



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Ferkache Ahmed Abdel Aziz

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Computationnelle

Thème

**Caractérisation spectroscopique d'une série de complexes
picolinates à base de Ir et Rh.**

Soutenu le 30/06/2016, devant le jury composé de :

Président	B. Ariche	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	H. Brahim	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examinateur	A. Rahmouni	<i>Pr</i>	<i>Université de Saida</i>
Examinateur	B. Haddad	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Titre et résumé en arabe

العنوان : التحليل الطيفي لسلسلة من المركبات البيكوليناتية.

الملخص : في هذا العمل ، تمت دراسة أطيف الإمتصاص للمركبين $\text{Ir}(\text{pic})_3$ و $\text{Rh}(\text{pic})_3$ في الإشعاعات فوق البنفسجية - المرئية و تحت الحمراء بتطبيق النظرية الوظيفية للكثافة. النتائج المحصل عليها مقارنة مع النتائج التجريبية .

الكلمات المفتاحية : طيف، الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، الأشعة تحت الحمراء، النظرية الوظيفية للكثافة التي تعتمد على الوقت، الحالات المثارة.

Titre et résumé en français

Titre : Caractérisation spectroscopique d'une série de complexes picolinates.

Résumé : Dans ce travail nous avons étudié les spectres d'absorptions des deux complexes $\text{Ir}(\text{pic})_3$ et $\text{Rh}(\text{pic})_3$ dans l'UV-visible et dans l'infrarouge avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Spectre, UV-visible, infrarouge, TD-DFT, état excité.

Titre et résumé en anglais

Title: Spectroscopic Characterization in a series of complex picolinates.

Abstract: In this work we studied the spectra of absorption of the two complexes $\text{Ir}(\text{pic})_3$ and $\text{Rh}(\text{pic})_3$ in the UV-visible and infrared with the functional theory of density. The results were compared with experimental results.

Keywords: Spectrum, UV-visible, infrared, TD-DFT, excited state

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier « Allah » le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

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

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur B.Ariche pour ses conseils et d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciement vont aussi à Monsieur A.Rahmouni *Professeur à l'Université de Saida* et Monsieur B.Hddad pour ses engagements et d'avoir accepté de participer au jury.

Un grand merci à ma promotion de l'option « Chimie Computationnelle », qui ont été à bien des égards des camarades d'exception.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce travail de fin d'études à :

Ma mère qui, grâce à sa collaboration, m'a inscrit à l'école et m'a soutenu au prix de sacrifices inoubliables ;

Mon père qui m'a épaulé moralement tous les jours dans la construction de ma carrière.

Mes amis, mes collaborateurs les plus proches qui sont pour moi un soutien inestimable ;

Ma sœur, mon frère et toute ma famille.

Tables des matières

Introduction.....	7
Plan du manuscrit.....	8
Chapitre I : Spectroscopie électronique Et Complexes des métaux de transition	9
I.I. Introduction	10
I.II. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	10
I.II.1. Domaine UV-Visible	10
I.II.2. Principe Et Règles De Sélection :	10
I.II.3. Les Différents Types De Transitions Et Chromophores :	11
I.II.3.1 - Transition $\sigma - \sigma^*$	11
I.II.3.2 - Transition $n - \pi^*$	11
I.II.3.3 - Transition $n - \sigma^*$	12
I.II.3.4 - Transition $\pi - \pi^*$	12
I.II.3.5 - Transitions d-d	12
I.II.3.6- Transitions de transfert de charge	13
I.III. La Spectroscopie Infrarouge (IR)	14
I.III.1. Vibration d'une molécule diatomique	14
I.III.2. Vibration d'une molécule polyatomique	15
I.III.3. Excitation d'une molécule : allure du spectre	17
I.IV. Complexe Des Métaux De Transition	19
I.IV.1. Introduction	19
I.IV.2. Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent	19
I.IV.3. Classification des ligands (L,X)	19
I.IV.3.1. Ligands L	19
I.IV.3.2. Ligands X	21
I.IV.3.3. Ligands LIXx	21
I.IV.4. Décompte des électrons	22
I.IV.4.1. Nombre total d'électrons, règle des dix-huit électrons	22
I.IV.4.2. Nombre d'oxydation	23
I.IV.4.1. Configuration d^n d'un métal	23
I.IV.5. Un modèle alternatif : le modèle ionique	24
Des bases de Lewis comme ligands :	24
I.IV.6. Orbitales du métal	25
I.IV.7. Orbitales des ligands	28
I.IV.7.1. Une seule orbitale par ligand : interaction σ	29
I.IV.7.2. Plusieurs orbitales : interactions σ et π	31

Chapitre II : Méthodologie	32
II.I. Les méthodes de chimie quantique	33
II.I.1. Équation de Schrödinger	33
II.I.2. Approximation de Born-Oppenheimer	35
II.II. Méthode Hartree-Fock	37
II.II.1. Les équations Hartree-Fock	37
II.II.2. Approximation LCAO de systèmes à couches fermées	39
II.II.2.1. Équations de Roothaan	39
II.III. Les bases d'orbitales atomiques	41
II.III.1. Bases minimales	41
II.III.2. Bases étendues	43
Les orbitales internes	44
La zone de valence	44
La zone diffuse	44
II.IV. Nomenclature de bases usuelles	45
II.IV.1. Pseudo-potentiels	47
II.V. Théorie de la fonctionnelle de la densité	47
II.V.1. Fondement de la théorie DFT	47
II.V.1.1. 1er théorème de Hohenberg et Kohn	48
II.V.1.2. 2ème théorème de Hohenberg et Kohn	50
II.V.2. Méthode de Kohn et Sham	50
Terme d'échange-corrélation	51
II.V.3. Différentes fonctionnelles	53
II.V.3.1. Approximation de la densité locale LDA	53
II.V.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	54
II.V.3.3. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)	55
II.V.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	55
II.VI. Etude théorique des spectres IR (calcul de fréquence)	58
II.VI.1. Modes normaux de vibration	58
a. Décomposition d'une vibration longitudinale en série de FOURIER	58
b. Modes normaux de vibration d'un système de points	59
II.VI.2. Étude théorique des modes normaux de vibration	60
II.VI.3. Vibrations actives ou inactives en infrarouge - vibrations dégénérées	62
Chapitre III : Résultats et discussions	63
III.1. Etude du complexe d'Iridium [Ir(pic) ₃]	64
III.1.1. Etude géométrique	64

III.1.2. Etude orbitalaire	66
III.1.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT	72
A - Complexe mer-[Ir(pic) ₃] sans solvant	72
B - Complexe fac-[Ir(pic) ₃] sans solvant	75
C - Complexe mer-[Ir(pic) ₃] avec solvant	78
III.2. Etude du complexe du Rhodium [Rh(pic) ₃]	81
III.2.1. Etude géométrique	81
III.2.2. Etude orbitalaire	83
III.2.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT	89
A - Complexe mer-[Rh(pic) ₃] sans solvant	89
B - Complexe fac-[Rh(pic) ₃] sans solvant	92
C - Complexe mer-[Rh(pic) ₃] avec solvant	95
III.3. Etude théorique du spectre d'absorption infrarouge des complexes [Ir(pic) ₃] et [Rh(pic) ₃]	98
III.3.1. Annexe	102
Conclusion	108

Listes des tableaux

- 3.1** Paramètres géométriques calculés et expérimentaux du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ (les longueurs en Å et les angles en degré °).
- 3.2** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe mer- $\text{Ir}(\text{pic})_3$.
- 3.3** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe fac- $\text{Ir}(\text{pic})_3$.
- 3.4** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe mer- $\text{Ir}(\text{pic})_3$ avec solvant.
- 3.5** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe mer- $\text{Ir}(\text{pic})_3$ conformère méridionale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.
- 3.6** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère faciale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.
- 3.7** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.
- 3.8** Paramètres géométriques calculés et expérimentaux du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ (les longueurs en Å et les angles en degré °).
- 3.9** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ – forme méridionale.
- 3.10** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ – forme Faciale.
- 3.11** Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{RH}(\text{pic})_3]$ – forme méridionale avec solvant.
- 3.12** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.
- 3.13** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère faciale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

- 3.14** Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.
- 3.15** Les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant calculées au niveau DFT/PBE0.
- 3.16** Les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant calculées au niveau DFT/PBE0.
- 3.17** Les nombres d'onde (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges des modes normaux de vibration du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale sans solvant calculés au niveau DFT/PBE0.
- 3.18** Les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère faciale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.
- 3.19** Les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.
- 3.20** Les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère faciale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Listes des figures

- 3.1** La structure géométrique du complexe $[Ir(pic)_3]$ (les deux formes faciales et méridionale).
- 3.2** Schéma explicatif du changement des valeurs du GAP du complexe $[Ir(pic)_3]$ entre les 3 cas.
- 3.3** Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[Ir(pic)_3]$ dans la forme méridionale avec solvant.
- 3.4** Spectre d'absorption électronique du complexe mer- $Ir(pic)_3$ sans solvant.
- 3.5** Spectre d'absorption électronique du complexe $[Ir(pic)_3]$ - conformère faciale sans solvant.
- 3.6** Spectre d'absorption électronique du complexe mer- $Ir(pic)_3$ avec solvant.
- 3.7** La structure géométrique du complexe $[Rh(pic)_3]$ (les deux formes faciales et méridionale).
- 3.8** Schéma explicatif du changement des valeur du GAP du complexe $[Rh(pic)_3]$ entre les 3 cas.
- 3.9** Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[Rh(pic)_3]$ dans la forme méridionale avec solvant.
- 3.10** Spectre d'absorption électronique du complexe $[Rh(pic)_3]$ - conformère méridionale sans Solvant.
- 3.11** Spectre d'absorption électronique du complexe $[Rh(pic)_3]$ - conformère faciale sans solvant.
- 3.12** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Ir(pic)_3]$ - conformère méridionale avec solvant.
- 3.13** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Rh(pic)_3]$ - conformère méridionale avec solvant.
- 3.14** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Ir(pic)_3]$ - conformère méridionale sans solvant.
- 3.15** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Ir(pic)_3]$ - conformère faciale sans solvant.
- 3.16** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Rh(pic)_3]$ - conformère méridionale sans solvant.
- 3.17** Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[Rh(pic)_3]$ - conformère faciale sans solvant.

Introduction

Les complexes de métaux de transition possèdent un nombre très varié de propriétés photochimiques à cause de la diversité des combinaisons possibles entre un ou plusieurs centres métalliques et une infinité de ligands. Les couches d du métal, ainsi que les orbitales moléculaires inoccupées basses en énergie des ligands, conduisent à des états excités à des transitions électroniques de nature très variée. L'origine des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes des métaux de transition peut être révélée par des études théoriques. L'étude des complexes des métaux de transition est très importante pour plusieurs spécialités en chimie, notamment les catalyseurs [1-4]. Faisant parti de ce type de complexes, les complexes picolinates ont été largement étudiés durant les dernières années [5-6]. S. Basu et col ont étudié les propriétés physicochimiques des complexes $M(pic)_3$ $M=Ir, Rh$ (figure 1) [7]. L'objectif de ce travail est l'étude théorique des spectres d'absorption dans l'UV-visible et dans l'infrarouge et de comparer les résultats avec l'expérience.

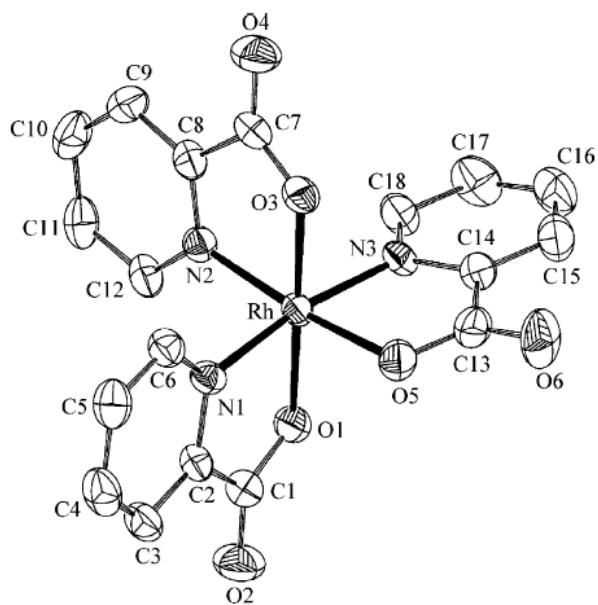


Figure : Structure géométrique du complexe $M(pic)_3$ $M=Ir, Rh$

Plan du manuscrit

Le mémoire comporte trois chapitres, Dans le premier chapitre on présente des généralités sur la spectroscopie électronique et les complexes des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre on présente le principe des méthodes théoriques utilisées pour réaliser notre travail. Dans le chapitre trois on présente les résultats obtenus avec discussions.

CHAPITRE I

**SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE ET COMPLEXES
DES METAUX DE TRANSITION**

I.I. Introduction

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont soumis à un rayonnement dans des domaines de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique.

I.II. Spectroscopie D'absorption Dans L'UV-Visible :

I.II.1. Domaine UV-Visible :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

I.II.2. Principe Et Règles De Sélection :

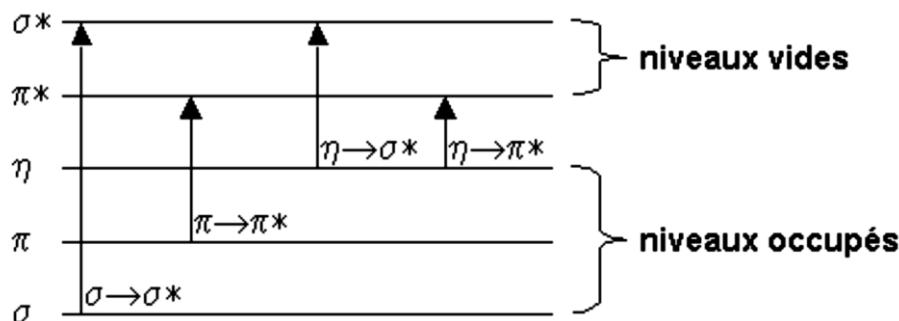
Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $Dl = \pm 1$ et $DS = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

I.II.3. Les Différents Types De Transitions Et Chromophores :

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C^{\circ}C$, $C^{\circ}N\dots$).

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

I.II.3.1 - Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

I.II.3.2 - Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite.

La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm.

Le coefficient d'absorption molaire est faible.

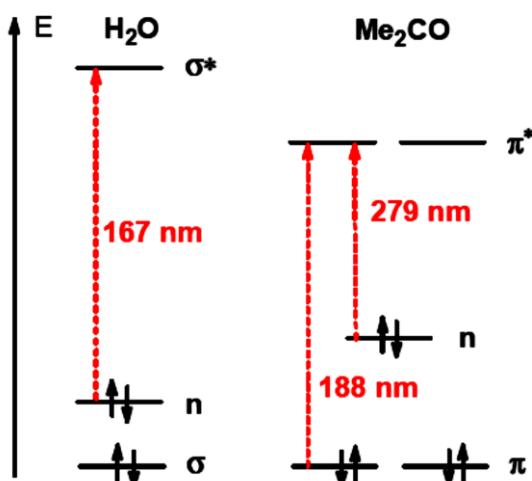
I.II.3.3 - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

I.II.3.4 - Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

Sur le diagramme énergétique suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général.



Les transitions $n \rightarrow p^*$ et $n \rightarrow s^*$ présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites.

I.II.3.5 - Transitions d-d

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

En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition

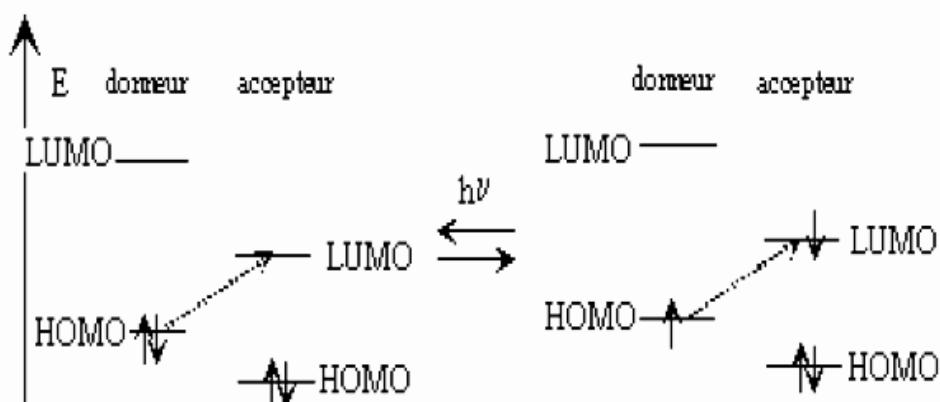
d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d-d**.

Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100 L.Mol⁻¹.Cm⁻¹.

Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.

I.II.3.6- Transitions de transfert de charge

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



Mécanisme de transfert donneur-accepteur

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

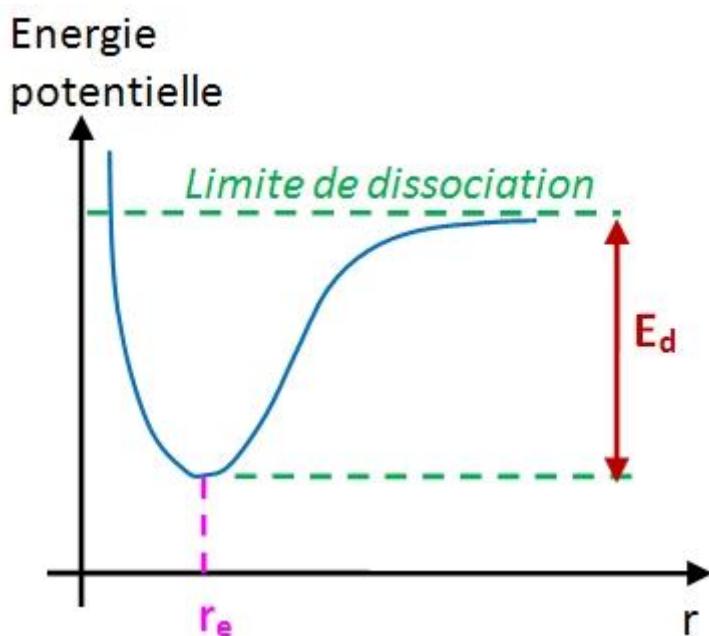
La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du **potentiel d'ionisation** du donneur et de **l'affinité électronique** de l'accepteur ; la valeur de pour une telle transition est en général très grande.

I.III. La spectroscopie infrarouge (I.R.) :

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre $0,8 \mu\text{m}$ et $1\,000 \mu\text{m}$), les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde $> 20 \mu\text{m}$).

I.III.1. Vibration d'une molécule diatomique :

On considère une molécule constituée par 2 atomes A et B. Soit r la distance qui sépare les deux noyaux atomiques (distance internucléaire). La courbe ci-dessous (courbe de Morse) présente les variations de l'énergie potentielle du système formé par ces deux atomes en fonction de la distance r . Le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre notée r_e .



Le système formé par les deux atomes peut être considéré comme un oscillateur harmonique (une sorte de ressort de raideur k reliant les deux atomes) dont on peut calculer la fréquence propre d'oscillation notée ν . Cette fréquence dépend de la masse réduite du système μ et de la force de la liaison interatomique. Elle est donnée par la loi de Hooke :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec $\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$

Lorsqu'une onde électromagnétique est en interaction avec la molécule diatomique, de l'énergie est absorbée. L'oscillateur est excité et les atomes vibrent avec la même fréquence autour de leur position d'équilibre. La molécule est en vibration d'elongation (étirement de la liaison A-B). Cette vibration de la molécule est appelée **mode normal de vibration**. La fréquence du quantum d'énergie absorbé est donnée par la loi de Hooke. Ce qui permet de déterminer la longueur d'onde de la radiation absorbée :

Longueur d'onde : $\lambda = \frac{c}{v}$ avec c : vitesse de la lumière

En spectroscopie, plutôt que d'utiliser la longueur d'onde ou la fréquence, on préfère utiliser l'inverse de la longueur d'onde appelé nombre d'onde et exprimé en cm^{-1} .

Nombre d'onde : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi \times c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Ces grandeurs étant caractéristiques de la molécule, en analysant des radiations absorbées par l'échantillon on peut donc identifier les transitions entre niveaux d'énergie et en déduire des informations sur la structure de cette molécule.

I.III.2. Vibration d'une molécule polyatomique :

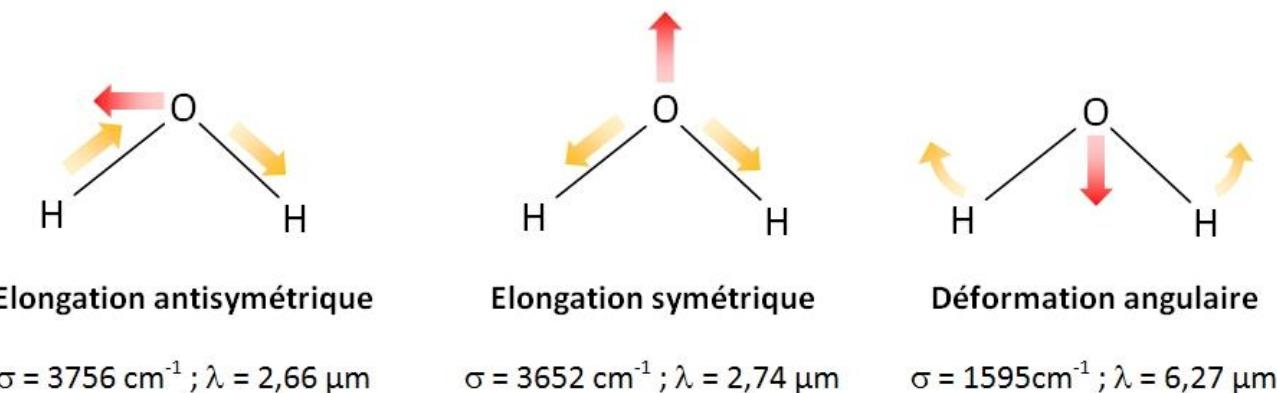
L'absorption infrarouge par une molécule polyatomique se traduit par deux types de vibration : la vibration d'elongation (vue précédemment) et la vibration de déformation (variation d'un angle de valence).

Une molécule peut être modélisée comme un ensemble d'oscillateurs couplés mécaniquement. Lorsqu'une radiation I.R. excite un des oscillateurs, tous les oscillateurs sont excités en même temps. De fait, les atomes de la molécule vont donc vibrer autour de leur position d'équilibre avec la même fréquence. On dénombrera donc plusieurs modes normaux de vibration correspondant chacun aux vibrations d'ensemble de la molécule.

Soit une molécule possédant N atomes. Il faut $3N$ coordonnées pour repérer les différentes positions des atomes de cette molécule (on dit qu'elle possède $3N$ degrés de liberté). On aura donc au maximum $3N - 6$ modes de vibrations normaux. En effet, sur les $3N$ degrés de liberté, 3 sont utilisés pour repérer la translation du centre d'inertie de la molécule, et 3 pour repérer les rotations du système autour de celui-ci.

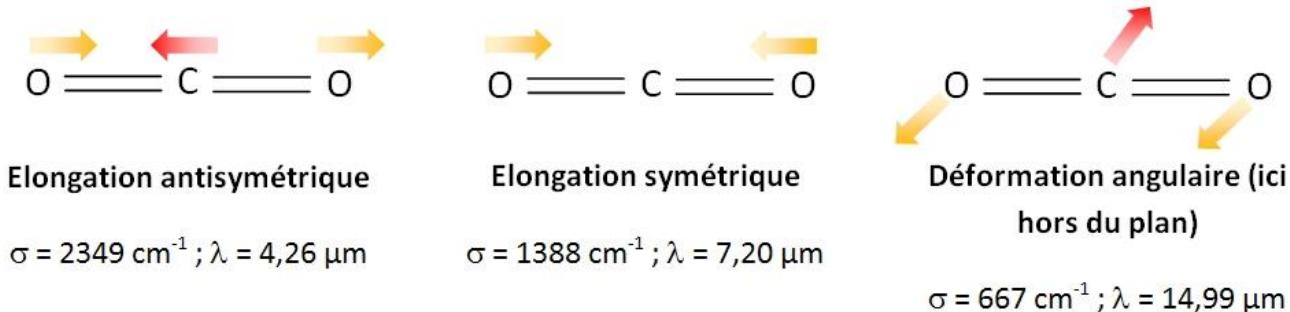
Exemples :

Pour une molécule coudée comme H_2O ($N = 3$) : il y aura 3 modes de vibrations normaux soit 3 fréquences de vibration possibles.



