



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ «ABBÈS LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Spécialité:** Chimie.

**Option :** chimie du solide

### **Etude théorique et comparative de quelques Complexes Organométalliques**

*Réalisé par :*

- *Ahlemchenak*

**Jury de Soutenance:**

**Présidente:** *M<sup>elle</sup>: AlloucheFatima* Université Abbes Laghrou Khenchela

**Promoteur :** *D<sup>r</sup>: BenyzaNabil* Université Abbes Laghrou Khenchela

**Examineur :** *M<sup>r</sup>: Aichi* Université Abbes Laghrou Khenchela

*Présenté le : 14/09/2020*

*Promotion: septembre 2020*



# Remerciements

*Il est d'usage de commencer la rédaction d'un mémoire par une page de remerciements car ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes qui ont toujours répondu à mes sollicitations avec indulgence et leurs encouragements m'ont permis d'arriver au terme de ce travail de mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent d'abord, à mon oncadreur, DR : Benyeza Nabil maître assistant à l'université Abbas Laghrour de Khenchela, sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour, vous me guidé dans la réalisation de ce travail malgré vos multiples occupations, infatigable, malade, toujours disponible, aimable, ces qualités vous ont valu l'estime de tous les étudiants et forcent l'admiration de tous, apprendre à été un réel. Je souhaite que dieu vous accorde une bonne santé.*

*Je remercie vivement Mm. Allouche fatima, enseignante à l'université Abbas Laghrour - Khenchela, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Aichi, enseignant à l'université Abbas Laghrour - Khenchela, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de d'examiner ce travail.*

*Je passe mes remerciements particuliers aux tous les enseignements de la chimie général et surtout : Mm malki ; Mm hezil Amel chef de département SM.*

*Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre ont contribué à la réalisation de ce travail, et que ne peux citer individuellement.*



## *Dédicace*

*Avec joie et plaisir, fierté et respect, je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents pour leur amour et leur soutien leur sacrifice et leur courage dont ils m'ont comblée durant mes études, pour l'éducation qu'ils m'ont donnée. Que dieu les bénisse et les garde sous sa miséricorde.*

*Amachère Raouf Nquiété pour moi un soutien constant le long de mes études et qui a sacrifié toute ma période d'étude avec leur amour et leur courage; j'espère et je prie de dieu de lui donner le bonheur de resté de sa vie.*

*A mes frères et sœurs ;*

*A toute la famille ;*

*A tous mes amis et mes collègues ;*

*Et a toutes les personnes qui méritent mon respect et mon gratitude.*

---



---

*Sommaire*

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	2
<b>Chapitre I : Généralités sur les complexes organométalliques</b>	
<b>1. Introduction.</b>	3
<b>2. Généralités sur les complexes organométalliques</b> .....	3
<b>3. Les complexes</b> .....	3
<b>4. Les ligands</b> .....	4
Classification des ligands .....	4
<b>5. Les caractéristiques du métal de transition</b> .....	6
Le nombre d'électrons de valence (NEV) et Le nombre d'électron non liants (NENL).....	6
Le degré d'oxydation (Do).....	6
La coordination (Ne).....	6
<b>6. Nomenclature des complexes</b> .....	7
Nom de l'atome central .....	7
Nom des ligands .....	7
<b>7. Règle des 18 électrons</b> .....	9
<b>8. Liaisons entre le métal et ligands accepteur et donneurs</b> .....	10
<b>9. Types de complexes</b> .....	11
<b>10. Les principes aux types de réaction des complexes organométalliques</b> .....	11
L'addition oxydante.....	12
L'élimination réductrice.....	12
Le couplage oxydant et le découplage réducteur .....	14
L'insertion et la désinsertion.....	14

11. Mécanisme associatif.....	16
12. Mécanisme dissociatif.....	17
13. Conditions de stabilité d'un système chimique.....	19
Conclusion.....	20

## *Chapitre II : Généralité sur les méthodes de calculs quantique*

### 1. Introduction

21

2. Equation de Schrödinger .....	21
3. Les méthodes quantiques.....	22
4. Les méthodes ab-initio .....	22
Approximation relativiste .....	23
Approximation de Born-Oppenheimer .....	23
5. La Méthode Hartree-Fock.....	25
Les fonctions de bases.....	28
L'analyse de population de Mulliken.....	29
La méthode post-Hartree-Fock.....	30
Méthode des pseudopotentiels de cœur.....	30
6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31
Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	32
Méthodologie de Kohn et Sham .....	33
Génération des fonctionnelles .....	34
7. Méthode de Huckel étendue .....	36
8. Les Méthodes Semi-empiriques .....	36
Principes des méthodes Semi-empirique.....	36
Les méthodes de type NDDO .....	38
Les méthodes de type CNDO et INDO .....	40
Conclusion.....	44

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexe de type  $[MC_{16}H_{30}N_2O_3Cl]$  /  
 $M = Cu, Co, Fe$**

<b>1. Introduction</b> .....	45
<b>2. Etude de la structure électronique du complexe organométallique à base du métal M (Cu, Co, Fe)</b> .....	45
Le complexe $[CuC_{16}H_{30}N_2O_3Cl]$ ; .....	45
Optimisation de géométrie .....	46
Etude vibrationnelle .....	49
Spectre théorique des fréquences de vibration IR .....	50
Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires .....	50
<b>3. Etude du complexe <math>[CoC_{16}H_{30}N_2O_3Cl]</math></b> .....	51
Optimisation de géométrie .....	51
Etude vibrationnelle .....	55
Spectre théorique des fréquences de vibration IR .....	56
Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires .....	56
<b>4. Etude du complexe <math>[FeC_{16}H_{30}N_2O_3Cl]</math></b> .....	57
4.1. Optimisation de géométrie .....	57
4.2. Etude vibrationnelle .....	60
4.3. Spectre théorique des fréquences de vibration IR .....	61
4.4. Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires .....	61

## Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
(1.1)	Complexe d'un ligand chélate	04
(1.2)	Complexe avec un ligand ponté (OH).	05
(1.3)	Complexe avec ligand ambidenté.	05
(1.4)	ligands pontants.	08
(1.5)	La position Cis et Trans	08
(1.6)	(a)Bimétallique Nb <sub>3</sub> ; (b) trimétallique Cr <sub>3</sub>	11
(1.7)	(a) Bimétallique (ReCl) <sub>2</sub> ;(b) trimétallique (Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> ) (2)	11
(1.8)	Réaction d'addition oxydante	12
(1.9)	Réaction d'élimination réductrice	12
(I. 10)	Elimination réductrice.	13
(I.11)	Pas d'élimination réductrice.	13
(1.12)	Diagramme schématique d'une réaction de remplacement d'un ligand.	15
(1.13)	mécanisme associatif	16
(I.14)	mécanisme dissociations.	17
(I.15)	Schéma orbitélaire simplifié d'une molécule stable.	19
(III.16)	structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl)	48
(III.17)	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.	48
(III.18)	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).	50
(III.19)	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(Cl) à base de métal (CU).	51
(III.20)	Structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(CL) à base de métal M( CO)	54
(III.21)	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe	54
(III.22)	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Co) ;en méthodeDFT/UB3LYP/(LANL2DZ).	56
(III.23)	Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(Cl) à base de M (Co).	57

<b>(III.24)</b>	Structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe).	<b>59</b>
<b>(III.25)</b>	Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux	<b>60</b>
<b>(III.26)</b>	Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).	<b>61</b>
<b>(III.26)</b>	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe).	<b>62</b>

## Liste des Tableaux

N° Tableau	Titre	Page
(01)	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe du complexe de ligand X(Cl) à base de metal M(CU) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ:	46
(02)	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(CU) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.	46
(03)	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) :	47
(04)	Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $W_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) à base de métalM(CU).	49
(05)	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Cl) a base de CO de type $[\text{CoC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \text{ Cl}]$ obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.	52
(06)	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de Co obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ	52
(07)	Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) a base de M(Co) :	53
(08)	Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $W_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) a base de metal M(Co).	55
(09)	Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Cl)9à base de métal M(Fe) obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.	58
(10)	Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.	58

<b>(11)</b>	Angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Fe) :	<b>59</b>
<b>(12)</b>	Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $W_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Fe).	<b>60</b>

## ABREVIATIONS

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais DensityFunctionalTheory).
<b>HF</b>	Hartree-Fock.
<b>B3LYP</b>	Trois Paramètres Hydrides de Becke (de l'anglais Becke'sThreeParameter Hybrid).
<b>HOMO</b>	Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the HighestOccupiedMolecular Orbital).
<b>LUMO</b>	Orbitale la plus Basse Vacante (en anglais the LowestUnoccupiedMolecular Orbital).
<b>PESP</b>	Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (en anglais PolyhedralSkeletal ElectronsPairTheory).
<b>PES</b>	Théorie des Paires d'électrons de Squelette.
<b>EVC</b>	Electrons de Valence du Cluster.
<b>OM</b>	Orbitale Moléculaire.
<b>OA</b>	Orbitale Atomique.
<b>OF</b>	Orbitale Frontière.
<b>CTC</b>	Charge totale du cluster (de l'anglais Cluster-Only TotalCharge).
<b>NEV</b>	Nombre d'électrons de valence.
<b>DO</b>	Degré d'oxydation

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Il y'a long temps que la chimie assistée par ordinateur est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structure chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique .les domaines de la chimie théorique sont, démène, très nombreux :chimie quantique ,mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentationmoléculaire.

