.005
21. K. R. Jain, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Coordination Chemistry Reviews*. **2008**, 252, 556–568.
DOI:10.1016/j.ccr.2007.10.018
22. A. Rezaeifard, M. Jafarpour, H. Raissi, M. Alipour and H. Stoeckli-Evans, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **2012**, 638, 1023–1030.
DOI:10.1002/zaac.201200079
23. R. G. Parr: *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer, **1980**, pp. 5–15.
24. S. A. Aboafia, S. A. Elsayed, A. K. El-Sayed and A. M. El-Hendawy, *Journal of Molecular Structure*. **2018**, 1158, 39–50.
DOI:10.1016/j.molstruc.2018.01.008
25. P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
DOI:10.1103/PhysRev.136.B864
26. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical review B*. **1988**, 37, 785. DOI:10.1103/PhysRevB.37.785
27. X.-W. Fan, X.-H. Ju and H.-M. Xiao, *Journal of hazardous materials*. **2008**, 156, 342–347.
DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.12.024
28. T. Wei, W. Zhu, J. Zhang and H. Xiao, *Journal of hazardous materials*. **2010**, 179, 581–590.
29. T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chemical Physics Letters*. **2004**, 393, 51–57. DOI:10.1016/j.cplett.2004.06.011
30. P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of chemical physics*. **1985**, 82, 270–283. DOI:10.1063/1.448799
31. P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics*. **1985**, 82, 299–310. DOI:10.1063/1.448975
32. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *The Journal of chemical physics*. **1988**, 89, 2193–2218. DOI:10.1063/1.455064
33. W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics*. **1972**, 56, 2257–2261.
DOI:10.1063/1.1677527
34. T. Helgaker and P. Jorgensen, *The Journal of chemical physics*. **1991**, 95, 2595–2601. DOI:10.1063/1.460912
35. E. Cancas, B. Mennucci and J. Tomasi, *The Journal of chemical physics*. **1997**, 107, 3032–3041. DOI:10.1063/1.474659
36. R. A. Gaussian09, Inc., Wallingford CT **2009**.
37. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *The Journal of Chemical Physics*. **1952**, 20, 722–725. DOI:10.1063/1.1700523
38. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata and H. Shingu, *The Journal of Chemical Physics*. **1954**, 22, 1433–1442.
DOI:10.1063/1.1740412
39. F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z. R. Kann, T. D. Kühne, R. Torre, M. Bonn and Y. Nagata, *Chemical reviews*. **2016**, 116, 7590–7607.
DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00640
40. D. Ojha, K. Karhan and T. D. Kühne, *Scientific reports*. **2018**, 8, 16888. DOI:10.1038/s41598-018-35357-9
41. M. Ocak, T. Ak, A. Aktaş, N. Özbek, O. C. Çağılıcı, A. Gümrükçüoğlu, H. Kantekin, Ü. Ocak and H. Alp, *Journal of fluorescence*. **2017**, 27, 59–68. DOI:10.1007/s10895-016-1934-9
42. Y. Tan, N. Zhao, J. Liu, P. Li, C. N. Stedwell, L. Yu and N. C. Polfer, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. **2017**, 28, 539–550. DOI:10.1007/s13361-016-1575-x
43. S. T. El-Sayed, A. M. Ali, E. El-Sayed, W. G. Shousha and N. I. Omar, *J. Appl. Pharm. Sci*. **2017**, 7, 6–12.
44. R. Takjoo, A. Hashemzadeh, H. A. Rudbari and F. Nicolo, *Journal of Coordination chemistry*. **2013**, 66, 345–357.
DOI:10.1080/00958972.2012.748191
45. N. Maheswari and G. Muralidharan, *Applied Surface Science*. **2017**, 416, 461–469. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.04.094

2. Etude des systèmes à base de tungstène [WO₂(R-Ph-Salen)]

Kwan-Ting Yeung et ses collègues ont synthétisé une nouvelle série de complexes de tungstène (VI) avec des ligands base de Schiff (Figure 37) de type N₂O₄. On notera dans le texte [WO₂(Cl-Ph-Salen)] par complexe 1a et [WO₂(Br-Ph-Salen)] par complexe 2a. Ces complexes présentent des propriétés photophysiques et photocatalytiques très intéressantes avec une phosphorescence intense [13]. Afin de fournir des informations supplémentaires aux données expérimentales rapportées dans la littérature, nous nous sommes proposé d'étudier la structure électronique et les propriétés spectroscopiques de ces complexes dans cette partie.

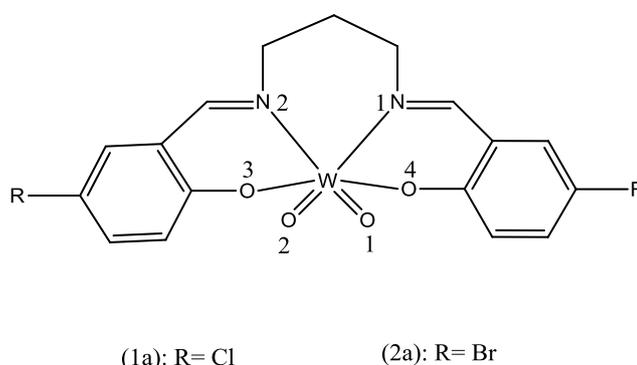


Figure 37. Structure des complexes du tungstène

2.1. Etude du complexe 1a

L'analyse des propriétés électroniques et spectroscopiques du ce composé [WO₂(Cl-C₃H₆-Salen)] (1a) a été entreprise à l'aide de calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

La géométrie correspondante a été optimisée sans aucune contrainte de symétrie, en phase gazeuse avec plusieurs jeux de fonctionnelles/ bases. Le composé 1a est représenté sur la Figure 38.

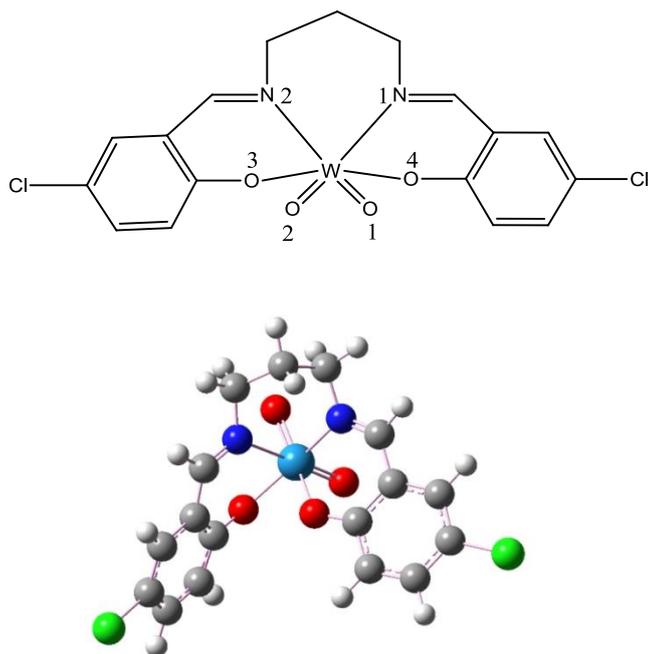


Figure 38. Arrangement structural du composé 1a avec numérotation des atomes

2.1.1. Effet de base sur les calculs d'optimisation

La géométrie de l'état fondamental du complexe (1a) a été optimisée aux niveaux de théorie B3LYP avec les deux bases : LANL2DZ et LANL2DZ/6-311G*.

Les résultats obtenus après optimisation sont comparés aux résultats expérimentaux comme représentés dans le Tableau 6. La géométrie expérimentale et les géométries optimisées aux niveaux B3LYP/LANL2DZ et B3LYP/LANL2DZ/6-311G* sont représentées sur les Figures : 39, 40 et 41, respectivement.

Tableau 6: Paramètres structuraux du complexe 1a

	B3LYP		
	LANL2DZ	LANL2DZ/6-311G*	Exp [13]
<u>Distances (Å)</u>			
W(1)-O(1)	1,745	1,725	1,720
W(1)-O(2)	1,745	1,725	1,724
W(1)-O(3)	2,004	1,960	1,952
W(1)-O(4)	2,004	1,960	1,958
W(1)-N(1)	2,330	2,001	1,958
W(1)-N(2)	2,330	2,001	2,013
<u>Angles (°)</u>			
O(1)-W(1)-O(2)	107,94	103,86	104,01
O(3)-W(1)-O(4)	164,21	82,21	84,73
N(1)-W(1)-N(2)	73,57	79,16	79,08
O(1)-W(1)-N(1)	89,95	78,51	78,26

D'après ces résultats, on remarque que les valeurs théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales pour la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311G*. Les écarts entre les paramètres calculés et les valeurs expérimentales ne dépassant pas les 0,07% pour les longueurs de liaisons et 0,01% pour les angles. À titre d'exemple, les distances calculées O(2)-W(1) et O(4)-W(1) sont de 1,725 et 1,958 Å respectivement contre des valeurs expérimentales de 1,724 et 1,960 Å. Il en est de même pour l'angle calculé O(1)-W(1)-N(2) de 80,42° qui vaut expérimentalement 80,23°. Cependant, la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ ne reproduit pas les données expérimentales particulièrement au niveau des angles O(1)-W(1)-N(2) et O(3)-W(1)-O(4) avec de écart plus de 80° induisant ainsi la déformation de l'arrangement structurale reporté expérimentalement (voir Figure 41).

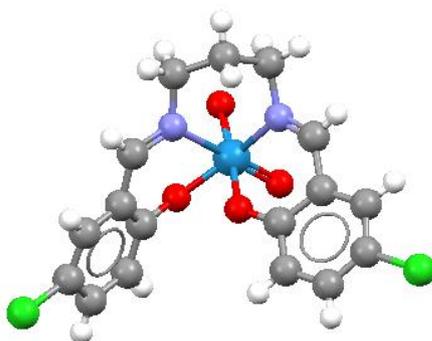


Figure 39. La géométrie expérimentale du complexe 1a

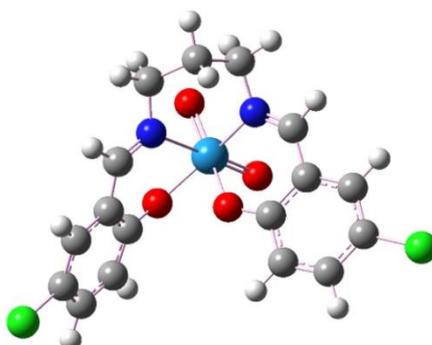


Figure 40. La géométrie optimisée du complexe 1a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*

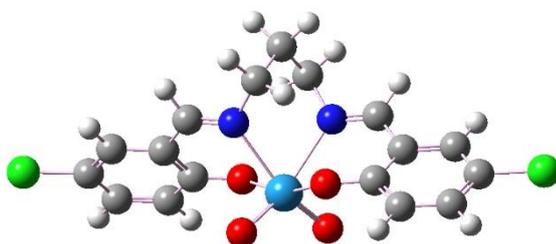


Figure 41. La géométrie optimisée du complexe 1a au niveau B3LYP/LANL2DZ

Donc, nous avons choisi de conserver la base d'Ahlrichs double- ζ 6-311G* pour décrire les atomes du ligand et le pseudo-potentiel LANL2DZ pour le métal pour l'ensemble de nos calculs qui vaut suivre par ces complexe.

2.1.2. Effet des fonctionnelles sur les calculs d'optimisation

Dans cette partie, nous avons recherché une fonctionnelle adaptée pour décrire le mieux les propriétés de complexes Cis-Dioxo de tungstène (VI) à ligands base de Schiff. En employant les bases et le pseudo-potentiel exposés ci-dessus 6-311G* et LANL2DZ respectivement. Nous

avons testé plusieurs fonctionnelles en optimisant la structure de l'état fondamental du complexe 1a après nous avons comparé les résultats obtenues par la diffraction Rx. Ces résultats sont rassemblés dans les Figures 42 et 43.

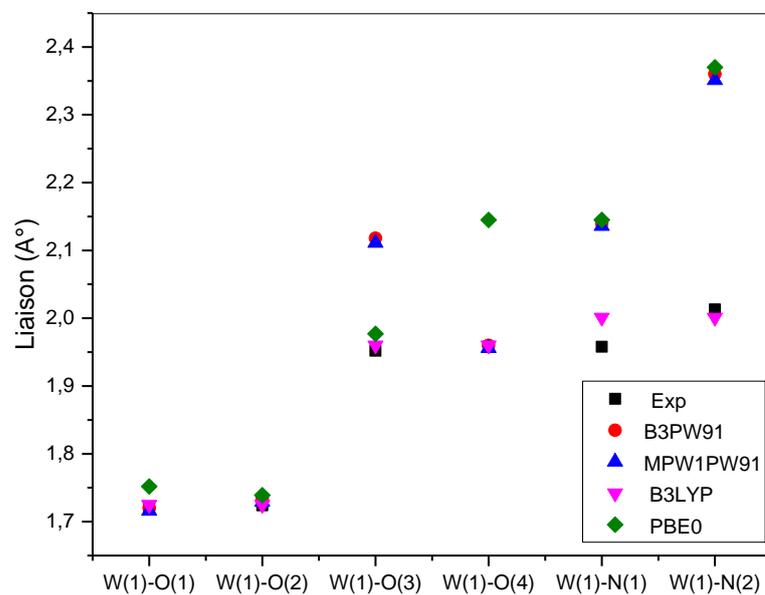


Figure 42. Longueurs de liaisons du complexe 1a pour les différentes fonctionnelles

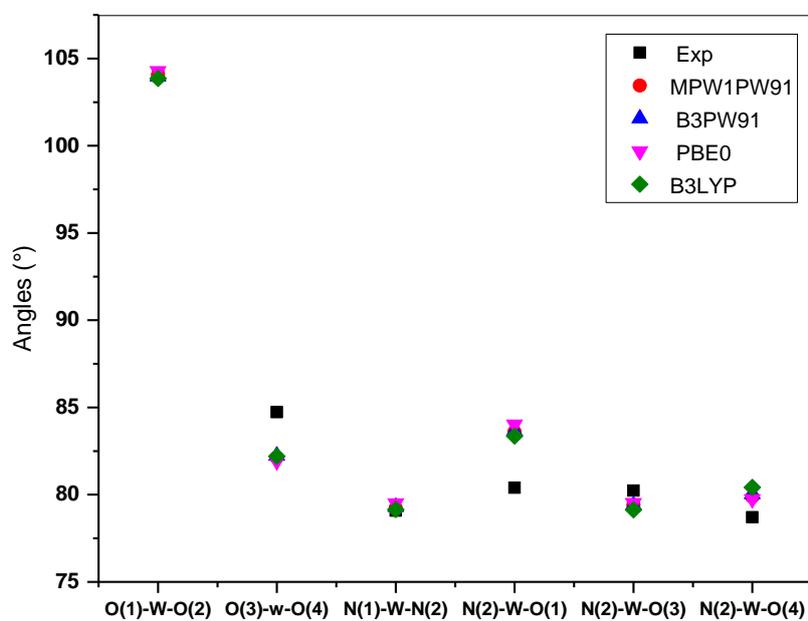


Figure 43. Valeurs des angles du complexe 1a pour les différentes fonctionnelles

La valeur la plus basse de l'énergie totale est calculée pour la combinaison fonctionnelle/base : B3LYP/LANL2DZ/6-311G* (voir Figure 44).

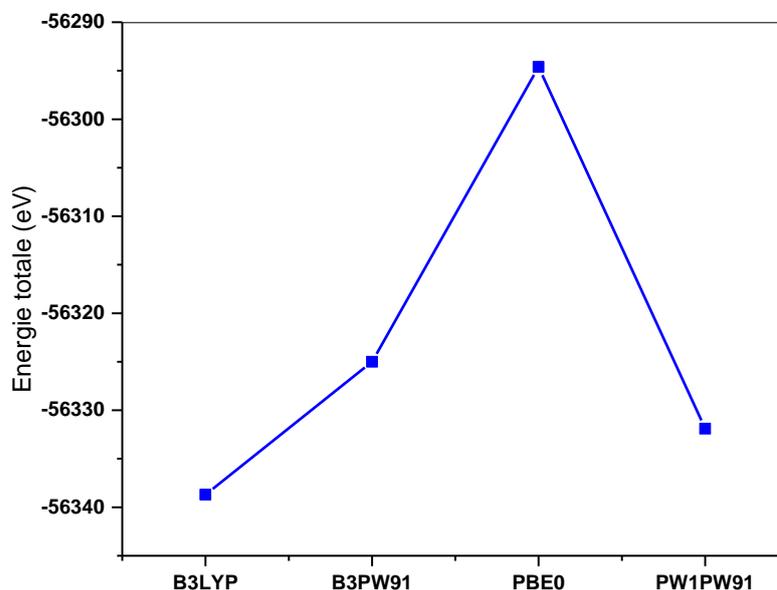


Figure 44. Variation de l'énergie du complexe 1a avec les différents fonctionnelles

Parmi les fonctionnelles testées en DFT dans les complexes étudiés, la fonctionnelle B3LYP est celle qui procure les résultats les plus satisfaisants et qui reproduisent au mieux les données expérimentales.

On note cependant que ces fonctionnelles ont tout de même tendance à surestimer légèrement quelques valeurs au niveau des distances et des angles.

2.1.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Les écarts énergétiques entre HOMO et LUMO obtenus pour chaque fonctionnelle sont illustré à la Figure 45. Les énergies et la composition des FMO calculés avec la fonctionnelle B3LY sont reportées dans le Tableau 7.

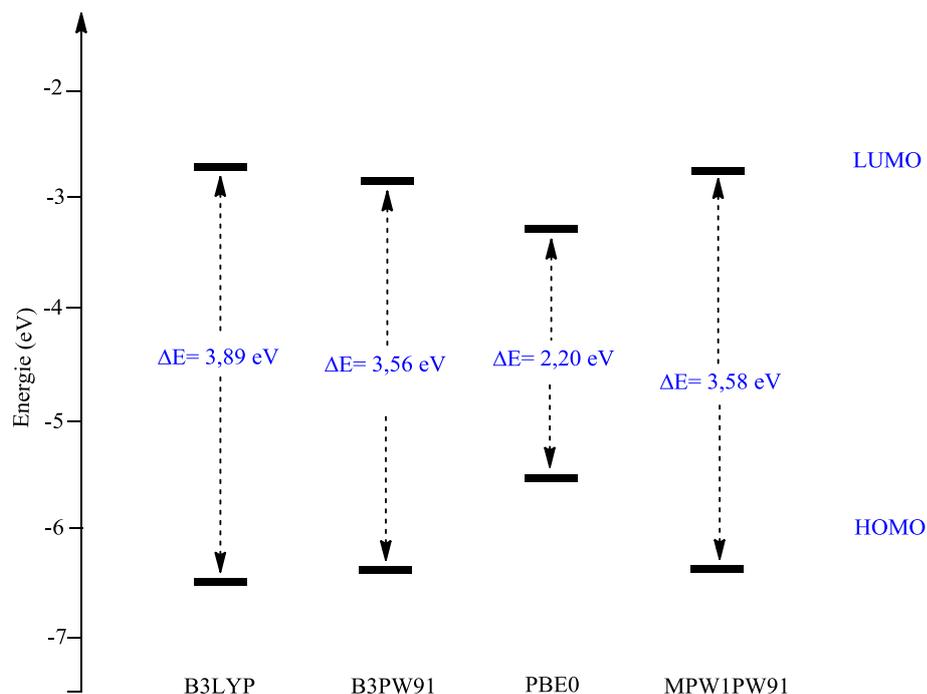


Figure 45. Diagramme énergétique du complexe 1a au niveau des différentes fonctionnelles

L'exploitation de nos résultats a montré que la valeur de l'écart HOMO-LUMO avec la fonctionnelle PBE0 correspond à la plus petite valeur du gap (2,20 eV). Les autres fonctionnelles conduisent à des énergies très proches avec des valeurs de gap significatives variant de 3,56 à 3,89 eV. Les fonctionnelles MPW1PW91, B3PW91 et PBE0 ayant la même fraction d'échange HF de 25% donne une énergie d'HOMO supérieure à celle obtenue avec la B3LYP qui a une fraction d'échange HF de 20%. La tendance de l'énergie HOMO est B3LYP (-6,80 eV) < B3WP91 (-6,34 eV) < MPW1PW91 (-6,21 eV) < PBE0 (-5,50 eV). Cependant, l'énergie de la LUMO calculée avec la B3LYP et MPW1PW91 sont très proches et inférieurs à celles calculées avec les fonctionnelles B3PW91 et PBE0.

Les écarts d'énergie calculés classés par ordre décroissant : ΔE (B3LYP) > ΔE (MPW1PW91) > ΔE (B3PW91) > ΔE (PBE0), avec une légère différence entre MPW1PW91 et B3PW91 de 0,02 eV (pour plus de détails sur les calculs voir l'annexe 2).

Tableau 7: Énergie et composition des orbitales frontières du complexe 1a

B3LYP						
OM	Energie (eV)	Composition %				
		W	OXO(1)	OXO(2)	L	
LUMO+3	-1,45	57	20	1	22	
LUMO+2	-1,69	52	1	19	28	
LUMO+1	-2,30	5	0	2	93	
LUMO	-2,74	11	1	1	87	
HOMO	-6,28	0	1	1	98	
HOMO-1	-6,50	0	1	5	94	
HOMO-2	-7,52	0	16	19	65	
HOMO-3	-7,60	0	1	2	97	
HOMO-4	-7,65	2	25	26	47	

D'après ces résultats et comme le montre Figure 46, les orbitales HOMO et HOMO-1 sont totalement localisées sur le ligand base de Schiff (98% pour HOMO et 94% pour HOMO-1). Par contre les orbitales moléculaires vacantes LUMO et LUMO+1 sont majoritairement centrée sur une partie du ligand base de Schiff de 87% pour la LUMO et 93% pour la LUMO+1 avec une légère contribution des orbitales d du métal de 11% et 5% pour les orbitales respectivement.

Après l'orbitale LUMO+1 on constate une augmentation de la contribution du métal. Cela prédit des excitations électroniques du type ligand-métal conduisant à un transfert de charge ligand-métal dans les spectres d'absorption du complexe étudié.

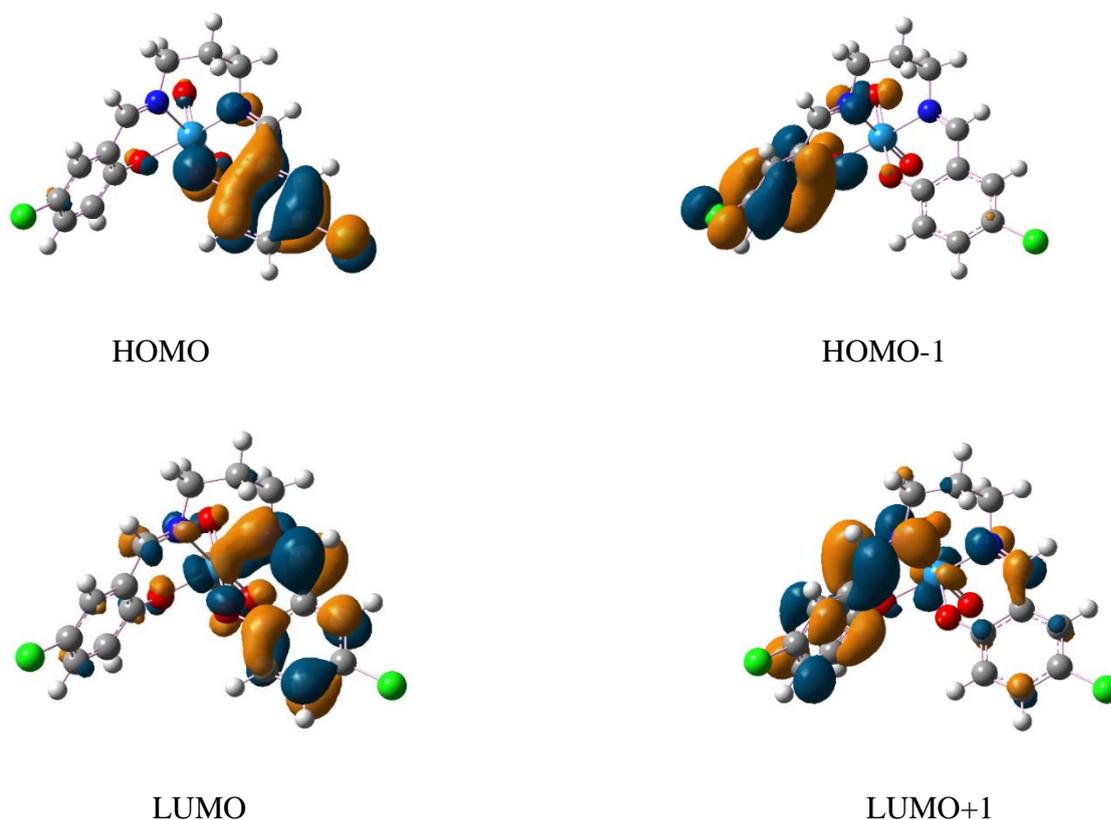


Figure 46. Orbitales frontières du composé 1a

2.1.4. Analyse des propriétés optiques

Afin de comprendre les propriétés spectroscopiques des complexes choisis, des calculs TD-DFT ont été effectués pour pouvoir déterminer les énergies d'excitation et les forces de l'oscillateur associées pour enfin déduire le spectre électronique.