- les vibrations d'elongation symétriques : les atomes liés s'approchent ou s'éloignent de façon symétrique.
- les vibrations d'elongation antisymétriques : de même mais cette fois-ci lorsqu'une liaison est comprimée.
- les vibrations de déformation d'angle.

Pour une molécule linéaire comme CO₂ (N=3) : 2 angles suffisent à décrire sa rotation (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique). Il y a donc 3 N - 5 modes de vibrations normaux soit ici 4 mouvements de vibration indépendants.

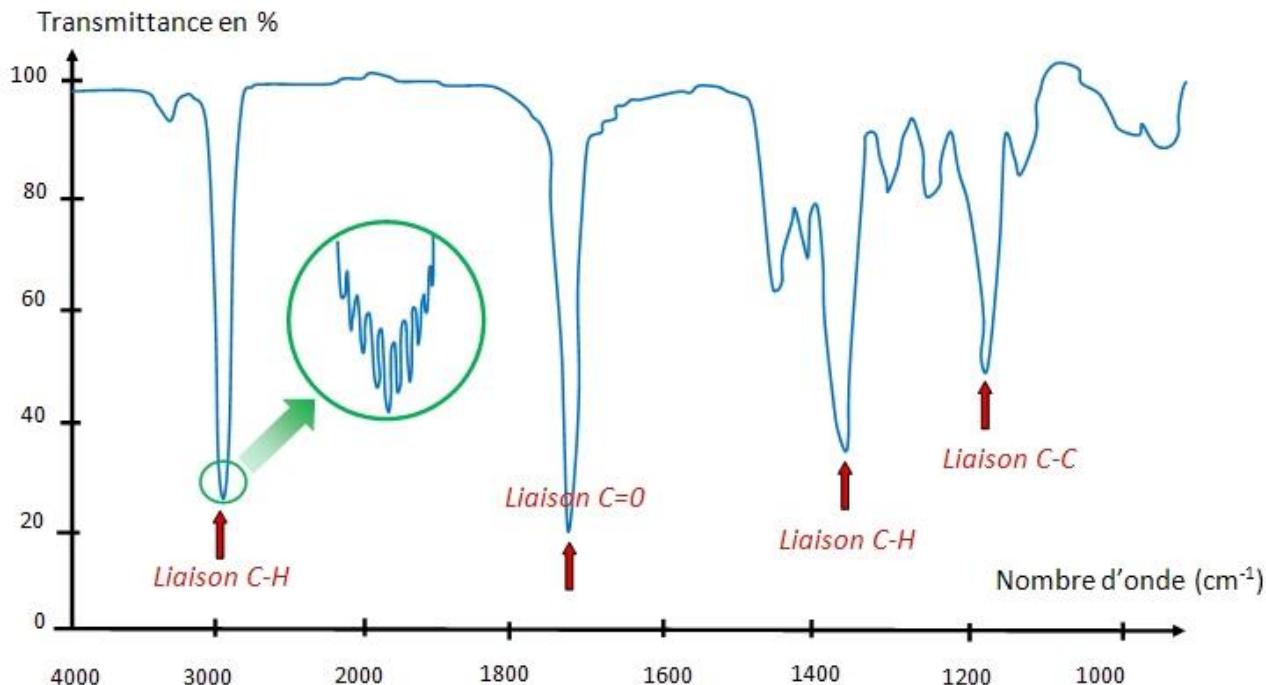


- les vibrations d'élongation symétriques : l'atome de carbone est entraîné vers l'un ou l'autre atome d'oxygène ;
- les vibrations d'élongation antisymétriques : les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement au mouvement de l'atome de carbone .
- les vibrations de déformation d'angle dans le plan : les deux atomes d'oxygène ont des mouvements dans le même sens contrairement à l'atome de carbone; les liaisons ne sont plus alors parallèles ;
- les vibrations de déformation d'angle hors du plan (même description que ci-dessus mais hors du plan).

I.III.3. Excitation d'une molécule : allure du spectre

Un spectre infrarouge représente l'évolution la transmittance de l'échantillon (c'est la fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente en pourcentage) en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) ou de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption résultant de l'excitation de la molécule par une onde EM, présente des raies situées autour des longueurs d'onde caractéristiques des modes de vibration de la molécule.



Exemple : le spectre IR d'une cétone

En observant le spectre de plus près, on remarque que les raies se subdivisent en un grand nombre de raies très rapprochées. On parle alors de spectre de bandes. Cela est dû au fait qu'aux transitions de vibration se superposent les transitions de rotation. En effet, une molécule possède des axes normaux de rotation. Or une transition vibrationnelle nécessite plus d'énergie qu'une transition rotationnelle. Se produisant, elle va modifier la longueur de la liaison ce qui entraîne une modification de la vitesse de la rotation de la molécule. Aussi l'onde EM excitatrice provoquera-t-elle, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une bande d'absorption : On parle alors de spectre de **vibration-rotation**.

I.IV. Complexes des métaux de transition :

I.IV.1. Introduction :

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Ti, Fe, Ni, etc.) lié(s) à un certain nombre de « ligands ». Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR₃, NR₂, SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (NR₃, PR₃, R₂C=CR₂, benzène, etc.). Dans cet ouvrage, nous étudierons la structure électronique de ces complexes par la théorie des Orbitales Moléculaires (OM). Nous chercherons à établir la forme, l'ordre énergétique et l'occupation électronique des OM et c'est à partir de cette description détaillée de la structure électronique que seront abordés les problèmes de géométrie et de réactivité.

Certains éléments importants de la structure électronique peuvent toutefois être obtenus par une description plus simple, qui vise uniquement à donner une répartition formelle des électrons dans le complexe.

I.IV.2. Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition M est lié à un certain nombre de ligands (Lig)_i, ces derniers pouvant être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, dans le modèle covalent, on considère toujours les ligands sous leur forme neutre (H, Cl, O, CO, CN, PR₃, CH₃, etc.).

Pour effectuer la répartition formelle des électrons dans ce complexe, il est nécessaire, dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

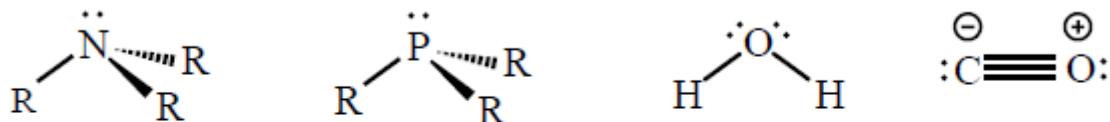
I.IV.3. Classification des ligands (L,X)

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type L, s'il apporte un seul électron, un ligand de type X. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands L` X_x.

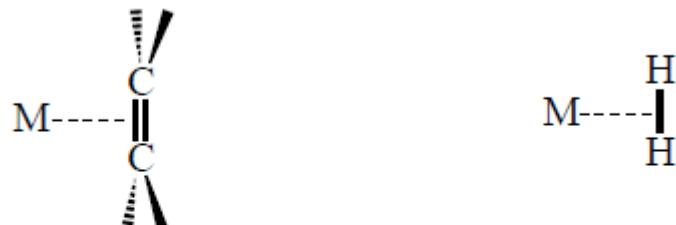
I.IV.3.1. Ligands L :

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (1-1). Ces molécules sont des ligands L, la liaison métal-

ligand étant assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer par exemple les amines NR₃ et les phosphines PR₃ qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther (OR₂) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type L par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone.¹



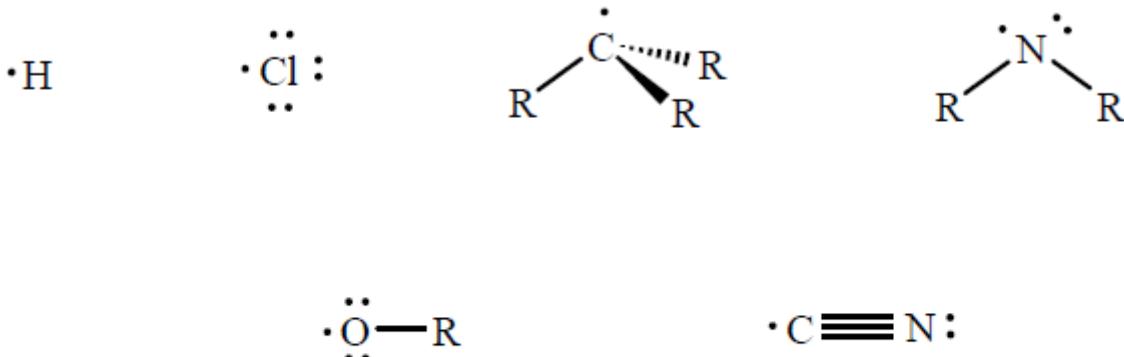
Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison π , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison π , comme pour la molécule de dihydrogène (1-2).²



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

I.IV.3.2. Ligands X :

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. L'hydrogène (H) est un ligand X, de même que les halogènes (F, Cl, Br, I), les radicaux alkyles (CR₃), amido (NR₂), alkoxyde (OR), cyano (CN) (1-3), etc..



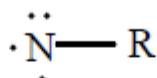
1-3

Il faut noter que dans certains des exemples mentionnés ci-dessus, le centre radicalaire possède également une ou plusieurs paires libres, si bien qu'on aurait pu considérer qu'il s'agissait d'un ligand de type L. L'utilisation d'une paire libre pour former la liaison métal-ligand conduirait toutefois à la formation d'un complexe possédant un électron célibataire sur le ligand (L : - - - M). Cette structure électronique est moins stable que celle dans laquelle l'électron célibataire et un électron du métal sont utilisés pour former la liaison métal-ligand. Dans ce cas en effet, tous les électrons sont appariés sur le ligand, soit en paire de liaison, soit en paire libre (:X- - : - M).

I.IV.3.3. Ligands L^{x-}X^x :

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme L^{x-}X^x lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal, x paires d'électrons et x électrons célibataires. À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (1-4a). Il s'agit donc d'un ligand de type X₂, qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe « oxo ». Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido (N-R) (1-4a). L'azote atomique, avec trois électrons

célibataires, est quant à lui un ligand X₃ (1-4b) conduisant à la formation de complexes « nitrido ». Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.

1-4a (X_2)1-4b (X_3)

I.IV.4. Décompte des électrons :

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

I.IV.4.1. Nombre total d'électrons, règle des dix-huit électrons :

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron. Le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à 2⁺x. En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte, l'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de cœur jouent un rôle négligeable dans la formation des liaisons. C'est une approximation tout à fait identique à celle sur laquelle repose la théorie de Lewis. D'autre part, nous ne considérerons par la suite que les éléments de transition correspondant au remplissage progressif des sous-couches 3d, 4d et 5d.

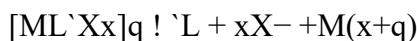
La configuration électronique de valence de ces éléments est du type nda(n+1)sb, n étant respectivement égal à :

$$Nt = m + 2^+ + x - q$$

I.IV.4.2. Nombre d'oxydation :

Pour déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe, on effectue une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'entre eux, L ou X, emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison métal-ligand. La charge restant sur le métal à l'issue de cette décomposition fictive est le nombre d'oxydation du métal dans le complexe.

Dans la dissociation fictive envisagée, un ligand L part avec les deux électrons qu'il avait apportés, ce qui ne modifie en rien le nombre d'électrons sur le métal. En revanche, un ligand X, qui n'avait apporté qu'un électron pour former la liaison, se dissocie sous forme anionique X^- en emportant les deux électrons de cette liaison. Il « prend » donc un électron au métal, c'est-à-dire qu'il l'oxyde d'une unité. Le bilan de cette dissociation s'écrit donc :



Le nombre d'oxydation (no) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :

$$no = x + q$$

Une notation couramment utilisée pour caractériser l'état d'oxydation d'un métal dans un complexe consiste à faire suivre le symbole chimique du métal par le nombre d'oxydation écrit en chiffres romains (Mn(I), Fe(II), Cr(III), etc.).

Notons enfin que le nombre d'oxydation ne doit pas être identifié à la charge réelle du métal dans le complexe puisqu'il est calculé en faisant une répartition formelle des électrons entre le métal et les ligands.

I.IV.4.1. Configuration d^n d'un métal :

Le métal, qui apporte m électrons de valence, a un nombre d'oxydation égal à no après formation du complexe. Le nombre formel d'électrons restant sur le métal, n, est donc donné par la relation :

$$n = m - no$$

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

Cette notation peut paraître surprenante à première vue car elle suppose que les électrons non liants sur le métal occupent des orbitales atomiques de type d. Or, dans l'état fondamental de l'atome isolé, l'orbitale s est (à l'exception du palladium) au moins partiellement occupée. C'est l'étude détaillée de la structure électronique des complexes qui permettra de montrer que les électrons non liants sur le métal occupent en effet des orbitales d pures ou des orbitales moléculaires dont la composante principale est une orbitale atomique d.

I.IV.5. Un modèle alternatif : le modèle ionique :

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, calculer le nombre d'oxydation du métal et la configuration électronique qui en découle. Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

Des bases de Lewis comme ligands :

Dans le modèle covalent, les ligands neutres L (ou Ln) apportaient une (ou n) paire(s) d'électrons au métal : par exemple, une pour les amines (NR₃), les phosphines (PR₃), le groupe carbonyle (CO), les composés éthyléniques (R₂C=CR₂) et trois pour le benzène (C₆H₆) coordonné selon le mode _6. Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre L (ou Ln) dans le modèle ionique.

Par contre, un ligand X du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le « transformer » en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme anionique X⁻. Ainsi, les ligands radicalaires H (hydrogène), Cl (chlore) et CH₃ (radical méthyle) du modèle covalent deviennent-ils des ligands H⁻ (hydrure), Cl⁻ (chlorure) et CH⁻³ (anion méthyle) dans le modèle ionique. De la même façon, les ligands X_x du modèle covalent, qui ont x électrons célibataires, deviennent des ligands X_x⁻ dans le modèle ionique. À titre d'exemple, O (X₂) et N (X₃) sont à présent décrits comme O₂⁻ et N₃⁻. D'une façon générale, on complète la couche électronique du ligand de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée.

Cela se généralise aux ligands L⁻X_x du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands L⁻X_x-x dans le modèle ionique.

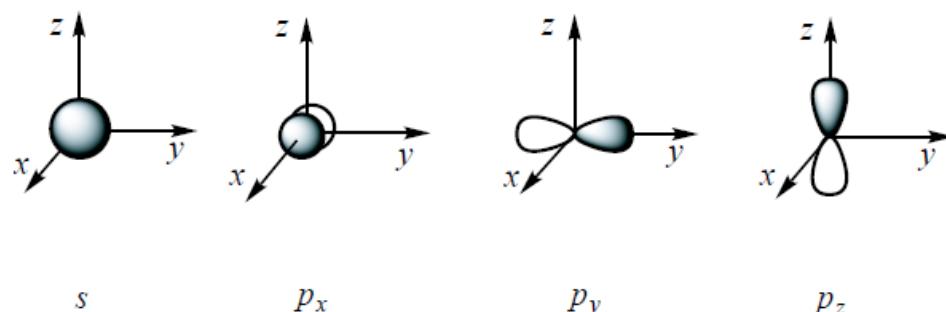
I.IV.6. Orbitales du métal :

Dans le cas des complexes des métaux de transition monométalliques, il paraît assez naturel de construire les OM en faisant interagir les orbitales du centre métallique avec celles des ligands. Nous allons donc examiner à présent quelles sont les orbitales que l'on doit retenir sur le métal (§ 4) et sur les ligands (§ 5) pour obtenir, après interaction, une description satisfaisante de la structure orbitalaire du complexe.

Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de coeur ne seront pas prises en compte pour la construction des OM du complexe. Cette approximation peut être justifiée en considérant que ces orbitales n'ont une amplitude importante que dans la région de l'espace proche du noyau et qu'elles jouent donc un rôle négligeable dans la formation des liaisons. On retiendra par contre les OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé (nd et $(n+1)s$) ainsi que les orbitales $(n+1)p$ qui, bien que vacantes dans l'atome isolé, contribuent à la formation des liaisons métal-ligand dans les complexes des métaux de transition.

Ce sont donc au total neuf orbitales atomiques qui seront retenues pour le métal, cinq orbitales d, une orbitale s et trois orbitales p.

En ce qui concerne les orbitales s et p, on utilise la représentation conventionnelle usuelle⁸ (1-26) qui rend compte de leurs caractéristiques essentielles :



1-26

i) symétrie sphérique de l'orbitale s ;

ii) existence pour les orbitales px, py et pz d'un axe de révolution (respectivement Ox, Oy et Oz) et d'un plan nodal perpendiculaire à cet axe (respectivement yOz, xOz et xOy), c'est-à-dire d'un plan dans lequel l'amplitude de l'orbitale est nulle. Les orbitales p changent de signe quand on traverse le

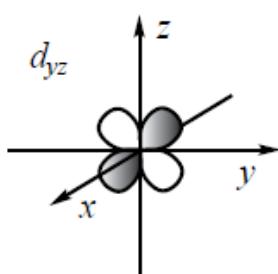
plan nodal, ce qui conduit à les représenter par deux « lobes », l'un grisé (amplitude positive), l'autre blanc (amplitude négative).

La présence de cinq orbitales de valence de type d est bien sûr la caractéristique principale des métaux des trois premières séries de transition.

Notons tout d'abord que les noms attribués à ces orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) sont directement reliés à l'expression de la partie angulaire de l'orbitale considérée.

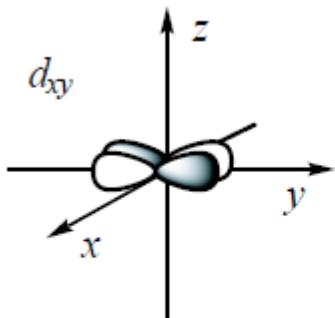
À une distance r donnée du noyau, l'orbitale d_{xz} a une amplitude proportionnelle au produit des coordonnées x et z du point considéré. Il en est de même pour les orbitales d_{yz} , d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Seule l'orbitale d_{z^2} échappe partiellement à cette règle. Son nom suggère qu'elle se développe uniquement le long de l'axe z . En fait, cette orbitale présente également une amplitude plus faible et de signe opposé dans le plan xy . Il serait plus logique de l'appeler $d_{2z^2}-(x^2+y^2)$.

Il est important de préciser les représentations graphiques de ces orbitales que l'on utilisera dans la suite de cet ouvrage. Elles mettent en évidence les propriétés de symétrie des orbitales, les régions de l'espace où l'amplitude est maximale, celles où elle est nulle (surfaces nodales), autant d'éléments importants pour analyser ultérieurement les interactions entre les orbitales d et les orbitales portées par les ligands. Considérons par exemple l'orbitale d_{yz} . Son expression analytique (formule (9)) montre qu'elle s'annule pour $y = 0$ (c'est-à-dire en tout point du plan xz) et pour $z = 0$ (plan xy) : xz et xy sont donc deux plans nodaux pour l'orbitale d_{yz} . D'autre part, l'amplitude est maximale le long des bissectrices des axes y et z . Enfin, elle est positive lorsque y et z sont de même signe et négative dans le cas contraire. L'ensemble de ces propriétés est bien traduit par la représentation graphique donnée en 1-27.

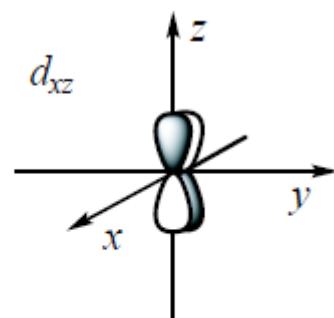


1-27

Les orbitales d_{xy} et d_{xz} se déduisent de l'orbitale d_{yz} par une rotation de 90° respectivement autour des axes y et z . Elles présentent des propriétés de symétrie analogues avec deux plans nodaux (xz et yz pour d_{xy} , xy et yz pour d_{xz}), un maximum d'amplitude le long des bissectrices des axes (x , y) ou (x , z) et une alternance des signes. Leur représentation graphique pose le même problème que celui rencontré pour l'orbitale p_x (1-26) dans la mesure où le plan de la feuille (yz) est l'un des plans nodaux. De la même façon, on représente l'intersection des lobes avec des plans parallèles au plan de la feuille, situés vers l'avant ou vers l'arrière, la partie arrière de l'orbitale étant en partie masquée par la partie avant (1-28 et 1-29).



1-28

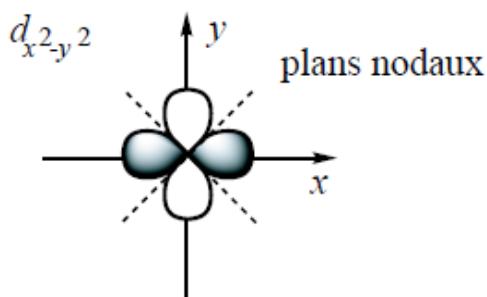


1-29

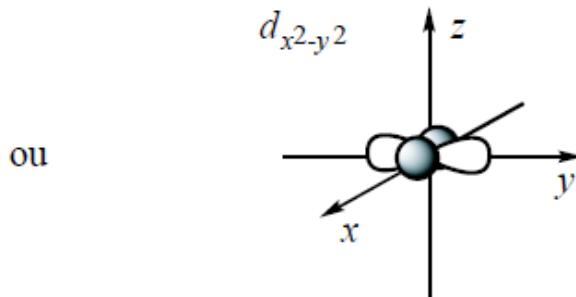
L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a une amplitude maximale le long des axes x et y et possède également deux plans nodaux qui sont les plans bissecteurs des axes x et y (1-30a). Une autre représentation de cette orbitale est donnée en 1-30b, dans laquelle l'axe x est perpendiculaire au plan de la feuille. Les lobes dirigés le long de cet axe sont alors représentés par deux cercles décalés.

Enfin, la forme de l'orbitale d_{z^2} est très différente des précédentes. Son expression analytique (formule (11)) montre que son amplitude est maximale le long de l'axe z et positive quel que soit le signe de z . Par contre, elle est négative dans le plan xy ($z = 0$), ce changement de signe impliquant l'existence d'une surface nodale.

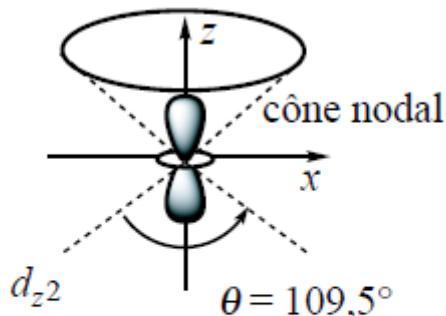
L'équation de cette surface, $z^2 = (x^2 + y^2)/2$, définit un cône dont l'angle au sommet, Θ , est égal à $109,5^\circ$ (angle du tétraèdre). L'ensemble de ces propriétés est reproduit par la représentation conventionnelle donnée en 1-31.



