

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj**



**Faculté des sciences et des technologies**

**Domaine des sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : chimie des matériaux**

**Mémoire de master**

**Thème**

Etude théorique en DFT des composées organométallique des  
métaux de transition à ligand  
à base de schiff

**Présenté par :**  
**Noms et prénoms**  
**Ramzi mouhi**  
**Khiari aymen**

**Encadré par :**  
**Saiad Amira**

**Promotion : juillet 2021**

**Jury de soutenance :**

Président	:	Tabti salima ,	M.C.A,	UMBBA
Encadreur	:	Saiad Amira,	M.C.A,	UMBBA
Examineur 1:		Mehri mouna ,	M.C.A,	UMBBA

**2020-2021**

# REMERCIEMENTS

**A** l'issue de ce travail,

*Nous remercions, en premier lieu, Allah le glorieux, de nous avoir donné assez de force pour que ce mémoire puisse voir le jour.*

*Je tiens à remercier mon encadreur Dr saiad amira pour m'avoir guidé tout au long de ce mémoire et d'avoir contribué à la réalisation de ce Project.*

*Enfin Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenus de près ou de loin.*

*Et Nous remercions les Jury de soutenance*

*- mahri mouna - thabti salima*

# Dédicaces

**J**e dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir

*le jour sans les soutiens indéfectibles  
et sans limite de mes chers parents qui ne  
cessent de me donner avec amour le  
nécessaire pour que je puisse arriver à ce que  
je suis aujourd'hui.*

*Que dieux vous protège et que la réussite soit  
toujours à ma portée pour que je puisse vous  
comblar de bonheur.*

*Je dédie aussi ce travail à :*

*\_ Mes grands-parents.*

*\_ Mes sœurs et leur famille.*

*\_ Mes oncles, mes tantes et leur famille.*

*\_ Tous mes cousins et cousines.*

*\_ Tous mes amis et mes collègues*

***Ramzi Mouhi***

# Dédicaces

**J**e dédie ce modeste travail à :

*A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : Mes Sœurs, sans oublier ma grand-mère et mes beaux-parents que j'aime.*

*A toute ma famille, et mes amis et mon binôme Ramzi.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci*

**.Aymen Khiari**

## Abréviation

---

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>ADF</b>	Amsterdam densité fonctionnelle
<b>HOMO</b>	l'orbitale la plus haute occupée
<b>LUMO</b>	L'orbitale la plus basse vide
<b>OA</b>	Orbitale Atomique
<b>HF</b>	Hartree Fock
<b>OM</b>	Orbitale Moléculaire
<b>EVM</b>	Number d'électron de valence
<b>BP86</b>	Becke Perdew 86
<b>LDA</b>	L'approximation locale de la densité
<b>GGA</b>	Approximation des gradients généralisée
<b>NBO</b>	orbitale naturelle de liaison
<b>NAO</b>	orbitale naturelle atomique
<b>TZP</b>	triple zéta polarisation
<b>OAc</b>	acétate
<b>HL</b>	4-amino-2,3-diméthyl-1-phenyl-3-pyrazoline-5-one.

## Liste des Figures

---

Figure I.B.1 : La passerelle des métaux de transition.....	27
Figure I.B.2 : Orbitales atomiques de valence du métal.....	27
Figure I.B.3 : Décompte du nombre d'électron de complexe.....	28
Figure I.B.4 : Relation entre le ligand X et le métal.....	28
Figure I.B.5 : Relation entre le ligand L et le méta.....	29
Figure I.B.6 : l'hapticité des complexes.....	29
Figure I.B.7 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML <sub>n</sub> à 18.....	31
Figure I.B.8 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π.....	32
Figure I.C.1: Réaction de formation d'une base de Schiff.....	36
Figure I.C.2: Exemple d'une base de Schiff monodentate.....	37
Figure I.C.3: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.....	37
Figure I.C.4: Exemples de bases de Schiff bidentates.....	37
Figure I.C.5: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).....	388
Figure I.C.6: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).....	398
Figure I.C.7: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs).....	39
Figure I.C.8 : Base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs).....	39
Figure I.C.9 : Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs).....	39
Figure II.1 : La numérotation des atomes et les distances optimisées (Å) pour le ligand HL libre de symétrie C <sub>1</sub> .....	44
Figure II.2 : : La numérotation des atomes pour les complexes [ML(OAc)] adoptée tout au long de ce chapitre.....	44
Figure II.3 : Géométrie optimisées pour [CuL(OAc)] et [MnL(OAc)].....	47
Figure II.4 : Géométrie optimisées pour [NiL(OAc)].....	49
Figure II.5 : Géométrie optimisées pour [PdL(OAc)] et [PtL(OAc)].....	51

## Liste des tableaux

---

Tableau II.1 : Principales données calculées pour [CuL(OAc)] et [MnL(OAc)] (les différences d'énergie relative entre les isomères  $\Delta E$  (BP86) sont données en Kcal/mol)..46

**Error! Bookmark not defined.**

Tableau II.2 : Principales données calculées pour [NiL(OAc)], [PdL(OAc)] et [PtL(OAc)] (les différences d'énergie relative entre les isomères  $\Delta E$  (BP86) sont données en

Kcal/mol) .....49

Tableaux1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT ..... 60

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

**Introduction générale:** ..... 1

Bibliographie

### **Chapitre I : Partie A. méthode de quantique**

**introduction:** ..... 4

**I.1. La Méthode Hartree-Fock:** ..... 6

I.1.1 Le principe variationnel : ..... 6

I.1.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater : ..... 6

I.1.3 Les équations Hartree-Fock : ..... 7

I.1.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall : ..... 8

I.1.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF : ..... 9

**I.2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT:** ..... 10

I.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn : ..... 11

I.2.2 L'approche Kohn-Sham : ..... 12

I.2.2.1 Principe: ..... 12

I.2.2.2 Les équations de Kohn-Sham: ..... 13

I.2.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham: ..... 15

I.2.3 Les différentes classes de fonctionnelles : ..... 16

I.2.3.1 Les fonctionnelles LDA: ..... 16

I.2.3.2 Les fonctionnelles GGA: ..... 17

I.2.3.3 Les fonctionnels hybrides: ..... 18

**I.3. Brefs rappels sur les calculs relativistes:** ..... 18

**I.4. Les outils d'analyse de liaisons:** ..... 20

I.4.1 Les orbitales naturelles atomiques (NAO) : ..... 20

I.4.2 Les orbitales naturelles de liaison (NBO) : ..... 21

Bibliographie

### **Chapitre I : Partie B. complexe organométallique**

**Introduction:** ..... 26

I.1 Les complexes : ..... 26

I.2 les métaux de transition : ..... 26

I.3 Règle des dix-huit électrons : ..... 27

I.4 Décompte du nombre d'électrons : ..... 28

I.5 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition ..... 30

## Sommaire

---

I.6 Propriétés chimique des métaux de transition: .....	32
<b>I.7 Propriétés physique des métaux de transition:.....</b>	<b>33</b>
Bibliographie	
Chapitre I :_Partie c. les bases de:_Schiff	
I.1 les bases de Schiff .....	36
I.2 classification des bases de Schiff .....	36
I.2.1 base de Schiff monodentate.....	36
I.2.2 base de Schiff bidentate.....	37
I.2.3 base de Schiff tridentate.....	37
I.2.4 base de schiff tétradentate.....	
I.2.5 base de schiff pentadentate.....	
I.2.6 base de schiff tétradenate : .....	38
I.2.7 base de schiff pentadentate : .....	39
I.3 l'importance des bases Schiff : .....	40
Bibliographie	
<b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>	
II.1 Introduction:.....	43
II.2 Méthodes de calculs: .....	45
II.3 Résultats et discussion: .....	46
Bibliographie	
Conclusion générale: .....	54
ANNEXE: .....	55
Bibliographie	
Résumé: .....	55

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

### Introduction générale

La chimie organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal-carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Weimer, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XXe siècle suite de la découverte du ferrocène. [1]

Les complexes organométalliques et les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs, médicaments [2]. Nous avons axé notre travail sur l'étude des complexes à base de Schiff avec les métaux de transition, ces complexes ont un vif intérêt pendant plusieurs années depuis qu'ils sont devenus de plus en plus important comme, agent biochimique, et antimétabolique.

Le premier chapitre, donne d'une manière claire et objective les différentes méthodes de la chimie quantique basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, particulièrement la méthode de Hartree-Fock avec ses différentes approximations, les méthodes Post-SCF et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le deuxième chapitre porte sur la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail est clôturé par une conclusion générale

## **Bibliographie**

[1] M.BOUKEBBOUS KHALED ÉTUDE DE COMPLEXES MÉTALLIQUES DES LIGANDS SOUFRÉS, AZOTÉS ETD'AUTRES MOLÉCULES HALOGÉNÉS Soutenu le 14 /06/ 2009.

[2] ETUDE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DU CUIVRE Dr. BELFERRAGUI ,2015/2016.

# **Chapitre I**

## **Partie A. méthode de chimie quantique**

## introduction

Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous ne limiterons pas à cet aspect. La DFT fait en effet largement appel aux principes de la méthode Hartree-Fock (HF) qui est présentée au chapitre 1. Un bref rappel sur les méthodes post-HF y est également proposé. Ces bases nous permettront d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Le vecteur  $x_i$  regroupe les trois coordonnées d'espace  $r_i$  et la coordonnée de spin  $s_i$  des électrons.