Les différents spectres d'absorptions simulées pour le complexe 1a avec différents essais de fonctionnelles sont représentés sur la Figure 47. Un accord raisonnable est observé entre le spectre UV-Vis simulé théoriquement au niveau B3LYP et celui mesuré expérimentalement. Compte tenu de ces différences considérées comme peu importantes aux niveaux optique, le choix de la fonctionnelle s'est porté sur la fonctionnelle hybride B3LYP.

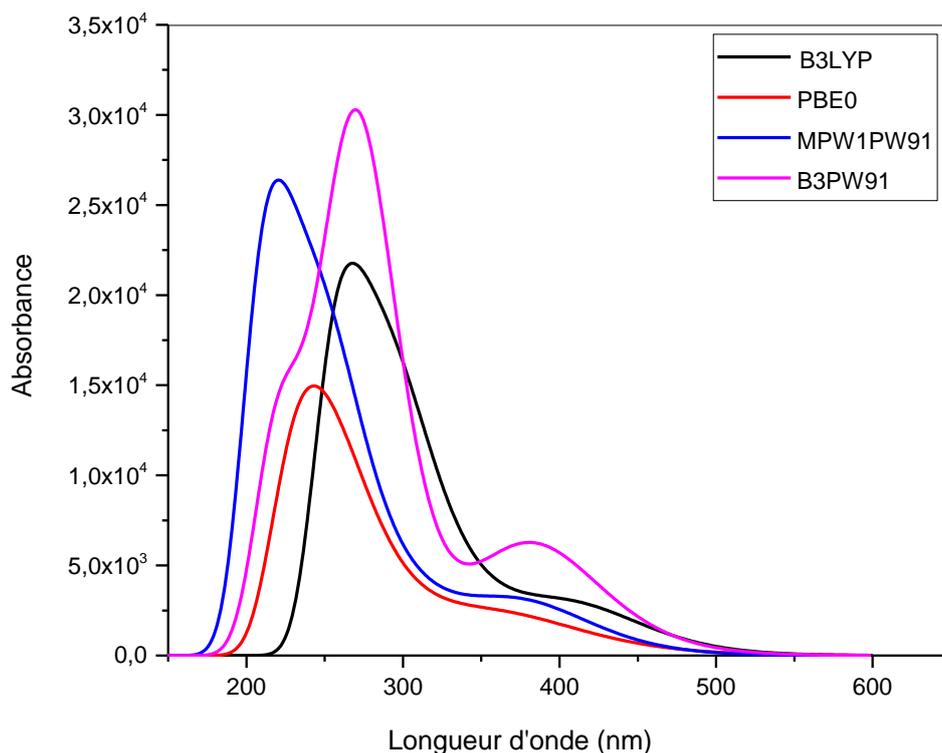


Figure 47. Spectre d'absorption théorique de complexe 1a avec les différents fonctionnelles

Le spectre du complexe 1a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G* présente quatre bandes d'absorption intenses. Le première état excité de basse énergie est calculé à 416 nm ($f=0,055$) qui est principalement associée à une transition de type HOMO→LUMO. L'orbitale HOMO est constituée principalement d'orbitales de ligand avec un caractère π prédominant. L'orbitale LUMO de caractère π^* du ligand L et une faible participation des orbitales d de tungstène (voir Figure 48). Les transitions sont assurées par un transfert de charge type intra-ligand (ILCT).

La deuxième bande obtenue à 299 nm avec une forces d'oscillateur de 0,030 est associée à deux transitions : HOMO-1→LUMO+3 (43,66%) et HOMO-3→ LUMO (30,28%). Dans la première la LUMO+3 a un caractère d (51%), π^* du L (37 %) et π^* du oxo (12%). Cette transition est attribuée à un transfert de charge des orbitales π du Ligand vers le métal et un transfert au niveau des ligands π^* , c'est un transfert de type (LMCT/ILCT/LLCT) représenté sur la Figure 50. Dans la deuxième transition HOMO-3→LUMO l'orbitale HOMO-3 est centrée sur la moitié du ligand L avec un caractère π prépondérant correspondant à un transfert mixte de charge LLCT/ILCT. A 275 nm se situe associée à deux transitions différentes. Il s'agit

d'HOMO-4 \rightarrow LUMO, et d'HOMO-1 \rightarrow LUMO+2, où le transfert est de type ILCT/LLCT et ILCT/LMCT/LLCT respectivement (voir l'annexe 2).

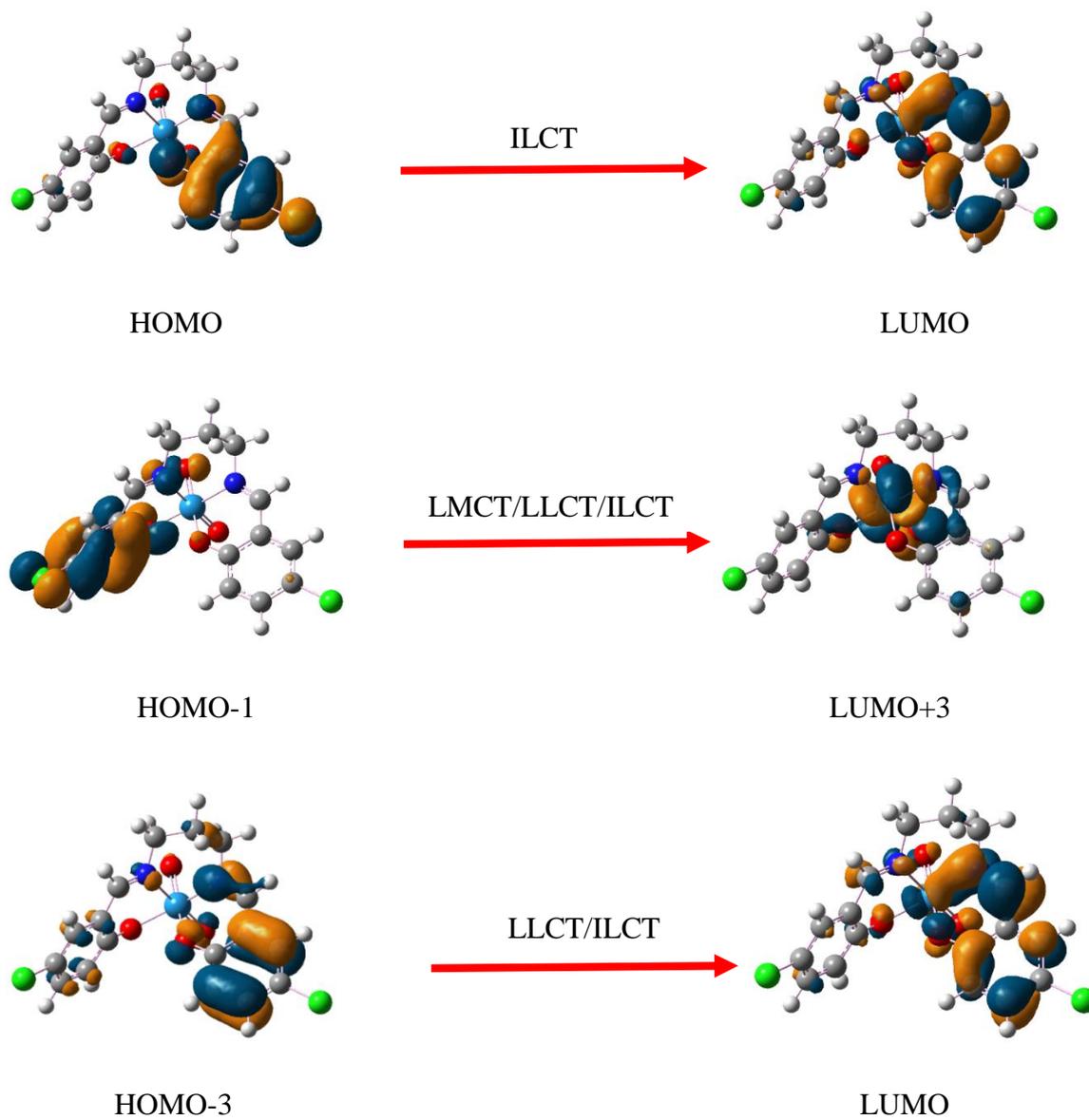


Figure 48. Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées pour le complexe 1a

Tableau 8: Principales transitions calculées pour le complexe 1a avec la B3LYP

λ_{exp} (nm)	λ_{theo} (nm)	E (eV)/f	Composition (%)	Nature de transition
414	416	2,97/0,055	H→L (96,50%)	ILCT
297	299	4,14/0,030	H-1→L+3 (43,66%) H-3→L (30,28%)	LMCT/LLCT/ILCT ILCT/LLCT
274	275	4,49/0,040	H-4→L (35,05%) H-1→L+2 (8,62%)	ILCT/LLCT ILCT/LMCT/LLCT
246	249	4,96/0,003	H-3→L+2 (41,69%) H-4→L+1 (16,76%) H-4→L+2 (15,13%)	LMCT/LLCT/ILCT LLCT/ILCT MLCT/ILCT/LLCT

On note une surprenante qualité des calculs obtenus par la fonctionnelle B3LYP. De ce fait, nous allons limiter à l'utilisation de la méthode DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311G* pour les prochains calculs sur ce type de complexes.

2.1.5. Analyse des propriétés de luminescence

Nous avons optimisé à partir de la structure de l'état fondamental, un état excité triplet calculé sans contrainte de spin (unrestricted). Le couple SOMO/SOMO-1 associé à cet état est représenté sur la Figure 49. La SOMO est principalement portée par la conjugaison π du ligand avec une contribution négligeable des orbitales d tandis que la SOMO-1 est majoritairement centrée sur une partie de ligand base de Schiff, sans aucune contribution métallique.

**Figure 49.** Orbitales SOMO et SOMO-1 de l'état triplet du complexe 1a

Nous avons rassemblé dans le Tableau 9 les principales caractéristiques géométriques de l'état triplet du complexe 1a.

Tableau 9: Paramètres géométriques calculés à l'état fondamental et à l'état triplet

	<u>Etat fondamental</u>	<u>Etat triplet</u>	<u>La différence (Å)</u>
<u>Distances (Å)</u>			
W(1)-O(1)	1,725	1,724	0,001
W(1)-O(2)	1,725	1,747	0,02
W(1)-O(3)	1,960	2,136	0,17
W(1)-O(4)	1,960	1,958	0,002
W(1)-N(1)	2,001	2,002	0,001
W(1)-N(2)	2,001	1,988	0,01

Les liaisons W-O(1), W(1)-O(4) et W-N(1) 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 OXO(1) et l'atome d'azote N(1) qui située sur la base de Schiff ne participent pas à ce transfert de charge. Cependant, on remarque une variation au niveau des autres liaisons les longueurs des liaisons. Une élongation de 0,17 Å est observée pour W(1)-O(3) qui suggère l'implication même modeste de ce ligand dans les états excités.

A partir la structure optimisée de l'état triplet (T_1), les longueurs d'onde d'émission, les énergies d'émission et la nature de transition ont été calculées par la méthode TDDFT / B3LYP (Tableau 10). Le spectre d'émission simulée du complexe 1a en présence du solvant (CH_2Cl_2) est illustré sur la Figure 50. Les résultats théoriques présentent une émission dont la longueur d'onde d'émission 618 nm est déplacée vers le rouge, en accord avec les données expérimentales soit 623 nm.

Tableau 10: Principales données de spectroscopie d'émission observées et simulées : B3LYP dans CH₂Cl₂

$\lambda_{em,exp}(nm)$	$\lambda_{em,theo}(nm)$	E (eV)/f	Nature des excitations
623	618	2/052	LUMO→HOMO (98,62%)

La longueur d'onde d'émission du composé 1a est situé à 618 nm correspond principalement à la transition LUMO→HOMO (98,62%). L'orbitale LUMO est localisé majoritairement sur le ligand, et l'atome de tungstène tandis que la HOMO est principalement localisé sur la base de Schiff. Par conséquent, les caractères de transition de l'émission à 601 nm peut être décrite comme étant à l'origine d'un transfert de charge de type MLCT / ILCT.

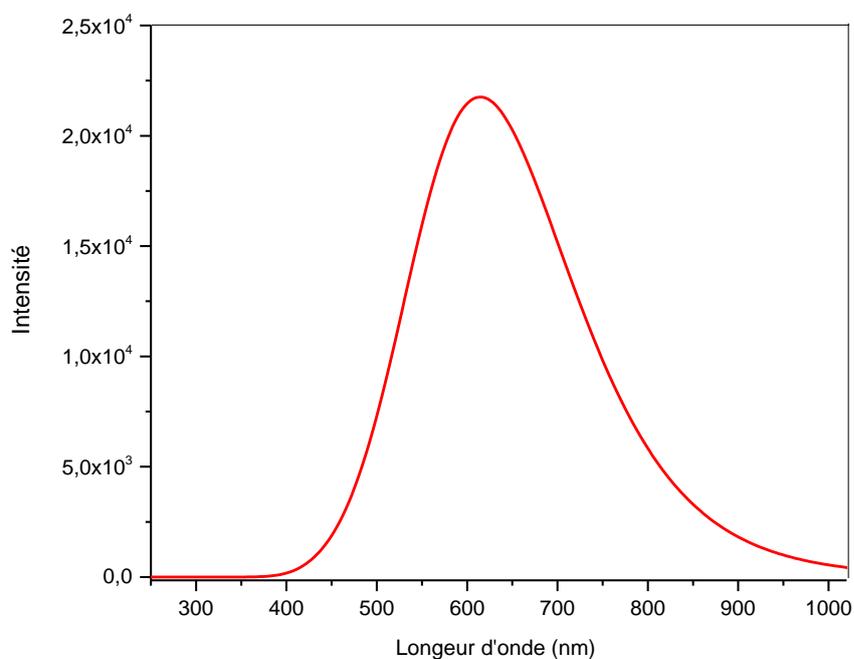


Figure 50. Spectre d'émission du complexe 1a

2.2. Etude du complexe 2a

2.2.1. Géométrie et orbitales

La structure du composé 2a à l'état fondamentale a été optimisée au niveau de théorie B3LYP/LANL2DZ/6-311G*; la dernière géométrie obtenue est représentée sur la Figure 51.

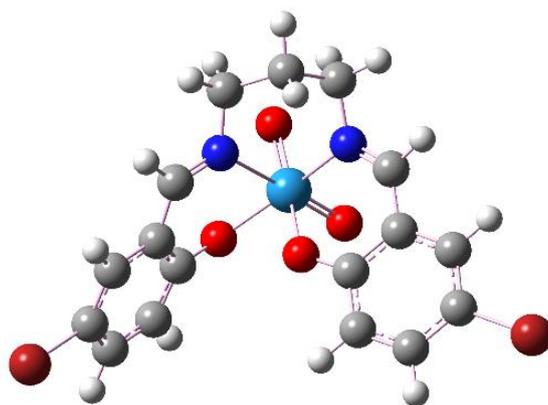


Figure 51. La géométrie optimisée du complexe 2a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*

Les principaux paramètres géométriques du complexe 2a optimisé en tenant compte du solvant CH₂Cl₂ et les données cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau 11.

Tableau 11: Paramètres structuraux du complexe 2a

	B3LYP/LANL2DZ/6-311G*	Exp
<u>Distances (Å)</u>		
W(1)-O(1)	1,737	1,720
W(1)-O(2)	1,744	1,737
W(1)-O(3)	1,962	1,938
W(1)-O(4)	2,121	2,088
W(1)-N(1)	2,146	2,139
W(1)-N(2)	2,367	2,319
<u>Angles (°)</u>		
O(1)-W(1)-O(2)	103,86	102,28
O(3)-W(1)-O(4)	82,21	84,10
N(1)-W(1)-N(2)	79,16	79,92
O(1)-W(1)-N(1)	78,51	95,63

On note que tous les paramètres structuraux calculés en bon accord avec les valeurs expérimentales du complexe 2a. Par exemple les distances W(1)-O(2) et W(1)-N(1) calculées (1,744 Å et 2,146 Å) sont très proches des valeurs expérimentales (1,737 Å et 2,139 Å). De même pour les valeurs des angles.

La composition des orbitales frontières calculée pour ce composé optimisé est donnée dans le Tableau 12. Le diagramme des orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sur la Figure 52. La première remarque est la diminution de l'écart énergétique entre les orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales les plus basses vacantes (LUMO) avec le changement de clore par brome. L'écart HOMO-LUMO est 3,59 eV pour 2a.

La HOMO centrée totalement sur la moitié du ligand base de Schiff de 97% et la LUMO est majoritairement localisée sur la partie du ligand 94% et possède aussi une faible contribution du métal 4%.

Tableau 12: Énergie et composition des orbitales frontières du complexe 2a

OM	Energie (eV)	B3LYP			
		W	OXO(1)	OXO(2)	L
LUMO+3	-1,44	57	19	0	24
LUMO+2	-1,65	52	2	19	26
LUMO+1	-2,31	4	1	1	94
LUMO	-2,75	10	1	2	87
HOMO	-6,25	1	1	1	97
HOMO-1	-6,47	0	1	5	94
HOMO-2	-7,46	2	35	34	29
HOMO-3	-7,59	0	1	2	97
HOMO-4	-7,95	1	9	10	80

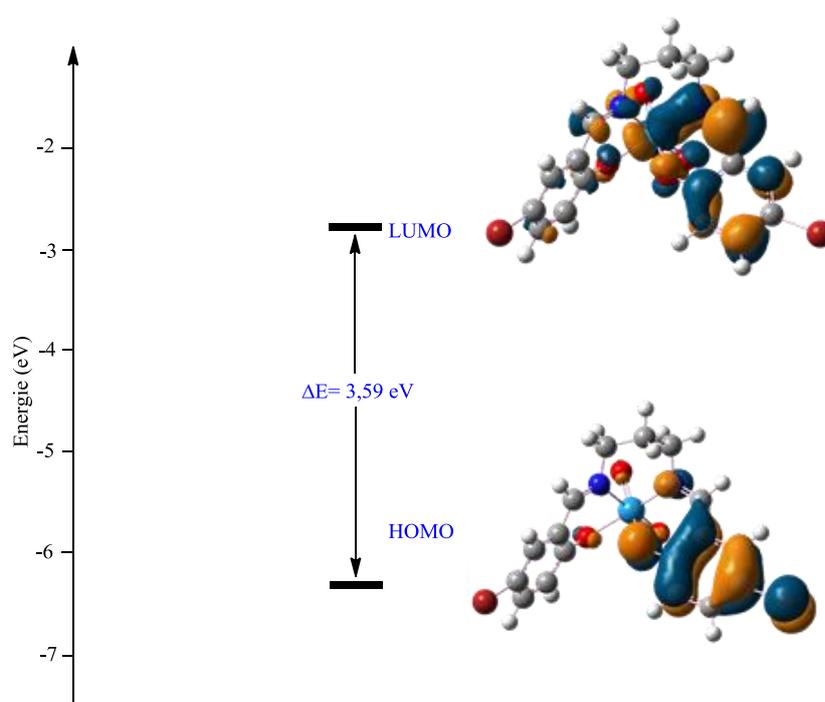


Figure 52. Orbitales frontières du composé 2a au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*

2.2.2. Spectre d'absorption UV-vis du complexe 2a

Au niveau TD-DFT, le spectre UV-Vis du complexe 2a a été obtenu dans solvant de CH₂Cl₂ (Figure 53), les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'ondes et la nature des états excités sont reportés dans le Tableau 13.

Dans le complexe **2a**, les transitions sont situées à 298 et 249 nm, en bon accord avec les attributions des absorptions expérimentales données à 297 et 248 nm. La transition notée à 425 nm est un mélange de transferts de charge de type LMCT/ILCT, ici l'électron est promu du ligand vers le même ligand et le métal [$\pi(L) \rightarrow d(W) + \pi^*(L)$].

Tableau 13: Principales transitions calculées pour le complexe 2a

λ_{exp} (nm)	λ_{theo} (nm)	E (eV)/f	Composition (%)	Nature de transition
413	425	2,91/0,079	H→L (97,37%)	LMCT/ILCT
297	298	4,14/0,030	H-1→L+3 (83,48%)	LMCT/LLCT/ILCT
248	249	4,96/0,039	H-2→L+2 (35,80%)	ILCT/LLCT
			H-4→L (30,48%)	ILCT/LMCT/LLCT
	248	4,99/0,002	H-2→L+2 (41,69%)	LMCT/LLCT/ILCT
			H-3→L+2 (16,76%)	LLCT/ILCT
			H-4→L+3 (15,13%)	MLCT/ILCT/LLCT

D'après le spectre d'absorption du complexe 2a (Figure 53) on remarque une augmentation de l'intensité d'absorption par rapport au complexe 1a. Ce dernier présente un effet hyperchrome.

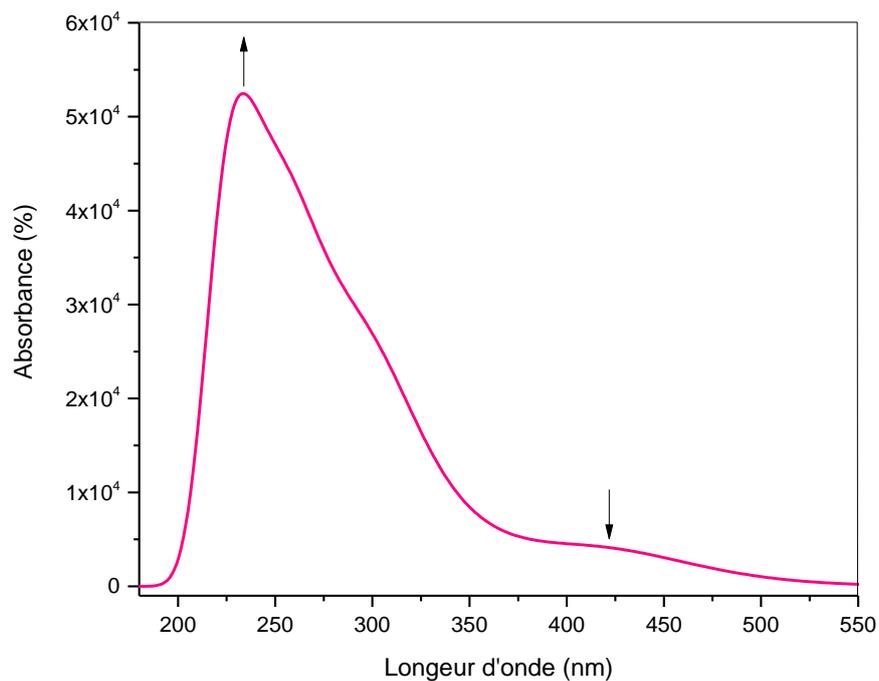


Figure 53. Spectres d'absorption théoriques du complexe 2a au niveau B3LYP

2.2.3. Analyse des propriétés de luminescence

Les propriétés luminescentes du complexe 2a ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle B3LYP en milieu CH_2Cl_2 sur la base de la géométrie optimisée de l'état du triplet le plus bas (T_1) au niveau de l'UB3LYP /LANL2DZ/6-311G*. Le couple SOMO/SOMO-1 associé à cet état est présenté sur la Figure 54.

