

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

[UMR 7177]

THÈSE

présentée par

[Houari BRAHIM]

soutenue le : **17 juin 2013**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie théorique

**SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE ET COUPLAGE
SPIN-ORBITE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES**

THÈSE dirigée par :

[Mme DANIEL Chantal]

[M RAHMOUNI Ali]

Directrice de recherche au CNRS, université de Strasbourg

Professeur, université de Saida, Algérie

RAPPORTEURS :

[M BOUCEKKINE Abdou]

[Mme BENDEDDOUCHE Dalila]

Professeur, université de Rennes

Professeur, université d'Oran, Algérie

MEMBRES DU JURY :

[M KRALLAFA Abdelghani]

[M STRICH Alain]

Professeur, université d'Oran, Algérie

Professeur, université de Strasbourg

Résumé

Les travaux théoriques réalisés dans le cadre de la thèse nous ont permis d'étudier en détail, sur la base de méthodes DFT, TD-DFT et *ab initio* les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de deux classes de molécules, les composés carbonyles hydrures des métaux de transition de la 1^{re} et 3^{me} rangée (Mn, Re) et les complexes cyclométallants phenyl pyridine de l'iridium. L'accent a été mis plus particulièrement sur les effets de couplage spin-orbite sur les spectres d'absorption électronique de ces molécules. La quantification de ces effets a permis de montrer que seuls les spectres électroniques des complexes possédant un centre métallique de la 3^{me} rangée des métaux de transition (Re, Ir) étaient modifiés par la correction spin-orbite en perturbation. Le caractère des états, MC ou MLCT, la proximité des états singulets et triplets sont les facteurs qui influencent fortement l'interaction spin-orbite entre états excités. Un effet remarquable observé pour le complexe du rhénium est le décalage important du spectre d'absorption vers le rouge du à l'éclatement de l'état triplet le plus bas. Dans ce cas l'effet de couplage spin-orbite doit être pris en compte pour obtenir un spectre plus proche de l'expérience. Un effet spin-orbite déjà observé sur d'autres systèmes est l'augmentation de la densité d'états par éclatement des états triplets et la diminution des force d'oscillateur qui se répartissent sur ces états pour aboutir à des spectres d'absorption électronique plus étendus et moins intenses. L'étude menée sur les complexes d'iridium pour lesquels les spectres expérimentaux sont particulièrement mal résolus, montre un accord remarquable entre ceux-ci et les spectres d'absorption théoriques TD-DFT. Cependant les effets de fonctionnelle peuvent jouer un rôle important sur la qualité des spectres. Pour ces molécules les calculs *ab initio* n'ont pu aboutir au-delà du niveau CASSCF. Les états excités sont très délocalisés dans ces molécules et il est difficile de décrire au même niveau d'approximation les différents types d'états MLCT, LLCT, MC, LMCT... Dans la plupart des cas les fonctionnelles B3LYP et PW91 donnent des résultats satisfaisants pour les complexes d'iridium. Les éclatements spin-orbite des états électroniques triplets peuvent être supérieurs à 1500 cm⁻¹ dans les complexes possédant un centre métallique de la 3^{me} rangée des métaux de transition.

Résumé (en anglais)

The theoretical work of the thesis have allowed us to study in detail, on the basis of DFT methods, TD-DFT and *ab initio* structural, electronic and spectroscopic properties of two classes of molecules, carbonyl compounds, hydrides transition metals of the 1st and 3rd row (Mn, Re) and complex cyclométallants phenyl pyridine iridium. The focus was specifically on the effects of spin-orbit coupling on the electronic absorption spectra of these molecules. The quantification of these effects showed that only electronic spectra of the complexes with a metal center of the 3rd row transition metals (Re, Ir) were modified by correcting spin-orbit perturbation. The character states, MC or MLCT, the proximity of singlet and triplet states are the factors that strongly influence the spin-orbit interaction between excited states. A remarkable effect observed for the rhenium complex is the large shift of the absorption spectrum to the red of the bursting of the lowest triplet state. In this case the effect of spin-orbit coupling must be taken into account to get closer to the experience spectrum. A spin-orbit effects already observed on other systems is to increase the density of states per burst and triplet states as decreasing the oscillator strength which fall on these statements lead to absorption spectra electronic broader and less intense. The study of the iridium complexes for which experimental spectra are particularly poorly resolved, shows a remarkable agreement between them is the theoretical absorption spectra of TD-DFT. However, the functional effects can play an important role in the quality of the spectra. For these molecules *ab initio* calculations do not reach beyond the CASSCF level. The excited states are delocalized in these molecules and it is difficult to describe the same level of approximation the different types of states MLCT, LLCT, MC, LMCT ... In most cases the functional B3LYP and PW91 give satisfactory results for the iridium complexes. The spin-orbit explosions electronic triplet states may be higher than 1500 cm⁻¹ in complex with a metal center 3rd row transition metals.



THESE

En cotutelle entre :

L'université d'Oran et l'université de Strasbourg

Effectuée au :

Laboratoire de modélisation et des méthodes de calcul

Université de Saida

Laboratoire de chimie quantique

Université de Strasbourg

Intitulée :

SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE ET COUPLAGE SPIN-ORBITE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

Présentée par : Houari BRAHIM

En vue de l'obtention du Doctorat

de l'université de Strasbourg et de l'université d'Oran

en chimie – spécialité chimie théorique

Soutenue le 17/06/2013 devant la commission d'examen :

Président	Dalila BENDEDDOUCHE	Professeur à l'université d'Oran
Examineurs :	Abdelghani KRALLAFA	Professeur à l'université d'Oran
	Alain STRICH	Professeur à l'université de Strasbourg
	Abdou BOUCEKKINE	Professeur à l'université de Rennes
Directeurs de thèse :	Ali RAHMOUNI	Professeur à l'université de Saida
	Chantal DANIEL	Directrice de recherche au CNRS, Strasbourg

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à mes co-directeurs de thèse :

à Madame Chantal DANIEL que je tiens particulièrement à remercier de m'avoir accueilli au LCQ dans d'excellentes conditions, je lui exprime toute ma gratitude pour son encadrement. Je la remercie aussi pour le soutien et la confiance sans cesse renouvelée dont elle a fait preuve à mon égard. Je tiens également à lui exprimer ma reconnaissance pour sa grande disponibilité, sa rigueur scientifique, et son enthousiasme qui ont fait progresser ce travail. Cette thèse n'aurait vu le jour sans sa patience et sa générosité.

à Monsieur Ali RAHMOUNI qui m'a suivi et encadré depuis le magister, pour tout ce qu'il m'a appris, et pour être toujours disponible, patient et de bonne humeur. Je le remercie aussi de m'avoir apporté sa confiance et son soutien, et pour ses précieux conseils.

Je remercie Madame Dalila BENDEDDOUCHE d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury : Pr. Alain STRICH, Pr. Abdelghani KRALAFA et Pr. Abdou BOUCEKKINE, d'avoir accepté de juger mon travail, et d'avoir apporté des suggestions intéressantes à cette thèse. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.

Merci aux membres du laboratoire de chimie quantique de Strasbourg et aux membres du laboratoire de modélisation et des méthodes de calcul de Saida pour leur soutien et leurs encouragements.

Un grand merci à : Etienne GINDENSPERGER, Christophe GOURLAOUEN, Alex BOEGLIN et David SULZER pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Enfin, merci à ma famille, à ma belle-famille et à mes amis de partout et d'ailleurs pour leur présence et leur soutien tout au long de cette thèse.

Table des matières

Introduction	9
1 Méthodologie	13
1.1 les méthodes <i>ab initio</i>	13
1.1.1 L'équation de Schrödinger	13
1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	15
1.1.3 L'approximation de Hartree-Fock	17
1.1.4 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan	20
1.1.5 La corrélation électronique	22
1.1.6 L'interaction de configurations (IC) :	23
1.1.7 La méthode multi-configurationnelle SCF (MCSCF) et CASSCF.	26
1.1.8 Théorie des perturbations au deuxième ordre - Méthode CASPT2	29
1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	32
1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
1.2.2 Méthodologie de Kohn et Sham	33
1.2.3 Différentes fonctionnelles	35
1.2.4 la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	37
1.3 Les effets relativistes	39
1.3.1 Hamiltoniens relativistes	39
1.3.2 Approximations de l'équation de Dirac	45
1.4 Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite	50

1.4.1	L'approximation de champ moyen <i>MFA</i> (Mean Field Approximation)	52
2	Spectre d'absorption électronique des complexes hydrures :	
	HM(CO)₅ M=Mn, Re	55
2.1	Etude géométrique et orbitale	55
2.2	Spectre d'absorption électronique sans couplage spin-orbite	60
2.2.1	Etude TD-DFT "SPIN-FREE"	60
2.2.2	Etude CASSCF/MS-CASPT2 "SPIN-FREE"	71
2.3	Spectre d'absorption électronique avec couplage spin-orbite	78
2.3.1	Etude TD-DFT "spin-orbite"	78
2.3.2	Etude MS-CASPT2	85
3	Spectre d'absorption électronique des complexes de l'iridium	90
3.1	Etude géométrique et orbitale	90
3.2	Spectre d'absorption électronique sans couplage spin-orbite	96
3.2.1	Etude TD-DFT "SPIN-FREE"	96
3.2.2	Etude CASSCF "SPIN-FREE"	109
3.3	Spectre d'absorption électronique avec couplage spin-orbite	112
3.3.1	Etude TD-DFT "spin-orbite"	112
	Conclusion	121

Liste des tableaux

2.1	Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$. (Les distances en Å, les angles en degré °)	56
2.2	Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO des deux complexes hydrures	57
2.3	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités sin- gulets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur cor- respondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. Les valeurs entre pa- renthèses correspondent aux résultats obtenus avec CAM-B3LYP.	61
2.4	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités sin- gulets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur cor- respondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.	64
2.5	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspon- dantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	65
2.6	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspon- dantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.	66
2.7	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singu- lets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur corres- pondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. Les valeurs entre paren- thèses correspondent aux résultats obtenus avec CAM-B3LYP.	68

2.8	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PW91.	69
2.9	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.	70
2.10	Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF	73
2.11	Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF	75
2.12	Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2.	77
2.13	Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2.	78
2.14	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91	79
2.15	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91	82
2.16	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2	86
2.17	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2	89
3.1	Les paramètres géométriques des deux complexes <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et <i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ calculés au niveau DFT. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux paramètres expérimentaux du complexe <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. (Les distances en Å, les angles en degré °)	92
3.2	Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs des deux complexes a et b	93

3.3	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl), et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	98
3.4	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>cis</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	101
3.5	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl), et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.	104
3.6	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	105
3.7	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ , et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.	107
3.8	Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe <i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau CASSCF.	110
3.9	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe <i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl) et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91.	114
3.10	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91.	117
3.11	Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe <i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl) et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF	119

Table des figures

2.1	La structure géométrique des deux complexes hydrures : $\text{HM}(\text{CO})_5$ $\text{M}=\text{Mn}$, Re	56
2.2	Les iso-surfaces des orbitales HOMOs du complexe $\text{HM}(\text{CO})_5$	58
2.3	Les iso-surfaces des orbitales LUMOs du complexe $\text{HM}(\text{CO})_5$	59
2.4	Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$	60
2.5	Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en vert) et au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP (en bleu). les barres rouges correspondent au bandes expérimentales.	62
2.6	Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.	63
2.7	Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$.	67
2.8	Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en vert) et au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP (en bleu). les barres rouges correspondent au bandes expérimentales.	68
2.9	Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.	70
2.10	Les spectres d'absorptions spin-free du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau CASSCF (en bleu) et au niveau MS-CASPT2 (en rouge).	74
2.11	Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau CASSCF (en bleu) et au niveau MS-CASPT2 (en rouge).	74

2.12	Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ calculé au niveau TD-DFT/PW91	81
2.13	Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ calculé au niveau TD-DFT/PW91	84
2.14	Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ calculé au niveau MS-CASPT2	87
2.15	Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ calculé au niveau MS-CASPT2	87
3.1	Les structures géométriques des deux complexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$	91
3.2	Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$	94
3.3	Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$. . .	95
3.4	Spectres d'absorptions électroniques (spin-free) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP : <i>trans-b</i> en rouge ; <i>cis-b</i> en bleu	97
3.5	Spectre d'absorption électronique spin-free du complexe <i>trans-b</i> obtenu au niveau TDDFT/PW91.	100
3.6	Spectre d'absorption spin-free du complexe <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP.	103
3.7	Spectre d'absorption spin-free du complexe <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.	108
3.8	Spectre d'absorption électronique SF du complexe <i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ obtenu au niveau CASSCF.	111
3.9	Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe <i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.	113
3.10	Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe <i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.	116
3.11	Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe <i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ obtenu au niveau CASSCF.	118

Introduction

Les réactions photochimiques et les processus photophysiques dont les composés organométalliques sont le siège d'un grand intérêt. Les applications vont de la synthèse à la catalyse en passant par les sondes luminescentes, les light emitting diodes (LED) ou la conversion d'énergie solaire [1-3]. Les complexes de métaux de transition sont caractérisés par un grand nombre d'états électroniques excités, très proches en énergie, dans le domaine visible et proche ultraviolet. De plus, dans certains complexes des métaux de transition, notamment ceux de la deuxième et de la troisième rangée, le couplage spin-orbite est important, et entraîne l'éclatement des états triplets. Cet éclatement permet d'engendrer d'autres états supplémentaires. Les excitations électroniques permises entre les orbitales occupées et les orbitales virtuelles, du métal et des ligands sont nommées et classées en fonction du changement qu'ils induisent sur la répartition de la densité électronique de la molécule : centré sur le métal, à transfert de charge métal vers ligand, à transfert de charge ligand vers métal, à transfert de charge ligand vers ligand ou encore intra-ligand. Ces transitions peuvent conduire à des processus variés et intéressants comme la photodissociation, la photoisomérisation, les phénomènes de luminescence et de fluorescence et à d'autres modifications des propriétés électroniques et magnétiques [4-6]. Expérimentalement, la photochimie et la spectroscopie d'absorption et d'émission ont connu de grandes avancées grâce à l'utilisation de nouvelles sources laser capables de produire des impulsions ultrabrèves de l'ordre de la femtoseconde [7, 8]. Les impulsions à cette échelle de temps, ainsi que les progrès réalisés dans l'ajustement des propriétés du laser (longueur d'onde, intensité, phase, etc...) constituent un outil parfaitement adapté pour suivre l'évolution des processus photochimiques ultra-rapides. Parallèlement, de nouveaux scénarii d'impulsions

comme les expériences pompe-sonde, ont été développés pour étudier ces phénomènes. Malgré ces avancées spectaculaires dans l'étude des processus photo-induits ultra-rapides, l'approche expérimentale reste insuffisante pour suivre directement l'évolution de ces processus divers et complexes. La chimie théorique est un outil indispensable pour interpréter, compléter et confirmer les résultats expérimentaux.

Faisant partie de ces composés, les complexes hydrures pentacarbonyle des métaux de transition $\text{HM}(\text{CO})_n$ ont été constamment utilisés pour générer des intermédiaires actifs [9-11]. Sous irradiation dans le domaine UV-Visible, les complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ sont le siège de deux principaux processus réactionnels : un processus minoritaire qui provoque une rupture homolytique de la liaison métal-hydrogène, et un processus majoritaire qui provoque une dissociation hétérolytique de la liaison métal-carbonyle [12]. Les spectres d'absorptions de $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ enregistrés en phase gazeuse [13], ont été utilisés comme référence pour plusieurs travaux théoriques[14-18]. Le principal objectif de ces travaux était la détermination de l'état photochimique responsable de la photodissociation des deux complexes hydrures. Malgré l'utilisation des méthodes de chimie quantiques poussées, des effets relativistes très importants sur la photochimie des complexes de métaux de transitions ont été omis. En effet, les théoriciens se sont contentés d'étudier des spectres d'absorption "spin-free" sans tenir compte des effets de couplage spin-orbite. L'omission de ces effets, peut donner des résultats peu réalistes pour les molécules contenant des métaux lourds. L'implication des effets de couplage spin-orbite reste difficile à manipuler et à combiner avec la corrélation électronique importante dans les complexes des métaux de transition .

Les complexes de l'iridium de type $\text{Ir}(\text{ppy})_n$ forment à leur tour une autre famille de complexes organométalliques. L'atome d'iridium possède un couplage spin-orbite important. Ainsi, dans cette classe de complexes cyclométalants $(\text{ppy})_3$, la probabilité des croisements inter-systèmes entre état triplets et singulets devient non négligeable. Ces caractéristiques sont la cause du succès de ces complexes dans les applications des dispositifs LED (*Light Emitting Diode*) et du système photovoltaïque [19-22]. Ces applications sont très importantes dans un pays comme l'Algérie où l'énergie solaire est abondante est gratuite.

Le complexe tris(2-phenylpyridine) iridium(III) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ est considéré comme le meilleur exemple pour ces applications [23, 24]. Ce complexe a fait l'objet de plusieurs investigations expérimentales et théoriques [25-28]. Yersin et ses collaborateurs s'est intéressé aux propriétés photophysiques et photochimiques du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ **a**. Ces auteurs étudié à plusieurs reprises son spectre d'absorption et d'émission en changeant la température, le solvant et la substitution. Dans une étude comparative entre le spectre d'absorption électronique du complexe **a** et celui du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ **b**, il a été montré que la substitution d'un phenylpyridine par un carbonyl et un chlore affecte la nature des états excités les plus bas du complexe **a** notamment celle de l'état triplet le plus bas [29]. Cette approche expérimentale reste insuffisante pour étudier les propriétés électroniques de cette classe de complexes dans les quels le couplage spin-orbite est important. La chimie théorique est un complément indispensable aux observations, en particulier pour ce qui est concerne l'éclatement des états triplet et les processus de croisements inter-systèmes entre symétrie de nature et de symétrie différente.

L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les spectres d'absorption électronique des deux complexes hydrures $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et des complexes **a** et **b** de l'iridium. Nous avons étudié dans un premier temps les spectres spin-free sans tenir compte du couplage spin-orbite. Dans un deuxième temps, nous avons employé des méthodologies et des techniques qui nous ont permis de tenir compte du couplage spin-orbite. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

Plan de thèse Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit nous le présentons comme suit :

– **Chapitre 1 : Méthodologie**

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes de chimie quantique employées au cours de ce travail. En particulier les méthodes *ab initio* et DFT qui servent à décrire les états électroniques excités des complexes des métaux de transition. A la fin de ce chapitre nous abordons les méthodes qui nous ont permis de traiter le couplage spin-orbite.

– **Chapitre 2 : Spectre d’absorption électronique des complexes hydrures**

Après une étude d’optimisation de géométrie, nous présentons dans ce chapitre, les résultats obtenus dans l’étude des états excités des complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$. Nous parlerons tout d’abord de leurs spectres d’absorption électronique spin-free obtenus avec les méthodes *ab initio* (CASSCF et MS-CASPT2) et la méthode TD-DFT. Nous présentons ensuite l’effet de l’introduction du couplage spin-orbite sur les états excités triplets les plus bas et ainsi, sur les spectres spin-free. Nous comparons nos résultats avec les résultats expérimentaux.

– **Chapitre 3 : Spectre d’absorption électronique des complexes de l’iridium**

Ce chapitre sera consacré à l’étude des spectres d’absorption électronique des complexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ **a** et $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{CL})$ **b**. Il présente en particulier l’effet de l’éclatement des états triplets sur les spectres spin-free. Les résultats obtenus ont été comparés avec les travaux expérimentaux de Yersin et ses collaborateurs.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre 1

Méthodologie

1.1 les méthodes *ab initio*

Le principe des méthodes de chimie quantique est basé 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 chimiques comme le moment dipolaire, la charge portée par chaque atome et la densité électronique.

1.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique. Cette équation est l'analogue de la deuxième loi de Newton ($\vec{F} = m\vec{\gamma}$) dans la mécanique classique, elle décrit au cours de temps t l'évolution du système de N particules avec leurs positions symbolisées par $\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$. La forme générale de cette équation dite aussi équation de Schrödinger dépendante du temps est :

$$\left\{ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V \right\} \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1.1)$$

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Pour rendre la résolution de cette équation facile et compréhensive, le temps t peut être éliminé, cette étape se justifie par l'hypothèse qui stipule que pour tout atome ou molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, les forces gravitationnelles sont faibles et négligeables), les forces qui sont à l'origine du potentiel sont indépendantes du temps t et elles ne dépendent que des coordonnées r des particules. Dans ce cas l'équation (1.1) devient :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \quad (1.2)$$

Cette équation est l'équation de Schrödinger indépendante du temps t . E est l'énergie totale du système, et ∇^2 est le laplacien du i^{ime} électron qui décrit les dérivées partielles dans toute les directions.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.3)$$

la forme de l'équation (1.2) peut être simplifiée en :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{avec} \quad H = T + V \quad (1.4)$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien correspond à l'énergie totale E . Pour un système de la N particules l'Hamiltonien H incorpore l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle V qui

s'écrivent :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

où m_i est la masse de particule i .

$$V = \sum_i^N \sum_j^N \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (1.6)$$

où q est la charge de la particule i ou j et r_{ij} est la distance entre les deux particules i et j .

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, Pour des systèmes plus complexes tout l'enjeu est d'introduire des approximations judicieuses afin de parvenir à des résultats satisfaisants et réalistes.

1.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Puisque les noyaux sont plus lourds que les électrons ils se déplacent trop lentement par rapport aux électrons qui réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer [30] consiste à fixer la position des noyaux et à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux constant. Par conséquent la fonction d'onde totale Ψ se partage en deux fonctions : une fonction d'onde électronique qui dépend de la position des noyaux et du mouvement des électrons et une fonction d'onde nucléaire qui dépend uniquement du mouvement des noyaux.

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1 \vec{R}_2 \dots \vec{R}_N) = \Psi_R^{ele}(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \Psi^{nuc}(\vec{R}_1 \vec{R}_2 \dots \vec{R}_N) \quad (1.7)$$

où $\Psi^{nuc}(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_R^{ele}(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux.

l'Hamiltonien total s'écrit en fonction de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux et des électrons comme suite :

$$H_{tot} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.8)$$

en développant les termes de T et V , l'Hamiltonien d'un système à N électrons (indice i et j) de masse m_i , et à M noyaux (indice A et B) de masse m_A et de numéro atomique Z_A est :

$$H_{tot} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \left(\frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \right) + \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \left(\frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \right)}_C \quad (1.9)$$

Le premier terme dans l'équation (1.9) est nul puisque les noyaux sont fixes, le deuxième terme représente l'énergie cinétique des électrons, le troisième est l'énergie de répulsion entre les électrons et les noyaux, le quatrième est l'énergie de répulsion entre les électrons, et le dernier représente l'énergie de répulsion entre les noyaux supposés fixes. ce dernier terme est constant (C) et il ne dépend que de la géométrie des molécules. Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-oppheimer devient :

$$H_{tot} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) + C \quad (1.10)$$

$$\text{ou bien } H_{tot} = H_{ele} + C \quad (1.11)$$

H_{ele} est l'Hamiltonien électronique qui peut être simplifié par l'utilisation des unités atomiques.

$$H_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres électronique mène à la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Cela signifie qu'un petit changement dans l'arrangement des noyaux donne une fonction d'onde électronique différente. Ainsi, le terme d'énergie totale doit contenir l'énergie de répulsion entre les noyaux.

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.13)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est très utile pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyatomiques monoélectroniques, mais pour un système à plusieurs électrons l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Pour remédier à ce problème d'autres approximations ont été effectuées.

1.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [31, 32] remplace le système à N électrons par N systèmes à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde χ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions α et β caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm \frac{1}{2}$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une *spinorbitale*. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système polyélectronique doit être anti-symétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions monoélectroniques est symé-

trique par rapport à une telle permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde Ψ par un déterminant de Slater [33] construit à partir de N spin-orbitales χ .

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) & \dots & \chi_1(N) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) & \dots & \chi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(1) & \chi_N(2) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

L'énergie totale peut être déterminée en minimisant le rapport :

$$E_{ele} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* H \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1.15)$$

L'intégrale $\int \Psi^* \Psi d\tau$ est la probabilité de trouver des particules (des électrons) dans un espace donné. Les fonctions d'ondes Ψ qui décrivent un système à N particules doivent satisfaire deux conditions capitales la première est *la condition de normalisation* qui suggère que l'intégrale sur tout l'espace du produit $\Psi_k^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \Psi_k(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \dots \vec{r}_1)$ doit être égale à 1, et la deuxième est *l'orthogonalité* qui stipule que l'intégrale sur tout l'espace de $\Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_l(\vec{r})$ doit être nul. En utilisant le symbole de Kronecker δ ces conditions peuvent être résumées dans l'équation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn} \quad \delta_{mn} = 1 \text{ si } m = n \text{ sinon } \delta_{mn} = 0 \quad (1.16)$$

la méthode *variationnelle* stipule que les meilleures spinorbitales sont celles obtenues par minimisation de l'énergie électronique E_{ele}

La minimisation de l'énergie passe par la résolution des *équations de Hartree-Fock* qui sont des équations aux valeurs propres de l'opérateur de Fock monoélectronique f_i .

$$f(i)\chi(X_i) = \varepsilon(i)\chi(X_i) \quad (1.17)$$

où

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (1.18)$$

v_i^{HF} est le *potentiel de Hartree-Fock* qui représente le potentiel appliqué sur l'électron i par les autres électrons. ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs J et K :

$$V^{HF}(1) = \sum_j^N (J_j(1) - K_j(1)) \quad (1.19)$$

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

$$J_j(1) = \int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \quad (1.20)$$

et $K_j(1)$ est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction χ_t :

$$K_j(1)\chi_t(1) = \chi_j(1) \int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (1.21)$$

L'équation (1.17) est nonlinéaire et doit être résolue itérativement. on suppose que les spinorbitales, solutions de cette équation sont connues et on calcule le potentiel v^{HF} qui nous permet d'obtenir de nouvelles spinorbitales. Cette procédure est répétée jusqu'à ce

que le système converge vers sa cohérence interne et que la valeur de V^{HF} devienne stationnaire, d'où le nom de *procédure du champ self-consistant* abrégé *SCF*.

1.1.4 Les équations de Hartree-Fock-Roothaan

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

L'approximation LCAO proposée par Mulliken consiste à construire un jeu limité de m orbitales atomiques χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires Ψ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan [34], ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan. Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques χ_μ servant de base au développement des m orbitales moléculaires Ψ_i d'un système à couches fermées, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu \quad (1.22)$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur la base des fonc-

tions χ . Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normalisation et d'orthogonalité mutuelle.

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan. Ainsi les paramètres de variation deviennent les coefficients. La résolution des équations ainsi obtenues passe par la résolution des équations :

$$\sum_{\nu} [f_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad (1.23)$$

où $C_{\mu i}$: $i = 1, 2, \dots$ et $\mu = 1, 2, \dots$ sont les coefficients des orbitales moléculaires, $S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement des orbitales χ_{μ} et χ_{ν} , et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \quad (1.24)$$

et f est la matrice de fock avec les éléments de matrice suivants :

$$f_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\nu} \sum_{\eta} P_{\nu\eta} \left[(\lambda_{\mu} | \nu \eta) - \frac{1}{2} (\lambda_{\eta} | \nu \mu) \right] \quad (1.25)$$

où

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | H^c(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle \quad (1.26)$$

$$(\lambda_{\mu} | \nu \eta) = \iint \chi_{\lambda}(1) \chi_{\mu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\eta}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.27)$$

$$P_{\nu\eta} = 2 \sum_{j=1}^n c_{\nu j} c_{\eta j} \quad (1.28)$$

et C est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies des orbitales.

On remarque aussi que contrairement aux équations intégral-différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (1.23) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent

donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$|f_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (1.29)$$

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

$$[f][C] = [S][C][\varepsilon] \quad (1.30)$$

L'équation (1.30) peut être résolue d'une manière itérative identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

1.1.5 La corrélation électronique

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion qu'il subit à cause de sa charge négative. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode de Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement électronique corrélé. En effet, l'approximation HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver au même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales moléculaires ϕ_1 et ϕ_2 : nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 et l'électron 2 en r_2 . En supposant que les fermions ont le même spin, la probabilité après "intégration" sur le spin, de trouver ces 2 particules au même endroit est nulle. En revanche, si les spins sont différents, la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable. L'énergie due à cette corrélation est dite énergie de corrélation électronique est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de la limite Hartree-Fock cette dernière est obtenue quand on utilise une base d'orbitale atomique unifiée. Plusieurs méthodes

ont été développées afin d'inclure l'énergie de corrélation électronique. On présente dans ce qui suit les principes des méthodes que nous avons utilisées.

La méthode d'interaction de configurations permet d'introduire la corrélation électronique et de remédier à ce défaut.

1.1.6 L'interaction de configurations (IC) :

Pour corriger le problème évoqué ci-dessus la fonction d'onde totale du système est développée en une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Cette fonction d'onde d'IC totale a la forme suivante :

$$|\psi^{FCI}\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_m C_m|\Phi_m\rangle + \sum_d C_d|\Phi_d\rangle + \sum_i C_i|\Phi_i\rangle + \dots \quad (1.31)$$

où $|\Phi_0\rangle$ représente le déterminant de Slater ayant les n premières spin-orbitales occupées ($1\bar{1}...a\bar{a}...$) introduites dans le calcul HF pris comme approximation d'ordre zéro.

$$|\Phi_0\rangle = |1\bar{1}...a\bar{a}...n\bar{n}\rangle \quad (1.32)$$

$$H|\Phi_0\rangle = E_0|\Phi_0\rangle \quad (1.33)$$

Les $|\Phi_{i \neq 0}\rangle$ sont des déterminants respectivement mono-excités, di-excités, tri-excités, etc..., construits sur la même base de spin-orbitales que $|\Phi_0\rangle$ et qui diffèrent de $|\Phi_0\rangle$ par un nombre de spin-orbitales donné.

- mono-excitation : $|\Phi_a^r\rangle = |1\bar{1}...a\bar{a}...n\bar{n}\rangle = |\Phi_m\rangle$
- di-excitation : $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = |1\bar{1}...r\bar{a}...s\bar{b}...n\bar{n}\rangle = |\Phi_d\rangle$
- tri-excitation : $|\Phi_{ab}^{rst}\rangle = |1\bar{1}...r\bar{a}...s\bar{b}...t\bar{c}...n\bar{n}\rangle = |\Phi_t\rangle$
- ...

où a,b,c... sont les orbitales occupées dans le calcul HF et r,s,t ... les orbitales virtuelles.

Dans la suite du texte, l'ensemble des termes mono-excités sera noté $|\Phi_M\rangle$, les termes di- excités $|\Phi_D\rangle$..., les termes n-excités $|\Phi_N\rangle$.

$$|\Phi_K\rangle = \sum_K C_K |\Phi_K\rangle \quad (1.34)$$

Nous pouvons définir ici la fonction dite "Full CI", qui correspond à la fonction dans laquelle apparaissent toutes les excitations possibles des électrons vers les orbitales virtuelles.

$$|\psi^{FCI}\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + C_m|\Phi_M\rangle + C_d|\Phi_D\rangle + C_T|\Phi_T\rangle + \dots + C_N|\Phi_N\rangle + \dots \quad (1.35)$$

Néanmoins, ne pouvant traiter l'ensemble des excitations, nous limiterons notre développement de Ψ aux excitations de degré maximum ou égal à N.

$$|\psi\rangle = |\Phi_0\rangle + |\Phi_M\rangle + |\Phi_D\rangle + |\Phi_T\rangle + \dots + |\Phi_N\rangle \quad (1.36)$$

S'il était possible de résoudre ces équations "full CI", les solutions obtenues donneraient les énergies exactes de l'état fondamental et de tous les états excités dans la base de spin-orbitales choisie. Hélas, sauf pour quelques cas simples, la taille de la matrice associée devient colossale.

Néanmoins, un grand nombre d'éléments de cette matrice sont nuls ou ont des contributions extrêmement faibles. Par exemple, les excitations de multiplicité de spin différentes de celle de l'état considéré ne sont pas couplées par l'hamiltonien H . De même, seules sont considérées les excitations conservant la symétrie ponctuelle. Ensuite, le théorème de Brillouin [35] énonce le fait qu'il n'existe pas de couplage entre le déterminant de référence $|\Phi_0\rangle$ et tous les déterminants $|\Phi_M\rangle$ monoexcités [36] par l'opérateur H .

La matrice d'IC dans cette base a la forme suivante :

$$\begin{vmatrix}
 \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle & 0 & 0 \\
 0 & \langle \Phi_M | H | \Phi_M \rangle & \langle \Phi_M | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_M | H | \Phi_T \rangle & 0 \\
 \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & & \langle \Phi_D | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_T \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_Q \rangle \\
 0 & & & \langle \Phi_T | H | \Phi_T \rangle & \langle \Phi_T | H | \Phi_Q \rangle \\
 0 & & & &
 \end{vmatrix} \quad (1.37)$$

Appliquer le principe variationnel revient à diagonaliser la matrice 1.37, afin d'extraire les coefficients c_k du développement de la fonction d'onde Ψ .

Il est évident d'après la forme de la matrice de l'hamiltonien 1.37, que les di-excitations vont jouer un rôle prédominant dans la corrélation puisqu'elles ont un couplage direct avec $|\Phi_0\rangle$. Il serait envisageable de ne pas introduire les mono-excitations dans l'espace S de référence, si notre intérêt se portait uniquement sur l'état fondamental. Néanmoins, ces dernières jouent un rôle crucial dans la détermination des spectres de transitions électroniques et dans l'obtention des propriétés monoélectroniques telles que le moment dipolaire.

Compte-tenu des propriétés de la matrice IC et de l'expression 1.31 de Ψ ,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_0^2 + \sum_{a,r} (c_a^r)^2 + \sum_{b < a} \sum_{r < s} (c_{ab}^{rs})^2 + \dots \quad (1.38)$$

$$\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = c_0 \quad (1.39)$$

A ce stade, il est assez aisé de montrer que l'énergie de corrélation est déterminée essentiellement par les coefficients des déterminants diexcités. En effet,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.40)$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Psi \rangle = E \langle \Phi_0 | \Psi \rangle \quad (1.41)$$

$$\langle \Phi_0 | H - E_0 | \Psi \rangle = (E - E_0) \langle \Phi_0 | \Psi \rangle = c_0 * E_{corr} \quad (1.42)$$

où E_0 est valeur propre définie dans l'expression (1.33)

Si dans le premier membre de l'équation 1.42, le développement 1.36 est substitué à Ψ , alors en utilisant le théorème de Brillouin [11] et les propriétés de la matrice d'IC (1.37), nous obtenons le résultat suivant :

$$\langle \Phi_0 | H - E_0 | \Psi \rangle = \sum_d c_d \langle \Phi_0 | H | \Phi_d \rangle = c_0 * E_{corr} \quad (1.43)$$

Il apparaît que l'énergie de corrélation est déterminée par les di-excitations. Néanmoins, il faut remarquer que ceci n'est vrai que pour le cas où $|\Phi_0\rangle$ serait la fonction dite d'ordre 0 d'un calcul SCF. De plus, il ne faut pas conclure hâtivement qu'il suffit d'introduire uniquement les éléments diexcités pour décrire au mieux la situation. En effet, toujours d'après la matrice d'IC (1.37), l'ensemble des coefficients c_{ab}^{rs} est affecté par les autres excitations telles que les mono-excitations ou les tri-excitations. Il est d'ailleurs assez simple de montrer cette propriété en multipliant l'équation 1.42 par $|\Phi_d\rangle$ et en utilisant les mêmes propriétés que précédemment.