Les vecteurs  $R_i$  sont les coordonnées spatiales des noyaux.  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien du système moléculaire constitué de  $N$  électrons et de  $M$  noyaux. C'est un opérateur représentant l'énergie totale du système, soit, en l'absence de champ extérieur (en u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_A^M \Delta_A - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Dans l'équation 2, les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne électron-noyau, l'interaction noyaux-noyau et électron-électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible dans les systèmes poly-électroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre

d'approximation. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes présentées dans cette partie, est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1]. Elle postule que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leur mouvement est beaucoup plus lent que celle des électrons. Les noyaux étant supposés fixes dans l'espace, l'interaction coulombienne noyaux-noyau devient une constante ( $E_{NN}$  ci-après). Calculer l'énergie totale du système revient donc à calculer l'énergie de ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (3)$$

Dans toute la suite nous nous placerons dans le cadre de cette approximation et considérons donc que l'équation Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{elec} = \frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Cette partie a été rédigée à l'aide des ouvrages cités aux références [2-7]. Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

## I.1 La Méthode Hartree-Fock

### I.1.1 Le principe variationnel :

Le principe variationnel permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de la résoudre directement. Il établit que l'énergie d'un système chimique  $E_i$  calculé par n'importe quelle méthode d'approximation sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte  $E_0$  de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 \quad (5)$$

La qualité d'une fonction d'onde est appréciée en fonction de l'énergie du système qu'elle décrit : plus cette énergie est faible, meilleure est la fonction d'onde. On recherche donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée  $\delta E$  de l'énergie vaut zéro, tout en vérifiant en même temps la condition de normalisation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange est pour cela tout à fait adapté, et conduit au fameux déterminant séculaire que nous ne démontrerons pas ci.

Dans la pratique, il est bien entendu impossible de tester toutes les fonctions d'onde envisageable. Le principe variationnel n'est donc appliqué que sur le sous-espace de l'espace des fonctions d'onde. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit ce sous-espace à l'espace des produits antisymétriques. Il faut donc avoir bien conscience que le recours au principe variationnel suppose déjà une approximation, puisque il n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

### I.1.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater

Le problème central dans l'équation de Schrödinger est que, sauf pour quelques systèmes simples, nous ne savons pas la résoudre analytiquement. Des solutions approchées (ou numériques) doivent être utilisées. De plus, l'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile sa résolution. L'approximation de Hartree consiste alors à décrire notre système à  $N$  électrons en interaction en prenant pour référence le même système dans laquelle la résolution électronique est négligeable. Les électrons évoluent de manière indépendante, la fonction d'onde peut s'écrire comme le simple produit des fonctions d'onde mono-électronique :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n) \quad (6)$$

Cette écriture est connue sous le nom de *produit de Hartree*. Les fonctions  $\phi$  sont appelées spin-orbitales et se décomposent comme le produit direct d'une fonction d'espace  $\phi(r)$  par une fonction de spin  $\sigma(s)$  ( $s = \alpha, \beta$ ) :

$$\phi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (7)$$

Cette fonction d'onde ne respecte cependant pas le principe de Pauli, le produit (6) n'étant pas antisymétrique par échange de deux électrons. Slater donc proposa de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Cette écriture sera définitivement adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock.

### I.1.3 Les équations Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde étant connue, nous devons à présent identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système, et donnent donc la meilleure approximation de l'énergie de l'état fondamental.

Comme introduit au paragraphe (1.1), nous appliquons pour cela le principe variationnel, tout en s'assurant que les spin-orbitales restent bien orthonormés :

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \quad (9)$$

Cette contrainte est maintenue en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange. Au lieu de simplement minimiser l'énergie  $E$ , nous minimisons en plus la contrainte de l'équation (9) multipliée par le multiplicateur de Lagrange  $\lambda_{ij}$  :

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (10)$$

L'équation (10) est développée en utilisant les règles de Slater, qui permettent aisément de passer de l'écriture déterminantale à son expression en fonction des spin-orbitales  $\phi_j$ [2].

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{j}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (11)$$

L'opérateur  $\hat{j}$  est appelé *opérateur coulombien* :

$$\hat{j}_j(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (12)$$

La répulsion bioélectronique instantanée  $\frac{1}{r_{12}}$  y est remplacée par un potentiel mono-électronique obtenu en faisant la moyenne de l'interaction électronique sur toutes les coordonnées de spin et d'espace de l'électron 2, pondérée par la probabilité  $|\phi_j(x_2)|^2 dx_2$  de trouver l'électron 2 dans le volume  $dx_2$ . La somme sur  $j$  (équation 11)

permet ainsi d'obtenir le potentiel moyen total agissant sur l'électron 1 de la part des N-1 autres électrons.

L'opérateur  $\hat{K}$  vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il n'a aucun équivalent classique, et se définit par son action sur la spin-orbitale  $\phi_i$ .

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \phi_j(\vec{x}_1) \quad (13)$$

Il apparaît clairement que  $\hat{K}$  conduit à l'échange des deux spin-orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$ , d'où son nom d'opérateur d'échange. Opérateur coulombien et opérateur d'échange sont généralement regroupés sous l'écriture  $V_{HF}$ , potentiel Hartree-Fock représentant l'interaction moyenne des électrons entre eux. Cependant sous sa forme 11, les équations Hartree-Fock ne sont pas très utiles, alors qu'à gauche les différents opérateurs agissent sur la spin-orbitales  $\phi_i$  on ne retrouve pas à droite uniquement  $\phi_i$  mais tous une série de spin-orbitales dites 'canoniques' qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange. L'équation 11 est ainsi réécrite sous la forme plus simple d'une équation aux valeurs propres appelées *équation Hartree-Fock* :

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (14)$$

$\hat{f}$  Est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad \varphi_i = \sum_{v=1}^L c_{iv} X_v \quad (15)$$

Les  $\varepsilon_i$  représentent les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales  $\phi_i$ .

#### I.1.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall

Roothan et Hall [8, 9] ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations Hartree-Fock basée sur les orbitales moléculaires, et qui est aujourd'hui largement utilisée. Son intérêt est qu'elle permet d'obtenir les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, dont la résolution est alors beaucoup plus facile. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici cette méthode que dans le cas d'un système à couche fermée. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale (fonction d'espace)  $\varphi_i$  est écrite comme une combinaison linéaire de l'orbitales atomiques  $X_v$  :

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^L c_{iv} X_v \quad (16)$$

Rappelons qu'il s'agit là d'une approximation dans la mesure où la base de fonction  $X_v$  est

finie, alors qu'une expression exacte des orbitales  $\varphi_i$  demanderait d'avoir  $L \rightarrow \infty$ . L'équation 14 devient alors :

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) \sum_{v=1} C_{iv} X_v(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1} C_{iv} X_v(\vec{x}_1) \quad (17)$$

En multipliant à gauche par  $X_\mu^*$ , et en introduisant les éléments matriciels :

$$S_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (18)$$

$$F_{\mu v} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) \hat{f}(\vec{x}_1) X_v(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (19)$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_v F_{\mu v} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu v} C_{vi} \quad (20)$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SCE \quad (21)$$

C :est la matrice des coefficients  $C_{iv}$  et E la matrice des énergies orbitales. Par orthogonalisation des fonctions de base, nous pouvons nous ramener à une équation aux valeurs propres  $FC = CE$ .

Au paragraphe précédent, nous avons introduit l'opérateur de Fock (équation 15), à partir notamment des opérateurs coulombien et d'échange. Or, ces opérateurs dépendent intrinsèquement des spin-orbitales  $\phi_i$  (équation 12 et 13), si bien que F lui-même dépend de ces propres solutions. La résolution doit alors se faire de manière itérative à partir d'un jeu d'orbitales moléculaires initial. Nous calculons la valeur du potentiel Hartree-Fock ( $\hat{J}$  et  $\hat{K}$ ), et partant celle de l'opérateur de Fock. Les équations aux valeurs propres sont alors résolues, et donnent à la fois les énergies  $\varepsilon_i$  et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies inférieur à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour *Self Consistent Field* (méthode du champ auto-cohérent).

### I.1.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

La principale source d'erreur de l'approche Hartree-Fock vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

-La corrélation dynamique : il s'agit de l'interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique

n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un N-1 électron.

-La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveau quasi-dégénérés, plusieurs déterminants peuvent en effet présenter des énergies comparables. Des méthodes prenant en compte la corrélation ont donc été proposées par la suite. Nous ne les avons pas utilisées dans nos études et nous nous contentons donc d'en rappeler brièvement le principe.

## I.2 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Dans la première partie, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [12], complétée ensuite par la formule de l'échange de Dirac [13] pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock [14], sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (25)$$

Où  $C_x$  est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode  $X_\alpha$  ( $\alpha$  est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante  $C_x$ , souvent considérée comme 'l'ancêtre' de la DFT).

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique avec la publication de Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes [15]. Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham [16]. La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après un aperçu succinct des travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons brièvement les approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Nous proposons aux lecteurs les ouvrages et articles [17-22] pour plus de développement.

## I.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **PREMIER THEOREME : preuve d'existence**

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

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

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

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (27)$$

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

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r}) V_{eN} d\vec{r} \quad (28)$$

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

- **SECOND THEOREME : application du principe variationnel à la DFT**

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

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (29)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si  $\tilde{\rho}$  satisfait aux conditions aux limites et est  $\nu$ -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la  $\nu$ -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N- représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisque un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew [23] ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de *Levy* (Levy Constrained Search). Dans la pratique, le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais été utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

## I.2.2 L'approche Kohn-Sham

### I.2.2.1 Principe

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham proposent une approche éponyme permettant de pallier ce problème [16]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [12] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif  $V_S$  généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (30)$$

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

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (31)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [22-23]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectronique (spin-orbitales  $\phi_i$ ) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

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

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

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (33)$$

Les spin-orbitales  $\phi_i$  sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électroniques sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif  $V_s$  pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (34)$$

### I.2.2.2 Les équations de Kohn-Sham

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique  $T_s$ , équation 31) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$F_{HK}[\rho_{\vec{r}}] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

$T_s$ , énergie cinétique du système sans interaction, et  $J$ , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

Contrairement à son nom,  $E_{XC}$  rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ( $T - T_s$ ), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de  $J$ . ces considérations étant faites, reste à présent à

trouver l'expression du potentiel effectif  $V_S$  tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système réel :

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_{iA}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
 \end{aligned} \tag{37}$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe vibrationnel à l'expression de  $E[\rho]$  avec pour contrainte que les spin-orbitales  $\phi$  soient orthonormées ( $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ).