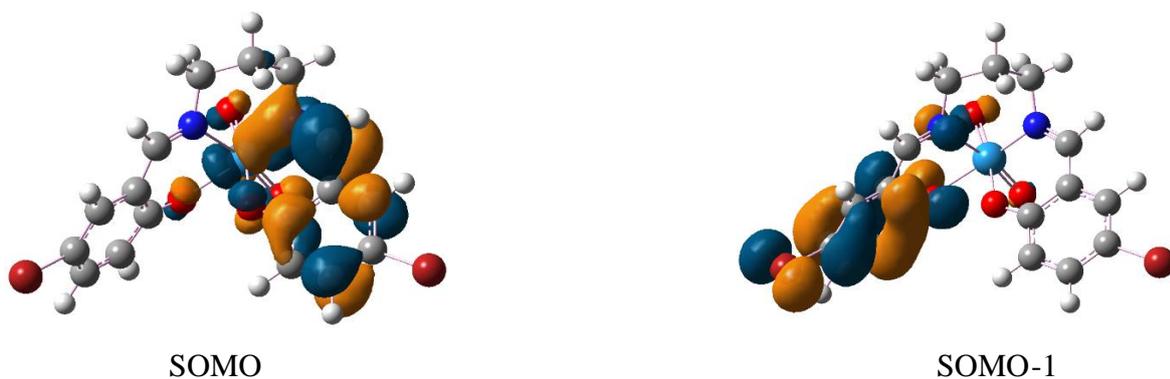


Figure 54. Orbitales SOMO et SOMO-1 de l'état triplet du complexe 2a

Les énergies d'émission calculées, la nature de la transition et les valeurs expérimentales sont répertoriées dans le Tableau 14 et leur spectre dans la Figure 55. La bande de plus grande longueur d'onde correspond à une transition de la HOMO (localisée sur le ligand) vers la LUMO (possédant à la fois un caractère métallique et ligand) assigné à un transfert de charge de type ILCT/LMCT.

Tableau 14: Principales données de spectroscopie d'émission observées et simulées : B3LYP dans CH₂Cl₂

$\lambda_{em,exp}(nm)$	$\lambda_{em,theo}(nm)$	E (eV)/f	Nature des excitations
622	617	2/0,05	LUMO→HOMO (98,33%)

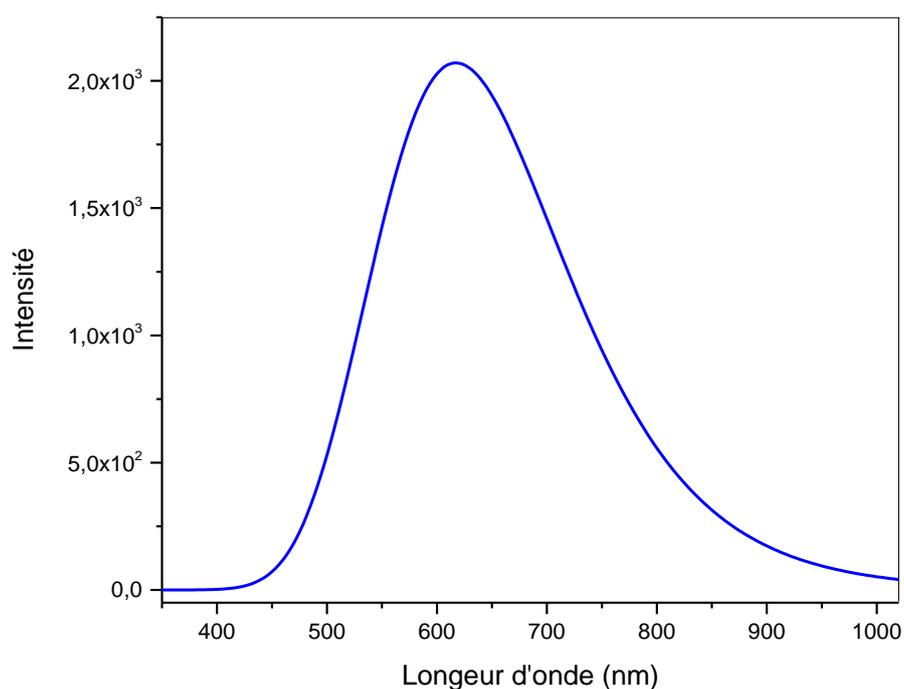


Figure 55. Spectre d'émission du complexe 2a

3. Etude des complexes de platine de type [Pt(R-Ph₂N₂O₂)]

L'équipe de Chi-Ming Che a présente récemment un compte rendu détaillé de la photophysique et des propriétés électroluminescentes des complexes tétradenté bis(phénoxy)diimine de platine (II), révélant que ces dernier des candidats attractifs pour les applications électro-phosphorescentes [6].

Avant d'aborder l'étude de la série des complexes de Pt (II), nous allons d'abord étudier les ligands base de Schiff associés sont représentés dans la Figure 56.

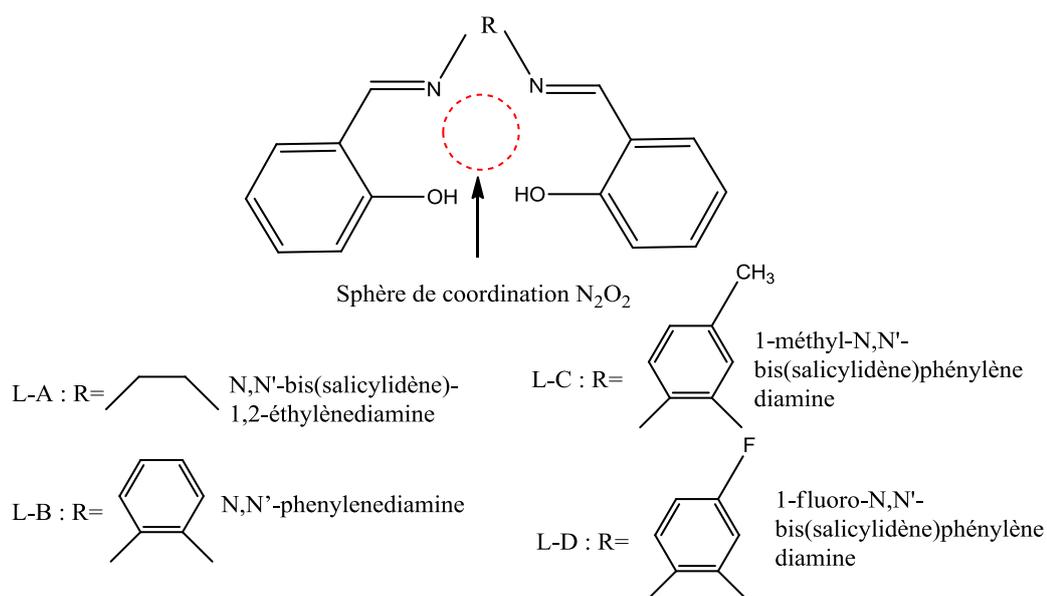


Figure 56. Structure générale des ligands base de Schiff : L-A, L-B, L-C et L-D

3.1. Propriétés structurales et électroniques des ligands tétradentés bis (phénoxy) diimine

Structures optimisées des sont représentées en Figure 57.

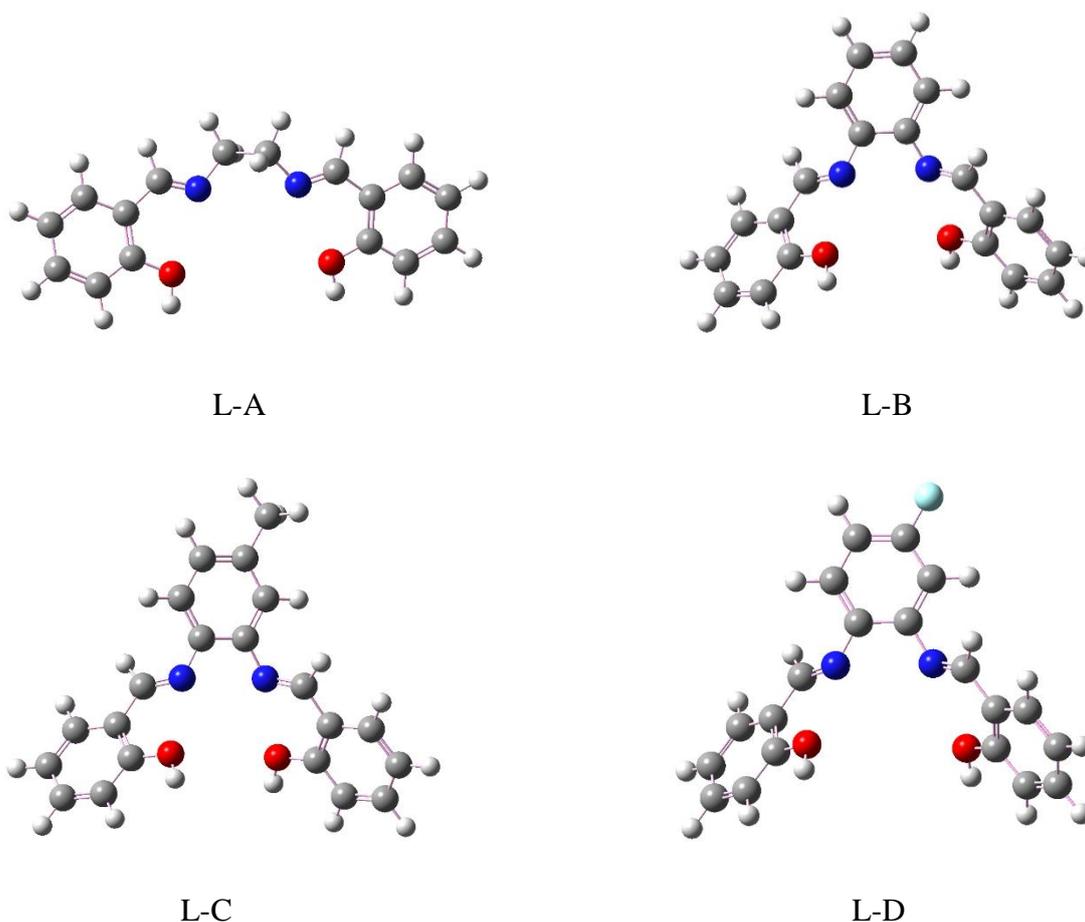
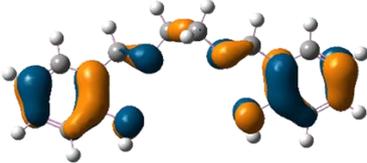
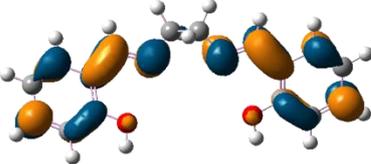
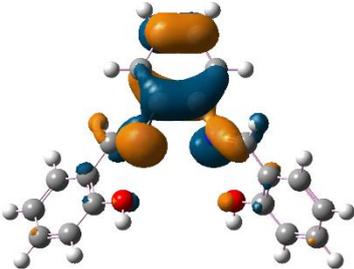
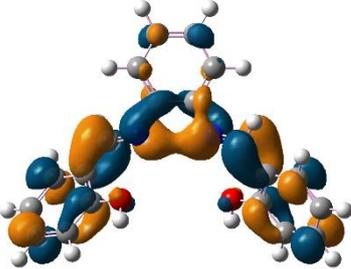
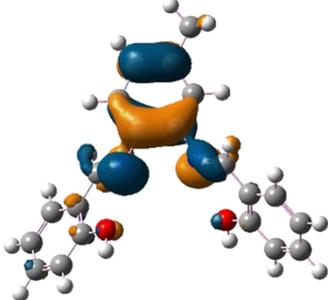
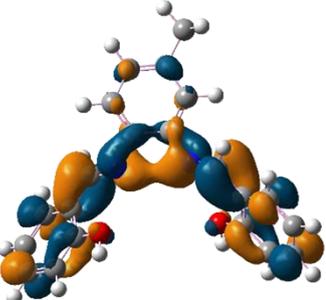
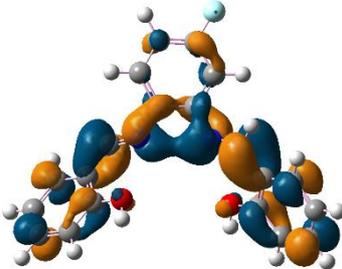
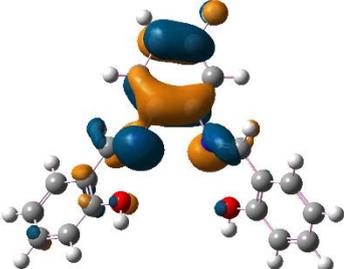


Figure 57. Structures optimisées des ligands L-A, L-B, L-C, et L-D

Les propriétés énergétiques ainsi que les orbitales HOMO et LUMO des différents ligands sont regroupé dans le Tableau 15 suivant.

Tableau 15 : Propriétés orbitales calculées pour les ligands base de Schiff

Ligand	HOMO	LUMO	ΔE (eV)
L-A	 (-6,11 eV)	 (-1,16 eV)	4,95
L-B	 (-5,44 eV)	 (-1,60 eV)	3,84
L-C	 (-5,35 eV)	 (-1,57 eV)	3,78
L-D	 (-5,52 eV)	 (-1,72 eV)	3,80

D'après du Tableau 15, on peut voir les ligands ont un effet significatif sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (FMO). En effet, les écarts HOMO-LUMO calculé pour L-B, L-C et L-D sont proches, ainsi que les niveaux d'énergie des HOMO et des LUMO correspondants. Par contre la valeur de l'énergie HOMO du ligand L-A est plus faible conduisant au gap le plus élevé. Cela indique que le changement du radical conjugué a un effet sur l'énergie d'HOMO et le gap énergétique. Plus π -conjugué augmente plus l'énergie de HOMO diminue.

Une approche qualitative sur les principaux transferts de charge et interactions atomiques a été effectuée avec le modèle du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), qui permet de déterminer les sites les plus réactifs vis-à-vis de l'atome métallique. Dans la Figure 58 sont représentées les potentiels électrostatique des ligands L-A, L-B, L-C et L-D respectivement, déterminé en phase gazeuse à l'état fondamental. Les zones à faible potentiel (rouge) se caractérisent par une abondance d'électrons, alors que les zones à fort potentiel (bleu) sont caractérisées par une absence relative d'électrons de la carte MEP.

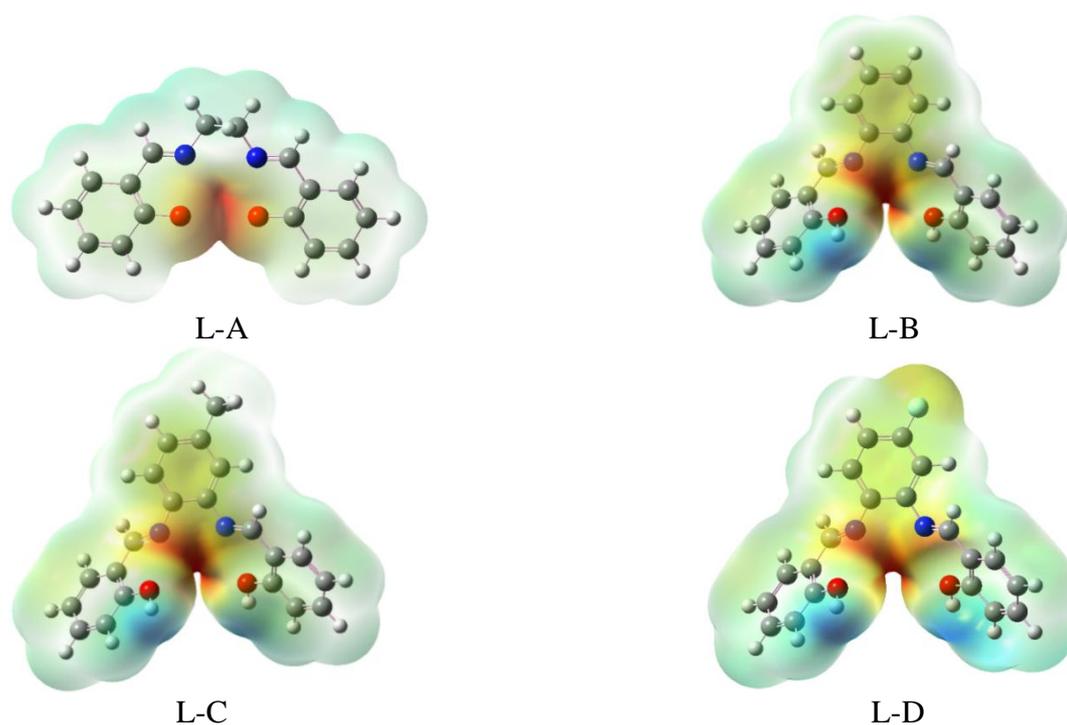


Figure 58. Potentiel électrostatique des ligands L-A, L-B, L-C et L-D à l'état fondamental), déterminé en phase gazeuse

L'oxygène (O), l'azote (N) et le fluor (F), ayant des valeurs d'électronégativités supérieures à celle du carbone (donnée en couleur rouge), ont une densité d'électrons plus importante que celle autour des atomes de carbone (en couleur bleue). Pour le ligand L-A on constate que le potentiel électrostatique autour des atomes d'oxygène s'avère inférieur à celui observé avec les autres ligands à cause de la présence d'un autre radical supplémentaire sur le site nucléophile.

Ces résultats suggèrent que les atomes d'azote sont les sites les plus réactifs que les atomes d'oxygène et de carbone pour une attaque métallique.

3.2. Etude de la structure électronique des complexes de platine

3.2.1. Détails de calcul

La géométrie initiale des complexes de Pt (II) (Figure 59) a été optimisée par une méthode semi-empirique de PM6. La nouvelle géométrie obtenue a ensuite été ré-optimisée au niveau de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, en utilisant différentes fonctionnelles : B3LYP, B3PW91 et MPW1PW91. La base LANL2DZ a été utilisée pour la description de l'atome central Pt et la base 6-311G* pour le ligand. Les optimisations de géométrie ont été effectuées à l'état gazeux.

Dans une deuxième étape, la technique DFT dépendant du temps (TD-DFT) a été appliquée dans le solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2), afin de déterminer les longueurs d'onde d'absorption. Des calculs TDDFT ont été effectués au niveau B3LYP/LANL2DZ/6-311G*. Les énergies d'excitation verticale ont été calculées pour les vingt premiers états excités singulets dans le but de reproduire les longueurs d'onde d'absorption et les spectres électroniques expérimentaux.

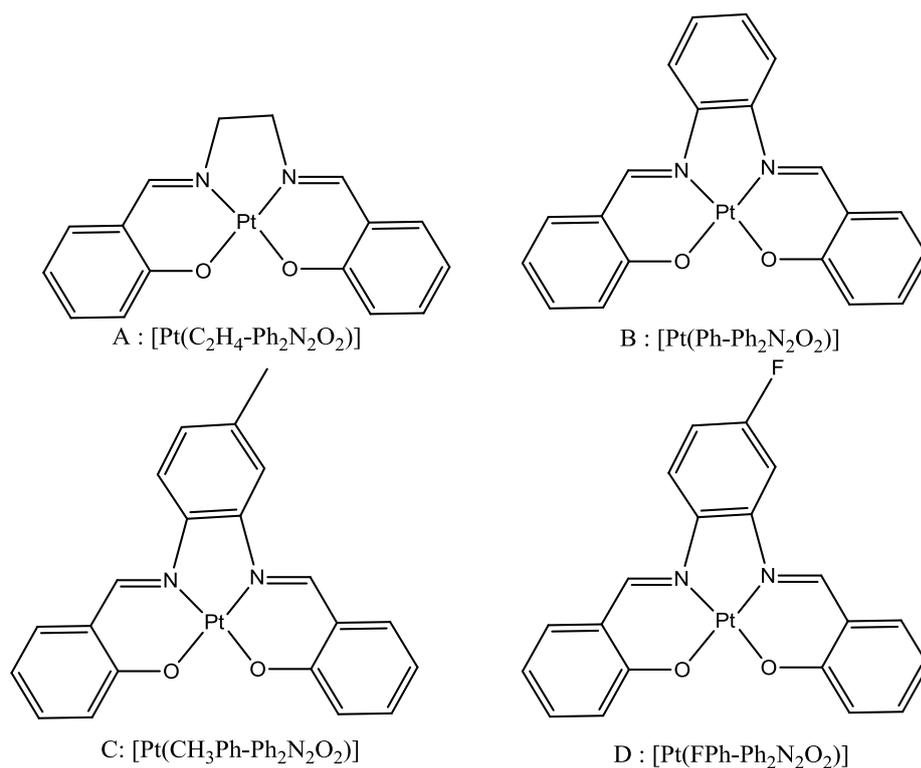


Figure 59. Représentation schématique des complexes A, B, C et D

3.2.2. Paramètres structuraux du complexe optimisé

La structure optimisée est représentée dans la Figure 60. Les longueurs de liaisons et les angles obtenus avec les trois fonctionnelles sont regroupés dans le Tableau 16.

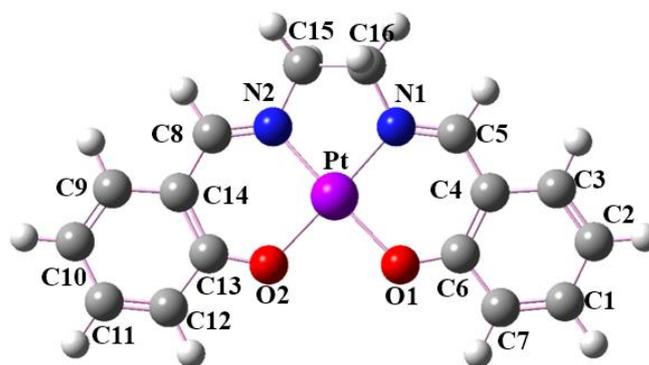


Figure 60. Géométrie optimisée du complexe A

L'optimisation de la géométrie du complexe A a donné un arrangement géométrie plan carrée, la coordination entre le centre métallique et le ligand est effectué à travers deux atomes d'oxygène O1 et O2 et deux atomes d'azotes imino N1 et N2.

Tableau 16: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux du A (Les distances en Å, les angles en degré °)

	B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	Experimental
<u>Liaisons (Å)</u>				
Pt-N1	1,959	1,971	1,968	1,948
Pt-N2	1,956	1,971	1,968	1,938
Pt-O1	2,009	2,017	2,012	2,001
Pt-O2	2,008	2,017	2,012	2,007
<u>Angles (°)</u>				
N1-Pt-O1	94,1	94,1	94,0	94,2
N1-Pt-N1	84,0	83,9	83,8	84,2
N2-Pt-O2	94,2	94,1	94,0	94,4
O1-Pt-O2	87,3	87,9	88,1	87,0

Les distances et les angles, sont globalement en accord satisfaisant avec l'expérience quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Par exemple, les distances obtenue avec la méthode B3LYP/LANL2DZ/6-31G* sont de 2.009 et 2.008 Å Pt-O1 et Pt-O1 respectivement. Ces valeurs sont comparables aux valeurs expérimentales données de 2,001 et 2,007 Å respectivement. Selon la Figure 61, la valeur la plus basse de l'énergie totale est calculée pour la combinaison fonctionnelles/base : B3LYP/LANL2DZ/6-31G*. Ce niveau de théorie donne les meilleurs résultats quant à l'optimisation de géométrie.