Finalement, il apparaît nécessaire de ne rien négliger dans la fonction d'IC pour décrire au mieux notre système physique et ses propriétés électroniques [37]. Il est de ce fait entendu que cette méthode est tout à fait inutilisable dans la plupart des calculs. Pour rendre réalisables des calculs incluant la corrélation, il a fallu développer différentes méthodes numériques pour travailler dans des espaces plus petits mais qui conservent l'essentiel de la physique.

1.1.7 La méthode multi-configurationnelle SCF (MCSCF) et CASSCF.

Les méthodes d'IC, sont très efficaces à condition d'avoir une fonction d'ordre zéro la plus précise possible. Si le calcul SCF assure une qualité acceptable de la fonction d'ordre zéro associée à l'état fondamental, il n'en va pas de même pour les états excités. En effet, les orbitales moléculaires virtuelles de l'état fondamental, occupées dans l'état excité, n'ont bénéficié d'aucune optimisation lors du processus itératif. La méthode MCSCF va nous permettre d'extraire d'un premier calcul des orbitales mieux adaptées à la description des états excités.

La stratégie du calcul MCSCF

Nous avons vu aussi que les méthodes d'IC avaient pour but de déterminer le jeu de coefficients c_K du développement de la fonction d'onde, dans la base des déterminants, qui minimise l'énergie du système pour un ensemble d'orbitales fixé ϕ_{K_i} . La stratégie [38] du calcul MCSCF consiste à optimiser simultanément les coefficients c_K et les coefficients L.C.A.O. ("*Linear Combination of Atomic Orbitals*") des orbitales moléculaires entrant dans la construction des déterminants. En d'autres termes, optimiser les orbitales moléculaires (OM) revient à chercher la meilleure combinaison linéaire possible pour décrire l'orbitale ϕ_K sur la base des orbitales atomiques.

Soit la fonction initiale $|\Psi_0\rangle$ définie de la façon suivante,

$$|\Psi_0\rangle = \sum_K c_K |\Phi_K(\phi_{K1}, \phi_{K2}, \dots, \phi_{Kn})\rangle \quad (1.44)$$

Celle-ci devient $|\Psi_f\rangle$ après application sur la fonction d'onde initiale d'une transformation unitaire, où les matrices k et S représentent respectivement les opérateurs de rotation dans l'espace des orbitales et dans l'espace des déterminants c_K :

$$|\Psi_f\rangle = \exp(k)\exp(S)|\Psi_0\rangle \quad (1.45)$$

$$\exp(k) = \exp\left[\sum_{r>s} k_{rs}(a_r^+ a_s - a_s^+ a_r)\right] \quad (1.46)$$

$$\exp(S) = \exp\left[\sum_{j \neq \Psi_0} S_j(|j\rangle)\langle\Psi_0| - |\Psi_0\rangle\langle j|\right] \quad (1.47)$$

Dans l'expression 1.46, l'excitation ou la di-excitation électronique vers une spin-orbitale r se fait grâce aux opérateurs création a_r^+ et annihilation a_r , définis dans le formalisme de la seconde quantification. Quant à l'ensemble $|j\rangle$ utilisé dans l'opérateur $\exp(S)$ (eq1.47), il symbolise l'espace orthogonal à $|\Psi_0\rangle$. L'énergie MCSCF s'écrit alors :

$$E(k, S) = \langle\Psi_0|\exp(-S)\exp(-k)H\exp(k)\exp(S)|\Psi_0\rangle \quad (1.48)$$

Compte-tenu des expressions des opérateurs définis ci-dessus 1.46, 1.47, un couplage intrinsèque existe entre les matrices k et S , c'est-à-dire entre les coefficients c_k et les coefficients L.C.A.O. Comment est-il possible de gérer ce couplage ? Deux possibilités s'offrent à nous : 1)- La prise en compte de ce couplage implique l'utilisation d'un espace de configurations restreint, choisi selon des critères physiques [39, 40]. 2)- Le couplage est négligé. L'expansion d'IC peut alors s'étendre jusqu'à 10000 configurations. C'est le choix retenu dans le cadre de la méthode CASSCF explicitée dans le paragraphe suivant. Le choix de la méthode couplée ou celle non-couplée modifie la vitesse de convergence. En résumé le calcul MCSCF modifie à la fois les c_k et les ϕ_k .

Principe d'un calcul MCSCF : On doit choisir les configurations définies par le nombre d'électrons actifs et d'orbitales actives, à inclure dans la fonction d'onde MCSCF. A partir de préférence d'une fonction d'onde initiale adéquate (ex : OM d'un calcul préliminaire SCF) en résolvant l'équation séculaire correspondante. Ces deux premières étapes sont les étapes clé du calcul, le reste du calcul est géré par le programme qui va nous conduire à la minimisation de l'énergie MCSCF et à l'obtention de la fonction d'onde développée sur les OM optimisées. Divers problèmes peuvent émerger lors de ce type de calcul, mais le plus important est lié au choix de l'espace des configurations qui va intervenir pour corrélérer ou repolariser les OM. Etant donné que le nombre de configurations intervenant dans ce type de calcul doit rester limité, il est inenvisageable, sinon au prix d'un temps de calcul prohibitif, d'utiliser cette méthode lorsque le choix est incertain ou nécessite l'inclusion d'un grand nombre de configurations. Comment s'affranchir de cette difficulté ? Le Complete Active Space SCF (CASSCF) est une solution à ce problème.

La méthode CASSCF : Aujourd'hui le consensus est de considérer que la meilleure fonction MCSCF est celle qui inclut toutes les configurations possibles construites sur un ensemble limité d'orbitales dites "actives". Cette méthode appelée CASSCF a été introduite simultanément par Roos et Siegbahn [41, 42] et Ruedenberg [43] à la fin des années 70. Ces deux équipes ont constaté qu'il était très difficile de trouver l'ensemble des configurations qui sont susceptibles d'intervenir dans la description d'un mécanisme réactionnel. Bien souvent si on s'intéresse à des états dissociatifs, il se peut que l'on obtienne avec une forte

probabilité des résultats physiquement irréalistes. De plus, il est possible qu'il y ait, au cours d'un processus chimique, une migration des électrons d'une orbitale initialement doublement occupée vers une orbitale virtuelle, qui devient alors occupée. Une solution est d'intégrer toutes les configurations construites sur un groupe d'OM en nombre limité dans l'espace de départ. Le calcul favorisera celles de plus gros poids pour un état donné. La nécessité de définir parfaitement cet espace actif apparaît clairement dès la première étape du calcul.

La dimension de l'espace configurationnel est fixée par le nombre de possibilités de mettre n électrons dans m orbitales. Cette dimension croît très vite avec le nombre d'orbitales actives. La fonction d'onde CASSCF possède de nombreux avantages : 1. elle est "size-consistent". Une fonction est dite "size-consistent" si l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules et si, lorsque les M fragments du système sont à l'infini, la fonction d'onde se réduit bien à un produit de fonctions locales de chacun des fragments. 2. elle est invariante par transformation unitaire dans l'espace actif.

Les méthodes présentées jusqu'à présent reposent sur le principe variationnel ; une autre classe de méthodes utilisées pour déterminer les coefficients apparaissant dans la fonction d'onde comprend les méthodes dites perturbatives.

1.1.8 Théorie des perturbations au deuxième ordre - Méthode CASPT2

La méthode variationnelle SDCI devient très coûteuse en ressources quand la taille du développement de ψ augmente. Pour réduire ce coût, on a recours à des méthodes de perturbation pour traiter la corrélation de Coulomb (partie hors MC-SCF). Les méthodes perturbatives introduisent une séparation de l'hamiltonien en un hamiltonien d'ordre 0, $\hat{H}^0$, et une perturbation, $\hat{V}$, multipliée par λ , un scalaire, tel que- $\langle \psi | \lambda \hat{V} | \psi \rangle \ll 1$:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad (1.49)$$

On recherche les valeurs propres et fonctions propres sous forme d'un développement en puissance de λ :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (1.50)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1.51)$$

où $\Psi^{(0)}$ est la fonction propre d'ordre zéro de $H^{(0)}$ et $E^{(0)}$ la valeur propre associée. En insérant ces expressions dans l'équation de Schrödinger et en regroupant les termes de même puissance de λ , on aboutit à :

$$\begin{aligned} (E^{(0)} - \hat{H}_{(0)})\Psi^{(0)} &= 0 \\ (E^{(0)} - \hat{H}_{(0)})\Psi^{(1)} &= (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(0)} \\ (E^{(0)} - \hat{H}_{(0)})\Psi^{(2)} &= (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(1)} - E^{(2)}\Psi^{(2)} \end{aligned}$$

On impose par ailleurs que les fonctions d'ordre $\kappa \neq 0$ soient orthogonales aux fonctions d'ordre 0 (condition de normalisation intermédiaire). Ceci entraîne :

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

équations donnant les corrections à l'énergie à l'ordre un et à l'ordre deux et qui permettent de déterminer l'expression de l'énergie perturbée à l'ordre 2 (on a ici posé $\lambda = 1$) :

$$E_{PT2} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$$

Il existe plusieurs méthodes de perturbation au second ordre, elles se distinguent par la fonction d'onde d'ordre zéro. La méthode MP2 (Möller Plesset au 2ème ordre) [44] utilise une fonction d'onde de référence mono-déterminantale issue d'un calcul HF, la méthode CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory 2nd order) [45] utilise une fonction

d'onde CASSCF multi-déterminantale. Dans ces deux cas, on aura respectivement :

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= E_{HF} + E^{(2)} \\ E_{CASPT2} &= E_{CASSCF} + E^{(2)} \end{aligned}$$

Second order multiconfigurational Perturbation Theory

Dans le cas d'une fonction d'onde d'ordre zéro multi-déterminantale, se pose le problème du choix de l'hamiltonien d'ordre 0. La procédure la plus utilisée est de rester le plus proche possible de la théorie MP2, qui utilise l'opérateur de Fock comme hamiltonien d'ordre zéro. Dans le cas d'une méthode perturbative à l'ordre 2, l'espace des configurations dans lequel Ψ s'exprime peut être divisé en quatre sous-espaces : l'espace de référence (CAS) traité variationnellement qui comprend la fonction $\Psi^{(0)}(V_0)$, l'espace complémentaire au sein du CAS qui comprend les états du CAS autres que $\Psi^{(0)}(V_C)$, l'espace obtenu par des excitations d'ordre 1 et 2 sur la fonction d'ordre zéro (et qui ne sont pas déjà comprises dans un des espaces précédents) (V_{SD}) traité de façon perturbative, l'espace obtenu par des excitations d'ordre 3 à N (N étant le nombre total d'électrons corrélés) ($V_{TQ...N}$ espace complémentaire à V_{SD}). Comme l'hamiltonien est un opérateur à deux électrons, seules les fonctions comprises dans V_{SD} interagissent directement avec la fonction d'ordre 0. Celle-ci s'écrit :

$$\Psi^{(0)} = \sum_I c_I^{(0)} \Phi_I$$

Le développement de la fonction d'onde s'arrêtant à l'ordre 1, seules les fonctions appartenant à V_{SD} contribuent à $\Psi^{(1)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_J c_J^{(1)} |\Phi_J\rangle$$

où les $c_J^{(1)s}$ sont calculés en résolvant le système d'équations suivantes :

$$-\langle \Psi_K | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_J c_J^{(1)} \langle \Psi_K | \hat{H}^{(0)} - E_{(0)} | \Psi_J \rangle$$

avec $|\Psi_J\rangle$ et $|\Psi_K\rangle \in V_{SD}$

Le but de la méthode CASPT2 est de corriger une fonction d'onde CASSCF au 1er ordre et son énergie au 2^{ème} ordre en évaluant la corrélation dynamique ; mais il n'existe pas de façon unique de diviser l'hamiltonien dans le cas d'une fonction d'onde multiréférentielle. En effet, il n'est pas possible de trouver un hamiltonien d'ordre 0 tel que toutes les *CSF* du CAS soient fonctions propres de $\hat{H}^{(0)}$. Seule $\Psi^{(0)}$ fonction d'onde de l'état de référence CASSCF est fonction propre de l'hamiltonien d'ordre zéro.

La méthode MultiState CASPT2 (MS-CASPT2)

La méthode MS-CASPT2 [46] permet de traiter plusieurs états en même temps, procédure qui s'avère très utile lorsque des états ont des énergies proches. En effet, les états issus d'un calcul de perturbation à l'ordre 1 (pour la fonction d'onde) ne sont pas orthogonaux. La matrice de l'hamiltonien sur la base $|\Psi^{PT2}\rangle$ qui s'exprime sur $|\Psi^{(0)}\rangle, |\Psi_J\rangle$ n'est pas diagonale ; la perturbation a introduit des termes de couplage entre les états. Un calcul MS-CASPT2, en diagonalisant cette matrice, permet de tenir compte de ces interactions d'ordre supérieur entre états. L'espace de référence n'est alors plus composé d'un seul état CASSCF mais de tous les états calculés lors du calcul SA-CASSCF précédent le calcul MS-CASPT2.

1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [53] selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris cette théorie et démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système E et sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ [54]. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle

de la densité :

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (1.52)$$

Dans un second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que $\left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)_{\rho=\rho_0} = 0$. Ce théorème a été par la suite généralisé à l'état de plus basse énergie d'une symétrie donnée, à condition qu'il soit non dégénéré.

Pour un système constitué de N noyaux et n électrons, l'énergie peut donc s'écrire :

$$E = T[\rho] + \int_{exp} v_{N_e}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.53)$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système ; $v_{N_e}(\vec{r})$ est l'énergie d'interaction d'un électron avec les N noyaux et $J[\rho]$ est l'intégrale biélectronique décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons, qui s'exprime simplement en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$.

$E_{xc}[\rho]$ est une intégrale non classique, appelée «énergie d'échange et de corrélation», et qui ne possède pas d'expression analytique connue. Elle permet d'assurer l'exclusion de deux électrons de même spin (partie d'échange) et de spin opposé (partie de corrélation). L'expression de cette intégrale doit donc être approchée par des modèles physiques, qui seront détaillés ultérieurement.

1.2.2 Méthodologie de Kohn et Sham

La méthodologie de Kohn et Sham [55] permet de se ramener à un système d'équations monoélectroniques, que l'on peut ensuite résoudre grâce aux mêmes algorithmes que la méthode Hartree-Fock. Elle consiste à imaginer un système d'électrons sans interactions, qui aurait la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Dans le cas d'un système à couches fermées, la fonction d'onde du système peut alors être construite comme le déterminant de Slater de n orbitales monoélectroniques ϕ_i . La densité électronique du système s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i 2\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$$

L'énergie cinétique du système fictif est : $T_S[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i \rangle$, et l'énergie du système réel peut être exprimée de la façon suivante (équation 1.54), où :

$$\tilde{E}_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T[\rho] - T_S[\rho]$$

Le plus souvent, la différence $T[\rho] - T_S[\rho]$ est négligeable et $\tilde{E}_{XC}[\rho]$ peut être assimilée à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$.

$$E = T_S[\rho] + \int_{exp} v_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] + \tilde{E}_{XC}[\rho] \quad (1.54)$$

En utilisant le principe variationnel, on montre alors que l'équation 1.54 peut être transformée en un système d'équations couplées dont les inconnues sont les orbitales monoélectroniques φ_i :

$$f^{KS}[\rho]\varphi(\vec{r}) = \varepsilon\varphi(\vec{r}) \quad (1.55)$$

L'opérateur de Kohn-Sham f^{KS} s'exprimant en fonction de la densité électronique ρ , qui est elle-même calculée à partir des orbitales φ_i , ces équations doivent être résolues de manière itérative, comme l'équation de Hartree-Fock. On procède donc de la même façon en introduisant des bases d'orbitales atomiques. La résolution fournit un jeu d'orbitales monoélectroniques dites « orbitales Kohn-Sham », à partir desquelles on calcule la densité électronique du système $\rho(\vec{r})$, puis l'énergie du système réel grâce à l'équation 1.55. Dans le cas d'un système présentant des couches ouvertes, le formalisme UDFT permet d'appliquer la méthode Kohn-Sham en définissant les densités de spin $\rho^\alpha(\vec{r})$ et $\rho^\beta(\vec{r})$. Il est indispensable de se rappeler que les orbitales monoélectroniques Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires mathématiques décrivant un système fictif. Toutefois, elles possèdent souvent de nombreuses similitudes avec les orbitales obtenues par des méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock et sont à ce titre parfois utilisées pour des interprétations quali-

tatives.

1.2.3 Différentes fonctionnelles

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$, qui peut être considérée comme la somme d'une énergie d'échange $E_X[\rho]$ et d'une énergie de corrélation $E_C[\rho]$.

L'approximation locale (LDA)

L'approximation locale dite LDA (*Local Density Approximation*) stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.56)$$

où $\epsilon_{XC}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ϵ_X et énergie de corrélation ϵ_C) telle que :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [56] comme approximation de ϵ_X :

$$K_D[\rho(r)] = C_X \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \text{ et } C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [?]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation "VWN".

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-

corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système est non seulement non uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (par exemple 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). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

où ϵ_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques 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) [57] et de Perdew et Wang (PW91) [58]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [59], de Lee, Yang et Parr (LYP) [60] et de Perdew et Wang (PW91) [58]. 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.

Les Fonctionnelles hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites "hybrides", basées sur le formalisme de la connection adiabatique [84]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelle " half and half " [85]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [86]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr. Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [87], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

1.2.4 la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une approche qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de Hohenberg et Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross [118] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps $v[\rho(r,t)]$; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendantes de la densité.

Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires [119]. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps

devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $v_s(r, t)$ dont la densité électronique $\rho_s(r, t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(r, t)$.

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^N |\Phi(r, t)|^2 \quad (1.57)$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$E[\rho(r), t] = T_s[\rho(r)] + \int v_{eff}[\rho(r, t)] \rho(r, t) dr \quad (1.58)$$

$$v_{eff}[\rho(r, t)] = V_{ne}(r, t) + \int \frac{\rho(r', t)}{r - r'} dr' + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \quad (1.59)$$

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

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

Le calcul des états excités avec la TD-DFT est plus rapide que les méthodes *ab initio*. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développés dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'onde sont déterminées à posteriori pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées [22, 23]. Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.

1.3 Les effets relativistes

Les méthodes de chimie quantique les plus courantes reposent sur trois approximations [47] : - l'approximation de Born-Oppenheimer abordée dans l'introduction de cette partie qui suppose que les électrons s'adaptent instantanément aux mouvements des noyaux, - l'approximation concernant la taille du noyau : celui est modélisé par un point, cette approximation n'a pas d'influence tant qu'on s'intéresse aux électrons de valence, - l'approximation portant sur la vitesse des électrons : celle-ci est supposée suffisamment faible pour permettre une description non relativiste des électrons. Cette hypothèse n'est valide que pour les électrons qui ont une faible énergie cinétique. Pour les atomes lourds, la variation relativiste de la masse d'un électron en fonction de sa vitesse n'est plus négligeable. Ceci est dû au fait que les effets relativistes sur les propriétés physiques telles que l'énergie sont proportionnels à Z^4 où Z est la charge nucléaire de l'atome concerné.

Le premier postulat de la relativité restreinte est que la vitesse de la lumière est une constante universelle (et non pas l'unité de temps comme en mécanique classique). Le deuxième postulat est que tous les référentiels sont équivalents. On peut donc choisir de rester dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Il n'est question ici que de relativité restreinte (par opposition à la relativité générale) car les déformations spatiales dues à la gravité ne sont pas prises en compte, celle-ci n'ayant pas d'influence à l'échelle moléculaire.

1.3.1 Hamiltoniens relativistes

Équation classique

L'expression relativiste classique de l'énergie d'une particule libre est :

$$E^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \vec{P}^2 \quad (1.60)$$

$\vec{P}$ est la quantité de mouvement ordinaire (appelée aussi quantité de mouvement mécanique) : $\vec{P} = m_e \vec{v}$

En présence de champs magnétique et électrique, l'énergie relativiste classique d'une particule de charge q est :

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \vec{P}^2} + q\phi \quad (1.61)$$

avec

$$\vec{P} = \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}$$

P est la quantité de mouvement généralisée.

$\vec{A}$ le potentiel vecteur décrivant le champ magnétique, $\vec{B}$.

ϕ le potentiel scalaire décrivant le champ électrique, $\vec{E}$.

Le passage d'une équation classique à une équation quantique se fait en appliquant le principe de correspondance i.e. en substituant l'énergie et la quantité de mouvement généralisée par leurs opérateurs associés :

$$E = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \right); \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

L'équation 1.61 devient :

$$i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = \left\{ c \sqrt{m_e^2 c^2 + \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2} + q\phi \right\} \psi \quad (1.62)$$

Cette équation est insatisfaisante pour deux raisons :

1. elle fait apparaître la dérivée première par rapport au temps et la dérivée seconde par rapport aux coordonnées d'espace, il n'est donc pas évident qu'elle soit invariante sous la transformation de Lorentz.
2. la présence de la racine carrée rend cette équation inutilisable dans la pratique.

Équation de Klein-Gordon

Pour remédier aux problèmes rencontrés à l'issue de la quantification directe de l'expression relativiste classique de l'énergie, la première tentative est de revenir à l'équation

1.61 et de la réécrire comme :

$$(E - q\phi)^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \vec{P}^2$$

avant de la quantifier :

$$\left(i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) - q\phi \right)^2 \psi = m_e^2 c^4 + c^2 \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi \quad (1.63)$$

En l'absence de champ électromagnétique et en posant :

$$cp_0 = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) = E$$

L'équation 1.63 se réécrit :

$$p_0^2 \psi = m_e^2 c^2 + \vec{P}^2 \psi \quad (1.64)$$

Bien que les équations 1.63 et 1.64 ne présentent pas les inconvénients mentionnés pour l'équation 1.62, l'équation de Klein-Gordon ne peut pas être une équation d'onde pour un électron puisque le spin n'y apparaît pas.

Équation de Dirac

S'inspirant de l'équation 1.64, Dirac a proposé l'équation :

$$[p_0 - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta m_e c] \psi = 0 \quad (1.65)$$

où

$\alpha_{x,y,z}$ sont les trois composantes de la matrice $\vec{\alpha}$ qui s'expriment en fonction des matrices de Pauli σ_i – $i = x, y, z$:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

β vérifie $\beta^2 = I$, où I est la matrice identité (matrice 2×2).

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}$$

En notation vectorielle, l'équation 1.65 s'écrit :

$$[p_0 - \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta m_e c] \psi = 0 \quad (1.66)$$

L'équation 1.66) est l'équation de Dirac dans le cas d'une particule libre. L'introduction d'un potentiel électromagnétique implique d'appliquer les remplacements suivants :

$$p_0 \rightarrow p_0 - \frac{q}{c} \phi; \vec{p} \rightarrow \vec{P} = \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \quad (1.67)$$

On obtient pour une particule dans un champ électromagnétique :

$$\left[\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{q}{c} \phi - \vec{\alpha} \cdot \vec{p} - \beta m_e c \right] \psi = 0$$

En multipliant cette équation par c et en remplaçant p_0 par E/c , l'équation de Dirac indépendante du temps s'écrit :

$$\left[E - q\phi - c\vec{\alpha} \cdot \vec{P} - \beta m_e c^2 \right] \psi = 0$$

dont les solutions sont des vecteurs à quatre composantes en raison du rang des matrices α_1 et β (matrice 4×4) :

$$\psi_p = 1, 2, 3, 4 = \begin{pmatrix} \psi^a \\ \psi^b \\ \psi^c \\ \psi^d \end{pmatrix} \text{ associées à } E_p = 1, 2, 3, 4$$

Dans le cas d'une particule libre, la résolution de l'équation de Dirac, composée en fait

de quatre équations à quatre variables, aboutit à quatre solutions dégénérées deux à deux, E_+ et E_- séparées énergétiquement de $2mc^2$ mettant ainsi en évidence une caractéristique générale de l'équation de Dirac qui fait apparaître deux continua de solutions : un comprenant les solutions d'énergies positives et l'autre comprenant les solutions d'énergies négatives. Ceci est vrai quelle que soit la charge de la particule pour laquelle l'équation de Dirac est résolue. Si la particule étudiée est un électron, les états d'énergie négative sont nécessairement remplis, sinon tout électron avec une énergie positive tomberait dans un état d'énergie négative. Par abus de langage il est souvent dit que le continuum d'états d'énergie négative est associé aux positrons, il met en fait en évidence la présence dans tout système d'une infinité de positrons annulant la charge due au continuum d'états électroniques d'énergie négative. Ainsi l'état de référence n'est pas le vide mais est au contraire constitué d'une infinité de particules (électrons et positrons) remplissant leurs états respectifs d'énergie négative. Pour une description complète des phénomènes physiques mis en jeu il est nécessaire de se tourner vers l'électrodynamique quantique, la branche de la physique qui permet notamment de décrire les interactions entre les particules et leurs anti-particules.

Ici nous ne nous intéressons qu'aux électrons et si l'on pose $q = -1$, les normes des spineurs ψ^a et ψ^b des deux fonctions associées à la valeur propre E_+ sont plus grandes que celles des composantes ψ^c et ψ^d . La situation est renversée pour le cas de la valeur propre E_- . Comme en chimie quantique, seuls les états d'énergie positive sont étudiés, il est d'usage d'associer les composantes supérieures aux états d'énergie positive (ψ^L , L for *Large component*) et les composantes inférieures aux états d'énergie négative (ψ^S , S for *Small component*). La fonction s'écrit alors :

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} \psi^{Large} \\ \psi^{Large} \\ \psi^{Small} \\ \psi^{Small} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_\alpha^L \\ \psi_\beta^L \\ \psi_\alpha^S \\ \psi_\beta^S \end{pmatrix} \text{ associées à } E_+$$

La dégénérescence double des solutions de l'équation de *Dirac* dans le cas d'une particule libre est due au fait que les électrons étant des fermions, ils possèdent un spin. Sans la

présence d'un champ magnétique, les électrons de spin $\frac{1}{2}$ sont indiscernables de ceux ayant un spin $-\frac{1}{2}$ et ont donc la même énergie. Par convention les premières et les troisièmes composantes correspondent au spin $\frac{1}{2}$ et les deuxièmes et quatrièmes au spin $-\frac{1}{2}$, d'où le nom de quadri-spineur donné à la fonction d'onde.

En électrodynamique quantique l'interaction électron-électron s'exprime sous forme d'un développement en série dont le premier terme est le terme de *Coulomb*, celui-ci n'est donc qu'une approximation. La première correction relativiste est le terme de *Breit* (qui est lui-même divisé en deux contributions : le terme de *Gaunt* et le terme de jauge). La contribution de la correction de *Breit* à l'énergie totale étant relativement petite, elle est négligée dans la plupart des méthodes de chimie quantique relativiste à deux composantes (où les petites composantes ne sont pas considérées) mais souvent prise en compte dans les méthodes à quatre composantes.

L'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* pour un système à N électrons s'écrit :

$$\hat{H}^{DCB} = N\beta m_e c^2 + \sum_i c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i - \sum_{i\mu} \frac{Z_\mu \alpha \hbar c}{r_{i\mu}} + \sum_{ij} \alpha \hbar c \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j + \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \right)$$

Écrit sous forme matricielle, le spineur d'une particule doit vérifier :

$$\begin{pmatrix} V - E & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & V - E - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = 0$$

V décrit le potentiel électrostatique créé par les électrons et par les noyaux. Sous forme d'un système d'équations, le problème à résoudre est :

$$\begin{cases} c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi^S + V \Psi^L & = E \Psi^L \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi^L + (V - 2m_e c^2) \Psi^S & = E \Psi^S \end{cases} \quad (1.68)$$

Par la suite, nous nous placerons toujours dans l'approximation 'no-pair' : seules les excitations au sein des spineurs électroniques d'énergies positives sont autorisées. En effet,

l'énergie requise pour la création de paires (états d'énergie négative - états d'énergie positive) est largement plus grande que les énergies impliquées dans des réactions chimiques. D'autre part, la formation de paires virtuelles entre ces états utilisées en électrodynamique quantique pour décrire les interactions avec le champ électromagnétique n'a qu'un effet minime sur les énergies des électrons de valence [48].

1.3.2 Approximations de l'équation de Dirac

Il semble donc intéressant de n'utiliser que les grandes composantes et d'éliminer les petites dans la fonction d'onde. La plupart des approximations de l'équation de *Dirac* ont pour but d'aboutir à une forme d'équation à deux composantes. La procédure utilisée repose soit sur l'élimination des petites composantes soit sur le recours à une transformation unitaire permettant de découpler les grandes et petites composantes (transformation de *Foldy-Wouthuysen*). Bien que formellement la fonction d'onde soit constituée de quatre composantes le découplage permet de ne considérer que celles relatives aux états d'énergie positive, et donc de travailler avec un bi-spineur. Il est même possible de séparer rigoureusement les termes dépendant du spin de ceux qui ne le sont pas dans l'équation de *Dirac* ce qui permet de travailler avec un hamiltonien scalaire indépendant du spin.

Élimination des petites composantes

De la seconde équation de 1.68, on peut exprimer les petites composantes Ψ^S en fonction des grandes Ψ^L .

$$2m_e c^2 \Psi^S = \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}\right)^{-1} c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \Psi^L$$

en insérant cette expression dans la première, on a

$$(V - E) \Psi^L = \frac{1}{2m_e} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \hat{K}(E) \vec{\sigma} \cdot \vec{p}] \Psi^L = 0$$

avec $\hat{K}(E) = \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2}\right)^{-1}$

Cette substitution permet d'obtenir une équation impliquant uniquement les grandes composantes.

L'hamiltonien de Pauli Une approche consiste à traiter le terme $\frac{E-V}{2m_e c^2}$ comme une variable et à effectuer un développement limité de l'hamiltonien de *Dirac* en fonction de $\hat{K}(E)$. Le résultat à l'ordre 2 est l'hamiltonien de *Pauli* :

$$\hat{H}^{Pauli} = \frac{P^2}{2m_e} + V - \underbrace{\frac{P^4}{8m_e^3 c^2}}_{\hat{H}^{MV}} + \underbrace{\frac{\Delta V}{8m_e^3 c^2}}_{\hat{H}^{Darwin}} + \underbrace{\frac{\vec{\sigma}(\vec{\nabla}V) \wedge \vec{P}}{4m_e^2 c^2}}_{\hat{H}^{SO}} \quad (1.69)$$

Cet hamiltonien, peu utilisé dans la pratique, l'est en théorie car il a l'avantage de donner un aperçu des différentes contributions relativistes (les trois derniers termes). $\hat{H}^{MV}$ appelé terme de masse-vitesse est lié à la variation relativiste de la masse. $\hat{H}^{Darwin}$ diminue l'énergie potentielle : en raison de leur vitesse élevée les électrons proches du noyau oscillent rapidement, écrantant ainsi la charge du noyau aux autres électrons ; l'énergie potentielle d'attraction va donc diminuer. Seuls les électrons *s* qui ont une densité non nulle près du noyau sont concernés par ce terme. Le dernier terme, $\hat{H}^{SO}$, résulte de l'interaction du spin de l'électron avec son moment orbitalaire et sépare les niveaux dont le moment orbitalaire est supérieur ou égal à 1. Les termes spin-orbite et de masse-vitesse n'ayant pas de limite inférieure, cet hamiltonien n'est pas stable variationnellement et ne peut être utilisé que dans un traitement perturbatif. De plus le terme de masse-vitesse est singulier si le noyau est modélisé par un point. Cependant le relatif succès de l'hamiltonien de *Pauli* pour les systèmes à un électron a conduit au développement d'un hamiltonien nommé 'hamiltonien de *Breit-Pauli*' qui prend en compte les termes à 2 électrons. On peut noter que le nom de cet hamiltonien est dû au fait qu'il est issu de l'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* et est basé sur un développement en série du même type que celui pensé par Pauli.

L'hamiltonien zora Pour éviter les problèmes de singularité rencontrés avec l'hamiltonien de *Pauli*, une technique utilisant une expression différente pour $K(E)$ a été dévelop-

pée :

$$\hat{K}(E) = \frac{2m_e c^2}{2m_e c^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V} \right)^{-1}$$

Effectuer un développement du terme entre parenthèses est à la base des méthodes dites 'régulières' telles que *zora* (*Zero Order Regular Approximation*) [49] et *FORA* (*First Order Regular Approximation*) issue d'un développement tronqué respectivement à l'ordre zéro et au premier ordre. Une caractéristique intéressante de ce développement est qu'il permet dès l'ordre zéro d'obtenir des corrections relativistes dans les régions proches du noyau en accord avec l'équation de *Dirac*.

Découplage par transformation unitaire

Une alternative aux méthodes basées sur l'élimination des petites composantes est d'effectuer une diagonalisation par bloc à l'aide de transformations unitaires afin de découpler deux à deux les composantes :

$$\hat{H} = U^\dagger \hat{D} U = \begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix}$$

où D est l'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* à quatre composantes et $U^\dagger U = 1$.

Une série de transformations unitaires est effectuée afin de supprimer le couplage entre grandes et petites composantes de l'équation de *Dirac*.

Hamiltonien de Foldy Wouthuysen Historiquement cette procédure a été imaginée par *Foldy* et *Wouthuysen* [50]. La transformation ainsi développée pose les mêmes problèmes que ceux mentionnés pour l'hamiltonien de *Pauli* : présentant des singularités, elle n'est utilisable que pour un traitement perturbatif. En effet, les opérateurs sont ici aussi exprimés par un développement en série de c^{-2} .

Une autre approche basée sur la transformation de *Douglas-Kroll-Hess* a été proposée par *Douglas* et *Kroll* [51] et mise au point par *Hess* [52].

Hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess Dans la transformation de *Douglas-Kroll-Hess*, la première transformation unitaire est celle de *Foldy-Wouthuysen* dans le cas d'une particule libre :

$$\hat{U}^{(0)} = \hat{A}_i (1 + \beta \vec{\alpha} \vec{P}_i)$$

avec $\hat{A}_i = \sqrt{\frac{\hat{E}_i + m_e c^2}{2\hat{E}_i}}$; $\hat{P}_i = \frac{c\vec{P}_i}{\hat{E}_i + m_e c^2}$ et $\hat{E}_i = \sqrt{m_e^2 c^4 + P_i^2 c^2}$ opérateur d'énergie cinétique pour les états d'énergie positive.

La matrice de l'hamiltonien, $\hat{H}^{DKH1}$, obtenue à l'issue de cette première transformation n'est pas diagonale mais les éléments de couplage ont diminué. Le potentiel, $\hat{V}$, subi par la particule est ajouté à $\hat{H}^{DKH1}$ avant de définir des transformations supplémentaires pour réduire pas à pas le couplage entre les grandes et petites composantes. Douglas et Kroll ont suggéré de paramétrer ces matrices.

$$\hat{U}^n = \sqrt{1 + \hat{W}_n^2} + \hat{W}_n$$

Il a été démontré qu'une seule itération supplémentaire est nécessaire pour découpler les grandes et petites composantes avec une précision suffisante. Au premier ordre :

$$\hat{W}_1(i) = \hat{W}_1 \varphi(\vec{P}_i) = \int d^3 p_j \hat{W}(\vec{p}_i, \vec{p}_j) \varphi(\vec{P}_j)$$

de noyau (*kernel*) :

$$\hat{W}(\vec{p}_i, \vec{p}_j) = \int d^3 p_j \hat{A}_i (\vec{\alpha} \cdot \vec{P}_i - \vec{\alpha} \cdot \vec{P}_j) \hat{A}_j \frac{\hat{V}(\vec{p}_i, \vec{p}_j)}{\hat{E}_i + \hat{E}_j} \varphi(\vec{P}_j)$$

où $V(\vec{p}_i, \vec{p}_j)$ est la transformée de *Fourier* de l'énergie potentielle et $\varphi(\vec{P}_j)$ la fonction d'onde (bi-spineur) associée à l'électron ayant un moment $\vec{P}_i$.