Le nombre d'étude théorique a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les vingt dernières années, des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de niveaux de théorie de plus en plus poussés.la stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieuextérieur(solvant).

Les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. l'une des corrélations les plus anciennes est la série de la stabilité d'Irving Williams [1] pour un ligand donnée, la stabilité des complexes avec les ions métalliques dispositifs suit l'ordre  $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$  . Cet ordre vient en partie de la diminution de la faille le long de la série et en partie des effets de champdesligands.

Se projet à l'étude théorique de la structure électronique à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) de quelque complexes organométalliques.

La chimie organométallique occupe actuellement une grand place dans la chimie moderne grâce à la variété de ses produits et à leur vaste champ d'application notamment dans les domaines des synthèses organique etcatalytique.

Ce mémoire est présenté en trois chapitres, le premier chapitre est une introduction pour les complexes organométalliques .ce que l'on appelle un complexe organométallique est en fait un composé constitué d'un métal de transition [Fe, W, Ni, Co, Cu,...] et de ligand. Ces dernières on la particularité d'être accepteur  $\pi$ , le carboxyle lui à l'avantage .En plus d'être donneur  $\sigma$ , ce qui lui permet de stabiliser les degrés d'oxydation bas voir même à l'état d'oxydation 0.

Par ailleurs, on peut étudier la stabilité d'un complexe selon la règle des 18 électrons de valence : pour qu'un complexe soit stable, il faut que la somme des électrons de valence des atomes qui le composent soit égale à 18.

Les composés organométalliques sont souvent utilisés pour activer une molécule ou agissent comme un catalyseur.

Ensuite, dans le deuxième chapitre regroupe des généralités sur les différentes méthodes de calculs théoriques, commençant par la méthode Hartree-Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est actuellement le choix idéal pour les calculs de la structure électronique de nombreux systèmes chimiques tels que les complexes de métaux de transition. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul, des complexes de grande taille.

Comportant quelque centaine assez correctes, des mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques. Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique des complexes organométalliques de formule générale  $[M_{16}H_{30}N_2O_3Cl]$  (M : Cu, Co, Fe). Lors de la réalisation de ce travail nous avons utilisé le logiciel de calcul : Gaussien 09, Gaussview 5.08 pour la visualisation des résultats et Origin 6.0 pour les *spectres*.

*Chapitre I:*  
*Généralités sur les complexes*  
*organométalliques*

## 1. Introduction

Un complexe organométallique est en fait un composé constitué d'un métal de *transition* (Fe, W, Ni, Co, ...) et de ligands dans le quel il existe une liaison métal. Ces **dernier ont la particularité d'être accepteurs  $\sigma$ , le carboxyle lui a l'avantage en plus d'être, ce qui lui permet de stabiliser les degrés d'oxydation bas voir même à l'état d'oxydation 0 par une liaison de type synergique.**

Par ailleurs, on peut étudier la stabilité d'un complexe selon la règle des 18 électrons de valence pour qu'un complexe soit stable, il faut que la somme des électrons de valence des atomes qui le composent soit égale à 18. Le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine obtenu par le pharmacien danois W. C. Zeise en 1825. On peut le préparer en faisant barboter de l'éthane dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium.

## 2. Généralités sur les complexes organométalliques

### 3. 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. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit.



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

q. 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

Z: nombre de ligands de type Z coordonnés [1]

## 4. Les ligands

### Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons mis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Distinction par le nombre de liaisons Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories:

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs.

### Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux zotes du ligand 1,2-diaminoéthane ou (éthylènediamine) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres

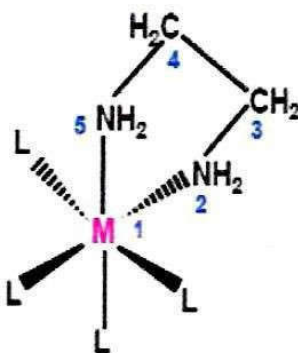


Fig (1.1): Complexe d'un ligand chélate.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants [2].

### Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di-u-hydroxo bis (tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di-u-hydroxo-difer (III) (figure 1.), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Les ligands ponts les plus courants sont : OH<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

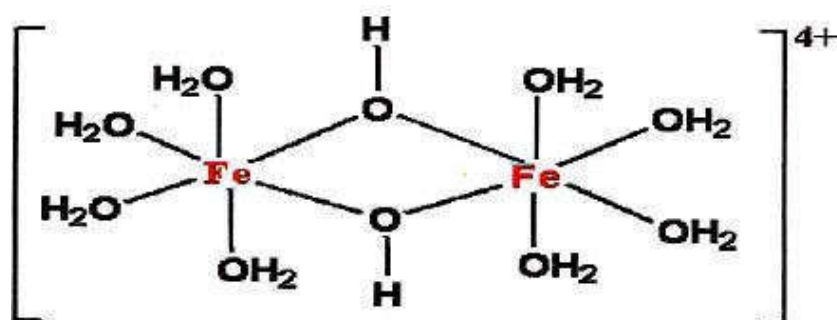


Fig (1.2): Complexe avec un ligand ponté (OH).

### Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, C'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants. CN, CO, SCN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (diméthylsulfoxyde-DMSO).

**UCON (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (diméthylformamide = DMF) Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés. Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène (figure 2).

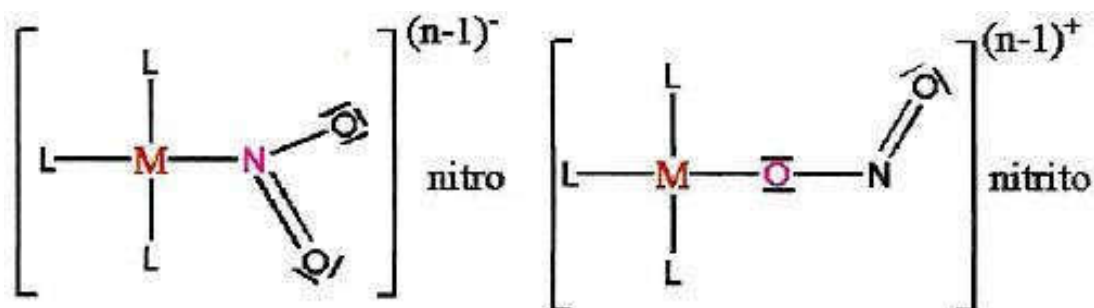


Fig. (1.3): Complexe avec ligand ambidenté.[1]

### 5. Les caractéristiques du métal de transition

Les métaux de transition sont par définition, des éléments à couche incomplète et leur dernière couche p (de valence) est vide pour donner lieu à l'existence des composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter les sous-couches de valence des électrons donnés ou partagés par les ligands (ligands) ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner la structure-électronique du gaz rare qui suit l'élément de transition issue de la même ligne du tableau périodique, les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe sont le nombre d'électrons non de valence (NEV), le nombre d'électrons non liants (NENL), le degré d'oxydation (DO) et la coordination (o)[3].

**Le nombre d'électrons de valence (NEV) et Le nombre d'électron non liants (NENL)**

C'est le nombre d'électrons dans la couche de valence du complexe  $[M Z, X, L]$

$$NEV = m + x + 21$$

Et pour les complexes chargés

$$NENL = m + x + 21 - q$$

m: nombre d'é du métal (neutre 0) est le nombre des é apporté par des ligands.