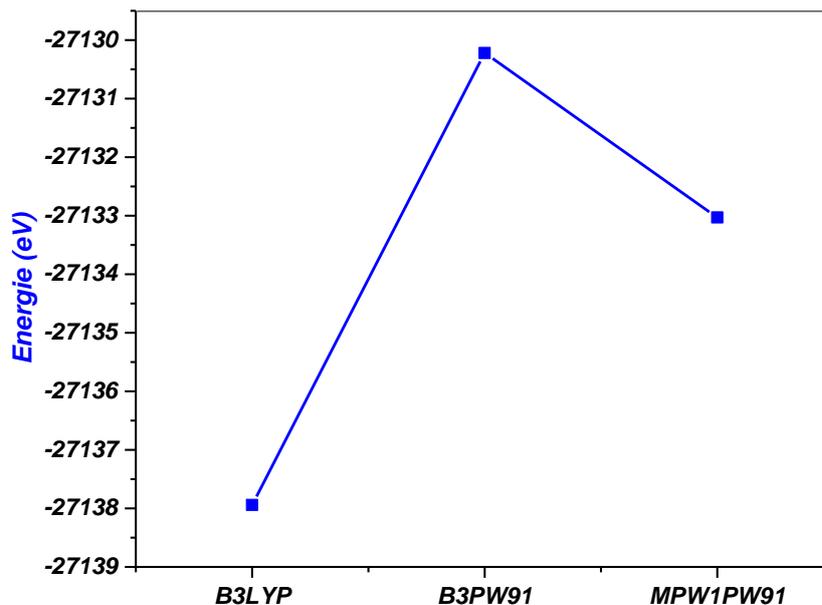


Figure 61. Énergies totales calculées en (eV) pour les différentes fonctionnelles

3.2.3. Etude de la structure électronique des complexes de Pt (II)

a. Propriétés orbitales

Sur la Figure 62 on représente les orbitales HOMO et LUMO des trois complexes de platine (les orbitales HOMO et LUMO des complexes C et D en l'annexe 2)

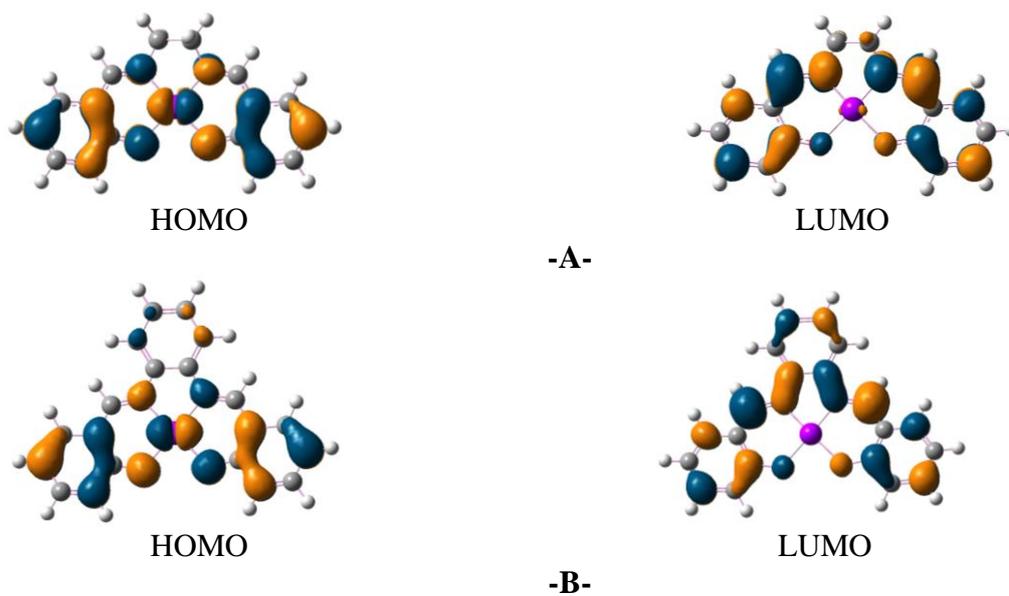


Figure 62. Orbitales frontières des complexes calculées au niveau de B3LYP/LANL2DZ/6-31G*

Les principaux paramètres énergétiques des orbitales frontières allant de la HOMO-4 jusqu'à LUMO+3 sont reportés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Énergie et composition des orbitales moléculaires des complexes A, B et C (D voir l'annexe 2)

OM	A		B		C	
	E (eV)	Caractère	E (eV)	Caractère	E (eV)	Caractère
LUMO+3	-0,12	15% Pt+85% L	-0,19	0% Pt+100% L	-0,18	1% Pt+99% L
LUMO+2	-0,50	56% Pt+44% L	-0,24	56% Pt+44% L	-0,20	56% Pt+44% L
LUMO+1	-1,43	3% Pt+97% L	-1,73	6% Pt+ 94% L	-1,70	6% Pt+ 94% L
LUMO	-1,58	1% Pt+99% L	-2,27	0% Pt + 100% L	-2,22	0% Pt + 100%L
HOMO	-4,95	20% Pt + 80%L	-5,21	20% Pt+ 80% L	-5,16	20% Pt+ 80% L
HOMO-1	-5,58	6% Pt+ 94% L	-5,59	3% Pt + 97% L	-5,54	3% Pt + 97% L
HOMO-2	-6,29	35% Pt+ 65%L	-6,04	22% Pt + 78% L	-5,99	21% Pt + 79%L
HOMO-3	-6,32	76% Pt+ 24% L	-6,40	15% Pt + 85% L	-6,36	15% Pt + 85%L
HOMO-4	-6,51	18% Pt + 82%L	-6,62	16% Pt + 84% L	-6,57	16% Pt + 84%L

D'après ces résultats, on peut constater que la composition de la HOMO dans les complexes est semblable, elle est constituée principalement sur l'orbitale d (20%) et du ligand (80%). De même, les LUMO montrent une distribution similaire pour tous les complexes. Ces orbitales ont un caractère ligand pur. Cela prédit excitations électroniques conduisant à des transitions de type métal-ligand MLCT dans les spectres d'absorption. Les orbitales analysées présentent pratiquement la même composition et se situent presque à la même énergie, cela signifie que la substitution du ligand n'a pas affecté la structure électronique et on s'attend par conséquent aux mêmes propriétés spectroscopiques.

b. Analyse des propriétés optiques des complexes

Le spectre d'absorption électronique des complexes de platine A, B, C et D calculé au niveau TDDFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311G* est représenté sur la Figure 63. Les données spectrales UV-Vis de tous les complexes sont répertoriées dans le Tableau 18.

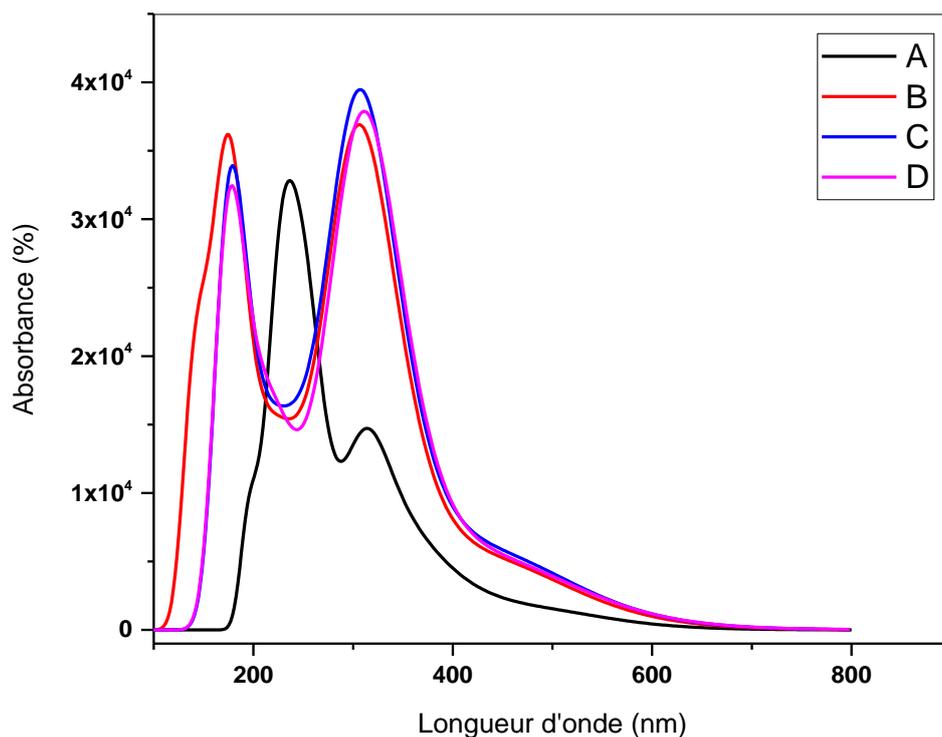


Figure 63. Les spectres d'absorption pour les tous complexes

Comme illustré dans la Figure 65, les spectres d'absorption des complexes B, C et D sont similaires, comprenant des bandes d'absorption à $\lambda_{\max} = 314-369$ nm et $\lambda_{\max} = 150-200$ nm avec une faible absorption à $\lambda_{\max} = 420-525$ nm. Pour le complexe A, la bande d'absorption se situe à $\lambda_{\max} = 350$ nm. Cette bande est principalement associée à une transition de la HOMO à la LUMO (98,74%). Notons que la HOMO est constituée d'orbitales ligand à un caractère π prédominant avec la contribution des orbitales d du Pt, Par contre LUMO est constituée principalement d'orbitales de ligand. Cette transition est attribuée à un transfert de charge de type métal-ligand et intraligand, c'est un transfert de type $[d \rightarrow \pi^* \text{ (MLCT) et } \pi \rightarrow \pi^* \text{ (ILCT)}]$.

Tableau 18: Principales transitions calculées pour les complexes A, B, C et D

	λ_{exp}	λ_{theo}	E (eV)/f	Composition (%)	Nature
A	503	504	2,45/0,02	HOMO→LUMO (98,74%)	MLCT/ILCT
	417	420	2,68/0,04	HOMO→LUMO+1 (97,13%)	MLCT/ILCT
	336	339	3,65/0,01	HOMO-2→LUMO (94,20%)	MLCT/ILCT
	314	319	3,93/0,28	HOMO-3→LUMO (92,86%)	MLCT/ILCT
	250	249	4,96/0,04	HOMO→LUMO+4(47,64%) HOMO→LUMO (23,58%) HOMO-2→LUMO+2 (8,85%)	MLCT/ILCT MLCT/ILCT MLCT/ILCT
B	523	525	2,35/0,05	HOMO→LUMO (97,59%)	MLCT/ILCT
	451	445	2,78/0,03	HOMO-1→LUMO (97,01%)	ILCT
	376	380	3,26/0,4	HOMO-3→LUMO (98,50%)	ILCT
	358	363	3,40/0,17	HOMO-2→LUMO (96,19%)	MLCT/ILCT
	250	253	3,90/0,05	HOMO-7→LUMO+1 (45,62%) HOMO-5→LUMO+2 (40,98%)	MLCT/ILCT MLCT/ILCT
C	520	511	2,49/0,08	HOMO→LUMO (98,16%)	MLCT/ILCT
	453	437	2,83/0,08	HOMO-1→LUMO (97,80%)	ILCT
	375	372	3,32/0,04	HOMO-3→LUMO	MLCT
	315	317	3,90/0,13	HOMO-2→LUMO+1 (72,88%) HOMO-4→LUMO (19,64%)	MLCT/ILCT ILCT
D	516	515	2,40/0,08	HOMO→LUMO (98,15%)	MLCT/ILCT
	467	440	2,85/0,07	HOMO-1→LUMO (97,86%)	ILCT
	377	370	3,34/0,63	HOMO-3→LUMO (97,10%)	MLCT
	361	358	3,45/0,26	HOMO-1→LUMO+1 (91,04%)	ILCT
	316	318	3,88/0,11	HOMO-2→LUMO+1 (69,66%) HOMO-4→LUMO (22,45%)	MLCT/ILCT ILCT

L'excitation de plus basse énergie est correspond à une transition de la HOMO vers la LUMO indépendamment de le ligand.

Conclusion 1

Dans cette partie, on présente une analyse théorique de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition (métal=Mo, W, Pt) à ligands base de Schiff. Les calculs DFT-TDDFT entrepris sur les complexes choisis ont abouti aux résultats suivants :

- Du point de vue structural, les géométries optimisées de ces systèmes reproduisent convenablement les structures expérimentales.
- La substitution du métal ne change pas qualitativement la structure électronique des complexes et n'affecte pas leur stabilité.
- Le calcul des énergies d'excitation électronique verticale, à partir de l'état fondamental ont permis l'exploration des propriétés spectroscopiques et ont révélé un très bon accord théorie-expérience.
- La transition vers le premier état excité pour tous les complexes étudiés dans cette partie est attribuée à une transition de l'orbitale HOMO vers la LUMO.
- Les calculs montrent qu'il est possible d'avoir des matériaux à base de molybdène, tungstène avec des propriétés spectroscopiques assez importantes.

Partie B : Etude théorique des composés cyclométallisés

Les deux cations de complexe d'iridium et de rhodium étudiés dans cette partie sont des complexes cyclométalés de type $[M(\text{ptpy})_2(4,4'\text{-HOCH}_2\text{bpy})]^+$ ($M = \text{Rh}$, 1; $M = \text{Ir}$, 2, $\text{ptpy} = (\text{C}^{\wedge}\text{N}) = 2\text{-}(p\text{-tolyl})\text{pyridinato}$; $4,4'\text{-HOCH}_2\text{bpy} = (\text{N}^{\wedge}\text{N}) = 4,4'\text{-bis}(\text{hydroxyméthyl})\text{-}2,2'\text{-bipyridine}$). Ces complexes ont été synthétisés et caractérisés par Marion Graf et ses collaborateurs en 2019 [15]. Ces complexes sont notés $\text{trans-}[M(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, lorsque les deux azotes de fragment ptpy sont opposés comme illustré dans la Figure 64 où les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour plus clarté.

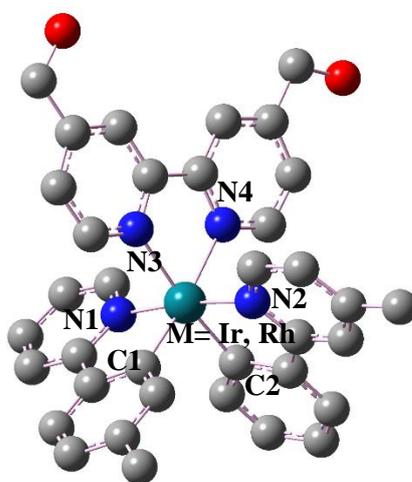


Figure 64. Structures géométriques des complexes 1 et 2

1. Méthodologie de calcul

Nous avons entrepris des calculs DFT en phase gazeuse pour le complexe 1, en utilisant différentes bases et fonctionnelles pour étudier leurs impact sur la qualité des résultats. Nous avons dans ce cas utilisé les bases LANL2DZ et SDD chacune avec l'ensemble des deux fonctionnelles B3LYP et B3PW91.

Les valeurs des grandeurs géométriques obtenues par calcul et diffraction des RX et nos résultats sont présentées sur le Tableau 19.

Tableau 19: Principales données structurales calculées et expérimentales du composé 1

	B3LYP		B3PW91		RX
	LANL2DZ/ 6-311G*	SDD/6-311G*	LANL2DZ/ 6-311G*	SDD/6- 311G*	
E (eV)	32111,02	32511,25	32211,40	35011,02	
<u>Distances (Å°)</u>					
Rh-C1	2,017	2,014	2,002	1,999	1,997
Rh-C2	2,016	2,015	2,001	1,999	1,992
Rh-N1	2,089	2,085	2,070	2,063	2,042
RH-N2	2,091	2,087	2,068	2,066	2,046
Rh-N3	2,251	2,222	2,215	2,196	2,163
Rh-N4	2,250	2,229	2,216	2,195	2,156
<u>Angles (°)</u>					
C1-Rh-C2	88,02	88,51	87,40	87,96	87,48
N3-Rh-N4	88,43	74,33	88,35	88,41	81,00
N1-Rh-C1	80,36	80,49	80,68	80,60	79,06
N2-Rh-C2	80,46	80,36	80,58	80,73	80,87
N2-Rh-N4	80,50	88,59	74,41	85,98	88,55
N1-Rh-N3	88,43	88,55	88,33	84,45	85,90

D'après les résultats obtenus avec les niveaux de théorie B3LYP/LANL2DZ/6-311G*, B3LYP/SDD/6-311G*, B3PW91/LANL2DZ/6-311G* et B3PW91/SDD/6-311G*, on constate de légères différences entre les paramètres structuraux et théoriques, respectivement de 0.08 Å, 0.06 Å, 0.09 Å et 0.01 Å pour les longueurs de liaison et 13°, 16°, 12° et 0.005° pour les angles de liaison.

Il est à noter que la dernière combinaison B3PW91/SDD/6-311G* reproduit les données expérimentales avec une bonne précision.

2. Détails des calculs sur les deux complexes

L'optimisation de la géométrie des deux complexes a été réalisée par la fonctionnelle B3PW91. Le potentiel de noyau effectif relativiste de Stuttgart-Dresde (SDD) associé à son ensemble de base adapté a été utilisé pour décrire les électrons du métal (Ir et Rh) et la base 6-311G * pour tous les atomes non métallique. Les fréquences des modes normaux de vibration ont également été calculées au même niveau théorique pour confirmer que chaque configuration correspond bien à un minimum global sur la surface d'énergie potentielle.

Les états excités singlets des complexes 1 et 2 ont été étudiés par la méthode TD-DFT avec la même fonctionnelle, basée sur l'état fondamental optimisé. Les effets du solvant (CH_2Cl_2) ont été pris en compte en utilisant la méthode du modèle du continuum polarisable (PCM). Le premier état excité du triplet a été étudié par UB3PW91 sans restriction dans le même CH_2Cl_2 . Les spectres de phosphorescence des complexes étudiés ont été simulés en tenant compte les contributions des structures vibrationnelles aux transitions de type T_1-S_0 .

3. Géométries optimisées des complexes 1 et 2

Dans le tableau 20, 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 les deux complexes adoptent un environnement pseudo octaédrique déformé autour du métal. Les paramètres géométriques calculés sont en bon accord avec les données expérimentales ; par exemple dans le cas du complexe du rhodium Rh (III), on note une différence entre les longueurs de liaison et entre les angles de l'ordre de 0,01 Å et 0,005 ° respectivement. On note également que les liaisons M-N sur le ligand 2- (p-tolyl) pyridinato (ptpy) sont plus courtes que la liaison M-N du ligand (L) 4-4'-bis (hydroxyméthyl) -2,2'-bipyridine. Les distances de liaison Rh-N1 et Rh-N3 sont de 2,063 et 2,189 Å, respectivement présentent une différence évidente 0,13 Å. En raison de Rh-N (ptpy) en position trans et Rh-N (L) en position cis.

Tableau 20 : Paramètres structuraux calculés et expérimentaux pour les complexes 1 et 2 avec B3PW91 / SDD / 6-311G *

	B3PW91		Exp
	1	2	2
<u>Liaisons Å</u>			
M-C(1)	2.018(0)	2.001(4)	1.993(2)
M-C(2)	2.018(7)	2.189(4)	1.993(2)
M-N(1)	2.071(8)	2.063(7)	2.047(2)
M-N(2)	2.172(7)	2.065(1)	2.043(2)
M-N(3)	2.187(0)	2.189(9)	2.164(2)
M-N(4)	2.185(7)	2.000(9)	2.157(2)
<u>Angles °</u>			
C(2)-M-N(2)	79.85(2)	80.73(5)	81.02(8)
C(1)-M-N(1)	80.00(6)	80.60(4)	80.89(8)
N(4)-M-N(3)	75.02(4)	74.98(6)	76.07(7)

4. Propriétés orbitales

Les iso-surfaces et les niveaux d'énergie des orbitales HOMO, LUMO sont représentés sur la Figure 65. L'écart énergétique ΔE pour les complexes 1 et 2 est respectivement de 3,2 et 2,9 eV. Ainsi, le remplacement de l'iridium par le rhodium diminue l'écart énergétique de 0,3 eV. Les compositions des FMO en termes de fragments de métal et de ligand calculées sont données dans le Tableau 21. Les deux complexes sont divisés en quatre fragments : le métal (Ir, Rh), les deux ligands 2- (p-tolyl) pyridinato symbolisés par (C^N)₁ et (C^N)₂ et le ligand 4-4'-bis (hydroxyméthyl) -2,2'-bipyridine simplifié par N^N. Comme le montre le Tableau 21, pour 1, les orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO) résident sur le métal et le fragment (C^N) 2 et les orbitales moléculaires inoccupées LUMO, LUMO + 1 et LUMO + 4 sont situées principalement sur ligand N^N ligand. Alors que la LUMO + 2, la LUMO + 3 et la LUMO + 5 sont essentiellement des orbitales de type π^* anti-liant centrées sur les ligands C^N. De plus, la LUMO est de type π^* (N^N) dans les deux complexes. Ceci confirme que les transitions électroniques possibles vont se produire principalement via un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT).

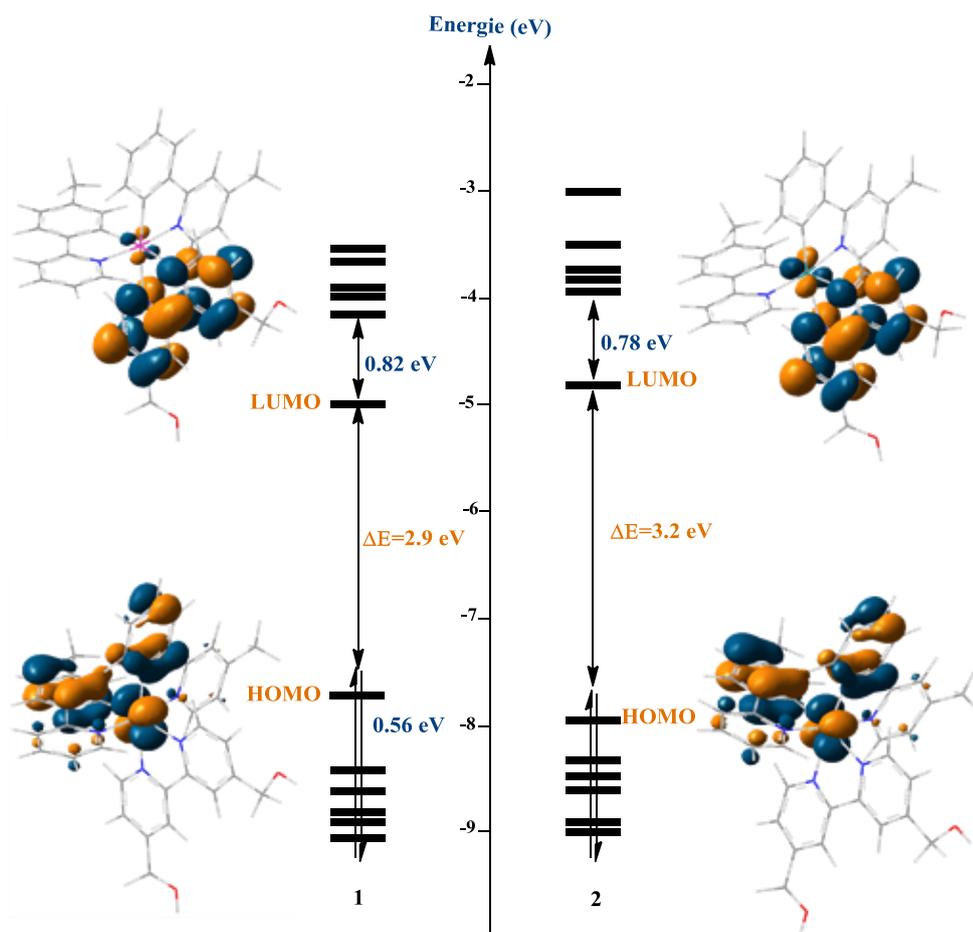


Figure 65. Diagramme énergétique des complexes 1 et 2 au niveau B3PW91 /SDD/6-311G*

Tableau 21 : Énergie et composition (%) des FMO des complexes 1 et 2 calculées au niveau B3PW91/SDD/6-311G *

		E (eV)	M	C^N₁	C^N₂	N^N
Complexe 1	LUMO+5	-3.416	4	72	16	8
	LUMO+4	-3.742	3	5	5	87
	LUMO+3	-3.899	8	32	51	9
	LUMO+2	-3.975	8	54	35	3
	LUMO+1	-4.060	5	8	7	80
	LUMO	-4.887	3	4	2	91
	HOMO	-7.787	48	25	21	6
	HOMO-1	-8.347	10	58	30	2
	HOMO-2	-8.557	35	25	38	3
	HOMO-3	-8.691	38	29	26	7
	HOMO-4	-8.777	65	11	19	4
	HOMO-5	-8.872	55	16	24	6
Complexe 2	LUMO+5	-3.435	4	71	14	8
	LUMO+4	-3.641	1	5	4	90
	LUMO+3	-3.911	6	17	60	16
	LUMO+2	-3.956	5	55	7	32
	LUMO+1	-4.019	6	18	23	52
	LUMO	-4.794	2	4	2	92
	HOMO	-8.032	46	30	20	4
	HOMO-1	-8.389	7	52	39	2
	HOMO-2	-8.647	15	43	40	2
	HOMO-3	-8.771	12	30	53	5
	HOMO-4	-9.024	76	7	12	5
	HOMO-5	-9.103	76	9	9	6

5. Spectre d'absorption UV-vis

La TDDFT a été utilisée pour étudier les spectres d'absorption électroniques des complexes étudiés. Tous les calculs ont été effectués en présence du solvant dichlorométhane (CH₂Cl₂). Les états excités les plus importants avec les longueurs d'onde, forces d'oscillateur et leurs caractères sont donnés dans le Tableau 22 ainsi que les données expérimentales.