Pour deux particules le résultat final donne

$$\hat{H}^{Dcoupl} = \beta \hat{E}_i + \hat{A}_i \left(\hat{V} + \vec{\alpha} \cdot \vec{P}_i \hat{V} \vec{\alpha} \cdot \vec{P}_i \right) \hat{A}_i - \beta \left(\hat{W}_1 \hat{E}_i \hat{W}_1 + \frac{1}{2} [\hat{W}_1^2, \hat{E}_i]_+ \right)$$

La généralisation pour le cas à N électrons amène à l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess

correct au second ordre de l'énergie potentielle, il appartient à la famille des opérateurs no-pair relativistes. En utilisant la relation de *Dirac* : $(\vec{\sigma} \cdot \vec{u})(\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) = \vec{u} \cdot \vec{v} + i\vec{\sigma}(\vec{u} \times \vec{v})$, l'hamiltonien de DKH peut être divisé en des termes indépendants du spin (scalaires) et des termes dépendants du spin (partie spin-orbite) permettant ainsi la formulation d'un hamiltonien relativiste scalaire à une composante ('*spin-averaged 1-component many electron no-pair hamiltonian*') :

$$\hat{H}^{SF} = \sum_i \hat{E}_i + \sum_i \hat{V}_{eff}^{SF}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

avec $\hat{V}_{eff}(i) = -\hat{A}_i \left[\hat{V}(i) + \vec{P}_i V(i) \vec{P}_i \right] \hat{A}_i - \hat{W}_1(i) \hat{E}_i \hat{W}_1(i) - \frac{1}{2} [\hat{W}_1^2(i), \hat{E}_i]$ et $V(i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$

Remarque : ici, seuls les termes à un électron ont été modifiés. En effet, la transformation des termes à 2 électrons est en général négligée et ces termes sont donc dans la plupart des programmes inchangés par rapport au cas non relativiste.

Les fonctions propres de cet hamiltonien qui constitue un 'spin-free no-pair operator' peuvent être obtenues avec les méthodes usuelles de la chimie quantique, notamment celles présentées dans le chapitre 2. Dans le cas de la méthode DFT, la forme du potentiel externe est modifiée de façon à rendre compte des effets relativistes scalaires sur le terme d'interaction électron-noyau. Le couplage spin-orbite (SO) peut être traité variationnellement dans une seconde étape avec l'hamiltonien spin-orbite :

$$\begin{aligned} \hat{H}^{SO} = \alpha \hbar c \left\{ \sum_i \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{\hat{A}_i}{\hat{E}_i + m_e c^2} \vec{\sigma}_i \left(\frac{r_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \wedge \vec{P}_i \right) \frac{\hat{A}_i}{\hat{E}_i + m_e c^2} - \sum_{i \neq j} \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_i + m_e c^2} \cdot \left(\vec{\sigma}_i \left(\frac{r_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \wedge \vec{P}_i \right) \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_i + m_e c^2} \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \vec{\sigma}_i \left(\frac{r_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \wedge \vec{P}_j \right) \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_j + m_e c^2} \right) \right\} \quad (1.70) \end{aligned}$$

Cet hamiltonien est appelé communément le '*no-pair spin-orbit hamiltonian*' qui comprend les termes linéaires en $\vec{\sigma}$, ainsi les termes spin-spin ne sont pas pris en compte, seules les interactions spin-orbite sont considérées, celles-ci comprennent les termes '*Spin-Same orbit*' et '*Spin-Other orbit*'. Pour accélérer le calcul de ces termes, une approximation en-

visageable est de remplacer le terme $2\vec{\sigma}_i \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_j + m_e c^2}$ par $2\vec{\sigma}_i \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_i + m_e c^2}$.

1.4 Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite

Il existe deux grandes classes de méthodes permettant de prendre en compte le couplage spin-orbite. La première dite *en une étape*, consiste à intégrer dans la même étape de calcul les effets électroniques et les effets spin-orbite lors d'une IC, pour conserver le couplage intermédiaire. Ce sont les méthodes Spin-Orbite-CI (SO-CI) sur une base non-contractée de déterminants. La seconde méthode dite *en deux étapes*, est de traiter de façon précise la corrélation électronique sur la base d'états de vecteurs $|LS\rangle$ par les méthodes présentées précédemment. Le couplage spin-orbite est intégré lors de la dernière étape et les vecteurs propres sont calculés sur les vecteurs $|LS\rangle$. Ce sont les méthodes SO-CI sur une base de déterminants contractée. La méthode RASSI-SO implémenté dans le programme MOLCAS fait partie de cette deuxième classe.

Méthode 'en une étape' ou SO-CI sur une base non-contractée

De prime abord cette méthode semble très prometteuse car elle intègre au même niveau les perturbations dues à la corrélation électronique et celles dues au couplage spin-orbite. Néanmoins, comme l'opérateur spin-orbite couple des états d'espace et de spin différents, le nombre de configurations à inclure dans l'espace de diagonalisation croît très vite. Ainsi travailler avec une méthode SO-CI sans sélection s'avère rapidement irréalisable pour des systèmes fortement corrélés ou avec un fort couplage spin-orbite, même si les moyens de calculs ont augmenté considérablement. Travailler avec un espace sélectionné est plus délicat. La question qui se pose est de savoir sur quels critères choisir les configurations importantes. La plupart du temps, la sélection est basée sur une méthode itérative à l'instar de CIPSI et a tendance à favoriser les configurations nécessaires à l'amélioration de la description des effets de corrélation électronique. Les contributions spin-orbite sont déterminées en multipliant les fonctions obtenues au terme de la sélection par les fonctions de spin (donc singulets et triplets ont la même énergie). La matrice de l'hamiltonien scalaire

relativiste est recalculée sur cette nouvelle base puis diagonalisée. Le problème de cette méthode (MRD-CI, MRD-SO-CI) est qu'elle ne s'appuie que sur les effets électroniques, or dans bien des cas les interactions spin-orbites et électroniques sont fortes également importants.

Méthode 'en deux étapes' ou SO-CI sur une base contractée

Les méthodes à deux étapes s'appuient sur le formalisme du couplage Russel-Saunders qui introduit le spin-orbite dans la dernière étape. Ainsi, après diagonalisation de la matrice d'IC correspondant à l'hamiltonien relativiste sans spin-orbite, nous obtenons un jeu de N valeurs propres E_k^{el} et de N vecteurs propres $|\Psi_k^{el}\rangle$ des opérateurs H_{el} , L et S développés sur la base des déterminants $|i\rangle$ de l'espace de référence.

$$H_{el} = H_0 + V_{el} \quad (1.71)$$

$$|\Psi_k^{el}\rangle = \sum_i c_k^i |i\rangle \quad (1.72)$$

Après intégration de l'opérateur spin-orbite H_{SO} dans l'hamiltonien total $H = H_{LS} + H_{SO}$, on réécrit la matrice correspondante sur la base des N vecteurs $|\Psi_k^{el}\rangle$ précédemment calculés (I.3.3). Les éléments diagonaux correspondent aux valeurs propres E_k^{el} , les éléments hors-diagonaux sont les éléments de couplage spin-orbite entre les fonctions $|\Psi_k^{el}\rangle$.

$$\begin{array}{l} |\Psi_1^{el}\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_i^{el}\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_N^{el}\rangle \end{array} \left| \begin{array}{cccc} E_1^{el} & \dots & \dots & \dots & H_{N1}^{SO} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & E_i^{el} & \vdots & \\ \vdots & & & & \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \chi_N(N) \end{array} \right| \quad (1.73)$$

Après diagonalisation de cette matrice, nous obtenons des vecteurs spin-orbites $|\Psi_k^{SO}\rangle$ développés sur la base des $|\Psi_k^{el}\rangle$.

$$\begin{aligned}
|\Psi_1^{el}\rangle \quad E_1^{el} &= E\Psi^L \\
\vdots \quad E_1^{el} &= E\Psi^L \\
|\Psi_i^{el}\rangle \quad E_1^{el} &= E\Psi^L \\
\vdots \quad E_1^{el} &= E\Psi^L \\
|\Psi_N^{el}\rangle \quad \vdots &= E\Psi^S
\end{aligned} \tag{1.74}$$

Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir travailler sur la base des états ILS jusqu'à l'ultime étape. La matrice finale à diagonaliser est de taille réduite et on peut faire appel aux techniques habituelles de diagonalisation. Afin de simplifier le calcul de la matrice de H_{tot} , les méthodes à "2 étapes" choisissent de développer les vecteurs Ψ_K^{el} sur un espace réduit, appelé espace modèle, par rapport à l'espace de référence total et corriger l'erreur introduite par cette troncature grâce à l'hamiltonien effectif suivant :

$$H_{eff} = H_{LS} + \sum_m (E_m - E'_m |\Psi'_m\rangle \langle \Psi'_m|) \tag{1.75}$$

1.4.1 L'approximation de champ moyen *MFA* (Mean Field Approximation)

Le but de cette approximation appliquée à l'hamiltonien spin-orbite de Douglas-Kroll-Hess est d'obtenir un opérateur effectif permettant de réduire cet hamiltonien à un opérateur mono-électronique, ceci limitant la perturbation aux déterminants mono-excités par rapport à la fonction d'onde de référence dans la fonction d'onde finale. Même si le couplage spin-orbite est traité séparément des effets de corrélation électronique, les éléments de la matrice *SO* reste coûteux à calculer, il semble donc intéressant de restreindre la taille de celle-ci en ne faisant qu'une IC des déterminants mono-excités. L'opérateur spin-orbite (1.70) contenant des termes mono-électronique et biélectroniques, seuls les déterminants résultants de mono et di-excitations sur des déterminants du CAS interagiront avec ces derniers par l'intermédiaire de l'hamiltonien *SO*. Hess et al. ont montré qu'il est possible de négliger les contributions des déterminants résultants de di-excitations si en contre partie, les éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite entre deux déterminants de Slater qui

diffèrent d'une mono-excitation de la spin-orbitale i vers la spin-orbitale j sont modifiées de façon à définir un opérateur monoélectronique effectif moyen :

$$\hat{H}^{SO} = \langle \varphi_i(1) \hat{h}^{SO}(1) \varphi_j(2) \rangle + \frac{1}{2} \sum_K n_K \left\{ \langle \varphi_i(1) \tilde{H}_{kk}^{SO}(1) \varphi_j(1) \rangle - \langle \varphi_i(1) \tilde{H}_{kj}^{SO}(1) \varphi_k(1) \rangle - \langle \varphi_k(1) \tilde{H}_{ik}^{SO}(1) \varphi_j(1) \rangle \right\} \quad (1.76)$$

n_k est l'occupation de la spin-orbitale k dans le déterminant de référence ; φ_i est une orbitale occupée et φ_j une orbitale virtuelle. L'équation 1.76 décrit les électrons de valence évoluant dans le champ créé par les électrons dans les orbitales $k = i$. Pour cette raison, φ_k doit avoir un sens physique et il est indispensable d'utiliser une base d'ANO (Atomic Natural Orbitals).

L'approximation de champ moyen repose sur l'idée qu'il est raisonnable de supposer que les nombres d'occupation des orbitales k diffèrent peu suivant le déterminant de *Slater* considéré et que par conséquent il est légitime de le fixer une fois pour toutes. La validité de cette simplification est due au fait que l'opérateur spin-orbite est à courte portée or les nombres d'occupation des orbitales varient peu à proximité du noyau selon le déterminant considéré. Typiquement les nombres d'occupation n_k sont égaux à p/m (p est le nombre d'électrons de valence répartis dans les m orbitales). Pour réduire encore le nombre d'intégrales à calculer, une solution est de négliger les termes multi-centriques, approximation reposant sur la propriété de courte portée de l'opérateur spin-orbite. Cette approche formalisée par *Hess* et al, a été mise en œuvre par *Schimmelpfennig* dans le programme *AMFI* où seules sont prises en compte les intégrales à 1 électron-1 centre (interaction du spin de l'électron i avec le moment magnétique induit par le mouvement de cet électron dans le champ électrostatique dû au noyau auquel il est rattaché) et 2 électrons-1 centre, qui regroupe les contributions *Spin-Other-Orbit interaction* (couplage du moment magnétique de spin de l'électron i avec le moment magnétique orbitalaire de l'électron j -appartenant au même atome que i) et *Spin-Same-Orbit interaction* (interaction de l'électron i avec le moment magnétique induit par son propre mouvement dans le champ électrostatique créé

par l'électron j).

Le programme de calcul d'intégrales *AMFI* a été intégré à plusieurs programmes de chimie quantique dont molcas qui nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 2

Spectre d'absorption électronique des complexes hydrures :

HM(CO)₅ M=Mn, Re

2.1 Etude géométrique et orbitalaire

D'après les résultats expérimentaux, la géométrie des deux complexes HMn(CO)₅ et HRe(CO)₅ adoptent une symétrie C_{4v} (Figure 2.1) [13]. Partant de ces géométries expérimentales nous avons procédé à des calculs d'optimisation de géométrie au niveau DFT avec des fonctionnelles et des bases différentes. Nous avons effectué une première série de calculs d'optimisation avec le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3LYP. Le pseudopotentiel LANL2DZ a été utilisé pour décrire les électrons du rhénium tandis que les électrons des autres atomes (H, C, O et Mn) ont été décrits par la base 6-31G*. La seconde série de calculs a été réalisée avec le logiciel ADF au niveau DFT/PW91. Une base d'orbitale de type *valence triple zeta* polarisée (TZP) a été utilisée sur tous les atomes. Les effets relativistes ont été pris en compte par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA) implémentée dans ADF. Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales. (Tableau 2.1). Les structures géométriques calculées des deux complexes possèdent une symétrie C_{4v}, très proche de la structure expérimentale microonde 2.1. Les

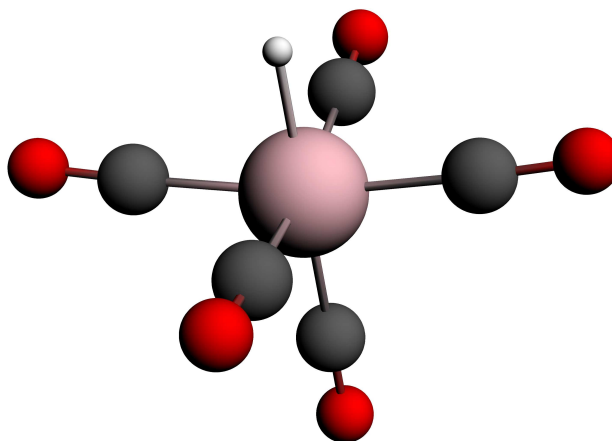


FIGURE 2.1: La structure géométrique des deux complexes hydrides : $\text{HM}(\text{CO})_5$ $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$

distances rhenium-carbone calculées et déterminées expérimentalement sont identiques. Quant à la liaison manganèse-carbone on note une erreur de $\simeq 0.15 \text{ \AA}$ entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Pour la liaison métal-hydrogène, les deux fonctionnelles donnent des valeurs proches à l'expérience avec une erreur de l'ordre $\simeq 0.006 \text{ \AA}$ pour la liaison Mn-H et une erreur de l'ordre $\simeq 0.06 \text{ \AA}$ pour la liaison Re-H . En raison de l'interactions entre le ligand carbonyl axial et les quatre ligands carbonyls équatoriaux l'angle HMC_{eq} est inférieur à 90° , il est de 83° dans le complexe du manganèse et de 84.5° dans celui du rhénium. A cause de l'existence de l'axe de symétrie C_4 les quatres angles équatoriaux $\text{C}_{\text{eq}}\text{MC}_{\text{eq}}$ sont forcément égaux à 90° .

Tab 2.1: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$. (Les distances en $\text{\AA}$, les angles en degré $^\circ$)

	$\text{HMn}(\text{CO})_5$			$\text{HRe}(\text{CO})_5$		
	B3LYP	PW91	Exp	B3LYP	PW91	Exp
M-H	1.582	1.569	1.576	1.739	1.733	1.799
M- C_{eq}	1.849	1.837	1.854	2.000	2.00	2.000
M- C_{ax}	1.836	1.840	1.856	1.999	1.999	2.000
$\text{C}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{eq}}$	1.147	1.153	1.142	1.148	1.153	1.141
$\text{C}_{\text{ax}}\text{-O}_{\text{ax}}$	1.147	1.156	1.142	1.148	1.157	1.141
H-M- C_{eq}	83.0	83.01	85.5	84.5	84.54	84.54
$\text{C}_{\text{eq}}\text{-M-}\text{C}_{\text{eq}}$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0

L'état fondamental des deux complexes hydrures est un état singulet 1A_1 . Il correspond à la configuration électronique $(\sigma_{M-H})^2(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$ de symétrie b_2 , a_1 , e et e respectivement (Figure 2.2). Le tableau 2.2 présente la nature des orbitales HOMO et LUMOs des deux complexes avec leurs énergies calculées avec B3LYP et PW91. Contrairement à la géométrie octaédrique les orbitales anti-liante d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} ne sont pas dégénérées. En effet, les deux orbitales d_{xz} , d_{yz} sont légèrement déstabilisées par les ligands carbonyles équatoriaux positionnés dans les plan xz et yz . L'orbitale HOMO-2 est une orbitale σ_{M-H} de symétrie a_1 . L'orbitale $d_{x^2-y^2}$, déstabilisée par la charge des ligands CO équatoriaux se retrouve parmi les orbitales LUMOs.

Tab 2.2: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMOs des deux complexes hydrures

	HMn(CO) ₅			HRe(CO) ₅		
	Orbitales	Symétrie	Energie eV	Orbitales	Symétrie	Energie eV
PW91						
LUMO+3	π^*_{CO}	b_1	-2.024	π^*_{CO}	e	-2.009
LUMO+2	σ^*_{Mn-CO}	b_2	-2.052	π^*_{CO}	b_1	-2.450
LUMO+1	π^*_{CO}	a_1	-2.171	π^*_{CO}	a_1	-2.745
LUMO	π^*_{CO}	e	-2.397	π^*_{CO}	e	-2.936
HOMO	$d_{xz,yz}$	e,e	-6.792	$d_{xz,yz}$	e,e	-6.951
HOMO-1	d_{xy}	b_2	-7.256	d_{xy}	b_2	-7.430
HOMO-2	σ_{M-H}	a_1	-8.111	σ_{M-H}	a_1	-7.818
B3LYP						
LUMO+3	π^*_{CO}	b_2	-0,872	π^*_{CO}	e	-0,764
LUMO+2	π^*_{CO}	b_1	-0,952	$d_{x^2-y^2}$	b_2	-1,286
LUMO+1	σ^*_{Mn-H}	a_1	-1,106	σ^*_{Mn-H}	a_1	-1,664
LUMO	π^*_{CO}	e,e	-1,313	π^*_{CO}	e,e	-1,828
HOMO	$d_{xz,yz}$	e,e	-7.371	$d_{xz,yz}$	e,e	-7,467
HOMO-1	d_{xy}	b_2	-7,730	d_{xy}	b_2	-7,910
HOMO-2	σ_{M-H}	a_1	-8,661	σ_{M-H}	a_1	-8,469

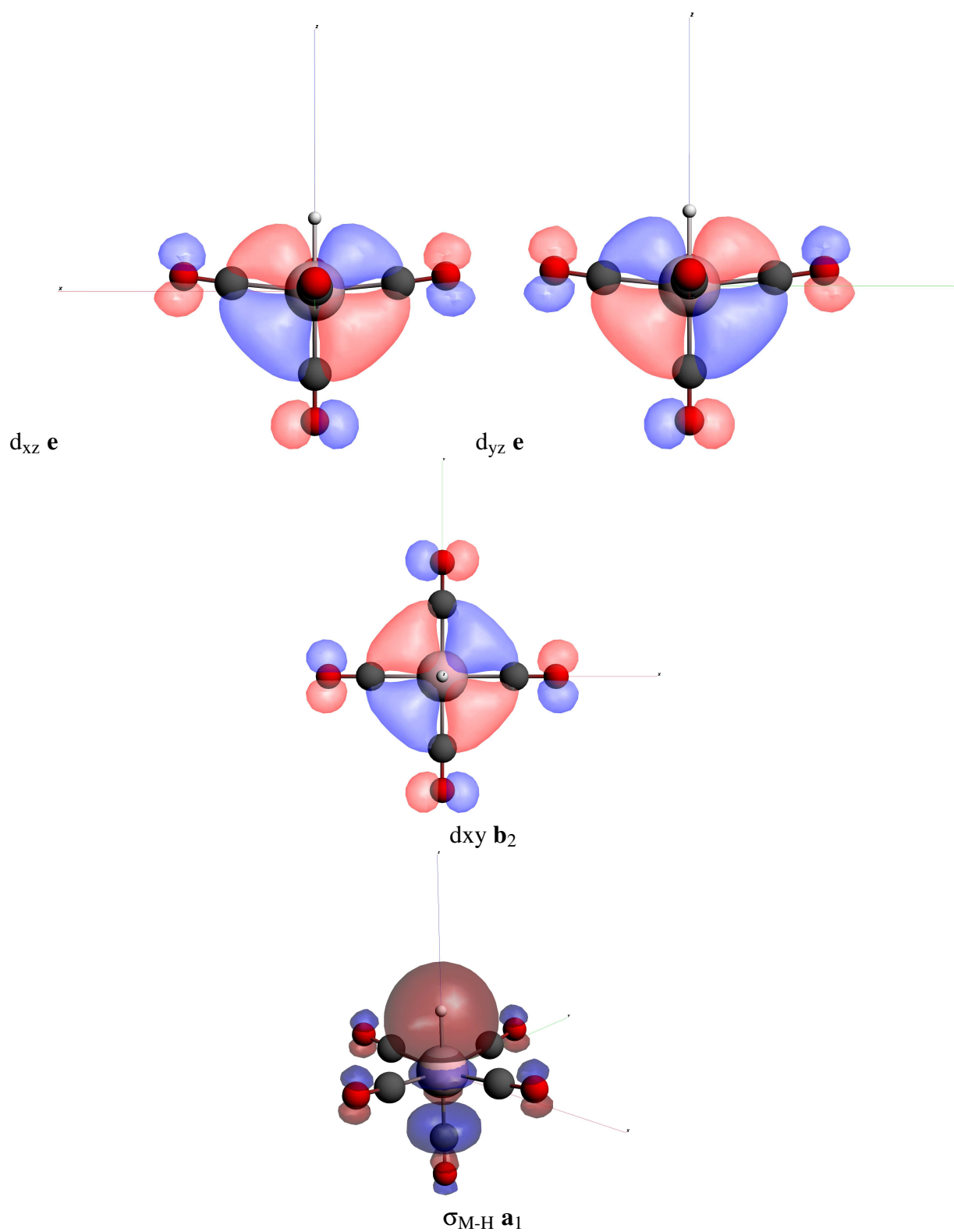


FIGURE 2.2: Les iso-surfaces des orbitales HOMOs du complexe HM(CO)_5

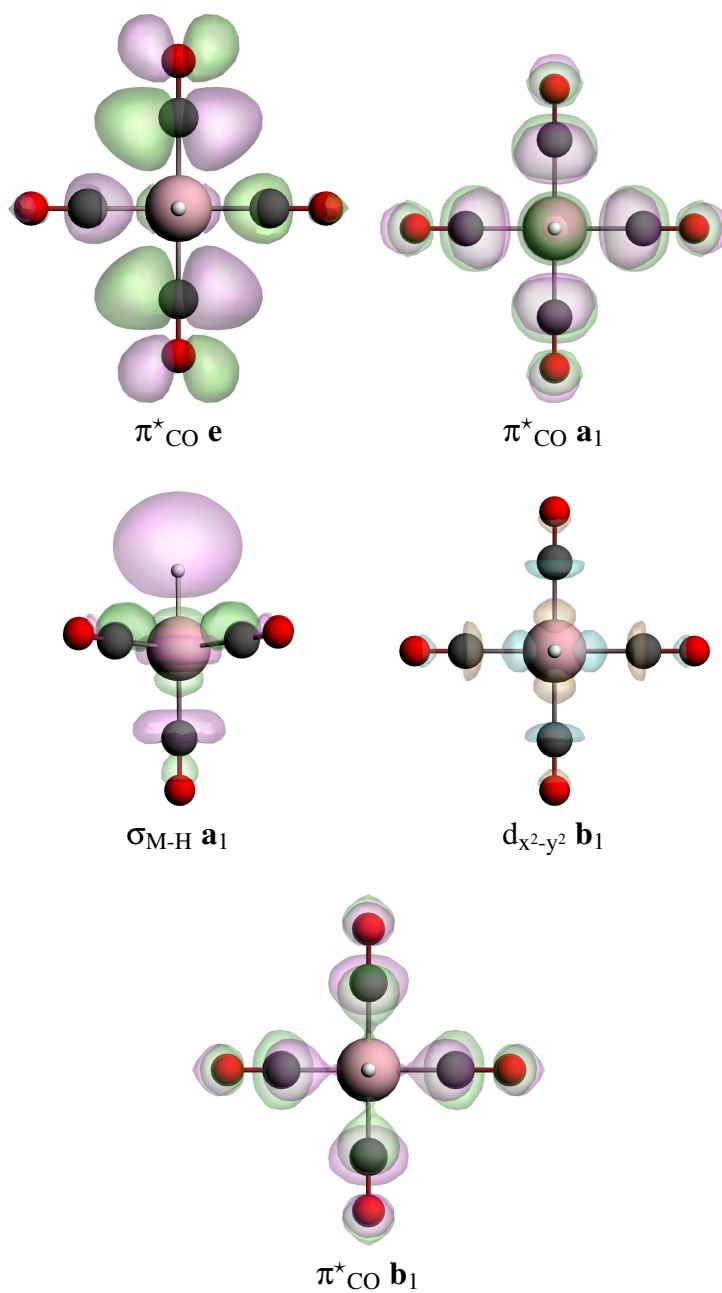


FIGURE 2.3: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs du complexe HM(CO)_5

2.2 Spectre d'absorption électronique sans couplage spin-orbite

2.2.1 Etude TD-DFT "SPIN-FREE"

Afin d'étudier le spectre d'absorption électronique des deux complexes hydrures $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$, les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT. Les premiers calculs ont été effectués avec le programme Gaussian avec les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP. Le tableau 2.3 détaille les états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ calculés avec les deux fonctionnelles hybrides.

Le spectre d'absorption expérimental du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ enregistré en phase gazeuse commence à 29400cm^{-1} . Il comporte une bande faible à 34500cm^{-1} et deux bandes

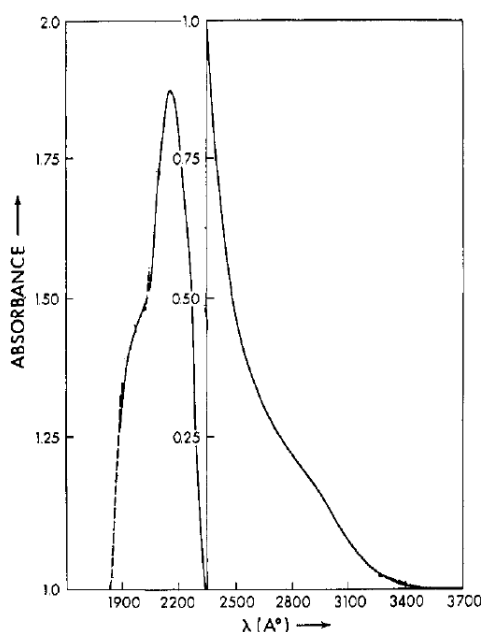


FIGURE 2.4: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$

intenses à 46730cm^{-1} et 51300cm^{-1} (figure 2.4). Théoriquement, le spectre d'absorption électronique calculé avec la fonctionnelle B3LYP entre 35740cm^{-1} et 51290cm^{-1} , contient dix états singulets avec des forces d'oscillateur supérieures à 0.0001 (tableau 2.3). Le pre-

mier état excité calculé à 35740 cm^{-1} correspond à un état ^1E de caractère MLCT. Nous retrouvons le même état avec le même caractère MLCT à 39060 cm^{-1} et 41950 cm^{-1} avec des forces d'oscillateur plus significatives de 0.0018 et 0.0033 respectivement.

Tab 2.3: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus avec CAM-B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta\text{E en cm}^{-1}$	$\Delta\text{E en eV}$	f
^1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35740(36875)	4.47(4.57)	0.0001
^1E	MLCT/MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	37730(38010)	4.72(4.71)	0.0072
		$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$			
^1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39060(42390)	4.88(5.25)	0.0018
^1E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	41950(44350)	5.24(5.50)	0.0033
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
$^1\text{A}_1$	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	42370(44050)	5.30(5.46)	0.0130
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
^1E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	43470(48490)	5.43(6.00)	0.0001
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
^1E	MLCT/SBLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	48210(51890)	6.03(6.43)	0.0879
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
^1E	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	49550(53420)	6.19(6.62)	0.0023
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
$^1\text{A}_1$	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51090(55270)	6.39(6.85)	0.0042
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
^1E	MLCT/SBLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51290(55110)	6.41(6.83)	0.1390
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			

La première transition verticale centrée sur le métal est calculée à 37730 cm^{-1} . Il s'agit d'un état ^1E de caractère mixte MLCT/MC/MSBCT avec une force d'oscillateur de 0.0072. Le caractère MSBCT *metal to sigma bond charge transfer* est le caractère dominant de l'état ^1E calculé à 43470 cm^{-1} . Les deux bandes les plus intenses correspondent à deux états ^1E . Le premier est calculé à 48210 cm^{-1} , il possède un caractère mixte MLCT/SBLCT avec une force d'oscillateur de 0.0879. Le deuxième ^1E correspond à un caractère mixte

MLCT/MSBCT. Il est calculé à 51290 cm^{-1} avec une force d'oscillateur 0.1390. Le pre-

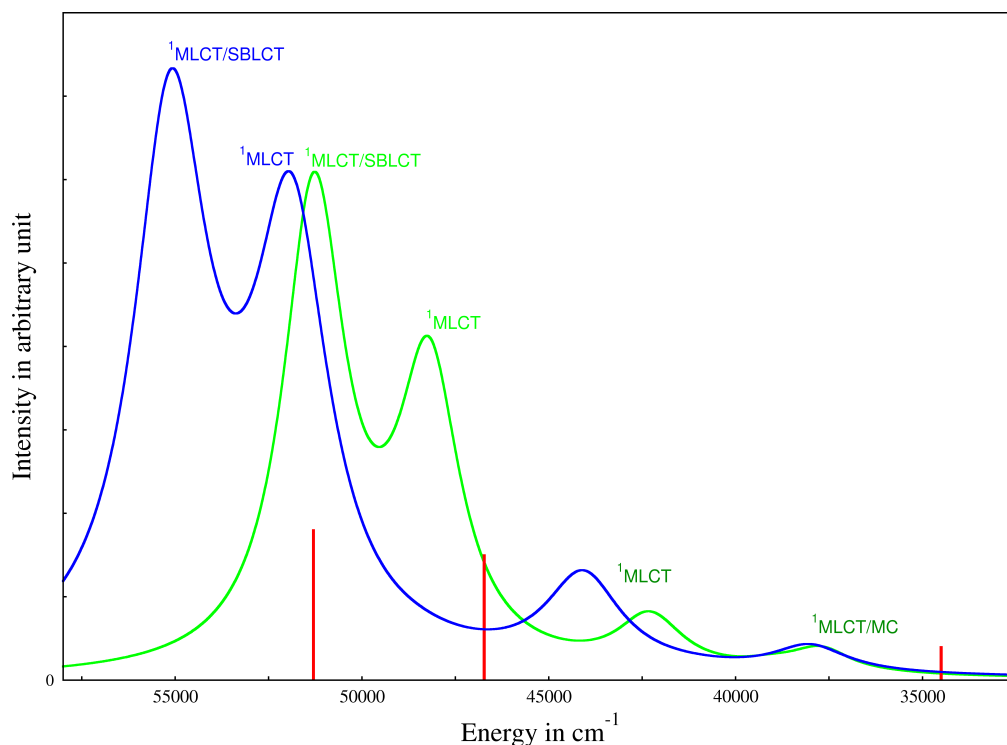


FIGURE 2.5: Spectre d'absorption spin-free du complexe HMn(CO)_5 obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en vert) et au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP (en bleu). les barres rouges correspondent au bandes expérimentales.

mier état excité 1A_1 est calculé à 42370 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de 0.0130. Il possède un caractère MLCT pur. Le deuxième état 1A_1 apparaît un peu plus haut à 51090 cm^{-1} . Il est moins intense ($f = 0.0042$) que le premier. Il correspond à une transition $\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ pure.

L'utilisation de la fonctionnelle hybride à longue portée CAM-B3LYP n'affecte pas l'allure du spectre obtenu avec la fonctionnelle hybride traditionnelle B3LYP. En effet, les complexes hydrures pentacarbonyles ne manifestent pas des états de transfert de charge à long terme. La nature des états excités singulets, et l'intensité des bandes calculées avec les deux fonctionnelles hybrides sont identiques. Il est important de noter qu'avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, le complexe HMn(CO)_5 commence à absorber un peu plus haut que la fonctionnelle B3LYP. Ce qui accroît l'écart avec l'expérience. La fonctionnelle CAM-B3LYP n'améliore donc pas les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP.

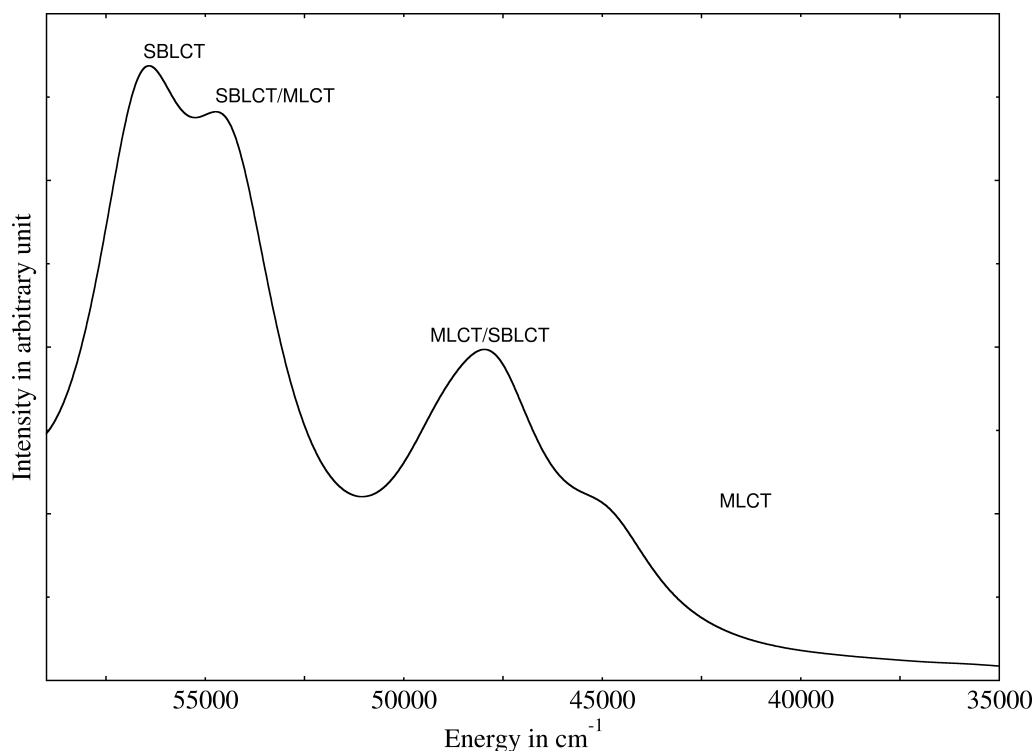


FIGURE 2.6: Spectre d'absorption spin-free du complexe HMn(CO)_5 obtenu au niveau TD-DFT/PW91.