1-30a



1-30b



1-31

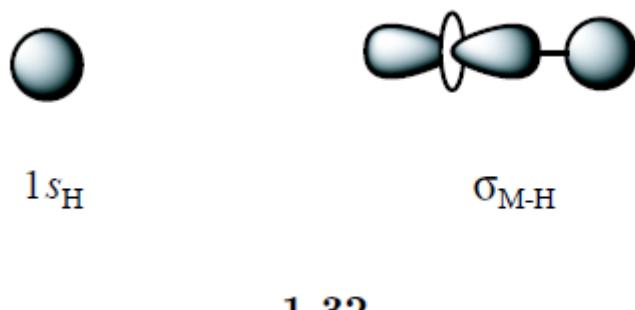
Notons pour conclure que les expressions analytiques des orbitales sont définies au signe près. Il en est donc de même pour les représentations graphiques qui en sont données. Concrètement, cela signifie qu'on peut inverser tous les signes dans la représentation d'une orbitale, par exemple représenter l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ par des lobes négatifs (blancs) le long de l'axe x et des lobes positifs (grisés) le long de l'axe y. Toutes les propriétés de l'orbitale (zones d'amplitude maximale, alternance des signes, surfaces nodaux) sont conservées par cette nouvelle représentation.

I.IV.7. Orbitales des ligands :

En ce qui concerne les ligands, il n'est pas possible de définir un jeu d'orbitales qui, quelle que soit la nature du ligand, puisse être utilisé pour décrire les interactions avec le métal. En effet, les orbitales à considérer sont, d'une façon générale, celles dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières (§ 3.2). Selon la nature du ligand, une ou plusieurs orbitales peuvent répondre à ces critères.

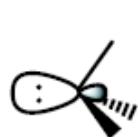
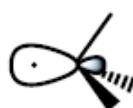
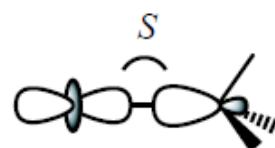
I.IV.7.1. Une seule orbitale par ligand : interaction σ

Le cas pour lequel il est le plus légitime de ne retenir qu'une seule orbitale est celui du ligand H puisqu'il ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale $1s_H$. Cette orbitale, qui contient un électron (ligand X), peut être utilisée pour former une liaison σ_{M-H} par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple l'orbitale z_2 (1-32).11



Pour certains ligands plus complexes, il est également possible, en première approximation, de ne retenir qu'une seule orbitale pour décrire l'interaction métal-ligand.

C'est notamment le cas pour les ligands de type AH₃ (ou plus généralement AR₃) dont la structure orbitalaire est rappelée dans la figure 1.4. Ainsi, pour une amine ou une phosphine (ligands L), il est en général suffisant de considérer l'orbitale non liante 2a₁ caractérisant la paire libre portée par l'atome d'azote ou de phosphore(1-33a). Il en est de même pour le ligand méthyle, CH₃, ou plus généralement pour un radical alkyle CR₃, l'orbitale non liante étant dans ce cas simplement occupée (ligand X) (1-33b). Cette orbitale est la plus haute orbitale occupée du ligand et son niveau d'énergie n'est pas très différent de celui des orbitales d de la plupart des métaux de transition. De plus, son recouvrement avec une orbitale du métal (par exemple z₂, 1-34) est important puisqu'il s'agit d'une orbitale hybride polarisée en direction du centre métallique. L'interaction qui se développe conduit à la formation d'une OM liante et d'une OM antiliante. Si la première est doublement occupée et la seconde vacante, il existe une liaison σ entre le métal et le ligand (σ_{M-PR_3} , ou σ_{M-CR_3} , 1-34).

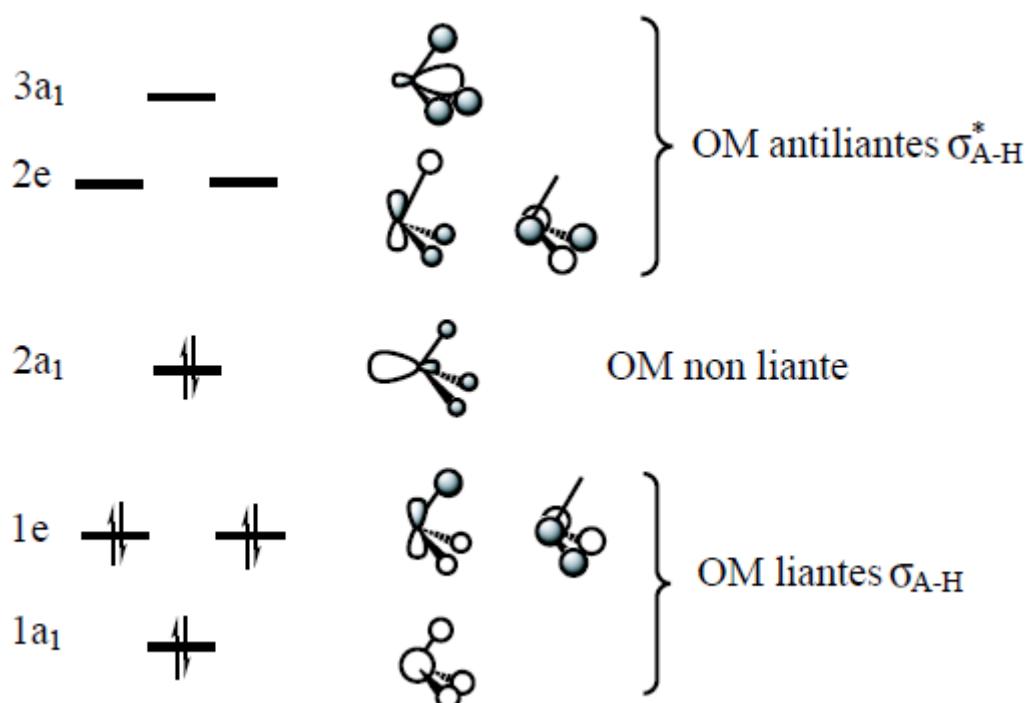
NR₃, PR₃CR₃σ_{M-L}

1-33a

1-33b

1-34

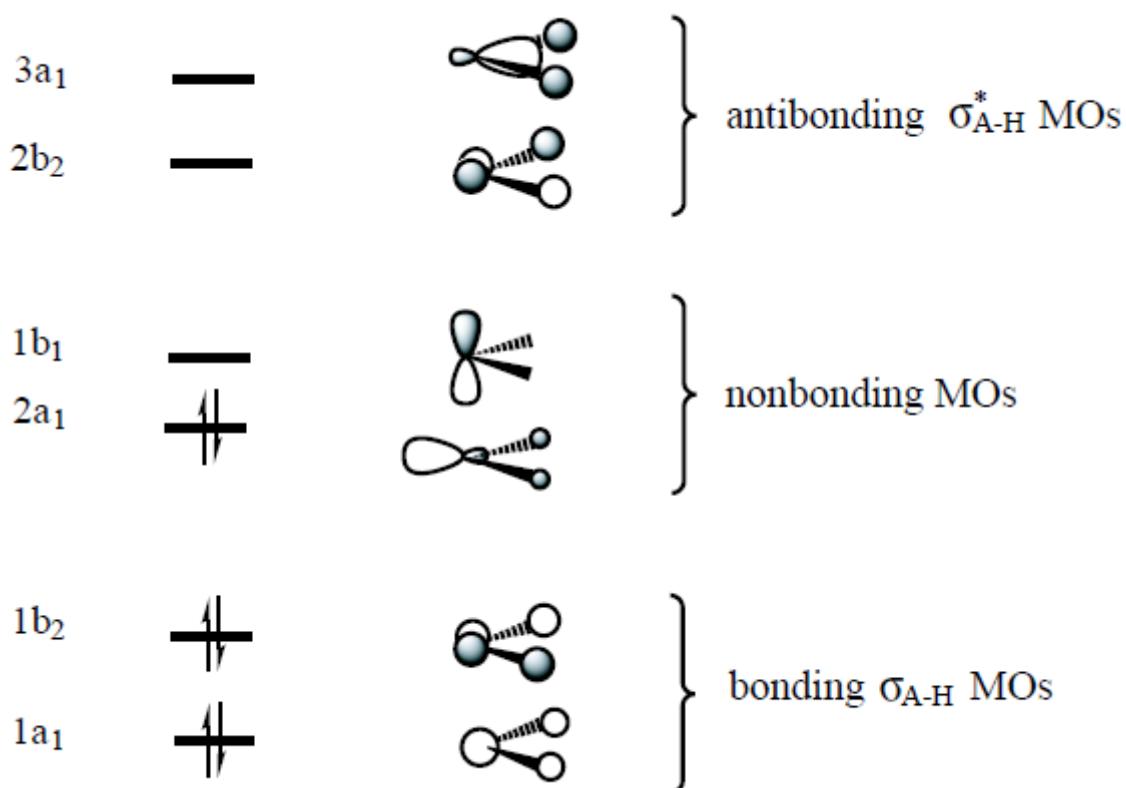
Ne retenir que l'orbitale non liante sur des ligands comme NR₃, PR₃ ou CR₃ revient à considérer que les interactions des autres OM avec les orbitales du métal sont faibles devant l'interaction σ décrite précédemment. Cette hypothèse peut se justifier en considérant la structure orbitalaire des molécules de type AH₃ pyramidales qui fait apparaître trois orbitales moléculaires liantes (σ_{A-H}), caractérisant les liaisons A-H, l'orbitale non liante, principalement développée sur l'atome central, et trois orbitales antiliantes (σ^*_{A-H}). Les orbitales liantes du ligand peuvent aussi interagir avec les orbitales du métal. Toutefois, elles sont beaucoup plus basses en énergie, car ce sont des orbitales caractérisant les liaisons _A-H. D'autre part, elles sont développées en partie sur les atomes d'hydrogène, c'est-à-dire dans la direction opposée au métal.



Orbitales moléculaires des molécules AH₃ pyramidales (exemple d'occupation électronique pour des molécules à huit électrons de valence telles que NH₃ et PH₃).

Pour ces deux raisons (écart d'énergie important et recouvrement faible), les interactions mettant en jeu les orbitales liantes sont faibles par rapport à celle impliquant l'orbitale non liante. Il en est de même pour les orbitales antiliantes σ^*_{A-H} qui sont hautes en énergie, car elles sont associées à des liaisons de type σ , et en partie développées du côté opposé au métal. Leurs interactions avec les orbitales du centre métallique sont donc le plus souvent négligeables pour la description de la liaison métal-ligand.

I.IV.7.2. Plusieurs orbitales : interactions σ et π



Orbitales moléculaires des molécules AH₂ coudées (exemple d'occupation électronique pour des molécules à six électrons de valence telles que CH₂ et SiH₂ dans leur état singulet le plus bas).

CHAPITRE II

METHODOLOGIE

II.I. Les méthodes de chimie quantique :

Les méthodes de chimie quantiques sont basées sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde Ψ , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge porté par chaque atome et aussi la densité électronique.

II.I.1. Équation de Schrödinger :

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3)$ est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

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

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

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

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé état fondamental du système.

A l'équation 2.3 de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_\nu^n \frac{Z_\nu e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{k\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\nu^N \frac{\nabla_\nu^2}{M_\nu} \\ & + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_\mu^N \frac{Z_\nu Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (2.5)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k^{ime} électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (2.6)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_k^2

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} Js$ où h est la constante de Planck ;

ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron ;

M_ν est la masse du noyau ν ;

$r_{k\nu}$ est la distance séparant le k^{ime} électron du n^{ime} noyau ;

r_{kl} est la distance séparant le k^{ime} électron du *lime* noyau ;

$R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et n dont les charges sont respectivement $Z_{\mu e}$ et Z_{ne} .

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T_e)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, (V_{ne})
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, (V_{ee})
4. Énergie cinétique des noyaux, (T_n)
- et finalement
5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, (V_{nn})

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

II.I.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [8] est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.7)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (2.8)$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (2.9)$$

et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (2.10)$$

Où $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux ; $\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ; $\varphi_r(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r et R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

La fonction d'onde électronique $\Psi(r)$ ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_R(r)$ dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient :

$$\begin{aligned}
 H\Psi_k(\vec{r})\varphi(R) = & -\frac{1}{2}\frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{r}^2}\varphi(\vec{r}) + V_{ne}\Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee}\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 & -\sum_v^N\frac{1}{2M_v}\frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{R}}\varphi(\vec{r}) - \sum_v^N\frac{1}{2M_v}(2\frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{r}}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial\vec{R}} + \frac{\partial^2\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{R}^2}\varphi(\vec{r})) \\
 & +V_{nn}\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H\Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne}V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &= (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) = E\Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2}\sum_k^n\nabla_k^2 - \sum_k^n\sum_v^N\frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2}\sum_k^n\sum_{l\neq k}^N\frac{1}{r_{kl}} \quad (2.13)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique meneaux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différend choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

II.II. Méthode Hartree-Fock:

L'approximation de Hartree-Fock [9,10] décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion inter-électronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des n/2 orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ & & & \\ & & & \\ \Psi_n(1) & \dots & \Psi_n(n) & \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

II.II.1. Les équations Hartree-Fock :

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique (E^e). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe vibrationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater (ϕ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être

vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies monoélectroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique H du système a pour expression :

$$\begin{aligned} E = & \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c | \chi_k(1) \rangle + \\ & \sum_k \sum_{l>k} \left[\left\langle \chi_k(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(1) \chi_l(2) \right\rangle - \left\langle \chi_k(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \chi_l(1) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Soit γ la spin-orbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

$$\chi_l' = \chi_l + \varepsilon_t \chi_t \quad (2.17)$$

La fonction Ψ est alors modifiée en Ψ' qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_t \Psi_l^t \quad (2.18)$$

Où Ψ_l^t est le déterminant Ψ dans lequel la colonne γ est remplacée par la colonne χ_t

La variation de $\langle E \rangle$ s'écrit, au premier ordre en ε_t :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.19)$$

On pose :

$$F_{lt} = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.20)$$

L'expression F_{lt} se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[\begin{array}{l} \sum_i \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1) \chi_i(2) \right\rangle - \\ \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_i(1) \right\rangle \end{array} \right] \quad (2.21)$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (2.22)$$

Où $H_c(1)$ est l'hamiltonien relatif à 1 électron,

$J_i(1)$ est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (2.23)$$

$K_i(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction $\chi_t(1)$

$$K_i(1) \chi_i(1) = \chi_i(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (2.24)$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F \chi_k = e_k \chi_k \quad (2.25)$$

II.II.2. Approximation LCAO de systèmes à couches fermées :

II.II.2.1. Équations de Roothaan :

Considérons un ensemble de N orbitales atomiques : $\{\varphi_\lambda, \dots \varphi_\mu, \dots \varphi_\nu, \dots \varphi_\eta, \dots\}$ servant de base au développement des n orbitales moléculaires Ψ_i d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.26)$$

Où les coefficients $c_{\mu i}$ seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \varphi_\mu(1) | H^c(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (2.27)$$

et :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \iint \varphi_\lambda(1)\varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2)\varphi_\eta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.28)$$

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin α et l'autre de spin β , l'expression (2.14) de l'énergie prend la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{\lambda i} c_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\lambda i} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (2.29)$$

et l'opérateur de Fock s'écrit comme suit :

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (2.30)$$

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$P_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \quad (2.31)$$

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{\nu} \sum_{\eta} P_{\nu\eta} \left[(\lambda\mu|\nu\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|\nu\mu) \right] \quad (2.32)$$

on constate que :

$$F_{\lambda\mu} = \langle \varphi_\lambda(1) | F(1) | \varphi_\mu(1) \rangle \quad (2.33)$$

et donc

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_\lambda | F(1) | \varphi_\mu \rangle = e_\mu \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_\lambda | \varphi_\mu \rangle \quad (2.34)$$

Supposons le problème résolu et tous les coefficients $c_{\mu i}$ connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments $F_{\lambda\mu}$ de la matrice carrée $[F]$ construits avec ces éléments. On appellera de même $[S]$ la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on peut ranger en colonnes d'une matrice $[C]$ les coefficients $c_{\mu i}$ correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale $[e]$ avec les valeurs propres e_i .

$$[F][C] = [S][C][e] \quad (2.35)$$

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan* [11].

La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennes et non instantanées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes ab initio, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

II.III. Les bases d'orbitales atomiques :

La méthode LCAO exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales centrées sur chaque noyau, appelées par commodité orbitales atomiques (OA), bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

II.III.1. Bases minimales :

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et des hydrogénoides, en se limitant aux OA occupées et aux orbitaux vides de la couche

de valence : 1s pour H, 1s, 2s, 2p pour C, N, etc. On a ainsi une *base minimale*. Par analogie avec les OA de l'hydrogène

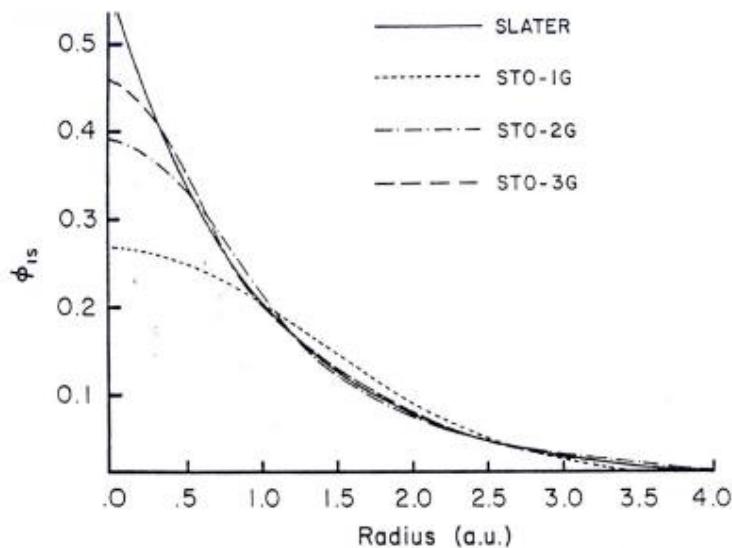
$$|n, l, m\rangle = NY_{lm}(\Theta, \varphi)P(r)^{n-1} \exp\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

Où P est un polynôme en r et Y_{lm} la fonction angulaire classique, Slater proposa des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$NY_{lm}(\Theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.36)$$

Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne $\exp(-\alpha r^2)$ avec $\alpha > 0$. Mais cette gaussienne présente des différences avec l'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO- 3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes.

Cette base est l'option par défaut dans le programme *Gaussian*. Elle est d'une qualité très médiocre pour des résultats quantitatifs, mais peut être utilisée pour obtenir rapidement les représentations des OM. Nous l'utiliserons aussi dans la suite pour des calculs modèles d'une interprétation aisée.



Approximation d'une fonction de Slater par une deux et trois gaussiennes

II.III.2. Bases étendues :

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée une combinaison linéaire de n gaussiennes :

$$\sum_{i=1}^n d_i e^{-\alpha_i r^2} \quad (2.37)$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones.

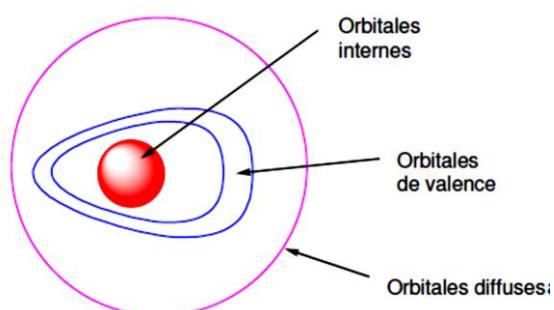


Fig 2.3.1 Les zones à traiter dans la conception d'une base

Les orbitales internes

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

La zone de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- La *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitale *s* de valence, $2s$ et $2s'$ et six orbitales *p*, $2p$ et $2p'$. Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).
- L'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de *l* supérieur : orbitales *p*, *d* ...pour H, *d*, *f*, *g*pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale *1s*, aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales *p*, on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange *sp*, une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides *sd*, *spd* etc.

La zone diffuse

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant *a* faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner

sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

II.IV. Nomenclature de bases usuelles :

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par

$n-n'n''\dots(++)G^{(**)}$

n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n''\dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$(++)$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

$^{(**)}$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonction p sur H. Une notation équivalente est (...)G(d,p).

Par exemple, la base très utilisée 6-31G ** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s\ 2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

Exemples

Base 6-31G** de O

α_i	$d_i(S \text{ et } D)$	$d_i(P)$	Code
S			
.5484671660D+04	.1831074430D-02		
.8252349460D+03	.1395017220D-01		
.1880469580D+03	.6844507810D-01		6-
.5296450000D+02	.2327143360D+00		
.1689757040D+02	.4701928980D+00		
.5799635340D+01	.3585208530D+00		
SP			
.1553961625D+02	-.1107775490D+00	.7087426820D-01	
.3599933586D+01	-.1480262620D+00	.3397528390D+00	3
.1013761750D+01	.1130767010D+01	.7271585770D+00	
SP			
.2700058226D+00	.1000000000D+01	.1000000000D+01	1
D			
.8000000000D+00	.1000000000D+01		*

Base 6-31G** de H

α_i	d_i
S	
.1873113696D+02	.3349460434D-01
.2825394365D+01	.2347269535D+00
.6401216923D+00	.8137573262D+00
S	
.1612777588D+00	.1000000000D+01
P	
.1100000000D+01	.1000000000D+01

Les atomes de la deuxième période comportent donc 14 fonctions de base, l'hydrogène 5. La base 6-311G** possède une triple couche de valence.

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées

cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :

- cc signifie *corrélation consistent* (voir plus loin le problème de la corrélation),
- PV pour *Polarisation Valence*

- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes.

A titre indicatif, la base cc-PVTZ de l'oxygène comporte 30 orbitales dont 2 ensembles *d* et 1 ensemble *f* de polarisation.

Les bases 5Z et au-delà sont en pratique inutilisables sauf avec de très petits systèmes : la base 5Z de H comporte 55 fonctions, dont 3*d*, 2*f*, 1*g*, sa base 6Z 91 fonctions avec 5*d*, 3*f*, 2*g* et 1*h* !

Le préfixe « aug- » enrichit la base en orbitales diffuses (ex : aug-cc-pvtz).

II.IV.1. Pseudo-potentiels :

Le temps de calcul peut être réduit, notamment dans les systèmes comportant des atomes lourds (3ème période et au-delà), en remplaçant les électrons internes par un potentiel (*pseudopotentiel*) décrivant leur interaction avec les électrons de valence qui sont alors seuls traités explicitement. Plusieurs bases de ce type sont disponibles dans *Gaussian*.

II.V. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

II.V.1. Fondement de la théorie DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.V.1.1. 1er théorème de Hohenberg et Kohn:

Enonce : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $r_0(x, y, z) \gg [12]$.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si n est le nombre d'électrons du système, on a que :

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

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i)$$

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

$V(r_i)$: potentiel externe de l'électron i .

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'e- (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

Connaissant la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E[\rho(r)]$. Celle-ci peut s'écrire comme une somme de trois fonctionnelles :

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 V_{ne}[\rho] &= \int \rho(r)v(r)dr \\
 T[\rho] &= \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r) \right] dr \\
 V_{ee}: \quad J[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1)\rho(r_2) d r_1 d r_2 \\
 K[\rho] &= \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1, r_2)\rho(r_1, r_2) d r_1 d r_2
 \end{aligned}$$

On constate que le terme $V_{ee}[r]$ est composé de deux parties ; la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[r]$, et la seconde partie dite non classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation $K[r]$.

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0]$$

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F[\rho_0]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quel que soit le système étudié. La connaissance de $F[r]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations. La fonctionnelle $F[\rho]$ est inconnue.

II.V.1.2. 2ème théorème de Hohenberg et Kohn:

Enonce : « Pour une densité d'essai $\rho \sim (r)$, telle que $\rho \sim (r) \geq 0$ et $r \sim r^3$ et $\int \rho \sim (r), dr = n$, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que E_0 admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation $\delta E=0$ est donc vérifiée si : $\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste alors à chercher à minimiser $E[\rho]$ avec la contrainte

$$\int \tilde{\rho}(r) dr = n.$$

Finalement on obtient l'équation fondamentale de la DFT :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

Où la quantité μ est appelée « potentiel chimique » du système.

II.V.2. Méthode de Kohn et Sham :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de r , ni comment déterminer r sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de r_0 [13]. Ils ont considéré un système fictif de référence, note s , constitué par les n électrons non interagissant. Kohn

et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié.