Tableau 22: Principales transitions électroniques pour les deux complexes 1 et 2

	λ_{cal} (nm)/f	Transitions	Assignment	λ_{exp} (nm)	
1	S₁	481/0,0007	H→L (98,12%)	d(Ir)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT	408
	S₂	397/0,12	H→L+1 (96,86%)	d(Ir)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT	396
	S₄	382/0,0008	H-2→L (80,94%)	d(Ir)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT	380
	S₁₆	314/0,049	H-2→L+1 (54,44%) H-3→L+1 (18,93%)	d(Ir)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT	310
	S₃₀	274/0,013	H-7→L (43,19%)	$\pi(\text{N}^{\wedge}\text{N}) + \pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + d(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; ILCT/LLCT/MLCT	274
2	S₁	425/0,0001	H→L (93,56%)	(Rh)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT	-
	S₂	368 /0,144	H→L+1 (93,56%)	d(Rh)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N}) + \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT/ILCT	369
	S₁₂	307 /0,051	H→L+9 (73,9%) H→L+10 (10%)	d(Rh)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow d^*(\text{Rh}) + \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$; MC/MLCT/ILCT	306
	S₁₇	297/0,054	H-2→L+2 (26,82%) H-3→L+2 (22,40%) H-5→L+2 (10%) H-4→L+2 (13,06%)	d(Rh)+ $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N}) + \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$; MLCT/LLCT/ILCT $\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + \pi(\text{N}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N}) + \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})$; ILCT/LLCT (Rh) $\rightarrow \pi^*(\text{N}^{\wedge}\text{N}) + \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$; MLCT	296
	S₃₆	264/0,182	H+1→L+6(72,02%)	$\pi(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N})$; ILCT	265

Les spectres d'absorption simulés des complexes étudiés sont représentés sur la Figure 66.

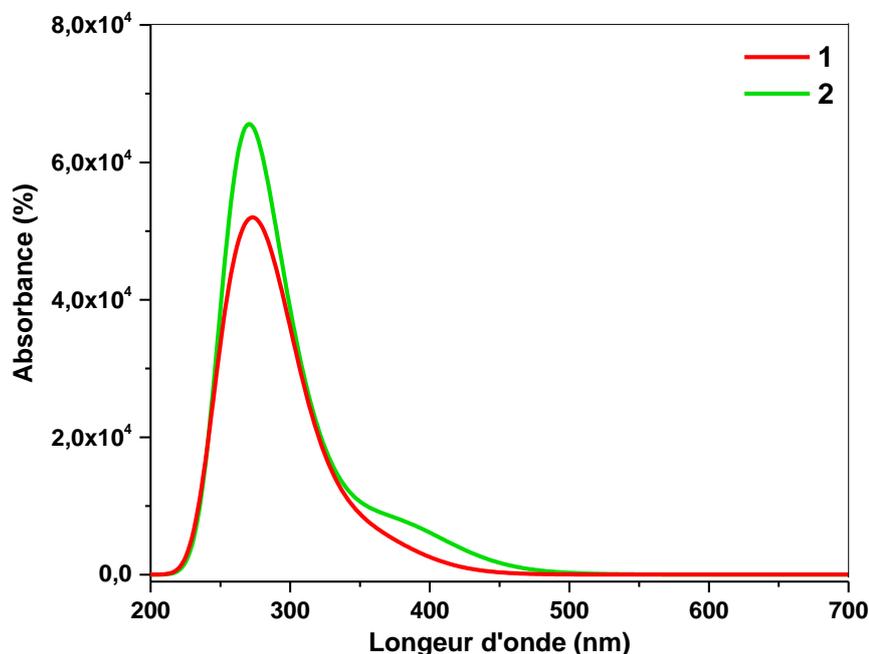


Figure 66. Spectres d'absorption simulés dans CH_2Cl_2 des complexes 1 et 2 au niveau B3PW91 / SDD / 6-311G *

Toutes les caractéristiques des spectres enregistrées expérimentalement sont bien décrites par l'approche TD-DFT. La bande d'absorption d'énergie la plus basse des complexes 1 et 2 se situe à 425 et 419 nm respectivement. Ces bandes proviennent des transitions $[d(M) + \pi(C^{\wedge}N) \rightarrow \pi^*(N^{\wedge}N)]$ correspondant à un transfert de charge MLCT et LLCT. Pour le complexe 2, l'absorption S_0-S_2 calculée avec une force d'oscillateur significative ($f = 0,14$) est attribuée à la bande observée à 369 nm qui provient principalement du transfert de charge métal-ligand (MLCT) $[d(M) \rightarrow \pi^*(N^{\wedge}N)]$ et le transfert de charge ligand vers un autre ligand LLCT $[\pi(C^{\wedge}N) \rightarrow \pi^*(N^{\wedge}N)]$. Nous soulignons également que les deux de transition HOMO \rightarrow LUMO + 9 et HOMO \rightarrow LUMO + 10 peuvent être décrits comme un transfert de charge intra ligand ILCT $[\pi(C^{\wedge}N) \rightarrow \pi^*(C^{\wedge}N)]$ et MLCT avec un faible caractère MC (métal centré) $[d(Rh) \rightarrow d(Rh)]$. La bande d'absorption du complexe 1 à 314 nm est dominée par les transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO + 1 et HOMO-3 \rightarrow LUMO + 1 avec des caractères mixtes MLCT et LLCT. Le caractère des transitions du complexe 1 est principalement de type MLCT/LLCT. Ce

complexe présente une intensité d'absorbance élevée autour de 250-350 nm, car les électrons de la HOMO peuvent facilement transiter vers la LUMO, contrairement au complexe 2.

6. Propriétés du premier état excité triplet

Les premiers états triplet excités T_1 des complexes 1 et 2 ont été optimisés et confirmés comme étant un minimum global avec des calculs de fréquence (voir la Figure 67).

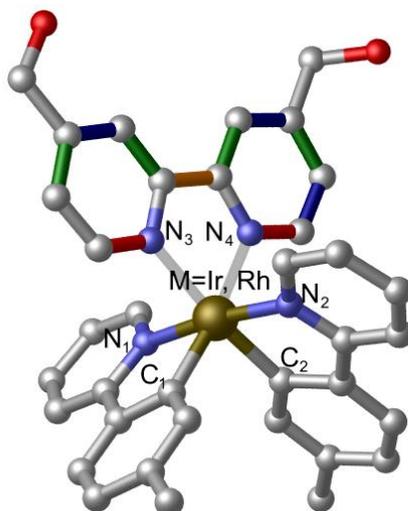


Figure 67. Structures géométriques du complexe 1 et 2

Les longueurs de quelques liaisons des états S_0 et T_1 pour les complexes étudiés sont rapportées dans le Tableau 23 à des fins de comparaison.

Tableau 23 : Longueurs de liaison optimisée (en Å) de S_0 et T_1 des complexes 1 et 2 calculé avec B3PW91 et la différence entre S_0 et T_1

	Complexe 1 (Ir)			Complexe 2 (Rh)		
	S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	S_0	T_1	$ T_1-S_0 $
M-C₁	2.019	1.996	0.023	2.001	1.977	0.025
M-C₂	2.019	2.000	0.019	2.189	2.164	0.024
M-N₃	2.182	2.172	0.01	2.189	2.166	0.023
M-N₄	2.182	2.172	0.01	2.000	1.983	0.017
M-N₁	2.072	2.07	0.002	2.063	2.062	0.001
M-N₂	2.072	2.072	0	2.065	2.065	0
(C-C)_{orange}	1.478	1.42	0.058	1.481	1.421	0.06
(C=N)_{red}	1.351	1.385	0.034	1.349	1.383	0.034
(C=N)_{red}	1.355	1.386	0.031	1.352	1.385	0.033
(C=C)_{green}	1.39	1.421	0.031	1.39	1.422	0.032
(C=C)_{green}	1.39	1.419	0.029	1.39	1.42	0.03
(C=C)_{green}	1.393	1.42	0.027	1.394	1.421	0.027
(C=C)_{green}	1.395	1.421	0.026	1.394	1.42	0.026
(C=C)_{blue}	1.393	1.37	0.023	1.394	1.371	0.023
(C=C)_{blue}	1.389	1.369	0.02	1.389	1.369	0.02
(C=C)_{blue}	1.386	1.372	0.014	1.387	1.373	0.014
C-O	1.408	1.421	0.013	1.335	1.348	0.013

On constate que les longueurs de liaison dans la bipyridine (bpy) sont les plus affectées lors du passage de l'état S_0 à l'état T_1 . La liaison C-C entre les deux pyridines du ligand bipyridine (bpy) (couleur orange, Figure 67) est la longueur de liaison la plus modifiée. En effet, il diminue significativement d'environ 0,058 Å dans le complexe 1 et 0,06 Å dans le complexe 2. Les deux liaisons C-N (couleur rouge, Figure 67) et les quatre liaisons C=C (couleur verte, Figure 67) du ligand bpy augmentent avec des valeurs non négligeables. Les autres liaisons C=C de bpy (couleur bleue, Figure 67) diminuent en passant de S_0 à T_1 . Autour du métal, la liaison M-C1 est la plus affectée avec une variation d'environ 0,023 Å pour le complexe 1 et 0,025 Å pour le complexe 2. Les deux liaisons Ir-N3,4 (Ir-bpy) sont plus affectées que les deux liaisons Ir-N1,2 (Ir-ppy) qui restent quasiment inchangées dans S_0 et T_1 .

Les paires d'orbitales naturelles seules occupées SONO (en anglais : singly occupied natural orbital) des états T_1 sont représentés sur la Figure 68.

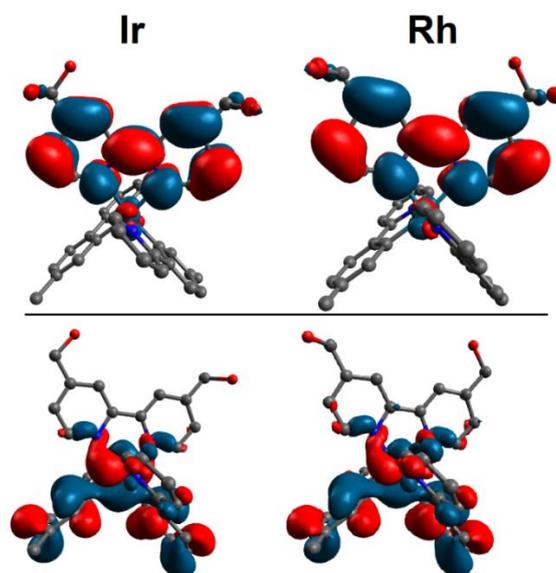


Figure 68. Paires SONO de l'état T_1 optimisé obtenu pour les complexes 1 et 2

Les analyses des orbitales SONO montrent que l'état T_1 des deux complexes étudiés correspond principalement à un transfert de charge de type 3LL , qui se produit des orbitales du cycle bpy (Hole) vers les orbitales du cycle phényle des ligands ppy (électron).

7. Etude des propriétés de la phosphorescence

Les espaces colorimétriques (défini par la Commission internationale de l'éclairage CIE en 1931) ont été les premiers liens quantitatifs définis entre les distributions des longueurs d'onde dans le spectre électromagnétique visible et les couleurs physiologiques perçues dans la vision des couleurs humaines. Les relations mathématiques qui définissent ces espaces colorimétriques sont des outils essentiels pour la gestion des couleurs, ce qui est important lorsqu'il s'agit d'encre de couleur, d'affichages lumineux et de dispositifs d'enregistrement tels que les appareils photonumériques.

On donne généralement une projection orthographique du diagramme sur le plan XOY comme représenté sur la Figure 69. L'intérieur du diagramme dans le plan (x,y) représente toutes les couleurs distinguées par nos yeux. Si deux points représentent chacun une couleur, le segment qui les joint représente les mélanges de ces deux couleurs en proportions variables. Le point de coordonnées $x = 1/3$, $y = 1/3$ représente le blanc ou le stimulus équi-énergétique noté E.

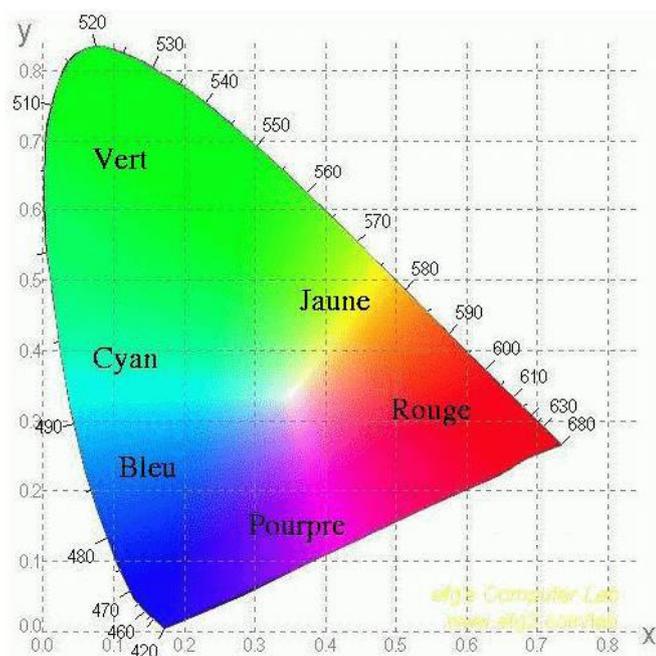


Figure 69. Diagramme de chromaticité dans l'espace CIExy et position approximative des couleurs

Dans nos travaux, nous avons utilisé le diagramme de chromaticité pour la détermination de la couleur des systèmes photoluminescents.

Les spectres de phosphorescence des complexes 1 et 2 ont été simulés avec les méthodes adiabatique AH (Adiabatic Hessian) et AS (Adiabatic Shift) selon l'approximation de Franck-Condon (FC) (Figure 70). Les deux spectres de phosphorescence de complexes 1 et 2 sont caractérisés par une bande intense avec des spectres d'émission structurés. Le spectre de phosphorescence du complexe d'iridium est décalé vers le rouge par rapport au spectre du complexe de rhodium.

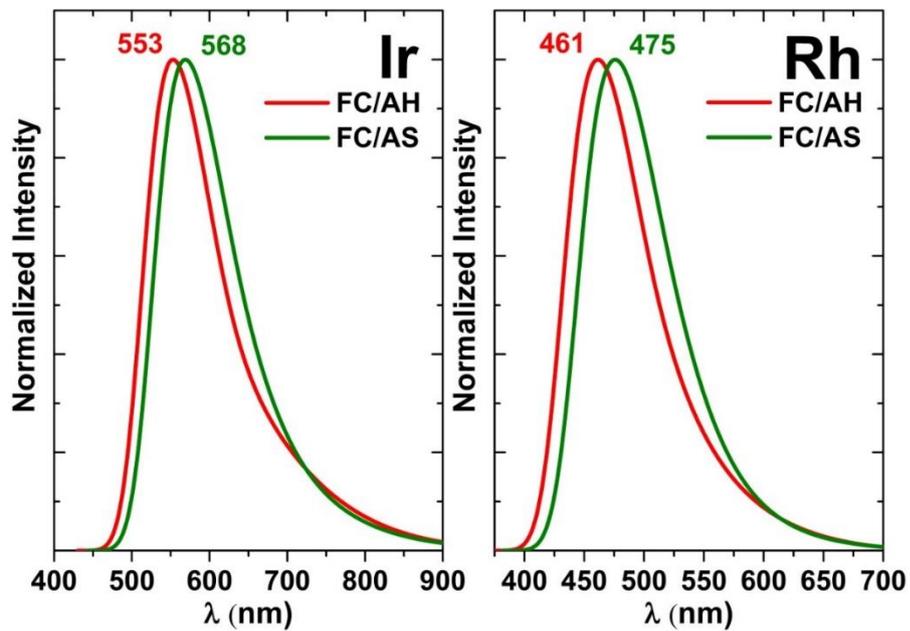


Figure 70. Spectres de phosphorescence simulés des complexes 1 et 2

La couleur de la lumière de phosphorescence des complexes 1 et 2 a été déterminée selon la Commission Internationale de l'Eclairage 1931 (CIE-1931) illustrée sur la Figure 71.

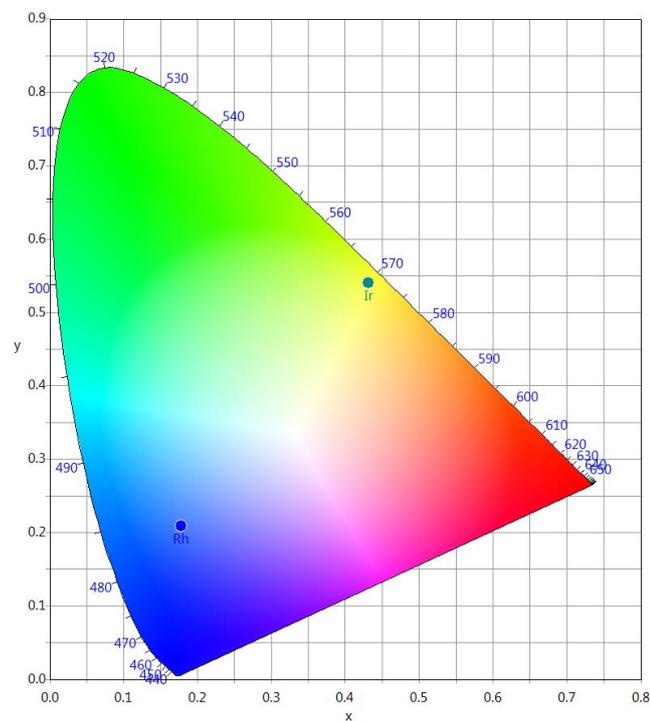


Figure 71. Couleur de phosphorescence des complexes 1 et 2 selon CIE-1931

On constate que le complexe d'iridium présente une couleur de phosphorescence vert-jaune $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ ($x = 0,43$, $y = 0,54$) tandis que le complexe de rhodium présente une couleur de phosphorescence bleue $\lambda_{\max} = 461 \text{ nm}$ ($x = 0,17$, $y = 0,20$). Malheureusement, les longueurs d'onde de phosphorescence expérimentales des complexes 1 et 2 ne sont pas fournies pour comparer nos résultats. Cependant, pour le complexe 1 similaire contenant deux atomes de chlore au lieu des deux groupes hydroxyméthyle ($-\text{CH}_2\text{OH}$) dans bpy, montre une émission rouge centrée à 660 nm.

Il est à noter que nos résultats sur les complexes de iridium et rhodium ont été publiés dans le journal Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly (<https://www.springer.com/journal/706>, p132).

Conclusion 2

Cette partie est une étude théorique DFT-TDDFT de la structure électronique et des propriétés spectrales des deux complexes : $[\text{M}(\text{ptpy})_2(4,4'\text{-HOCH}_2\text{bpy})]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$). Les résultats obtenus au niveau de théorie B3PW91/SDD/6-311G* sont en bon accord avec les données expérimentales. La substitution du métal affecte légèrement la structure électronique à cause de la variation des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO. Les états excités d'absorption calculés correspondent principalement à des transitions de type MLCT/LLCT pour les deux complexes. Les spectres d'émission simulés montrent que le complexe d'iridium présente une couleur de phosphorescence vert-jaune tandis que le complexe de rhodium présente une couleur de phosphorescence bleue.



Geometric, optical, and phosphorescent properties of cationic Ir(III) and Rh(III) complexes with cyclometalated ligands: DFT/TDDFT investigations

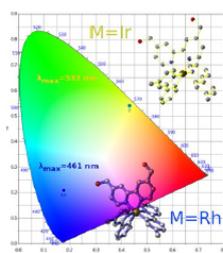
Imane Seghir¹ · Nadia Nebbache¹ · Houari Brahim²

Received: 15 October 2020 / Accepted: 16 February 2021
© Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature 2021

Abstract

In this work, we studied ground and first excited triplet state geometries, optical and phosphorescence properties of the two complexes $[M(C^{\wedge}N)_2(N^{\wedge}N)]^+$ with $M = Ir$ and Rh , $C^{\wedge}N = 2$ -(*p*-tolyl)pyridinato, and $N^{\wedge}N = 4,4'$ -bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridine using DFT and TD-DFT methods. The lowest absorptions were simulated and assigned to the observed absorptions. Geometric and natural orbital analyses show that the first excited triplet states correspond mainly to 3LL charge transfer. Phosphorescence study shows that the two complexes exhibit green-yellow ($\lambda_{max} = 553$ nm) and blue phosphorescence color ($\lambda_{max} = 461$ nm), respectively.

Graphic abstract



Keywords Rhodium · Iridium · Complexes · DFT · TD-DFT · Absorption spectra · Phosphorescence

Introduction

Due to their important photophysical and photochemical properties, coordination compounds of transition metals are subject of wide experimental and theoretical investigations since the last two decades [1–4]. Various applications have developed using this kind of materials, such as organic photovoltaic cells [5–7], sensor [8, 9], and organic light-emitting

diodes (OLEDs) [10–13]. Recently, a series of cationic and anionic iridium(III) complexes, including $[Ir(ppy)_2(phen)]^+$, $[Ir(ppy)_2(dinonyl-bpy)_2]^+$, and $[Ir(dfppy)_2(NCS)_2]^-$ have been synthesized with yellow-emitting material characteristics [14, 15]. Guang-Zhao Lu et al. demonstrated that a five cyclometalated iridium(III) exhibit the emission of red color ($\lambda = 607$ – 619 nm). This leads to display good performance for OLED application [16].

Rhodium complexes also attracted the attention of chemists, new compounds of rhodium(III) have been synthesized and extensively investigated [17, 18]. These complexes are used in energy conversion and light-emitting devices for non-linear optics [19]. The emission spectra of Rh(III) diimine complexes show structured bands with emission maxima appearing at around 506 nm

✉ Houari Brahim
brahim.h@outlook.com

¹ Laboratory of Applied Chemistry LCA, Faculty of Sciences, University of Biskra, B.P. 145, R.P. 07000 Biskra, Algeria

² Laboratory of Chemistry: Synthesis, Properties and Applications (LCSPA), Faculty of Sciences, University of Saida-Dr Moulay Tahar, Saida, Algeria

corresponding to an excited state of triplet intra-ligand ${}^3\text{IL}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)(pba) character, mixed with some triplet metal-to-ligand charge-transfer ${}^3\text{MLCT}$ ($d_\pi(\text{Rh}) \rightarrow \pi^*(\text{pba})$) character [20].

Recently, many theoretical approaches using the density functional theory (DFT) have been processed to describe the ground- and excited-state properties of organometallic and inorganic molecules. In addition, it has been pointed out that time-dependent DFT (TDDFT) [21–24] has become one of the most prominent and most widely used approaches for the calculation of excited-state properties of molecular systems [25–27]. Especially, using hybrid density functional, such as B3LYP, CAM-B3LTP, and B3PW91 [28–31]. Several methods and approaches were used to simulate the phosphorescence spectra of metal transition complexes involving spin-forbidden transition ($T_1 \rightarrow S_0$). Adiabatic Hessian (AH) and adiabatic shift (AS) methods have been widely used to study the electronic phosphorescence processes phenomenon taking into account vibrational structure contributions to $T_1 \rightarrow S_0$ transition [3, 32, 33].

In this contribution, we present a theoretical investigation to study structural, electronic, and spectroscopic properties of two new cationic cyclometalated complexes using the density functional theory/time-dependent density functional theory DFT/TDDFT approach. These complexes with general formula $[\text{M}(\text{ptpy})_2(4,4'\text{-HOCH}_2\text{bpy})]^+$ with $\text{M} = \text{Ir}(\text{III})$ (**1**) and $\text{Rh}(\text{III})$ (**2**), ptpy = 2-(*p*-tolyl)pyridinato (C^\wedgeN) ligand, and 4,4'-HOCH₂bpy = 4,4'-bis(hydroxymethyl) 2,2'-bipyridine (N^\wedgeN) were synthesized and characterized by Marion Graf and co-workers [34].

Results and discussion

Geometry optimization

Geometric structures of the complexes **1** and **2** are presented in Fig. 1. Selected geometrical parameters for complexes **1** and **2** are listed in Table 1. As shown in Fig. 1, both complexes adopt distorted pseudo-octahedral environment around the metal. Calculated geometrical parameters of the complex **2** agree with X-ray data. For the two complexes, the results show that the calculated $\text{M}-\text{N}_{(\text{N}^\wedge\text{N})}$ bond lengths are shorter than the $\text{M}-\text{N}_{(\text{C}^\wedge\text{N})}$ ones. The $\text{Rh}-\text{N}_1$ (2.063 Å) and $\text{Rh}-\text{N}_3$ (2.195 Å) bond lengths exhibit obvious difference of about ~ 0.13 Å due to the trans-Rh,N position in C^\wedgeN ligand against cis-Rh,N_(N[^]N) position in N^\wedgeN ligand. Rh–C bond lengths are shorter than the Ir–C bond lengths due to the increasing electronegativity (*X*) between the center metal and the donor atom of the ptpy ligands [$\text{Ir}(\text{X}=2.2) < \text{Rh}(\text{X}=2.28)$], which leads to decrease in the bond length.