Le spectre d'absorption de HMn(CO)_5 calculé au niveau TD-DFT/PW91 (figure 2.6) a la même allure que les spectres calculés avec les deux fonctionnelles hybrides (figure 2.5). Effectivement, la molécule commence à absorber au même point que la fonctionnelle B3LYP. Le spectre est aussi composé de deux bandes intenses calculées à 54360 cm^{-1} et 56620 cm^{-1} . Elles correspondent aux états $^1\text{A}_1$ et ^1E de caractère SBLCT/MLCT et MLCT respectivement. La troisième bande moins intense est calculée à 47700 cm^{-1} . Elle correspond à un état ^1E de caractère MLCT pure. Tous les états excités de HMn(CO)_5 calculés au niveau TD-DFT/PW91 sont présentés dans le tableau 2.4.

Bien que les transitions énergétiques entre l'état fondamentale $^1\text{A}_1$ et les états triplets sont interdites, l'étude de ces derniers reste importante pour pouvoir interpréter leur éclatement lorsque on étudiera les effets du couplage spin-orbite. Les états excités triplets calculés au niveau TD-DFT/B3LYP entre 28130 cm^{-1} et 54440 cm^{-1} sont décrits dans le tableau 2.5. L'état triplet le plus bas correspond à un état $^3\text{A}_1$ de caractère MLCT. Il est calculé à 28127 cm^{-1} . Le deuxième état triplet est calculé à 32439 cm^{-1} . C'est un état

Tab 2.4: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1A_1	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35710	4.42	0.0017
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	37860	4.69	0.0011
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39210	4.86	0.0005
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39470	4.89	0.0003
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$	44060	5.46	0.0009
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	44850	5.56	0.0539
1A_1	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	45030	5.58	0.0004
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	SBLCT/MSBCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	46100	5.71	0.0045
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$			
1E	MSBCT/MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	46510	5.76	0.0015
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	47700	5.91	0.1197
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	48570	6.02	0.0039
1A_1	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	48730	6.04	0.0274
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	49240	6.10	0.0390
1E	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	52740	6.53	0.0027
1E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	54000	6.69	0.0005
1A_1	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	54360	6.74	0.2287
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	56620	7.02	0.2741

3E de caractère mixte MLCT/MSBCT. Les états 3E calculés entre 33016 et 41734 cm^{-1} se trouvent dans le même intervalle énergétique avec un ensemble d'états 1E . Cette quasi-dégénérescence engendre des croisements inter-système entre états 1E et 3E . Il est donc important de souligner la nature et le caractère des états 3E avant leur éclatement sous les effets de couplage spin-orbite. L'état 3B_1 est le seul état qui a un caractère centré sur le métal dominant. Il est calculé à 45580 cm^{-1} . Il est important de noter que les états triplets qui se trouvent au voisinage des bandes intenses des états singulets, sont calculés à 49060 cm^{-1} et 51096 cm^{-1} .

Nous avons aussi étudié les états excités triplets du même complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ au

Tab 2.5: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE eV
3A_1	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	28127	3.48
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	32439	4.02
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT/MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	33016	4.09
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$		
		$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$		
3A_1	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	33623	4.16
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35029	4.34
3E	MLCT/MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35235	4.36
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$		
		$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$		
3A_2	MLCT/MSBCT	$3d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	36063	4.47
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	37268	4.62
3E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		4.88
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	41734	5.17
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT/SBLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	43689	5.41
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3A_2	MLCT/MSBCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	44574	5.52
		$3d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$		
3B_1	MC/MLCT	$3d_{xy} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$	45580	5.65
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3A_1	SBLCT/SBMCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	46520	5.76
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$		
3E	MLCT/SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	49060	6.08
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3A_1	SBLCT/SBMCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$	51096	6.33
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3B_2	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	54442	6.75
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		

niveau TD-DFT/PW91. Nous ne présentons dans le tableau 2.6 que les états 3A_1 et 3E calculés entre 34140 cm^{-1} et 52630 cm^{-1} . Le premier état excité triplet correspond à un état 3A_1 . Il est calculé à 34140 cm^{-1} . Il est donc plus haut en énergie que celui calculé avec la

fonctionnelle B3LYP. Concernant le caractère des états, les deux fonctionnelles B3LYP et PW91 sont aussi en désaccord, les premiers états excités calculés au niveau TD-DFT/PW91

Tab 2.6: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractere	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE eV
3A_1	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	34140	4.23
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3A_1	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35260	4.37
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	36160	4.48
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	36700	4.55
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	37790	4.68
3E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	38250	4.74
3A_1	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	38820	4.81
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MC	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$	40100	4.97
3A_1	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	40990	5.08
3E	MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	44060	5.46
3E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	44290	5.49
3A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	45640	5.65
3E	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	45700	5.66
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT/SBLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	46050	5.70
		$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	48230	5.97
3A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-H}}$	50998	6.32
3E	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51120	6.33
3E	SBLCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	52630	6.52

correspondent à un caractère MLCT et ceux calculés au niveau TD-DFT/B3LYP correspondent plutôt à des caractères mixtes (MLCT,MC,MSBCT). Contrairement aux résultats obtenus avec la fonctionnelle hybride, Le premier état excité triplet d'un caractère centré sur le métal MC n'apparaît que à 40100 cm^{-1} .

Le spectre d'absorption expérimental du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ enregistré dans l'état gaz est similaire à celui de $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Il commence à $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$. Il comporte deux bandes intenses enregistrées à 47280 cm^{-1} et 50630 cm^{-1} et une troisième bande moins intense à 37000 cm^{-1} . Le spectre théorique calculé au niveau TD-DFT/B3LYP est carac-

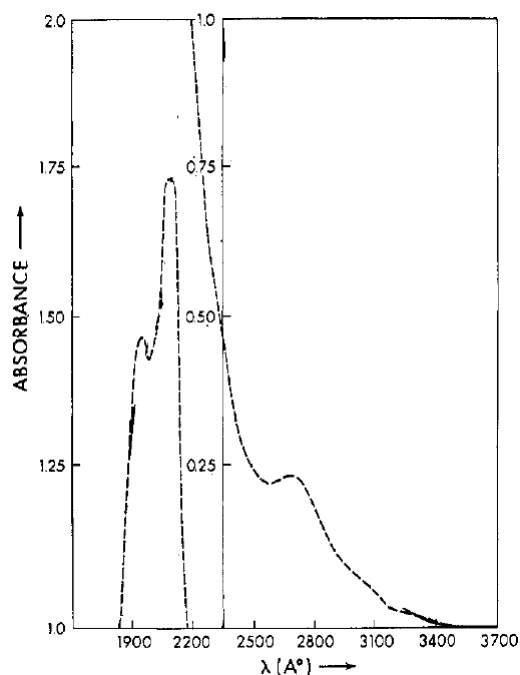


FIGURE 2.7: Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$.

térisé par des faibles absorptions entre 36390 cm^{-1} et 43810 cm^{-1} correspondant aux états MLCT, MSBCT et SBLCT (Tableau 2.7). L'enveloppe du spectre théorique est caractérisée par deux bandes intenses (Figure 2.8). La première calculée à 47120 cm^{-1} correspond à un état ^1E de caractère MLCT avec une force d'oscillateur de 0.0730. On peut attribuer cet état à la bande observée expérimentalement à 47280 cm^{-1} . La deuxième bande est la plus intense du spectre. Elle correspond à l'état $^1\text{A}_1$ calculé à 51420 cm^{-1} de caractère mixte SBLCT/MLCT. Cet état et deux autres états calculés à 49440 cm^{-1} et 51330 cm^{-1} contribuent à l'élargissement de cette bande. On peut attribuer l'ensemble des trois états à la bande enregistrée expérimentalement à 50630 cm^{-1} . Les états excités singulets les plus bas obtenus avec la fonctionnelle CAM-B3LYP sont présentés entre parenthèses dans le tableau 2.7. La forme du spectre obtenu au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP ressemble à celle du spectre obtenu avec la fonctionnelle B3LYP avec un léger déplacement vers le bleu. La fonctionnelle CAM-B3LYP n'apporte pas d'améliorations et accroît l'erreur avec l'expérience.

Nous avons aussi étudié le spectre d'absorption électronique du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/PW91. Les résultats obtenus montrent que le complexe commence à

Tab 2.7: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus avec CAM-B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	36390(39650)	4.55(4.91)	0.009
1E	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-H}}$	37080(39130)	4.64(4.85)	0.0035
1E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-H}}$			
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39420(42530)	4.93(5.27)	0.0021
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	43810(47810)	5.48(5.92)	0.0009
1E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	47120(50600)	5.89(6.27)	0.0730
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	48690(53580)	6.09(6.64)	0.0017
1A_1	SBSBCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-H}}$	49440(54760)	6.18(6.79)	0.0436
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51330(54760)	6.42(6.79)	0.0166
1A_1	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51420(55440)	6.43(6.87)	0.3354
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			

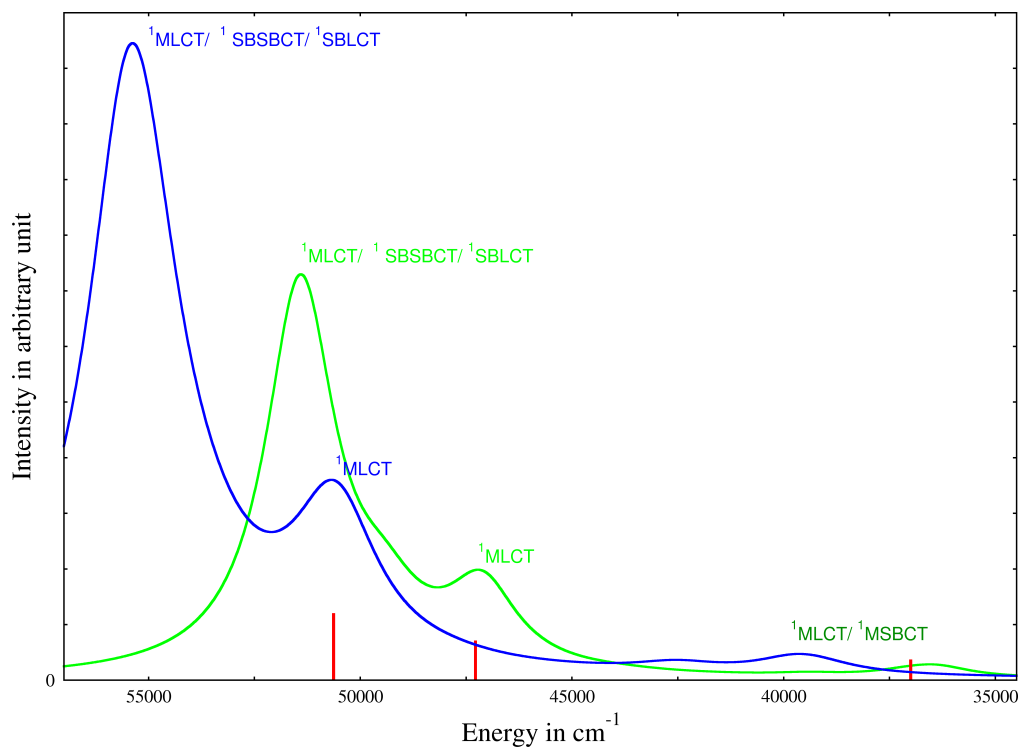


FIGURE 2.8: Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en vert) et au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP (en bleu). les barres rouges correspondent aux bandes expérimentales.

absorber à une énergie plus basse (32810 cm^{-1}) que celle obtenue avec les deux fonctionnelles hybrides (tableau2.8). Ce résultat est en bon accord avec le spectre expérimental qui commence à $\sim 30000\text{ cm}^{-1}$. Les états excités calculés entre 32810 cm^{-1} et 46700 cm^{-1} possèdent un caractère MLCT pur ou SBLCT pure. Les deux états 1A_1 et 1E calculés à 45400 cm^{-1} et 46700 cm^{-1} possèdent des forces d'oscillateur significatives de 0.0522 et 0.0965. Ils contribuent ensemble à l'apparition d'une bande intense vers $\sim 46000\text{ cm}^{-1}$ sur l'enveloppe du spectre (Figure 2.9). La transition électronique calculée à 51360 cm^{-1} de caractère SBLCT possède la plus grande valeur de force d'oscillateur. Elle participe avec les états 1E et 1A_1 obtenus à 50970 cm^{-1} et 51860 cm^{-1} respectivement, à la formation de la bande la plus intense du spectre théorique.

Tab 2.8: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractere	Excitation s	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	32810	4.06	0.0045
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	34620	4.29	0.0025
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	36840	4.56	0.00001
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39550	4.90	0.0002
1E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	43280	5.36	0.0295
1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	44290	5.49	0.0009
1A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	45400	5.62	0.0522
1E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	46700	5.78	0.0965
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$			
1E	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$	50970	6.31	0.1138
1E	SBLCT/MSBCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51360	6.36	0.3717
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$			
1A_1	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	51860	6.42	0.1216
		$5d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$			
1E	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$	54610	6.77	0.0059

Les états excités triplets les plus bas ont été étudiés au même niveau TD-DFT/PW91 (Tableau 2.9). Le premier est calculé à 32020 cm^{-1} . Il correspond à un état 3A_1 de caractère MLCT. Les états triplets calculés entre 3.96 et 4.69 eV possèdent un caractère MLCT dominant. Le premier état 3E d'un caractère SBLCT pure apparaît à 43430 cm^{-1} . Les trois

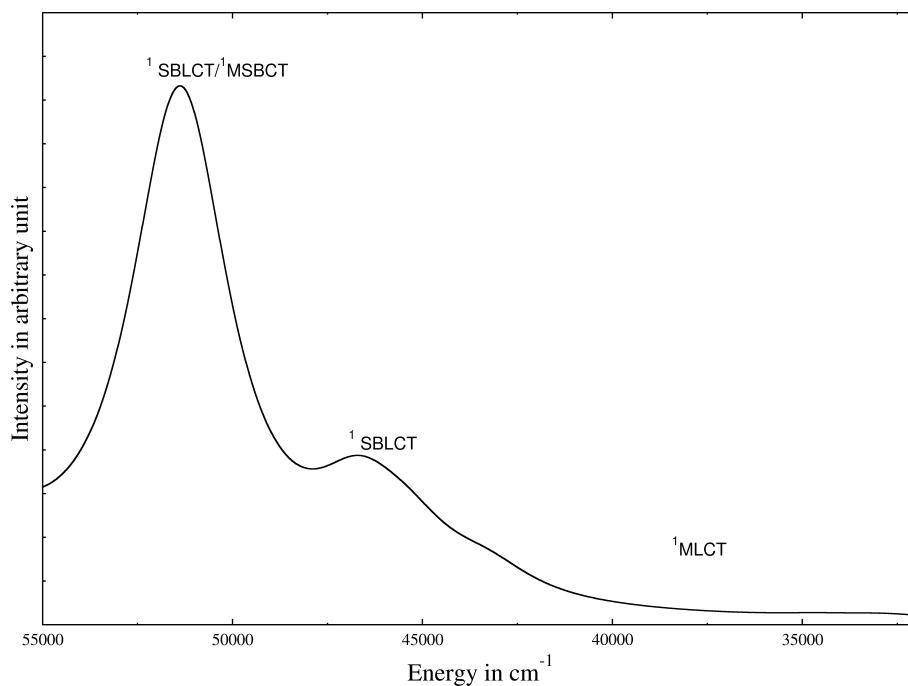


FIGURE 2.9: Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.

Tab 2.9: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités triplets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractere	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV
3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	32020	3.96
3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	32890	4.07
3E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35000	4.33
3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	35770	4.43
3A_1	MLCT/SBLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	37850	4.69
3A_1	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	38630	4.78
		$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$		
3E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	39120	4.85
3E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	43430	5.38
3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	43900	5.44
3E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	46030	5.70
3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$	47520	5.89
3E	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$	49170	6.09
3A_1	MSBCT	$5d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$	51700	6.40
3E	MSBCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}$	54210	6.72

derniers états possèdent des caractères MSBCT purs.

2.2.2 Etude CASSCF/MS-CASPT2 "SPIN-FREE"

Les spectres d'absorption électronique des deux complexes hydrures $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ont été étudiés avec les deux méthodes *ab initio* CASSCF et MS-CASPT2 sans couplage spin-orbite. Comme la symétrie C_{4v} des deux complexes n'est pas prise en compte dans le programme MOLCAS, nous avons effectué tous les calculs dans une symétrie C_{2v} et nous avons imposé la super symétrie C_{4v} . Les cinq premiers états excités de symétrie b_1 , a_2 et b_2 et les six premiers de symétrie a_1 ont été étudiés au niveau CASSCF. Nous avons choisi un espace actif de huit électrons corrélés dans quatorze orbitales actives. Quatre orbitales sont occupées : $\sigma_{\text{M-H}}$, nd_{xy} et $nd_{xz,yz}$ et les autres sont virtuelles. Une base d'orbitale atomique relativiste corrélée ANO-rcc a été utilisée avec les contractions suivantes : (21s, 15p, 10d, 6f, 4g, 2h) contractée à [6s, 5p, 3d, 2f, 1g] pour l'atome du manganèse ; (24s, 21p, 15d, 11f, 4g, 2h) contractée à [8s, 7p, 5d, 3f, 2g] pour le rhenium ; (14s, 9p, 4d, 3f, 2g) contractée à [4s, 3p, 2d, 1f] pour le carbone et l'oxygène. (8s, 4p, 3d, 1f) contractée à [2s, 1p] pour l'atome d'hydrogène. La corrélation électronique dynamique a été introduite avec la méthode MS-CASPT2. Une correction de *level shift* a été appliquée pour supprimer les états intrus des solutions CASPT2. Les force d'oscillateur ont été calculées avec le sous-programme RASSI implémenté dans Molcas.

Etude CASSCF

Les énergies des transitions électroniques verticales vers les états singulets et triplets les plus bas et leurs forces d'oscillateur des deux complexes hydrures $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$, obtenues au niveau CASSCF/ANO-rcc sont présentées dans les tableaux 2.10 et 2.11 respectivement. Le spectre d'absorption électronique de $\text{HMn}(\text{CO})_5$ débute à 46120 cm^{-1} avec une force d'oscillateur faible ($f = 0.0067$) correspondant à l'état A^1E de caractère MC/MSBCT. Les deux transitions suivantes B^1E MSBCT/MLCT et C^1E MLCT/MSBCT sont calculées à 48460 cm^{-1} et 48900 cm^{-1} . Elle contribuent ensemble à la formation de la bande qui apparaît sur l'enveloppe du spectre vers $\sim 48500 \text{ cm}^{-1}$ (figure 2.10). La plus

grande force d'oscillateur des états calculés entre 41390 cm^{-1} et 56480 cm^{-1} correspond à l'état E^1E de caractère mixte MSBCT/MLCT calculé à 56480 cm^{-1} . Il contribue avec l'état B^1A_1 ($f=0.0491$) à la formation de la bande la plus intense du spectre théorique. Les trois états triplets les plus bas sont calculés entre 41390 et 44650 cm^{-1} . Ils correspondent aux transitions électroniques entre les orbitales $3d_{Mn}$ vers les orbitales vacantes $3d_{x^2-y^2}$; π^*_{CO} et σ^*_{Mn-CO} . Expérimentalement, le complexe $HMn(CO)_5$ commence à absorber à 29400 cm^{-1} tandis que théoriquement il commence à absorber à 46120 cm^{-1} . Soit un écart important de $\sim 16700\text{ cm}^{-1}$. On peut dire alors que le spectre théorique et le spectre expérimental sont incomparables énergétiquement. On peut assigner les bandes calculées avec celles observées selon leurs intensités. L'état A^1E ($f=0.0067$) est attribué à la bande observée à 34500 cm^{-1} . Les deux états B^1E ($f=0.0317$) et C^1E ($f=0.0432$) sont attribués ensemble à la bande apparaissant à 46730 cm^{-1} . Les deux derniers états E^1E ($f=0.0491$) et B^1A_1 ($f=0.1081$) peuvent être assignés à la bande intense enregistrée à 51300 cm^{-1} .

Les énergies des transitions verticales vers les états singulets et triplets les plus bas du complexe $HRe(CO)_5$ sont reportées dans le tableau 2.11. Les résultats indiquent que le complexe du rhénium commence à absorber à 42040 cm^{-1} , avec un décalage vers le bleu de 12000 cm^{-1} par rapport à l'expérience. Les états excités les plus bas possèdent des caractères MLCT dominants avec un faible degré de mixité contrairement au complexe $HMn(CO)_5$. Les états A^1A_1 ; B^1A_1 et B^1E calculés entre 46480 et 49700 cm^{-1} possèdent des forces d'oscillateur significatives comprise entre 0.0037 et 0.0115 . Deux états excités présentent un caractère SBLCT pure, il s'agit des états C^1E ($f=0.0289$) et C^1A_1 ($f=0.1859$) calculés à 57790 et 61940 cm^{-1} respectivement. La bande la plus intense du spectre théorique (figure 2.11) est calculée à une énergie élevée de 63390 cm^{-1} . Elle correspond à l'état D^1E d'un caractère mixte MLCT/MSBCT/MC. Le caractère MLCT possède le plus grand coefficient 44% . La forme du spectre obtenue au niveau CASSCF ressemble à celle obtenue au niveau TD-DFT. Deux bandes apparaissent, l'une manifeste une faible intensité et l'autre est plus intense. L'attribution des bandes calculées aux bandes observées est difficile vu le grand décalage énergétique entre elles. En fonction de l'intensité des bandes on peut assigner la bande A^1E ($f=0.0115$) à la bande faible enregistrée expérimentalement.

Tab 2.10: Les transitions énergétiques verticales **SF** du complexe HMn(CO)₅ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF

Etat	Caractere	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
a ³ E	MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (66%)	41390	5.13	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (15%)			
a ³ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (44%)	41620	5.16	
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (40%)			
b ³ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (62%)	44650	5.53	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (15%)			
A ¹ E	MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (39%)	46120	5.71	0.0067
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (24%)			
c ³ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (51%)	46570	5.77	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (21%)			
b ³ A ₁	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (44%)	46930	5.81	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (37%)			
d ³ E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (85%)	48170	5.97	
a ³ B ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (70%)	48200	5.97	
B ¹ E	MSBCT/MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (41%)	48460	6.00	0.0317
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (20%)			
C ¹ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (50%)	48900	6.06	0.0432
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (23%)			
e ³ E	MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (66%)	49970	6.19	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (14%)			
D ¹ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (51%)	50100	6.21	0.0001
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (23%)			
A ¹ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (68%)	50580	6.27	0.0273
b ³ B ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (80%)	51230	6.35	
c ³ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (68%)	51610	6.39	
B ¹ A ₁	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (63%)	54890	6.80	0.0491
E ¹ E	MSBCT/MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (52%)	56480	7.00	0.1081
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (26%)			

talement à 37000 cm^{-1} . L'ensemble des états A¹A₁ ; B¹A₁ et B¹E est attribué à la bande observée à 47280 cm^{-1} . Finalement, les états C¹E ; C¹A₁ et D¹E sont attribués à la bande la plus intense enregistrée à 50630 cm^{-1} .

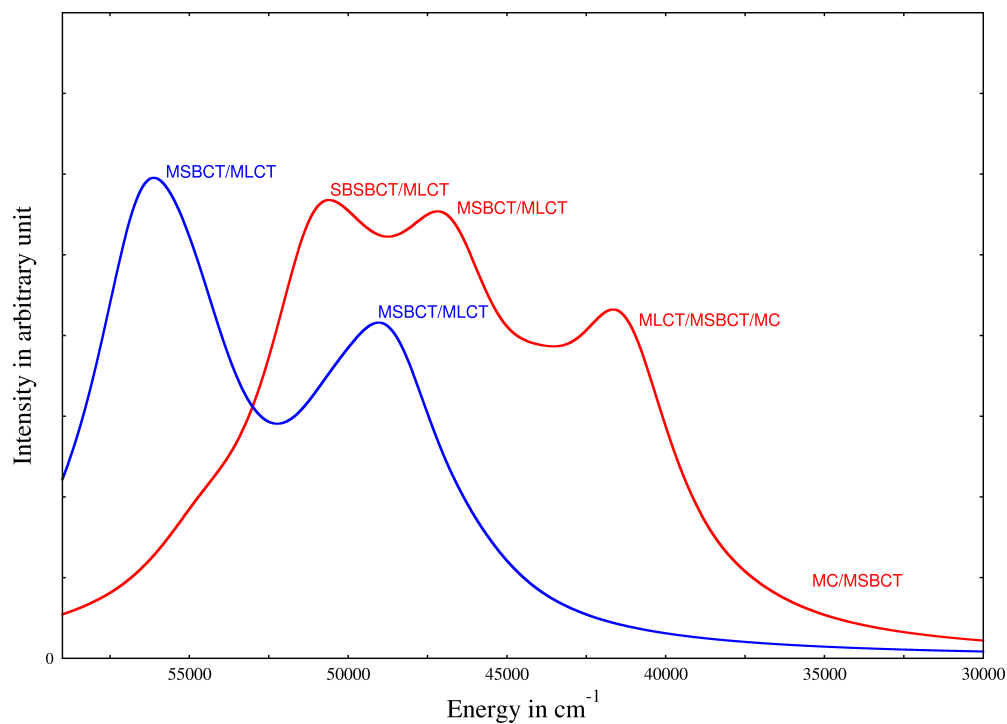


FIGURE 2.10: Les spectres d'absorptions spin-free du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau CASSCF (en bleu) et au niveau MS-CASPT2 (en rouge).

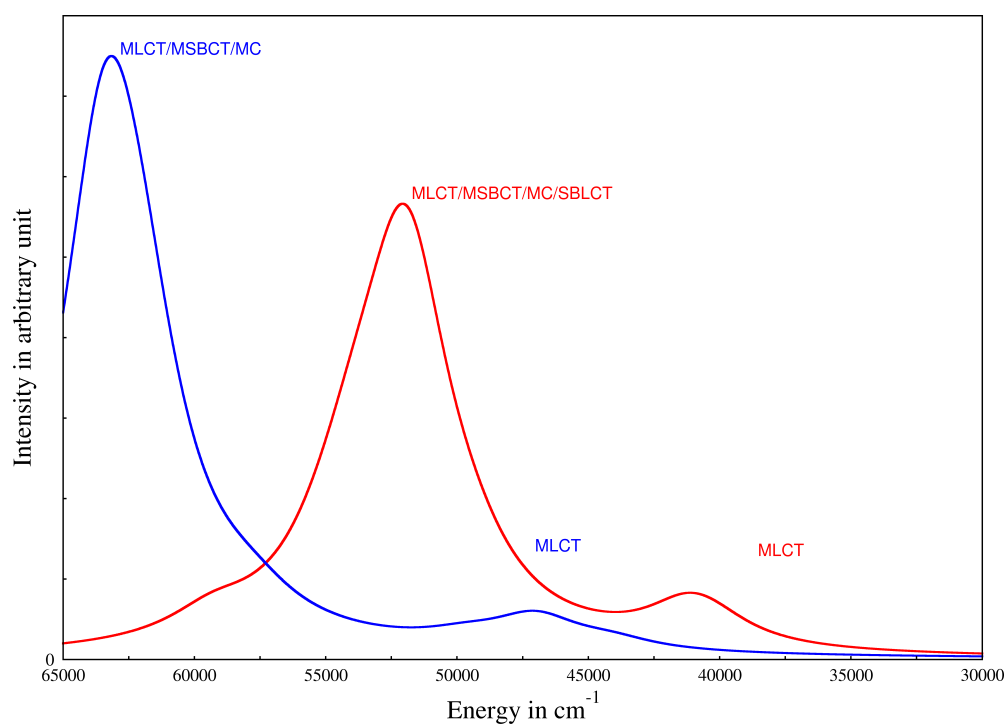


FIGURE 2.11: Spectre d'absorption spin-free du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenu au niveau CASSCF (en bleu) et au niveau MS-CASPT2 (en rouge).

Tab 2.11: Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF

Etat	Caractere	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
a^3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(77\%)$	42040	5.21	
A^1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(60\%)$ $5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(28\%)$	44100	5.46	0.0115
b^3E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	44240	5.48	
a^3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(91\%)$	45210	5.60	
a^3B_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	45700	5.66	
A^1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	46480	5.76	0.0037
B^1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	47060	5.83	0.0359
B^1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(54\%)$ $5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(18\%)$	49700	6.16	0.0115
c^3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(79\%)$	50390	6.24	
b^3A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(73\%)$	52410	6.49	
c^3A_1	MLCT/SBLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(57\%)$ $\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(15\%)$ $5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(14\%)$	56250	6.97	
c^3E	SBLCT/MLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(68\%)$ $5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(20\%)$	57090	7.07	
C^1E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(79\%)$	57790	7.16	0.0289
d^3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(75\%)$	58980	7.31	
e^3E	MLCT/SBLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(66\%)$ $\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(19\%)$	59810	7.41	
C^1A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(74\%)$	61940	7.68	0.1859
D^1E	MLCT/MSBCT/MC	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(24\%)$ $5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(20\%)$ $5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-CO}}(13\%)$ $5d_{xz,yz} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}(13\%)$	63390	7.85	0.5656

Etude MS-CASPT2 spin-free

La nature des états excités singulets et triplets du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ainsi que leurs énergies et les forces d'oscillateur des transitions électroniques correspondantes obtenues au niveau MS-CASPT2 sont présentées dans le tableau (2.12). La prise en compte de la corrélation électronique dynamique a décalé le spectre d'absorption obtenu au niveau CASSCF vers le rouge. La première transition électronique d'une force d'oscillateur non

nulle ($f=0.0007$) apparaît à 37130 cm^{-1} . Elle correspond à l'état A^1E de caractère mixte MC/MSBCT. Le deuxième état singulet A^1E est calculé à 41370 cm^{-1} avec une force d'oscillateur significative de 0.075. Le premier état de caractère MLCT quasi-pur est calculé à 43970 cm^{-1} . Il correspond à l'état A^1A_1 . Les deux états B^1E et C^1E calculés à 41370 cm^{-1} et 46820 cm^{-1} possèdent des caractères assez mixtes avec une domination du caractère MSBCT. Leurs forces d'oscillateur sont importantes ($f \simeq 0.75$) et contribuent à l'apparition des deux bandes intenses sur le spectre théorique (figure 2.10) vers 41000 cm^{-1} et 46000 cm^{-1} . L'intervalle énergétique $48150\text{ cm}^{-1} - 51090\text{ cm}^{-1}$ est caractérisé par une série de transitions énergétiques avec des force d'oscillateur supérieurs à 0.02. La bande la plus intense est calculée à 51090 cm^{-1} ($f = 0.09$). Elle correspond à l'état B^1A_1 de caractère SBSBCT. L'attribution des bandes expérimentales sur la base des résultats MS-CASPT2 est difficile notamment dans la région 41000 et 46820 cm^{-1} . Néanmoins on peut proposer que l'ensemble des états D^1E (48040 cm^{-1}); B^1A_1 (48150 cm^{-1}) et C^1A_1 (51090 cm^{-1}) contribuent à la bande la plus intense du spectre expérimental observée à 51300 cm^{-1} . La bande observée à 34500 cm^{-1} devrait être attribuée à l'état A^1E (MC/MSBCT) calculée à 37130 cm^{-1} . L'attribution de la bande observée à 46730 cm^{-1} est difficile vu le nombre d'états calculés dans cette région. Les états triplets les plus bas sont calculés entre 29100 cm^{-1} et 35650 cm^{-1} . Il s'agit des états a^3E ; b^3E et a^3A_1 . Energétiquement, ces états triplets pourraient être attribués à la faible absorption observée à $\sim 30000\text{ cm}^{-1}$. La prise en compte du couplage spin-orbite nous permettra de vérifier cette hypothèse.

Les énergies des transitions verticales vers les états singulets et triplets les plus bas du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ calculées au niveau MS-CASPT2 sont reportées dans le tableau 2.13. La corrélation dynamique n'a pas apporté des modifications aux caractères des états excités les plus bas obtenus au niveau CASSCF. En effet, *metal ligand charge transfert* est le caractère dominant des états calculés entre 39200 cm^{-1} et 41250 . Le spectre d'absorption théorique commence à 40340 cm^{-1} ($f = 0.022$), soit un décalage de 1 eV vers le bleu par rapport au spectre expérimental (Figure 2.11). Cette absorption correspond à un état A^1E de caractère MLCT. Les états triplets calculés entre 39200 cm^{-1} et 41250 cm^{-1} sont dégénérés avec les états singulets, donc ils ne devraient pas contribuer à la faible absorption

Tab 2.12: Les transitions énergétiques verticales SF du complexe HMn(CO)₅ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
a ³ E	MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (56%)	29100	3.61	
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (10%)			
b ³ E	MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (65%)	35370	4.40	
a ³ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (42%)	35650	4.42	
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (40%)			
A ¹ E	MC/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (56%)	37130	4.64	0.0007
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (26%)			
c ³ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (82%)	41000	5.08	
a ³ B ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (68%)	41040	5.09	
b ³ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (36%)	41090	5.10	
		$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (36%)			
B ¹ E	MSBCT/MC/MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (40%)	41370	5.17	0.075
		$3d_{xz,yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (17%)			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (17%)			
A ¹ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (70%)	43970	5.50	0.028
b ³ B ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (66%)	43990	5.45	
c ³ A ₁	MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (70%)	44020	5.46	
d ³ A ₁	SBSBCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-CO}}$ (73%)	44840	5.56	
d ³ E	MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (71%)	45500	5.64	
C ¹ E	MSBCT/MLCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-H}}$ (63%)	46820	5.85	0.078
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (15%)			
e ³ E	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (85%)	48040	5.96	
D ¹ E	MLCT/MSBCT	$3d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (54%)			
		$3d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Mn-CO}}$ (14%)	48150	6.02	0.020
B ¹ A ₁	MLCT	$3d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (66%)	49680	6.19	0.028
B ¹ A ₁	SBSBCT	$\sigma_{\text{M-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{M-CO}}$ (65%)	51090	6.39	0.09

observée expérimentalement à $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$. La bande faible observée à 37000 cm^{-1} est attribuée aux trois états MLCT calculés entre 40340 cm^{-1} et 41250 cm^{-1} caractérisés par des faibles forces d'oscillateur ≤ 0.042 . La bande la plus intense observée à 50630 cm^{-1} est évidemment attribuée aux états : C¹E ($f=0.040$) de caractère SBLCT calculé à 49530 cm^{-1} , et D¹E ($f=0.47$) de caractère mixte MLCT/MSBCT/MC calculé à 51930 cm^{-1} . La bande observée à 47280 cm^{-1} est difficile à attribuer.