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-1/2 \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

avec :

$$h_i^{KS} = -1/2 \nabla_i^2 + v_s(r_i)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

θ_i^{KS} : Orbital de Kohn et Sham de l'électron i .

Terme d'échange-corrélation :

Soit ST la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons Interagissant) et le système fictif (électrons non interagissant). La quantité ST étant cependant faible :

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho]$$

donc :

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

ΔV_{ee} est la différence entre la vraie répulsion électron électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schema de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation Exc.

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[-1/2 \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est définie comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation Exc par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation. L'équation aux valeurs propres peut également s'écrire sous la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_{eff} \right] \theta_i^{KS}(1) = E_i^{KS} \theta_i^{KS}(1)$$

V_{eff} est appelé potentiel effectif. Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique r_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0(r) = \rho_s(r) = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression 45 on obtient une nouvelle densité électronique 46. La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

II.V.3. Différentes fonctionnelles :

II.V.3.1. Approximation de la densité locale LDA:

Hohenberg et Kohn ont montré que si r varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[r_s]$ peut s'écrire comme suit :

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

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

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

avec :

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

donc :

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [14]. Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [15].

II.V.3.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée «approximation de l'expansion du gradient» (GEA).

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

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange corrélation. La difficulté réside dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [16] et de Perdew et Wang (PW91) [17]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [17], de Lee, Yang et Parr (LYP) [18] et de Perdew et Wang (PW91) [17]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

II.V.3.3. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

L'approximation PBE [19] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r}))$$

où $s = |\nabla|(2k_F\rho)$ est la réduction de gradient avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r}))$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(S, y)$$

Où $J^{PBE}(S, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

II.V.4. 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). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent :

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

$$\rho(r_i, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r_i, t)|^2$$

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

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

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

$$\delta\rho_i(r_i, \omega) = \int \chi(r, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire χ par une fonction χ_s d'un système sans interactions qu'on appelle « système de

Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel V_{ext} est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

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

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff}$$

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

- le terme de coulomb : $\int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega) \delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

- le terme externe : $\delta V_{ext}(\mathbf{r}_1, \omega)$

- le terme d'échange-corrélation : $\delta V_{xc}(\mathbf{r}_1, \omega)$

Tel que :

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega) \delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \delta_{ext}(\mathbf{r}_1, \omega) + \delta_{xc}(\mathbf{r}_1, \omega)$$

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

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta \rho(r_2, \omega) dr_2$$

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0}$$

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

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

II.VI. Etude théorique des spectres IR (calcul de fréquence) :

II.VI.1. Modes normaux de vibration :

Nous pouvons matérialiser une molécule poly atomique par un certain nombre de masses ponctuelles réunies ensemble par des ressorts. Si un tel système reçoit de l'énergie (par exemple sous forme d'un coup de bâton), il se mettra à exécuter un mouvement compliqué de vibration qui, en général, ne se répétera pas dans le temps. La décomposition d'un tel mouvement en mouvements plus simples est le but d'une partie de l'analyse mathématique appelée **théorie des groupes**.

a. Décomposition d'une vibration longitudinale en série de FOURIER

On sait qu'une onde sonore, par exemple, n'est pas nécessairement sinusoïdale. Autrement dit, la courbe représentant son amplitude en fonction du temps bien que périodique n'est pas une sinusoïde. Cependant, cette fonction peut être remplacée par une somme de fonctions sinusoïdales de fréquence N, 2N, 3N, etc. Ces fonctions sont telles qu'en faisant à chaque instant la somme algébrique de leur amplitude, on retrouve l'amplitude de la fonction primitive. La fonction est donc représentée par une série de fonctions sinusoïdales (série de FOURIER).

Cette décomposition n'est pas uniquement une astuce mathématique, mais elle peut être réalisée physiquement. Les **résonateurs d'HELMOTZ** sont capables de séparer les divers harmoniques d'un son complexe. Ces **harmoniques** ne sont pas autre chose que les vibrations sinusoïdales élémentaires de la série de FOURIER.

b. Modes normaux de vibration d'un système de points

Il est possible de décomposer le mouvement compliqué et apparemment désordonné d'un système de points matériels en mouvements plus simples en supposant que ces mouvements sont de petite amplitude (principe des petits mouvements). À chaque instant, la position du système de points sera donnée par la somme géométrique des positions qu'aurait le système s'il était seulement soumis aux mouvements élémentaires. Ces mouvements élémentaires prennent le nom de **modes normaux de vibration**. La théorie des groupes permet de prévoir que

1. ces modes normaux sont en petit nombre ;
2. ces modes normaux sont **indépendants les uns des autres**. Si la molécule arrive à vibrer réellement dans un de ces modes (ce qui est impossible pendant longtemps en raison des collisions moléculaires) aucune autre vibration se sera excitée ; elle continuera à vibrer dans ce mode ;
3. dans chaque mode normal, les **noyaux vibrent en phase et avec la même fréquence**.

On peut obtenir le nombre des modes normaux de vibration à l'aide de considérations simples. Chacun des N atomes d'une molécule poly atomique non linéaire a trois degrés de liberté. En effet, il peut se déplacer indépendamment selon chacun des trois axes du trièdre trirectangle. La molécule dans son ensemble a donc $3N$ degrés de liberté. Parmi ces $3N$ degrés de liberté, trois correspondent à une translation de la molécule entière le long des trois axes et trois correspondent à une rotation de la molécule autour de chacun des axes.

Ceci laisse $3N - 6$ degrés de liberté de vibration. On démontre qu'il existe précisément $3N - 6$ modes normaux de vibration. Une molécule linéaire possède $3N - 5$ modes normaux car elle a seulement deux degrés de liberté de rotation (la rotation autour de l'axe inter nucléaire étant triviale

puisque le moment d'inertie est nul : elle ne met en cause aucun échange d'énergie. Notons aussi que la rotation d'un angle quelconque autour de cet axe produit une molécule indiscernable de celle qui lui a donné naissance).

Exemples :

Une molécule diatomique (nécessairement linéaire) a :	$3 \times 2 - 5 = 1$ mode normal
Une molécule triatomique linéaire a :	$3 \times 3 - 5 = 4$ modes normaux
Une molécule à 5 atomes non linéaire a :	$3 \times 5 - 6 = 9$ modes normaux

II.VI.2. Étude théorique des modes normaux de vibration

À chaque mode normal de vibration correspond une fréquence d'absorption fondamentale.

Ce problème se traite théoriquement de façon tout à fait analogue à celui de la molécule diatomique. La molécule peut vibrer dans chaque mode normal avec une amplitude de plus en plus grande à mesure que l'énergie de vibration devient de plus en plus grande. Pour chaque mode normal, la molécule possède des niveaux d'énergie quantifiés. Le calcul quantique donne l'énergie de ces niveaux sous forme d'une formule analogue aux molécules diatomiques. Un nombre quantique ν s'introduit et la règle de sélection est encore $\Delta\nu = \pm 1$ avec grande probabilité et $\Delta\nu = \pm 2 ; \pm 3 ; \dots$ avec une probabilité plus faible. **Certaines vibrations mettent en jeu plusieurs modes**, donc plusieurs transitions simultanées. Les nombres quantiques du niveau initial et du niveau final caractérisent la transition.

Exemple :

H_2O : $3 n - 6 = 3$ modes normaux; ν_1, ν_2, ν_3 sont les trois nombres quantiques relatifs aux trois modes normaux.

État fondamental : $\nu_1 = 0 ; \nu_2 = 0 ; \nu_3 = 0$; en abrégé : état 0,0,0,

On observe, entre autres, deux bandes de vibration fondamentale :

$1\ 595,0\ \text{cm}^{-1}$: transition $0,0,0 \rightarrow 0,1,0$ (excitation du mode ν_2)

$3\ 755,8\ \text{cm}^{-1}$: transition $0,0,0 \rightarrow 0,0,1$ (excitation du mode ν_3)

et plusieurs bandes dites de combinaison (tableau 1). Par exemple, la bande apparaissant à $5\ 332,0\ \text{cm}^{-1}$ correspond à la transition simultanée entre le niveau fondamental $0,0,0$ et les premiers niveaux de vibration des modes ν_2 et ν_3 , en abrégé $0,1,1$. La transition, en abrégé s'écrit ainsi :

$$5\ 332,0\ \text{cm}^{-1} : \text{transition } 0,0,0 \rightarrow 0,1,1$$

L'énergie de la molécule dans le niveau $0,1,1$ est la somme des énergies dans $0,0,1$ et $0,1,0$. La fréquence observée pour la transition faisant passer la molécule du niveau $(0,0,0)$ au niveau $(0,1,1)$ exprimée en nombre d'onde est la somme des deux autres fréquences (tableau 10.2). Seuls les modes normaux et les combinaisons simples de modes normaux sont observés (comparaison avec l'analyse des sons).

Tableau 1. Spectre infrarouge de la molécule H_2O
et attributions des niveaux d'énergie en cm^{-1}
(l'état inférieur est $0,0,0$ pour toutes les transitions)

$\nu(\text{Cm}^{-1})$	Niveau supérieur	$\nu(\text{Cm}^{-1})$	Niveau supérieur
1 595,0	0 1 0	12 151,22	2 1 1
3 151,0	0 2 0	12 565,01	0 1 3
3 651,7	1 0 0	13 830,92	3 0 1
3 755,8	0 0 1	14 318,77	1 0 3
5 332,0	0 1 1	15 347,91	3 1 1
6 874,0	0 2 1	15 832,47	1 1 3
7 251,6	1 0 1	16 821,61	3 2 1
8 807,05	1 1 1	16 899,01	4 0 1
10 613,12	2 0 1	17 495,48	2 0 3
11 032,36	0 0 3		
Les vibrations fondamentales sont en caractères gras.			

II.VI.3. Vibrations actives ou inactives en infrarouge - vibrations dégénérées :

Un exemple particulier donnera une bonne idée du problème. La molécule CO₂ est linéaire. On peut déterminer 4 modes normaux de vibration. Parmi ces quatre modes, deux auront **la même fréquence** puisqu'il s'agit en fait du même mode dans deux directions perpendiculaires. On dit que la vibration n_2 est *doublement dégénérée*. Trois fréquences fondamentales d'absorption devraient être observées dans l'infrarouge.

Les fréquences observées sont : $\bar{\nu}_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{\nu}_3 = 2\ 349 \text{ cm}^{-1}$.

La fréquence $\bar{\nu}_1$ n'est pas observée.

En dehors de ces vibrations fondamentales, une trentaine d'autres bandes plus faibles ont été observées et proviennent des combinaisons de modes normaux ou d'harmoniques des bandes fondamentales :

$\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_3$ sont appelées vibration de valence (stretching vibration),

$\bar{\nu}_2$ est appelée vibration de déformation (bending vibration).

Comme $\bar{\nu}_1$ est une vibration complètement symétrique, elle n'entraîne pas de variation de moment dipolaire. Elle est **inactive** dans l'infrarouge. Par contre, les modes de vibration $\bar{\nu}_2$ et $\bar{\nu}_3$ entraînent une apparition d'un moment dipolaire non nul à l'extrémité de chaque vibration, alors que le moment dipolaire est nul à la position d'équilibre. Elles sont donc **actives** dans l'infrarouge.

C'est une des tâches importantes de la spectroscopie infrarouge que l'attribution des bandes observées à des modes de vibration bien définis. Dans cette tâche, on est aidé par les considérations suivantes :

- les bandes fondamentales sont en général plus intenses,
- on connaît leur nombre,
- les bandes de valence sont à des fréquences plus élevées que les bandes de déformation,
- l'analyse de la structure fine donne des indications sur la nature de la vibration.

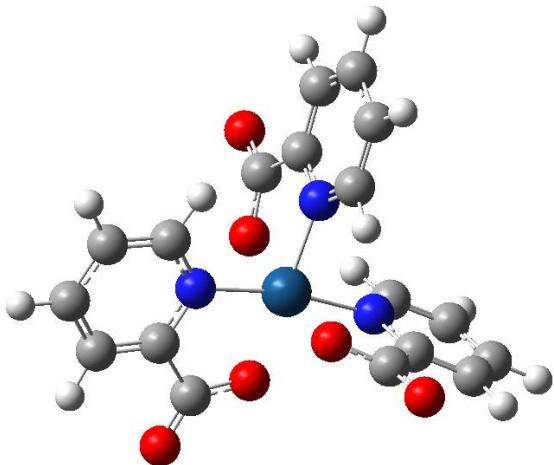
CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

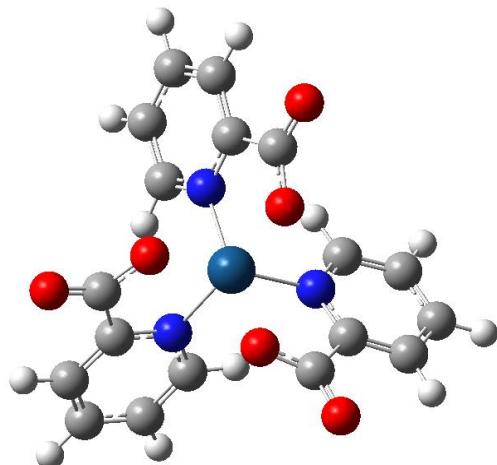
Dans ce chapitre nous présentons les résultats concernant les paramètres géométriques des deux complexes $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ et $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$. Aussi, nous présentons une étude orbitalaire et les spectres UV-Visible et les spectres IR.

III.1. Etude du complexe d’Iridium $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$:

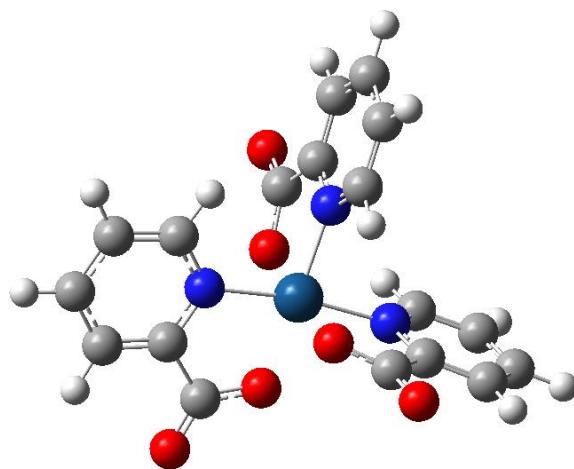
III.1.1. Etude géométrique :



**Complexe d’Iridium - Forme
méridionale**



Complexe d’Iridium - Forme faciale



Complexe d’Iridium - Forme méridionale avec Solvant

Fig. 3.1 : la structure géométrique du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ (les deux formes faciales et méridionale).

Partant des géométries expérimentales, des calculs d'optimisation de géométrie du complexe d'iridium avec ses deux formes faciales et mériodionale, ont été réalisés en utilisant le logiciel Gaussian09 au niveau DFT/PBE0 avec la base 6-311G(d,p) sur tous les atomes et la base LANL2DZ sur le métal à l'état gazeux et avec le solvant acétonitrile.

Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales. Ces résultats d'optimisation contenant les longueurs et les angles des liaisons du complexe $[Ir(pic)_3]$ sont illustrés sur le tableau 1 :

Tab 3.1 : paramètres géométriques calculés et expérimentaux du complexe $[Ir(pic)_3]$ (les longueurs en Å et les angles en degré °).

Longueurs des liaisons $[Ir(pic)_3]$	EXP	Mériodionale	Faciale	Mériodionale avec Solvant
Ir-N(1)	2.014(4)	2.028	2.037	2.04522
Ir-N(2)	2.026(5)	2.028	2.037	2.02516
Ir-N(3)	2.039(4)	2.041	2.037	2.03605
Ir-O(1)	2.033(4)	2.067	2.048	2.05630
Ir-O(3)	2.042(4)	2.051	2.048	2.05993
Ir-O(5)	2.037(4)	2.040	2.048	2.05397
C(1)-O(1)	1.309(6)	1.298	1.293	1.29436
C(1)-O(2)	1.207(7)	1.210	1.210	1.21693
C(7)-O(3)	1.289(7)	1.300	1.293	1.29855
C(7)-O(4)	1.206(7)	1.210	1.210	1.21577
C(13)-O(5)	1.286(7)	1.296	1.293	1.29860
C(13)-O(6)	1.220(7)	1.210	1.210	1.21582

Angles des liaisons $[Ir(pic)_3]$	EXP	Mériodionale	Faciale	Mériodionale avec Solvant
N(1)-Ir-O(1)	80.44(15)	80.52	80.39	80.40689
N(2)-Ir-O(3)	81.27(17)	80.83	80.39	80.40729
N(3)-Ir-O(5)	80.72(16)	80.99	80.39	80.43850
N(1)-Ir-N(3)	170.95(17)	169.12	100.70	170.70762
N(2)-Ir-O(5)	172.52(18)	176.33	174.57	175.41337
O(1)-Ir-O(3)	179.46(15)	174.34	94.47	95.21844

Il y'a une différence entre les énergies des deux conformères méridionale et faciales de ce complexe. Les conformères faciale et méridionale ont des énergies égales à -1412.3090 ua et -1412.3336 ua respectivement. Les résultats montrent que la forme méridionale est la plus stable, parce qu'elle a une énergie plus basse que celle du conformère faciale. Après l'application du solvant, on a obtenu une énergie de -1412.3546 ua. L'effet de solvant a bien aidé à stabiliser le complexe.

Les distances des liaisons calculées et déterminées expérimentalement sont identiques. Quant aux liaisons Iridium-Azote on note une erreur de $\approx 0.010 \text{ \AA}$ entre les valeurs théoriques des formes faciales et méridionale, et les résultats expérimentaux.

Pour la liaison Iridium-Oxygène, le deux formes faciales et méridionale donnent des valeurs proches à l'expérience avec une erreur de l'ordre $\approx 0.030 \text{ \AA}$ et une erreur de 0.010 \AA pour les liaisons carbone-oxygène.

L'ajout du solvant acétonitrile a modifié les valeurs des distances des liaisons. On a constaté que les distances Iridium-Azote et Iridium-oxygène sont élevées avec une valeur de 0.02 \AA . Donc, L'effet de solvant augmente les valeurs des distances obtenues sans solvant.

Pour les angles N (1) -Ir-O (1), N (2) -Ir-O (3), N (3) -Ir-O (5), N (1) -Ir-N (3) et O (1) -Ir-O (3), les résultats théoriques sont très proches des résultats expérimentaux avec une erreur maximale de $\approx 5^\circ$.

III.1.2. Etude orbitalaire :

Les tableaux 2,3,4 présentent les caractères et les énergies des orbitales frontières HOMOs et LUMOs du complexe d'Iridium avec ses deux formes faciales et méridionale, sans solvant et avec solvant calculés avec la fonctionnelle PBE0.

Tab 3.2 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe mer-Ir(pic)₃.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-0.093	38 % d(Ir) +29 % π^* (pic3) +17 % π^* (pic1) +17 % π^* (pic2)
L+6	-0.320	49 % d(Ir) +22 % π^* (pic2) +22 % π^* (pic1) +08 % π^* (pic3)
L+5	-1.383	86% π^* (pic3) +10% π^* (pic2)
L+4	-1.436	84 % π^* (pic1) +08% π^* (pic2) +07% π^* (pic3)
L+3	-1.846	82 % π^* (pic2) +11 % π^* (pic1) +07 % π^* (pic3)
L+2	-1.992	84 % π^* (pic3) +10 % π^* (pic1)
L+1	-2.084	79 % π^* (pic1) +10 % π^* (pic3) +06 % π^* (pic2)
L	-2.371	88 % π^* (pic2) +06 % π^* (pic1)
H	-6.502	59% d(Ir) +16 % π (pic3) +13 % π (pic1) +0.12 % π (pic2)
H-1	-6.867	58 % d(Ir) +19 % π (pic1) +18 % π (pic2)
H-2	-7.080	50 % π (pic3) +40 % d(Ir)
H-3	-7.431	53 % π (pic3) +25 % d(Ir) +13 % π (pic2) +09 % π (pic1)
H-4	-7.550	59 % π (pic1) +29 % π (pic2) +07 % π (pic3) +05 % d(Ir)
H-5	-7.699	59 % π (pic2) + 30 % π (pic1) + 07 % π (pic3)
H-6	-7.916	39 % π (pic3) +39 % π (pic1) +16 % π (pic2) +05 % d(Ir)
H-7	-8.338	53 % π (pic3) +34 % π (pic1) +09 % π (pic2)

Tab 3.3 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe fac-Ir(pic)₃.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-0.312	42 % d(Ir) +32 % π^* (pic3) +15 % π^* (pic2) +11 % π^* (pic1)

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

L+6	-0.312	42 % d(Ir) +27 % π^* (pic1) +24 % π^* (pic2) +06 % π^* (pic3)
L+5	-1.584	61 % π^* (pic3) +29 % π^* (pic2) +08 % π^* (pic1)
L+4	-1.584	57 % π^* (pic1) +37 % π^* (pic2)
L+3	-1.887	33 % π^* (pic3) +33 % π^* (pic2) +33 % π^* (pic1)
L+2	-2.254	60 % π^* (pic1) +24 % π^* (pic3) +10 % π^* (pic2) +05 % d(Ir)
L+1	-2.254	53 % π^* (pic2) +39 % π^* (pic3) +05 % d(Ir)
L	-2.259	32 % π^* (pic2) +32 % π^* (pic1) +32 % π^* (pic3)
H	-6.853	64 % d(Ir) +12 % π (pic3) +12 % π (pic2) +12 % π (pic1)
H-1	-6.904	53 % d(Ir) +17 % π (pic2) +16 % π (pic3) +14 % π (pic1)
H-2	-6.904	53 % d(Ir) +17 % π (pic1) +16 % π (pic3) +14 % π (pic2)
H-3	-7.391	33 % π (pic2) +33 % π (pic3) +33 % π (pic1)
H-4	-7.486	56 % π (pic1) +30 % π (pic2) +09 % π (pic3)
H-5	-7.486	55 % π (pic3) +34 % π (pic2) +08 % π (pic1)
H-6	-8.351	29 % π (pic1) +29 % π (pic2) +29 % π (pic3) +14 % d(Ir)
H-7	-8.357	34 % π (pic1) +33 % π (pic3) +18 % d(Ir) +14 % π (pic2)

Tab 3.4 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe mer-Ir(pic)₃ avec solvant.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-0.243	44% d(Ir) +26% π^* (pic3) +17% π^* (pic1) +13% π^* (pic2)
L+6	-0.527	50% (Ir) +24% π^* (pic2) +20% π^* (pic1) +06 % π^* (pic3)
L+5	-1.281	37 % π^* (pic2) +34% π^* (pic3) +27 % π^* (pic1)
L+4	-1.360	50% π^* (pic3) + 45% π^* (pic1)

L+3	-1.598	58 % π^* (pic2) +26% π^* (pic1) +14 % π^* (pic3)
L+2	-2.031	67 % π^* (pic3) +27 % π^* (pic1)
L+1	-2.102	51 % π^* (pic1) +22 % π^* (pic2) +22 % π^* (pic3) +05% d(Ir)
L	-2.188	73 % π^* (pic2) +17 % π^* (pic1) +07 % π^* (pic3)
H	-6.887	63% d(Ir) +13 % π (pic1) +13% π (pic2) +12% π (pic3)
H-1	-7.093	63% d(Ir) +16% π (pic2) +15% π (pic1) +05% π (pic3)
H-2	-7.327	65 % d(Ir) +19% π (pic3) +09 % π (pic2) +07 % π (pic1)
H-3	-7.938	37% π (pic3) +32 % π (pic2) +28% π (pic1)
H-4	-8.012	54 % π (pic3) +22% π (pic1) +20% π (pic2)
H-5	-8.133	47% π (pic2) +47% π (pic1)
H-6	-8.280	60% π (pic3) +31% π (pic1) +08% π (pic2)
H-7	-8.358	62% π (pic1) +35% π (pic3)

On remarque que les orbitales HOMO - HOMO-7 sont centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands picolinates, sauf les orbitales HOMO-5 et HOMO-7 pour la forme méridionale, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5 et HOMO-7 pour la forme faciale et méridionale avec solvant, qui sont délocalisées que sur les picolinates. Les résultats montrent que les orbitales HOMO – HOMO-3 contiennent une majeure contribution de l'orbitale d_{Ir} . Les orbitales LUMO sont généralement délocalisées sur les ligands sauf quelques orbitales L+6 et L+7 pour tous les cas. La différence d'énergie entre ces deux niveaux HOMO et LUMO, appelée "gap" est un bon indicateur de la stabilité de la molécule. Plus il est élevé, plus la molécule sera stable et non réactive. Plus il est faible, plus la molécule sera instable et hautement réactive. Le GAP énergétique se change selon la forme des complexes. L'effet de solvant a stabilisé l'orbitale HOMO et il a déstabilisé l'orbitale LUMO ce qui augmente la valeur du GAP ce qui rend le complexe plus stable.