Les équations résultantes (voir la réf. 18 pour le détail des calculs), nous permettent de retrouver l'équation aux valeurs propres :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \tag{38}$$

Et d'identifier le potentiel effectif  $V_S$  au potentiel  $V_{eff}$  :

$$V_S \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{39}$$

Les équations 38 sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle dépendent intrinsèquement des spin-orbitales  $\phi_i$  par l'intermédiaire de  $J$  et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettant donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires avant d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonction atomique comme introduit par Roothan pour la méthode Hartree-Fock, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière autocohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne  $J$  doit être traitée de la même manière que le terme d'échange  $K$ ,  $J$  est ici totalement décorrélée de la façon dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour

calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par quadrature numérique. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, ou la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici  $W_p$  :

$$\int X_{\mu}^*(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) X_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \sum_p^P X_{\mu}^*(\vec{r}_p) V_{XC}(\vec{r}_p) X_{\nu}(\vec{r}_p) W_p \quad (40)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Beck en 1988 [26] qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

### I.2.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires présentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électronique d'un système. Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, le théorème de Koopmans[27] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles [28-35]. Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman [29] ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr[20, 30] ont plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation [27] :

$$\varepsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (41)$$

L. Kleinman[32] à toutefois récemment remis en question l'équation 41 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al. [31]. Dans la pratique, la plupart des teste comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [28, 29, 37]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, contre 13.7 expérimentalement. Cette erreur tient largement au problème de la 'self-interaction' [29, 26] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO[29, 37, 38]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l'évolution de l'erreur sur l'énergie  $\epsilon_{HOMO}$  pour différents systèmes chimiques était homogène d'une fonctionnelle d'échange corrélation à une autre [28, 35]. Ceci ne souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu'une erreur systématique intervient lors du calcul de l'énergie de la HOMO.

### I.2.3 Les différentes classes de fonctionnelles

#### I.2.3.1 Les fonctionnelles LDA

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leur équation [16]. Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel.

Le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons  $\epsilon_{XC}$ , est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en  $r$ . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Dans un second temps,  $\epsilon_{XC}$  est divisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Cette division, même si elle n'a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac [13] :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (44)$$

L'énergie de corrélation  $\epsilon_{XC}$  n'y est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN) [41] est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électron pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  : ( $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$ ) dans les équations précédentes. Cette approche, notée généralement LSD (LocalSpin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique. Des fonctionnelles plus élaborées ont été développées par la suite.

### I.2.3.2 Les fonctionnelles GGA

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première  $\nabla\rho$  dans l'expression de l'énergie d'échange- corrélation :

$$E_{XC}(\rho) = \int \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (45)$$

La forme de  $\epsilon_{XC}$  est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle

une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke 1988 [42]), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, réf. [43]). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour l'énergie d'échange, est frittée sur des données expérimentales (P86, réf. [44]), ou est fondée sur des raisonnements physiques (PW91, réf.[45]). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986) [42-44] qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison.

Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

### I.2.3.3 Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [46]. 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 [47]. 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.

## I.3 Brefs rappels sur les calculs relativistes

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (47)$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron de cœur de l'atome de mercure elle est de  $1,23 m_0$ . En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prises en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'Hamiltonien de Dirac demandent des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll et al. Souvent nommés « SDD » [51] et « Lanl2dz » par Hay

et al. [52-54]. Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [55-56], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

#### I.4 Les outils d'analyse de liaisons

Dans le modèle proposé par Lewis [57], une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule. Cependant l'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en termes de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle important en chimie organométallique [58]. C'est le cas par exemple des interactions électrostatiques (entre deux atomes chargés). Afin d'analyser les liaisons et les interactions entre les différents atomes formant les molécules que nous allons considérer dans ce travail, nous utiliserons la méthode NBO. L'objet de cette méthode est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant d'écrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis .

##### I.4.1 Les orbitales naturelles atomiques (NAO)

La matrice densité P peut être scindée en plusieurs blocs, comme schématise l'équation (48). Les blocs diagonaux de type  $P_I$  contiennent exclusivement des éléments  $P_{\mu}$  construits à partir d'orbitales  $\phi_{\mu}$  et  $\phi_{\nu}$  du même atome I. Les blocs extra-diagonaux de type  $P_{IJ}$  contiennent des termes croisés  $P_{\mu\nu}$  ou les orbitales  $\phi_{\mu}$  appartiennent à l'atome I et les  $\phi_{\nu}$  à l'atome J.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} & \dots & \mathbf{P}_{AL} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B & \dots & \mathbf{P}_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{P}_{LA} & \mathbf{P}_{LB} & \dots & \mathbf{P}_L \end{bmatrix} \quad (48)$$

Considérons le bloc  $P_A$  séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres  $Y_\mu^A(\vec{r})$ , associés aux valeurs propres  $\eta_\mu^A$ . Les vecteurs propres sont appelés "orbitales naturelles atomiques" (NAO), et les valeurs propres associées "occupations" [59]. Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premières, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales "minimales" ; les orbitales restantes sont dites orbitales "de Rydberg". La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales :

$\eta_\mu^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \text{min}} \eta_\mu^A$ . Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural population analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques [60].

#### I.4.2 Les orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. A partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposée [61] :

Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A.

Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes.

Considérons maintenant un bloc quadruple formé des quatre blocs  $P_A, P_{AB}, P_{BA}$  et  $P_B$  noté  $P^{(AB)}$  (équation 49), associé aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres  $Y_\mu^A(\vec{r})$  construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres  $\eta_\mu^A$ . Les orbitales doublement occupées peuvent alors être soit des paires libres de A ou de B soit des liaisons A-B, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice  $\tilde{P}^{(AB)}$  (équation 50). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de  $\tilde{P}^{(AB)}$  suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublement occupées sont associées aux liaisons covalentes A-B. Dans le cas de liaisons de type  $\sigma$ , on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe A-B, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_A - \sum \eta_{\mu}^A |\gamma_{\mu}^A(\vec{r}) \rangle \langle \gamma_{\mu}^A(\vec{r})| & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B - \sum \eta_{\mu}^B |\gamma_{\mu}^B(\vec{r}) \rangle \langle \gamma_{\mu}^B(\vec{r})| \end{bmatrix} \quad (50)$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis. À partir de la fonction d'onde du système, on peut donc construire des "orbitales naturelles de liaison" (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie de Lewis  $E_{\text{Lewis}}$ , correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence  $E - E_{\text{Lewis}}$  permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur et agostiques (interaction entre une liaison covalente A-B et une orbitale vacante du métal) participant à la stabilisation énergétique du système [59].

## Bibliographie

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed., **1996**.
- [3] A.R. Leach, *Molecular Modeling :Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed., **2001**.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, **2000**.
- [5] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed., **1999**.
- [6] R. Yang. W. Parr, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, reprint **1994**.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [8] J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* **1951**, 23, 69.
- [9] G.G. Hall, *Proceedings of Royal Society (London)* **1951**, A205. 541.
- [10] C. Moller, M.C. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 34, 618.
- [11] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.
- [12] E.Fermi, *Rend. Accad. Lincei***1927**, 6, 602-L.H.Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**,23, 542.
- [13] P.A.M. Dirac *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* **1964**, 1136, B864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev* **1965**, 140, A1133.
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [18] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- [19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [20] E.J. Baerends, O.V. Gritenko, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5383.
- [21] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, **2002**.
- [22] *Recent Advances in Density Functional Theory*, D.P. Chong, Ed. World Scientific, **1995**.
- [23] M. Levy, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA* **1979**, 76, 6062.
- [24] C-O. Albadh, A.C. Pedzora, *phys. Rev. A***1984**, 29, 2322.
- [25] A. Avin, H. Stoll, H. Preuss, *Teor. Chim. Acta***1986**, 70, 407.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* **1988**, 88, 2547.
- [27] T. Koopmans, *Physica***1934**, 1, 104.
- [28] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Teor. Chim. Acc.***1998**, 99, 83.
- [29] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414.
- [30] J.P Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, *phys. Rev. Lett.***1982**, 49, 23.

- [31] J.P Perdew, M. Levy, *phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884.
- [32] L. Kleinman, *phys. Rev. B* **1997**, *56*, 12042.
- [33] P. Bour, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 8.
- [34] M.J. Allen, D. Tozer, *J. Mol, Phys.* **2002**, *100*, 433.
- [35] G. Zhang, C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem, A* **2007**, *111*, 1554.
- [36] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem*, **1996**, *100*, 12974.
- [37] J.P Perdew, M.R. Norman, *J. Phys. Chem. B* **1982**, *26*, 5445.
- [38] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439  
- M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8918.
- [39] C. Adamo, A. di matteo, V. Barone. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *36*, 45.
- [40] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [41] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200.
- [42] A.D. Becke, *phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [43] J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865, *ibid* **1997**, *78*, 1396.
- [44] J.P Perdew, *phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [45] J.P Perdew, Y. Wang, *phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *vol. 98*, 1372.
- [47] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *vol. 98*, *11* 623.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *vol. 77*, 3865.
- [49] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, *vol. 13*, 4274, **1976**.
- [50] M. E. Casida, *dans Recent Advances in Density Functional Methods, Part I, D. P. Chong(éd.), World Scientific, Singapore, 1995*.
- [51] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, *vol. 86*, 212, **1987**.
- [52] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *vol. 82*, 270.
- [53] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *vol. 82*, 28.
- [54] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *vol. 82*, 29.
- [55] G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev.* **1989**, *A*, *vol. 39*, 6016.
- [56] R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.* **1992**, *vol. 96*, 122.
- [57] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735–746.
- [58] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6160–6170.
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- [60] K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, Derivation of a Generalized Gradient Approximation : the PW91 Density Functional, *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*, Plenum, New York, 1998.
- [61] J. P. Perdew, Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, *Electronic structure of solids*, Akademie, Berlin, 1991.

**Chapitre I**

**Partie B. complexe  
organométallique**

## Introduction

La chimie organométallique [1] concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique.[2] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18-électrons est très utilisée.