Exemple:  $[Fe Cp(CO)]$

Co est un ligand L2X et CO est un ligand L, le complexe peut donc se mettre sous la forme:

$FeL.X$  avec  $mFe = 8$  donc  $NEV = 18$

**Le degré d'oxydation (Do)**

D.: Degré d'oxydation c'est le nombre d'électrons qu'a perdu le centre métallique.

$$Do = x + q$$

**La coordination (Ne)**

Nombre de coordination (NC) c'est le nombre de liaison métal-ligand mono dente. Il donne une idée de la géométrie du complexe qu'il est lié au principe de répulsion minimum de paire d'é de liaison.

$$NC = 1 + x + z$$

## 6. Nomenclature des complexes

Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Pour écrire le nom d'un complexe il faut suivre les étapes suivantes:

### Nom de l'atome central

**Formules:** l'atome central est indiqué en premier puis, dans l'ordre des ligands négatifs, neutres et positifs ; la formule est placée entre crochets [4].

**Noms :** l'atome central est nommé en dernier, les ligands apparaissent dans l'ordre alphabétique, quelque soit leur charge.

**Le nombre d'oxydation de l'atome central :** Est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel:

### Fe(II) ou FeII

**Le complexe est anionique :** le nom de l'atome central est muni du suffixe -ate :  
Exemple:  $K_3[Fe(CN)_6]$  : Hexacyanoferrate (III) de potassium.

### Nom des ligands

-Les noms des ligands anioniques, qu'ils soient minéraux ou organiques, finissent en -ure devient -uro; -ate devient -ato.

#### Exemple:

nitro - nitro      acétate - acétato

L'usage courant comporte toutefois de nombreuses exceptions:

#### Exemple:

lorure - chloro cyanure - cyano oxyde - OZO

les noms des ligands neutres sont conservés :

#### Exemple :

éthylène diamine, pyridine

Il y a toutefois 4 exceptions importantes :

H<sub>2</sub>O – aqua NH<sub>3</sub> - ammine CO - carbonyle NO - nitrosyle

Les noms des ligands cationiques sont conservés.

**-Préfixes**

Préfixes multiplicateurs : mono, di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octa, nona....

Préfixes structuraux : Ils donnent des informations structurales et sont écrits en italique avant le nom dont on les sépare par un tiret.

**Exemple:**

caténa cyclo, octaédro, cis, trans, mer, fac.

Les ligands pontants sont indiqués par le symbole  $\mu$ . On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe (figure4)

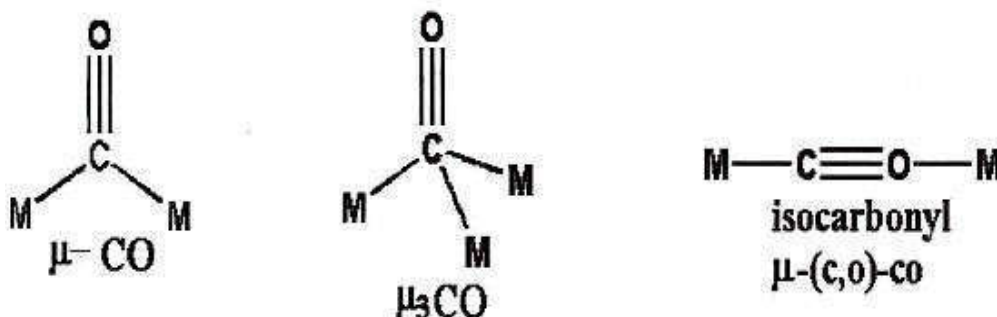


Fig (1.4): ligands pontants.

A connaître

Position CIS : à  $90^\circ$

Position TRANS : à  $180^\circ$

Un ligand bidenté se met toujours en CIS.

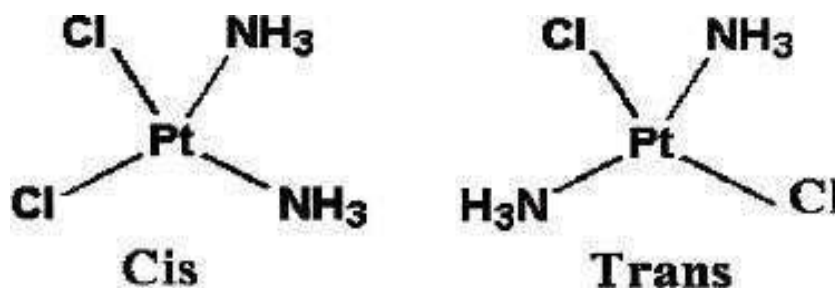
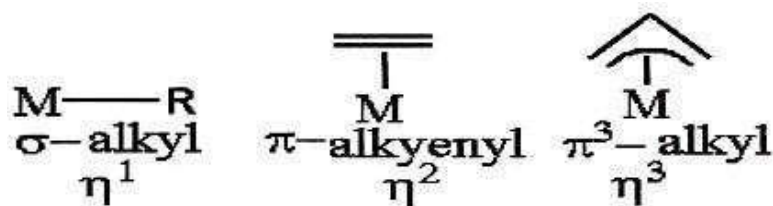


Fig (1.5): La position Cis et Trans.

L'hapticité : L'apcticité d'un ligand définit le nombre d'atome du ligand liés au métal.

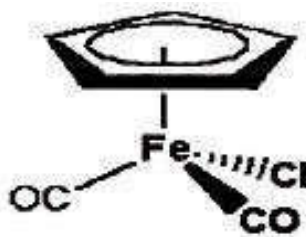


### 7. Règle des 18 électrons

Le NEV est très souvent égal à 18, pour le complexe organométallique des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons pour le NEV donne une grande stabilité aux complexes organométalliques.

#### Exemple :

MoL		CoLX,	
Moatom	6électrons	Coatom	9
électrons6L	12électrons	4L	8électrons
	Total18	2X	2-(+1)1
	Total= 18		



Fe atom	8electrons	n5--CH	5électrons
2(CO)	4électrons	Cl	1électrons

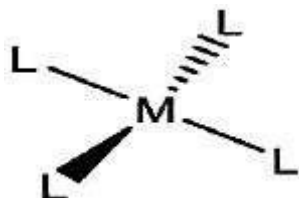
Total = 18

Le NEV s'écart par fois du nombre 18. Plus le métal de transition situé à droite dans le tableau périodique, plus il lui sera facilement compléter sa couche de valence à 18 électrons te les métaux situés à gauche dans le tableau périodique peuvent avoir une tendance.

Moyenne ou faible à compléter leur couche de valence à 18 electrons.

il même arriver, pour des raisons d'encombrement stérique des ligands. Cependant, les complexes ont un NEV inférieur à 18 électrons, le métal cherche par tous les moyens à S'enrichir électroniquement se liant par des liaisons non comptabiliskes en convention. Les complexes des métaux nobles de 2ème et 3ème ligne des métaux de transition (Ru et Os, Rh

et Ir, Pd et Pt) sont des excellents catalyseurs, ont une structure plan-carrée ( $D_{4h}$ ) et avec NEV généralement de 16. Ceci est dû au fait que l'orbitale Pz ne peut être occupée dans la géométrie plan carrée. Elle est d'énergie très élevée. Les complexes deviennent alors stables par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Dans la catalyse ces complexes réagissent transitoirement pour atteindre 18 électrons de valence.



Par contre les ligands inorganiques ayant des champs de ligands faibles conduisent avec le cuivre et le zinc, à des complexes octaédriques  $ML_6^{n+}$  ayant des NEV de 21 et 22 respectivement (5).

### 8. Liaisons entre le métal et ligands accepteur et donneurs

Le carbonyle CO et l'éthylène  $C_2H_4$  sont deux ligands les plus importants de la chimie organométallique, se sont des ligands L. Comme tous les ligands L, ils donnent un doublet d'électrons au métal de manière coaxiale, il s'agit d'une liaison  $\sigma$  d'une orbitale p du carbone de CO ou m de  $C_2H_4$ , vers une orbitale vacante du métal. Au même temps, il y a un retour latéral des électrons des orbitales d pleines du métal vers les orbitales vacantes antillaisées du CO ou  $C_2H_4$ . Cette liaison en retour a de direction opposée de la liaison  $\sigma$ . Elle compense partiellement la liaison  $\sigma$  et permet au métal de se décharger de son excès de densité électronique. Le modèle de Dewar-Chatt-Duncans (figure) on, permettant de rendre en compte de ce mode de liaison avec retour avec les ligands CO et  $C_2H_4$ .