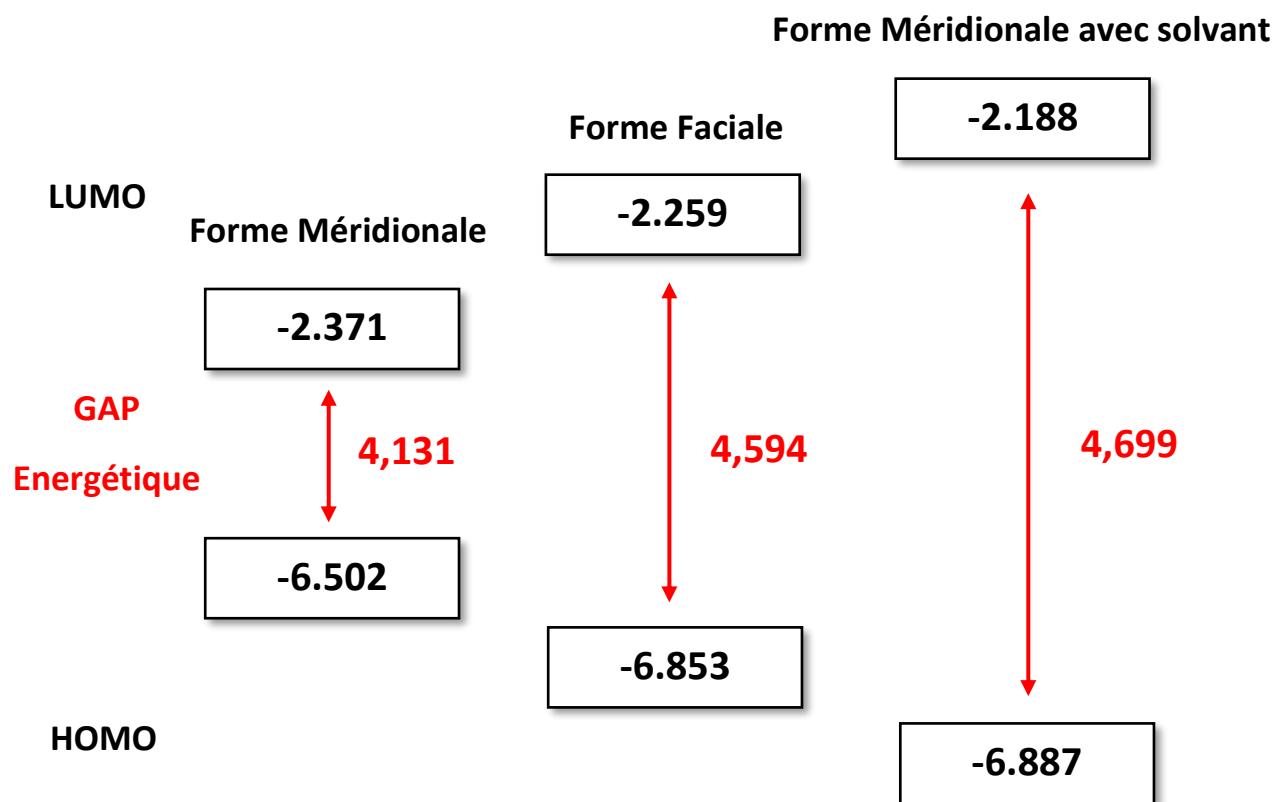
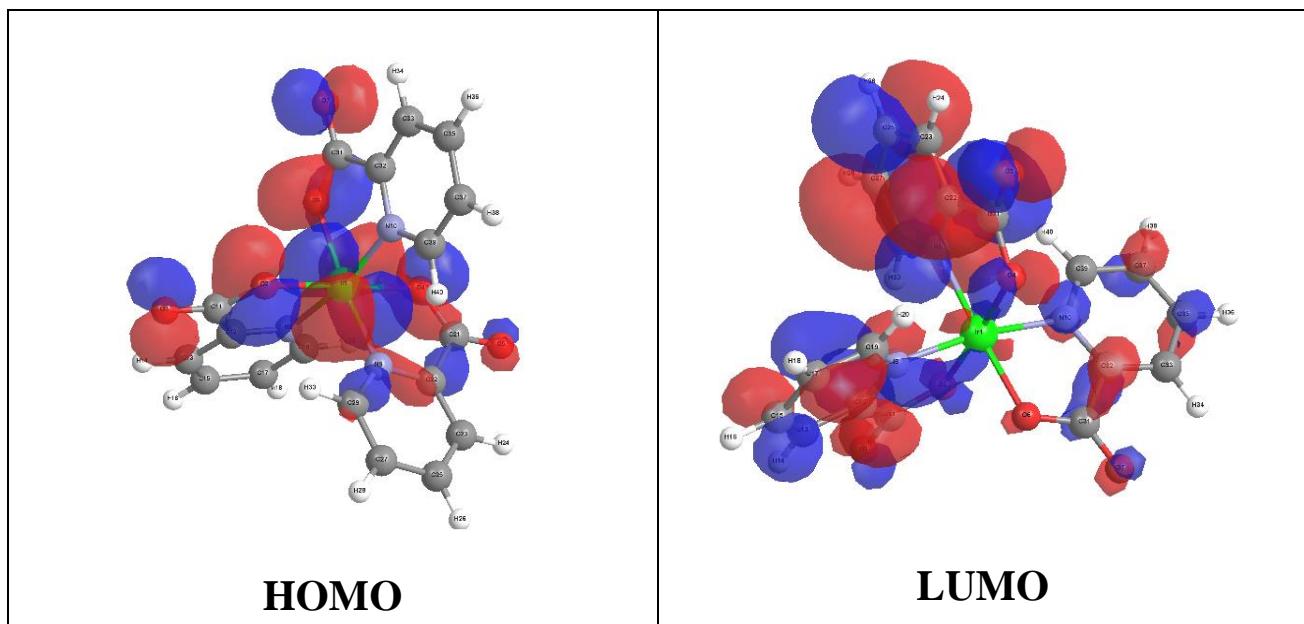


Fig. 3.2 : schéma explicatif du changement des valeurs du GAP du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ entre les 3 cas.

Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs :



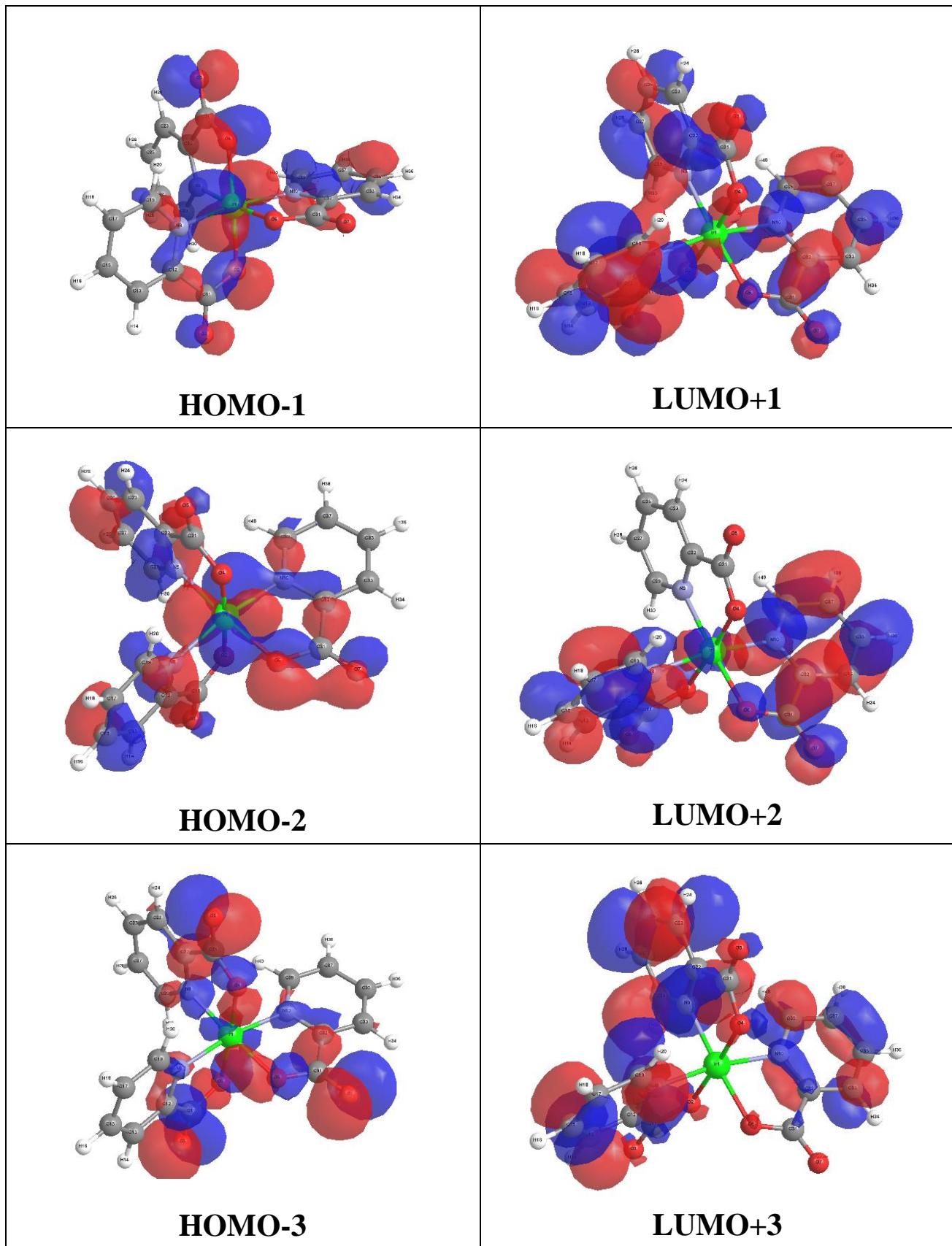


Fig. 3.3 : Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ dans la forme méridionale avec solvant.

III.1.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :

A - Complexe mer-[Ir(pic)₃] sans solvant :

Nous avons étudié les 90 états existants les plus bas des deux conformères mer- et fac- avec la méthode TD-DFT. Les calculs ont été effectués à l'état gaz avec la fonctionnelle PBE0 et avec la base LANL2DZ sur le métal (Ir) et la base 6-311g** sur les autres atomes.

Le spectre expérimental contient plusieurs bandes intenses avant 400 nm. Le complexe débute à absorber vers 410 nm.

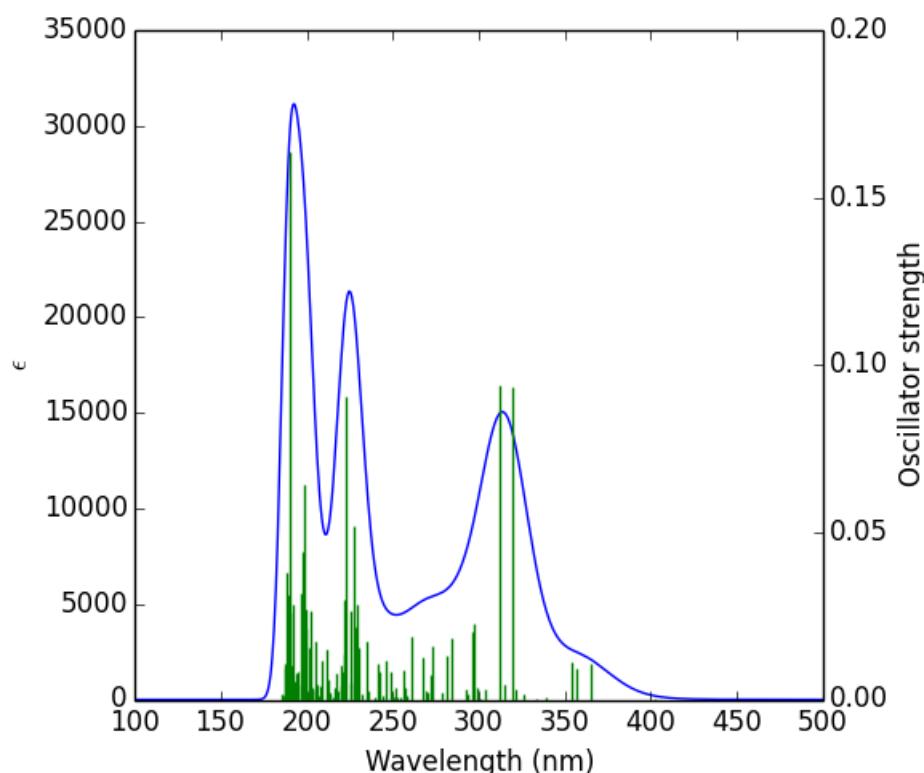


Fig. 3.4 : Spectre d'absorption électronique du complexe mer-Ir(pic)₃ sans solvant obtenu au niveau TD-DFT.

Tab 3.5 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe mer-Ir(pic)₃ conformère méridionale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm^{-1})	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₈	31139	321	0.0033	Singlet-A	HOMO->L+6 (72%), HOMO->L+7 (13%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉	31332	319	0.0932	Singlet-A	H-3->LUMO (10%), H-2->LUMO (63%), H-1->L+2 (13%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	31737	315	0.0044	Singlet-A	H-5->LUMO (39%), H-4->LUMO (31%)	MLCT/LLCT
S ₁₁	32016	312	0.0939	Singlet-A	H-2->LUMO (13%), H-1->L+2 (67%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	32882	304	0.003	Singlet-A	H-1->L+3 (87%)	MLCT/LLCT
S ₄₇	43672	229	0.0286	Singlet-A	H-10->LUMO (25%), H-9->LUMO (10%), H-7->L+2 (14%)	MLCT/LLCT
S ₄₈	43802	228	0.0218	Singlet-A	H-10->LUMO (13%), H-8->L+1 (37%), H-7->L+1 (25%)	MLCT/LLCT
S ₄₉	43920	228	0.052	Singlet-A	H-10->LUMO (19%), H-7->L+2 (22%), H-4->L+5 (16%)	MLCT/LLCT
S ₅₀	44308	226	0.0264	Singlet-A	H-5->L+4 (22%), H-5->L+5 (10%), H-4->L+5 (29%)	MLCT/LLCT
S ₅₁	44402	225	0.005	Singlet-A	H-5->L+4 (39%), H-5->L+5 (12%), H-4->L+5 (16%)	MLCT/LLCT
S ₅₂	44848	223	0.0907	Singlet-A	H-9->L+1 (22%), H-7->L+1 (18%), H-3->L+4 (12%)	MLCT/LLCT
S ₅₃	45010	222	0.0138	Singlet-A	H-11->LUMO (33%), H-11->L+2 (31%)	LLCT
S ₇₆	50079	120	0.0271	Singlet-A	H-6->L+6 (24%), H-5->L+6 (13%), H-4->L+6 (26%)	MLCT/LLCT/MC
S ₇₇	50227	199	0.0215	Singlet-A	H-14->LUMO (28%), H-12->L+3 (38%)	MLCT/LLCT

S ₇₈	50279	199	0.0643	Singlet-A	H-13->L+2 (18%), H-8->L+4 (10%), H-7->L+5 (33%)	MLCT/LLCT
S ₇₉	50427	198	0.0201	Singlet-A	H-8->L+4 (14%), H-7->L+4 (12%), H-7->L+5 (10%)	MLCT/LLCT
S ₈₀	50537	198	0.0444	Singlet-A	H-5->L+6 (13%), H-4->L+6 (10%), H-3->L+7 (33%), H-2->L+7 (13%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₀	52415	191	0.0004	Singlet-A	HOMO->L+8 (92%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₁	52613	190	0.0261	Singlet-A	H-17->L+1 (14%), H-16->L+1 (17%), H-13->L+3 (14%), H-11->L+4 (10%)	MLCT/LLCT
S ₉₂	52676	190	0.1635	Singlet-A	H-13->L+2 (13%), H-13->L+3 (16%), H-9->L+5 (17%)	MLCT/LLCT
S ₉₃	52732	190	0.0107	Singlet-A	H-16->L+1 (12%), H-5->L+7 (17%), H-4->L+7 (13%)	MLCT/LLCT
S ₉₄	52818	189	0.0311	Singlet-A	H-10->L+4 (10%), H-5->L+7 (24%), H-4->L+7 (19%)	MLCT/LLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe mer-Ir(pic)₃] sans solvant a été étudié entre 100 nm et 400 nm (**Fig. 3.4**). Le spectre contient trois bandes relativement intenses.

Les états excités S₉(E=31332 cm⁻¹, f=0.0932) et S₁₁(E=32016 Cm⁻¹, f=0.0939) sont responsables de l'apparition de la bande 1 qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense. L'état S₅₂ (E=44848 Cm⁻¹, f=0.0907) est responsable de l'apparition de la deuxième bande. L'état excité S₉₂ (E=52676 Cm⁻¹, f=0.1635) possède la plus grande force d'oscillateur de tous les états il a un caractère LLCT. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la troisième bande. Les bandes 2 et 3 possèdent des intensités très fortes. Tous ces états possèdent des caractères mixte MLCT / LLCT, des transitions électroniques métal vers ligand et transition ligand vers ligand respectivement.

B - Complexe fac-[Ir(pic)₃] sans solvant

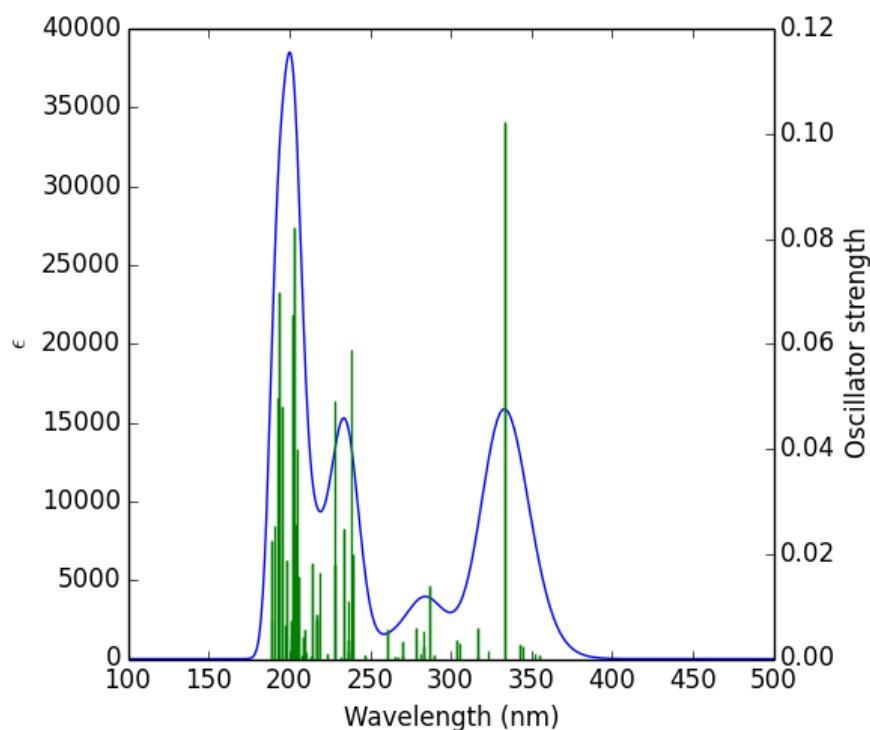


Fig. 3.5 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Ir(pic)₃] - conformère faciale sans solvant.

Tab 3.6 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [Ir(pic)₃] conformère faciale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm^{-1})	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₆	29134	343	0.0028	Singlet-E	H-2->LUMO (33%), H-2->L+2 (16%), H-1->LUMO (11%), H-1->L+1 (16%), HOMO->L+1 (15%)	MLCT/LLCT/MC
S ₇	29982	334	0.1021	Singlet-E	H-2->L+1 (25%), H-1->LUMO (40%),	MLCT/LLCT/MC

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

					H-1->L+2 (25%)	
S ₈	29982	334	0.1021	Singlet-E	H-2->LUMO (40%), H-2->L+2 (25%), H-1->L+1 (25%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉	30958	323	0.0016	Singlet-A	H-2->L+2 (30%), H-1->L+1 (30%), HOMO->LUMO (15%), HOMO->L+3 (10%)	MLCT/LLCT/MC
S ₁₈	34822	287	0.0138	Singlet-E	HOMO->L+4 (31%), HOMO->L+5 (43%)	MLCT/LLCT
S ₁₉	34822	287	0.0138	Singlet-E	HOMO->L+4 (43%), HOMO->L+5 (31%)	MLCT/LLCT
S ₄₁	41862	239	0.02	Singlet-E	H-8->LUMO (15%), H-8->L+2 (13%), H-7->LUMO (10%), H-7->L+1 (13%), H-6->L+1 (31%)	MLCT/LLCT/MC
S ₄₂	42028	238	0.059	Singlet-A	H-8->L+1 (23%), H-7->L+2 (23%), H-6->LUMO (40%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₁	43139	232	0.0003	Singlet-A	H-8->L+1 (17%), H-8->L+2 (10%), H-7->L+1 (10%), H-7->L+2 (17%), H-6->LUMO (37%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₂	43891	228	0.0492	Singlet-A	H-11->LUMO (15%), H-10->L+2 (24%), H-9->L+1 (24%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₃	43934	228	0.018	Singlet-E	H-10->LUMO (22%), H-10->L+2 (12%), H-9->L+1 (12%), H-7->L+3 (13%)	MLCT/LLCT/MC
S ₇₉	48981	204	0.0258	Singlet-A	H-11->L+3 (42%), H-8->L+4 (16%), H-7->L+5 (16%)	MLCT/LLCT
S ₈₀	49320	203	0.0822	Singlet-E	H-3->L+6 (72%)	LLCT
S ₈₁	49320	203	0.0822	Singlet-E	H-3->L+7 (72%)	LLCT
S ₈₂	49582	202	0.0656	Singlet-E	H-9->L+3 (58%)	MLCT/LLCT
S ₈₃	49582	202	0.0656	Singlet-E	H-10->L+3 (58%)	MLCT/LLCT
S ₈₄	49770	201	0.0041	Singlet-A	H-5->L+6 (36%), H-4->L+7 (36%)	LLCT

S ₉₂	51266	195	0.0479	Singlet-E	H-14->L+3 (30%), H-13->L+3 (10%), H-11->L+5 (36%)	MLCT/LLCT
S ₉₃	51767	193	0.0697	Singlet-A	H-10->L+4 (38%), H-9->L+5 (38%)	MLCT/LLCT
S ₉₄	51767	193	0.0697	Singlet-A	H-10->L+5 (38%), H-9->L+4 (38%)	MLCT/LLCT
S ₉₅	51771	193	0.0002	Singlet-A	H-10->L+5 (43%), H-9->L+4 (43%)	MLCT/LLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Ir(pic)₃] conformère faciale sans solvant a été étudié entre 100 nm et 400 nm (**Fig. 3.5**). Le spectre contient quatre bandes.