### I.1 Les complexes

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires [3].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :  $[MX_xL_l]^z$

**M** : atome central (métal).

**L** : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

**X** : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

**z** : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

**l** : nombre de ligands de type L coordonnés

**x** : nombre de ligands de type X coordonnés

### I.2 les métaux de transition

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 Constituent les métaux de transition [4] ; ils se caractérisent par la présence des états «d» et Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d [5].

Les métaux de transition sont des éléments à couche « d » incomplète et leur dernière couche p (de valence) est vide. Pour donner lieu à l'existence de composé stable, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands permettent d'atteindre ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz

rare qui suit l'élément de transition sur la même ligne du tableau périodique.

Ces éléments occupent 30 % de la classification périodique [5].

3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Sc</b> Scandium 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Ti</b> Titane 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>V</b> Vanadium 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Cr</b> Chrome 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>Mn</b> Manganèse 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Fe</b> Fer 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Co</b> Cobalt 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Ni</b> Nickel 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Y</b> Yttrium 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Zr</b> Zirconium 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Nb</b> Niobium 4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Mo</b> Molybdène 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>Tc</b> Technetium 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Ru</b> Ruthénium 4d <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Rh</b> Rhodium 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>Pd</b> Paladium 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
<b>Lu</b> Lutetium 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Hf</b> Hafnium 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Ta</b> Tantale 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>W</b> Tungstène 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Re</b> Rhenium 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Os</b> Osmium 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Ir</b> Iridium 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Pt</b> Platine 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>

Figure I.B.1: La passerelle des métaux de transition

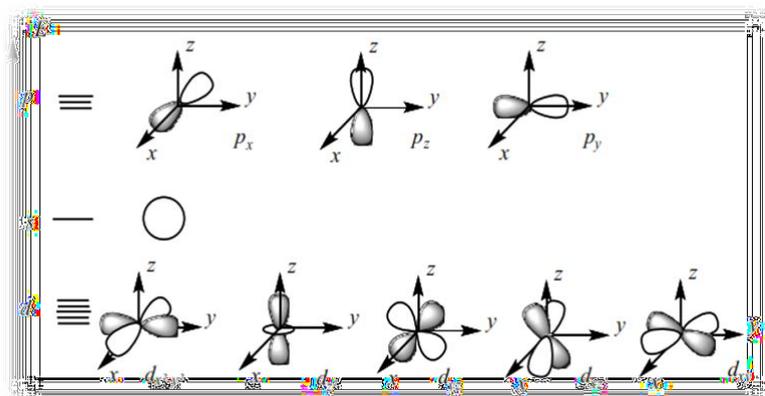


Figure I.B.2: Orbitales atomiques de valence du métal

### I.3 Règle des dix-huit électrons

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition :

La règle de l'octet signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.[6] Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour  $ns^2np^6$ .

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour  $(n-1) d^{10}ns^2np^6$ . Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordinence.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,

...18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

I.4 Décompte du nombre d'électrons

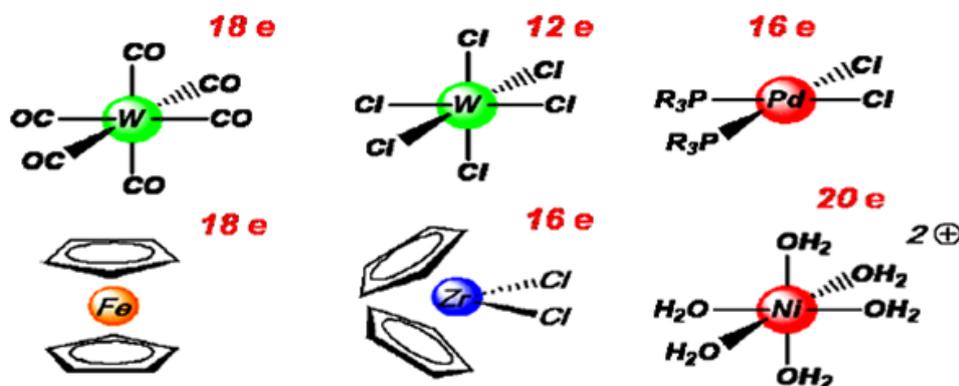


Figure I.B.3 :Décompte du nombre d'électron de complexe

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition** : on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte  $(n-1) d^x ns^y$  et par extension on note  $d^{(x+y)}$ .

Configuration du Fe :  $3d^6 4s^2$

Noté  $d^8 \Rightarrow 8$  électrons de valence (EV, couche externe).

- **Les électrons des ligands** : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

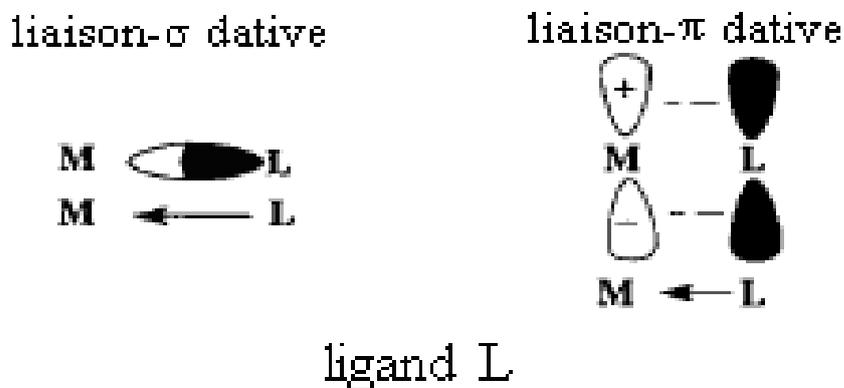
- **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-)

Halogénures,  $CH_3^-$ ,  $H^-$ ,  $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $R_2N^-$ ,  $R_2P^-$ ...



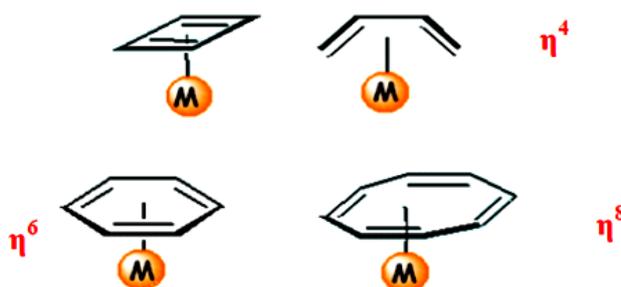
Figure I.B.4 : Relation entre le ligand X et le métal

- **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO, PR<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, ROR, RSR, oléfines...



**Figure I.B.5** : Relation entre le ligand L et le méta

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition [7] par le système  $\pi$  (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'hapticité, notée  $\eta^x$ , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.[8]



**Figure I.B.6** : L'hapticité des complexes

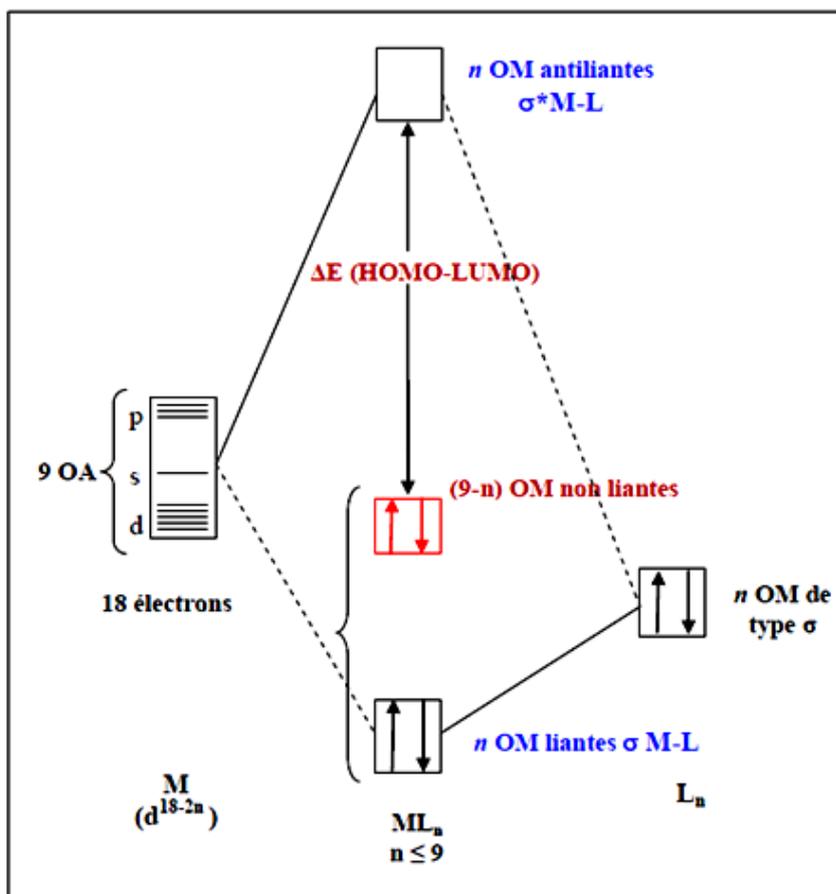
Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

- **NTE (Nombre Total d'Electrons)** : C'est la somme de tous les électrons  $\pi$  du ligand et Les électrons de valence du métal.
- **EVM (nombre d'Electrons de Valence du Métal)** : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.

Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

### **I.5 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition**

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition,[9] il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous Équivalents électroniquement ; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type  $\pi$ . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :



**Figure 1.B.7 :** Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à 18

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets  $\zeta$ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands[10] :

- Les ligands  $\pi$ -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands  $\pi$ -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

**Remarque :**  $\Delta$  est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement

Entre les ligands et le métal est important plus  $\Delta$  est fort (plus grande est la déstabilisation).