Tab 2.13: Les transitions énergétiques verticales SF du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
a^3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(80\%)$	39200	4.86	
a^3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	39750	4.92	
a^3B_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(90\%)$	40230	4.98	
A^1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(70\%)$	40340	5.00	0.022
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(18\%)$			
A^1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(91\%)$	40930	5.07	0.0007
B^1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(91\%)$	41250	5.11	0.042
a^3E	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(91\%)$	42080	5.21	
b^3A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(89\%)$	44280	5.49	
B^1E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(61\%)$	44430	5.50	0.0007
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(21\%)$			
c^3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(80\%)$	45540	5.64	
d^3E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(83\%)$	49480	6.13	
C^1E	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(79\%)$	49530	6.14	0.040
D^1E	MLCT/MSBCT/MC	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(26\%)$	51930	6.40	0.47
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(19\%)$			
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \sigma^*_{\text{Re-H}}(17\%)$			
		$5d_{xz,yz} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}(12\%)$			
c^3A_1	MLCT	$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(31\%)$	52150	6.46	
		$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(56\%)$			
C^1A_1	SBLCT	$\sigma_{\text{Re-H}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(72\%)$	53820	6.67	0.12
c^3A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(47\%)$	54260	6.72	
e^3E	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(82\%)$	55000	6.81	
D^1A_1	MLCT	$5d_{xz,yz} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(47\%)$	59320	7.35	0.03
		$5d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}(37\%)$			

2.3 Spectre d'absorption électronique avec couplage spin-orbite

2.3.1 Etude TD-DFT "spin-orbite"

Les transitions énergétiques verticales SF (spin-free) et SO (spin-orbite) des complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenues au niveau TD-DFT/PW91 sont présentées dans les tableaux 2.14 et 2.15 respectivement. L'éclatement des états triplets sous l'effet de couplage

Tab 2.14: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe HMn(CO)₅ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
a ³ A ₁	MLCT	34140		E(99%a ³ A ₁)	34120	10 ⁻⁶
a ³ B ₂	MLCT	35030		E(85%a ³ B ₂ ,11%a ³ B ₁)	34990	10 ⁻⁶
a ³ A ₂	MLCT	35070		E(77%a ³ A ₂ ,19%b ³ A ₁)	35000	3 10 ⁻⁶
b ³ A ₁	MLCT	35260		A ₁ (97%a ³ A ₂)	35050	4 10 ⁻⁵
a ³ B ₁	MLCT	35260		E(87%a ³ B ₁ ,12%a ³ B ₂)	35300	2 10 ⁻⁶
				E(80%a ³ A ₁ ,20%b ³ A ₂)	35320	2.2 10 ⁻⁶
A ¹ A ₁	MLCT	35710	0.0017	E(97%A ¹ A ₁)	35730	0.0017
a ³ E	MLCT	36160		E(99%a ³ E)	36150	5 10 ⁻⁶
				A ₁ (98%a ³ E)	36240	9 10 ⁻⁶
b ³ E	MLCT	36700		A ₁ (98%b ³ E)	36570	2.5 10 ⁻⁶
				E(99%b ³ E)	36680	3.5 10 ⁻⁶
c ³ E	MLCT	37790		A ₁ (98%c ³ E)	37720	3.4 10 ⁻⁶
				E(96%c ³ E)	37770	3.5 10 ⁻⁵
A ¹ E	MLCT	37860	0.0011	E(96%A ¹ E)	37860	0.001
d ³ E	MLCT	38250	4.74	E(98%d ³ E)	38250	7 10 ⁻⁶
				A ₁ (99%d ³ E)	38260	2.3 10 ⁻⁶
b ³ B ₁	MLCT	38760		E(90%b ³ B ₁)	38740	1.8 10 ⁻⁵
c ³ A ₁	MLCT	38820		E(91%c ³ A ₁)	38790	1.8 10 ⁻⁵
b ³ B ₂	MLCT	39000		E(94%b ³ B ₂)	38980	1.7 10 ⁻⁵
B ¹ E	MLCT	39210	0.0005	E(94%B ¹ E)	39230	5 10 ⁻⁴
C ¹ E	MLCT	39470	0.0003	E(89%C ¹ E)	39450	0.0003
e ³ E	MC	40100		A ₁ (99%e ³ E)	39980	2.7 10 ⁻⁶
				E(92%e ³ E)	40150	3 10 ⁻⁵
c ³ B ₂	MLCT	40440		E(99%c ³ B ₂)	40450	6 10 ⁻⁶
d ³ A ₁	MLCT	40990		E(97%d ³ A ₁)	40970	1 10 ⁻⁵
b ³ A ₂	MLCT	41290		A ₁ (99%b ³ A ₂)	41280	7.5 10 ⁻⁷
				E(97%b ³ A ₂)	41300	1.9 10 ⁻⁵
c ³ B ₁	MLCT	41430		E(98%c ³ B ₁)	41410	1.9 10 ⁻⁵
c ³ A ₂	MLCT	41710		A ₁ (99%c ³ A ₂)	41710	2.6 10 ⁻⁶
				E(99%c ³ A ₂)	41720	3.3 10 ⁻⁶
d ³ B ₂	MLCT	42020		E(98%d ³ B ₂)	42020	1.1 10 ⁻⁵
d ³ A ₂	MLCT	42700		A ₁ (99%d ³ A ₂)	42690	4.6 10 ⁻⁶
				E(98%d ³ A ₂)	42710	2.2 10 ⁻⁵
e ³ A ₂	MC	43840		E(98%e ³ A ₂)	43780	0.0001
				A ₁ (99%e ³ A ₂)	43800	2.5 10 ⁻⁵
f ³ E	MSBCT	44060		E(89%f ³ E)	44050	0.0001
D ¹ E	MLCT	44060	0.0009	E(72%D ¹ E,10%e ³ A ₂)	44120	0.0006
				A ₁ (97%f ³ E)	44170	2 10 ⁻⁵

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
g^3E	MLCT	44290		E(89% g^3E)	44310	0.0004
				A_1 (92% g^3E)	44410	$1.5 \cdot 10^{-5}$
E^1E	MLCT	44850	0.0539	E(99% E^1E)	44860	0.0533
B^1A_1	MLCT	45030	0.0004	A_1 (94% A^1A_1)	45060	0.0004
e^3A_1	SBLCT	45640		E(83% e^3A_1 ,16% h^3E)	45620	$4 \cdot 10^{-5}$
h^3E	SBLCT/MLCT	45700		A_1 (99% h^3E)	45700	$1 \cdot 10^{-5}$
				E(83% h^3E ,16% e^3A_1)	45720	$5.5 \cdot 10^{-6}$
i^3E	MLCT/SBLCT	46050		E(99% i^3E)	46050	$1.2 \cdot 10^{-5}$
				A_1 (98% i^3E)	46080	$1.4 \cdot 10^{-5}$
F^1E	SBLCT/MSBCT	46100	0.0045	E(99% F^1E)	46100	0.0045
G^1E	MSBCT/MLCT	46510	0.0015	E(99% G^1E)	46510	0.0014
e^3B_2	MSBCT/SBSBCT	47470		E(94% e^3B_2)	47480	0.0042
H^1E	MLCT	47700	0.1197	E(96% H^1E)	47710	0.1153
j^3E	MLCT	48230		E(91% i^3E)	48190	0.0003
				A_1 (99% j^3E)	48340	$3.6 \cdot 10^{-5}$
d^3B_1	SBLCT	48520		E(96% d^3B_1)	48510	$4.2 \cdot 10^{-5}$
I^1E	MLCT	48570	0.0039	E(91% I^1E)	48600	0.0036
C^1A_1	SBLCT/MLCT	48730	0.0274	A_1 (99% C^1A_1)	48730	0.0273
f^3B_2	SBSBCT/MSBCT	48820		E(96% f^3B_2)	48820	0.0001
J^1E	MLCT	49240	0.0390	E(99% J^1E)	49250	0.0388
f^3A_1	SBLCT	51000		E(70% f^3A_1 ,28% k^3E)	50900	0.0001
k^3E	SBLCT	51120		A_1 (99% k^3E)	51030	0.0001
e^3B_1	MLCT	51150		E(99% e^3B_1)	51160	$2.3 \cdot 10^{-5}$
				E(70% k^3E ,28% f^3A_1)	51200	$2 \cdot 10^{-5}$
f^3B_1	SBMCT	51940		E(97% f^3B_1)	51950	$8.1 \cdot 10^{-5}$
l^3E	SBLCT	52630		A_1 (99% l^3E)	52590	$3.8 \cdot 10^{-5}$
				E(97% l^3E)	52640	$5.5 \cdot 10^{-5}$
K^1E	SBLCT	52740	0.0027	E(97% K^1E)	52760	0.0026
m^3E				E(90% m^3E ,9% L^1E)	53650	$6.5 \cdot 10^{-5}$
				A_1 (97% m^3E)	53800	0.0001
L^1E	MLCT	54000	0.0005	E(90% L^1E ,9% m^3E)	54030	0.0005
D^1A_1	SBLCT/MLCT	54360	0.2287	A_1 (99% D^1A_1)	54400	0.2283
M^1E	SBLCT	56620	0.2741	E(99% M^1E)	56700	0.2736
g^3B_2	MSBCT	57430		E(99% g^3B_2)	57430	$9.6 \cdot 10^{-5}$

spin-orbite augmente la densité des états électroniques formant le spectre d'absorption théorique. Le spectre d'absorption SO du complexe $HMn(CO)_5$ débute à 34120 cm^{-1} avec une faible absorption ($f=10^{-6}$). Cette transition n'apparaissait pas sur le spectre d'absorption SF. Elle est due à l'éclatement du premier état triplet a^3A_1 . La prise en compte du

couplage spin-orbite n'a pas apporté de modifications à la nature des états excités calculés

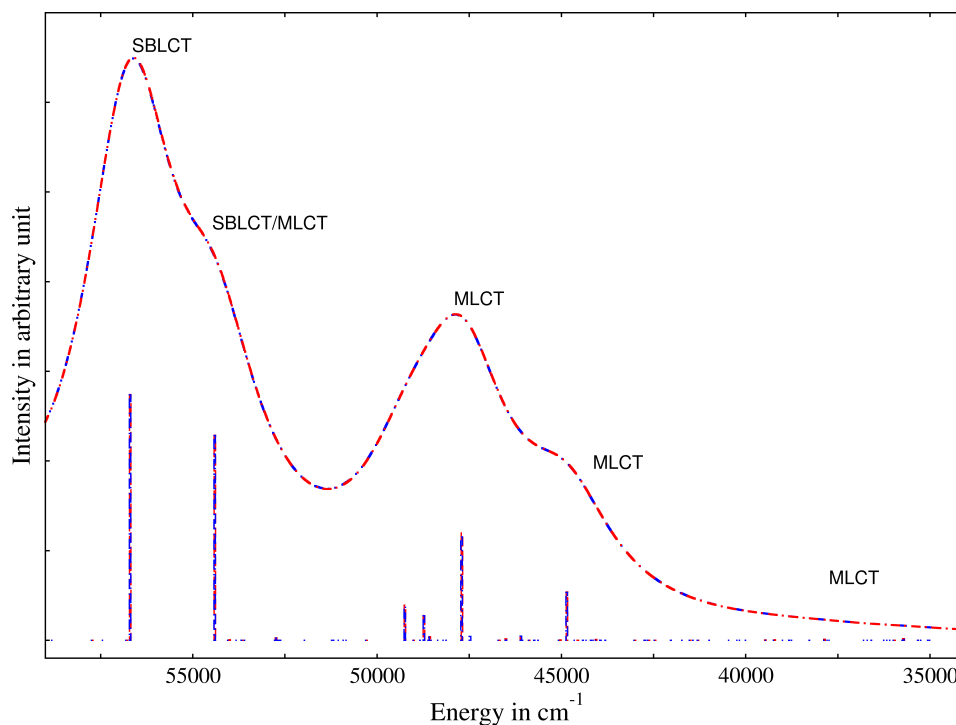


FIGURE 2.12: Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe HMn(CO)₅ calculé au niveau TD-DFT/PW91

sans couplage SO. En effet, suite à l'éclatement des états triplets, les nouveaux états générés possèdent des forces d'oscillateur faibles et n'influent pas sur l'allure du spectre d'absorption SF. Par conséquent, les formes des deux spectres d'absorption SF et SO sont identiques (superposés) (Figure 2.12). L'état E(94%e³B₂; $f=0.0042$) est le plus intense parmi tous les nouveaux états issus de l'éclatement des états triplets. Les états SO correspondant aux bandes intenses du spectre d'absorption théorique ($f>0.05$) sont composés à 99% par des états singulets. Donc ils n'ont pas été contaminés par l'éclatement des états triplets. Les deux états SO E calculés à 44120 cm⁻¹ et 54030 cm⁻¹ sont composés d'une combinaison entre un état singulet et un état triplet. Ce sont les seuls états SO avec des forces d'oscillateur significatives qui manifestent une interaction entre états singulets et triplets. Contrairement au complexe HMn(CO)₅, les états excités SO les plus bas du complexe HRe(CO)₅ sont caractérisés par un degré de mixité important entre états singulets et états triplets (Tableau 2.15). L'état A₁(73%a³A₂, 21%a¹A₁) calculé à 31410 cm⁻¹ en est un bon

Tab 2.15: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
a^3B_2	MLCT	31750		$E(40\%a^3A_2, 33\%a^3A_1, 14\%a^3B_2)$	31120	$1.9 \cdot 10^{-5}$
a^3A_2	MLCT	31900		$E(50\%a^3B_2, 25\%a^3B_1, 12\%a^3A_2)$	31210	$1.2 \cdot 10^{-4}$
a^3A_1	MLCT	32020		$A_1(73\%a^3A_2, 21\%a^1A_1)$	31410	0.0009
a^3B_1	MLCT	32180		$E(43\%a^3B_1, 27\%a^3E, 24\%a^3B_2)$	32570	0.0001
				$E(45\%a^3A_1, 42\%a^3A_2)$	32600	$1.5 \cdot 10^{-5}$
				$E(55\%a^3E, 16\%a^3B_1, 10\%a^3A_1)$	32620	0.0001
A^1A_1	MLCT	32810	0.0045	$A_1(73\%a^1A_1, 24\%a^3A_2)$	33060	0.0033
a^3E	MLCT	32890		$A_1(94\%a^3E)$	33340	0.0001
A^1E	MLCT	34620	0.0025	$E(84\%A^1E, 11\%a^3E)$	34730	0.0021
				$A_1(50\%c^3E, 43\%b^3E)$	35040	$7.1 \cdot 10^{-5}$
b^3E	MLCT	35000		$E(86\%b^3E)$	35110	$5.4 \cdot 10^{-5}$
				$A_1(51\%c^3E, 44\%b^3E)$	35370	0.0001
c^3E	MLCT	35770		$E(76\%c^3E, 10\%B^1E)$	35530	0.0001
B^1E	MLCT	36840	0.00001	$E(84\%B^1E, 13\%c^3E)$	37040	$1.7 \cdot 10^{-5}$
b^3B_2	MLCT	37380		$E(94\%b^3B_2)$	37530	$9 \cdot 10^{-5}$
b^3A_1	MLCT/SBLCT	37850		$E(85\%b^3A_1)$	37610	0.0002
c^3A_1	SBLCT/MLCT	38630		$E(61\%b^3B_1, 36\%c^3B_2)$	38210	0.0003
b^3B_1	MLCT	38770		$E(88\%c^3A_1)$	38550	$9.5 \cdot 10^{-5}$
d^3E	MLCT	39120		$A_1(99\%d^3E)$	39030	$2.7 \cdot 10^{-5}$
				$E(97\%d^3E)$	39080	$3.4 \cdot 10^{-6}$
C^1E	MLCT	39552	0.0002	$E(96\%C^1E)$	39490	0.0002
c^3B_2	MLCT	39120		$E(61\%c^3B_2, 36\%b^3B_1)$	39530	0.0001
b^3A_2	MLCT	39700		$A_1(74\%b^3A_2, 23\%c^3A_2)$	39650	0.0002
				$E(89\%b^3A_2)$	39850	0.0001
c^3A_2	MLCT	39920		$A_1(74\%c^3A_2, 23\%b^3A_2)$	39970	$5.3 \cdot 10^{-5}$
				$E(87\%c^3A_2)$	40090	0.0002
c^3B_1	SBLCT	42920		$E(95\%c^3B_1)$	42920	0.0007
				$E(32\%f^3E, 25\%e^3E, 24\%E^3E)$	43140	0.0044
D^1E	SBLCT	43280	0.0295	$E(80\%D^1E)$	43450	0.0235
				$A_1(93\%e^3E)$	43560	0.0007
e^3E	SBLCT	43430		$E(70\%e^3E, 22\%f^3E)$	43650	0.0004
f^3E	MLCT	43900		$A_1(96\%f^3E)$	44490	$1.4 \cdot 10^{-5}$
E^1E	MLCT	44290	0.0009	$E(62\%E^1E, 35\%f^3E)$	44720	0.0005
B^1A_1	SBLCT	45400	0.0522	$A_1(98\%B^1A_1)$	45400	0.0513
g^3E	SBLCT	46030		$A_1(99\%g^3E)$	45970	0.0002
				$E(99\%g^3E)$	46040	0.0002
F^1E	SBLCT	46700	0.0965	$E(94\%F^1E)$	46730	0.0915
d^3B_1	MLCT	46810		$E(82\%c^3A_1)$	46830	0.0041
d^3A_1	MLCT	47520		$E(94\%d^3B_1)$	47000	0.0005

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
h^3E	MSBCT	49170		$A_1(86\%h^3E)$	47820	0.0048
				$E(49\%h^3E, 15\%e^3B_1, 10\%d^3B_2)$	48080	0.0218
e^3B_1	MSBCT	49680		$E(72\%e^3B_1, 11\%h^3E, 11\%d^3B_2)$	49570	0.0019
d^3B_2	MLCT	50130		$E(50\%d^3B_2, 21\%h^3E, 13\%G^1E)$	49840	0.0198
G^1E	MSBCT	50970	0.1138	$E(44\%G^1E, 26\%d^3B_2, 10\%^3A_1)$	50700	0.0557
d^3A_2	SBLCT	50980		$E(98\%d^3A_2)$	51000	0.0023
				$A_1(99\%d^3A_2)$	51000	$1.3 \cdot 10^{-6}$
e^3A_1	MSBCT	51700		$E(64\%e^3A_1, 16\%e^3A_2)$	51140	0.0045
H^1E	SBLCT/MSBCT	51360	0.3717	$E(83\%H^1E, 11\%G^1E)$	51330	0.3223
e^3A_2	MSBCT	51610		$A_1(88\%e^3A_2)$	51490	0.0035
C^1A_1	MSBCT	51860	0.1216	$A_1(90\%C^1A_1)$	51880	0.1103
				$E(49\%e^3A_2, 16\%G^1E, 14\%e^3A_1)$	52560	0.0458
i^3E	MSBCT	54210		$E(60\%i^3E, 35\%I^1E)$	53610	0.0026
j^3E	MSBCT	54830		$E(83\%j^3E, 10\%J^1E)$	54780	0.0003
				$A_1(84\%i^3E)$	54790	0.0065
				$A_1(68\%j^3E, 14\%j^3E)$	55000	0.0202
I^1E	MSBCT	54610	0.0059	$E(62\%I^1E, 36\%i^3E)$	55050	0.0038

exemple. Le spectre d'absorption théorique SO TD-DFT de $HRe(CO)_5$ commence à 31120 cm^{-1} (Figure 2.13). Soit 0.21 eV plus bas que le spectre SF. Ce petit décalage vers le rouge, améliore le spectre théorique par rapport au spectre expérimental qui commence à $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$. Les deux premiers états spin-orbite calculés à 31120 cm^{-1} et 31210 cm^{-1} sont des états E créés essentiellement par l'éclatement des états triplets a^3B_2 , a^3A_2 et a^3A_1 . Les deux spectres SF et SO sont quasi-identiques entre 31120 cm^{-1} et 46730 cm^{-1} car les états singulets SF non pas été contaminés par l'éclatement des états triplets SO et aussi les forces d'oscillateur des nouveaux états SO sont faibles. L'état $E(82\%c^3A_1)$ calculé à 46830 cm^{-1} est le premier état SO généré par l'éclatement d'un état triplet qui présente une absorption significative de $f=0.0041$. Les états excités SO calculés entre 47820 cm^{-1} et 55050 cm^{-1} présentent des forces d'oscillateur significatives. L'intervalle énergétique $46830 \text{ cm}^{-1} - 49840 \text{ cm}^{-1}$ comporte des états spin-orbite A_1 et E avec des force d'oscillateur non négligeables ($0.0005 \leq f \leq 0.0218$). Ces états ont été générés par l'éclatement des états triplets c^3A_1 , h^3E , e^3B_1 et d^3B_2 . Sur le spectre d'absorption spin-free il n'apparaissait aucune bande dans ce même intervalle énergétique $46810 \text{ cm}^{-1} - 50130 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense

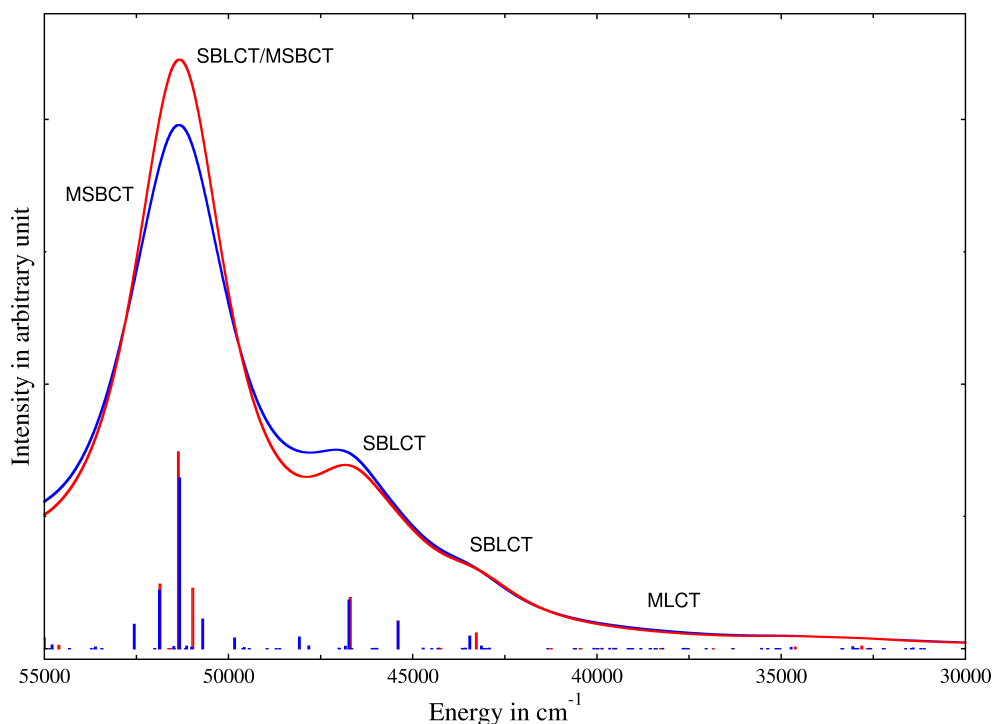


FIGURE 2.13: Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe HRe(CO)_5 calculé au niveau TD-DFT/PW91

du spectre spin-orbite est calculée à 51330 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de $f = 0.3223$. Elle correspond à un état E de caractère SBLCT/MSBCT formé par une interaction entre deux états singulets H^1E et G^1E . L'état spin-orbite $\text{A}_1(90\%\text{C}^1\text{A}_1)$ calculé à 51880 cm^{-1} présente aussi une force d'oscillateur importante de $f = 0.1103$. Il participe avec l'état E précédent ($f = 0.3223$) à la formation de la bande intense qui apparaît sur le spectre d'absorption théorique $\sim 51100 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 2.13). La dernière partie du spectre d'absorption calculée entre 52560 cm^{-1} et 55050 cm^{-1} est composée d'une série d'états spin-orbite avec des forces d'oscillateur non nulles allant de $f = 0.0003$ à $f = 0.0202$. Dans ce même intervalle énergétique, seulement un état avec une force d'oscillateur non nulle apparaît sur le spectre d'absorption spin-free. L'assignement des bandes du spectre d'absorption spin-orbite avec les bandes enregistrées expérimentalement est difficile vu le nombre importants des états SO. En comparant la forme de l'enveloppe du spectre d'absorption théorique avec l'intensité des bandes expérimentales, on peut assigner la première bosse due à la transition SBLCT ($\text{E}(80\%\text{D}^1\text{E}), f = 0.0235$) à la bande faible enregistrée expérimentale-

ment à 37000 cm^{-1} . Les deux autres bosses dues essentiellement aux transitions : SBLCT $\{E(94\%F^1E), f = 0.0915\}$ calculée à 46730 cm^{-1} et $\{E(83\%H^1E, 11\%G^1E), f = 0.3223\}$ calculée à 51330 cm^{-1} , sont attribuées aux deux absorptions intenses observées expérimentalement à 47280 cm^{-1} et 50630 cm^{-1} respectivement.

2.3.2 Etude MS-CASPT2

Les transitions énergétiques verticales SF et SO des complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$ obtenues au niveau MS-CASPT2 sont reportées dans les tableaux 2.16 et 2.17 respectivement. Le spectre d'absorption SO du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ représenté sur la figure 2.14 commence à 29020 cm^{-1} . Ainsi, l'interaction spin-orbite décale le spectre d'absorption SF vers le rouge et rapproche le début de l'absorption à celle enregistrée expérimentalement $\sim 30000\text{ cm}^{-1}$. La partie supérieure du spectre théorique, au-dessus de 46800 cm^{-1} est légèrement affectée par les effets du couplage spin-orbite. Deux transitions avec de faibles forces d'oscillateur apparaissent à 35460 cm^{-1} et 37140 cm^{-1} . Il s'agit des états $A_1(97\%b^3E)$ et $E(99\%A^1E)$ de caractères MSBCT et MC/MSBCT. Ces absorptions faibles, peuvent être attribuées à la faible bande observée expérimentalement à 34500 cm^{-1} . Les deux spectres d'absorption SF et SO se séparent nettement dans la région comprise entre 40920 cm^{-1} et 41800 cm^{-1} . C'est la seule région affectée considérablement par l'interaction spin-orbite. Les trois états SO appartenant à cette région énergétique, proviennent de l'éclatement des états triplets c^3E , b^3A_1 et a^3B_1 . Une autre série d'états SO apparaît entre 43980 cm^{-1} et 46840 cm^{-1} . La bande la plus intense parmi cette série correspond à l'état $E(99\%C^1E)$ calculé à 46840 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de 0.078. Ce dernier est attribué à la bande observée expérimentalement à 46730 cm^{-1} . Les états SO calculés à 48165 cm^{-1} , 49700 cm^{-1} , et 51100 cm^{-1} avec des forces d'oscillateur de 0.019, 0.028 et 0.09 respectivement, contribuent à la bande observée expérimentalement à 51300 cm^{-1} . On peut dire alors que le spectre d'absorption SO de $\text{HMn}(\text{CO})_5$ est semblable au spectre d'absorption SF. Il reproduit les principales caractéristiques du spectre expérimental, à savoir une faible absorption à $\sim 29400\text{ cm}^{-1}$ (MC/MSBCT) et deux bandes intenses d'une intensité croissante à 46730 cm^{-1} (MSBCT/MLCT) et 51300 cm^{-1} (MLCT/SBSBCT).

Les états calculés entre 41365 cm^{-1} et 43980 cm^{-1} ne sont attribués à aucune bande expérimentale.

Tab 2.16: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
a^3E	MC/MSBCT	29100		$A_1(99\%a^3E)$	29020	10^{-5}
				$E(99\%a^3E)$	29100	10^{-6}
b^3E	MSBCT	35370		$E(97\%b^3E)$	35360	$2 \cdot 10^{-5}$
				$A_1(97\%b^3E)$	35460	0.0002
a^3A_1	MLCT	35650		$E(97\%a^3A_1)$	35670	$5 \cdot 10^{-7}$
A^1E	MC/MSBCT	37130	0.0007	$E(99\%A^1E)$	37140	0.0007
c^3E	MLCT	41000		$A_1(99\%c^3E)$	40880	$3 \cdot 10^{-5}$
				$E(69\%c^3E, 14\%b^3A_1, 9\%B^1E)$	40920	0.0064
a^3B_1	MLCT	41040		$E(87\%a^3B_1, 8.5\%b^3A_1)$	41045	0.0009
b^3A_1	MLCT	41090		$E(73\%b^3A_1, 20\%c^3E, 5\%a^3B_1)$	41110	$3 \cdot 10^{-5}$
B^1E	MSBCT/MC/MLCT	41370	0.075	$E(46\%B^1E, 43\%a^3B_2, 6\%c^3E)$	41365	0.035
a^3B_2	MLCT	41400		$E(54\%a^3B_2, 38\%B^1E, 3\%a^3B_2)$	41450	0.029
b^3B_2	MSBCT	41780		$E(95\%a^3B_2, 5\%B^1E)$	41800	0.0036
A^1A_1	MLCT	43970	0.028	$A_1(99\%A^1A_1)$	43980	0.028
b^3B_1	MLCT	43990		$E(99\%b^3B_1)$	44000	10^{-5}
c^3A_1	MLCT	44020		$E(99\%c^3A_1)$	44030	$4 \cdot 10^{-5}$
d^3A_1	SBSBCT	44840		$E(61\%d^3A_1, 37\%c^3B_2)$	44830	0.0001
c^3B_2	MLCT	44810		$E(62\%c^3B_2, 37\%d^3A_1)$	44830	$6 \cdot 10^{-5}$
d^3E	MSBCT	45500		$E(99\%d^3E)$	45510	0.0004
				$A_1(99\%d^3E)$	45620	10^{-6}
C^1E	MSBCT/MLCT	46820	0.078	$E(99\%C^1E)$	46840	0.078
e^3E	MLCT	48040		$E(99\%e^3E)$	48060	$5 \cdot 10^{-5}$
				$A_1(99\%e^3E)$	48080	10^{-5}
D^1E	MLCT/MSBCT	48150	0.020	$E(99\%D^1E)$	48165	0.019
B^1A_1	MLCT	49680	0.028	$A_1(99\%B^1A_1)$	49700	0.028
C^1A_1	SBSBCT	51090	0.09	$A_1(99\%C^1A_1)$	51100	0.09

Comme l'atome du rhénium est plus lourd que celui du manganèse, l'éclatement des états triplets dû à l'interaction spin-orbite est plus important dans le complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ que dans $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Cela induit un mélange important entre les états singulets et les états triplets (Tableau 2.17). Le spectre d'absorption SO de $\text{HRe}(\text{CO})_5$ commence à 37340 cm^{-1} , soit 3000 cm^{-1} plus bas que le spectre d'absorption SF et 7340 cm^{-1} plus haut

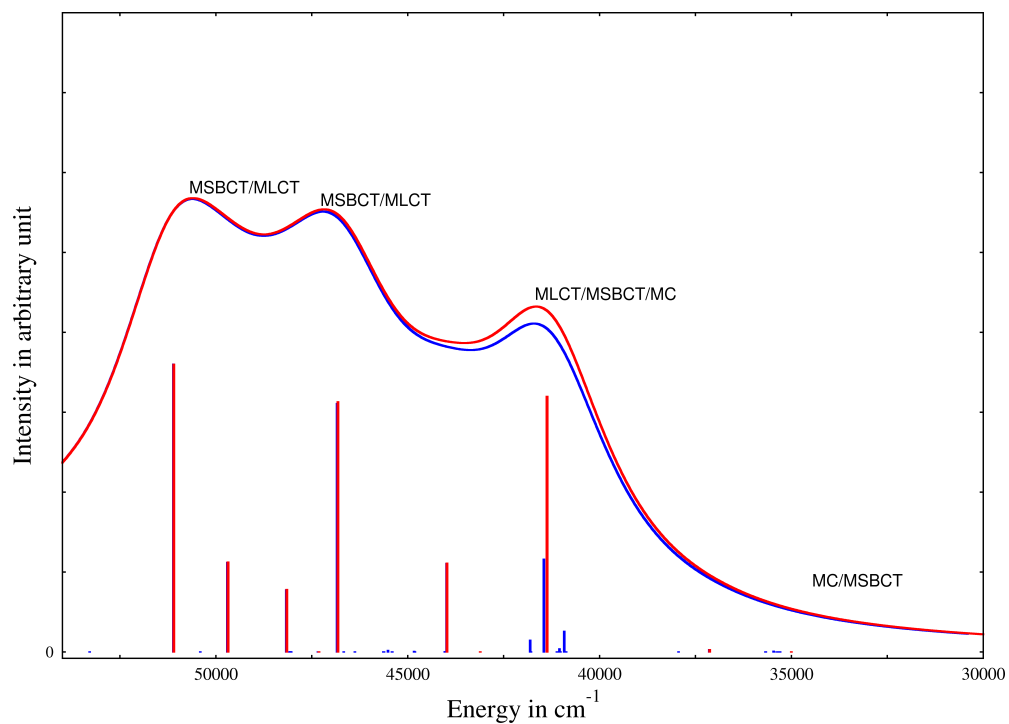


FIGURE 2.14: Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe HMn(CO)_5 calculé au niveau MS-CASPT2

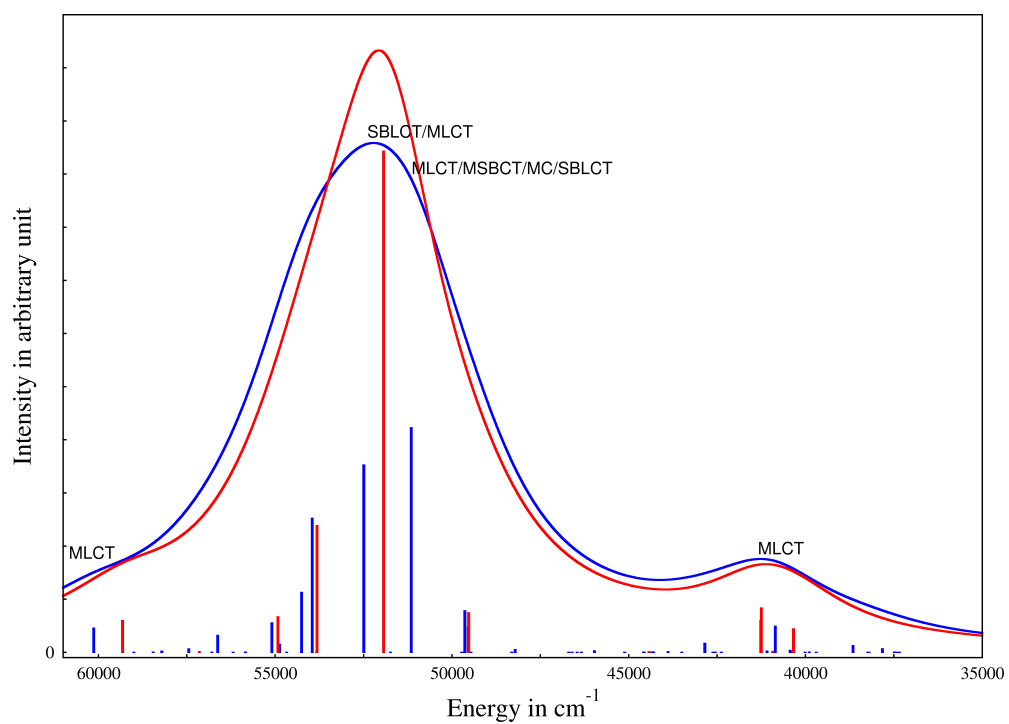


FIGURE 2.15: Spectre d'absorption électronique SF (en rouge) et SO (en bleu) du complexe HRe(CO)_5 calculé au niveau MS-CASPT2

que le spectre expérimental (Figure 2.15). Ainsi l'interaction spin-orbite décale le spectre SF de $\text{HRe}(\text{CO})_5$ vers le rouge de façon moins sensible que dans le cas de $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Cette différence est due au caractère du premier état triplet absorbant de chaque complexe. Il s'agit d'un état MC/MSBCT pour le complexe du manganèse, et d'un état MLCT pur pour le complexe du rhénium. L'état "metal-centered" localisé sur le métal est plus affecté par l'effet du couplage spin-orbite que l'état MLCT délocalisé sur les ligands, ce qui explique les résultats obtenus. Cette différence ne concerne pas que le début de l'absorption, d'ailleurs, il est facile de remarquer dans le tableau 2.17 que tous les états excités SO du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ sont affectés par les effets du couplage spin-orbite contrairement aux états des complexe $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Le spectre d'absorption SO du $\text{HRe}(\text{CO})_5$ met en évidence quatre domaines d'absorption. Le premier est calculé entre 37490 cm^{-1} et 38650 cm^{-1} . Il est composé de trois transitions avec des forces d'oscillateur comprises entre 0.0002 et 0.0063. L'ensemble de ces états est attribué à la bande faible observée à 37000 cm^{-1} . Le deuxième domaine contient des états plus intenses, il est calculé entre 48210 cm^{-1} et 51150 cm^{-1} . L'état E calculé à 51150 cm^{-1} appartenant à ce domaine, est le plus intense du spectre d'absorption SO avec une force d'oscillateur de $f=2112$. Il est formé d'une interaction entre les états D^1E , c^3A_1 et e^3E . Il est attribué à la bande la plus intense du spectre expérimental observée à 50630 cm^{-1} . Les états SO calculés à 48210 cm^{-1} et 49540 cm^{-1} avec des forces d'oscillateur de 0.0024 et 0.023, respectivement, sont attribués à la bande observée à 47280 cm^{-1} . Le troisième domaine calculé entre 40430 cm^{-1} et 41260 cm^{-1} est composé de trois états SO d'une intensité moyenne ($0.0009 \leq f \leq 0.0298$). Le dernier domaine entre 42850 cm^{-1} et 44320 cm^{-1} correspond à des transitions de faibles intensités ($0.0003 \leq f \leq 0.0083$).