Les états S₉₂-S₉₅ sont responsables de l'apparition de la bande 1 qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense. Les états S₇₉-S₈₄ sont responsables de l'apparition de la bande 2 qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense avec une force d'oscillateur d'une moyenne de $f \approx 0.0655-0.0822$. L'état S₁₈, S₁₉ et S₄₁, S₄₂ sont responsables de l'apparition de la troisième bande qui contribue à la formation d'une bande faible. Les états S₇(E=29982 Cm⁻¹, f=0.1021) et S₈(E=29982 Cm⁻¹, f=0.1021) possèdent la plus grande force d'oscillateur de tous les états ils ont des caractères mixtes MLCT/LLCT/MC. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la bande 4. Tous ces états possèdent un caractère mixte MLCT / LLCT / MC, des transitions électroniques métal vers ligand, transition ligand vers ligand et métal vers métal respectivement.

C - Complexe mer-[Ir(pic)₃] avec solvant :

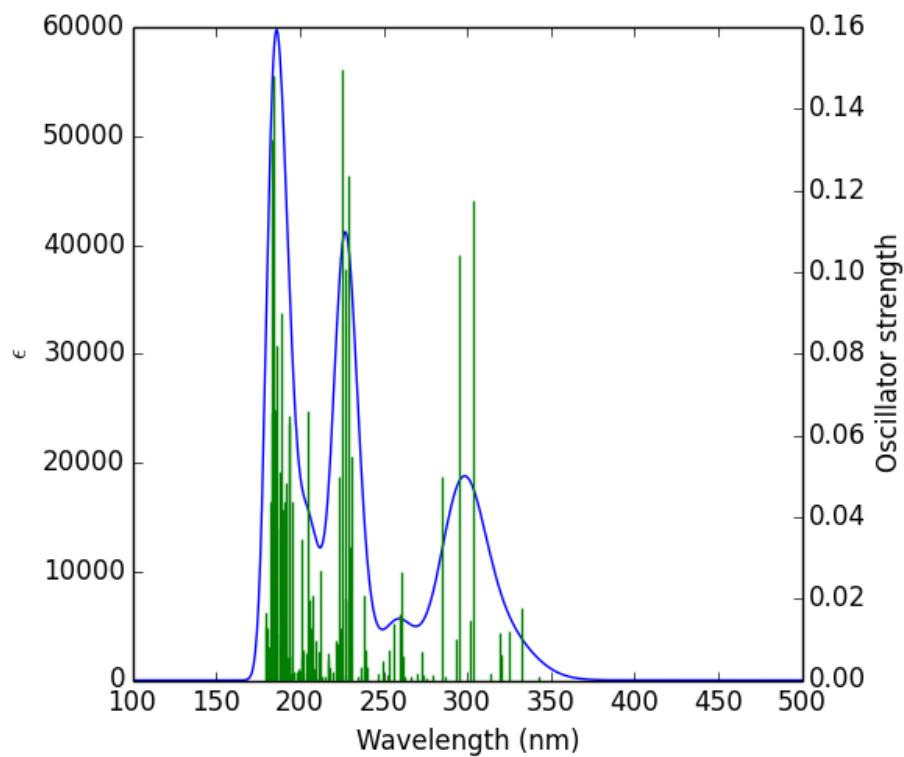


Fig. 3.6 : Spectre d'absorption électronique du complexe mer-Ir(pic)₃ avec solvant.

Tab 3.7 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [Ir(pic)₃] conformère méridionale avec solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm^{-1})	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₆	31862	314	0.0018	Singlet-A	H-1->L+1 (15%), HOMO->L+6 (67%)	MLCT/LLCT/MC
S ₇	32927	304	0.1174	Singlet-A	H-1->L+1 (11%), H-1->L+2 (73%)	MLCT/LLCT/MC
S ₈	33140	302	0.0149	Singlet-A	H-2->LUMO (18%), H-2->L+1 (31%),	MLCT/LLCT/MC

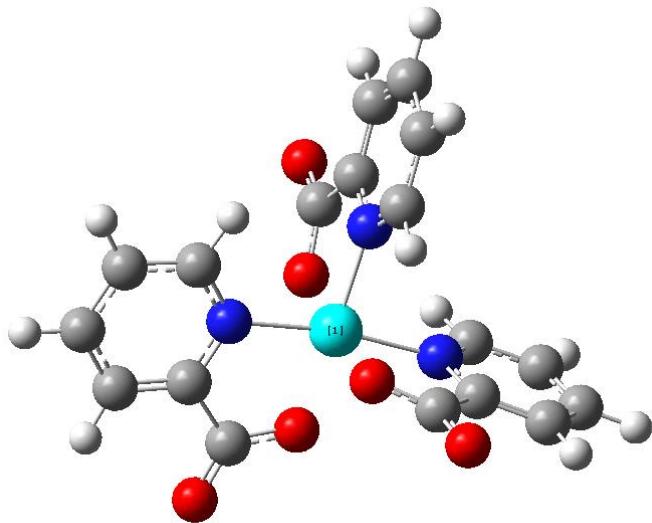
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

					H-2->L+2 (41%)	
S ₉	33874	295	0.1041	Singlet-A	H-2->LUMO (63%), H-2->L+2 (23%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	34057	294	0.0103	Singlet-A	H-1->L+6 (74%), H-1->L+7 (13%)	MLCT/LLCT/MC
S ₁₁	34910	286	0.001	Singlet-A	HOMO->L+3 (93%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	35124	285	0.0499	Singlet-A	H-2->L+1 (59%), H-2->L+2 (24%)	MLCT/LLCT/MC
S ₂₁	38320	261	0.0266	Singlet-A	H-2->L+3 (55%), H-2->L+7 (18%), H-1->L+4 (14%)	MLCT/LLCT
S ₃₅	43713	229	0.0193	Singlet-A	H-4->L+3 (15%), H-3->L+3 (46%)	LLCT
S ₃₆	43731	229	0.1237	Singlet-A	H-6->LUMO (19%), H-6->L+1 (19%), H-6->L+2 (16%)	LLCT
S ₃₇	43951	228	0.1006	Singlet-A	H-7->LUMO (33%), H-6->L+1 (33%)	LLCT
S ₃₈	44095	227	0.02	Singlet-A	H-7->LUMO (48%), H-7->L+1 (27%)	LLCT
S ₃₉	44336	226	0.1496	Singlet-A	H-8->LUMO (56%)	LLCT
S ₄₀	44474	225	0.0015	Singlet-A	H-4->L+3 (22%), H-4->L+4 (18%), H-3->L+4 (18%), H-3->L+5 (11%)	LLCT
S ₄₁	44569	224	0.0127	Singlet-A	H-5->L+3 (41%), H-3->L+4 (12%), H-3->L+5 (10%)	LLCT
S ₄₂	44778	223	0.05	Singlet-A	H-9->L+1 (17%), H-7->L+1 (19%)	LLCT
S ₈₉	54042	185	0.0662	Singlet-A	H-3->L+7 (69%)	LLCT
S ₉₀	54138	185	0.0193	Singlet-A	H-12->L+3 (58%), H-12->L+4 (13%)	MLCT/LLCT
S ₉₁	54420	184	0.1482	Singlet-A	H-16->L+2 (12%), H-14->L+2 (27%)	MLCT/LLCT
S ₉₂	54544	183	0.1325	Singlet-A	H-10->L+5 (16%), H-4->L+7 (32%)	MLCT/LLCT
S ₉₃	54664	183	0.0655	Singlet-A	H-10->L+4 (18%), H-10->L+5 (30%), H-4->L+7 (30%)	MLCT/LLCT

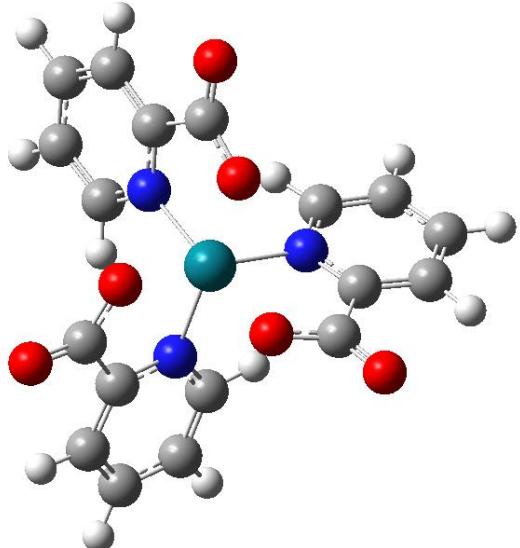
Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant a été étudié entre 150 nm et 400 nm (**Fig. 3.6**). Le spectre contient 4 bandes observées. Les états $S_7(E=32927\text{Cm}^{-1}, f=0.1174)$ - $S_9(E=33874 \text{ Cm}^{-1}, f=0.1041)$ – $S_{10}(E=34057 \text{ Cm}^{-1}, f=0.0103)$ sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui contribue à la formation d'une bande intense. Ils possèdent la plus grande force d'oscillateur de tous les états ils ont des caractères MLCT/LLCT/MC. L'état excité $S_{21}(E=38320 \text{ Cm}^{-1}, f=0.0266)$ possède une force d'oscillateur faible il est responsable de l'apparition de la 2^{ème} bande qui est faible. Les états $S_{36}-S_{37}-S_{39}$ sont responsables de l'apparition de la bande 3 qui contribue à la formation d'une bande aussi intense avec une force d'oscillateur d'une moyenne de $\approx 0.1006-0.1496$, ils ont des caractères LLCT, une transition ligand vers ligand. Les états S_{90} , S_{91} et S_{92} contribuent à la formation d'une autre bande intense avec une force d'oscillateur d'une moyenne de $\approx 0.0193-0.1482$, ils ont des caractères MLCT/LLCT. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la bande 4. Tous ces états possèdent un caractère mixte MLCT / LLCT / MC, des transitions électroniques métal vers ligand, transition ligand vers ligand et métal vers métal respectivement.

III.2. Etude du complexe du Rhodium $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$:

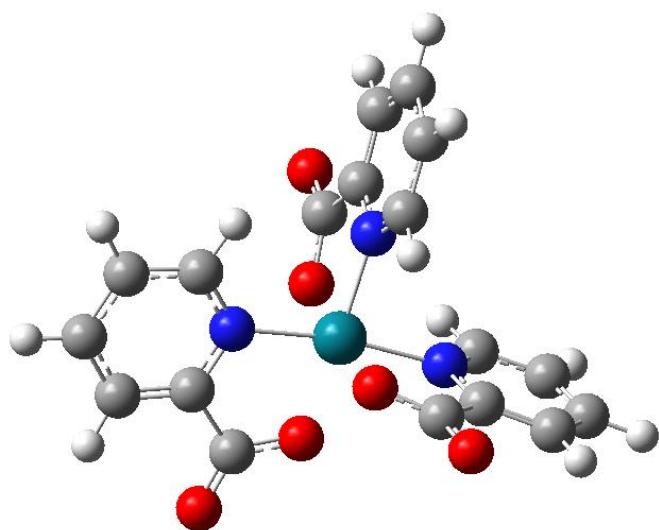
III.2.1. Etude géométrique :



Complexe du Rhodium - Forme méridionale



Complexe du Rhodium - Forme



Complexe du Rhodium - Forme méridionale avec Solvant

Fig. 3.7 : la structure géométrique du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ (les deux formes faciales et méridionale).

Partant des géométries expérimentaux, nous avons procédé à des calculs d'optimisation de géométrie du complexe d'iridium avec ses deux formes faciales et méridionale ont été réalisé en utilisant le logiciel Gaussian09 au niveau DFT/PBE0 avec la base 6-311G(d,p) sur tous les atomes et la base LANL2DZ sur le métal à l'état gazeux et avec le solvant acétonitrile.

Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales. Ces résultats d'optimisation contenant les longueurs et les angles des liaisons du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ sont illustrés sur le tableau 8 :

Tab 3.8 : paramètres géométriques calculés et expérimentaux du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ (les longueurs en Å et les angles en degré °).

Longueurs des liaisons $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$	EXP	Méridionale	Faciale	Méridionale avec Solvant
Rh-N(1)	2.011(4)	2.026	2.051	2.03395
Rh-N(2)	2.017(4)	2.043	2.051	2.03416
Rh-N(3)	2.028(4)	2.044	2.051	2.04598
Rh-O(1)	2.022(3)	2.034	2.027	2.03720
Rh-O(3)	2.013(3)	2.051	2.027	2.04385
Rh-O(5)	2.025(3)	2.018	2.027	2.03591
C(1)-O(1)	1.306(6)	1.300	1.291	1.29680
C(1)-O(2)	1.203(6)	1.210	1.210	1.21640
C(7)-O(3)	1.303(6)	1.294	1.291	1.29598
C(7)-O(4)	1.208(6)	1.211	1.210	1.21653
C(13)-O(5)	1.267(6)	1.294	1.291	1.29251
C(13)-O(6)	1.222(6)	1.210	1.210	1.21771

Angles des liaisons $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$	EXP	Méridionale	Faciale	Méridionale avec Solvant
N(1)-Rh-O(1)	81.15(14)	81.54	81.10	81.16169
N(2)-Rh-O(3)	81.90(14)	80.92	81.10	80.96236
N(3)-Rh-O(5)	81.75(15)	81.90	81.10	81.26614
N(1)-Rh-N(3)	170.73(16)	169.07	99.79	170.66245
N(2)-Rh-O(5)	172.48(15)	175.93	174.96	174.97566
O(1)-Rh-O(3)	179.07(14)	173.48	94.07	175.88294

Les distances des liaisons calculées et déterminées expérimentalement sont identiques. Quant aux liaisons Rhodium-Azote on note une erreur de $\approx 0.010\text{\AA}$ entre les valeurs théoriques des formes faciales et méridionale, et les résultats expérimentaux.

Pour la liaison Rhodium-Oxygène, les deux formes faciales et méridionales donnent des valeurs proches à l'expérience avec une erreur de l'ordre $\approx 0.015\text{\AA}$ et une erreur de 0.010\AA pour les liaisons carbone-oxygène. L'ajout du solvant Acétonitrile a différencié les valeurs des distances des liaisons. On a constaté que les distances Rhodium-Azote et Rhodium -oxygène sont élevées avec une valeur de $\approx 0.02\text{\AA}$. Donc, L'effet de solvant augmente les valeurs des distances obtenues sans solvant.

Pour les angles N(1)-Rh-O(1), N(2)-Rh-O(3) ,N(3)-Rh-O(5) et N(2)-Rh-O(5) ,les résultats calculés sont très proches des résultats théoriques avec une erreur maximale de $\approx 6^\circ$. Il y'a une différence entre les énergies des différentes formes méridionale et faciale de ce complexe. Les formes faciale et méridionale ont des énergies égales à -1417.0921 ua et -1417.1156 ua respectivement. Les résultats montrent que la forme méridionale est la plus stable, parce qu'elle a une énergie plus stable que celle du faciale. Après l'application du solvant, on a obtenu une énergie de -1417.1527 ua. L'effet de solvant a bien aidé à stabiliser le complexe.

III.2.2. Etude orbitalaire :

Les tableau 9,10,11 présentent les caractères des orbitales frontières HOMOs et LUMOs du complexe d'Iridium avec ses deux formes faciales et méridionale, sans solvant et avec solvant. Ces tableaux caractérisent aussi les énergies de ces orbitales calculés avec DFT/ PBE0.

Tab 3.9 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ – forme méridionale.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-1.323	48 % d(Rh) +24 % π^* (pic3) +16 % π^* (pic1) +12 % π^* (pic2)
L+6	-1.385	88 % π^* (pic3) +09 % π^* (pic2)
L+5	-1.416	75 % π^* (pic1) +10 % d(Rh) +10 % π^* (pic2) +05 % π^* (pic3)

L+4	-1.501	51 % d(Rh) +25 % π^* (pic1) +18 % π^* (pic2) +06 % π^* (pic3)
L+3	-1.818	82 (pic2) +10 % π^* (pic1) +06 % π^* (pic3)
L+2	-1.976	91 % π^* (pic3)
L+1	-2.057	87 % π^* (pic1) +05 % π^* (pic3)
L	-2.333	93 % π^* (pic2)
H	-6.999	48 % d(Rh) +23 % π (pic3) +16 % π (pic1) +12 % π (pic2)
H-1	-7.240	82 % π (pic3) +08 % d(Rh) +07 % π (pic1)
H-2	-7.339	36 % π (pic1) +33 % d(Rh) +20 % π (pic2) +10 % π (pic3)
H-3	-7.511	63 % π (pic2) +29 % π (pic1)
H-4	-7.701	40 % π (pic1) +32 % π (pic2) +15 % d(Rh) +13 % π (pic3)
H-5	-7.803	36 % d(Rh) +23 % π (pic2) +23 % π (pic3) +17 % π (pic1)
H-6	-7.930	32 % π (pic1) +31 % π (pic3) +28 % d(Rh) +09 % π (pic2)
H-7	-8.307	35 % π (pic1) +33 % π (pic3) +27 % π (pic2) +06 % d(Rh)

Tab 3.10 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ – forme Faciale.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-1.483	49 % d(Rh) +26 % π^* (pic2) +16 % π^* (pic3) +09 % π^* (pic1)
L+6	-1.483	49 % d(Rh) +26 % π^* (pic1) +18 % π^* (pic3) +08 % π^* (pic2)
L+5	-1.595	52 % π^* (pic2) +37 % π^* (pic3) +07 % d(Rh)
L+4	-1.596	58 % π^* (pic1) +25 % π^* (pic3) +10 % π^* (pic2) +07 % d(Rh)
L+3	-1.878	33 % π^* (pic1) +33 % π^* (pic3) +33 % π^* (pic2)
L+2	-2.213	33 % π^* (pic2) +33 % π^* (pic1) +33 % π^* (pic3)

L+1	-2.251	61 % π^* (pic2) +20 % π^* (pic1) +14 % π^* (pic3) +05 % d(Rh)
L	-2.251	49 % π^* (pic3) +44 % π^* (pic1) +05 % d(Rh)
H	-7.270	31 % π (pic3) +30 % d(Rh) +20 % π (pic1) +19 % π (pic2)
H-1	-7.270	30 % d(Rh) +28 % π (pic2) +27 % π (pic1) +15 % π (pic3)
H-2	-7.304	44 % d(Rh) +19 % π (pic3) +19 % π (pic1) +19 % π (pic2)
H-3	-7.332	32 % π (pic2) +32 % π (pic3) +32 % π (pic1) +05 % d(Rh)
H-4	-7.482	43 % π (pic1) +26 % π (pic3) +19 % π (pic2) +13 % d(Rh)
H-5	-7.482	39 % π (pic2) +33 % π (pic3) +16 % π (pic1) +13 % d(Rh)
H-6	-8.272	30 % π (pic3) +30 % π (pic2) +30 % π (pic1) +11 % d(Rh)
H-7	-8.388	29 % π (pic2) +29 % π (pic1) +21 % d(Rh) +21 % π (pic3)

Tab 3.11 : les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [RH(pic)₃] – forme méridionale avec solvant.

Orbitales	E(eV)	Caractère (%)
L+7	-1.290	42% π^* (pic3) +34 % π^* (pic2) +21 % π^* (Pic1)
L+6	-1.359	54 % π^* (Pic1) +41 % π^* (pic3)
L+5	-1.527	51 % d(Rh) +23 % π^* (pic3) +15 % π^* (Pic1) +11 % π^* (pic2)
L+4	-1.575	61 % π^* (pic2) +21 % π^* (Pic1) +15 % π^* (pic3)
L+3	-1.735	54 % d(Rh) +22 % π^* (pic2) +18 % π^* (Pic1) +06 % π^* (pic3)
L+2	-2.021	78 % π^* (pic3) +17 % π^* (Pic1)
L+1	-2.088	78 % π^* (Pic1) +17 % π^* (pic3)
L	-2.158	92 % π^* (pic2)
H	-7.464	53 % d(Rh) +17 % π (Pic1) +16 % π (pic3) +14 % π (pic2)

H-1	-7.658	45 % d(Rh) +26 % π (Pic1) +24 % π (pic2) + 06 % π (pic3)
H-2	-7.833	69% π (pic3) +22% d(Rh) +06% π (pic2)
H-3	-7.929	54% π (pic2) + 34% π (Pic1) +07% d(Rh) +05% π (pic3)
H-4	-8.096	38% π (pic3) +35% d(Rh) +17% π (Pic1) +09% π (pic2)
H-5	-8.150	43% π (Pic1) +42% π (pic2) +09% d(Rh)
H-6	-8.271	55% π (pic3) +32% π (Pic1) +07% π (pic2) +06% d(Rh)
H-7	-8.353	59% π (Pic1) +38% π (pic3)

On remarque que les orbitales HOMO - HOMO-7 sont centrées sur le métal Rh et délocalisées sur les ligands picolimates, sauf les orbitales HOMO-3 et HOMO-7 pour la forme méridionale sans solvant et avec solvant qui sont délocalisées que sur les ligands picolimates.

Les résultats montrent que les orbitales HOMO – HOMO-7 contiennent une majeur contribution l'orbitale d du Rhodium. Les orbitales LUMO sont généralement délocalisée sur les ligands sauf quelques orbitales du complexe dans sa forme méridionale sans solvant L+4, L+5, L+7 et L+3 et L+5 avec solvant.

Pour le cas de la forme faciale, Les orbitales LUMO – LUMO-7 sont centrées sur le métal Rh et délocalisées sur les ligands picolimates, sauf les orbitales LUMO-2 et LUMO-3 qui sont délocalisées que sur les picolimates. Le GAP énergétique se différencie selon la forme des complexes ou l'ajout du solvant sur ses complexes. L'effet de solvant a stabilisé l'orbitale HOMO et déstabilisé l'orbitale LUMO. L'effet de solvant a bien aidé à augmenter la valeur du GAP ce qui rend le complexe plus stable.