Orbitale  $\pi$  occupée de l'oléfine utilisée comme donneur  $\sigma$

Les conséquences de cette liaison en retour sont observables expérimentalement. La Jon des rayons X montre les liaisons C-O et CC sont plus longues quand ces molécules sont coordonnées, ce qui signifie une diminution de l'ordre de liaison par rapport aux CO et  $C_2H_4$ , libres. Si le retour devient important, l'allongement de la liaison CC sera tel que cette liaison pourra atteindre la longueur d'une liaison simple. Le retour  $\pi$  est possible, bien entendu, que si le métal dispose d'électrons dans les orbitales d, c'est-à-dire si le NEV n'est pas nul. Pour les complexes  $d_0$ , l'effet retour ne peut pas avoir lieu, ce déstabilise considérablement la liaison métal-carbonyle qui ne pourra être que fragile et, de fait très rare (6) (7)

## 9. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

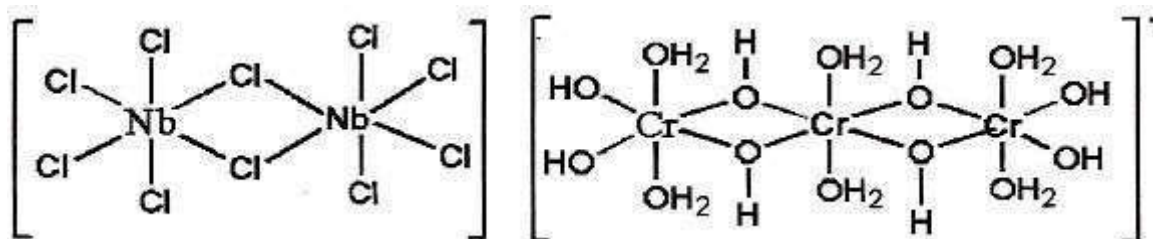


Fig.(1.6): (a) Bimétallique Nb<sub>3</sub> (b) trimétallique Cr<sub>3</sub>

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais):

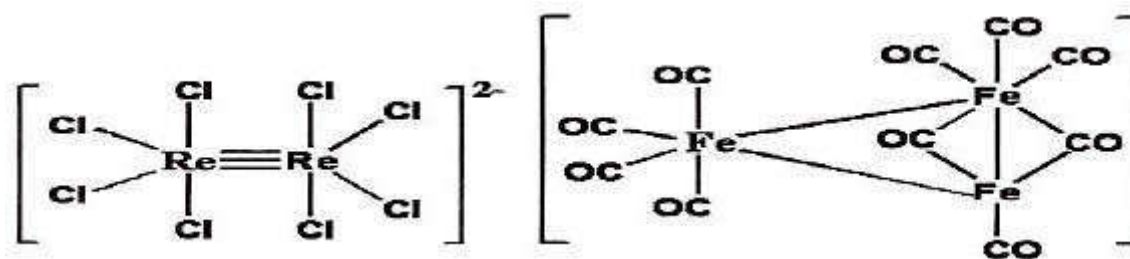


Fig.(1.7): (a) Bimétallique (ReCl)<sub>12</sub> (b) trimétallique (Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>)(<sub>2</sub>)

## 10. Les principes aux types de réaction des complexes organométalliques

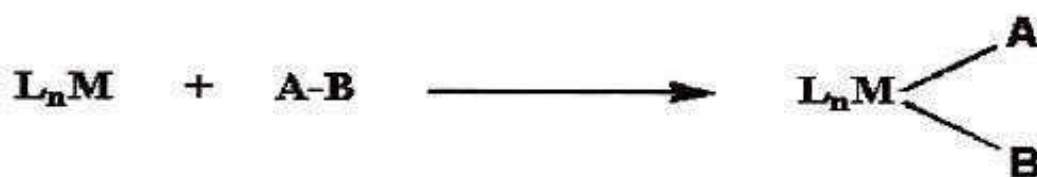
Les complexes des métaux de transition peuvent réagir avec des substrats (réactions terminologiques) ou se réorganiser (réactions intramoléculaires),

la très grande majorité des réactions observées sont: la substitution de ligands, l'addition oxydante ou son contraire l'élimination-réductrice

### L'additionoxydante

L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe  $L_nM$  consiste pour le métal à couper la liaison entre A et B pour former deux liaisons M-A et M-B. (figures) A e B devenant ligands X pour le métal, et  $L_nM$  un complexe possédant au plus 16é. Dans un tel processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination croissent tous trois de deux unités. Ce type de réactions concerne principalement des complexes à bas degrés d'oxydation (0, 1, 2). La réaction d'addition oxydante est connue depuis bien longtemps avec les éléments desgroupesprincipaux.

Cependant, elle est beaucoup plus souvent rencontrée dans la chimie des métaux de transition pour laquelle elle revêt une importance capitale dans les processus catalytiques. Elle concerne, le plus souvent, les halogénures organiques et les hydrures de type RH (R=H, CN, SiMe<sub>3</sub>), ces deux catégories de molécules intervenant fréquemment en catalyse. D'autres substrats très importants tels que les alcanes subissent parfois l'addition oxydante stoechiométriquement, le plus souvent avec certains métaux de 3eme ligne des métaux de transition



*Fig. (1.8) : Réaction d'addition oxydante,*

### L'éliminationréductrice

C'est donc le contraire de la réaction d'addition oxydante (figure 8),



*Fig. (1.9) : Réaction d'élimination réductrice,*

Dans ce processus, le nombre d'électrons du métal et ses degrés d'oxydation et de coordination décroissent tous trois de deux unités. Il est, très logiquement, favorisé par les hauts degrés d'oxydation et de coordination et facilité par la stabilité de A-B. En général, le mécanisme de cette réaction fait intervenir un état intermédiaire à trois centres. Il faut donc que A et B soient voisins dans la sphère de coordination du métal ce qui impose une géométrie cis. Un exemple issu de la chimie du palladium éclaire ce point: le complexe de palladium, illustré dans la (figure10) libère une molécule d'éthane quand on le chauffe dans du DMSO, car les deux groupements méthyles sont en position cis dans ce complexe plan carré.

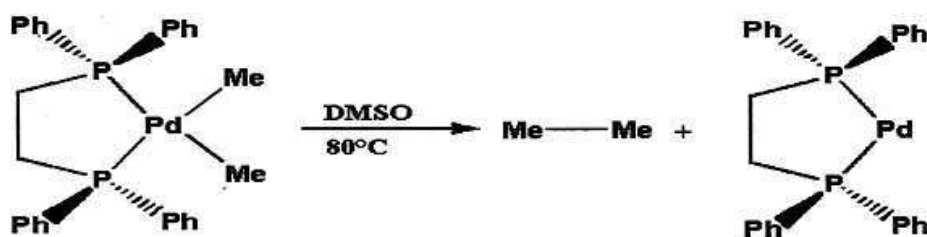


Fig. (I. 10) : Elimination réductrice.

Dans un deuxième complexe la présence de la biphosphine (groupement encombrant), force les deux groupements méthyles à être en position trans, dans ce cas (Figure 11), l'élimination réductrice ne se produit pas dans les mêmes conditions.

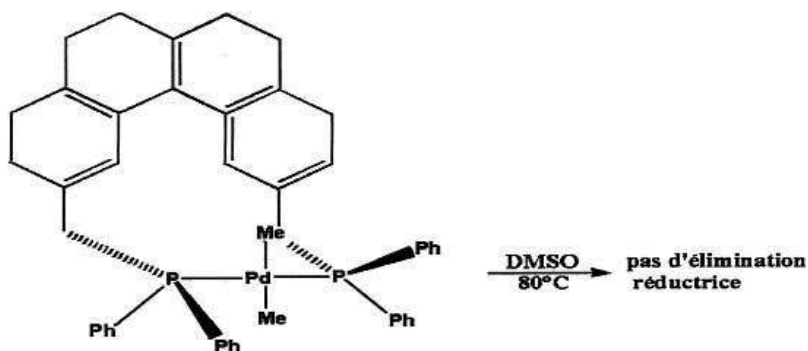
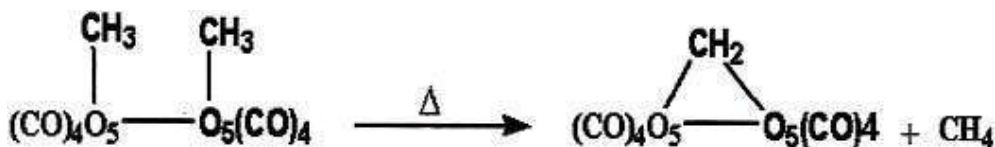


Fig (I.11) : Pas d'élimination réductrice.

L'élimination réductrice peut également avoir lieu à partir de deux centres métalliques selon la réaction suivante.