Tab 2.17: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau MS-CASPT2

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
a^3A_2	MLCT	37900		$A_1(83\%a^3A_2, 10\%A^1A_1, 6\%b^3E)$	37340	$2 \cdot 10^{-5}$
				$E(50\%a^3A_2, 27\%b^3A_2, 9\%a^3A_1)$	37420	$5 \cdot 10^{-5}$
b^3A_2	MLCT	38260		$E(40\%a^3B_2, 31\%b^3A_2, 12\%a^3A_1)$	37490	0.0002
				$A_1(85\%a^3B_2, 8\%B^1A_1, 3\%b^3E)$	37820	0.0032
a^3E	MLCT	39200		$B_1(94\%a^3E)$	38200	$8 \cdot 10^{-6}$
				$E(73\%a^3E, 14\%A^1E, 4\%b^3A_2)$	38650	0.0063
				$A_1(96\%a^3E)$	39890	$9 \cdot 10^{-5}$
a^3A_1	MLCT	39750		$E(70\%a^3A_1, 25\%b^3A_2)$	40350	10^{-5}
a^3B_1	MLCT	40230		$E(69\%a^3B_1, 14\%a^3A_2, 10\%A^1E)$	40430	0.0018
A^1E	MLCT	40340	0.0219	$E(64\%A^1E, 16\%a^3E, 13\%a^3B_1)$	40850	0.0245
A^1A_1	MLCT	40930	0.0007	$A_1(69\%A^1A_1, 15\%a^3A_2, 9\%b^3E)$	41090	0.0009
B^1A_1	MLCT	41250	0.042	$A_1(71\%B^1A_1, 12\%b^3A_2, 10\%b^3E)$	41260	.0298
b^3E	MLCT	42080		$E(90\%b^3E, 5\%a^3B_1, 3\%a^3A_1)$	42550	$2 \cdot 10^{-5}$
				$B_1(79\%b^3E)$	42550	$2 \cdot 10^{-5}$
				$A_1(79\%b^3E, 19\%B^1A_1)$	42850	0.0083
B^1E	MLCT	44430	0.0007	$E(55\%B^1E, 23\%c^3E, 14\%b^3A_1)$	43890	0.0005
a^3B_2	MLCT	44030		$E(91\%a^3B_2, 3\%A^1E, 3\%B^1E)$	44320	0.0003
				$B_1(93\%a^3B_2, 4\%a^3E)$	44340	$5 \cdot 10^{-7}$
b^3A_1	SBLCT	44280		$E(81\%b^3A_1, 12\%B^1E)$	44580	$4 \cdot 10^{-5}$
c^3E	MLCT	45540		$E(66\%c^3E, 27\%B^1E)$	45970	0.0013
				$A_1(86\%c^3E, 10\%c^3A_2)$	44560	$9 \cdot 10^{-5}$
				$B_1(96\%c^3E)$	46460	10^{-7}
c^3A_2	MLCT	47800		$E(89\%c^3A_2, 8\%c^3E)$	48210	0.0024
				$A_1(89\%c^3A_2, 10\%c^3E)$	48310	$4 \cdot 10^{-5}$
d^3E	SBLCT	49470		$E(86\%d^3A_2, 8\%C^1E)$	49540	0.023
				$B_1(98\%d^3E)$	49720	10^{-6}
C^1E	SBLCT	49530	0.037	$E(90\%C^1E, 7\%d^3E)$	49630	0.038
D^1E	MLCT/ MSBCT/MC	51930	0.471	$E(50\%D^1E, 32\%c^3A_1, 8\%e^3E)$	51150	0.2112
c^3A_1	MLCT	52150		$E(56\%c^3A_1, 35\%D^1E, 5\%d^3A_1)$	52490	0.176
C^1A_1	SBLCT	53820	0.12	$A_1(94\%C^1A_1, 5\%e^3E)$	53950	0.13
d^3A_1	MLCT	54260		$E(49\%d^3A_1, 20\%e^3E, 13\%E^1E)$	54250	0.056
e^3E	MLCT	55000		$B_1(85\%e^3E)$	53830	$3 \cdot 10^{-5}$
				$E(40\%e^3E, 40\%d^3A_1, 8\%E^1E)$	54870	0.0074
				$A_1(94\%e^3E, 5\%d^3A_2)$	55840	0.0003
D^1A_1	SBLCT	54920	0.033	$A_1(97\%D^1A_1)$	55090	0.028
e^3A_1	MLCT	56640		$E(68\%e^3A_1, 21\%e^3E, 8\%E^1E)$	56620	0.016
E^1E	MLCT	57150	0.0006	$E(70\%E^1E, 21\%e^3A_1, 6\%e^3E)$	58200	0.001
d^3A_2	MLCT	57980		$E(91\%d^3A_2, 4\%e^3E)$	58450	0.0001
				$A_1(75\%d^3A_2, 15\%E^1A_1)$	57930	0.0057

Chapitre 3

Spectre d'absorption électronique des complexes de l'iridium

3.1 Etude géométrique et orbitale

Les deux complexes d'iridium étudiés dans ce chapitre sont des complexes cyclométallants de type $\text{Ir}(\text{ppy})_n$. Il s'agit des complexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**a**) et $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ (**b**). Le premier complexe, dit tris(2-phenylpyridine)iridium possède deux conformères en fonction de la position des azotes des pyridines. Lorsque deux azotes se retrouvent en positions opposées le complexe est appelé *meridional mer*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Lorsque les trois azotes se retrouvent sur le même côté le complexe est appelé *facial fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. De même pour le deuxième complexe, il possède deux conformères selon la position des deux azotes. Nous le notons *trans*- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ lorsque les deux azotes sont opposés, et *cis*- $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ lorsqu'ils sont de même côté (Figure 3.1). L'objectif du travail réalisé dans ce chapitre, est d'étudier les spectres d'absorptions théoriques des deux complexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ en se référant à une étude comparative avec leurs spectres d'absorptions expérimentaux obtenus par Yersin et ses collaborateurs [29]. La structure géométrique du complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ étudiée par le groupe de Yersin correspond au conformère *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Pour le deuxième complexe, les auteurs n'ont pas donné des détails sur la structure géométrique de $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$. Le ligand phenylpyridine (ppy) du complexe *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ a été remplacé par deux ligands

monodentés : un chlore, et une fonction carbonyle CO. Avant de réaliser les calculs de

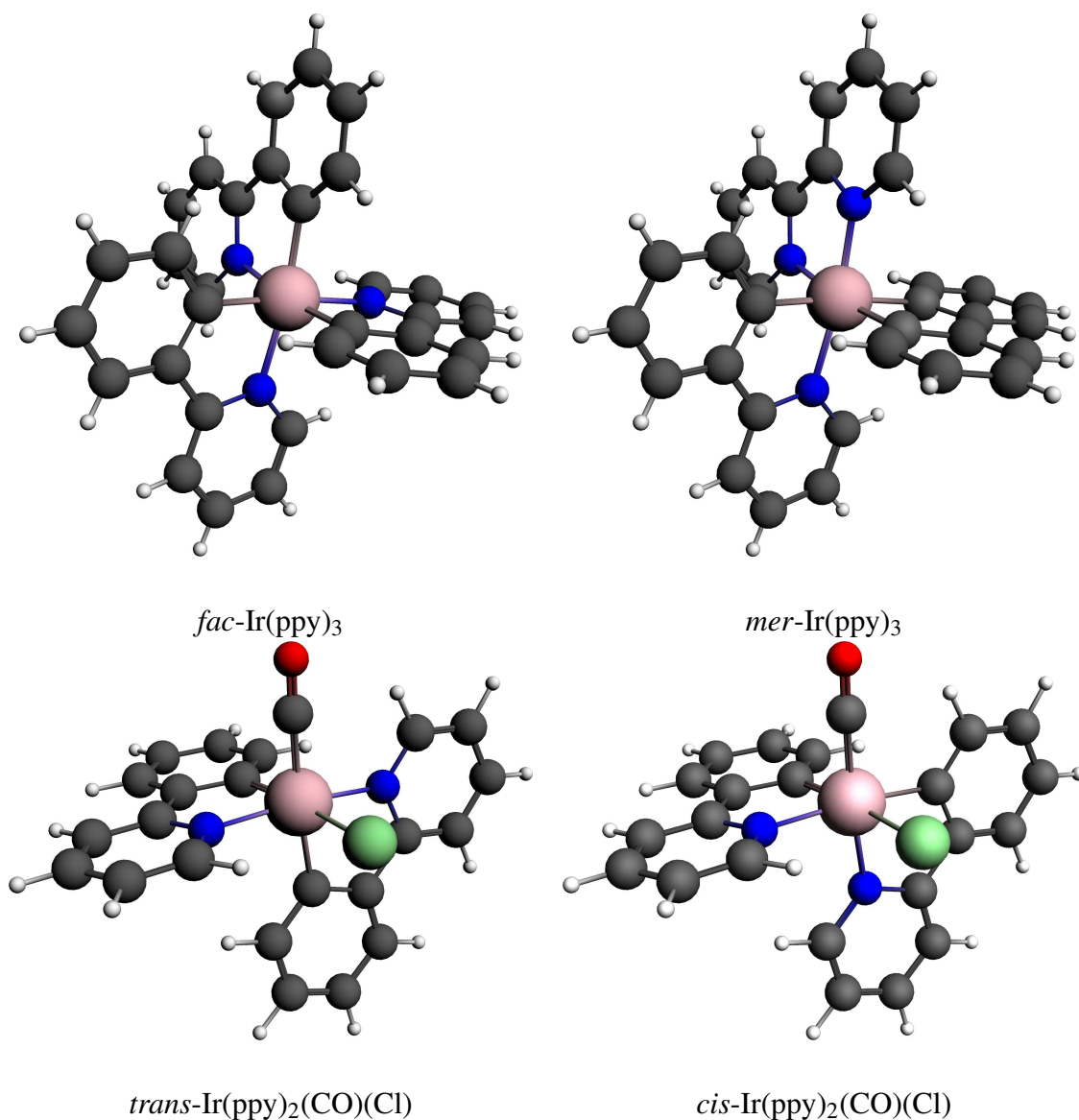


FIGURE 3.1: Les structures géométriques des deux complexes Ir(ppy)₃ et Ir(ppy)₂(CO)(Cl)

spectroscopie électronique des deux complexes, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie. Les structures géométriques des deux complexes *fac*-Ir(ppy)₃, *cis*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) ont été optimisées au niveau DFT avec des fonctionnelles et des bases différentes. La fonctionnelle hybride B3LYP a été utilisée avec la base 6-31G(d) pour décrire les électrons des atomes non métalliques des trois-complexes, plus une orbitale diffuse sur le chlore. Tandis que les électrons de l'iridium ont été décrits

Tab 3.1: Les paramètres géométriques des deux complexes *fac*-Ir(ppy)₃ et *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) calculés au niveau DFT. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux paramètres expérimentaux du complexe *fac*-Ir(ppy)₃. (Les distances en Å, les angles en degré °)

	<i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl)		<i>cis</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl)		<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	
	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91	B3LYP	PW91
Ir-N ₁	2.090	2.075	2.205	2.189	2.190(2.086)	2.153
Ir-N ₂	2.085	2.066	2.084	2.060	2.190(2.086)	2.153
Ir-C ₁	2.045	2.050	2.043	2.078	2.027(2.035)	2.027
Ir-C ₂	2.062	2.077	2.078	2.073	2.027(2.035)	2.027
Ir-CO	1.952	1.930	1.945	1.942	-	-
Ir-Cl	2.534	2.499	2.437	2.426	-	-
N-Ir-N	171.71	173.34	97.92	99.02	96.4(97.0)	98.3
C-Ir-C	94.41	96.56	93.67	93.99	96.05(95.1)	98.12

par un pseudopotentiel LANL2DZ. La deuxième fonctionnelle PW91 a été utilisée avec une base d'orbitale de type *valence triple zeta* polarisée (TZP) sur tous les atomes. Les effets relativistes ont été pris en compte par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA). Les calculs effectués au niveau DFT/B3LYP ont été réalisés avec le programme Gaussian09 et ceux effectués au niveau DFT/PW91 ont été réalisés avec le programme ADF. Les paramètres géométriques optimisés des trois complexes sont présentés dans le tableau 3.1. Le complexe *fac*-Ir(ppy)₃ possède un seul élément de symétrie, il s'agit d'un axe de rotation C₃ qui passe par l'atome d'iridium et au centre du triangle formé par les azotes des pyridines. Ainsi, il appartient au groupe ponctuel C₃. Les paramètres géométriques du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP et PW91 sont proches des résultats expérimentaux. Les distances Ir-N calculées au niveau DFT/B3LYP et au niveau DFT/PW91 sont égales à 2,190 Å et 2.153 Å respectivement, avec une erreur de 0.104 Å et 0.067 Å respectivement par rapport aux résultats enregistrés expérimentalement. Pour les distance Ir-C_{phen}, les deux fonctionnelles sous-estiment légèrement les résultats expérimentaux avec une erreur de l'ordre $\simeq 0.008$ Å. Pour le complexe **b**, Les résultats montrent que le conformère *trans*-**b** est 0,23 eV plus stable que le conformère *cis*-**b**. Les paramètres géométriques des deux conformères, calculés avec la fonctionnelle B3LYP sont proches de ceux calculés avec la fonctionnelle PW91. Nous ne disposons pas de résultats

expérimentaux de ce complexe pour comparer nos résultats. L'état fondamental des deux complexes **a** et **b** correspond à un état singulet 1A_1 . La nature des orbitales frontières des deux complexes obtenue au niveau B3LYP/6-31G* est semblable à celle obtenue au niveau PW91/TZP (Tableau 3.2). Les deux figures 3.2 et 3.3 représentent les quatre orbitales occupées, et les quatre orbitales virtuelles des complexes **a** et **b** respectivement. L'orbitale moléculaire HOMO du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ est localisée majoritairement sur l'orbitale 5d_{z²} de l'iridium. Les deux orbitales HOMO-1 et HOMO-2 sont dégénérées, elles sont dé-

Tab 3.2: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs des deux complexes **a** et **b**

	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃		<i>trans</i> -Ir(ppy) ₂ (CO)(Cl)	
	Caractère	Energie en eV	Caractère	Energie en eV
B3LYP				
LUMO+3	π^*_{ppy}	-1,13	π^*_{ppy}	-1,06
LUMO+2	π^*_{ppy}	-1,13	π^*_{ppy}	-1,18
LUMO+1	π^*_{ppy}	-1,18	π^*_{ppy}	-1,65
LUMO	π^*_{ppy}	-1,61	π^*_{ppy}	-1,71
HOMO	5d _{z²} + π_{ph}	-4,85	π_{Cl} +5d _{Ir}	-5,73
HOMO-1	5d _{π} + π_{ph}	-4,98	π_{Cl} +5d _{Ir}	-5,97
HOMO-2	5d _{π} + π_{ph}	-4,98	π_{Cl} + π_{ph}	-6,01
HOMO-3	π_{ppy}	-5,83	π_{Cl} + π_{ph}	-6,31
PW91				
LUMO+3	π^*_{ppy}	-1,917	π_{Cl} +5d _{Ir}	-2,07
LUMO+2	π^*_{ppy}	-2,024	π_{Cl} +5d _{Ir}	-2,20
LUMO+1	π^*_{ppy}	-2,026	π_{Cl} + π_{ph}	-2,53
LUMO	π^*_{ppy}	-2,164	π_{Cl} + π_{ph}	-2,59
HOMO	5d _{z²} + π_{ph}	-4,303	π^*_{ppy}	-4,96
HOMO-1	5d _{π} + π_{ph}	-4,447	π^*_{ppy}	-5,02
HOMO-2	5d _{π} + π_{ph}	-4,448	π^*_{ppy}	-5,42
HOMO-3	π_{ppy}	-5,382	π^*_{ppy}	-5,68

localisées sur les orbitales π du phényle avec une large contribution de l'orbitale 5d _{π} du métal. Les quatre premières orbitales virtuelles sont délocalisées sur les ligands ppy (phényle+pyridine). Pour le complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl), Les deux orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur les ligands, avec une large contribution des orbitales π du

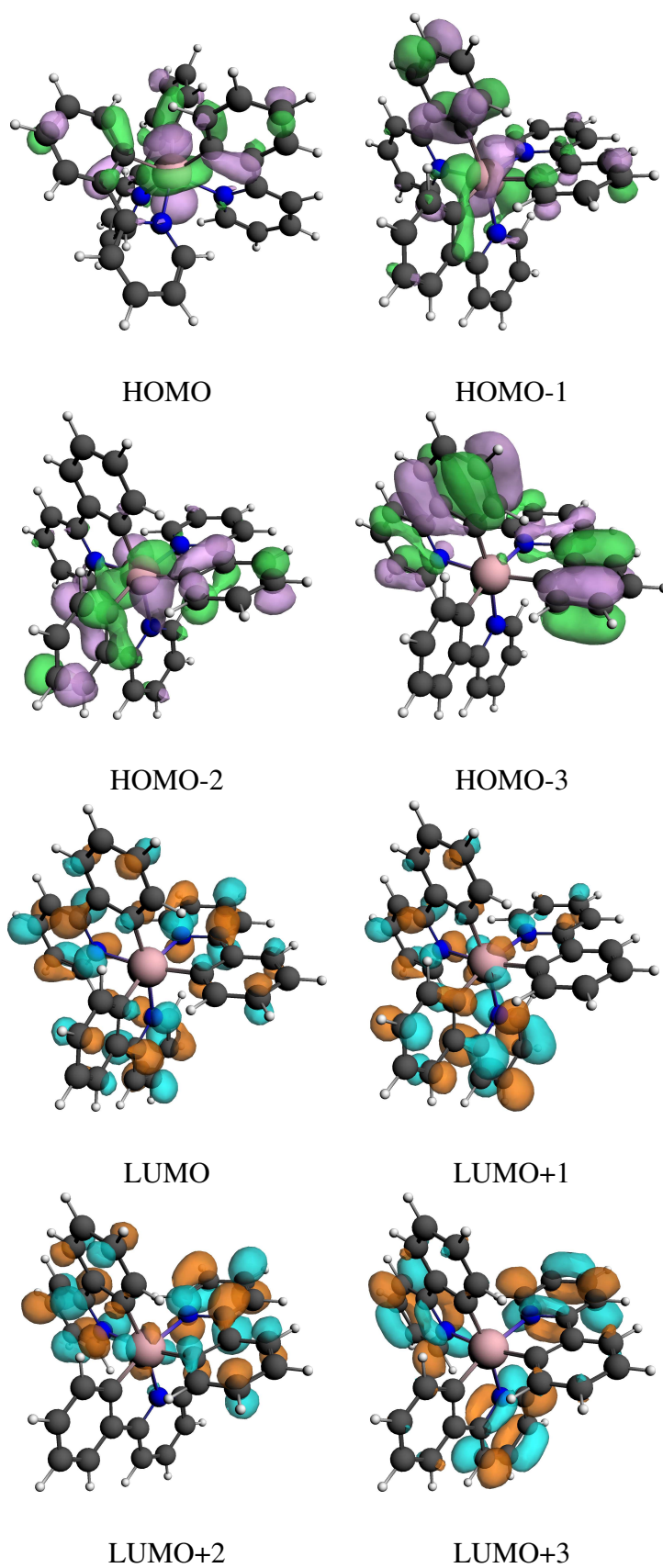


FIGURE 3.2: Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe *fac*-Ir(ppy)₃

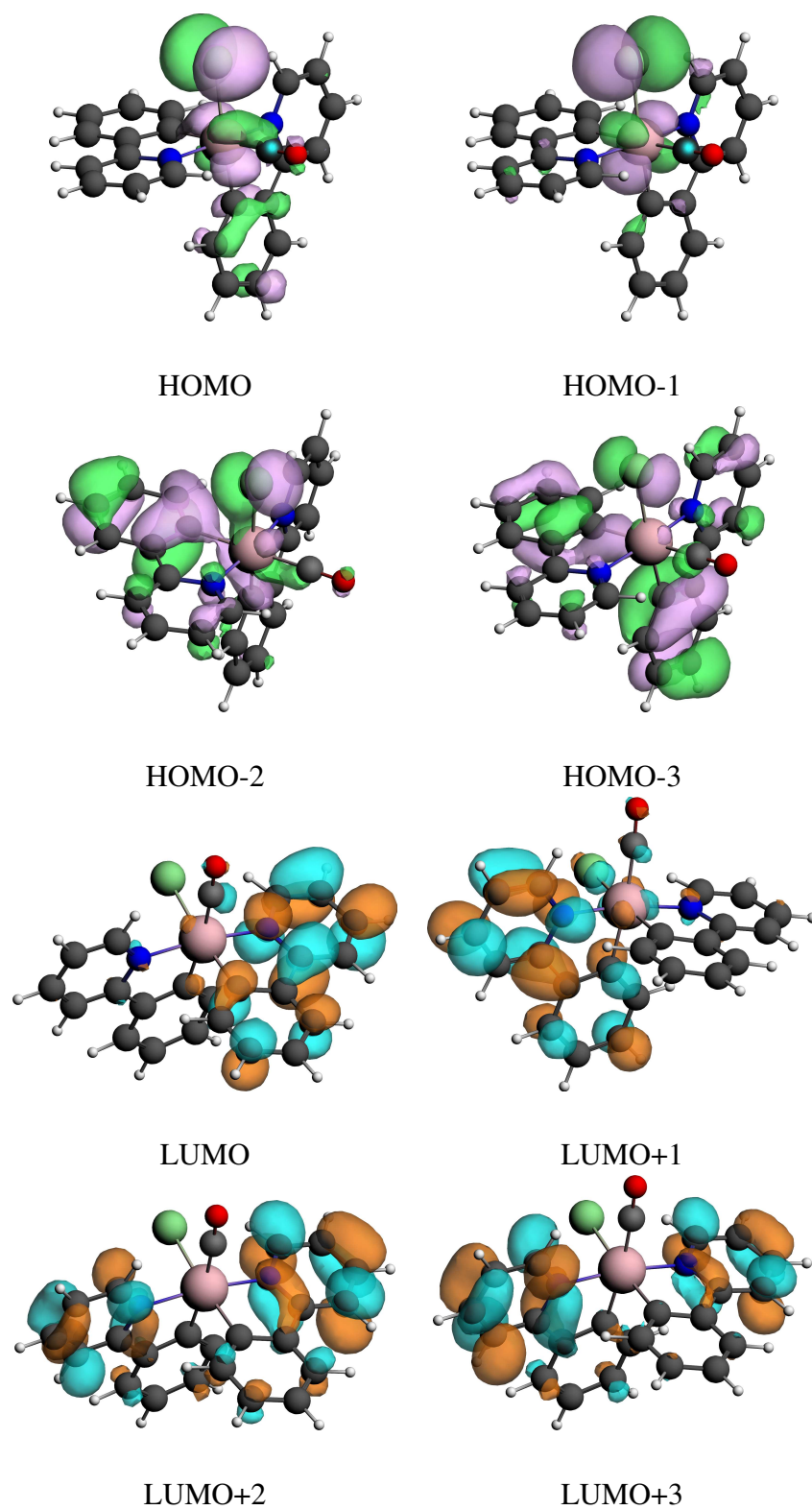


FIGURE 3.3: Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe $\text{Ir(ppy)}_2(\text{CO})(\text{Cl})$

chlore et les orbitales d de l'iridium. Les autres orbitales occupées HOMO-2 et HOMO-3 sont délocalisées sur les ligands Cl et le phényle. Concernant les orbitales virtuelles elles sont délocalisées sur les ligands ppy.

3.2 Spectre d'absorption électronique sans couplage spin-orbite

3.2.1 Etude TD-DFT "SPIN-FREE"

a- Complexe $\text{Ir(ppy)}_2(\text{CO})(\text{Cl})$:

Les énergies des transitions électroniques verticales, de l'état fondamental vers les états singulets les plus bas et les forces d'oscillateur associées, du complexe *trans*- $\text{Ir(ppy)}_2(\text{CO})(\text{Cl})$ sont présentées dans le tableau 3.3. La première absorption a été calculée à 26850 cm^{-1} , 1.28 eV plus haut que le spectre d'absorption expérimental. Elle correspond à un état MLCT/LLCT. Les états excités calculés entre 26850 cm^{-1} et 32320 cm^{-1} possèdent des forces d'oscillateur comprises entre 0.0017 et 0,0424. Ce sont des états à caractère mixte MLCT/LLCT sauf l'état calculé à 30020 cm^{-1} ($f=0,0424$) qui possède un caractère LLCT pur. L'intervalle énergétique compris entre 32440 cm^{-1} et 32870 cm^{-1} est composé de trois états de caractère LLCT pur avec des forces d'oscillateur significatives $0.0034 \leq f \leq 0.0503$. Ils contribuent ensemble à la formation de l'épaule qui apparaît sur l'enveloppe du spectre d'absorption théorique vers $\sim 32500 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 3.4). Les états $^1\text{A}_1$ calculés entre 32870 cm^{-1} et 40010 cm^{-1} sont de plus en plus intenses, et de plus en plus proches en énergie, ce qui donne une courbe ascendante au spectre semblable à celle enregistrée expérimentalement. La bande la plus intense qui apparaît sur le spectre d'absorption théorique est due aux absorptions fortes ($f > 0.0270$) calculées entre 39360 cm^{-1} et 40920 cm^{-1} . L'absorption la plus forte du spectre est calculée à 40010 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de 0.1494. Elle correspond à un état mixte LLCT/MC/MLCT avec une domination du caractère LLCT. Cette bande est attribuée à la bande d'absorption observée vers $\sim 43000 \text{ cm}^{-1}$. Les forces d'oscillateur des états calculés après 40010 cm^{-1} deviennent de plus en

plus faibles ce qui donne au spectre une courbe descendante. Cette partie ne correspond à aucune bande expérimentale. En effet, le spectre d'absorption expérimental est caractérisé par une pente ascendante dès le début de l'absorption jusqu'à la dernière absorption calculée à 43000 cm^{-1} . Le spectre d'absorption électronique du complexe *cis*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) débute à 27370 cm^{-1} , soit à 520 cm^{-1} plus haut que le spectre d'absorption du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) (Tableau 3.4). Les spectres d'absorption des deux complexes *cis*-**b** et *trans*-**b** sont nettement différents dans la région $\sim 32000\text{ cm}^{-1} - 41000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 3.4). Dans cette région le spectre du complexes *cis*- est composé de deux épaulements. La première est due à un ensemble d'états excités calculés entre 33230 et 34680 cm^{-1} avec des forces d'oscillateur importantes comprises entre 0.0224 et 0.1048 . Ces états possèdent des caractères mixtes MLCT/LLCT. La deuxième épaulement est due aux trois états calculés à 41220 cm^{-1} , 41250 cm^{-1} et 41510 cm^{-1} de forces d'oscillateur 0.0229 , 0.0540 et 0.1262 respectivement. Donc, le spectre théorique du complexe *trans*-**b** reproduit mieux le spectre d'absorption expérimental du complexe **b** étudié par le groupe Yersin.

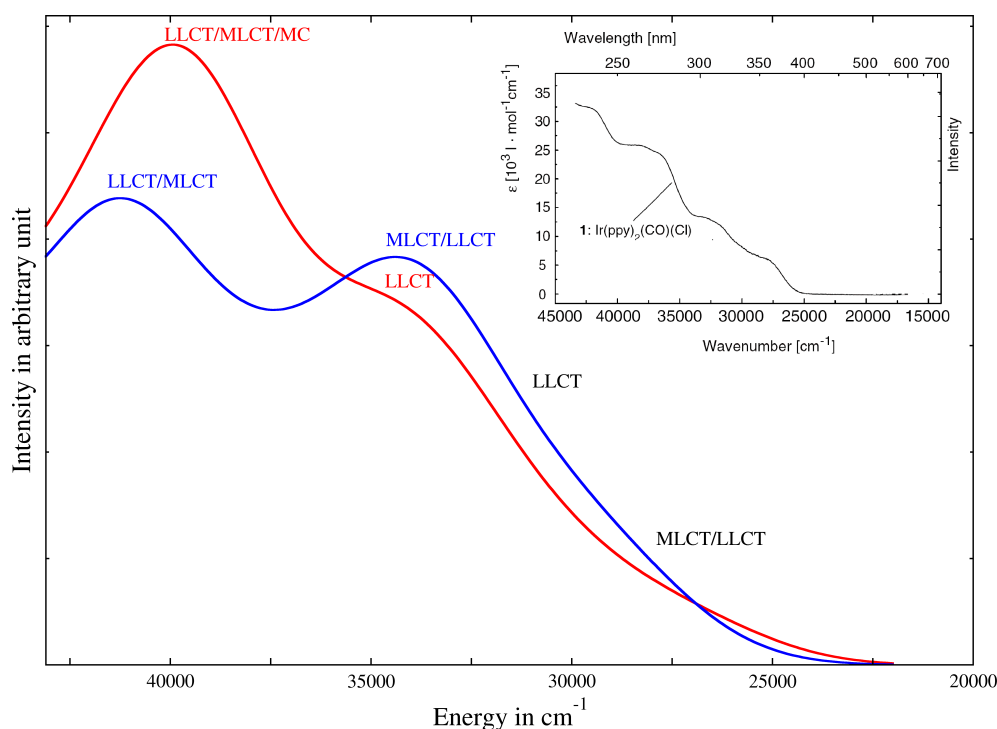


FIGURE 3.4: Spectres d'absorptions électroniques (spin-free) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP : *trans*-**b** en rouge ; *cis*-**b** en bleu

Tab 3.3: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl), et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
¹ A	MLCT+LCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	26850	3,32	0,0286
¹ A	MLCT+LCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	27060	3,35	0.0017
¹ A	MLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28560	3.54	0,0048
		$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28760	3,56	0.0095
		$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	29790	3,69	0.0050
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	30020	3,72	0,0424
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	31440	3,89	0,0188
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	32160	3,98	0,006
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	32320	4,00	0,0088
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	32440	4,02	0,0503
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	32710	4,05	0.0034
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	32870	4,07	0,0267
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33310	4,13	0,02
		$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	33870	4,19	0.0074
		$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34240	4,24	0,0247
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$			
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34500	4,27	0,0476
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$			
		$\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34610	4,29	0,0209
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	34710	4,30	0.0021
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	34880	4,32	0,0471
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34990	4.33	0.0081
		$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$			
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	35150	4,35	0.0383
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36230	4,49	0.0041
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	MLCT/LLCT	$\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36460	4,51	0,0356

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1A	LLCT/MLCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	36610	4,53	0.0045
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow \pi_{py}^*$			
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow \pi_{CO}^*$			
1A	LLCT/MLCT	$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow \pi_{CO}^*$	36710	4,55	0.0009
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{CO}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
1A	LLCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	37290	4,62	0.0069
1A	LLCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	37430	4,64	0,0132
1A	LLCT/MLCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	37810	4,68	0.0093
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow \pi_{CO}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{CO}^*$			
1A	LLCT/MLCT	$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	37970	4,70	0.0163
		$\pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
1A	LLCT/MLCT	$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	38160	4,73	0,048
		$\sigma_{M-Cl} \rightarrow \pi_{py}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
1A	MLCT/MC/LLCT	$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{py}^*$	38430	4,76	0,0317
		$\sigma_{M-Cl} \rightarrow \pi_{py}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			
1A	LLCT	$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	38850	4,81	0.0076
1A	LLCT/MC/MLCT	$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{py}^*$	38940	4,82	0,0267
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{py}^*$			
1A	LLCT/MC/MLCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$	39260	4,86	0.0020
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			
1A	LLCT	$\pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	39360	4,87	0,0273
1A	LLCT/MC/MLCT	$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$	39460		0,0707
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			
1A	LLCT/MC/MLCT	$\pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	40010	4,96	0,1494
		$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			
1A	MLCT	$\sigma_{M-Cl} \rightarrow \pi_{py}^*$	40120	4,97	0.0322
1A	MLCT/LLCT	$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$	40390	5,00	0,0617
1A	MLCT/LLCT	$\sigma_{M-Cl} \rightarrow \pi_{py}^*$	40920	5,07	0.0417
		$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$	41211	5,10	0.0016
1A	MLCT/LLCT	$\sigma_{M-Cl} \rightarrow \pi_{py}^*$	41690	5,16	0.0226
		$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$			
1A	MLCT/MC/LLCT	$5d_{Ir} + \pi_{ph} \rightarrow \pi_{py}^*$	41760	5,17	0.0071
		$\pi_{Cl} + 5d_{Ir} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{py}^*$			
1A	LLCT/LMCT	$\pi_{Cl} + \pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$	41970	5,20	0.0120
		$\pi_{ph} \rightarrow 5d_{Ir} + \pi_{CO}^*$			

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1A	LLCT/LMCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi^*_{\text{CO}}$	42420	5,25	0.0180
		$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi^*_{\text{CO}}$			
1A	LLCT/MLCT/LMCT/ MC	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi^*_{\text{CO}}$	42630	5,28	0.0113
		$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$			
		$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi^*_{\text{py}}$			
1A	LLCT/LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi^*_{\text{CO}}$	42800	5,30	0.0074
1A	MLCT/LLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	42840	5,31	0.0294

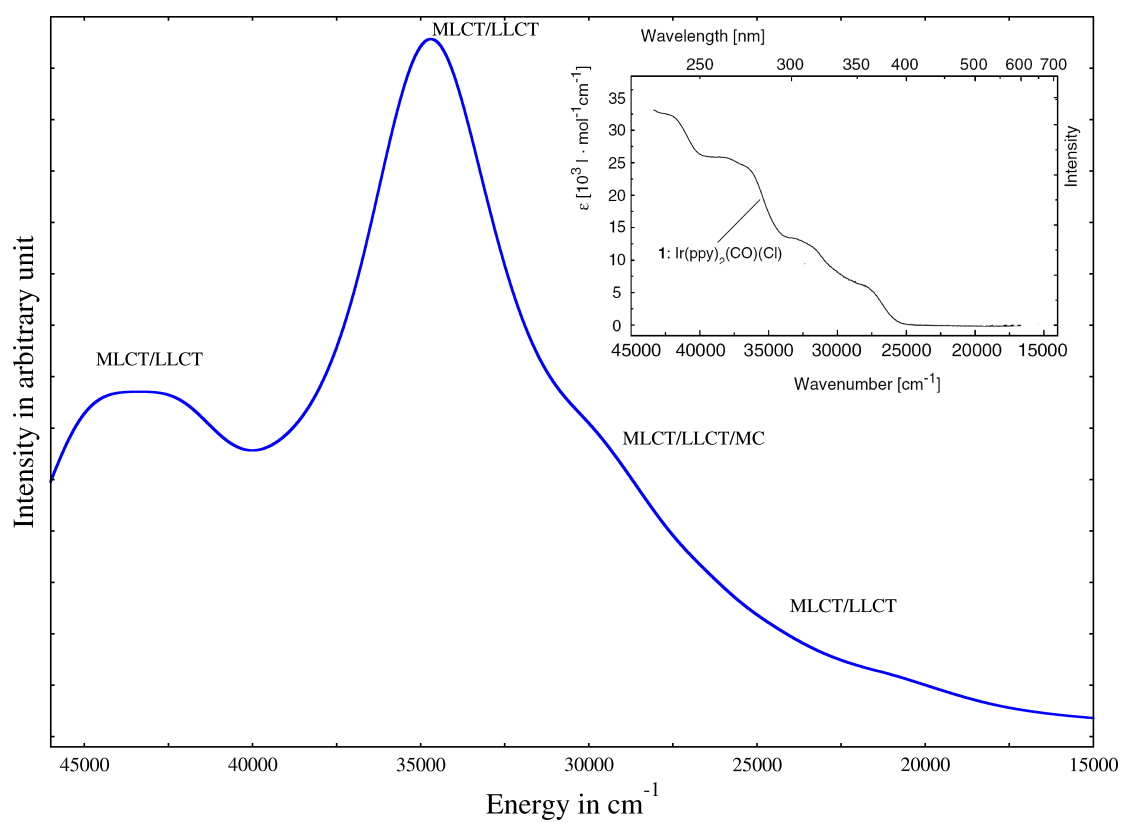


FIGURE 3.5: Spectre d'absorption électronique spin-free du complexe trans-**b** obtenu au niveau TDDFT/PW91.