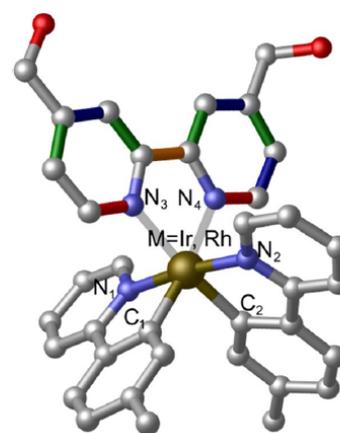


Fig. 1 Geometric structures of the Ir(III) and Rh(III) cationic complexes. Hydrogen atoms have been removed for clarity

Table 1 Calculated and experimental structure parameters for complexes **1** and **2** with B3PW91/SDD/6-311G*

	B3PW91		Exp ^a
	M=Ir (1)	M=Rh (2)	
Bond length/Å			
M–C(1)	2.019	2.001	1.993 (2)
M–C(2)	2.019	2.000	1.993 (2)
M–N(1)	2.072	2.063	2.047 (2)
M–N(2)	2.072	2.065	2.043 (2)
M–N(3)	2.182	2.189	2.164 (2)
M–N(4)	2.182	2.188	2.157 (2)
Angle/°			
C(2)–M–N(2)	79.85	80.73	81.02 (8)
C(1)–M–N(1)	80.00	80.60	80.89 (8)
N(4)–M–N(3)	75.02	74.98	76.07 (7)

^aRef. [34]

Frontier Kohn–Sham molecular orbitals

The study of frontier molecular orbitals (FMOs) is important to analyze the optical properties of the complexes **1** and **2**. The compositions of frontier Kohn–Sham molecular orbitals (KS–MO) in terms of metal and ligand fragments are given in Table 2. Contour plots and energy levels of HOMO, LUMO are shown in Fig. 2. The two pseudo-octahedral complexes have a low-spin configuration because first, the two transition metals Rh/Ir below to second/third row, characterized by a large splitting of d-metal orbitals and second, bipyridine, pyridine and phenyl are known as strong field ligands (in spectrochemical series) characterized by a large splitting of d-metal orbitals. The energy

Table 2 Energy and composition (%) of FMOs of complexes **1** and **2** in term of fragments with B3PW91/SDD/6-311G*

	E/eV	M	(C [^] N) ₁	(C [^] N) ₂	N [^] N
Complex 1					
LUMO+5	-3.416	4	72	16	8
LUMO+4	-3.742	3	5	5	87
LUMO+3	-3.899	8	32	51	9
LUMO+2	-3.975	8	54	35	3
LUMO+1	-4.060	5	8	7	80
LUMO	-4.887	3	4	2	91
ΔE	2.9				
HOMO	-7.787	48	25	21	6
HOMO-1	-8.347	10	58	30	2
HOMO-2	-8.557	35	25	38	3
HOMO-3	-8.691	38	29	26	7
HOMO-4	-8.777	65	11	19	4
HOMO-5	-8.872	55	16	24	6
Complex 2					
LUMO+5	-3.435	4	71	14	8
LUMO+4	-3.641	1	5	4	90
LUMO+3	-3.911	6	17	60	16
LUMO+2	-3.956	5	55	7	32
LUMO+1	-4.019	6	18	23	52
LUMO	-4.794	2	4	2	92
ΔE	3.2				
HOMO	-8.032	46	30	20	4
HOMO-1	-8.389	7	52	39	2
HOMO-2	-8.647	15	43	40	2
HOMO-3	-8.771	12	30	53	5
HOMO-4	-9.024	76	7	12	5
HOMO-5	-9.103	76	9	9	6

gap ΔE between the HOMO and LUMO for **1** and **2** are 3.2 and 2.9 eV. Thus, replacing Ir by Rh decreases the energy gap by 0.3 eV. Each complex was split into four fragments, the metal (M), the two C[^]N ligands ((C[^]N)₁) and (C[^]N)₂) and the bipyridine ligand (N[^]N). As shown in Table 2, HOMOs of **1** and **2** are delocalized in d_{Metal} and C[^]N orbitals while the lowest unoccupied molecular orbitals LUMO and LUMO+4 are localized on N[^]N orbitals. The LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, and LUMO+5 are essentially antibonding π^* orbitals centered in the C[^]N ligands. The composition of the FMOs shows that the lowest excited states will have a mixed character dominated by metal-to-ligand charge transfer (MLCT) and ligand-to-ligand charge transfer (LLCT).

UV-Vis absorption spectra

TDDFT calculations were performed to investigate electronic absorption spectra of the studied complexes. The

calculations were carried out in dichloromethane (CH₂Cl₂) solution. The main singlet excited states with their wavelengths, oscillator strengths, assignment and characters are given in Table 3 together with experimental data. NTO pair visualizations of the main absorptions are depicted in Table 4. Simulated absorption spectra of the studied complexes (Fig. 3) reproduce the main characteristics of the experimental ones. The weak absorptions (S_0 - S_1) of complexes **1** and **2** are computed at about 481 nm and 425 nm, respectively. NTO analysis shows that these bands occur from $d_M + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}$ orbitals to $\pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ orbitals and correspond to a mixed character MLCT/LLCT. S_0 - S_1 absorptions of the two complexes are weak because the charge transfer occur between the two orthogonal ligands C[^]N and N[^]N. S_0 - S_2 absorptions computed at 397 nm (**1**) and 368 nm (**2**) with significant oscillator strengths ($f > 0.1$) are assigned to the intense band observed at 396 nm (**1**) and 369 nm (**2**). As shown in Table 4, these absorptions correspond to $d_M + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^* \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ transition dominated by an intra-ligand charge transfer from phenyl to pyridine orbitals of the two C[^]N ligands. The most intense absorptions (S_0 - S_3) of **1** and **2** spectra are computed at 274 nm ($f=0.13$) and at 264 nm ($f=0.182$), respectively. These absorptions correspond to mixed character LLCT/MLCT for **1** and to a pure LLCT character for **2**.

First triplet excited state properties

The first triplet excited states T_1 of the complexes **1** and **2** have been optimized and confirmed to be a global minimum with frequency calculations. Selected bond lengths of S_0 and T_1 of the studied complexes are reported in Table 5 for comparison. As shown in Table 5, bipyridine (bpy) bond lengths are the more affected when going from S_0 to T_1 . C-C bond between the two pyridines of bpy ligand (orange color, Fig. 1) are the most modified bond length. Indeed, it decreases significantly by about 0.058 Å (Ir complex) and 0.06 Å (Rh complex). The two bonds C-N (red color, Fig. 1) and the four bonds C=C (green color, Fig. 1) of bpy ligand increase with non-negligible values. The other C=C bonds of bpy (blue color, Fig. 1) decrease when going from S_0 to T_1 . Around the metal, Ir-C₁ is the most affected bond length by about 0.023 (Ir complex) and 0.025 (Rh complex). The two Ir-N_{3,4} (Ir-bpy) bonds are more affected than the two Ir-N_{1,2} (Ir-ppy) bonds which remain almost unchanged in S_0 and T_1 . Singly occupied natural orbitals SONOs of T_1 states are depicted in Fig. 4. SONO analyses show that T_1 of the two studied complexes correspond mainly to ³LL charge transfer, which occurs from bpy ring orbitals (Hole) to the phenyl ring orbitals of ppy ligands (electron).

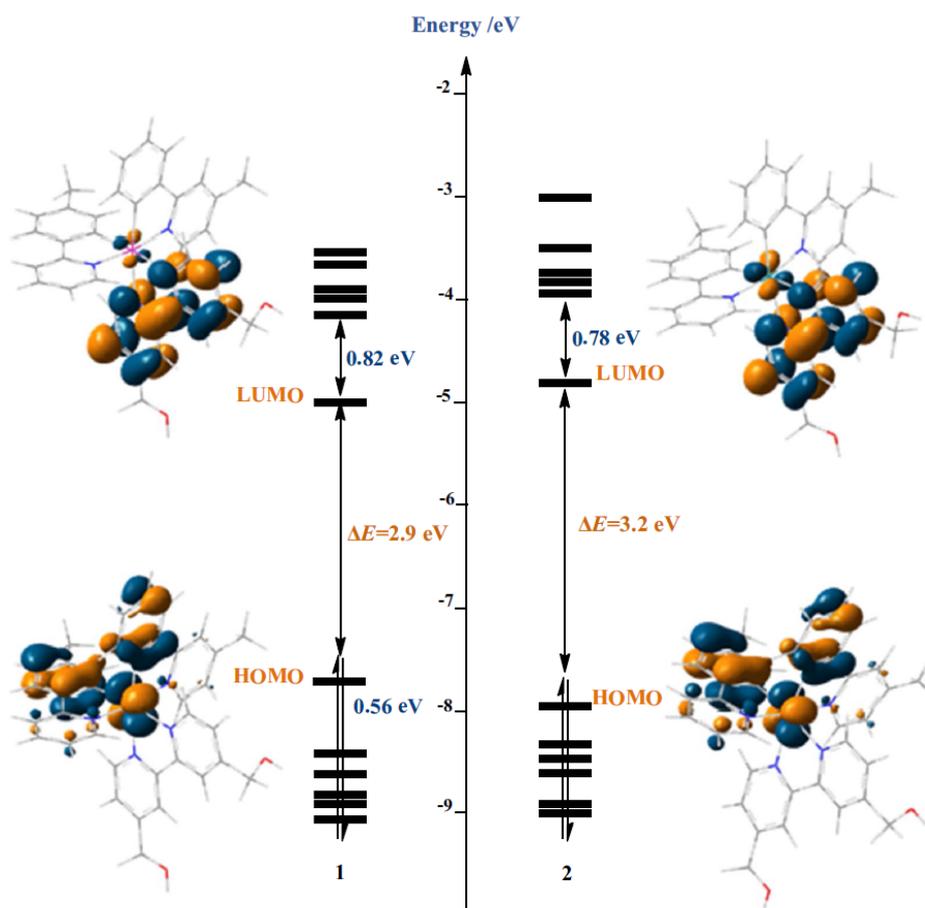


Fig. 2 Energy level diagram of the frontier molecular orbitals and MO molecular orbitals of HOMO and LUMO plots calculated at the B3PW91/SDD level for complexes **1** and **2**

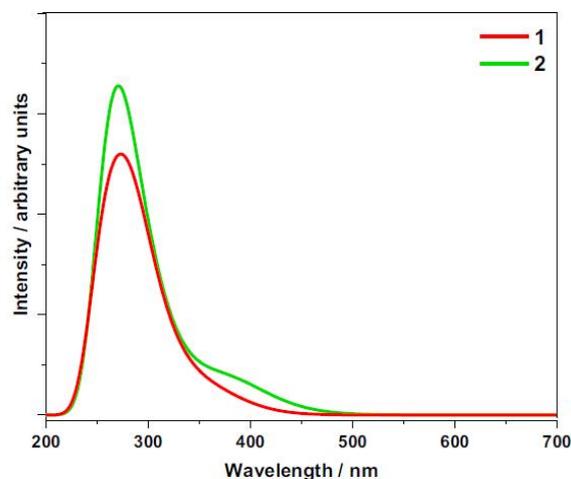
Table 3 Selected singlet excited states of **1** and **2** calculated at B3PW91/SDD/6-311G*level in CH_2Cl_2 solvent with experimentally observed wavelengths

	State	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}/f$	Transitions (KS-MO)	Assignment (NTOs)/weight	Character (NTOs)	$\lambda_{\text{exp}}^a/\text{nm}$
1	S ₁	481/0.0007	H → L (98%)	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.99	MLCT/LLCT	408
	S ₂	397/0.12	H → L + 1 (96%)	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.96	MLCT/ILCT	396
	S ₃	382/0.0008	H-2 → L (80%)	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.79 $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.20	MLCT/LLCT	380
	S ₄	314/0.049	H-2 → L + 1 (54%) H-3 → L + 1 (18%)	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.73 $d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.14	MLCT/ILCT/LLCT	310
	S ₅	274/0.13	H-7 → L (43%) H-7 → L + 1 (20%)	$\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.75 $\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} + d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.25	LLCT/MLCT	274
2	S ₁	425/0.0001	H → L (93%)	$d_{\text{Rh}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.98	MLCT/LLCT	
	S ₂	368/0.144	H → L + 1 (93%)	$d_{\text{Rh}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.93	MLCT/ILCT	369
	S ₃	307/0.051	H → L + 9 (73%)	$d_{\text{Rh}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.83	MLCT/ILCT	306
	S ₄	297/0.054	H-2 → L + 2 (26%) H-3 → L + 2 (22%)	$d_{\text{Rh}} + \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.78	MLCT/LLCT/ILCT	296
	S ₅	264/0.182	H + 1 → L + 6 (72%)	$\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}}^*$ /0.72	LLCT	265

^a Ref. [34]

Table 4 NTO pair visualizations of the main excited singlet states of the complexes **1** and **2**

State	Weighth	Hole	Electron
Complex 1			
S ₁	0.99		
S ₂	0.96		
S ₃	0.79		
	0.20		
S ₄	0.73		
	0.14		
S ₅	0.75		
	0.20		
Complex 2			
S ₁	0.98		
S ₂	0.93		
S ₃	0.83		
S ₄	0.78		
S ₅	0.72		

**Fig. 3** Simulated absorption spectra of Ir and Rh complexes in CH₂Cl₂ at B3PW91/SDD/6-311G*level

Phosphorescence properties

Phosphorescence spectra of the complexes **1** and **2** have been simulated with adiabatic Hessian (AH) and adiabatic shift (AS) methods according to Franck–Condon (FC) approximation taking in account vibronic coupling (Fig. 5). This treatment is allowed since S₀ and T₁ geometries are close (Fig. 1). As shown in Fig. 5, phosphorescence spectra of **1** and **2** are similar and are both characterized by one intense band with structured emission spectra. Phosphorescence spectrum of iridium complex is red shifted compared to the rhodium complex spectrum. Simulated AH spectra blue shift the AS spectra, which is in good agreement with previous study [35]. Color light phosphorescence of **1** and **2** were determined according to Commission Internationale de l’Eclairage 1931 (CIE-1931) color system. The color coordinate values (*x*, *y*) were evaluated using Color-calculator tool (Osram Sylvania). As shown in Fig. 6, iridium complex exhibits green-yellow phosphorescence color $\lambda_{\text{max}} = 553$ nm (*x* = 0.43, *y* = 0.54) while rhodium complex exhibit blue phosphorescence color $\lambda_{\text{max}} = 461$ nm (*x* = 0.17, *y* = 0.20). Unfortunately, experimental phosphorescence wavelengths of complexes **1** and **2** are not provided to compare our results. However, for the complex **1**, similar complex containing two chlorine atoms, instead the two hydroxymethyl groups (–CH₂OH) in bpy, show red emission centered at 660 nm [36].

Table 5 Selected optimized bond lengths (in Å) of S_0 and T_1 of the complexes **1** and **2** calculated with B3PW91 and the difference between S_0 and T_1

	Complex 1 (Ir)			Complex 2 (Rh)		
	S_0	T_1	T_1-S_0	S_0	T_1	T_1-S_0
M-C ₁	2.019	1.996	-0.023	2.001	1.977	-0.025
M-C ₂	2.019	2.000	-0.019	2.000	2.164	+0.024
M-N ₃	2.182	2.172	-0.01	2.189	2.166	-0.023
M-N ₄	2.182	2.172	-0.01	2.188	1.983	+0.017
M-N ₁	2.072	2.07	-0.002	2.063	2.062	-0.001
M-N ₂	2.072	2.072	0	2.065	2.065	0
(C-C) _{orange}	1.478	1.42	-0.058	1.481	1.421	-0.06
(C=N) _{red}	1.351	1.385	+0.034	1.349	1.383	+0.034
(C=N) _{red}	1.355	1.386	+0.031	1.352	1.385	+0.033
(C=C) _{green}	1.39	1.421	+0.031	1.39	1.422	+0.032
(C=C) _{green}	1.39	1.419	+0.029	1.39	1.42	+0.03
(C=C) _{green}	1.393	1.42	+0.027	1.394	1.421	+0.027
(C=C) _{green}	1.395	1.421	+0.026	1.394	1.42	+0.026
(C=C) _{blue}	1.393	1.37	-0.023	1.394	1.371	-0.023
(C=C) _{blue}	1.389	1.369	-0.02	1.389	1.369	-0.02
(C=C) _{blue}	1.386	1.372	-0.014	1.387	1.373	-0.014
C-O	1.408	1.421	+0.013	1.335	1.348	+0.013

For bond colors see Fig. 1

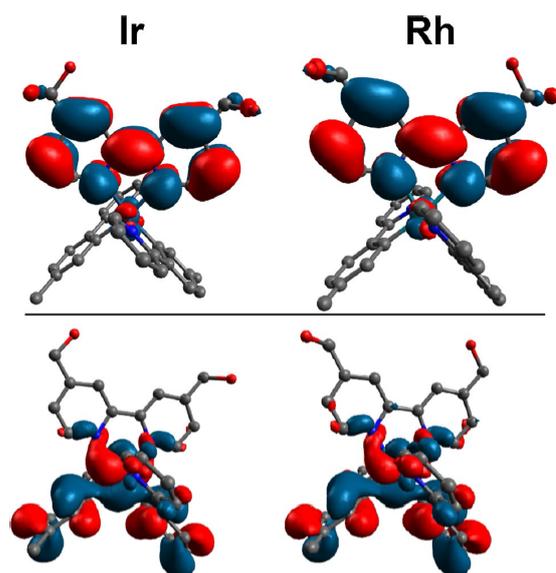


Fig. 4 SONO pairs of the optimized T_1 obtained with UB3PW91

Conclusions

In this study, the electronic structure and spectral properties of the two complexes have been theoretically investigated. The results obtained with B3PW91 functional agree with the experimental data. Replacing the metal did

not affect dramatically the energy levels of the HOMO and LUMO orbitals in the complexes. The lowest singlet excited states correspond to MLCT/LLCT characters for the two complexes **1** and **2**. Simulated spectra show that iridium complex exhibits green-yellow phosphorescence color while rhodium complex exhibit blue phosphorescence color.

Computational details

Geometry optimization of the two complexes **1** and **2** was performed in CH_2Cl_2 using DFT/B3PW91 method. The Stuttgart–Dresden relativistic effective core potential (SDD) associated with its adapted basis set [37] was used for metal atoms Ir and Rh and 6-311G* [38, 39] for all non-metal atoms. Vibrational frequencies were calculated to check the absence of imaginary frequencies and thus confirm that each structure was a global minimum on the potential energy surface. Based on the optimized ground state, the lowest-lying excited singlet states of the complexes **1** and **2** were studied by TD-DFT in CH_2Cl_2 in term of natural orbital transitions (NTOs) with the same functional and basis sets. The solvent effects (CH_2Cl_2) were taken into account using the polarizable continuum model method (PCM) [40]. The first triplet excited state was studied by unrestricted UB3PW91 in CH_2Cl_2 . Phosphorescence spectra of the studied complexes were simulated taking into account the contributions of vibrational structures to the T_1-S_0 transitions. All calculations were carried out using Gaussian09 program package

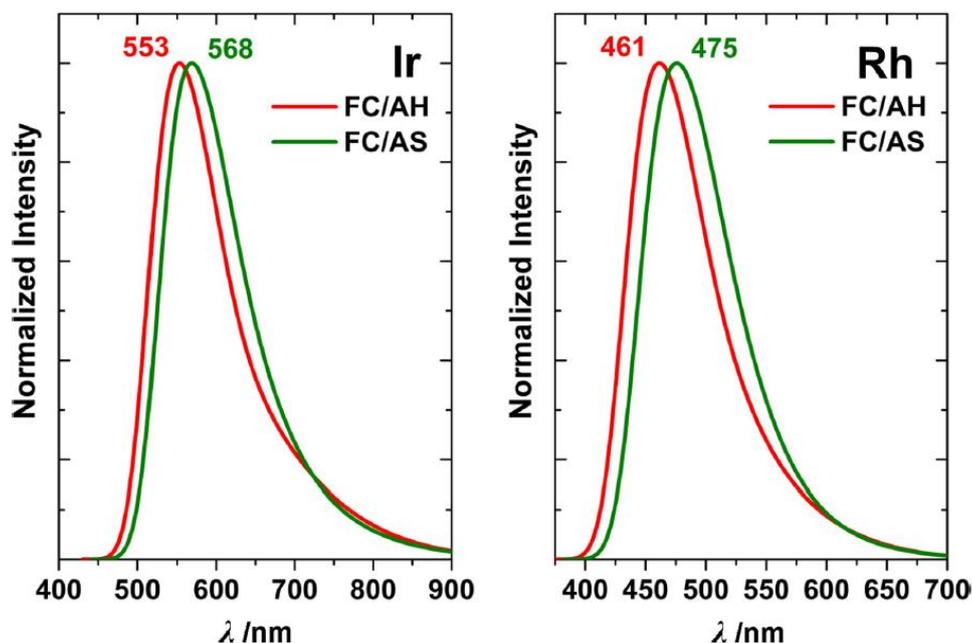


Fig. 5 Simulated phosphorescence spectra of the complexes **1** (Ir) and **2** (Rh)

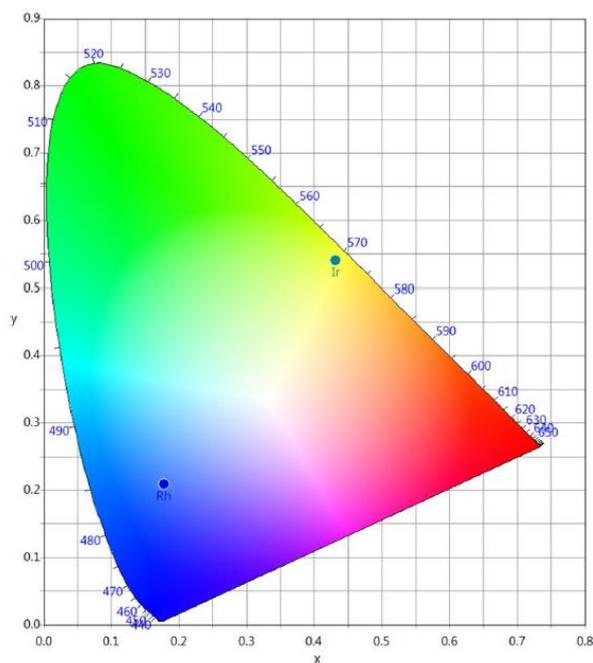


Fig. 6 Color light phosphorescence of **1** and **2** according to CIE-1931

[41]. Emission spectra were plotted and analyzed using VMS program.