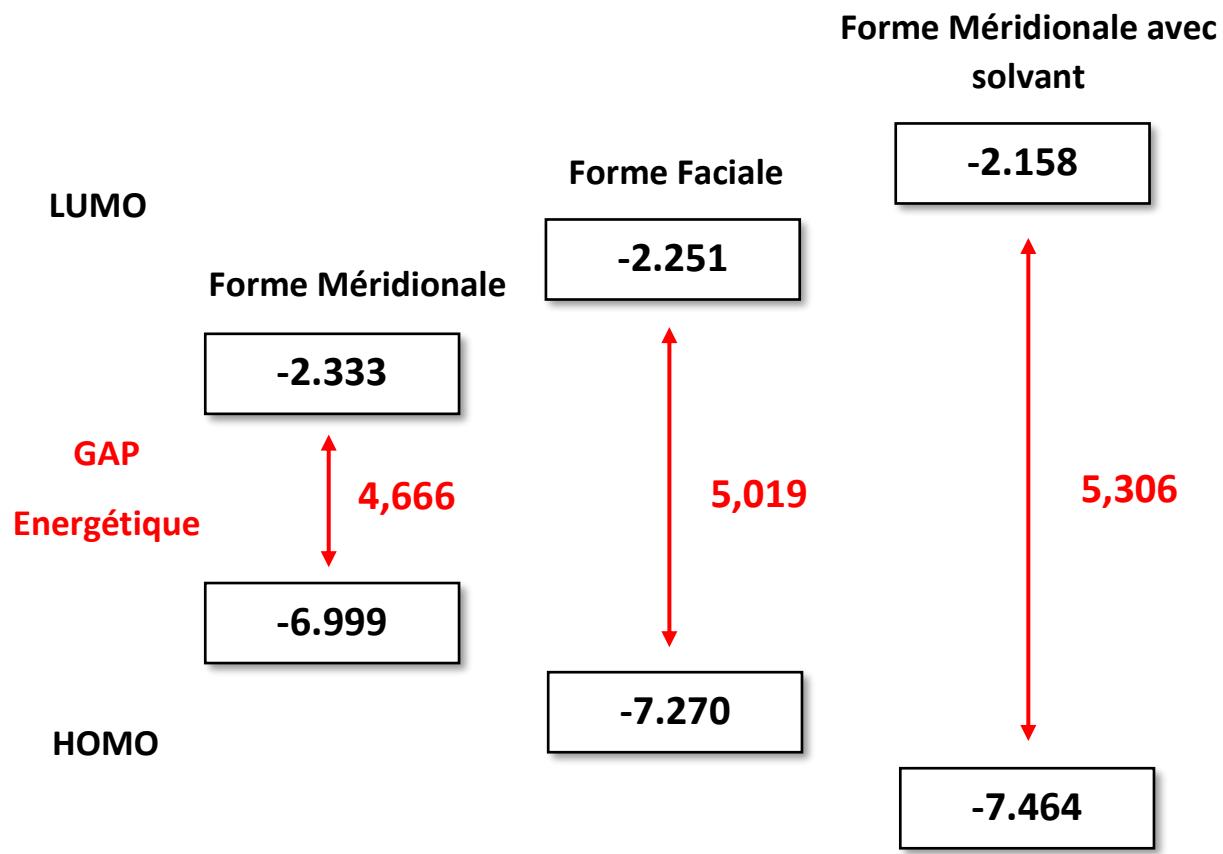
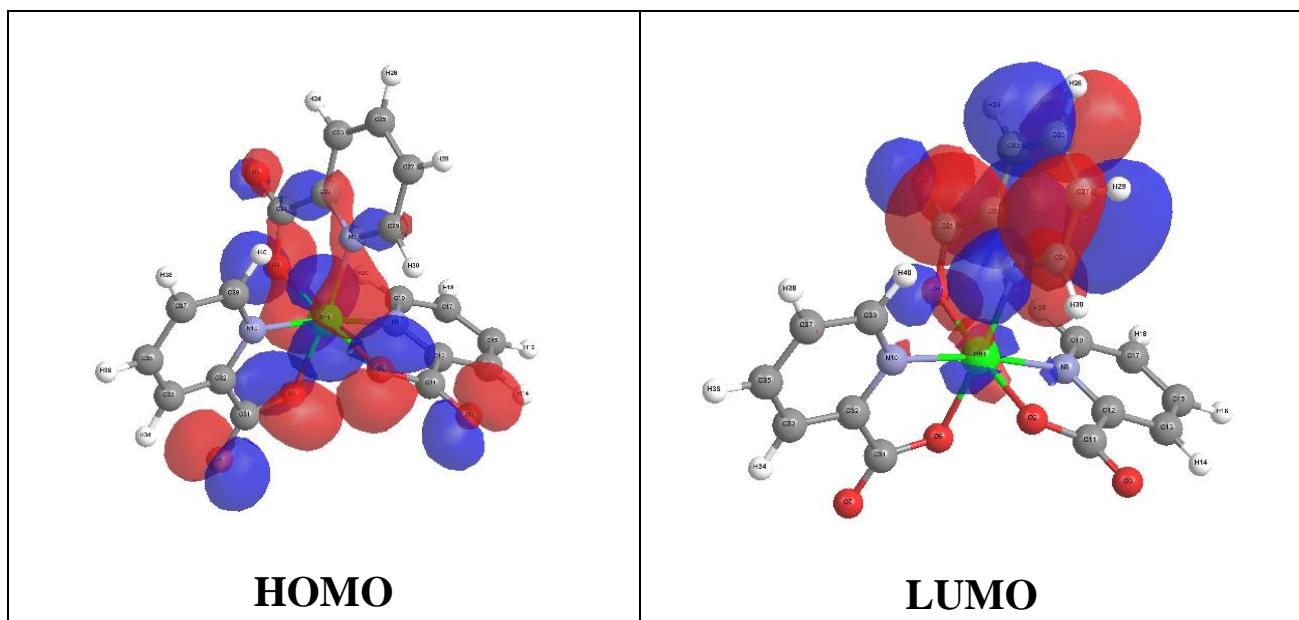


Fig. 3.8 : schéma explicatif du changement des valeur du GAP du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ entre les 3 cas.

Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs :



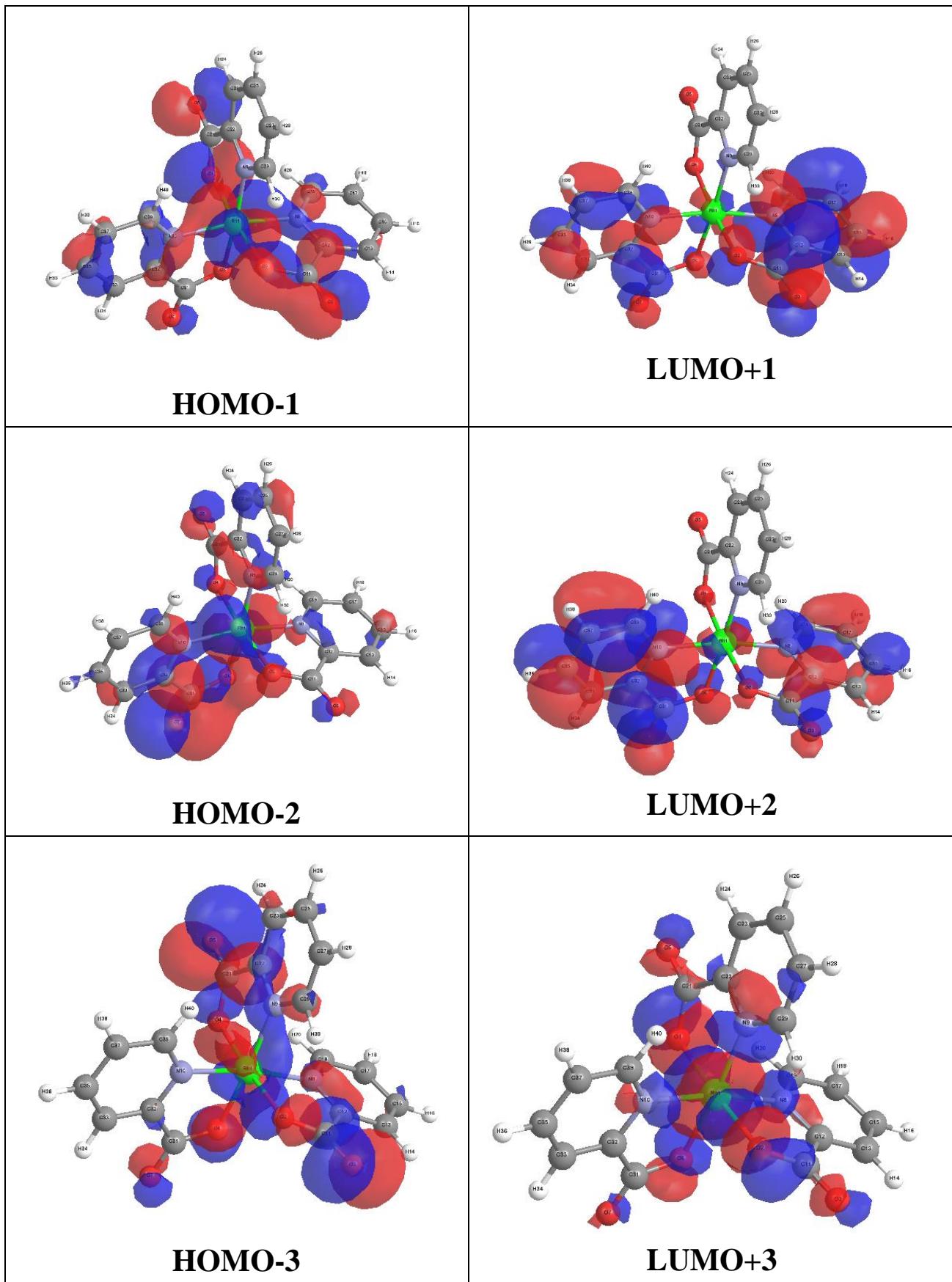


Fig. 3.9 : Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ dans la forme méridionale avec solvant.

III.2.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :

A - Complexe mer- $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ sans solvant

Nous avons étudié les 100 états existés les plus bas des conformères mer- et fac- avec la méthode DFT. Les calculs ont été effectués à l'état gaz avec la fonctionnelle PBE0 et avec la base LANL2DZ sur le métal (Ir) et la base 6-311g** sur les autres atomes.

Le spectre expérimental contient plusieurs bandes intenses avant 400 nm. Le complexe débute à absorber vers 410 nm.

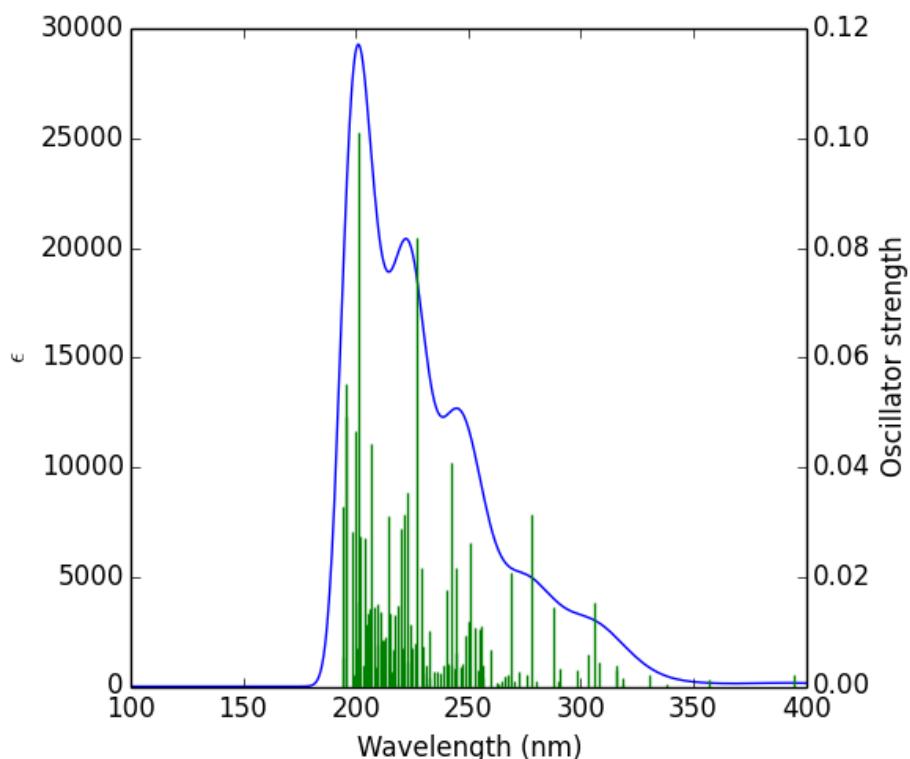


Fig. 3.10 : Spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ - conformère méridional sans Solvant.

Tab 3.12 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm^{-1})	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₉	32492	308	0.0044	Singlet-A	H-2->L+1 (38%), HOMO->L+1 (24%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	32697	306	0.0154	Singlet-A	HOMO->L+2 (83%)	MLCT/LLCT
S ₁₁	32964	303	0.006	Singlet-A	H-4->LUMO (10%), H-2->LUMO (52%), H-1->LUMO (11%)	MLCT/LLCT
S ₁₆	35695	280	0.0011	Singlet-A	H-4->L+1 (25%), H-3->L+1 (33%), H-2->L+1 (28%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	35938	278	0.0314	Singlet-A	H-2->L+2 (73%), H-1->L+2 (10%)	MLCT/LLCT
S ₁₈	36198	276	0.0021	Singlet-A	H-1->L+1 (73%)	MLCT/LLCT
S ₃₂	39338	254	0.0031	Singlet-A	H-1->L+3 (23%), H-1->L+6 (25%)	MLCT/LLCT
S ₃₃	39567	253	0.0108	Singlet-A	H-6->L+1 (14%), H-5->L+1 (31%), H-4->L+1 (17%)	MLCT/LLCT
S ₃₄	39842	251	0.0263	Singlet-A	H-6->L+2 (11%), H-4->L+2 (30%), H-1->L+7 (21%)	MLCT/LLCT/MC
S ₄₁	41067	244	0.0032	Singlet-A	H-10->LUMO (12%), H-5->L+3 (34%), H-4->L+3 (16%)	MLCT/LLCT
S ₄₂	41212	243	0.0408	Singlet-A	H-6->L+1 (19%), H-5->L+1 (10%), H-4->L+4 (14%), H-3->L+4 (25%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₅	43565	230	0.0023	Singlet-A	H-9->LUMO (83%)	LLCT
S ₅₆	43662	229	0.0216	Singlet-A	H-7->L+2 (16%), H-3->L+6 (13%)	MLCT/LLCT
S ₅₇	44068	227	0.0819	Singlet-A	H-10->LUMO (28%)	LLCT

S ₅₈	44214	226	0.008	Singlet-A	H-4->L+5 (46%), H-3->L+5 (21%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₀	49530	202	0.0275	Singlet-A	H-13->L+4 (11%), H-12->L+2 (11%), H-11->L+3 (38%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₁	49747	201	0.1012	Singlet-A	H-12->L+2 (13%), H-11->L+3 (17%), H-8->L+6 (11%), H-7->L+6 (11%)	MLCT/LLCT
S ₉₂	49777	201	0.0154	Singlet-A	H-8->L+6 (10%), H-7->L+6 (51%)	MLCT/LLCT
S ₉₃	49833	201	0.0071	Singlet-A	H-14->L+1 (14%), H-13->L+1 (31%)	MLCT/LLCT
S ₉₄	50139	199	0.0466	Singlet-A	H-14->LUMO (11%), H-13->L+2 (13%), H-12->L+3 (27%)	MLCT/LLCT
S ₉₇	51051	196	0.0552	Singlet-A	H-8->L+5 (15%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₈	51192	195	0.0493	Singlet-A	H-11->L+7 (10%), H-8->L+5 (18%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₉	51454	194	0.0052	Singlet-A	H-11->L+6 (38%)	MLCT/LLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Ir(pic)₃] conformère méridionale avec solvant a été étudié entre 100 nm et 400 nm (**Fig. 3.10**). Le spectre contient 4 bandes.

Les états S₉-S₁₁ et S₁₆-S₁₈ possèdent des forces d'oscillateur faibles ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible. Les états S₃₂-S₄₂ sont responsables de l'apparition de la bande 2 qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense avec une force d'oscillateur d'une moyenne de ≈ 0.0408 , ils ont des caractères mixtes MLCT/LLCT/MC. Les états S₅₆(E=43662Cm⁻¹, f=0.0216) – S₅₇(E=44068 Cm⁻¹, f=0.0819) sont responsables de l'apparition de la 3^{ème} bande qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense. Ils possèdent une force d'oscillateur moyenne de tous les états ils ont des caractères MLCT/LLCT. L'état S₉₁(E=49747Cm⁻¹, f=0.1012) contribue à la formation d'une autre bande très intense avec une force d'oscillateur 0.1012, il a un caractère MLCT/LLCT. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la bande 4. Tous ces états possèdent des caractères mixte MLCT / LLCT / MC, des transitions électroniques métal vers ligand, transition ligand vers ligand et métal vers métal respectivement.

B - Complexe fac-[Rh(pic)₃] sans solvant :

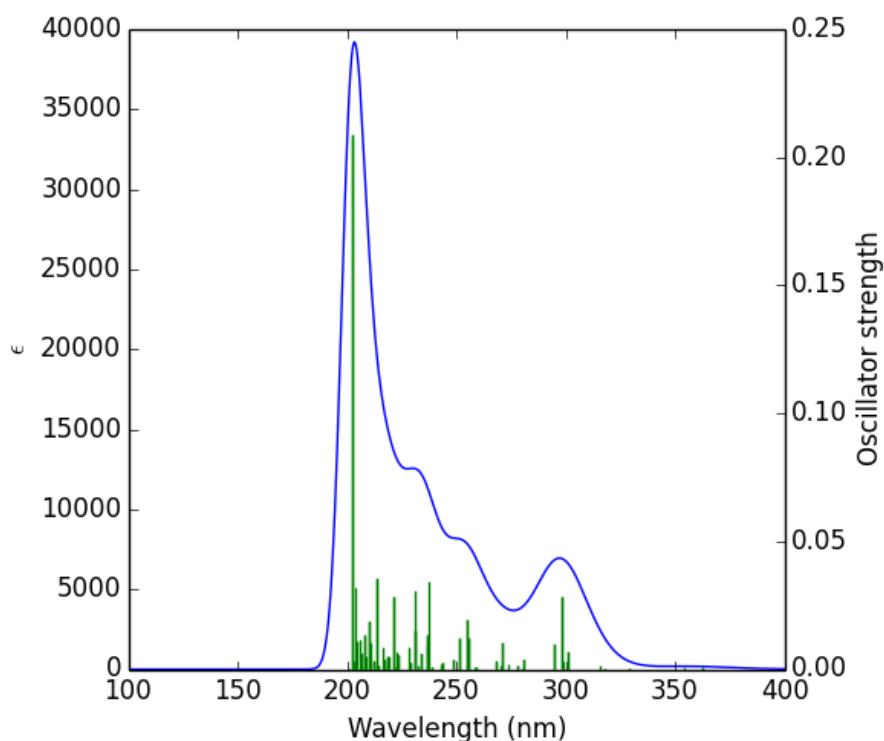


Fig. 3.11 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Rh(pic)₃] - conformère faciale sans solvant.

Tab 3.13 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [Rh(pic)₃] conformère faciale sans solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm^{-1})	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₁₃	33530	298	0.0283	Singlet-A	H-2->LUMO (18%), H-1->L+1 (20%), H-1->L+2 (12%), HOMO->LUMO (20%)	MLCT/LLCT/MC
S ₁₄	33531	298	0.0282	Singlet-A	H-2->L+1 (18%), H-1->LUMO (20%),	MLCT/LLCT/MC

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

					HOMO->L+1 (20%), HOMO->L+2 (12%)	
S ₃₅	39102	256	0.0125	Singlet-A	H-3->L+4 (20%), H-3->L+6 (16%), H-1->L+5 (15%), HOMO->L+4 (15%)	MLCT/LLCT/MC
S ₃₆	39102	256	0.0125	Singlet-A	H-3->L+5 (20%), H-3->L+7 (16%), H-1->L+4 (15%), HOMO->L+5 (15%)	MLCT/LLCT/MC
S ₃₇	39278	255	0.0193	Singlet-A	H-4->L+3 (11%), H-3->L+6 (38%), H-2->L+4 (17%)	MLCT/LLCT/MC
S ₃₈	39279	255	0.0193	Singlet-A	H-5->L+3 (11%), H-3->L+7 (38%), H-2->L+5 (17%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₁	42087	238	0.0342	Singlet-A	H-8->LUMO (26%), H-7->L+1 (26%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₂	42273	237	0.0137	Singlet-A	H-8->LUMO (11%), H-8->L+2 (13%), H-7->L+1 (11%), H-7->L+2 (16%)	MLCT/LLCT/MC
S ₅₉	43295	231	0.0155	Singlet-A	H-6->L+7 (14%)	MLCT/LLCT/MC
S ₆₀	43357	231	0.0305	Singlet-A	H-11->LUMO (13%), H-10->L+1 (13%), H-9->L+2 (11%), H-8->L+7 (14%), H-7->L+6 (14%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₃	48635	206	0.0119	Singlet-A	H-14->L+7 (13%), H-13->L+6 (13%)	MLCT/LLCT/MC
S ₉₄	48934	204	0.0113	Singlet-A	H-11->L+6 (17%), H-10->L+7 (17%), H-9->L+3 (17%)	MLCT/LLCT
S ₉₅	49171	203	0.032	Singlet-A	H-11->L+6 (12%), H-10->L+7 (12%), H-9->L+3 (35%)	MLCT/LLCT
S ₉₈	49461	202	0.2087	Singlet-A	H-11->L+3 (10%), H-10->L+3 (53%)	LLCT
S ₉₉	49462	202	0.2089	Singlet-A	H-11->L+3 (53%), H-10->L+3 (10%)	LLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant a été étudié entre 100 nm et 400 nm (**Fig. 3.11**). Le spectre contient 4 bandes observées.

Les états $S_{13}(E=33530\text{Cm}^{-1}, f=0.0283)$ - $S_{14}(E=33531\text{Cm}^{-1}, f=0.0282)$ possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT/MC. Les états S_{35} - S_{38} possèdent des forces d'oscillateur faibles d'une moyenne de ≈ 0.0125 - 0.0193 , ils sont responsables de l'apparition de la 2^{ème} bande qui est faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT/MC.

Les états S_{51} - S_{60} possèdent une force d'oscillateur faible d'une moyenne de ≈ 0.0305 - 0.0342 , ils sont responsables de l'apparition de la 3^{ème} bande qui est faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT/MC.

Les états $S_{98}(E=49461\text{Cm}^{-1}, f=0.2087)$, $S_{99}(E=49462\text{Cm}^{-1}, f=0.2089)$ contribuent à la formation d'une autre bande très intense avec une force d'oscillateur 0.2089, ils ont un caractère LLCT. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la bande 4.

Tous ces états possèdent des caractères mixtes MLCT / LLCT / MC, des transitions électroniques métal vers ligand, transition ligand vers ligand et métal vers métal respectivement.

C - Complexe mer-[Rh(pic)₃] avec solvant :

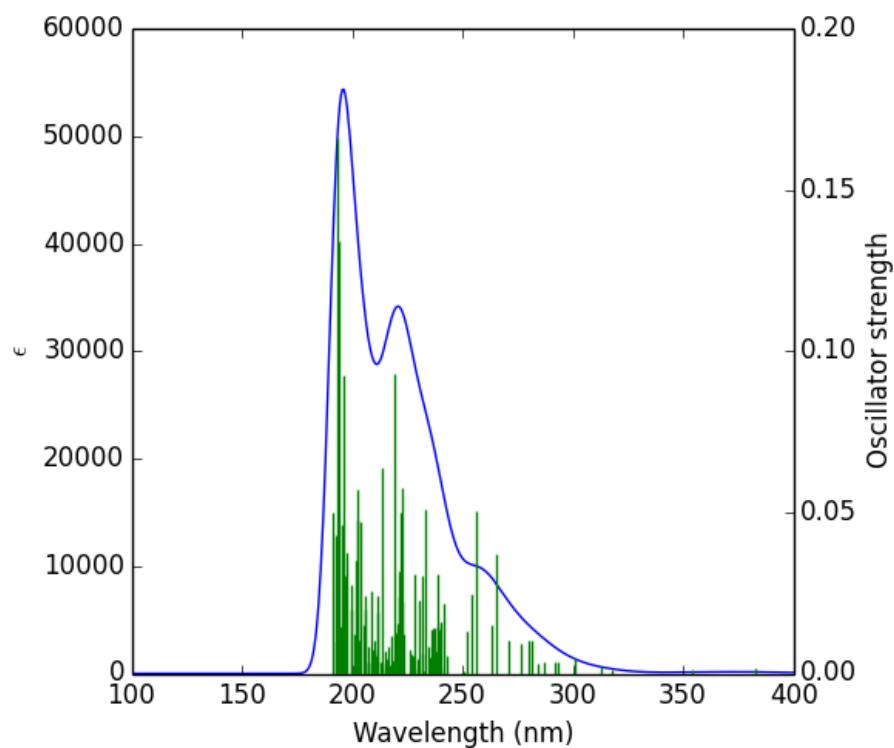


Fig. 3.11 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Rh(pic)₃] - conformère méridionale avec solvant.