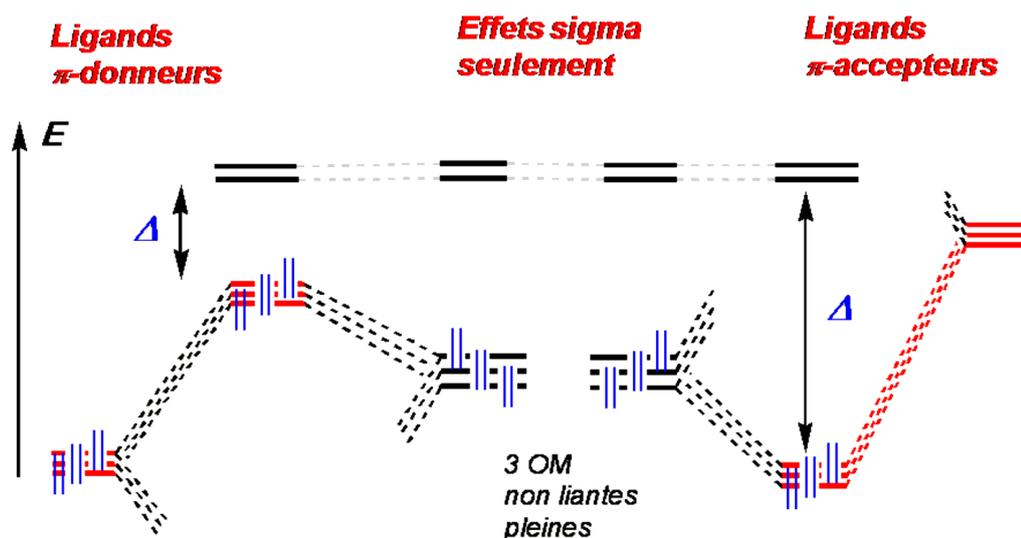


Figure I.B.8 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets  $\pi$

## I.6 Propriétés chimique des métaux de transition

- Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition.
- Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité.
- Très fortement électropositifs.
- Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides.
- La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au).
- Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes).
- La couleur est une autre des propriétés remarquables des ions des éléments de transition. Lorsqu'un complexe de transition est éclairé, il peut être excité : transitions électroniques entre orbitales d séparées en énergie par le champ des ligands (interdites dans les complexes centrosymétriques donc couleurs peu intenses), entre ligands et métal ou entre métal et ligand (souvent autorisées, couleurs intenses) [4] [11].

**I.7 Propriétés physique des métaux de transition**

-Les éléments de transition et leurs composés présentent une température de fusion souvent très élevée (TF = 3 400°C).

-Ils ont une dureté considérable [12].

-Ce sont de bons conducteurs thermiques et électrique [5,13].

## **Bibliographie**

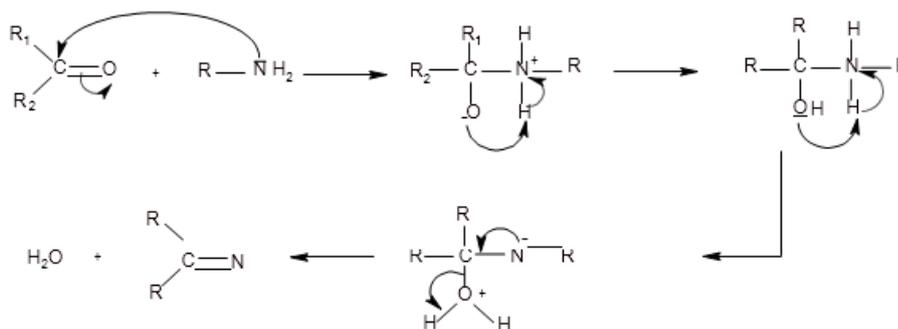
- [1] N. V. Sidwick, the Electronic Theory of Valence, Cornell University Press: Ithaca, 1927.
- [2] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1985.
- [3] K. Boukebbous, « ÉTUDE DE COMPLEXES MÉTALLIQUES DES LIGANDS SOUFRÉS, AZOTÉS ET D'AUTRES MOLÉCULES HALOGÉNÉS », mémoire de magister, Université Constantine, (2009).
- [4] W. Oukil et A. Adda, « Elimination de quelques métaux de transition par complexation avec l'acide oxalique naturel et commercial dans l'eau et le méthanol », Mémoire de master, (2014).
- [5] A. SAIDI, « L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition », mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2010).
- [6] Y. Jean, Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
- [7] D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189.
- [8] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
- [9] Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009).
- [10] Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin.
- [11] M. Boukelkoul, « Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition », Thèse de doctorat, Université Sétif 1; (2013).
- [12] L. Mansouri ; « Etude structurale et détermination des propriétés électroniques des matières organiques (colorants) : Etude en méthode DFT » ; THESE ; Université Oum El Bouaghi ; (2016).
- [13] A.Mamahan and R.c. Alberts, « Phys. Rev. 31 », 190 9 (1985).

**Chapitre I**  
**Partie c. les bases de**  
**Schiff**

### I.1 Les bases de Schiff

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff [1]. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique :



**Figure I.C.1** :mécanisme de formation d'une base de schiff

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imini ; qui est la base de *Schiff*.

La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques plus aromatique : il se forme des imines stables « les bases de *Schiff* » [2].

Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide).

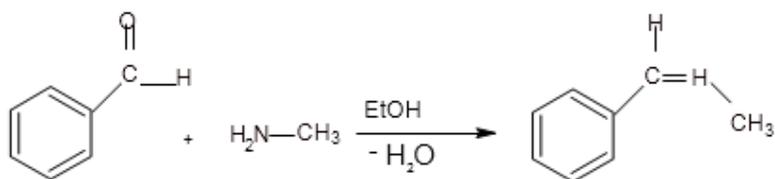
### I.2 Classification des bases de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs classe : mono, bi, tri,tétra,penta comme suit:

#### I.2.1 Base de Schiff monodentate

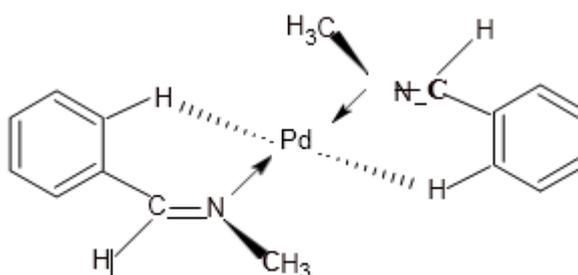
C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:



**Figure I.C.2:** Exemple d'une base de Schiff monodentate

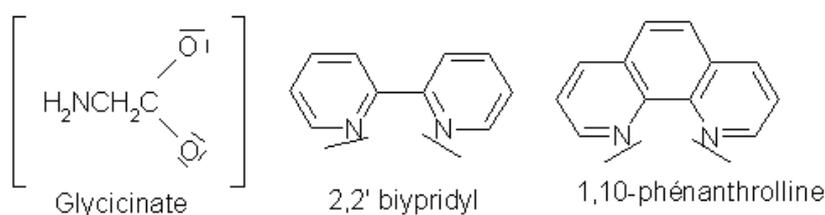
Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote ( N ) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [3], bien que Kuzmina et coll [4] aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure4), un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd H.



**Figure I.C.3:** Complexe de Pd à base de Schiff monodentate

### I.2.2 Base de Schiff bidentate

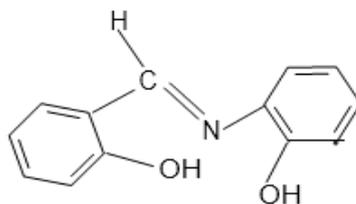
Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants[5] :



**Figure I.C.4:** Exemples de bases de Schiff bidentates

### 1.2.3 Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [6]. *i.e* les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [7].

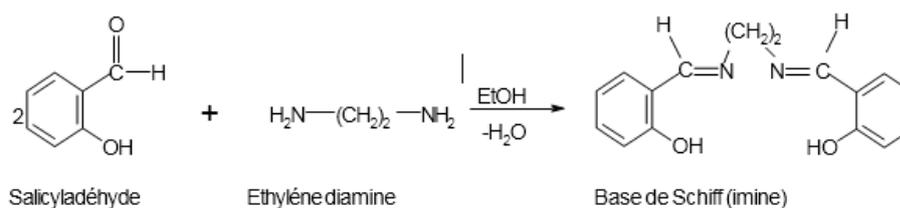


**Figure I.C.5:** Base de Schiff tridentate (ONO donneurs)

### I.2.4 Base de schiff tétradentate

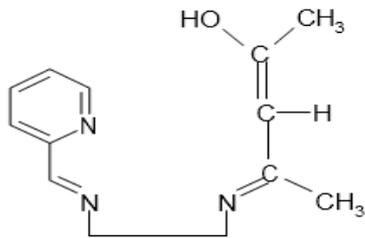
Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés appare

**\*type NNOO(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donneurs :**



**Figure I.C.6:** Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs)

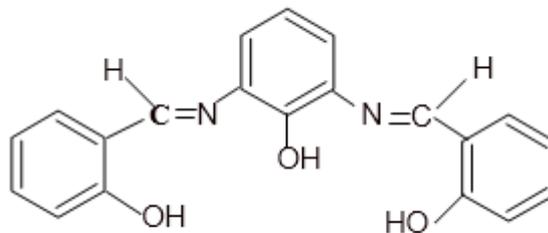
**\*type NNNO(N<sub>3</sub>O) donneurs :**



**Figure I.C.7:** Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs)

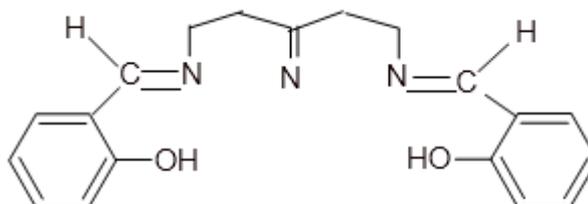
### I.2.5 Base de schiff pentadentate

**\*type NNOOO(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) donneur**



**Figure I.C.8 :** Base de Schiff pentadentate (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs)

**\*type NNNOO(N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) donneur**



**Figure I.C.9 :** Base de Schiff pentadentate (N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donneurs)

### I.3 l'importance des bases Schiff

Les Bases de Schiff en métal de transition jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, les systèmes biologiques et les industries. Le champ de la médecine a été témoin d'une augmentation du nombre de complexes avec la valeur thérapeutique, par exemple :

#### Comme catalyseur chimique :

Les complexes base de Schiff de (vanadyle) sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés [8], et notamment :

- L'électroréduction de  $O_2$  en  $H_2O$  [9-10].
- L'époxidation des oléfines [11]
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde [12-13].
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes [14].