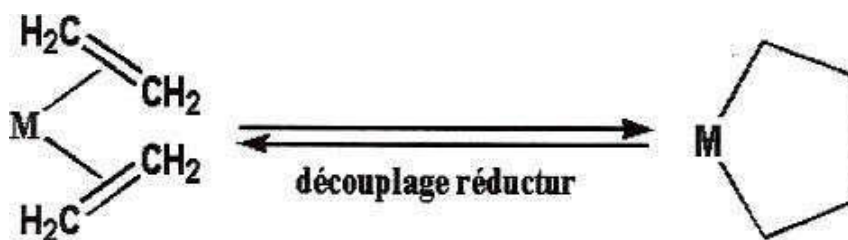


On rencontre aussi les mécanismes radicalaires pour l'élimination réductrice. Un exemple important est celui, procédant en chaîne, de la déshydrogénation de l'hydruure de cobalt carbonyle selon la réaction suivante.



### Le couplage oxydant et le découplage réducteur

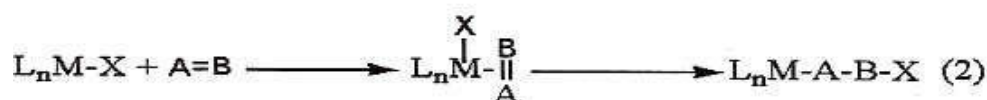
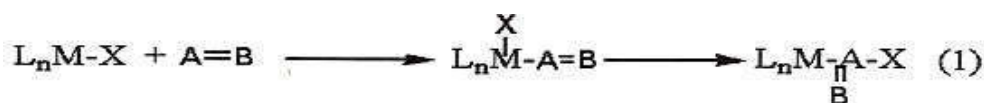
Ces réactions peuvent être considérées comme des cas particuliers de l'élimination réductrice et de l'addition oxydante. Le schéma de principale du couplage oxydant est le suivant :



Dans un tel processus, deux ligands de type L formant initialement des complexes a sont transformés en un nouveau ligand chélatant de type XL. Au cours de cette transformation, le nombre d'électrons du métal décroît de deux unités et son degré d'oxydation croît de deux unités mais il n'y a pas changement du degré de coordination.

### L'insertion et la désinsertion

Généralement, une insertion peut se décrire de la façon suivante : un ligand de type L insaturé (A=B) s'insère dans une liaison o M-X. On distingue deux types d'insertion (réactions 1,2):



En fait, ces processus d'insertion recouvrent deux étapes bien différentes. La première étape consiste à incorporer le ligand A=B dans la sphère de coordination du métal:

Il faut donc que  $L_nM-X$  ait un site de coordination vacant c'est-à-dire qu'il ait au plus 16 électrons.

La deuxième étape est l'insertion proprement dite d'A=B dans M-X. Elle résulte en général d'une migration de X du métal vers le ligand. C'est pourquoi cette étape est souvent appelée insertion migratoire.

On constate que, dans les deux cas, le degré d'oxydation du métal ne change pas. Comme on peut s'en douter, la migration de X sur A=B nécessite une géométrie cis. D'autre part, X peut migrer sur un autre site que le ligand A=B incorporé dans la sphère de coordination lors de la première étape.

Enfin, lors de cette insertion migratoire, le nombre d'électrons et le degré de coordination du métal décroissent de deux et une unité respectivement.

### La substitution de ligand

Le remplacement d'un ligand L1 par un autre ligand L2 sur un centre métallique M implique au moins deux réactions successives ou simultanées correspondant à la formation d'une liaison M-L2 et à la rupture de M-L1. Selon la séquence de ces étapes, Langford et Gray [8] distinguent trois classes de mécanismes dits « stœchiométriques » (Figure 12).

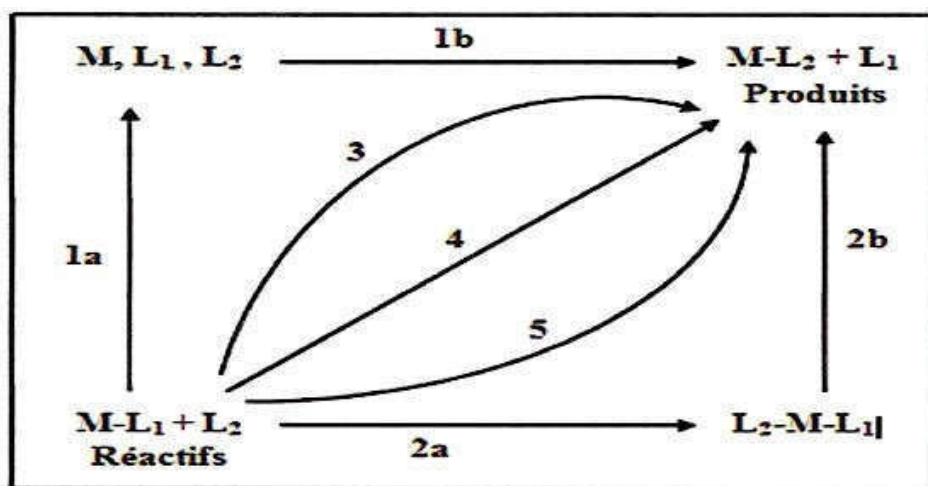
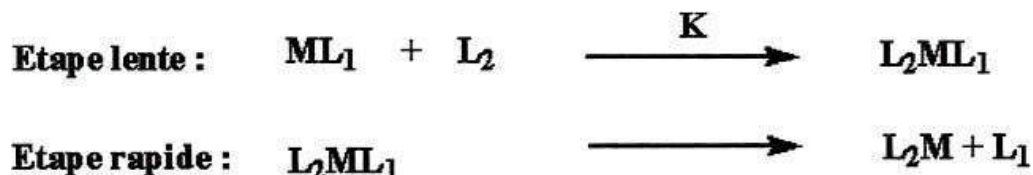


Fig. (1.12): Diagramme schématisant d'une réaction de remplacement d'un ligand.

Les chemins 1 et 2 représentent respectivement des réactions dissociative et associative s'effectuant par des intermédiaires. Les autres chemins (3, 4 et 5) représentent des processus concertés.

### 11. Mécanisme associatif

On le rencontre la plupart du temps dans les échanges de ligands des complexes à 16 électrons [9], les cas classiques étant les complexes  $d^8$  à géométrie plan-carrée de  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Le mécanisme et la cinétique (vitesse =  $k [ML] [L_2]$ ) sont analogues à ceux de la réaction organique  $S_N2$ :



Les réactions de substitution de ligand dans les complexes plan-carrés à 16 électrons sont typiques de cette classe de mécanisme avec un intermédiaire de structure bipyramide trigonale. Les ions métalliques de configuration de  $[Au^{+1}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{+1}, Ir^{+1}]$  forment habituellement des complexes plans carrés, surtout avec les ligands à champ fort. Nous pouvons anticiper que le manque de l'encombrement stérique de l'ion métallique et la disponibilité d'un orbital  $p$  vide perpendiculaire au plan moléculaire mènerait à un mécanisme associatif ou à un échange. Le caractère associatif est montré par l'importance d'identité du groupe entrant (Figure 14). Evidemment, cela explique la stéréospécificité. Dans quelques cas, par exemple dans les réactions de  $[AuCl]^{+1}$  avec NCS [10], réellement, cinq coordinats intermédiaires ont été détectées. Également, beaucoup d'espèces  $d^8$  à cinq coordinats existent, tel  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  avec excès de  $CN^-$  donne  $[Ni(CN)_5]^{3-}$ .

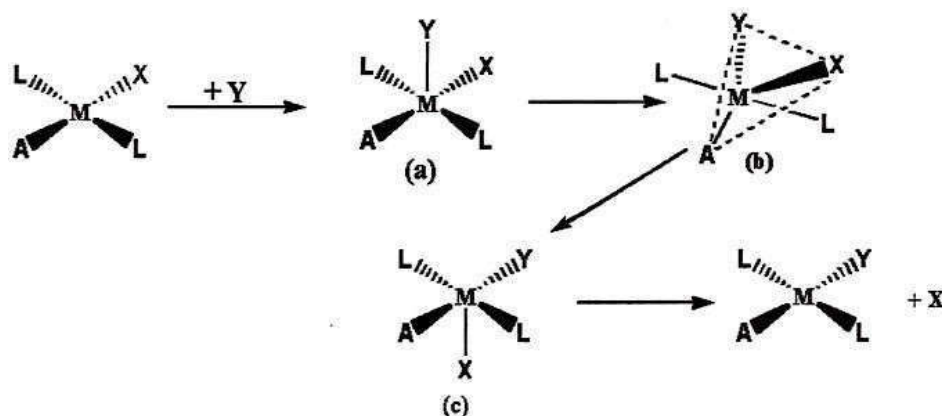


Fig. (1.13) : mécanisme associatif.