Tab 3.14 : les énergies des transitions verticales (Cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [Rh(pic)₃] conformère méridionale avec solvant et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

No.	Énergie (Cm ⁻¹)	Longueur d'ondes (nm)	Force d'oscillateur	Symétrie	Principales contributions	Caractère
S ₁₃	36910	271	0.0102	Singlet-A	H-5->LUMO (12%), H-3->LUMO (17%), H-1->LUMO (59%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	37700	265	0.0368	Singlet-A	H-1->L+1 (28%), H-1->L+2 (42%)	MLCT/LLCT

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

S ₁₅	37986	263	0.0151	Singlet-A	H-5->L+1 (11%), H-3->L+1 (16%), H-1->L+2 (40%)	MLCT/LLCT
S ₁₆	39044	256	0.0505	Singlet-A	H-4->LUMO (21%), H-2->LUMO (53%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	39387	254	0.0247	Singlet-A	H-4->L+1 (25%), H-4->L+2 (11%), H-3->L+1 (13%), H-2->L+1 (30%)	MLCT/LLCT
S ₄₆	44937	223	0.0574	Singlet-A	H-1->L+6 (16%), H-1->L+7 (28%)	MLCT/LLCT
S ₄₇	45050	222	0.0501	Singlet-A	H-9->L+2 (10%), H-5->L+5 (29%)	MLCT/LLCT/MC
S ₄₈	45161	221	0.0237	Singlet-A	H-10->LUMO (21%), H-8->L+3 (17%)	MLCT/LLCT
S ₄₉	45276	221	0.0319	Singlet-A	H-9->LUMO (21%)	LLCT
S ₅₀	45325	221	0.0154	Singlet-A	H-8->L+1 (56%)	LLCT
S ₉₁	51053	196	0.0925	Singlet-A	H-14->LUMO (13%), H-13->LUMO (13%), H-9->L+4 (10%), H-8->L+6 (16%)	MLCT/LLCT
S ₉₂	51136	196	0.046	Singlet-A	H-15->L+1 (17%), H-14->L+1 (14%)	MLCT/LLCT
S ₉₃	51222	195	0.0032	Singlet-A	H-14->LUMO (14%), H-8->L+6 (28%), H-6->L+7 (11%)	MLCT/LLCT
S ₉₄	51342	195	0.0146	Singlet-A	H-14->LUMO (13%), H-14->L+1 (15%), H-6->L+7 (11%)	MLCT/LLCT
S ₉₅	51479	194	0.1341	Singlet-A	H-10->L+4 (18%), H-8->L+7 (13%)	MLCT/LLCT
S ₉₆	51669	194	0.0432	Singlet-A	H-14->LUMO (11%), H-8->L+6 (26%), H-8->L+7 (22%)	MLCT/LLCT

S ₉₇	51727	193	0.166	Singlet-A	H-14->L+2 (10%), H-8->L+7 (16%)	MLCT/LLCT
S ₉₈	51854	193	0.0428	Singlet-A	H-14->L+2 (18%), H-14->L+5 (13%), H-7->L+6 (11%), H-7->L+7 (13%)	MLCT/LLCT/MC

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Rh(pic)₃] conformère méridionale avec solvant a été étudié entre 150 nm et 400 nm (**Fig. 3.11**). Le spectre contient 3 bandes observées

Les états S₁₄(E=37700 Cm⁻¹, f=0.0368) et S₁₆(E=39044 Cm⁻¹, f=0.0505) sont responsables de l'apparition de la bande 1 qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense, ils ont un caractère MLCT/LLCT.

Les états S₄₆(E=44937Cm⁻¹, f=0.0574) et S₄₇(E=45050Cm⁻¹, f=0.0501) sont responsables de l'apparition de la 2^{ème} bande qui contribue à la formation d'une bande moyennement intense, ils ont un caractère MLCT/LLCT/MC. L'état S₉₅ (E=51479 Cm⁻¹, f=0.1341) possède la plus grande force d'oscillateur de tous les états il a un caractère MLCT/LLCT. Cette transition est la principale responsable de l'apparition de la bande 3. Tous ces états possèdent un caractères mixte MLCT / LLCT, des transitions électroniques métal vers ligand et transition ligand vers ligand respectivement.

III.3. Etude théorique du spectre d'absorption infrarouge des complexes $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ et $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$:

Nous avons étudié théoriquement les spectres d'absorption des deux complexes $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ et $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ dans l'infrarouge avec ses conformères faciales et méridionales, sans solvant et avec solvant. Les spectres contiennent plusieurs bandes avec des intensités différentes. L'absorption des complexes dans l'infrarouge a été étudiée au niveau DFT/PBE0. Les spectres d'absorption IR ont été obtenus avec le logiciel GaussSum.

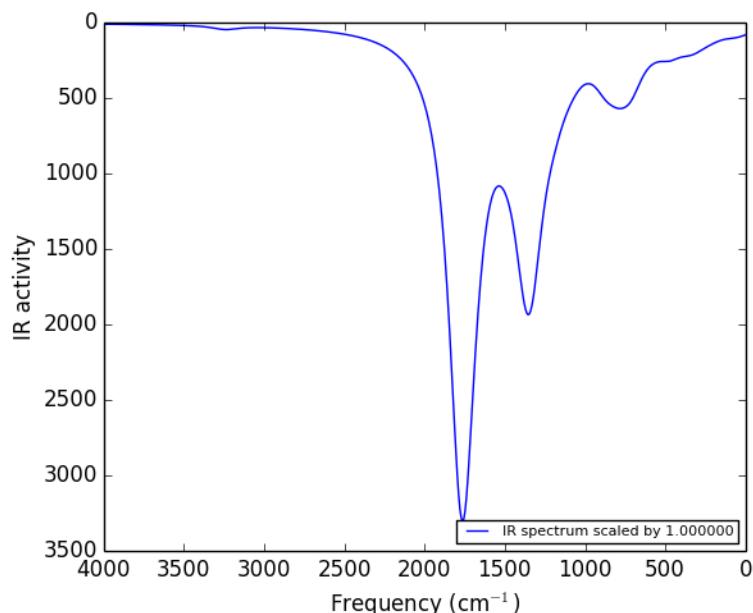


Fig. 3.12 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ - conformère méridionale avec solvant.

Tab 3.15 : les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (Cm ⁻¹)	IR act	Modes des vibrations
52	A	867.706	24.3905	Picolinates (=C=O=C, =C=N=C, =C=C=C) Deformation
53	A	871.1941	92.4536	
54	A	873.4043	55.9015	
55	A	940.704	0.2699	
81	A	1314.1742	2.2725	Picolinates (C=C, C=N, -CO ₂) Elongation
82	A	1328.6936	453.0068	
83	A	1339.6915	376.0211	
84	A	1344.4723	62.7596	
85	A	1365.1406	188.205	
86	A	1373.7064	557.816	
89	A	1488.47	33.4142	v C=C
99	A	1681.0577	50.956	v C=N=C
100	A	1763.2257	1103.0537	v -CO ₂ Elongation
101	A	1765.1149	1868.0678	
102	A	1780.5842	133.3461	
103	A	3223.5981	2.2558	v =C-H
113	A	3248	5.4332	

Les spectres expérimentaux IR des deux complexes Ir-(pic)3 et Rh(pic)3 contiennent plusieurs bandes avec des intensités différentes. La plus large bande est observée expérimentalement à 1676 Cm⁻¹ dans [Rh(pic)₃] et à 1684 Cm⁻¹ dans [Ir(pic)₃]. Elle est attribuée au fragment carboxylate.

Les spectres d'absorption infrarouge des complexes [Ir(pic)₃] et [Rh(pic)₃] ont été étudiés théoriquement entre 0 Cm-1 et 4000 Cm⁻¹ (**Fig. 3.12,3.13 et 3.14**), (**Fig. 3.15,3.16 et 3.17**). Les deux complexes [Ir(pic)₃] et [Rh(pic)₃] possèdent 114 modes normaux de vibration.

Les modes normaux de vibration du conformère méridionale sont tous de symétrie A (groupe ponctuel C1). Les modes normaux de vibration du conformère faciale sont de symétrie A ou E (groupe ponctuel C3). Selon les tables de caractère C1 et C3 tous les modes sont actifs en IR.

Les spectres IR des deux complexes mettent en évidence 3 domaines d'absorption. On note qu'il y'a des bandes faibles à $\approx 678\text{-}846 \text{ Cm}^{-1}$ avec une activité IR maximale de 64.3802. Autre bande moyennement intense est remarquable à $\approx 1324\text{-}1364 \text{ Cm}^{-1}$ avec une activité IR de 261.4504 (conformère méridionale), 131.1715 (conformère faciale) et 453.0068 ((conformère méridionale avec solvant). L'attribution des bandes est illustrée dans les tableaux.

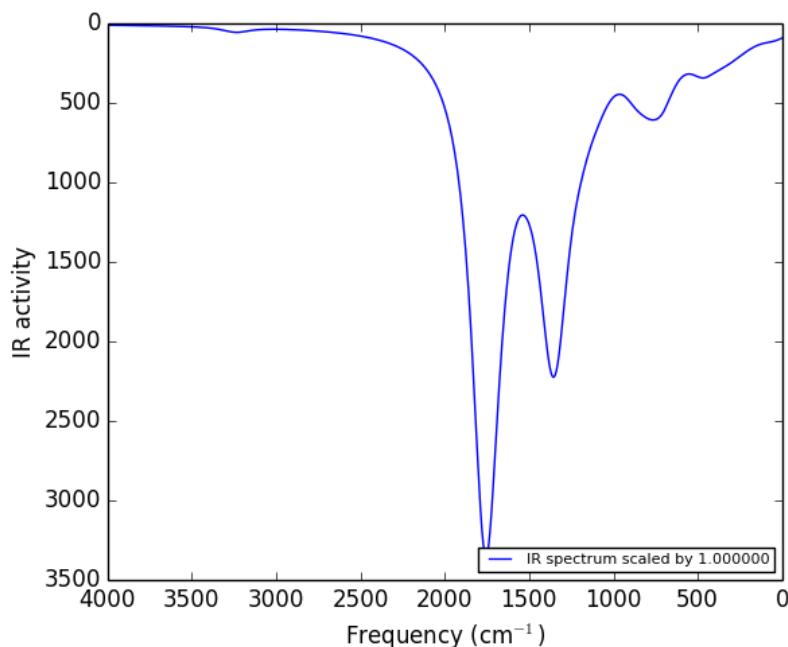


Fig. 3.13 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ - conformère méridionale avec solvant.

Tab 3.16 : les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale avec solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (cm ⁻¹)	IR act	Modes des vibrations
39	A	678.2211	7.3406	Picolinates (=C=O=C, =C=N=C, =C=C=C)
40	A	707.4611	59.2883	
41	A	708.2257	46.0563	
42	A	713.3944	70.8471	

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

43	A	724.0359	16.4292	Déformation
44	A	727.1326	21.6609	
45	A	728.7686	46.0477	
46	A	787.9167	53.7659	
47	A	788.8045	60.4949	
48	A	791.7385	56.5072	
49	A	848.6079	1.5677	
81	A	1312.9525	3.7964	Picolinate (C=C, C=N, - CO ₂) Elongation
82	A	1328.8992	534.94	
83	A	1340.866	426.4304	
84	A	1346.1874	75.7984	
85	A	1369.0944	228.9579	
86	A	1377.151	638.7752	
87	A	1382.9232	41.3516	
99	A	1677.5069	73.3635	v -CO ₂ Elongation
100	A	1756.4023	1025.1565	
101	A	1758.3294	1963.2939	
102	A	1774.5122	108.0405	
103	A	3222.5483	4.0914	v =C-H

III.3.1. Annexe :

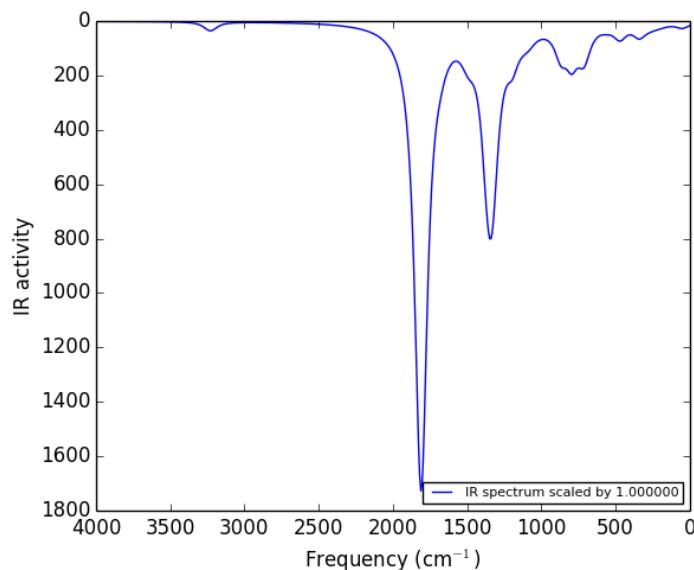


Fig. 3.14 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ - conformère méridionale sans solvant.

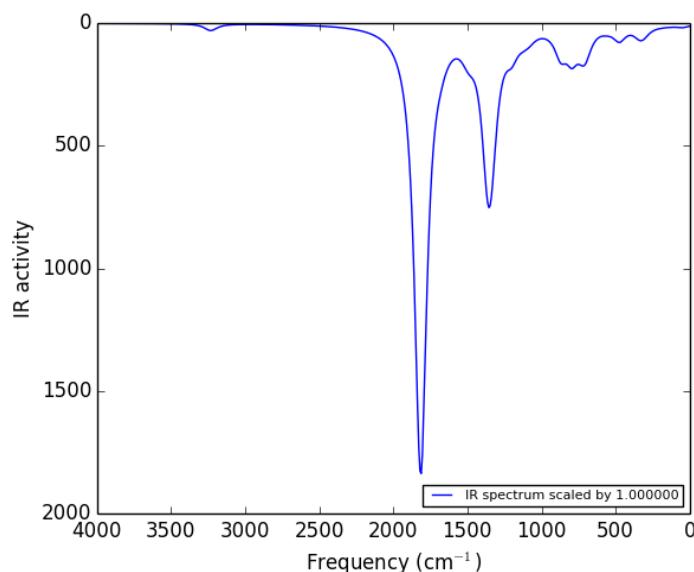


Fig. 3.15 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Ir}(\text{pic})_3]$ - conformère faciale sans solvant.

Tab 3.17 : les nombres d'onde (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges des modes normaux de vibration du complexe $[\text{Ir(pic)}_3]$ conformère méridionale sans solvant calculés au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (Cm^{-1})	IR act
39	A	683.9259	0.8717
40	A	703.3633	30.7286
41	A	707.7928	24.3519
42	A	714.79	
43	A	724.8381	4.2827
81	A	1311.0928	3.3473
82	A	1324.3214	261.4504
83	A	1338.5324	213.9388
84	A	1342.2943	29.3479
85	A	1356.4288	61.5788
86	A	1364.8384	210.9023
87	A	1365.5113	58.0286
88	A	1483.5354	20.1754
89	A	1487.0264	24.3719
90	A	1489.0051	12.4887
91	A	1515.4902	10.2714
99	A	1685.3872	14.1152
100	A	1806.2381	974.3048
101	A	1811.2258	499.6719
102	A	1823.8138	261.0591

Tab 3.18 : les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Ir(pic)}_3]$ conformère faciale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (Cm^{-1})	IR act
39	A	678.2022	0.5212
40	A	704.4652	36.5936
41	E	705.7716	25.7423
42	E	705.7716	25.7407

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

43	E	729.0176	9.1255
44	E	729.0177	9.1253
45	A	730.2729	17.9599
46	E	794.9707	28.2387
47	E	794.9707	28.2364
48	A	795.6493	47.4243
49	E	846.9936	0.2417
51	A	848.3797	0.6763
52	E	869.0607	21.1936
53	E	869.0607	21.191
54	A	871.8659	57.2922
55	E	938.2532	0.7534
81	A	1309.2532	0.8253
82	E	1337.7545	131.1661
83	E	1337.7545	131.1715
84	A	1339.8327	58.7312
85	A	1363.4034	43.7129
86	E	1363.5462	193.7357
87	E	1363.5462	193.7316
88	A	1484.8161	0.0039
98	E	1683.1164	18.1898
99	E	1683.1164	18.1887
100	E	1813.2399	785.7154
101	E	1813.2399	785.747
102	A	1824.7207	266.4514
103	E	3211.1312	3.3444

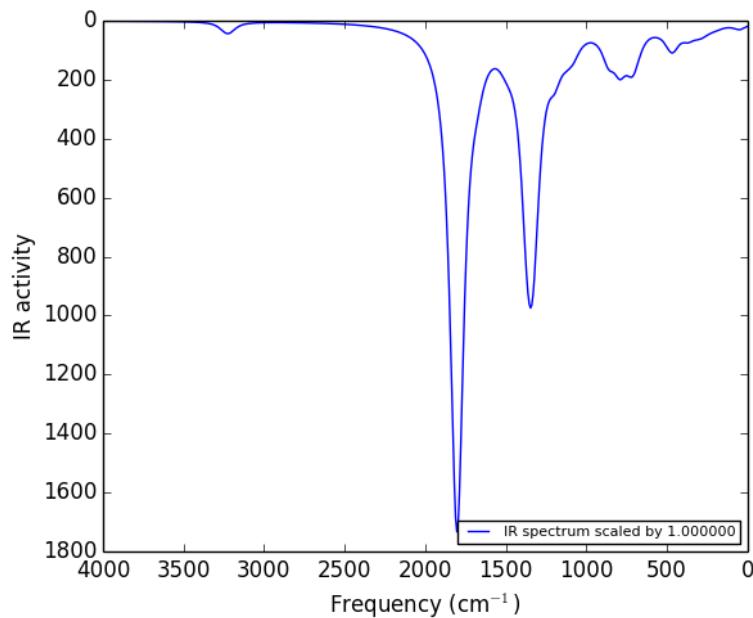


Fig. 3.16 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ - conformère méridionale sans solvant.

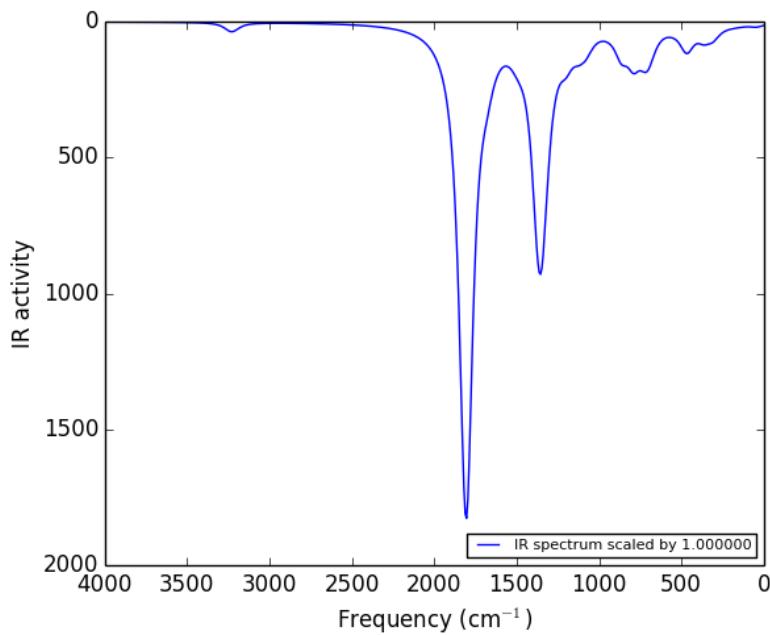


Fig. 3.17 : Spectre d'absorption Infrarouge du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ - conformère faciale sans solvant.

Tab 3.19 : les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère méridionale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (Cm^{-1})	IR act
39	A	679.9224	2.4415
40	A	702.2195	30.2436
41	A	706.8159	22.5436
42	A	713.0824	36.173
43	A	722.5978	10.1998
44	A	728.6274	7.8706
45	A	729.977	20.4001
46	A	787.4144	34.9048
47	A	791.5807	36.1958
48	A	796.5523	39.5036
49	A	843.3247	0.6844
50	A	849.323	2.0921
51	A	852.5083	1.9684
52	A	857.8107	11.0467
53	A	863.2952	47.8552
54	A	865.6397	25.6654
81	A	1311.6976	2.4106
82	A	1325.2909	327.5863
83	A	1340.3738	261.1117
84	A	1344.7673	31.6504
85	A	1361.4856	87.1386
86	A	1369.0975	330.9432
99	A	1682.7323	28.1379
100	A	1799.4	988.6981
101	A	1804.2676	523.4879
102	A	1817.2051	216.6726
103	A	3208.3042	6.4249

Tab 3.20 : les fréquences (Cm^{-1}) et les activités Infrarouges Les modes normaux de vibration avec ses symétries du complexe $[\text{Rh}(\text{pic})_3]$ conformère faciale sans solvant calculées au niveau DFT/PBE0.

Mode	Label	Freq (cm^{-1})	IR act
40	A	702.7235	33.6934
41	A	703.1986	25.0354
42	A	704.2464	25.5511
43	A	726.9986	12.6053
45	A	729.6976	17.0019
46	A	789.8719	28.8682
47	A	790.1328	30.2534
48	A	790.5999	45.383
51	A	846.2718	1.3379
52	A	862.0821	17.1716
53	A	862.0966	17.4041
54	A	865.7437	49.7349
55	A	936.3451	1.0331
81	A	1307.9536	2.2564
82	A	1339.3842	168.4022
83	A	1339.6431	169.5908
84	A	1342.8576	63.8474
85	A	1367.505	248.1955
86	A	1367.7716	247.4846
87	A	1370.9168	51.7916
88	A	1483.4715	2.1703
97	A	1679.4873	5.3836
98	A	1679.941	39.179
99	A	1680.3081	39.1134
100	A	1804.4553	782.9379
101	A	1804.6328	782.9352
102	A	1817.6188	252.5075
103	A	3209.4459	3.7044

Conclusion

Les paramètres géométriques des deux complexes $\text{Ir}(\text{pic})_3$ et $\text{Rh}(\text{pic})_3$ obtenus avec la DFT/PBE0 sont très proches aux valeurs expérimentales. On a déterminé la nature des orbitales frontières inconnues expérimentalement. L'orbitale HOMO des deux complexes est centrée sur le métal et délocalisée sur les ligands. L'orbitale LUMO est délocalisée sur les trois ligands picolinates. L'ajout de l'effet de solvant a amélioré les résultats. On a étudié les états excités singulets des deux complexes. On a déterminé les énergies et les intensités de chaque bande d'absorption. Les états bas possèdent généralement des caractères mixtes MLCT/LLCT. La bande la plus intense possède un caractère LLCT.

L'ajout de solvant n'a pas modifié la forme des spectres dans les deux complexes mais il y a une différence dans les énergies des états excités et leurs forces d'oscillateur. On a étudié le spectre d'absorption en IR des deux complexes. La bande intense est attribuée au fragment carboxylate. Ces résultats sont comme les résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] Richard W. McCabe, Stephen P. Saberi, Inorganica Chimica Acta, **1995**, 228, 215-218.
- [2] Andrew Pelter, Ram T. Pardasani, Pushpa Pardasani, Tetrahedron. **2000**, 56, 7339-7369.
- [3] Michel O. Albers, Neil J. Coville, Coordination Chemistry Reviews, **1984**, 53, 227-259.
- [4] E.J. Baerends, A. Rosa, Coordination Chemistry Reviews, **1998**, 177, 97-125.
- [5] Omer Tamer, Davut Avci, Yusuf Atalay Journal of Molecular Structure **2015**, 1098, 12-20.
- [6] Songlin Zhang, Feng Wu, Wei Yang, Yuqiang Ding Inorganic Chemistry Communications **2011**, 14, 1414–1417.
- [7] SEMANTI BASU, Shie-Ming Peng Polyhedron **2005**, 24, 157–163
- [8] M. BORN J. OPPENHEIMER, Ann.Physik **1927**, 84, 457
- [9] D.R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **1928**, 24, 89
- [10] V. FOCK, Z. Physik **1930**, 61, 126
- [11] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B846. [15]
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [14] S. J. Vosko, L.Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [15] F. Jensen “*Introduction to Computational Chemistry*” John Wiley & Sons, **1999**.
- [16] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, B 38, 3098.
- [17] (a) Perdew, J.P. “*Electronic Structure of Solids*” P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**. (b) Perdew, J.P. *Phys. Rev.* **1986**, B 33, 8822.
- [18] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B 37, 785.

[19] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys.**1996**,**105**, 9982.