## Bibliographie

- [1]. H.S.Schiff; Ann.Chim., (Paris), **131** (1964) 118.
- [2]. N.L.Allinger et call; Chimie organique, Edition M<sup>C</sup> Graw-Hill, Paris, (1976).
- [3]. R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 940 (1996).
- [4]. B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; J. An. Chem. Soc., **97** (1975)3549.
- [5]. Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright (2005).
- [6]. C.Y.Wong et R.M<sup>c</sup> Donald; Inorg. Chem., **35** (1996) 325.
- [7]. Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun, 155 (2000).
- [8]. T. HIRAO; Redox reaction via vanadium induced electron transfer, J. Inorg. Biochem. **80** (2000) 27.
- [9].Y. N. Belokon, B. Green, N. S. Ikonikkov, M. North et T. Pansons; Optimizing catalysts for the asymmetric addition of trimethyl cyanid to aldehyde and ketones, Tetrahedron, **57** (2001) 71.
- [10]. Z. LIU et F. C. ANSON; Schiff base complexes of vanadium (III, IV, V) as catalysts for the electroreduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O in acetonitrile, Inorg. Chem., **40** (2001) 1329.
- [11]. K. Nakajima, M. Nojima, Toriumi et K. Fujita; Crystal structures of [ VO ( sal-L- ala ( OCH<sub>3</sub> )( CH<sub>3</sub>OH) ] ( sal-L- ala = N-salicydene-L-Laminate ) and [( VO(sal-L- ala)2O)2.2CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>, and the catalytic activity of these and related complexes on asymmetric oxidation of methyl phenyl sulphide with t-butyl hydroperoxide, Bull. Chem. Soc. Jpn., **62** (1989) 67.
- [12]. C.J. Chans, J.A.Labinger et H.B. Gray; Aerobic epoxydation of olefins catalyzed by electronegative vanadyl salen complexes, Inorg. Chem., **36** (1997) 5827-5930.
- [13]. J. Halpern, et K.N.Raymond; "At the interface of inorganic chemistry and biology," Proc Natl Acad. Sci., U S A, **100**(7) (2003) 3526.
- [14]. H.B.Gray., "Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century." Proc Natl Acad. Sci., U S A, **100**(7) (2003) 3563.

# **Chapitre II**

## **Résultats et discussions**

II.1 Introduction

Les bases de Schiff sont des intermédiaires importants pour la synthèse de certains composés bioactifs [1-3]. En outre, il est rapporté qu'ils présentent une variété d'actions biologiques intéressantes, notamment antibactériennes, antifongiques [4-8].

Les complexes de métaux de base de Schiff ont été largement étudiés pendant des années en raison des flexibilités synthétiques de ces ligands de base de Schiff et de leur sélectivité ainsi que de leur sensibilité aux ions de métaux de transition.

La base de Schiff de 4-amino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline-5-one et ses complexes ont diverses applications dans les domaines biologiques, cliniques et pharmacologiques [9-12].

Une étude approfondie de la littérature a indiqué que très peu de choses sont connues sur les complexes de métaux de transition des bases de Schiff ayant un cycle pyrazolone.

Le ligand HL agit comme un tridentate, autour de l'ion métallique, qui se coordonne via de deux atomes d'oxygène et un atome d'azote (O,N,O-), comme indiqué sur la figure II.1.

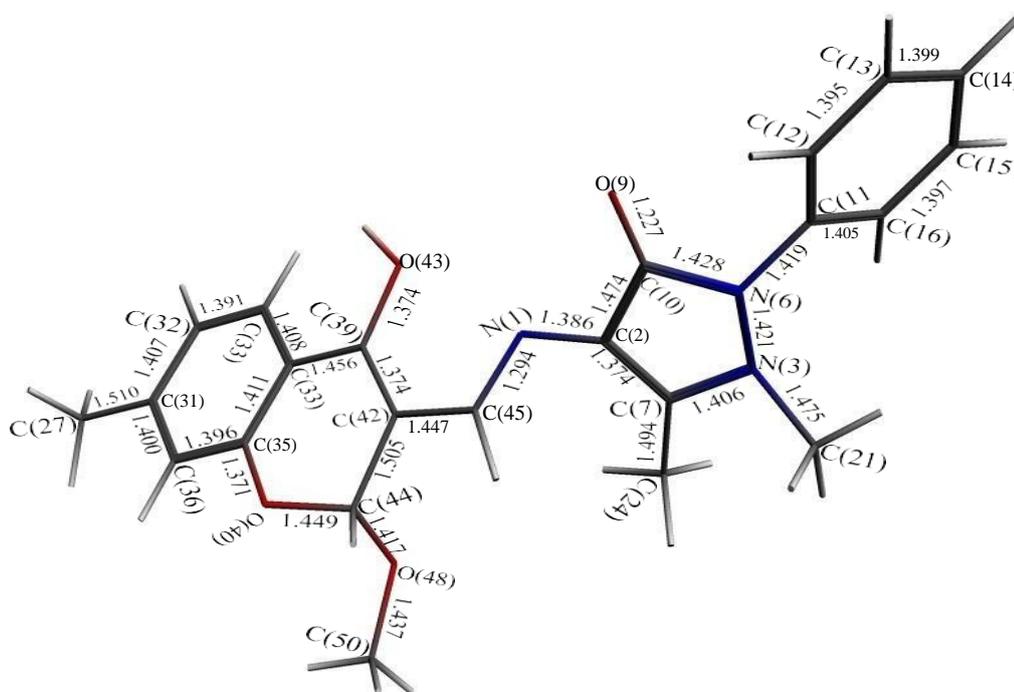
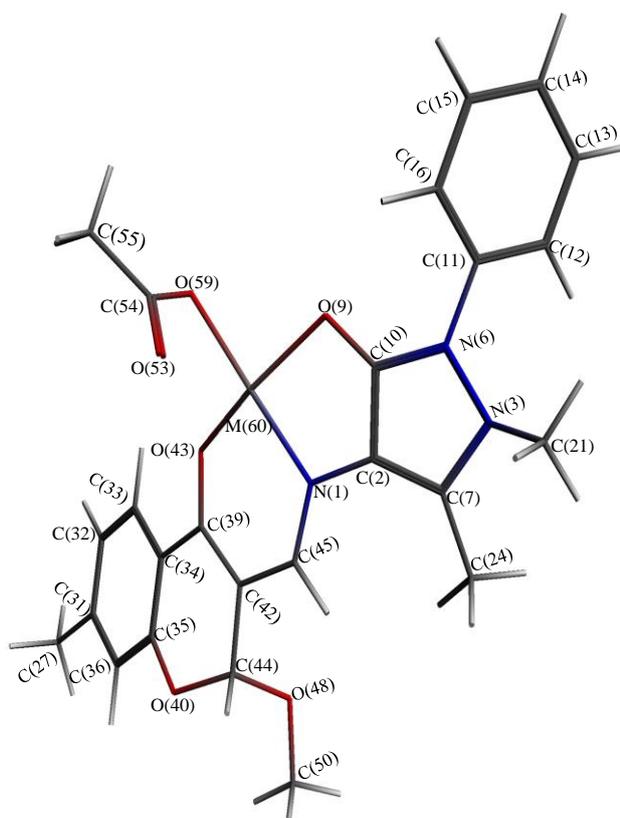


Figure II.1 :La numérotation des atomes et les distances optimisées (Å) pour le ligand HL libre de symétrie C<sub>1</sub>.

Dans ce travail, nous rapportons une analyse théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des complexes  $[ML(OAc)]$  ( $L = 4\text{-amino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline-5-one}$ ,  $M = Cu, Mn, Pd, Pt$  et  $Ni$ ). Bien que certaines de ces espèces aient été étudiées expérimentalement [13].

Dans le cadre de cette étude, nous allons essayer de comprendre les modes de coordination qui régissent ces complexes en fonction des états de spin et la nature du métal, ceci au moyen de calcul DFT utilisant la fonctionnelle BP86.

La numérotation des atomes pour les complexes  $[ML(OAc)]$  adoptée tout au long de ce chapitre sont données sur la figure II.2.



**Figure II.2 :** La numérotation des atomes pour les complexes  $[ML(OAc)]$  adoptée tout au long de ce chapitre

## II.2 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) [14] développé par Baerends et ses collaborateurs [15-19]. La corrélation d'électron a été traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale dans le cadre de la paramétrisation Vosko Wilk-Nusair [20]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [21-24]. Toutes les géométries traitées dans le présent document ont été optimisées avec la fonctionnelle GGA BP86. La procédure d'intégration numérique appliquée pour les calculs a été développée par te Velde et al. [19]. Les configurations d'électrons atomiques ont été décrites par un ensemble de bases de Slater de type triple- $\zeta$  pour 1s d'hydrogène, 2s de carbone et 2p et 2s d'azote et 2p augmentée avec un 3d de polarisation simple- $\zeta$  pour les atomes de carbone et d'azote et avec un 2p de polarisation simple- $\zeta$  pour des atomes d'hydrogène. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été utilisé pour traiter les couches du cœur jusqu'à 1s du carbone et de l'azote et 3p pour les métaux de transition de la première rangée [15-19]. Les optimisations complètes des géométries ont été effectuées en utilisant la méthode des gradients analytiques développée par Versluis et Ziegler [25]. Pour tous les systèmes à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI [14] et MOLEKEL 4.1, [26] respectivement.

## II.3 Résultats et discussion

Nous avons effectué une série de calculs en méthodes DFT sur des complexes à base de Schiff de type : [ML(OAc)] (L = 4-amino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline-5-one).

La molécule de = 4-amino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline-5-one est agi comme un ligand tridenté. Deux atomes d'oxygène et un atome d'azote du ligand L et le ligand auxiliaires (OAc) forment une géométrie plan-carrée déformée autour du métal.