La majorité de données a été accumulée sur les complexes inertes de  $Pt(2)$ . L'ordre de la réactivité pour le groupe (10) est  $Ni(2) > Pd(2) > Pt(2)$ . La complication dans l'étude des

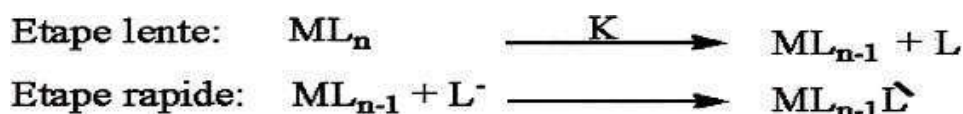
réactions incluent la tendance de Ni(2) à formée des complexes octaédriques avec les ligands à faible champ et la facilité de la réduction de Pd(2) en Pd(0).

Les complexes plan-carrés du palladium et du platine sont parmi les complexes les plus simples, du point de vue structural, mais ils sont très étudiés pour leurs diverses applications. [11], [12] L'évidence pour la configuration plan carré a été rapportée aux deux métaux Pd(2) et Pt(2)[13].

Le problème du mécanisme des complexes plan carrés est mieux compris, parce que la sphère de coordination est moins encombrée par ses coordinats. Cependant, des liaisons plus faibles peuvent être formées dans les sites apicaux pour donner une configuration octaédrique tétraгонаlement tordue.

## 12. Mécanisme dissociatif

On le rencontre dans les échanges de ligands des complexes à 18 électrons [14], [15], typiquement dans les réactions des métaux carbonyles avec les phosphines étudiées par Basolo.



La cinétique (vitesse =  $k [\text{ML}_n]$ ) comme pour les réactions organiques  $\text{S}_{\text{N}}1$ . La stéréochimie de la réaction, observable quand le complexe de départ à 18 électrons dispose d'une chiralité centrée sur le métal, peut varier selon les cas suivant : Brunner a montré que, si l'étape de recombinaison est plus rapide que le réarrangement de l'état de transition ou intermédiaire à 16 électrons, la réaction a lieu avec rétention de configuration et que, dans le cas contraire, on observe la racémisation, avec le mécanisme dans la (figure 14):

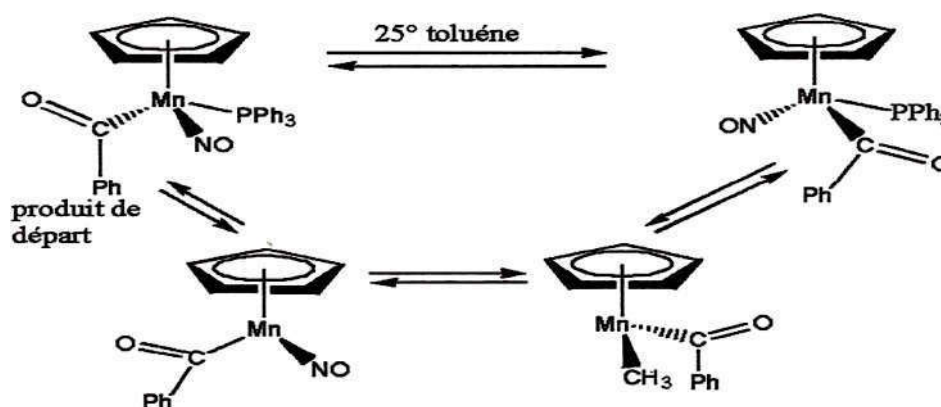


Fig. (I.14) : mécanisme dissociations.

Le mécanisme dissociatif s'applique aux ligands L, mais pas aux ligands X, LX ou L2X. L'échange des ligands impairs ne pourra se faire qu'en mettant en jeu un réactif acide de Lewis tel que AlCl<sub>3</sub> ou Agt capable d'arracher X-, LX- ou L2X-. L'échange des ligands L peut aussi être facilité par la présence de réactifs tels que Me<sub>2</sub>NO dans le cas où L = CO, mais aussi par divers autres moyens tels que la photochimie, les ultrasons, les micro-ondes et l'électrochimie ou les processus rédox, avec des incidences souvent profondes sur le mécanisme. Une méthode utilisant avantageusement le mécanisme dissociatif consiste à préparer un complexe possédant un ou plusieurs ligands labiles tels que NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> ou les molécules de solvant THF, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. Ces molécules de ligands sont très facilement échangées par d'autres ligands suivant le processus dissociatif car leur énergie de liaison avec le métal est faible. 13. Les mécanismes d'échange intramoléculaire (interchange)

Correspondent à des processus concertés pouvant faire intervenir plusieurs états de transition. Ces mécanismes sont caractérisés par l'absence d'intermédiaire présentant une variation du nombre de coordination du métal du complexe initial.

### ML1



Selon Langford et Gray [16] ces mécanismes de substitution dans les composés de coordination se déroulent selon un échange des deux ligands L1 et L2 présents dans les sphères internes et externe du complexe. Dans le cas des composés organométalliques un mécanisme d'échange intramoléculaire peut se concevoir en faisant participer les ligands auxiliaires dans le processus. Ainsi une décoordination partielle d'un ligand polyhapto peut assurer l'entrée d'un autre ligand sans modifier le nombre de coordination du métal [17].



### 13. Conditions de stabilité d'un système chimique

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et /ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur le schéma suivant :

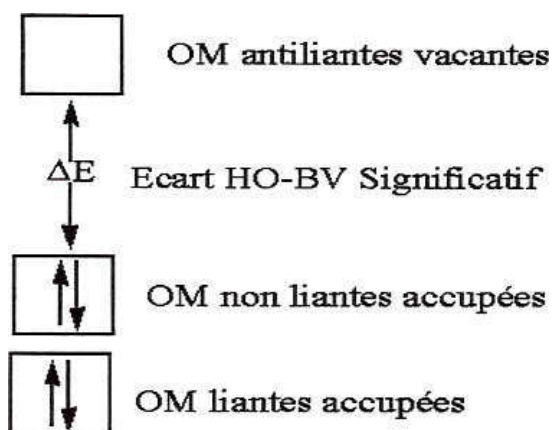


Fig. (I.15): Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [18], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité. La différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égale au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons ou diagramme de la figure ( ) déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électron donné correspond à une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires [19].

**Conclusion**

Ce chapitre est consacré aux quelques définitions fondamentales sur les complexes organométalliques et la liaison de coordination et ceci, après avoir rappelé les règles de stabilité des métaux de transition (la règle 18 électrons).

*Chapitre II:*  
*Généralité sur les méthodes*  
*de calculs quantique*

## 1. Introduction

Les méthodes de calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à  $n$  électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique ( $\Psi, 2, \dots, n$ ).

La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

## 2. Equation de Schrödinger

Considérons un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être caractérisé totalement par la connaissance de sa fonction d'onde  $\Psi(\{\mathbf{R}_A\}, \{\mathbf{r}_i\})$ , où les  $\mathbf{R}_A$  sont les positions des noyaux ( $A = 1, \dots, N$ ), les  $\mathbf{r}_i$  sont les positions des électrons ( $i = 1, \dots, n$ ). Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:  $\mathbf{H}\Psi(\{\mathbf{R}_A\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_A\}, \{\mathbf{r}_i\})$ , où  $E$  est l'énergie du système [20]. L'hamiltonien s'écrit alors, en unités atomiques:

$$\mathbf{H} = \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_{NN} + \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} \quad (1)$$

Où  $\hat{\mathbf{T}}_N$  est l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{\mathbf{T}}_N = - \sum_{A=1}^N m_A \frac{\nabla_A^2}{2} \quad (2)$$

$\hat{\mathbf{V}}_{NN}$  est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$\hat{\mathbf{V}}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{\|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\|} \quad (3)$$

$\hat{\mathbf{T}}_e$  est l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{\mathbf{T}}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (4)$$

$\hat{V}_{ee}$  est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \text{ Avec } r_{ij} = \|r_i - r_j\| \quad (5)$$

$\hat{V}_{Ne}$  est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\|r_i - R_A\|} \quad (6)$$

L'équation de Schrödinger n'est pas de solution analytique exacte que pour les atomes hydrogénoïdes, qui ne possèdent qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde [21].