References

1. Boffa LS, Novak BM (2000) *Chem Rev* 100:1479
2. Dehnicke K, Krieger M, Massa W (1999) *Coord Chem Rev* 182:19
3. Latouche C, Skouteris D, Palazzetti F, Barone V (2015) *J Chem Theory Comput* 11:3281
4. Vazart F, Latouche C (2015) *Theor Chem Acc* 134:144
5. Roberts ST, Schlenker CW, Barlier V, McAnally RE, Zhang Y, Mastron JN, Thompson ME, Bradforth SE (2011) *J Phys Chem Lett* 2:48
6. Qian M, Zhang R, Hao J, Zhang W, Zhang Q, Wang J, Tao Y, Chen S, Fang J, Huang W (2015) *Adv Mater* 27:3546
7. Wu Q, Cheng Y, Xue Z, Gao X, Wang M, Yuan W, Huettner S, Wan S, Cao X, Tao Y, Huang W (2019) *Chem Commun* 55:2640
8. Zhang Y, Liu Z, Yang K, Zhang Y, Xu Y, Li H, Wang C, Lu A, Sun S (2015) *Sci Rep* 5:8172
9. Sun B, Liang Z, Xie B-P, Li R-T, Li L-Z, Jiang Z-H, Bai L-P, Chen J-X (2018) *Talanta* 179:658
10. Mao M, Peng J, Lam T-L, Ang W-H, Li H, Cheng G, Che C-M (2019) *Mater Chem C* 7:7230
11. Pal AK, Krotkus S, Fontani M, Mackenzie CFR, Cordes DB, Slawin AMZ, Samuel IDW, Zysman-Colman E (2018) *Adv Mater* 30:1804231
12. Wu F, Li J, Tong H, Li Z, Adachi C, Langlois A, Harvey PD, Liu L, Wong W-Y, Wong W-K (2015) *Mater Chem C* 3:138
13. Hu Y, Macleannan A, Sham TK (2015) *J Lumin* 166:143
14. Yang H, Meng G, Zhou Y, Tang H, Zhao J, Wang Z (2015) *Mater* 8:6105

15. Dumur F, Nasr G, Wantz G, Mayer CR, Dumas E, Guerlin A, Miomandre F, Clavier G, Bertin D, Gigmes D (2011) *Org Electron* 12:1683
16. Lu G-Z, Wu R, Liu L, Zhou L, Zheng Y-X, Zhang W-W, Zuo J-L, Zhang H (2019) *Mater Chem Front* 3:860
17. Roy P, Sarkar D, Ghosh P, Manna CK, Murmu N, Mondal TK (2020) *J Mol Struct* 1204:127524
18. Brahim H, Haddad B, Brahim S, Guendouzi A (2017) *J Mol Model* 23:344
19. Wei F, Lai S-L, Zhao S, Ng M, Chan M-Y, Yam VW-W, Wong KM-C (2019) *J Am Chem Soc* 141:12863
20. Nazeeruddin MK, De Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Takeru B, Grätzel M (2005) *J Am Chem Soc* 127:16835
21. Hohenberg P, Kohn W (1964) *Phys Rev* 136:B864
22. Jamorski C, Casida ME, Salahub DR (1996) *J Chem Phys* 104:5134
23. Petersilka M, Gossmann UJ, Gross EKV (1996) *Phys Rev Lett* 76:1212
24. Hadji D, Brahim H (2018) *Theor Chem Acc* 137:180
25. Stolaroff A, Rio J, Latouche C (2019) *New J Chem* 43:11903
26. Minaev B, Minaeva V, Ågren H (2009) *J Phys Chem A* 113:726
27. Wang Q, Zhao L, Han D (2020) *Polyhedron* 185:114602
28. Miehlich B, Savin A, Stoll H, Preuss H (1989) *Chem Phys Lett* 157:200
29. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785
30. Yanai T, Tew DP, Handy NC (2004) *Chem Phys Lett* 393:51
31. Naoui M, Brahim H, Guendouzi A (2020) *J Photochem Photobiol A* 398:112624
32. Seghir I, Nebbache N, Meftah Y, Hachani SE, Maou S (2019) *Acta Chim Slov* 66:9
33. Vazart F, Latouche C, Bloino J, Barone V (2015) *Inorg Chem* 54:5588
34. Graf M, Siegmund D, Metzler-Nolte N, Sünkel K, Böttcher H-C (2019) *Inorg Chim Acta* 487:9
35. Brahim H (2019) *J Lumin* 210:96
36. Graf M, Gothe Y, Metzler-Nolte N, Czerwieńiec R, Sünkel K (2017) *Inorg Chim Acta* 463:36
37. Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H (1987) *J Chem Phys* 86:866
38. Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA (1972) *J Chem Phys* 56:2257
39. Petersson A, Bennett A, Tensfeldt TG, Al-Laham MA, Shirley WA, Mantzaris J (1988) *J Chem Phys* 89:2193
40. Cancès E, Mennucci B, Tomasi J (1997) *J Chem Phys* 107:3032
41. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Pengs B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ (2009) *Gaussian 09*. Gaussian Inc, Wallingford CT

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Références

- [1]. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Pengs B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ (2009) Gaussian 09. Gaussian Inc, Wallingford CT.
- [2]. K. C. Gupta and A. K. Sutar, *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252, 1420-1450.
- [3]. F. Benetollo, V. Peruzzo, S. Tamburini and P. Vigato, *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 15, 84-87.
- [4]. S. N. Mbugua, N. R. S. Sibuyi, L. W. Njenga, R. A. Odhiambo, S. O. Wandiga, M. Meyer, R. A. Lalancette and M. O. Onani, *ACS Omega*, 2020, 5, 14942-14954.
- [5]. M. E. Alkış, Ü. Keleştemür, Y. Alan, N. Turan and K. Buldurun, *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1226, 129402.
- [6]. C. M. Che, C. C. Kwok, S. W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu and H. Yersin, *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16, 233-247.
- [7]. S. A. Aboafia, S. A. Elsayed, A. K. El-Sayed and A. M. El-Hendawy, *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1158, 39-50.
- [8]. B. Civalieri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano and P. Ugliengo, *CrystEngComm*, 2008, 10, 405-410.
- [9]. T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chemical physics letters*, 2004, 393, 51-57.
- [10]. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physics Review B* 48, 1993, 4979.
- [11]. J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, 33, 8822.
- [12]. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *The Journal of chemical physics*, 1988, 89, 2193-2218.
- [13]. K. T. Yeung, W. P. To, C. Sun, G. Cheng, C. Ma, G. S. M. Tong, C. Yang and C. M. Che, *Angewandte Chemie*, 2017, 129, 139-143.

- [14]. P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll and L. Von Szentpály, *Chemical Physics Letters*, 1982, 89, 418-422.
- [15]. M. Graf, D. Siegmund, N. Metzler-Nolte, K. Sünkel and H.-C. Böttcher, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 487, 9-14.
- [16]. M. Elias and J. Lafait, *La couleur. Lumière, vision et matériaux : Lumière, vision et matériaux*, Humensis, 2015.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'articule autour de l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. La difficulté essentielle de l'application de la DFT provient du terme d'échange-corrélation qui engendre plusieurs types d'approximations. Le choix de la fonctionnelle et de la base à utiliser dépend des propriétés que nous envisageons d'étudier et des moyens de calculs dont nous disposons.

Nous avons entrepris, dans un premier temps, des calculs sur des complexes de métaux de transition avec des ligands base de Schiff. L'étude géométrique et orbitale des premiers complexes $[\text{Mo O}_2 (\text{dhbh}) \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Mo O}_2 (\text{dhbh}) \text{MeOH}]$ a été faite au niveau de théorie DFT/CAM-B3LYP. Après avoir proposé une interprétation fine de la géométrie et de la structure électronique ainsi qu'une indexation des bandes d'absorption UV-visible, nous avons comparé ces résultats avec les données expérimentales existantes et nous avons constaté, globalement, un bon accord.

Pour la deuxième série de complexes de type $[\text{WO}_2(\text{R-Ph-Salen})]$, le spectre calculé au niveau TDDFT/B3LYP en utilisant la base LANL2DZ a une allure et des absorbances proches de l'expérience. Les calculs TDDFT affirment que le transfert de charge LMCT domine pour les complexes de molybdène Mo(VI) et de tungstène W(VI) par contre pour les complexes de platine Pt(II) le transfert de charge est de type MLCT.

Dans la seconde partie de ce manuscrit, l'étude porte sur des complexes cyclométallants à base de rhodium et d'iridium de type $[\text{M} (\text{ptpy})_2(4,4'\text{-HOCH}_2\text{bpy})]^+$. L'analyse DFT des deux complexes a révélé une bonne corrélation entre les données théoriques et expérimentales. De leur part, les calculs TD-DFT indiquent que les excitations électroniques responsables de ce comportement observé expérimentalement font principalement appel à des transitions HOMO→LUMO dominées par des transferts de charge de type MLCT/LLCT. Les plus basses absorptions singulet→singulet pour ces deux complexes sont principalement apportées par la transition HOMO → LUMO. Les analyses des orbitales SONO montrent que l'état T_1 des deux complexes étudiés correspond principalement à un transfert de charge de type ^3LL . Les spectres d'émission simulés montrent sur la base du diagramme de chromaticité que le complexe d'iridium présente une couleur de phosphorescence vert-jaune tandis que le complexe de rhodium présente une couleur de phosphorescence bleue.

Annexe 1

1. Présentation générale du programme gaussian

Le programme gaussian a été créé à l'origine par John Pople en 1970 (Gaussian 70). Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés électroniques et moléculaires d'atomes, de molécules et aussi de réactions chimiques. Ces propriétés sont principalement : les énergies, la structure et les différents paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé [1].

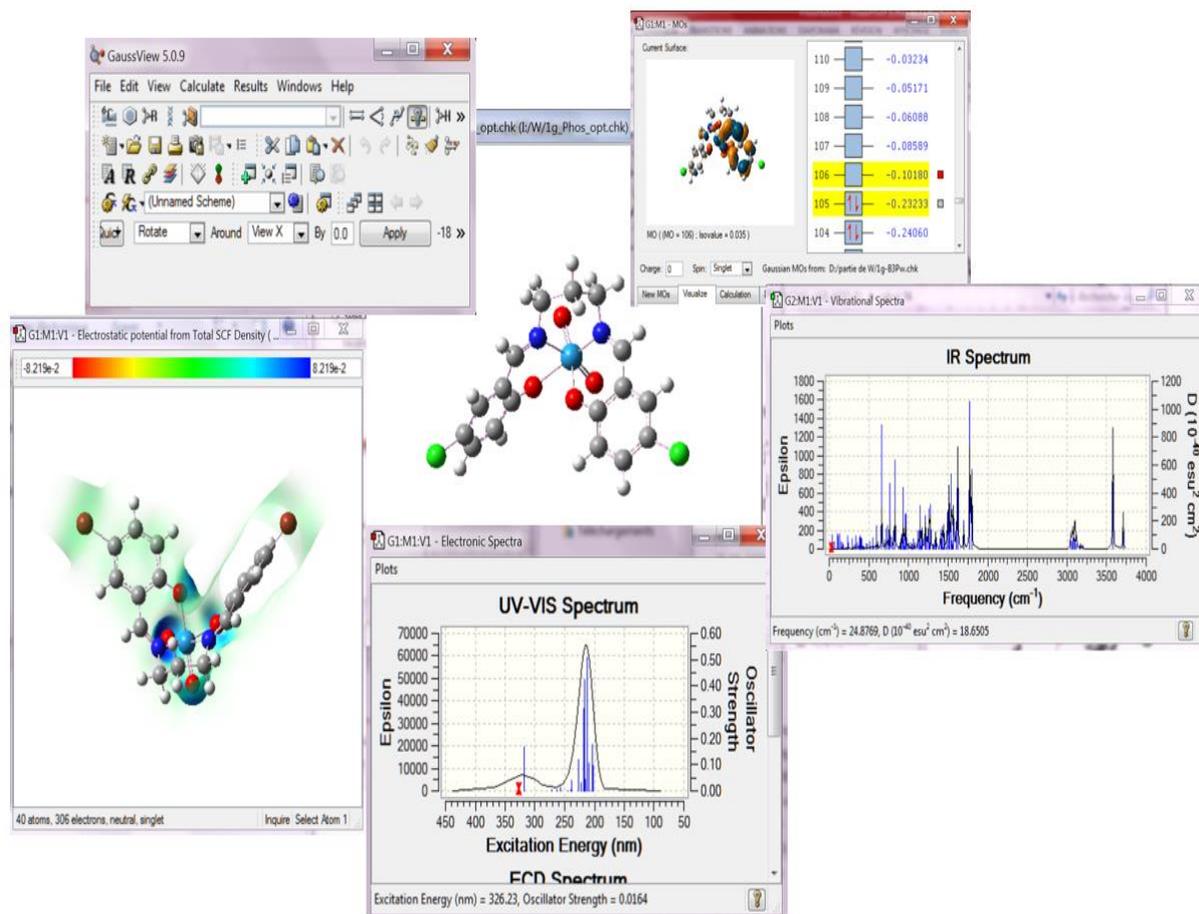
Les Sorties majeures de Gaussian sont : Gaussian70, Gaussian76, Gaussian77, Gaussian78, Gaussian80, Gaussian82, Gaussian83, Gaussian85, Gaussian86, Gaussian88, Gaussian90, Gaussian92, Gaussian93, Gaussian94, Gaussian95, Gaussian96, Gaussian98, Gaussian03, Gaussian09 et Gaussian16.



Il peut fonctionner dans les systèmes d'exploitation Windows et Linux et il existe des versions architecturales disponibles 38 bits et 64 bits. Il est possible de saisir manuellement les instructions et les ordres mathématiques ou d'utiliser d'autres programmes (ChemDraw [2], Avogadro [3]). Il y a le programme GaussView [4] de la même entreprise du gaussian. Grâce à ce programme, nous pouvons saisir des données de compte, y compris des informations sur la forme spatiale, l'expédition et la méthode de travail suivie et le type de travail à effectuer. De plus, la mission de ces programmes est de montrer les résultats et les frais graphiques, statiques, voire cinétiques (dans le cas des vibrations et mécanismes d'acteurs) et autres résultats.

Tous les éléments du tableau périodique sont pris en considération. Le programme fournit une banque de données, pour chacun des éléments, avec plusieurs bases d'orbitales atomiques.

1.2.1. Représentation schématique de quelques étapes d'un calcul Gaussian



1.3. Caractéristiques disponibles dans le programme Gaussian

Les plus courantes permettent de traiter les caractéristiques physico-chimiques du système sont :

- Optimisation de la géométrie.
- Fréquences de vibration.
- Propriétés thermodynamiques.
- Effets de solvant.
- Spectres UV-visible, IR, RMN et Raman.
- Recherche des états de transitions.

Chemins réactionnels intrinsèques

Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles.

1.3.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation

Les fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans le programme Gaussian sont:

Becke One-Parameter Hybrid Functionals :B1B95, B1LYP, mPW1PW91, mPW1LYP, mPW1PBE, mPW3PBE.

Fonctionnalités hybrides à trois paramètres de Becke :B3LYP, B3P86, B3PW91, O3LYP.

Fonctionnels compris la dispersion :APFD, wB97XD.

Fonctionnalités corrigées à longue portée :LC-wHPBE, CAM-B3LYP, LC-BLYP.

Autre fonctionels hybride : PW6B95 et PW6B95D3, M08HX et M06HF, M05 et M052X, PBE1PBE (PBE0), HSEH1PBE, OHSE2PBE, PBEh1PBE.

1.3.2. Bases

Le programme Gaussian utilise les orbitales de type Gaussienne (GTO). Des diverses bases d'orbitales atomiques disponibles sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau : Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian

Bases	S'applique à	Fonctions de polarisation	Fonctions de Fonctions diffuses
3-21G	H-Xe		+
6-21G	H-Cl	*ou**	
4-31G	H-Ne	* or **	
6-31G	H-Kr	(3df,3pd)	+,++
6-311G	H-Kr	(3df,3pd)	+,++
3-21G	H-Xe		+
6-21G	H-Cl	*ou**	
LanL2MB	H-La, Hf-Bi		
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi		
SDD	Tous mais Fr et Ra		

Références

[1]. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).

[2]. K. R. Cousins, ACS Publications, 2011.

[3]. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek and G. R. Hutchison, Journal of cheminformatics, 2012, 4, 1-17.

[4]. <http://www.chemcad.com/pages/7/Gaussian-Gaussview-visualisation>

Annexe 2

Geometrie optimisé du complexe molybdene 1 au niveau Cam-B3LYP

Center	Atomic	Forces (Hartrees/Bohr)		
Number	Number	X	Y	Z

1	42	-0.000004588	-0.000012541	0.000012261
2	8	-0.000002968	-0.000015272	-0.000001264
3	8	0.000006907	0.000006779	-0.000015084
4	8	0.000009578	-0.000000539	-0.000009396
5	8	0.000012348	0.000001566	-0.000005624
6	8	-0.000019893	0.000008521	0.000011558
7	8	0.000000135	0.000006501	0.000007077
8	7	0.000001348	-0.000012314	-0.000004893
9	7	0.000005369	0.000010457	-0.000000575
10	6	0.000012184	-0.000001590	0.000003542
11	6	-0.000019399	-0.000004569	-0.000001708
12	6	0.000008568	0.000010346	-0.000013666
13	6	0.000006112	-0.000003946	-0.000001474
14	6	-0.000002672	-0.000003258	-0.000002342
15	6	-0.000009999	-0.000000589	0.000002621
16	6	0.000009860	0.000017757	0.000005037
17	6	-0.000003667	0.000000235	-0.000001308
18	6	0.000001632	0.000000265	0.000000024

19	6	0.000000740	-0.000002739	-0.000000791
20	6	0.000001985	-0.000000851	0.000003291
21	6	-0.000015394	0.000008096	0.000009124
22	6	-0.000002375	0.000000179	0.000002361
23	6	-0.000003669	0.000001541	0.000004433
24	1	-0.000001433	0.000001478	0.000002368
25	1	-0.000000625	0.000000385	-0.000003698
26	1	-0.000001590	-0.000002442	0.000005072
27	1	-0.000000489	0.000000402	-0.000001285
28	1	0.000000378	0.000000061	-0.000000723
29	1	-0.000000297	0.000000629	0.000003890
30	1	0.000000371	-0.000000079	0.000005184
31	1	0.000000549	-0.000000065	0.000002876
32	1	-0.000000679	0.000000019	0.000003675
33	1	0.000000658	-0.000005608	0.000001099
34	1	0.000012351	-0.000006651	-0.000019189
35	1	-0.000001336	-0.000002165	-0.000002473

Derniere geometrie optimisé du complexe molybdene 1 au niveau B3LYP

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	42	0	0.185020	-1.390387	-0.259927
2	8	0	2.043413	-0.964435	0.303002

3	8	0	0.016235	-3.009562	0.318976
4	8	0	-1.755384	-0.883561	-0.084909
5	8	0	6.474591	0.704625	-0.043723
6	8	0	-0.000024	-1.075360	2.265434
7	8	0	0.370427	-1.462605	-1.959368
8	7	0	0.013264	0.857989	-0.006410
9	7	0	-1.269284	1.357068	0.047882
10	6	0	-3.577861	0.656914	-0.016870
11	6	0	-2.129835	0.385433	-0.019688
12	6	0	2.856557	0.077835	0.124833
13	6	0	4.671974	2.216053	-0.119110
14	6	0	4.233012	-0.163323	0.106176
15	6	0	2.372356	1.407736	0.008506
16	6	0	0.975470	1.727182	0.023478
17	6	0	-4.486994	-0.405632	-0.090231
18	6	0	-5.855450	-0.153981	-0.090442
19	6	0	3.315546	2.452983	-0.099855
20	6	0	-5.423735	2.217066	0.056178
21	6	0	5.132122	0.892752	-0.018568
22	6	0	-6.326817	1.155082	-0.016893
23	6	0	-4.056751	1.973028	0.055588
24	1	0	5.392644	3.019030	-0.212073
25	1	0	4.573798	-1.190476	0.193884
26	1	0	0.684247	2.776672	0.052729
27	1	0	-4.110959	-1.419374	-0.149205
28	1	0	-6.554710	-0.981630	-0.149080
29	1	0	2.951762	3.472722	-0.180574

30	1	0	-5.788412	3.237570	0.112286
31	1	0	-7.394666	1.349326	-0.017647
32	1	0	-3.347110	2.789231	0.110678
33	1	0	-0.379933	-1.934854	2.489028
34	1	0	0.922618	-1.098874	2.547618
35	1	0	6.680410	-0.236062	0.015058

Derniere geometrie optimisé du complexe molybdene 1 au niveau B3PW91

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
1	42	0	0.186089	-1.381925	-0.254264
2	8	0	2.035563	-0.961991	0.310764
3	8	0	0.011584	-2.995427	0.319877
4	8	0	-1.749721	-0.884627	-0.091857
5	8	0	6.456431	0.697631	-0.047046
6	8	0	-0.012809	-1.060925	2.243441
7	8	0	0.378402	-1.452201	-1.945931
8	7	0	0.009625	0.850578	-0.000675
9	7	0	-1.263607	1.349164	0.054664
10	6	0	-3.566323	0.651055	-0.018624
11	6	0	-2.122630	0.378319	-0.019943
12	6	0	2.847220	0.073851	0.128116
13	6	0	4.660240	2.207697	-0.126764
14	6	0	4.221443	-0.167084	0.109470
15	6	0	2.364893	1.400707	0.006885

16	6	0	0.971485	1.718784	0.024463
17	6	0	-4.473968	-0.408564	-0.103485
18	6	0	-5.840058	-0.155721	-0.104950
19	6	0	3.305646	2.443846	-0.106735
20	6	0	-5.406507	2.210304	0.063461
21	6	0	5.119962	0.886698	-0.021062
22	6	0	-6.309070	1.151464	-0.021051
23	6	0	-4.041776	1.965004	0.063994
24	1	0	5.380656	3.011230	-0.224272
25	1	0	4.561638	-1.194885	0.201027
26	1	0	0.678352	2.768524	0.052069
27	1	0	-4.097231	-1.422619	-0.170526
28	1	0	-6.540717	-0.982336	-0.172736
29	1	0	2.941068	3.463797	-0.191530
30	1	0	-5.770532	3.231242	0.127723
31	1	0	-7.377344	1.347076	-0.022700
32	1	0	-3.329454	2.779533	0.127884
33	1	0	-0.387683	-1.920094	2.469054
34	1	0	0.905807	-1.074848	2.532671
35	1	0	6.658634	-0.241792	0.015864

Derniere geometrie optimisé du complexe molybdene 1 au niveau B3PW91

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	42	0	0.155278	-1.280188	-0.441064

2	8	0	1.996556	-0.892254	0.163068
3	8	0	0.004561	-2.932475	-0.022811
4	8	0	-1.779149	-0.814415	-0.222393
5	8	0	6.397580	0.818013	-0.099476
6	8	0	0.343795	-1.196473	-2.122821
7	7	0	-0.031319	0.919801	-0.004442
8	7	0	-1.320122	1.400479	0.101592
9	6	0	-3.613678	0.683952	0.004045
10	6	0	-2.162328	0.434725	-0.040275
11	6	0	2.801916	0.161394	0.053731
12	6	0	4.593723	2.313987	-0.056299
13	6	0	4.174532	-0.069036	0.008992
14	6	0	2.313059	1.483725	0.034541
15	6	0	0.912060	1.787994	0.088154
16	6	0	-4.501749	-0.375679	-0.161101
17	6	0	-5.868727	-0.146912	-0.122175
18	6	0	3.241397	2.537649	-0.008985
19	6	0	-5.469209	2.196088	0.246801
20	6	0	5.060394	0.994723	-0.050418
21	6	0	-6.354173	1.136729	0.081964
22	6	0	-4.104096	1.973599	0.207684
23	1	0	5.309505	3.124344	-0.099694
24	1	0	4.520963	-1.097048	0.022385
25	1	0	0.609499	2.826783	0.210221
26	1	0	-4.109859	-1.371593	-0.321821
27	1	0	-6.556981	-0.974287	-0.252973
28	1	0	2.869220	3.556798	-0.014294

29	1	0	-5.847130	3.199869	0.405188
30	1	0	-7.423636	1.314158	0.111722
31	1	0	-3.403184	2.788762	0.333223
32	1	0	6.613148	-0.120097	-0.107845
33	6	0	0.000641	-1.175347	1.610447
34	1	0	-0.936521	-1.589300	1.919104
35	1	0	0.058441	-0.152946	1.920698
36	8	0	1.068520	-1.915728	2.207416
37	1	0	0.837460	-2.138410	3.112195

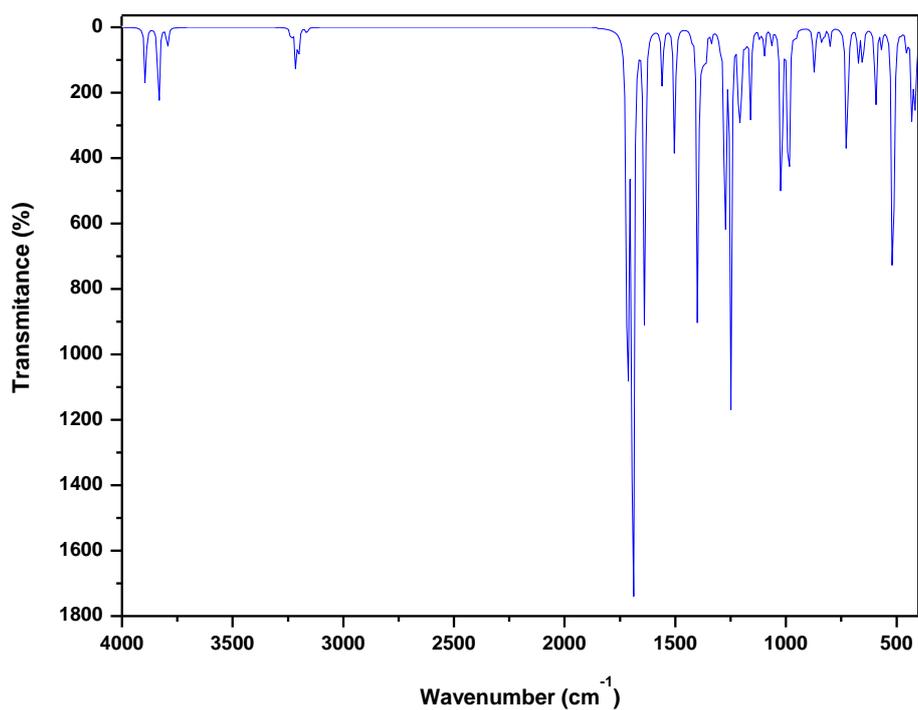


Figure : Specter IR calculé du complexe Mo (1)