Tab 3.4: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *cis*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	27370	3,39	0.0083
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28710	3,56	0.0074
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33230	4,11	0.0491
	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33630	4,16	0.1048
	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33930	4,20	0.0224
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34190	4,23	0.0241
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34680	4,29	0.0534
	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	35260	4,37	0.0246
	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36170	4,48	0.0395
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36940	4,57	0.0318
	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT/LMCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	38190	4,73	0.0324
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT/LMCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	38300	4,74	0.0470
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	38760	4,80	0.0209
LLCT/MLCT/LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	41040	5,08	0.0690
	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
LLCT/MLCT/LMCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	41220	5,11	0.0229
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT/LMCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	41250	5,11	0.0540
	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT/LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	41510	5,14	0.1262
	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	41950	5,20	0.0115
LLCT/LMCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	42080	5,21	0.0266

Les énergies des états excités singulets et les forces d'oscillateur associées du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) calculées au niveau TD-DFT/PW91 sont reportées dans le tableau 3.5. Le spectre d'absorption électronique obtenu avec la fonctionnelle PW91 débute à 19420 cm⁻¹, 7420 cm⁻¹ plus bas que le spectre d'absorption calculé avec la fonctionnelle B3LYP. Ce résultat est en bon accord avec le spectre expérimental qui débute vers 16500 cm⁻¹. Les absorptions calculées entre 19420 cm⁻¹ et 34490 cm⁻¹ sont dominées par des excitations électroniques de l'orbitale occupée $\pi_{\text{Cl}}+5d_{\text{Ir}}$ vers les deux orbitales virtuelles π^*_{py} et π^*_{py} délocalisées sur les ligands phényle-pyridine (ppy). Les cinq premiers états excités correspondent à un caractère mixte LLCT/MLCT. Ils fournissent des forces d'oscillateur moyennes. Le premier état d'un caractère LLCT pur apparaît à 28530 cm⁻¹, il correspond à un transfert de charge entre l'orbitale $\pi_{\text{Cl}}+\pi_{\text{ph}}$ et l'orbitale π^*_{py} . La première transition centrée sur le métal est calculée à 29640 cm⁻¹. Elle est mélangée avec des transitions LLCT et MLCT et possède une force d'oscillateur significative de $f=0.0192$. Cet état est suivi de trois autres états de même caractère mixte (LLCT/MLCT/MC), calculés à 29790 cm⁻¹ ($f=0.0114$), 30050 cm⁻¹ ($f=0.0118$) et 30100 cm⁻¹ ($f=0.0288$). L'ensemble de ces états contribue à la formation de l'épaulement qui apparaît sur le spectre vers ~ 30000 cm⁻¹ (Figure 3.5). L'intervalle énergétique compris entre 34010 cm⁻¹ et 35560 cm⁻¹ est composé de cinq états mixtes LLCT/MLCT avec des forces d'oscillateur supérieures à 0.04. L'ensemble de ces fortes transitions produit une bande intense sur le spectre d'absorption théorique. Elle apparaît sur l'enveloppe du spectre vers ~ 35000 cm⁻¹. L'attribution de cette bande aux bandes observées expérimentalement est difficile. Plusieurs bandes ont été enregistrées entre ~ 30000 cm⁻¹ et ~ 43000 cm⁻¹ par le groupe de Yersin. Néanmoins, on peut dire que la forme du spectre théorique et du spectre expérimental est la même entre ~ 20000 cm⁻¹ et ~ 35000 cm⁻¹, les absorptions dans ce domaine d'énergie deviennent fortes lorsque l'énergie de transition augmente. La bande large calculée à ~ 42500 cm⁻¹ est due aux états LLCT et LLCT/MLCT calculés à 42390 cm⁻¹ et 42500 cm⁻¹ respectivement. Bien que le complexe Ir(ppy)₂(CO)(Cl) absorbe expérimentalement dans cette région ~ 42500 cm⁻¹, on ne peut pas attribuer la bande calculée car son intensité est différente aux intensités des bandes observées. Les intensités des absorptions

du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) calculées entre $\sim 34000\text{ cm}^{-1}$ et 43000 cm^{-1} avec la fonctionnelle PW91 sont nettement différentes de celles calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP.

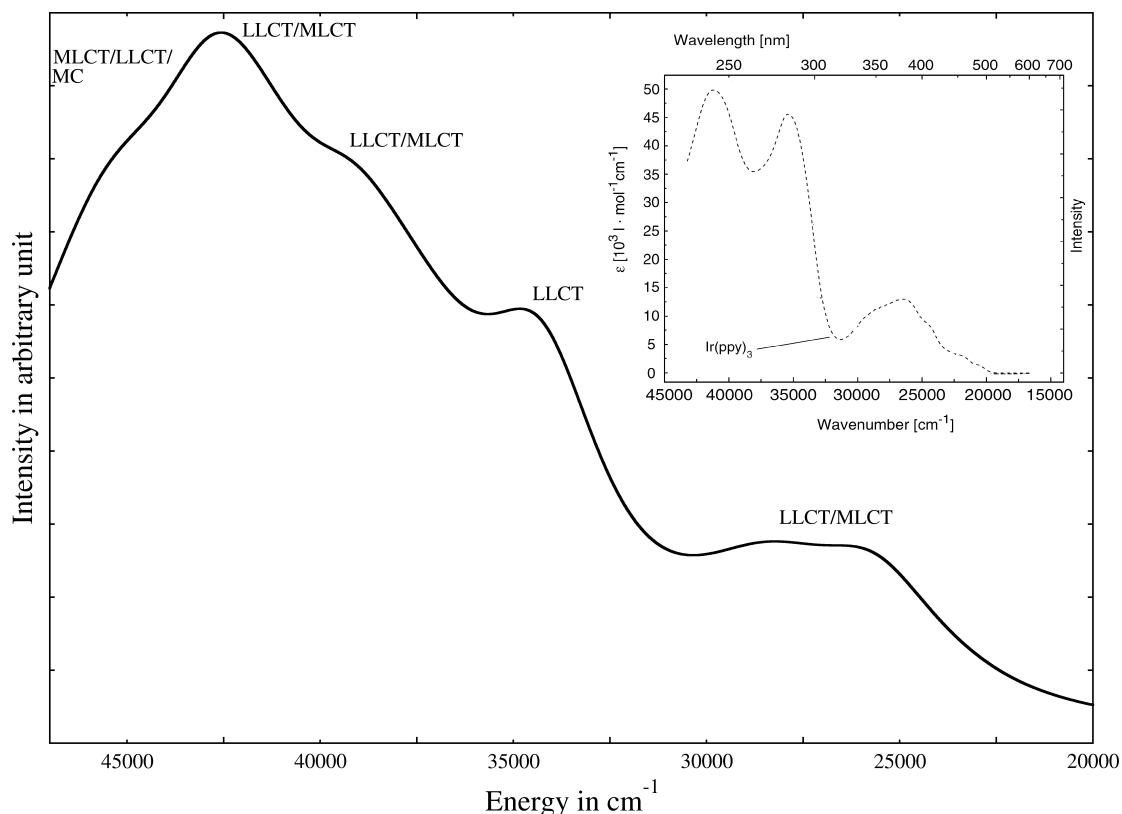


FIGURE 3.6: Spectre d'absorption spin-free du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP.

b- Complexe *fac*-Ir(ppy)₃ :

Les énergies des transitions électroniques verticales vers les états excités singulets du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ et les forces d'oscillateur correspondantes ont été calculées aux niveaux TD-DFT/B3LYP et TD-DFT/PW91, les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 3.6 et 3.7 respectivement. Le spectre d'absorption du complexe **a** calculé avec la fonctionnelle B3LYP commence à 23390 cm^{-1} avec une faible absorption de $f = 0.0060$. Les états excités singulets calculés entre 23390 cm^{-1} et 30120 cm^{-1} possèdent des caractères mixtes MLCT/LLCT. Ils correspondent à des excitations électroniques simultanées : de l'orbitale ($5d_{z^2} + \pi_{ph}$) vers l'orbitale π^*_{py} , et de l'orbitale ($5d_{xz,yz} + \pi_{ph}$) vers l'orbitale

Tab 3.5: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl), et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	19420	2,40	0.0042
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	19680	2,44	0.0005
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	19820	2,45	$4 \cdot 10^{-5}$
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	20960	2,59	0.0135
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	22460	2,78	0.004
		$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28530	3,53	0.0031
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28700	3,55	0.009
¹ A	LLCT/MLCT/MC/ LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	29640	3,67	
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			0.0192
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT/MC/ LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	29790	3,69	0.0114
¹ A	LLCT/MLCT/MC/ LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	30050	3,72	0.0118
¹ A	LLCT/MLCT/MC/ LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	30100	3,73	0.0288
		$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$			
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	33950	4,20	0.0006
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	34010	4,21	0.0419
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	34290	4,25	0.0375
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	34490	4,276	0.0648
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34650	4,29	0,12114
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34670	4,29	0.0192
¹ A	LLCT/LMCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	35420	4,39	0.0446
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	35560	4,40	0,1197
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	35770	4,43	0.003
¹ A	LLCT/MLCT/MC/ LMCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{py}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{CO}}^*$	42230	5,23	$5.3 \cdot 10^{-4}$
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{Cl}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$	42390	5,25	0.0245
¹ A	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{Cl}} + 5d_{\text{Ir}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	42500	5,26	0.0008

π_{py}^* . Parmi ces états, trois ont des forces d'oscillateur supérieures à 0.0336. Il s'agit de deux états ¹A₁ calculés à 25850 cm^{-1} et 27700 cm^{-1} et un état ¹E calculé à 28770 cm^{-1} .

Tab 3.6: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	23390	2,9	0.0060
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	23800	2,95	0.0024
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	25080	3,10	0.0227
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	25200	3,12	0.0028
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	25850	3,20	0.0539
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	26270	3,25	0.0013
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	27700	3,43	0.0478
		$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28000	3,47	0.0055
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	28770	3,56	0.0336
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	29760	3,68	0.0002
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	29920	3,70	0.0092
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	30120	3,73	0.0082
¹ E	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33300	4,12	0.0046
¹ A ₁	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33700	4,17	0.0010
¹ A ₁	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	33990	4,21	0.0485
¹ A ₁	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34100	4,22	0.0166
¹ A ₁	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34430	4,26	0.2207
¹ E	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	34590	4,28	0.0121
¹ E	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36110	4,47	0.0204
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36520	4,52	0.0045
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	36930	4,57	0.0353
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	37100	4,60	0.0160
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	37650	4,66	0.0670
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ E	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	38590	4,78	0.0208
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ E	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	39020	4,83	0.0335
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ A ₁	LLCT/MLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	39360	4,87	0.1575
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
¹ E	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	41090	5,09	0.0540
		$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	41650	5,16	0.0074
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
1A_1	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	41960	5,20	0.0629
		$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$			
1A_1	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	42180	5,23	0.0199
1A_1	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$	42720	5,29	0.1749
1A_1	LLCT/MLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	42790	5,30	0.0207
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
1A_1	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	42830	5,30	0.0803
1E	LLCT/MLCT/MC	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	43450	5,38	0.0374
		$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ph}}^*$			
		$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}}$			
1E	LLCT/MLCT/MC	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	43600	5,40	0.0172
		$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$			
		$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}}$			
1E	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{py}}^*$	44652	5,53	0.0280
		$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$			
		$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$			
1E	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$	45040	5,58	0.0468
		$5d_{z^2} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$			

L'ensemble de ces états contribue à la formation de la bande large qui apparaît sur l'enveloppe du spectre théorique entre $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 29000 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 3.6). Cette bande est évidemment attribuée à la bande observée expérimentalement vers $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$. Le premier état de caractère LLCT est un état 1E calculé à 33300 cm^{-1} avec une force d'oscillateur faible de $f = 0.0046$. Il correspond à une excitation électronique d'une orbitale délocalisée sur les ligands phényles π_{ph} vers l'orbitale vacante π_{py}^* . Cet état est suivi de plusieurs états proches énergétiquement de caractère LLCT avec des forces d'oscillateur comprises entre $0.0010 \leq f \leq 0.2207$. L'ensemble de ces états contribuent à la formation de segment-ascendant du spectre entre $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 34400 \text{ cm}^{-1}$. La épaulement qui apparaît sur l'enveloppe du spectre d'absorption théorique vers $\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$ est dû essentiellement à l'état 1A_1 ($f = 0.2207$) de caractère pur LLCT. Cet état est attribué à la bande observée expérimentalement à $\sim 35100 \text{ cm}^{-1}$. L'épaulement du spectre d'absorption théorique à $\sim 38000 \text{ cm}^{-1}$ est le résultat de la succession de trois absorptions fortes calculées à 38590 , 39020 et 39360 cm^{-1} , avec des forces d'oscillateur de 0.0208 , 0.0335 et 0.1575 respectivement. La bande la plus intense du spectre d'absorption théorique

Tab 3.7: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *fac*-Ir(ppy)₃, et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PW91.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm^{-1}	ΔE en eV	f
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	17510	2,17	0.0003
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	18660	2,31	0.0006
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	19120	2,37	0.0229
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	19130	2,37	0.0238
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	21970	2,72	0.0407
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	21980	2,72	0.0398
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	22890	2,83	0.0132
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	22900	2,83	0.0187
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	23460	2,90	0.0329
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	29690	3,68	0.0258
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	29870	3,70	0.0134
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	30230	3,74	0.0417
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	30963	3,83	0.0149
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	32480	4,02	0.0142
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{ph}}$	33360	4,13	0.0171
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{ph}}$	33380	4,13	0.0133
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	33580	4,16	0.0395
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	33590	4,16	0.0405
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	33760	4,18	0.0463
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	33830	4,19	0.0148
¹ A	MLCT/LLCT	$5d_{z^2} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	33870	4,19	0.1055
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{ph}}$	33910	4,20	0.03
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	35380	4,38	0.0552
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	36500	4,52	0.2981
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{ppy}}$	36990	4,58	0.0751
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{ppy}}$	37320	4,62	0.0830
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\pi} + \pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{ppy}}$	38480	4,77	0.0939
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	39890	4,94	0.1090
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	45250	5,61	0.0220
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ph}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	46140	5,72	0.0246
¹ A	LLCT/MLCT	$5d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{ppy}}$	46320	5,74	0.0184
¹ A	LLCT	$\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}$	46340	5,74	0.0165

est due aux trois états 1A_1 (LLCT/MLCT) quasi-dégénérés calculés à 42720 cm^{-1} , 42790 cm^{-1} et 42830 cm^{-1} . Ils correspondent aux forces d'oscillateur 0.1749, 0.0207 et 0.0803 respectivement. Cette bande peut très certainement être attribuée à la bande observée à $\sim 42500\text{ cm}^{-1}$. La forme du spectre d'absorption calculé avec la fonctionnelle PW91 est proche de celle du spectre d'absorption calculé avec la fonctionnelle hybride (Figure 3.7). Les calculs TD-DFT/PW91 ont été effectués en symétrie C_1 car la symétrie n'est pas reconnue par le programme ADF. D'après les résultats obtenus avec la fonctionnelle PW91, l'absorption du complexe **a** commence à 17510 cm^{-1} avec une faible force d'oscillateur de $f = 0.0003$ (Tableau 3.7). Ceci est en bon accord avec le spectre expérimental qui débute à $\sim 16000\text{ cm}^{-1}$. Les états excités singulets calculés entre 17510 et 38480 cm^{-1} possèdent

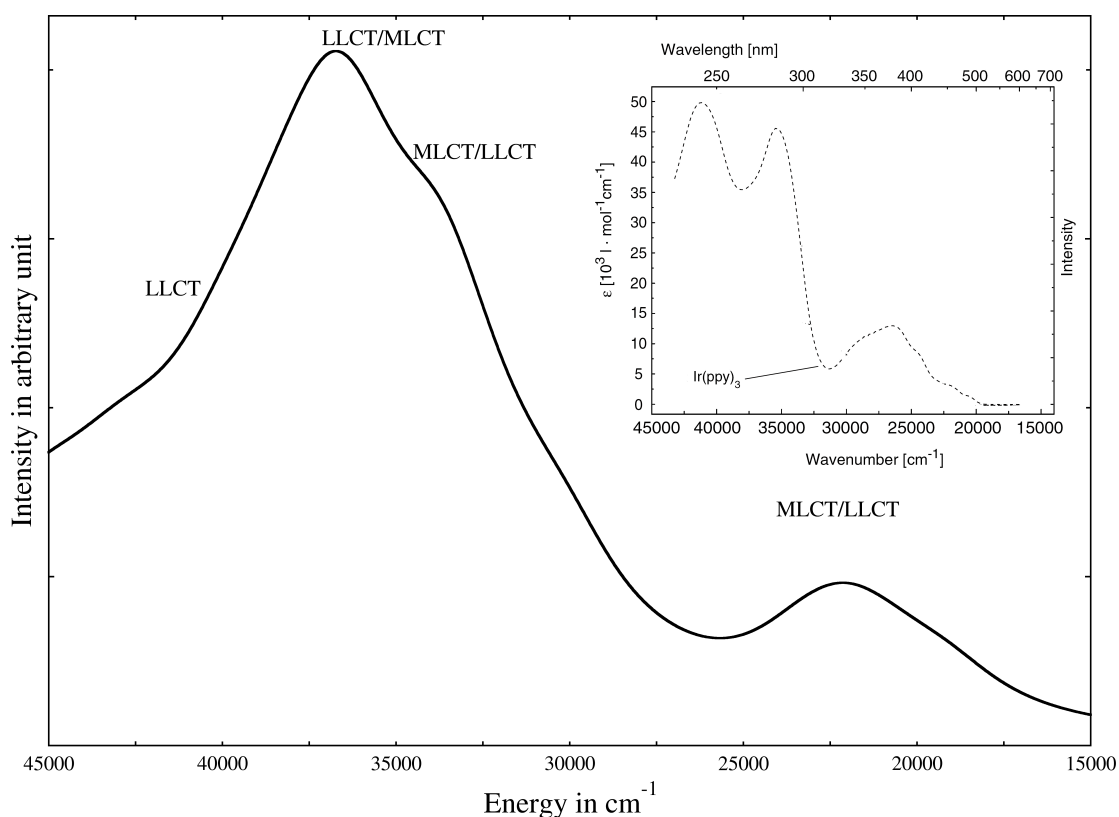


FIGURE 3.7: Spectre d'absorption spin-free du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.

des caractères mixtes MLCT/LLCT sauf l'état calculé à 29870 cm^{-1} qui possède un caractère LLCT pure. La bande qui apparaît vers $\sim 22000\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre théorique, est due aux deux états dégénérés calculés à 21970 cm^{-1} et 21980 cm^{-1} avec des forces d'oscilla-

teur de 0.0407 et 0.0398 respectivement. Cette bande est attribuée à la bande enregistrée à $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$. La courbe montante du spectre d'absorption théorique entre $\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 36000 \text{ cm}^{-1}$ correspond bien au spectre enregistré par le groupe de Yersin. Contrairement aux résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP, les états excités calculés avec la fonctionnelle PW91 entre 33360 cm^{-1} et 36990 cm^{-1} ne sont plus purs, ils ont un caractère mixte MLCT/LLCT. Les trois états calculés à 33760 et 33830 cm^{-1} sont dus à des excitations électroniques des orbitales délocalisées sur le métal et les ligands ppy, vers des orbitales virtuelles délocalisées sur les pyridines. Ils possèdent des forces d'oscillateur non négligeables de 0.0463, 0.0148 et 0.1055 et contribuent à la formation de l'épaule du spectre d'absorption vers $\sim 34000 \text{ cm}^{-1}$. L'ensemble de ces états contribue à la bande observée vers $\sim 35100 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense du spectre d'absorption obtenu au niveau TD-DFT/PW91 est calculée à 36500 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de $f=0.2981$. Elle correspond à un état excité à caractère mixte LLCT/MLCT. Quatre états de même caractère avec des forces d'oscillateur supérieures à $f=0.0750$ succèdent à cette bande. L'ensemble de ces états est attribué à la bande observée à $\sim 42500 \text{ cm}^{-1}$. Les états calculés entre 39890 cm^{-1} et 45000 cm^{-1} possèdent des caractères LLCT purs et correspondent à un transfert de charge des orbitales délocalisées sur les ligands phényle-pyridines vers les orbitales virtuelles délocalisées entièrement sur les pyridines.

3.2.2 Etude CASSCF "SPIN-FREE"

Le spectre d'absorption électronique du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) a été étudié avec la méthode CASSCF sans couplage spin-orbite (Spin-Free). Les calculs ont été effectués dans une symétrie C₁, sans contrainte de symétrie. Les dix premiers états excités de symétrie 'a' ont été étudiés au niveau CASSCF. Nous avons choisi un espace actif de 12 électrons corrélés dans 12 orbitales actives (12e12a). Six orbitales sont occupées : les orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur le métal et les ligands phényle-pyridines. Les quatre autres orbitales occupées sont délocalisées essentiellement sur la pyridine. Une base d'orbitale atomique relativiste corrélée ANO-rcc a été utilisée avec les contractions suivantes : (24s, 21p, 15d, 11f, 4g, 2h) contractée à (7s, 6p, 4d, 2f, 1g) pour l'atome d'iri-

dium ; (14s, 9p, 4d, 3f, 2g) contractée à (4s, 3p, 2d, 1f) pour l'azote ; (14s, 9p, 4d, 3f, 2g) contractée à (3s, 2p, 1d) pour le carbone et l'oxygène ; (17s, 12p, 5d, 4f, 2g) contractée à (5s, 4p, 2d, 1f) pour le chlore et finalement (8s, 4p, 3d, 1f) contractée à (2s, 1p) pour l'hydrogène. Les forces d'oscillateur ont été calculées avec le sous-programme RASSI implémenté dans Molcas. Les énergies des transitions électroniques verticales vers les états singulets les plus bas et les forces d'oscillateur associées du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) obtenues au niveau CASSCF/ANO-rcc sont reportées dans les tableaux 3.8. Les neuf états excités formant le spectre d'absorption électronique sont calculés entre 36530 cm⁻¹ et 56600 cm⁻¹. Ils correspondent tous à des caractères mixtes MLCT/LLCT sauf l'état calculé à 52610 cm⁻¹ qui possède un caractère LLCT pure. Le spectre d'absorption spin-free commence à 36530 cm⁻¹ avec une forte absorption $f = 0.3057$. Il correspond à un caractère mixte MLCT/LLCT dû essentiellement (72%) à un transfert de charge entre l'orbitale occupée 5d+ π_{ph} et l'orbitale virtuelle π^*_{py} . Les absorptions les plus fortes du spectre

Tab 3.8: Les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau CASSCF.

Etat	Caractère	Excitation	ΔE en cm ⁻¹	ΔE en eV	f
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (72%)	36530	4.52	0.3057
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (68%)	37970	4.70	0.4373
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (67%)	45910	5.69	0.4723
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (53%)	48220	5.97	0.3989
		π_{py} → π^*_{py} (11%)			
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (74%)	48680	6.03	0.0260
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (77%)	50730	6.28	0.0137
¹ A	LLCT	π_{py} → π^*_{py} (51%)	52610	6.52	0.0055
¹ A	LLCT/MLCT	π_{py} → π^*_{py} (47%)	53040	6.57	0.0381
		5d+ π_{ph} → π^*_{py} (14%)			
¹ A	MLCT/LLCT	5d+ π_{ph} → π^*_{py} (73%)	56600	7.01	0.0039

d'absorption théorique sont calculées à 37970 cm⁻¹ et 45910 cm⁻¹ avec des forces d'oscillateur de 0.4373 et 0.4723 respectivement. Elle sont à l'origine de l'apparition de deux épaulements sur l'enveloppe du spectre d'absorption (Figure 3.8). L'état calculé à 48220 cm⁻¹ correspond à un état mixte LLCT/MLCT avec une domination du caractère LLCT.

Cet état contribue aussi à la formation de la bande qui apparaît vers $\sim 46000 \text{ cm}^{-1}$. La dernière partie du spectre calculée entre 48680 cm^{-1} et 56600 cm^{-1} correspond à des forces d'oscillateur faibles par rapport à la première partie. Elles sont comprises entre $f = 0.0039$ et $f = 0.0381$. Le spectre d'absorption calculé au niveau CASSCF est différent de celui enregistré expérimentalement. En effet, l'énergie de la première absorption calculée (36530 cm^{-1}) est très différente de celle enregistrée expérimentalement (16500 cm^{-1}), à ce désaccord s'ajoute la différence entre les intensités des absorptions calculées et observées. L'attribution des absorptions calculées aux absorptions expérimentales est donc impossible.

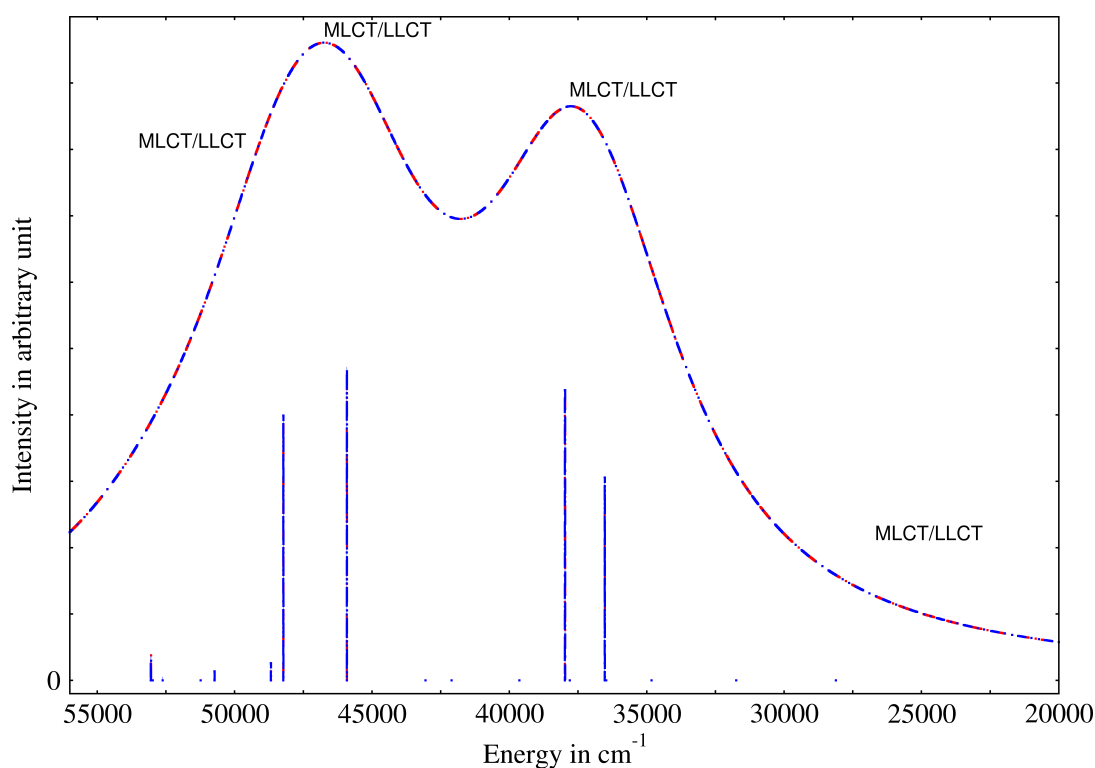


FIGURE 3.8: Spectre d'absorption électronique SF du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) obtenu au niveau CASSCF.

3.3 Spectre d'absorption électronique avec couplage spin-orbite

3.3.1 Etude TD-DFT "spin-orbite"

Les transitions énergétiques verticales SF et SO des complexes *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et *fac*-Ir(ppy)₃ obtenues au niveau TD-DFT/PW91 sont présentées dans les tableaux 3.9 et 3.10 respectivement. L'éclatement des états triplets sous l'effet de couplage spin-orbite augmente la densité des états excités formant le spectre d'absorption théorique. Les spectre d'absorption SO du complexe *trans*-**b** débute à 18440 cm⁻¹ avec une faible absorption de $f = 1.810^{-5}$. L'état correspondant à cette absorption (A(68% T₁, 26% T₃)) a été créé suite à l'éclatement des états triplets T₁ et T₃. L'éclatement énergétique par spin-orbite de l'état T₁ est de ~1540 cm⁻¹, tandis que celui de l'état T₃ est de ~1620 cm⁻¹. Les deux états SO suivants calculés à 18450 cm⁻¹ et 18490 cm⁻¹ possèdent des forces d'oscillateur plus importantes. Ils possèdent un caractère mixte LLCT/MLCT. Ces états n'apparaissent pas sur le spectre d'absorption SF, ils ont été générés par une interaction entre les états : T₁(67%)-T₃(28%) pour l'état SO calculé à 18450 cm⁻¹, et T₁(71%)-S₂(25%) pour l'état SO calculé à 18490 cm⁻¹. L'état SO calculé à 18710 cm⁻¹ est caractérisé par un degré de mixité élevé et équivalent entre états singulets et triplets. Il correspond à un caractère mixte LLCT/MLCT avec une force d'oscillateur significative de $f = 0.0021$. Les états excités SO calculés entre 18440 et 21080 cm⁻¹ se composent d'une combinaison entre les quatre premiers états excités singulets, et les quatre premiers états excités triplets avec des proportions différentes. L'éclatement de l'état triplet T₇ provoque trois nouvelles absorptions entre 28210 et 28250 cm⁻¹ qui n'apparaissent pas sur le spectre absorption spin-free. Les absorptions SO calculées entre 29660 cm⁻¹ et 30040 cm⁻¹ produisent des forces d'oscillateur importantes comprises entre $0.0077 \leq f \leq 0.0148$. L'ensemble de ces états contribue à la formation de l'épaulement qui apparaît sur le spectre d'absorption théorique (Figure 3.9). Le domaine énergétique 34710 cm⁻¹ - 35640 cm⁻¹ comporte les absorptions les plus fortes du spectre d'absorption SO, les plus intenses parmi ces absorptions sont calculées à

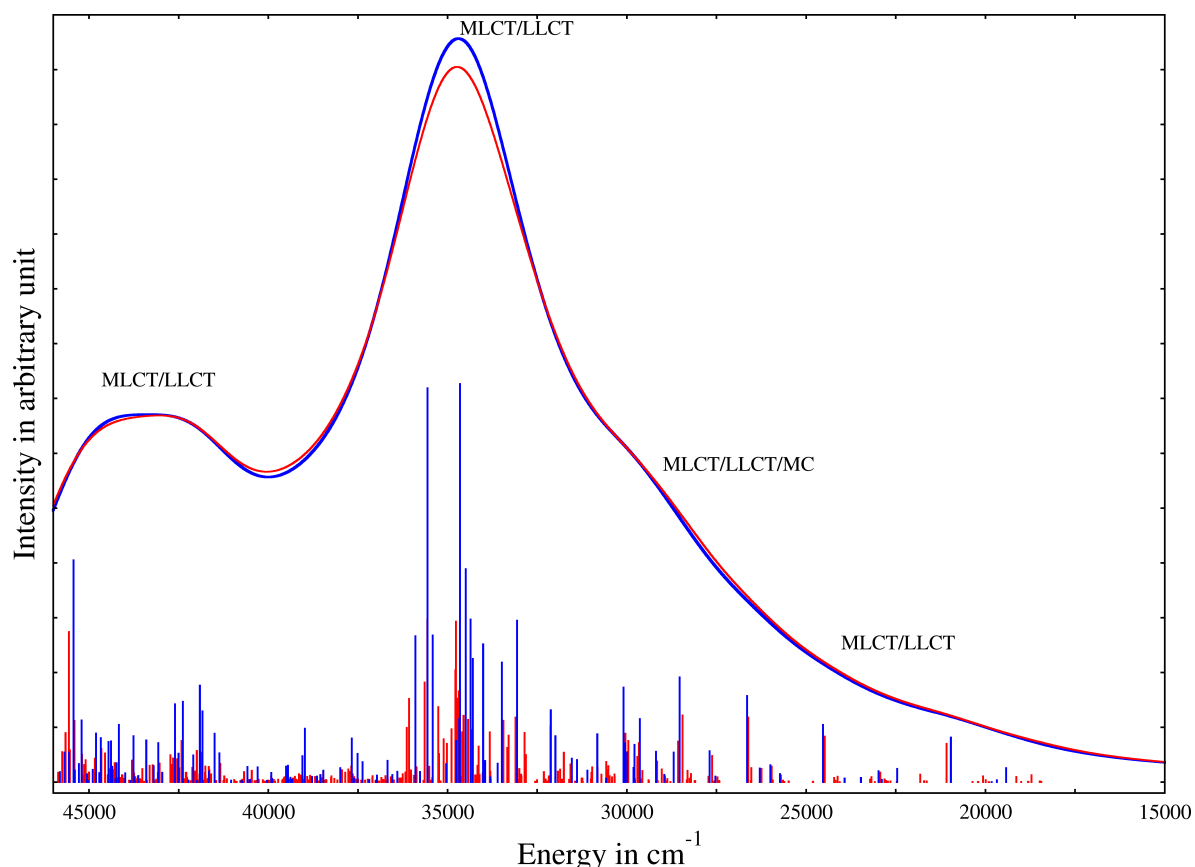


FIGURE 3.9: Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) obtenu au niveau TD-DFT/PW91.