### 3. Les méthodes quantiques

#### 4. Les méthodes ab-initio

La chimie quantique consiste en la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

En effet, les méthodes de la chimie quantiques sont des techniques faibles et utiles pour l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires, ces méthodes fondées sur les principes de la mécanique quantique, pointent sur l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système; à plusieurs noyaux (de masse  $M$ ) et électrons (de masse  $m$ ), est l'équation établie par Erwin Schrodinger en 1925. Appelée depuis équation de schrodinger, elle s'écrit pour des états stationnaires.

$$H\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Où :

$H$  : est l'hamiltonien moléculaire qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons.

$\Psi$  : est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.

$E$  : est l'énergie totale de l'état stationnaire.

Les valeurs propres de  $H$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie

moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Dans les méthodes ab-initio [22] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

#### 4. Principe et Approximation des méthodes du calculs quantiques:

L'équation (7) ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

##### Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

##### Approximation de Born -Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born - Oppenheimer [23].

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes.

L'équation (1) devient.

$$H_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{eff}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (8)$$

Où  $H_{el}$  est l'hamiltonien électronique,  $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons ainsi que des coordonnées des noyaux  $\mathbf{R}$  et  $E_{eff}(\mathbf{R})$  est l'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux,  $\mathbf{R}$  l'hamiltonien défini dans l'équation (9) est pour une molécule contenant  $n$  électrons, ayant une masse  $m_e$  et  $N$  noyaux avec les indices  $i$  et  $a$  respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (9)$$

Energie cinétique    Attraction électrons    Répulsion électrons

Electrons            noyaux            électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. L'équation (9) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{ij}} \quad (10)$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (closed-shell); c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires est l'approche la plus courante utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde  $\Psi$  qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec les symboles suivants  $\chi, \Phi$  ou  $\Psi$  suivant les circonstances de la discussion. Pour le moment, nous restreindrons notre discussion aux terme du carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin & doit être introduite. La coordonnée de spin & prend les valeurs +1/2 ou -1/2. La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+) z est a ( 5 ) et celle pour le spin aligné le spin aligné le long de (-) z est

$\beta(\xi)$ . Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique)  $\Phi(\mathbf{r})$  et de la fonction d'onde de spin  $\alpha(\xi)$  ou  $\beta(\xi)$  est appelée Spin orbitale avec la notation  $\chi(\mathbf{r}, \xi)$ . Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales [24].

$$\Psi_{produit} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \cdot \chi_4(4) \quad (11)$$

Ici  $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$  représente le spin orbital de l'électron i. La fonction d'onde représentée par l'équation (11) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (8) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte

cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est  $1/\sqrt{n!}$ , n étant le nombre d'électrons.

### 5. La Méthode Hartree-Fock

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (10) et de la norme de la fonction d'onde (12), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales 0.

La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité)

$$F_i(\mathbf{1})\phi_i(\mathbf{1}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{1}) \quad (13)$$

Ici  $\epsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale i et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(\mathbf{1}) + \sum_j [2J_j - K_j](\mathbf{1}) \quad (14)$$

Dans l'équation (14) le terme  $h(\mathbf{1})$  est l'opérateur pour un électron

$$h(\mathbf{1}) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux le terme  $J_j$  est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{1})\phi_j^*(\mathbf{2}) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{1})\phi_j(\mathbf{2}) d\tau_{12}$$

Ou  $K_{ij}$  qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(2)\phi_j(1) d\tau_{12}$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches Fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Où

$$I_j = \int \phi_j(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \phi_j(1) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrodifférentielles Couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$ . Ce que veut dire que pour déterminer  $\phi_i(1)$  dans (14) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales

$\phi_i$ . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (13) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autocohérent en anglais (SCF=Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (13) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par Roothaan et Hall.

Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégrodifférentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires,  $\Psi(\mathbf{r})$  seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées f «les fonctions de bases ».

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (15)$$

Avec  $M = \sum^N m$  si il y a  $N$  atomes

Ici sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base  $\Phi$ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement d'un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle  $\Psi_i$ . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO : linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (15) dans l'équation (13), en multipliant de chaque côté par  $\Phi_{\nu}$  et en intégrant on obtient les équations de Hall-Roothan.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (16)$$

Ici  $F$  est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau$$

$S$  est la matrice recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} S \Phi_{\nu} d\tau$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et  $\epsilon$  est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (16) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

### Les fonctions de bases

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (STO)[25]  $n, l, m$  qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique  $r, \theta$  et  $\phi$  sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  sont les harmoniques sphériques et  $E_l$  est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} e^{-\zeta r} \cdot Y(\theta, \varphi)$$

- Le second type de bases est formé de gaussiennes (GTO), ont été proposées par Boys

[26]. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par exp(-ar'), a étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme.

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \cdot \exp(-\alpha r^2)$$

- Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al.
- La base la plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par **Pople** comprend les bases split-valence telles que **3-21G**, **4-31G** et **6-31G** ou le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G\*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G\* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonction a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la

molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-316 (p, d) signifie qu' jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogénés et que des fonctions d ont été ajoutés aux Autres atomes.

\* Pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant,parexemple,pourlesatomesdeladeuxièmeperiode,deuxorbitales2Setdeux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta «CC-PVTZ», quadruple zêta «CC-PVQZ » [27].

### L'analyse de population deMulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul SCF sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken [28], est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases  $\Phi_\mu$  et  $\Phi_\nu$ .

$$\Psi_{\mu\nu}^2 = C_\mu^2 \Phi_\mu^2 + C_\nu^2 \Phi_\nu^2 + 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (17)$$

calculés par méthode

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu}$$

Les termes  $c_\mu$  et  $c_\nu$  sont les coefficients des orbitales moléculaires SCF. La population totale pour la fonction de base  $\Phi_\mu$  est

$$P_\mu = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (18)$$

La somme de toutes les populations associés à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale «Gross Atomic Population».

$$P_A = \sum_{\mu}^a P_\mu$$

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A comme

$$q_A = Z_A - P_A \text{ ou } Z_A \text{ est le numéro atomique pour A.}$$

L'information qualitative sur la liaison entre l'atome A et B est fournie par la population totale de recouvrement des orbitales.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu}$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme ceux de «électron Withdrawing » ou de facilité à la donation, les caractères liants ou antiliants peuvent être étudiés. Un des points faibles de l'analyse de Population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées.

### **La méthode post Hartree Fock**

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock [29] ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations (Moller- Plesset). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales les orbitales inoccupées. Générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de Moller- Plesset on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie  $H_0$  qui a les fonctions propres du déterminant Hartree Fock et les valeurs propres et une partie perturbée  $V$ . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variation elle contrairement à la méthode de Moller -Plesset. Ce qui implique que les énergie obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie varie alors que les énergies Calculées par méthode de Moller -Plesset peuvent l'être.

### **Méthode des pseudos potentiels de cœur**

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physicochimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudo potentiels de cœur [30] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudos potentiels est que les effets relativistes peuvent être

introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev [31].

## 6. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est aujourd'hui l'approche la plus utilisée en calcul ab initio. Développée dans les années 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham [32], [33], cette méthode fut dès lors employée pour décrire les systèmes métalliques, isolants et semiconducteurs, et par la suite les molécules [34]. En mathématiques, une fonctionnelle est un type de fonction qui prend en argument une fonction définie sur un certain domaine, et lui associe un nombre [35]. Dans le contexte de la DFT, la fonctionnelle sera l'énergie totale ou le potentiel effectif, et la fonction sur laquelle elle agit sera la densité électronique définie dans l'espace. C'est donc la densité qui occupe la place centrale de cette théorie, plutôt que la fonction d'onde. La première supposition de la DFT est que la fonction d'onde des électrons ( $\Psi$ ) est découpée de celle des atomes ( $\chi$ ).

$$\text{Soit } \phi(R_1 \dots R_{N_{at}}, r_1 \dots r_{N_e}) = \chi(R_1 \dots R_{N_{at}}) \Psi(R_1 \dots R_{N_{at}}, r_1 \dots r_{N_e}). \quad (19)$$

C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. On traitera alors les ions comme des particules classiques, localisées en leur position d'équilibre, et on ne s'intéressera qu'à la fonction d'onde des électrons. On effectue ensuite une approximation drastique.

On suppose que les N électrons interagissant via le potentiel coulombien peuvent être représentés par un système de N électrons indépendants qui perçoivent un même potentiel effectif.