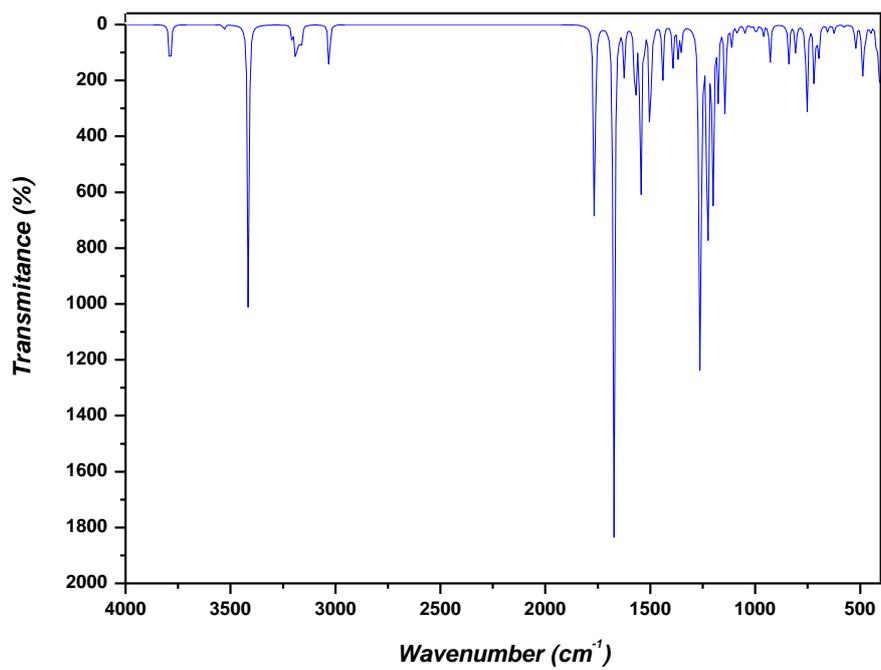
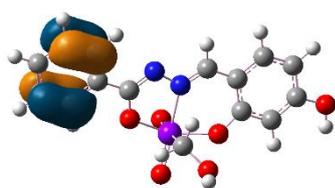
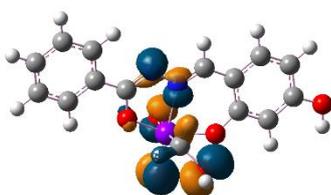


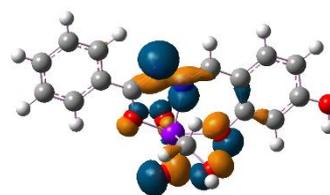
Figure : Specter IR calculé du ligand



HOMO



HOMO-4



HOMO-6



Figure. Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du complexe de molybdène **2**

Les coordonner structurale de la geometrie optimisé du complexe **1a** avec B3LYP

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
1	74	0	-0.110146	-1.457353	-0.701126
2	8	0	1.768885	-0.667657	-1.341201
3	8	0	-0.461110	0.610044	-0.219289
4	8	0	-0.844336	-1.176659	-2.263999
5	8	0	0.397814	-3.129154	-0.659368
6	7	0	-1.746633	-1.732962	0.442909
7	6	0	3.536312	0.817444	-1.650719
8	1	0	3.492966	0.599604	-2.710496
9	6	0	2.599062	0.141274	-0.802370
10	6	0	-0.881823	-2.331702	2.675423
11	1	0	-0.984860	-3.071161	3.476551
12	1	0	-1.300082	-1.393858	3.054739
13	6	0	-1.699823	-2.798827	1.466219
14	1	0	-1.266751	-3.695760	1.023769
15	1	0	-2.721235	-3.027886	1.782226
16	6	0	3.592937	1.318220	1.107166

17	1	0	3.665459	1.497029	2.173368
18	6	0	4.414161	1.741344	-1.150782
19	1	0	5.092746	2.271662	-1.807102
20	6	0	2.666285	0.393061	0.624036
21	17	0	5.557270	3.169143	0.866076
22	6	0	4.434827	2.000420	0.237395
23	7	0	0.993659	-1.233609	1.335145
24	6	0	0.618723	-2.170460	2.415408
25	1	0	1.116688	-1.871274	3.342756
26	1	0	1.032192	-3.138212	2.113672
27	6	0	1.937916	-0.397298	1.592682
28	1	0	2.294869	-0.308557	2.621708
29	6	0	-1.670765	2.623538	-0.309772
30	1	0	-0.748175	3.145271	-0.536828
31	6	0	-1.603325	1.225897	-0.119874
32	6	0	-2.812518	0.503618	0.201056
33	6	0	-4.015204	1.227075	0.290220
34	1	0	-4.933437	0.710808	0.544992
35	6	0	-2.788556	-0.871424	0.572952
36	1	0	-3.657281	-1.260875	1.097145
37	17	0	-5.566725	3.456790	0.171348
39	1	0	-2.910855	4.384536	-0.398109
40	6	0	-4.034868	2.601531	0.064905

Les coordonnées de la géométrie optimisée du complexe **1a** avec B3PW91

Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	74	0	-0.074385	-1.394022	-0.771931
2	8	0	1.640095	-0.631695	-1.340824
3	8	0	-0.422828	0.597540	-0.138219
4	8	0	-1.081599	-1.182102	-2.150788
5	8	0	0.234492	-3.100220	-0.737045
6	7	0	-1.683008	-1.666768	0.613451
7	6	0	3.206861	1.083863	-1.638572
8	1	0	3.039293	1.008949	-2.707111
9	6	0	2.474973	0.235607	-0.796283
10	6	0	-0.647513	-2.584679	2.635488
11	1	0	-0.723268	-3.419764	3.341290
12	1	0	-0.948924	-1.681779	3.179428
13	6	0	-1.632758	-2.836622	1.494020
14	1	0	-1.332164	-3.702312	0.902526
15	1	0	-2.631509	-3.018185	1.906742
16	6	0	3.625864	1.229614	1.105923
17	1	0	3.807412	1.276084	2.175042
18	6	0	4.104273	1.999925	-1.122764
19	1	0	4.653706	2.659718	-1.785202
20	6	0	2.695046	0.308002	0.600179
21	17	0	5.443829	3.231453	0.902118
22	6	0	4.307326	2.075496	0.256527
23	7	0	1.105215	-1.403622	1.272391
24	6	0	0.816447	-2.477995	2.216947
25	1	0	1.440293	-2.367939	3.113892

26	1	0	1.111690	-3.406583	1.716538
27	6	0	2.095911	-0.631180	1.523339
28	1	0	2.591289	-0.711449	2.498704
29	6	0	-1.654112	2.599490	-0.239271
30	1	0	-0.746160	3.138524	-0.485616
31	6	0	-1.560178	1.200236	-0.043120
32	6	0	-2.755455	0.502285	0.308160
33	6	0	-3.983381	1.194129	0.413888
34	1	0	-4.883505	0.654154	0.690171
35	6	0	-2.676792	-0.839872	0.766651
36	1	0	-3.512005	-1.195442	1.376140
37	17	0	-5.553558	3.397598	0.255550
38	6	0	-2.863805	3.247182	-0.161611
39	1	0	-2.923526	4.314532	-0.346754
40	6	0	-4.037076	2.539435	0.159501

 Les coordonnées de la geometrie optimisé du complexe **1a** avec PBE0

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	74	0	-0.079606	-1.399752	-0.783909
2	8	0	1.646257	-0.628744	-1.363705
3	8	0	-0.416331	0.616159	-0.131816
4	8	0	-1.104983	-1.161641	-2.169116
5	8	0	0.226427	-3.125504	-0.764049
6	7	0	-1.693700	-1.676919	0.601436
7	6	0	3.242931	1.076756	-1.654333

8	1	0	3.076819	1.000766	-2.730895
9	6	0	2.492951	0.233480	-0.808668
10	6	0	-0.653255	-2.598026	2.635564
11	1	0	-0.732217	-3.437864	3.347272
12	1	0	-0.955906	-1.687183	3.181219
13	6	0	-1.642478	-2.851023	1.488094
14	1	0	-1.336393	-3.721934	0.891548
15	1	0	-2.648808	-3.033843	1.903384
16	6	0	3.655038	1.225157	1.108952
17	1	0	3.834534	1.272407	2.186273
18	6	0	4.152687	1.990962	-1.134763
19	1	0	4.714994	2.649182	-1.800475
20	6	0	2.710795	0.304807	0.600757
21	17	0	5.502807	3.220551	0.904468
22	6	0	4.351000	2.067014	0.253627
23	7	0	1.109646	-1.415861	1.266399
24	6	0	0.818008	-2.493846	2.216084
25	1	0	1.448356	-2.386482	3.119129
26	1	0	1.111290	-3.429801	1.709585
27	6	0	2.105884	-0.631819	1.525721
28	1	0	2.597237	-0.709148	2.513139
29	6	0	-1.658977	2.626381	-0.210279
30	1	0	-0.741962	3.171407	-0.444414
31	6	0	-1.564775	1.216611	-0.033666
32	6	0	-2.772643	0.506303	0.305315
33	6	0	-4.007380	1.202496	0.408853
34	1	0	-4.916664	0.655843	0.672213

35	6	0	-2.698841	-0.842412	0.756254
36	1	0	-3.542949	-1.207066	1.362850
37	17	0	-5.584158	3.421457	0.261677
38	6	0	-2.876860	3.277889	-0.135745
39	1	0	-2.937122	4.354757	-0.310257
40	6	0	-4.057414	2.559902	0.168048

Les coordonnées de la geometrie optimisé du complexe **1a** avec mPW1PW91

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	74	0	-0.072006	-1.402669	-0.769252
2	8	0	1.641034	-0.646011	-1.337077
3	8	0	-0.410504	0.583742	-0.141037
4	8	0	-1.078409	-1.194011	-2.143500
5	8	0	0.231108	-3.105256	-0.725765
6	7	0	-1.677668	-1.666488	0.615765
7	6	0	3.187076	1.084266	-1.634701
8	1	0	3.023615	1.005286	-2.702043
9	6	0	2.463313	0.230871	-0.794087
10	6	0	-0.645760	-2.587826	2.631641
11	1	0	-0.721885	-3.422071	3.335966
12	1	0	-0.942742	-1.685246	3.175790
13	6	0	-1.632325	-2.835165	1.493734
14	1	0	-1.336557	-3.700890	0.902368

15	1	0	-2.630049	-3.011682	1.907231
16	6	0	3.596411	1.239268	1.106826
17	1	0	3.774317	1.288959	2.174987
18	6	0	4.071483	2.009766	-1.118320
19	1	0	4.615032	2.673565	-1.779205
20	6	0	2.678302	0.309107	0.600204
21	17	0	5.389567	3.256444	0.904248
22	6	0	4.270266	2.090369	0.259479
23	7	0	1.101126	-1.409596	1.269103
24	6	0	0.814897	-2.484715	2.209264
25	1	0	1.441354	-2.378565	3.102945
26	1	0	1.104942	-3.411085	1.704994
27	6	0	2.085605	-0.634216	1.521760
28	1	0	2.580408	-0.713699	2.495687
29	6	0	-1.628233	2.589929	-0.244683
30	1	0	-0.718890	3.122355	-0.493670
31	6	0	-1.542153	1.192693	-0.045676
32	6	0	-2.738051	0.503943	0.308636
33	6	0	-3.960286	1.200969	0.416738
34	1	0	-4.861097	0.666966	0.696853
35	6	0	-2.664912	-0.836733	0.769533
36	1	0	-3.499243	-1.186239	1.381172
37	17	0	-5.515047	3.408884	0.258979
38	6	0	-2.832556	3.243122	-0.164817
39	1	0	-2.887000	4.309078	-0.351009
40	6	0	-4.007977	2.544168	0.160433

Les coordonnées de la géométrie optimisée du complexe **2a** avec B3LYP

Center	Atomic	Forces (Hartrees/Bohr)		
Number	Number	X	Y	Z
1	74	-0.004286141	0.002122893	0.002238114
2	8	0.002808965	0.001024999	-0.001446168
3	8	-0.000625673	-0.000165699	-0.000250048
4	8	-0.005812285	-0.003247913	-0.004498265
5	8	0.000421070	-0.000396966	0.001525793
6	7	0.003643843	0.003828987	-0.008304547
7	7	0.001593518	-0.010510464	0.001551335
8	6	0.002253422	0.000218517	0.001293763
9	6	-0.002655369	0.001164487	0.000174174
10	1	0.000081207	0.001115619	0.000939418
11	6	-0.000079748	0.001109828	0.001776417
12	6	-0.002238768	-0.002242002	-0.001754571
13	1	0.000008944	0.000002603	0.000279591
14	6	0.002012877	0.001524460	0.001771635
15	6	0.003375618	-0.000288429	-0.000424729
16	1	-0.000214793	-0.000051728	-0.000050407
17	6	-0.003030941	0.000701899	0.000020484
18	1	0.000093051	0.000023751	0.000073139
19	6	-0.000017345	-0.003240225	-0.000531189
20	1	0.000588294	0.000136975	0.000102683
21	6	-0.001365984	0.000062542	0.000058231

22	1	0.000113589	0.000202168	-0.000115527
23	6	-0.000332939	-0.000222488	0.000897560
24	6	0.000032770	0.000523743	-0.001169883
25	1	0.000096371	0.000003830	0.000149514
26	6	-0.001040759	0.000023969	-0.000735120
27	1	0.000068144	-0.000064499	0.000067579
28	6	0.002076034	-0.001278952	-0.000072840
29	6	0.001611149	0.000695013	0.000356116
30	6	0.001180462	0.001093220	0.009486418
31	1	0.001880747	0.000644724	0.002424359
32	1	-0.003537082	-0.001446657	0.002767189
33	6	0.002688482	-0.006713210	0.005951890
34	1	0.001107443	0.000183087	0.001756735
35	1	-0.001701671	-0.002390537	-0.001108167
36	6	-0.000138654	0.011413574	-0.012953986
37	1	-0.001158115	0.003036424	-0.002905171
38	1	0.000668466	0.001626272	0.000941724
39	35	0.000002535	-0.000035764	-0.000234604
40	35	-0.000170733	-0.000188053	-0.000048637

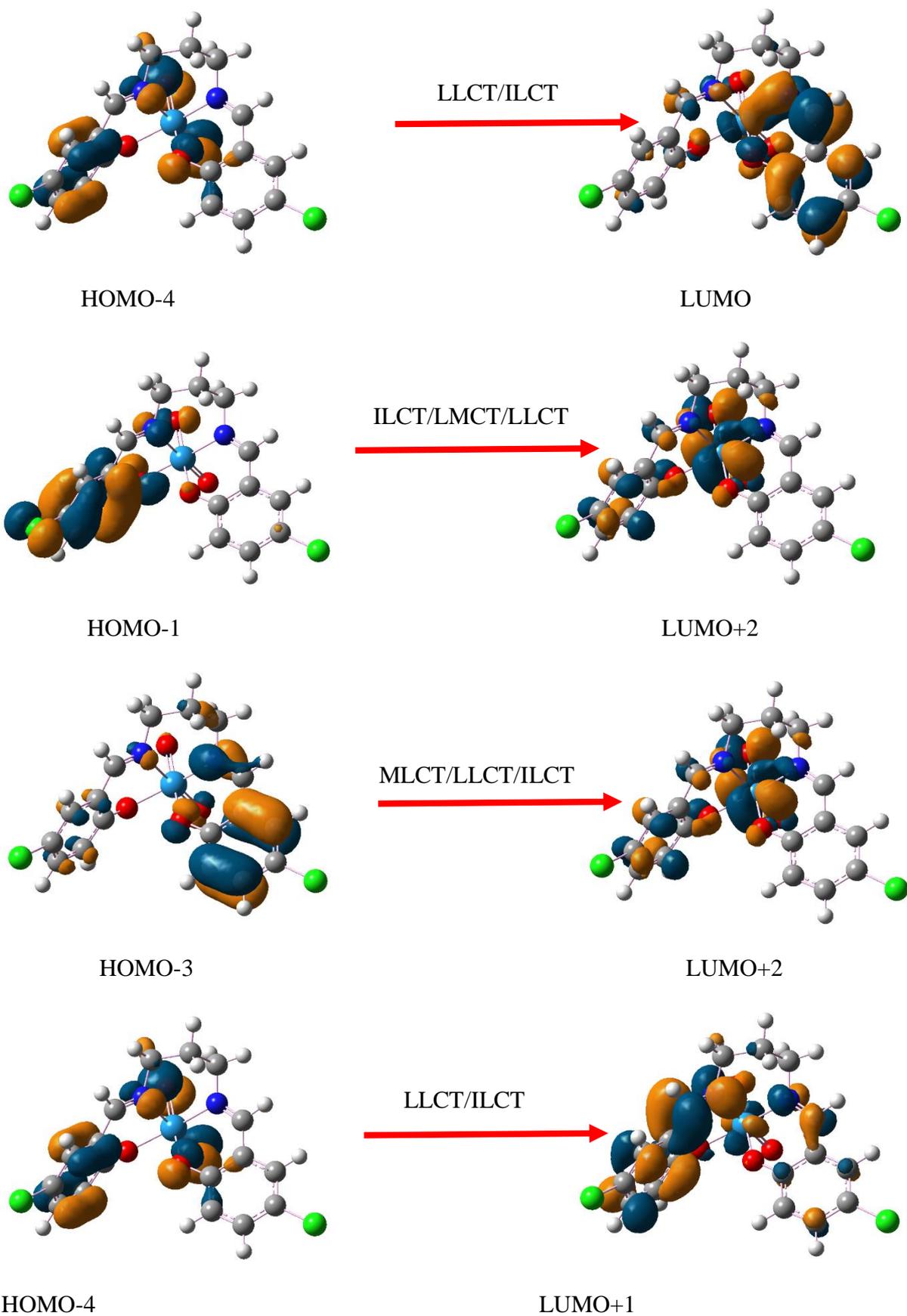


Figure. Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du complexe **1a**

Les coordonnées de la gemetrie optimisé du complexe A avec B3LYP

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
1	78	0	0.000001	0.116383	-0.000036
2	8	0	-1.419191	-1.335960	-0.065088
3	8	0	1.419190	-1.335960	0.065085
4	6	0	2.615465	1.443846	0.110734
5	6	0	2.698867	-1.095424	0.020339
6	6	0	3.562096	-2.229699	-0.034122
7	6	0	4.933061	-2.100047	-0.078654
8	6	0	5.547184	-0.826971	-0.069315
9	6	0	4.746773	0.290722	-0.013317
10	6	0	3.326320	0.205710	0.030830
11	6	0	-2.615469	1.443845	-0.110690
12	6	0	-2.698868	-1.095425	-0.020315
13	6	0	-3.326321	0.205708	-0.030790
14	6	0	-4.746774	0.290720	0.013381
15	6	0	-5.547183	-0.826974	0.069386
16	6	0	-4.933059	-2.100050	0.078707
17	6	0	-3.562094	-2.229701	0.034152
18	1	0	3.220450	2.351535	0.185509
19	1	0	3.084506	-3.204288	-0.040218
20	1	0	5.551107	-2.993857	-0.120626
21	1	0	6.628122	-0.734609	-0.103033

22	1	0	5.198983	1.280751	-0.000325
23	1	0	-3.220455	2.351537	-0.185435
24	1	0	-5.198985	1.280748	0.000404
25	1	0	-6.628120	-0.734613	0.103123
26	1	0	-5.551103	-2.993861	0.120683
27	1	0	-3.084504	-3.204289	0.040234
28	7	0	1.322691	1.594644	0.113844
29	7	0	-1.322694	1.594645	-0.113819
30	6	0	0.685954	2.900785	0.343114
31	1	0	1.312798	3.715945	-0.037789
32	1	0	0.555850	3.037256	1.424249
33	6	0	-0.685962	2.900792	-0.343071
34	1	0	-0.555864	3.037283	-1.424204
35	1	0	-1.312806	3.715943	0.037852

Tableau. Énergie et composition de certains orbitales moléculaires de complexe D

	D	
OM	E (eV)	Caractère
L+3	-0,17	100% π^* +0% d
L+2	-0,46	99% π^* + 1% d
L+1	-1,96	94% π^* + 6% d
LUMO	-2,46	100% π^* + 0% d
HOMO	-5,38	20% d + 80%(π)
H-1	-5,76	3% d+ 97%(π)
H-2	-6,22	28% d+ 72%(π)
H-3	-6,58	84% d + 16%(π)
H-4	-6,80	18% d + 82%(π)

RESUME

Cette thèse présente une série d'études qui visent la compréhension de la structure électronique et les propriétés spectroscopiques de deux classes de complexes de métaux de transition. Ce travail repose exclusivement sur des calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ TD-DFT). L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit sur les complexes de molybdène, de tungstène et de platine (Mo(VI), W(VI) et Pt(II)) avec des ligands base de Schiff d'une part et sur les complexes cyclométalants d'iridium et de rhodium (Ir(III) et Rh(III)) d'autre part, ont permis d'analyser leurs spectres théoriques à partir de leur structure électronique. Les résultats obtenus, et qui concordent avec les données expérimentales, expliquent succinctement l'origine des différentes transitions électroniques observées dans les deux séries de complexes en se basant sur les contributions et le caractère des orbitales moléculaires particulièrement les orbitales frontières (HOMO-LUMO) et sur la nature du transfert de charge entre les métaux et les ligands.

MOTS-CLES : La structure électronique, Les propriétés spectroscopiques, Complexes de métaux de transition, La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/ TD-DFT.

ABSTRACT

This thesis presents a series of studies aimed at understanding the electronic structure and spectral properties of two classes of transition metal complexes. The study is exclusively based on quantum calculations depending on quantum calculations and mainly on Density Functional Theory (DFT/TD-DFT). All theoretical calculations reported in this manuscript on complexes of molybdenum, tungsten and platinum (Mo(VI), W(VI) et Pt(II)) with Schiff base ligands on the one hand and on the cyclometalant complexes of iridium and rhodium (Ir (III) and Rh (III)) on the other hand, have made it possible to analyze their theoretical spectra from their electronic structure. The obtained results, The results obtained, and which agree with the experimental data, briefly explain the origin of the different electronic transitions observed in the two series of complexes, based on the contributions and the character of the molecular orbitals, particularly the frontier orbitals (HOMO-LUMO) and on the nature of charge transfer between metals and ligands.

Keywords: The electronic structure, The spectral properties, Transition metal complexes, Density Functional Theory (DFT/TD-DFT).

الملخص

تقدم هذه الرسالة سلسلة من الدراسات التي تهدف إلى فهم البنية الإلكترونية والخصائص الطيفية لفئتين من المجمعات المعدنية الانتقالية. تعتمد الدراسة على حسابات الكم وبشكل أساسي على النظرية الوظيفية للكثافة (DFT / TD-DFT). جميع الحسابات النظرية المقدمة في هذه المخطوطة حول مجمعات الموليبيدينوم والتنجستن والبلاتين Pt و W (VI) ، Mo (VI) (II) مع روابط قاعدة شيف من جهة وعلى مجمعات الحلقة من الإيريديوم والروديوم Ir (III) و Rh (III) من جهة أخرى ، جعلت من الممكن تحليل أطرافها النظرية من هيكلها الإلكتروني. النتائج التي تم الحصول عليها، والتي تتفق مع البيانات التجريبية، تشرح باختصار أصل التحولات الإلكترونية المختلفة التي لوحظت في سلسلتين المجمعات، بناءً على مساهمات وخصائص المدارات الجزيئية، ولا سيما المدارات الحدودية (HOMO-LUMO) وحول طبيعة نقل الشحنة بين المعادن والروابط.

الكلمات الدالة: البنية الإلكترونية، الخصائص الطيفية، المجمعات المعدنية الانتقالية، النظرية الوظيفية للكثافة (DFT / TD-DFT).