34770 cm^{-1} et 35560 cm^{-1} avec des forces d'oscillateur égales à 0.0488 et 0.0494 respectivement. Ces absorptions ont été générées par des interactions entre états singulets (Tableau 3.9). Bien que la prise en compte des effets du couplage spin-orbite a augmenté considérablement l'intensité d'états électroniques excités, la forme de l'enveloppe du spectre SO est semblable à celle du spectre SF. Ce résultat s'explique par les faibles intensités des nouveaux états créés. Il est important de signaler que nous ne présentons dans ce tableau qu'une petite partie d'un ensemble de 480 états excités SO du complexes *trans*-b.

Tab 3.9: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91.

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
T ₁	LLCT/MLCT	18980		A(68% T ₁ ,26% T ₃)	18440	1.8 10 ⁻⁵
				A(67% T ₁ ,28% T ₃)	18450	0.0001
				A(71% T ₁ ,25% S ₂)	18490	0.0002
S ₁	LLCT/MLCT	19420	0.0042	A(48% S ₁ ,32% T ₃ ,13% T ₂)	18710	0.0021
T ₂	LLCT/MLCT	19450		A(56% T ₂ ,36% T ₄)	18800	6.7 10 ⁻⁵
				A(54% T ₂ ,35% T ₄)	18810	0.0001
				A(43% S ₃ ,48% T ₄ ,5% T ₂)	19000	0.0001
				A(64% T ₂ ,17% T ₃ ,11% S ₄)	19140	0.0016
				A(56% T ₃ ,29% T ₁ ,9% T ₂)	19890	1.4 10 ⁻⁵
T ₃	LLCT/MLCT	19560		A(56% T ₃ ,30% T ₁ ,10% T ₂)	19910	2.9 10 ⁻⁵
S ₂	LLCT/MLCT	19680	0.0005	A(64% S ₂ ,26% T ₁ ,14% T ₂)	19990	0.0005
				A(44% T ₃ ,40% S ₁ ,6% T ₂ ,6% S ₂)	20060	0.0017
T ₄	LLCT/MLCT	19760		A(56% T ₄ ,31% T ₂ ,10% T ₃)	20200	8.7 10 ⁻⁵
S ₃	LLCT/MLCT	19820	4 10 ⁻⁵	A(52% S ₃ ,24% T ₄ ,10% T ₂)	20360	6.8 10 ⁻⁵
S ₄	LLCT/MLCT	20960	0.0135	A(86% S ₄ ,9% T ₂)	21080	0.0016
				A(66% T ₅ ,29% T ₇)	21640	1.7 10 ⁻⁵
				A(66% T ₅ ,29% T ₇)	21640	0.0002
T ₅	LLCT/MLCT	22180		A(81% T ₅)	21710	0.0003
S ₅	LLCT/MLCT	22460	0.004	A(56% S ₅ ,38% T ₇)	21820	0.0023
				A(38% T ₇ ,18% T ₉ ,17% T ₉)	28210	0,0025
				A(48% T ₇ ,16% T ₈ ,12% T ₂₁)	28230	0,0003
				A(49% T ₇ ,23% T ₈)	28230	0,0006
				A(27% T ₇ ,24% T ₈ ,12% T ₉)	28250	0,0011
T ₇	LLCT/MLCT	28340		A(45% T ₈ ,22% T ₇ ,9% S ₇)	28280	5.3 10 ⁻⁷
				A(67% T ₈ ,17% T ₇)	28320	0,0005
T ₈	LLCT/MLCT	28490		A(56% T ₈ , 21% T ₇)	28330	0,0006
S ₆	LLCT	28530	0.0031	A(60% S ₆ ,14% T ₈ ,10% S ₇)	28450	0,0203
S ₇	LLCT/MLCT	28700	0.009	A(56% S ₇ ,22% S ₆ ,9% T ₈)	28570	0,0123
T ₉	LLCT/MLCT	28860				
T ₁₀	LLCT/MLCT	29640		A(57% T ₁₀ ,23% S ₉)	29570	0,0034
S ₈	LLCT/MLCT/MC/	29640	0.0192	A(77% T ₁₀)	29603	0,0002
	LMCT			A(81% T ₁₀ ,2% S ₇)	29620	0,0008
T ₁₁	LLCT/MLCT	29500		A(51% S ₈ ,10% S ₁₀ ,7% T ₁₀)	29662	0,0119
S ₉	LLCT/MLCT/MC/	29790	0.0114	A(29% S ₉ ,20% T ₁₀ ,14% S ₈)	29709	0,0077
S ₁₀	LLCT/MLCT/MC/	29993	0.0090			
S ₁₁	LLCT/MLCT/MC/	30050	0.0118			
	LMCT			A(25% S ₁₂ ,22% S ₁₀ ,13% S ₉)	29958	0,0125
S ₁₂	LLCT/MLCT/MC/	30100	0.0288	A(37% S ₁₁ ,36% S ₁₂ ,14% T ₁₂)	30041	0,0148
	LMCT			A(34% T ₁₂ ,10% S ₁₀ ,19% T ₁₁)	30342	0,0016

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
T ₁₂	LLCT/MLCT/MC/LMCT	30030		A(42%T ₁₂ ,15%T ₁₁)	30346	0,0023
S ₁₃	LLCT/MLCT	33950	0.0006	A(21%S ₁₃ ,13%S ₁₅ ,10%T ₁₃)	34316	0,0158
				A(24%S ₄₁ ,13%S ₁₃)	34427	0,0190
S ₁₄	LLCT/MLCT	34010	0.0419	A(30%S ₁₄ ,10%T ₁₄)	34494	0,0260
S ₁₅	LLCT/MLCT	34290	0.0375	A(19%S ₁₅ ,25%T ₁₅ ,10%S ₁₈)	34555	0,0202
T ₁₃	LLCT/MLCT	34350				
T ₁₄	LLCT/MLCT	34390		A(46%T ₁₄ ,14%T ₁₅)	34703	0,0053
T ₁₅	LLCT/LMCT	34630		A(30%T ₁₄ ,14%S ₁₇ ,14%T ₁₅)	34714	0,0254
S ₁₆	LLCT/MLCT	34490	0.0648	A(28%S ₁₇ ,22%S ₁₈ ,9%S ₁₆)	34769	0,0488
S ₁₇	LLCT/MLCT	34650	0,12114	A(30%S ₁₆ ,15%S ₁₈)	34784	0,0341
S ₁₈	LLCT/MLCT	34670	0.0192	A(34%S ₁₉ ,13%S ₁₈ ,12%T ₁₆)	34891	0,0161
S ₁₉	MLCT/LLCT	34755	0,0126	A(39%S ₂₀ ,22%S ₁₉ ,13%T ₁₆)	35018	0,0116
S ₂₀	MLCT/LLCT	35042	0,0055	A(49%S ₂₀ ,16%T ₁₆ , 6%S ₁₉)	35111	0,0131
T ₁₆	LLCT/LMCT	35370		A(28%S ₂₂ ,25%S ₂₄ ,10%S ₂₁)	35564	0,0494
T ₁₇	LLCT/MLCT	35380		A(33%S ₂₁ ,29%S ₂₄ ,9%T ₁₇)	35639	0,0303
S ₂₁	LLCT/LMCT	35420	0.0446	A(51%T ₁₇ ,27%T ₁₆ ,15%T ₁₃)	35670	0,0001
S ₂₂	LLCT/MLCT	35560	0,1197	A(51%T ₁₇ ,26%T ₁₆ ,14%T ₁₃)	35671	0,0004
S ₂₃	LLCT/MLCT	35770	0.003	A(18%S ₂₃ +17%S ₂₁ +12%T ₅₃)	36076	0,0253
S ₂₄		35900	0.0444	A(37%S ₂₃ +16%S ₂₄)	36137	0,0165
S ₂₅	LLCT/MLCT/MC/	42230	5.3 10 ⁻⁴			
S ₂₆	LLCT	42390	0.0245	A(46%S ₂₆ ,20%S ₂₅ ,9%S ₂₇)	42420	0,0125
S ₂₇	LLCT/MLCT	42500	0.0008	A(38%S ₂₅ ,13%S ₂₇ ,11%T ₁₈)	42485	0,0042
T ₁₈	LLCT/MLCT	42600		A(43%S ₂₇ ,21%T ₁₈ ,11%S ₂₆)	42541	0,0070

L'éclatement des états excités triplets du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ sous les effets du couplage spin-orbite engendre un nombre important d'états excités SO. Nous présentons dans le tableau 3.10 une partie des états excités SO calculés entre 15900 cm⁻¹ et 33810 cm⁻¹. Le spectre d'absorption SO du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ débute à 15900 cm⁻¹ ($f = 1.8 \cdot 10^{-6}$). Ainsi, la prise en compte du couplage spin-orbite a décalé le spectre SF vers le rouge de 1600 cm⁻¹. Les trois premiers états excités SO ont été générés par l'éclatement de l'état T₁. Cet éclatement s'étend sur un intervalle énergétique de 80 cm⁻¹. Les états excités SO quasi-dégénérés calculés à ~ 17000 cm⁻¹ n'apparaissent pas sur le spectre SF. Ils ont été créés par l'éclatement des états triplets, avec une large contribution des états T₂ et T₃. Les états excités SO appartenant au domaine énergétique 17280 cm⁻¹ - 19270 cm⁻¹ sont carac-

térisés par une forte interaction entre états singulets-singulets, singulets-triplets et triplets-triplets. Ils correspondent à des forces d'oscillateur significatives. La bande qui apparaît sur le spectre d'absorption électronique vers $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ est due essentiellement aux trois états excités SO calculés entre 23370 cm^{-1} et 23690 cm^{-1} composés majoritairement par des états singulets. Les autres états excités SO restants du spectre ont été également générés par l'éclatement des états triplets sous les effets du couplage spin-orbite. Ils se composent d'interactions entre états électroniques excités de même multiplicité, et de multiplicités différentes, avec des proportions différentes (Tableau 3.10). Il est important de noter que l'absence d'états excités centrés sur le métal a certainement diminué l'influence des effets relativistes spin-orbite.

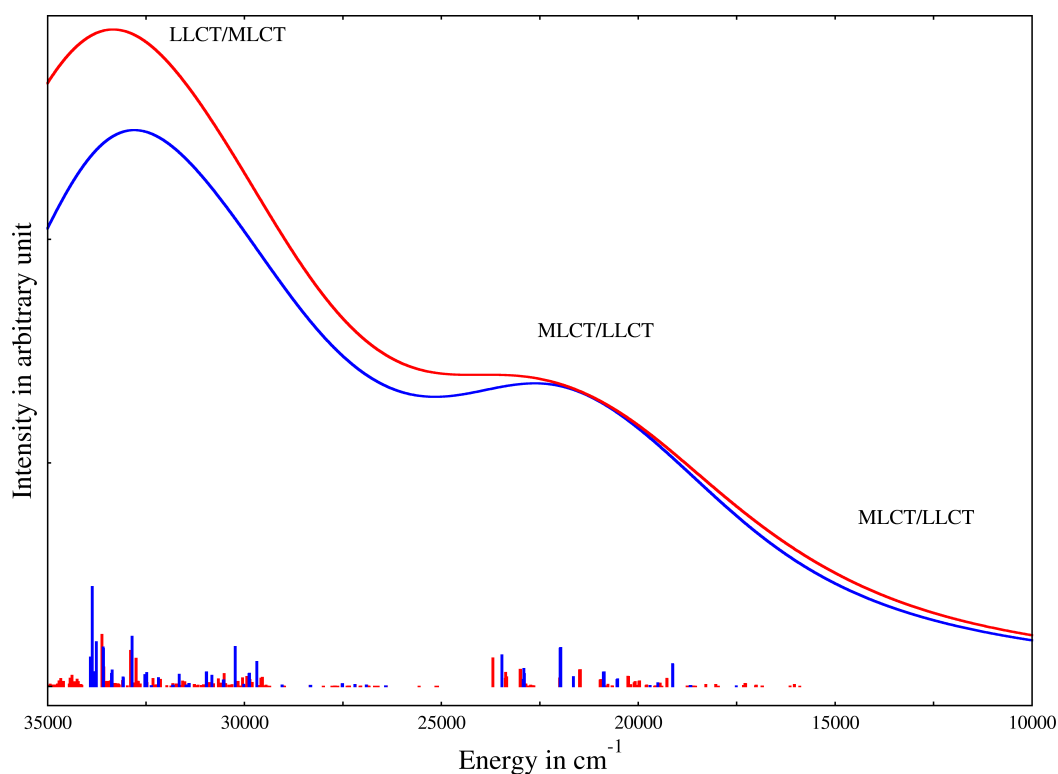


FIGURE 3.10: Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ obtenu au niveau TD-DFT/PW91.

Tab 3.10: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe *fac*-Ir(ppy)₃ et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau TD-DFT/PW91.

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
T ₁	MLCT/LLCT	17030		A(60%T ₁ ,14%T ₄ ,14%T ₅)	15900	1.8 10 ⁻⁶
S ₁	MLCT/LLCT	17510	0.0003	A(65%T ₁ ,16%T ₄)	16030	0,0018
T ₂	MLCT/LLCT	18030		A(66%T ₁ ,26%T ₅)	16040	0,0018
T ₃	MLCT/LLCT	18050		A(51%S ₁ ,16%T ₅ ,16%T ₄)	16150	0,0002
T ₄	MLCT/LLCT	18220		A(44%T ₂ ,19%T ₆ ,9%T ₄)	16850	0,0002
T ₅	MLCT/LLCT	18230		A(43%T ₃ ,19%T ₆ ,9%T ₅)	16860	0,0002
				A(42%T ₂ ,9%T ₇)	17000	0,0009
				A(28%T ₂ ,24%T ₃ ,12%T ₉)	17010	0,0011
				A(20%T ₆ ,40%T ₃ ,11%S ₇)	17020	0,0003
S ₂	MLCT/LLCT	18660	0.0006	A(29%S ₂ ,20%T ₉ ,17%T ₈)	17280	0,0027
S ₃	LLCT/MLCT	18680	0.0007	A(28%S ₃ ,18%T ₈ ,17%T ₉)	17290	0,0029
T ₆	MLCT/LLCT	18820		A(52%T ₇ ,15%T ₁₀)	18030	0,0017
S ₄	LLCT/MLCT	19120	0.0022	A(52%T ₇ ,14%T ₁₁ ,9%S ₈)	18030	0,0018
T ₇	MLCT/LLCT	19160		A(43%S ₆ ,24%T ₁₀ ,23%T ₁₁)	18290	0,0018
S ₅	LLCT/MLCT	19130	0.0238	A(47%S ₁ ,22%T ₅ ,12%T ₄)	18760	0,0002
T ₈	MLCT/LLCT	19160		A(33%S ₄ ,28%S ₃ ,9%S ₂)	19270	0,0078
T ₉	MLCT/LLCT	19162		A(33%S ₅ ,28%S ₂ ,9%S ₃)	19270	0,0082
S ₆	MLCT/LLCT	19500	0.0035			
T ₁₀	MLCT/LLCT	20210				
T ₁₁	MLCT/LLCT	20220				
				A(27%T ₁₃ ,31%T ₁₂ ,14%T ₁₃)	22870	0,0007
S ₇	MLCT/LLCT	21970	0.0407	A(41%S ₇ ,28%T ₁₃)	22990	0,0177
S ₈	MLCT/LLCT	21980	0.0398	A(42%S ₈ ,31%T ₁₃)	23000	0,0175
T ₁₂	MLCT/LLCT	22270		A(60%S ₉ ,21%S ₁₇)	23340	0,0097
T ₁₃	MLCT/LLCT	22370		A(68%S ₁₀ ,6%T ₁₂)	23370	0,0144
S ₉	LLCT/MLCT	22890	0.0132	A(54%S ₇ ,15%S ₉ ,8%S ₁₀)	23375	0,0082
S ₁₀	LLCT/MLCT	22900	0.0187	A(90%S ₁₁)	23692	0,0296
S ₁₁	LLCT/MLCT	23460	0.0329			
T ₁₄	LLCT	29474		A(53%T ₁₅ ,40%T ₁₄)	29480	0,0001
T ₁₅		29490		A(33%S ₁₂ ,19%T ₁₅ ,11%T ₁₄)	29546	0,0093
				A(31%S ₁₂ ,14%T ₁₇ ,11%T ₁₄)	29582	0,0083
S ₁₂	LLCT/MLCT	29690	0.0258	A(33%S ₁₂ ,19%T ₁₅ ,11%T ₁₄)	29860	0,0070
S ₁₃	LLCT	29870	0.0134	A(40%S ₁₄ ,33%T ₁₆)	29864	0,0060
S ₁₄	LLCT/MLCT	29880	0.0132	A(31%T ₁₆ ,13%S ₁₂)	29891	0,0026
S ₁₅	LLCT/MLCT	30020	0.0019	A(40%S ₁₃ ,40%T ₁₆)	29900	0,0056
T ₁₆	LLCT/MLCT	30180		A(49%S ₁₄ ,34%T ₁₆)	29906	0,0066
T ₁₇	LLCT/MLCT	30350		A(25%S ₁₅ ,17%S ₃ ,13%T ₁₆)	29940	0,0101
				A(65%S ₁₅ ,17%S ₃ ,11%T ₁₄)	30049	0,0087
T ₁₈	LLCT/MLCT	30450		A(69%T ₁₈ ,6%S ₁₆)	30399	0,0011
				A(29%S ₃ ,2,28%T ₁₈)	30516	0,0132

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
S ₁₆	LLCT/MLCT	30960	0.0149	A(21%S ₁₆ ,20%T ₁₉)	30840	0,0037
T ₁₉	LLCT/MLCT	31180		A(53%S ₁₇ ,15%T ₂₀ ,14%T ₂₁)	32320	0,0079
S ₁₇	LLCT/MLCT	32480	0.0142			
T ₂₀	LLCT/MLCT	32680				
T ₂₁	LLCT/MLCT	32690		A(39%S ₁₈ ,14%S ₂₁)	33572	0,0201
T ₂₂	LLCT/MLCT	33330		A(36%S ₁₉ ,14%S ₂₂)	33585	0,0184
T ₂₃	LLCT/MLCT	33340		A(39%S ₂₃ ,21%S ₂₀)	33618	0,0540
S ₁₈	LLCT/MLCT	33580	0.0395	A(30%S ₂₂ ,6%T ₂₁)	33786	0,0063
S ₁₉	LLCT/MLCT	33590	0.0405	A(37%S ₂₁ ,13%T ₂₂)	33791	0,0082
S ₂₀	MLCT/LLCT	33760	0.0463	A(25%T ₂₂ ,15%S ₂₂ ,10%T ₂₃)	33804	0,0023
S ₂₁	LLCT/MLCT	33830	0.0148	A(35%T ₂₃ ,12%T ₂₂)	33810	0,0010
S ₂₂	MLCT/LLCT	33850	0.0012			
S ₂₃	LLCT/MLCT	33870	0.1055			
S ₂₄	LLCT/MLCT	33910	0.03			

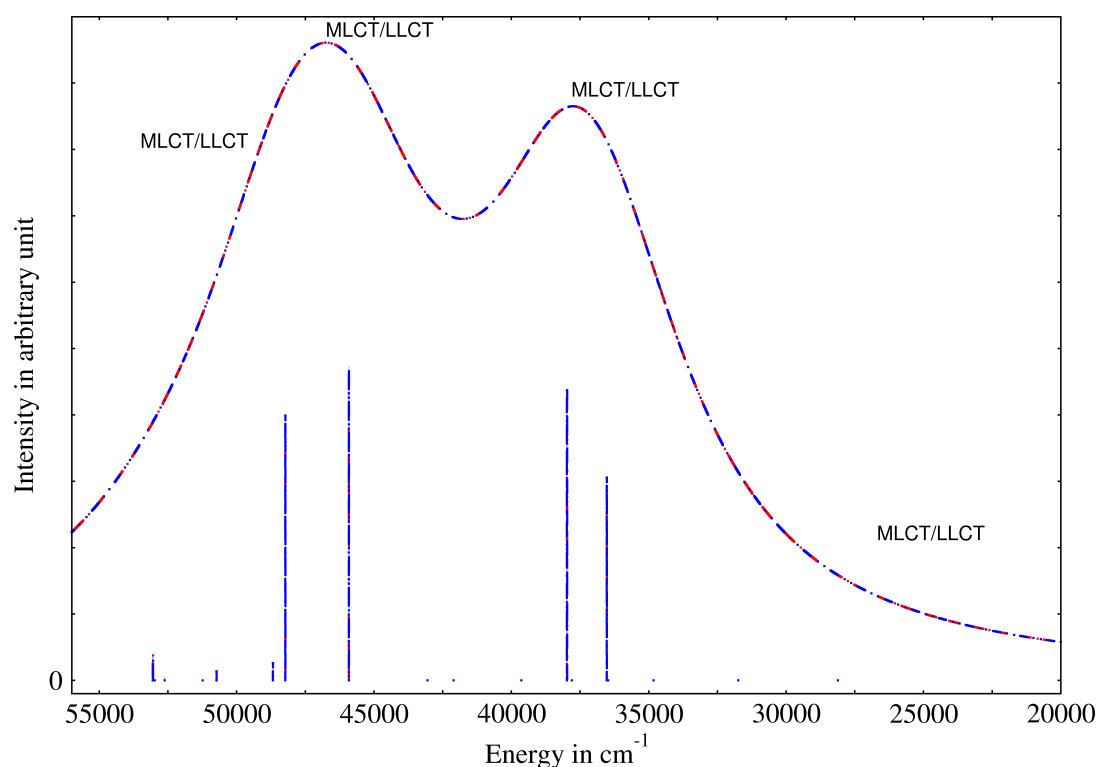


FIGURE 3.11: Spectre d'absorption électronique SF (en bleu) et SO (en rouge) du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) obtenu au niveau CASSCF.

L'éclatement des états triplets du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) a été étudié au niveau CASSCF avec le sous-programme RASSI-SO de Molcas. Les transitions énergétiques

verticales SF et SO du complexe *trans-b* obtenues au niveau CASSCF sont présentées dans

Tab 3.11: Les transitions énergétiques verticales SF et SO du complexe *trans*-Ir(ppy)₂(CO)(Cl) et leurs forces d'oscillateur obtenues au niveau CASSCF

Etat SF	Caractère	ΔE	f	Etat SO	ΔE	f
T ₁	LLCT	28110		A(100%T ₁)	28110	2.9 10 ⁻⁶
T ₂	MLCT/LLCT	31740		A(99%T ₂)	31740	1.4 10 ⁻⁵
T ₃	LLCT	34820		A(99%T ₃)	34820	2.5 10 ⁻⁵
T ₄	MLCT/LLCT	36470		A(99%T ₄)	36470	9.2 10 ⁻⁶
				A(100%T ₄)	36470	1.8 10 ⁻⁶
				A(99%T ₄)	36470	1.1 10 ⁻⁵
S ₁	MLCT/LLCT	36527	0.3057	A(99%S ₁)	36530	0.3055
T ₅	MLCT/LLCT	37790		A(100%T ₅)	37790	3.6 10 ⁻⁶
				A(99%T ₅)	37790	7.6 10 ⁻⁵
S ₂	MLCT/LLCT	37973	0.4373	A(99%S ₂)	37970	0.4373
T ₆	MLCT/LLCT	39630		A(100%T ₆)	39630	1 10 ⁻⁶
T ₇	LLCT/MLCT	42100		A(99%T ₇)	42100	1.2 10 ⁻⁵
				A(100%T ₇)	42100	2.1 10 ⁻⁶
T ₈	LLCT/MLCT	43050		A(100%T ₈)	43050	2.5 10 ⁻⁶
S ₃	MLCT/LLCT	45911	0.4723	A(100%S ₃)	45910	0.4723
S ₄	MLCT/LLCT	48224	0.3989	A(99%S ₄)	48230	0.3989
S ₅	MLCT/LLCT	48678	0.0260	A(99%S ₅)	48680	0.026
S ₆	MLCT/LLCT	50731	0.0137	A(99%S ₆)	50730	0.013
T ₉	LLCT	51230		A(99%T ₉)	51230	1.5 10 ⁻⁵
				A(99%T ₉)	51230	2.7 10 ⁻⁶
S ₇	LLCT	52610	0.0055	A(99%T ₉)	51230	2.1 10 ⁻⁶
S ₇	LLCT	52610	0.0055	A(99%S ₇)	52610	0.0055
T ₁₀	LLCT	52970		A(98%T ₁₀ ,2%S ₈)	52970	0.0009
				A(99%T ₁₀)	52970	1 10 ⁻⁵
				A(99%T ₁₀)	52970	1 10 ⁻⁵
S ₈	LLCT/MLCT	53044	0.0381	A(98%S ₈ ,2%T ₁₀)	53050	0.0372
S ₉	MLCT/LLCT	56597	0.0039	A(100%S ₉)	56600	0.0039

le tableau 3.11. Les premiers états excités SO calculés entre 28110 cm⁻¹ et 36470 cm⁻¹ correspondent à des forces d'oscillateur très faibles. Ils ont été générés par éclatement des états triplet T₁, T₂, T₃ et T₄. De même pour les autres états excités SO, qui possèdent à des forces d'oscillateur faibles lorsqu'ils sont formés uniquement par des états triplets, et ils correspondent aux forces d'oscillateur du spectre spin-free lorsqu'ils sont formés uniquement par des états singulets. sauf l'état SO A(98%T₁₀,2%S₈) calculé à 52970 cm⁻¹ de

caractère LLCT pure, il correspond à une force d'oscillateur égale à 0.0009. Cette exception est due au fait que les deux états SF S_8 et T_{10} sont très proches énergétiquement. Par conséquent, les deux spectres d'absorption et SO obtenus au niveau CASSCF sont identiques (superposés) (Figure 3.11). La méthode CASSCF donne des résultats qualitatifs, des calculs MS-CASPT2 sont indispensable pour les corriger. Malheureusement on n'a pas pu arriver à ce niveau dans le cadre de cette thèse à cause du temps de calcul important.

Conclusion

Les travaux théoriques réalisés dans le cadre de la thèse nous ont permis d'étudier en détail, sur la base de méthodes DFT, TD-DFT et *ab initio* les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de deux classes de molécules, les composés carbonyles hydrures des métaux de transition de la 1^{re} et 3^{me} rangée (Mn, Re) et les complexes cyclo-métalants phenyl pyridine de l'iridium. Les spectres expérimentaux souvent mal résolus, en particulier à cause de la grande densité d'états électroniques présents dans le domaine UV-visible, ont pu aisément être interprétés sur la base des résultats théoriques. L'accent a été mis plus particulièrement sur les effets de couplage spin-orbite sur les spectres d'absorption électronique de ces molécules. La quantification de ces effets a permis de montrer que seuls les spectres électroniques des complexes possédant un centre métallique de la 3^{me} rangée des métaux de transition (Re, Ir) étaient modifiés par la correction spin-orbite en perturbation. Le caractère des états, MC ou MLCT, la proximité des états singulets et triplets sont les facteurs qui influencent fortement l'interaction spin-orbite entre états excités. Un effet remarquable observé pour le complexe du rhenium est le décalage important du spectre d'absorption vers le rouge dû à l'éclatement de l'état triplet le plus bas. Dans ce cas l'effet de couplage spin-orbite doit être pris en compte pour obtenir un spectre plus proche de l'expérience. Un effet spin-orbite déjà observé sur d'autres systèmes est l'augmentation de la densité d'états par éclatement des états triplets et la diminution des forces d'oscillateur qui se répartissent sur ces états pour aboutir à des spectres d'absorption électronique plus étendus et moins intenses. Dans le cas des complexes hydrures carbonyles du manganèse et du rhenium l'accord entre les spectres expérimentaux, TD-DFT et MS-CASPT2 est satisfaisant, les effets spin-orbites étant mineurs dans le cas du complexe de

manganese. L'étude menée sur les complexes d'iridium pour lesquels les spectres expérimentaux sont particulièrement mal résolus, montre un accord remarquable entre ceux-ci et les spectres d'absorption théoriques TD-DFT. Cependant les effets de fonctionnelle peuvent jouer un rôle important sur la qualité des spectres. Pour ces molécules les calculs *ab initio* n'ont pu aboutir au-delà du niveau CASSCF. Les états excités sont très délocalisés dans ces molécules et il est difficile de décrire au même niveau d'approximation les différents types d'états MLCT, LLCT, MC, LMCT... Dans la plupart des cas les fonctionnelles B3LYP et PW91 donnent des résultats satisfaisants pour les complexes d'iridium. Les éclatements spin-orbite des états électroniques triplets peuvent être supérieurs à 1500 cm⁻¹ dans les complexes possédant un centre métallique de la 3^{me} rangée des métaux de transition. Ce travail de thèse portant sur les transitions verticales ouvre la voie non seulement à l'analyse et l'interprétation systématique des spectres d'absorption électronique des complexes possédant des centres métalliques lourds mais également à l'étude des croisements intersystèmes singulet-triplet ultra-rapides (fs-ps) mis en évidence par expériences laser pompe/sonde ces dernières années dans les complexes de fer, ruthenium, rhénium ou iridium.

Bibliographie

1. Richard W. McCabe, Stephen P. Saberi, *Inorganica Chimica Acta*, **228**, 215-218 (1995).
2. Andrew Pelter, Ram T. Pardasani, Pushpa Pardasani, *Tetrahedron*. **56**, 7339-7369 (2000).
3. Michel O. Albers, Neil J. Coville, *Coordination Chemistry Reviews*, **53**, 227-259 (1984).
4. E.J. Baerends, A. Rosa, *Coordination Chemistry Reviews*, **177**, 97-125 (1998).
5. Thiam Seong Chong, Peng Li, Weng Kee Leong, Wai Yip Fan, *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 4132-4138 (2005).
6. Markus Herren, Kenji Yamanaka, Naoya Miyazaki, Makoto Morita, *Journal of Luminescence*, **72–74**, 417-418 (1997).
7. N Pontius and all, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **106**, 107-116 (2000).
8. Y. Kawakami and all, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 3085-3088 (2008).
9. M. Wrighton, *Chem. Rev.* **74**, 401 (1974).
10. J.K. Burdett, *Molecular Shapes*, Wiley, New York, (1980).
11. P. Stephen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7515–7520 (1981).
12. Church, S. P, Poliakoff, M, Timney, J. A, Turner, J. J. J. *Am. Chem.* **22**, 3259 (1983).
13. Blakney, G. B. ; Allen, W. F. *Inorg Chem.* **10**, 2763 (1971).

14. Daniel, C. ; Veillard, A. In Transition Metal Hydrides ; Dedieu, A., Ed. ; VCH Publishers, Inc. : pp 235 (1992).
 15. Hachey, M. R. J. ; Daniel, C. Inorg Chem **37**, 1387 (1998).
 16. Bossert, J. ; Ben Amor, N. ; Strich, A. ; Daniel, C. Chem Phys Lett. **342**, 617 (2001).
 17. Roos, B. O. ; Taylor, P. R. ; Siegbahn, P. E. M. Chem Phys. **48**, 157 (1980).
 18. (a) Runge, E. ; Gross, E. K. Phys Rev Lett 1984, 52, 997 ; (b) Casida, M. E. Recent Advances in Density Functional Methods ; World Scientific : Singapore, 1995 ; Vol. 1 ; (c) Casida, M. E. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry ; Elsevier : Amsterdam, **4** (1996).
 19. J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau and M.E. Thompson. Polyhedron, **23**, 419 (2004).
 20. R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, and M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett. **83**, 3818 (2003)
 21. X.H. Yang, D. Neher, Appl. Phys. Lett. **84**, 2476 (2004).
 22. I. R.. Laskar and T.-M. Chen, Chem. Mater. **16**, 111 (2004).
 23. M. G. Colombo and H. U. Güdel : Inorg. Chem. **32**, 3081 (1993).
 24. K. A. King, P. J. Spellane, Richard J. Watts. J. Am. Chem. Soc. **107**, 1431–1432 (1985).
 25. Raphael J. F. Berger, Hans-Georg Stammler. Inorg. Chem, 1613–1617 (2010).
 26. Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew Murphy, Inorg. Chem. **40** 1704–1711 (2001).
 27. Yoshio Asada, Syuhei Hamamura, Takeshi Matsushita, and Shiro Koseki. Research on Chemical Intermediates, **35**, 851-863 (2009).
 28. Xiaodong Liu a,b, Jikang Feng, Aimin Ren a, Li Yang, Optical Materials, **29** 231-238 (2006).
 29. W.J. Finkenzeller, P. Stobel, H. Yersin, Chem. Phys. Lett. **397**, 289-295 (2004).
-

30. M. BORN J. OPPENHEIMER, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
 31. D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
 32. V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
 33. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
 34. C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 179 (1960).
 35. Ed. L. BRILLOUIN, *Actualites Sci. et Ind.* (Hermann, 1934).
 36. F. SPIEGELMANN, J. MALRIEU, D. MAYNAU, J. Z URU, *J. Chemi. Phys.* **83**, 69 (1986).
 37. E. ROSSI , G.L. BENDAZZOLI , S. EVANGELISTI AND D. MAYNAU, *A full configuration benchmark for the N₂ molecule*, *Chem. Phys. Letters* **310**, 530 (1999).
 38. Ed. J. FRENKEL, *Wave Mechanics. Vol. 2, Advanced General Theory* (Clarendon, 1934).
 39. E. DALGAARD AND P. JØRGENSEN, *J. Chem. Phys.* **69**, 3833 (1978).
 40. D. YEAGER AND P. JØRGENSEN, *J. Chem. Phys.* **71**, 755 (1979).
 41. P. SIEGBAHN, J. ALMLOF, A. HEIBERG AND B. ROOS, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
 42. B. ROSS, P. TAYLOR AND P. SIEGBAHN, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
 43. J.K. RUEDENBERG, M. SCHMIDT, M. GILBERT AND S. ELBERT, *Chem. Phys.* **71**, 41 (1982).
 44. C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).
 45. K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST, B. ROOS, A. SADLEJ AND K. WO-LINSKI, *J. Phys. Chem* **94**, 5483 (1990)
 46. J. Finley, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés,. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998)
 47. Ed. P.-O. Widmark, *European Summer School in Quantum Chemistry*, **III**, (2007).
 48. L. Visscher, *J. Comput. Chem.* **23**, 759 (2002).
-

-
49. E. van Lenthe, E. J. Baerends and J. G. Snidjers, J. Chem. Phys. **99**, 4597.
 50. L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29 (1950).
 51. M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. **82**, 89 (1974).
 52. A. Hess, Phys. Rev. A **33**, 3742 (1986).
 53. (a) Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 452,(1927). (b) Fermi,E. Rend. Accad. 6, 602,(1927). (c) Fermi, E. Z. Phys. 48, 73,(1928). (d) Fermi, E. Rend. Accad. 7, 342,(1928). Hohenberg, P; Kohn, W. Phys. Rev. A , 136,864,(1964).
 55. Kohn, W. ; Sham, L. Phys. Rev. A , **140**, 1133 (1965).
 56. Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. , **26**,376(1930).
 57. Becke, A.D. Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988).
 58. Perdew, J.P.Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H.Eschrig, Akademie Verlag, Berlin,(1991).
 59. Perdew, J.P. Phys.Rev. B , **33**, 8822 (1986)
 60. Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R.G. Phys. Rev. B , **37**, 785 (1988).
 61. Harris, J. ; Jones R.O. J. Phys. **4**, 1170(1974).
 62. Becke,A.D. Phys. Rev. A, **98**, 1372 (1993).
 63. Becke, A.D. Phys. Rev. A **98**, 5648 (1993).
 64. Perdew, J.P. ; Burke, K. ; Ernzerhof, M.Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
-