Pour nos calculs nous avons utilisé le ligand OAc en tant que ligand ausiliaire.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à déterminer le mode de coordination et la structure électronique des complexes [ML(OAc)] (M = Cu, Mn, Ni, Pd et Pt), où certains d'entre eux ont été synthétisés et caractérisés [13].

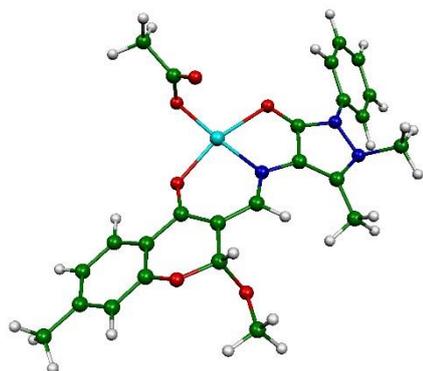
Pour les complexes [ML(OAc)] (M = Cu et Mn), les isomères de l'état doublet et quadruplet sont obtenus en tant que minimums de l'énergie.

Ces complexes ont été optimisés sans contraintes de symétrie au niveau DFT/BP86 utilisant la base TZP. La structure de l'état quadruplet [CuL(OAc)] est calculée, avec la fonctionnelle BP86, moins stable que celle de l'état doublet de 41.23 Kcal/mol.

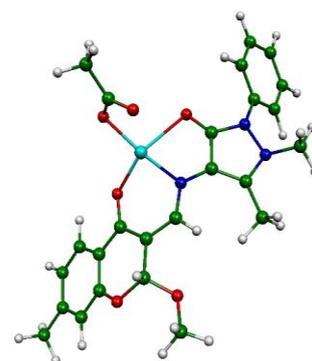
On peut remarquer que les complexe [CuL(OAc)] et [MnL(OAc)] avec 17-EVM et 13-EVM respectivement, sont favorisés ainsi davantage les structure haut spin.

**Tableau 1.** Principales données calculées pour [CuL(OAc)] et [MnL(OAc)] (les différences d'énergie relative entre les isomères  $\Delta E$  (BP86) sont données en Kcal/mol)

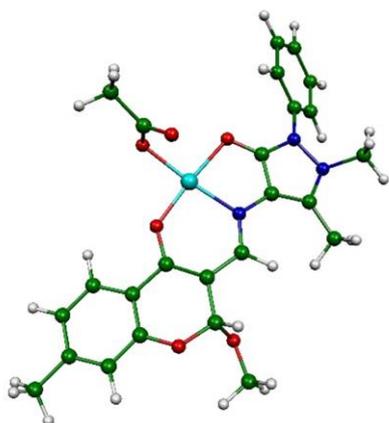
Fonctionnelle Base	[CuL(OAc)]		[MnL(OAc)]	
	BP86 TZP	BP86 TZP	BP86 TZP	BP86 TZP
Etat de spin	S=1/2	S=3/2	S=1/2	S=3/2
Symétrie	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
$\Delta E$	0.0	41.23	29.84	0.0
M-O(9)	2.223	2.222	2.063	2.084
M-O(43)	2.004	2.004	1.844	2.059
M-O(59)	1.936	1.936	1.970	1.857
M-N(1)	1.959	1.958	1.954	1.916



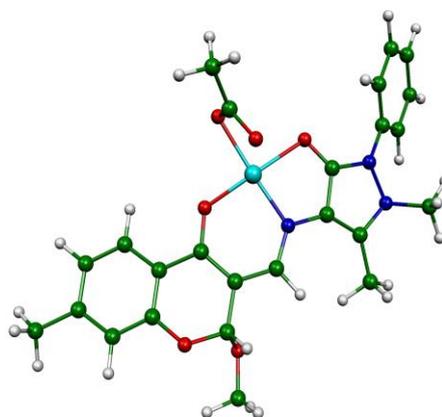
C<sub>1</sub>  
[CuL(OAc)] (S = 1/2)



C<sub>1</sub>  
[CuL(OAc)] (S = 3/2)



C<sub>1</sub>  
[MnL(OAc)] (S = 1/2)



C<sub>1</sub>  
[MnL(OAc)] (S = 3/2)

**Figure II.3 :** Géométrie optimisées pour [CuL(OAc)] et [MnL(OAc)]

Les angles O(43)–Cu(60)–O(59) ( $90,43^\circ$ ), O(59)–Cu(60)–O(9) ( $90,81^\circ$ ), N(1)–Cu(60)–O(43) ( $86,13^\circ$ ) et O(43)–Cu(60)–N(1) ( $92,26^\circ$ ) prennent également en charge la distorsion de la géométrie plan-carrée.

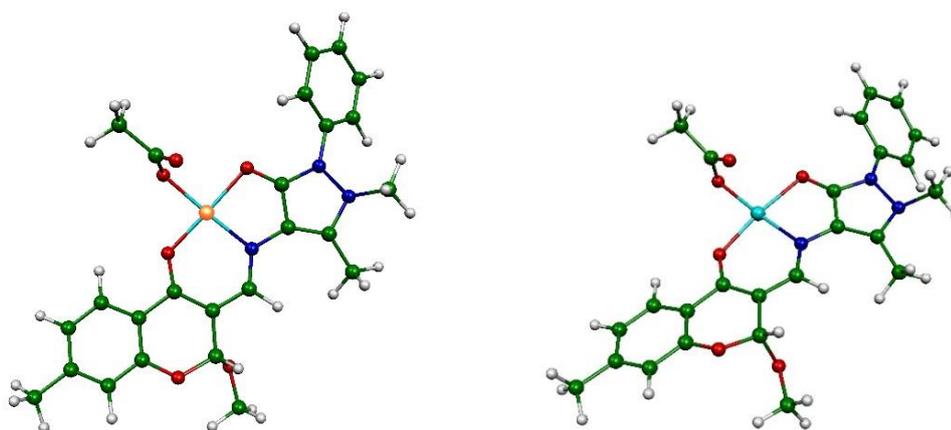
Les valeurs des longueurs de liaison C–O(43), C–O(9) dans le ligand libre et coordonné se situent entre la double (1,22 Å) et la simple (1,49 Å), ce qui indique une délocalisation significative des électrons  $\pi$  du cycle C<sub>5</sub> central de le fragment antipyrine vers l'oxygène O(9) et délocalisation des électrons  $\pi$  du cycle 3 formyl-6-méthyl-chromone vers l'oxygène O(43), respectivement.

Les distances Cu–O(9) (2.223 Å), Cu–O(43) (2.004 Å), Cu–O(59) (1.936 Å) et Cu–N(1) (1.959 Å) sont situent dans les mêmes longueurs de liaisons que celles obtenues expérimentales.

Pour le Nickel, trois structures différentes ont été obtenues comme étant des minimum de l'énergie (une à l'état singulet, une à l'état triplet et une à l'état doublet).

Les différentes structures sont isoénergétiques où la différence d'énergie ne dépasse pas 7.93 Kcal/mol. En outre, la structure optimisée présentent d'important écart énergétiques HOMO-LUMO de 1.073 eV, en accord avec l'existence d'isomère à l'état triplet se trouve plus stable de 1.94 Kcal/mol que leur correspondant singulet, comme indiqué dans le tableau 2.

Les complexes [NiL(OAc)] sont considères comme un fragment ML<sub>4</sub> avec une structure Plan carrée ayant une configuration à couche ouverte à 16-EVM dans laquelle le nickel Ni (II) est d<sup>8</sup>.

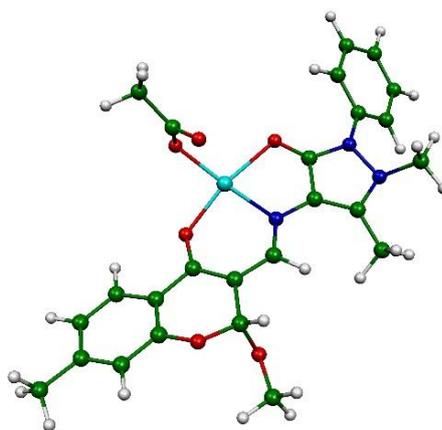


C<sub>1</sub>

[NiL(OAc)] (S = 0)

C<sub>1</sub>

[NiL(OAc)] (S = 1/2)



C

[NiL(OAc)] (S = 1)

**Figure II.4 :** Géométrie optimisées pour [NiL(OAc)]

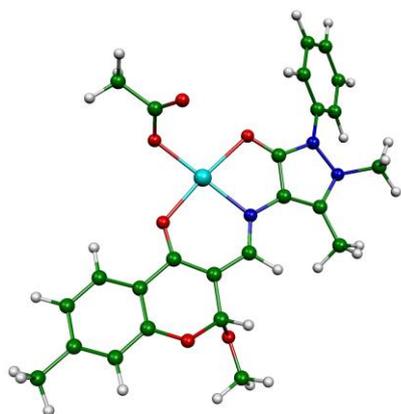
**Tableau 2.** Principales données calculées pour [NiL(OAc)], [PdL(OAc)] et [PtL(OAc)]  
(les différences d'énergie relative entre les isomères  $\Delta E$  (BP86) sont données en Kcal/mol)

	[NiL(OAc)]			[PdL(OAc)]		[PtL(OAc)]	
Fonctionnelle Base	BP86 TZP			BP86 TZP		BP86 TZP	
Symétrie	C <sub>1</sub>						
Etat de spin	S = 0	S = 1/2	S = 1	S = 0	S = 1	S = 0	S = 1
$\Delta E$	1.94	7.93	0.0	18.26	0.0	0.0	26.14
H/L (eV)	1.073	-	-	1.52	-	2.183	-
M-O(9)	1.982	2.206	2.107	2.184	2.522	2.182	2.530
M-O(43)	1.862	2.005	1.939	2.048	2.235	2.065	2.277
M-O(59)	1.892	2.093	1.987	2.053	2.273	2.081	2.280
M-N(1)	1.910	2.007	1.953	2.049	2.150	2.060	2.138

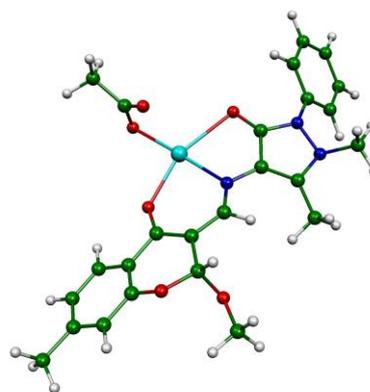
Nous avons étendu notre travail au palladium et au platine, afin d'identifier les modifications qui peuvent avoir lieu.

Pour les complexes  $[ML(OAc)]$  ( $M = Pd$  et  $Pt$ ), les isomères de l'état singulet et triplet sont obtenus en tant que minimums de l'énergie. Pour le palladium, la structure de l'état triplet est calculée plus stable que leur analogue de l'état singulet, la structure de l'état triplet se situe en dessous de singulet à 18.26 Kcal/mol. On peut remarquer que l'écart énergétique  $\Delta E$  entre le haut spin (HS) et le bas spin (BS) augmente avec la diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO ; favorisant ainsi davantage les structures HS.

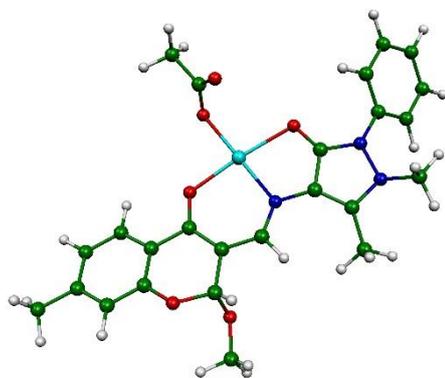
Le  $[PtL(OAc)]$  présente de grand écart énergétique HOMO-LUMO de 2.183 eV, ainsi, on pourrait prédire une meilleure stabilité pour la structure à bas spin.



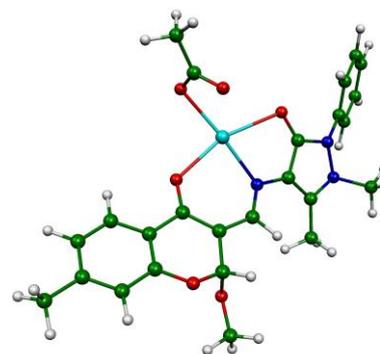
$C_1$   
[PdL(OAc)] (S = 0)



$C_1$   
[PdL(OAc)] (S = 1)



$C$   
[PtL(OAc)] (S = 0)



$C$   
[PtL(OAc)] (S = 1)

**Figure II.5** : Géométrie optimisées pour [PdL(OAc)] et [PtL(OAc)]

Bibiliographie

- [1] A.E. Taggi, A.M. Hafez, H. Wack, B. Young, D. Ferraris, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6626.
- [2] A. Venturini, J. Gonzalez, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 9089.
- [3] C.M.L. Delpiccolo, E.G. Mata, *Tetrahedron: Asymmetry* 13 (2002) 905.
- [4] F.D. Karia, P.H. Parsania, *Asian J. Chem.* 11 (1999) 991.
- [5] S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq, *Il Farmaco* 54 (1999) 624.
- [6] A.H. El-Masry, H.H. Fahmy, S.H.A. Abdelwahed, *Molecules* 5 (2000) 1429.
- [7] P.G. More, R.B. Bhalvankar, S.C. Pattar, *J. Indian Chem. Soc.* 78 (2001) 474.
- [8] A.S. Kabeer, M.A. Baseer, N.A. Mote, *Asian J. Chem.* 13 (2001) 496.
- [9] T. Punniyamurthy, S.J.S. Kalra, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 8497.
- [10] K. Bernardo, S. Leppard, A. Robert, G. Commenges, F. Dehan, B. Meunier, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 387.
- [11] T. Hitoshi, N. Tamao, A. Hideyuki, F. Manabu, M. Takayuki, *Polyhedron* 16 (1997) 3787.
- [12] (a) T. Rosu, S. Pasculescu, V. Lazar, C. Chifiriuc, R. Cernat, *Molecules* 11 (2006) 904;  
 (b) T. Rosu, A. Gulea, A. Nicolae, R. Georgescu, *Molecules* 12 (2007) 782.
- [13] T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, R. Georgescu, N. Stanica, G. L. Almajan, A. Gulea, *Polyhedron* 29 (2010) 757.
- [14] ADF2012.01. *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [15] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [16] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- [17] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
- [18] F. M. Bickelhaupt, E. Baerends, *J. Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
- [19] G. te Velde, F. M. Fonseca, C. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- [20] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.

[23] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.

[24] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 34 (1986) 7406.

[25] L. Versluis, T. Ziegler, J. Chem. Phys. 88 (1988) 322.

[26] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001.

[27] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Les résultats rapportés soulignent la flexibilité du ligand 4-amino-2,3-diméthyl-1-phényl-3-pyrazoline-5-one pour s'adapter à la demande électronique des métaux suivant la nature du métal et de l'état de spin pour les complexes  $[MCl_3(tpy)]$ , présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO, donnant lieu à des isomères avec les configurations à couches ouvertes favorisées de 17-EVM (cuivre) et 13-EVM (manganèse), et 16-EVM (Nickel palladium et platine).

Dans tous les complexes, le ligand HL agit comme un tridentate mononégatif, autour de l'ion métallique.

Cette étude nous a permis de prévoir l'existence de composés de formule  $[ML(OAc)]$  pour les métaux Pd et Pt en plus des expérimentaux existants.

Les complexes  $[CuL(OAc)]$  et  $[MnL(OAc)]$  sont favorisés ainsi davantage les structure haut spin. Les configurations 17-EVM, 16-EVM et 13-EVM de  $[ML(OAc)]$  ( $M = Cu, Mn, Ni, Pd$  et  $Pt$ ) peuvent avoir des propriétés paramagnétiques.

# **ANNEXE**

## Introduction

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerend et ses collaborateurs [1]. Un programme de calculs de bandes est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham.

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilket Nusair [2] alors que les corrections du gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de BeckeB88[3] et de PerdewP86 [4]. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds.

## I. Bases d'orbitales utilisées

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. L'ensemble de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employé d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

• Acronymes des bases d'orbitales:

SZ : single zêta

DZ : double zêta

DZP : double zêta+ 1 fonction de polarisation

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

TZ2P : triple zêta+ 2 fonctions de polarisation

TZ2P+ : TZ2P + extra d (métaux 3d) ou extra f

PVQZ, QZ3P : quadruple zêta+ 3 fonctions de polarisation.

QZ3P-nD : QZ3P + n diffuse + n fonctions s, p, d, f.

QZ4P: quadruple zêta +4 fonctions de polarisation.

## II. Utilisation du logiciel ADF

Ce programme est utilisé pour le calcul :

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitation, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplages spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.

## III .Modèle

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correcte sont été mis en place dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis) [6], le GRAC [7] et la SAOP[8]. Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les propriétés spectroscopiques notre choix DT/DFT(B3LYP/Cosmo). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends

GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique

SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales)

## IV.Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2012 [1]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair. [3] Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [3,4]. Les éléments des matrices de Fock et de recouvrement sont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par TeVelde et coll.[9]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T.Ziegler [10]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [11]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL 4.1 [12].

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [13] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [14]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un  $Z \geq 4$ .

Elément	Base	Orbitales de cœur <sup>a</sup>	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater parorbitale	Orbitales de polarisation <sup>b</sup>
H	TZP	-	1s <sup>2</sup>	3	2p
B	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	33	3d
C	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	33	3d
N	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	33	3d
O	TZP	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		-
Cl	TZP	....2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		-
Ag	TZP	....3p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 5p <sup>0</sup>		-
Cu	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Mn	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Fe	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Co	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Ni	TZP	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Pd	TZP	4p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Pt	TZP(ZORA)	4d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	331	-

**Tableaux1** : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT

## Bibliographie

- [1](a)G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931 ; (b)G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order –NDFT method, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- [2]S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200. [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4](a)J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b)J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5](a)J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b)J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] Van Leeuwen, R. and E. J. Baerends, *Physical Review A*, 49(4) (1994) 2421-2431. [7] Grüning, M., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 652-660.
- [8] Schipper, P. R. T., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 1344-1352.
- [9](a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.*, 33 (1988) 87. (b)G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84.
- [10] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 322.
- [11] M. Casida, D. P. Chong, Eds, *World Scientific: Singapour*, 1 (1995) 155.
- [12] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000-2001).
- [13] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [14] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

## Résumé

Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, à l'aide du programme ADF2012.01, sur une série de complexes réels et hypothétiques de type [ML(OAc)] pour des métaux de transition (M = Cu, Mn, Ni, Pd et Pt). La rationalisation de la liaison dans ces complexes est bien établie comme ayant un caractère.

Nous nous sommes occupés dans ce mémoire de l'étude théorique de la structure électronique et du mode de liaison de complexes monométalliques au ligand tridenté.

## Mots clés

Optimisation de la géométrie, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mode de coordination.

## Abstract :

The geometry optimization calculations were performed using DFT density functional theory, using the ADF2012.01 program, on a series of real and hypothetical complexes of type [ML (OAc)] for transition metals (M = Cu, Mn, Ni, Pd and Pt). The rationalization of bonding in these complexes is well established as having character.

In this dissertation, we are concerned with the theoretical study of the electronic structure and the mode of binding of monometallic complexes to the tridentate ligand.

## Keywords

Optimization of geometry, density functional theory (DFT), coordination mode.

## ملخص

تم إجراء حسابات التحسين الهندسي باستخدام النظرية الوظيفية لكثافة DFT ، باستخدام البرنامج ADF2012.01 ، على سلسلة من المجمعات الحقيقية والافتراضية من النوع [ML (OAc)] للمعادن الانتقالية (M = Cu ، Mn ، Ni ، Pd و Pt). إن ترشيد الترابط في هذه المجمعات راسخ على أنه ذو طابع خاص. في هذه الرسالة ، نحن معنيون بالدراسة النظرية للبنية الإلكترونية وطريقة ربط المجمعات أحادية المعدن بالرابط الثلاثي.

## الكلمات الدالة

تحسين الهندسة ، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، وضع التنسيق