Ceci permet d'écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde à un corps, formant ainsi la fonction d'onde de Hartree,

$$\Psi^H(r_1 \dots r_N) = \phi_{\lambda_1}(r_1) \phi_{\lambda_2}(r_2) \dots \phi_{\lambda_N}(r_N) \quad (20)$$

On exige simplement que ces fonctions d'onde soient normalisées, et qu'elles produisent la bonne densité électronique du système, donnée par

$$\rho(r) = \sum_{\lambda}^{occ} |\phi_{\lambda}(r)|^2 \quad (21)$$

Ici, l'indice  $\lambda$  désigne l'ensemble des variables nécessaires pour identifier l'un des états de notre système, par exemple, le spin, l'impulsion cristalline, et l'indice de bande. La

sommation est limitée aux états occupés, soit les  $N$  états de plus basses énergies. Afin de trouver les fonctions d'onde et leurs énergies, il nous faut un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  définissant une équation de Schrödinger à un corps comme

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\phi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (22)$$

Si l'on parvient à trouver un potentiel effectif adéquat, on aura transformé notre problème à  $N$  corps en  $N$  problèmes à un corps, que l'on pourra certainement résoudre numériquement. C'est précisément ce que permet l'équation de Kohn-Sham, qui exprime ce potentiel effectif comme une fonctionnelle de la densité électronique [32].

### **Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [36], [37] selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris cette théorie et démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système  $E$  et sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  [38].

L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (23)$$

Dans un second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (24)$$

Ce théorème a été par la suite généralisé à l'état de plus basse énergie d'une symétrie donnée, à condition qu'il soit non dégénéré.

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

$$E = T[\rho] + \int_{\text{esp}} \vartheta_{Ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

Où  $T[\rho]$  est l'énergie cinétique du système

$\vartheta_{N_e}(\vec{r})$  Est l'énergie d'interaction d'un électron avec les N noyaux j[p] est l'intégrale biélectronique décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons, qui s'exprime simplement en fonction de la densité.  $\rho(\vec{r})$

$E_{xc}[p]$  est une intégrale non classique, appelée énergie d'échange et de corrélation, et qui ne possède pas d'expression analytique connue.

Elle permet d'assurer l'exclusion de deux électrons de même spin (partie d'échange) et de spin opposé (partie de corrélation). L'expression de cette intégrale doit donc être approchée par des modèles physiques, qui seront détaillés ultérieurement.

### Méthodologie de Kohn et Sham

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i 2 \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}). \quad (26)$$

L'énergie cinétique du système fictif est

$$T_S[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle, \quad (27)$$

Et l'énergie du système réel peut être exprimée de la façon suivante équation (30).

$$\text{Où } \tilde{E}_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho] + T[\rho] - T_S[\rho] \quad (28)$$

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

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}. \quad (29)$$

En utilisant le principe variationnel, on montre alors que l'équation B. peut être transformée en un système d'équations couplées dont les inconnues sont les orbitales monoélectroniques  $\phi_i$

$$f^{KS}[\rho] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (30)$$

L'opérateur de Kohn-Sham  $f^{KS}$  s'exprime en fonction de la densité électronique  $P$ , qui est elle-même calculée à partir des orbitales  $\varphi_i$ . Ces équations doivent être résolues de manière itérative, comme l'équation de Hartree-Fock. On procède donc de la même façon en introduisant des bases d'orbitales atomiques. La résolution fournit un jeu d'orbitales monoélectroniques dites orbitales Kohn-Sham, à partir desquelles on calcule la densité électronique du système  $\rho(\vec{r})$ , puis l'énergie du système réel grâce à l'équation. Dans le cas d'un système présentant des couches ouvertes, le formalisme UDFT permet d'appliquer la méthode Kohn-Sham en définissant les densités de spin  $\rho^\alpha(\vec{r})$  et  $\rho^\beta(\vec{r})$ . Il est indispensable de se rappeler que les orbitales monoélectroniques Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires mathématiques décrivant un système actif. Toutefois, elles possèdent souvent de nombreuses similitudes avec les orbitales obtenues par des méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock et sont à ce titre parfois utilisées pour des interprétations qualitatives [39].

### Généralités des fonctionnelles

#### L'approximation de densité locale (LDA et LSD)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation des LDA (local Density Approximation) [28], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD en anglais (local spin density). la fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Les mots-clés correspondant dans gaussien est SVWN (échange, Slater, corrélation, Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5, ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de la liaison etc.

### L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

Pour pallier des défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\nu$$

la partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yong et Parr (LYP) ou celle de Perdew- Wang (PW) avec les variantes 86 et 91 , d'où finalement les mots-clés BLYP , BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange,

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergie avec l'énergies avec GGA . La plus répandue est la méthode de « Becke à trios paramètres » (B3); ainsi, la fonctionnelle B3LYP [40],[41] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA .les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

### Succès et limites de laDFT

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [42], [43].

### 7. Méthode de Huckel étendue

Le développement d'une orbitale moléculaire comme une combinaison d'orbitales atomiques conduit au jeu d'équations de Hückel

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] C_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n$$

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [44] est choix des éléments  $H_{ij}$  comme paramètre de calcul .Les éléments  $H_{ij}$  sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence [45].

## 8. Les Méthodes Semi-empiriques

Le nombre des intégrales biélectroniques, ainsi que la relative difficulté de leur calcul, font des méthodes *ab initio* une grosse machine numérique dont l'usage est réservé, encore de nos jours, au traitement de systèmes de petite taille pouvant servir de systèmes de référence. Dans sa pratique plus quotidienne, le chimiste a souvent besoin de résultats moins précis, permettant cependant des comparaisons à l'intérieure de familles de composés. L'objectif est d'en tirer des conclusions qualitatives d'une certaine généralité. C'est cette motivation qui a suscité la mise au point de méthodes de calcul intermédiaires entre les méthodes *ab initio* et celles qui s'inspirent de la méthode de Hückel. La plus populaire de ces méthodes est sans conteste la méthode CNDO/2 qui constitue un modèle de libertés intelligemment prises vis-à-vis de la théorie et qui apparaît comme le prototype des méthodes semi-empirique.

### Principe des méthodes Semi-empirique

Ces méthodes ont toutes un objectif commun qui sont de réduire dans une proportion importante le nombre des intégrales à calculer, et, en particulier, celui des intégrales biélectroniques. Elles sont toutes fondées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.
- Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. En outre, certaines intégrales biélectroniques, à un ou deux centres, sont également négligées ; leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.
- Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de la couche sont estimés au moyen de relation empirique qui reposent toutes sur l'hypothèse que ces intégrales sont proportionnelles à l'intégrale de recouvrement des orbitales atomique concernée.
- La plupart des ces intégrales mono ou biélectronique à un centre sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres électronique des atomes ou des ions des éléments considérés qui sont, entre autres, les paramètres de Slater-Condon introduits ci-dessus dont les valeurs usuelles sont données dans les tables spécialisées. Par exemple, si l'on désigne par  $s, x, y, z$  les orbitales  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  d'un atome, les premiers paramètres  $F^0, F^2$  et  $G$  sont reliés aux intégrales de répulsion monocentriques par les relations :

$$(ss|ss) = (ss|xx) = F^0$$

$$(sx|sx) = \frac{1}{3} G^1$$

$$(xy|xy) = \frac{3}{25} F^2$$

$$(xx|xx) = F^0 + \frac{4}{25} F^2$$

$$(xx|yy) = F^0 - \frac{2}{25} F^2$$

Et, de même, en échangeant x, y, et z. Certaines énergie de transition observée en spectroscopie atomique permettent d'extraire ces grandeurs, à l'exception toutefois de  $F_0$  qui doit être, soit calculée, soit évaluée au moyen d'une relation empirique.

Le potentiel d'ionisation  $J$  et l'affinité électronique  $A_\mu$  mettant en jeu une orbital  $O_y$  s'expriment également à partir de ces paramètres et de l'élément diagonal de l'hamiltonien de cour atomique relatif à cette orbital, qui l'on note habituellement  $U_{yy}$  pour le distinguer des termes de cœur moléculaires. Malheureusement, les valeurs de  $U_y$  estimées à partir de  $J$  ou de  $A_{y1}$ , ne concordent généralement pas. Ce qui se comprend aisément eu égard au caractère approché du modèle sous-jacent. Pople a préconisé d'estimer  $U_{yy}$  à partir de la demi-somme  $(J + A_\mu)$  et des équations qui la relient aux quantique considérées, en s'appuyant sur l'argument selon lequel les paramètres utilisés dans le calcul doivent rendre compte avec la même approximation de la tendance qu'a un atome à perdre des électrons et de celle qu'il a à en gagner. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, la forme de ces relation pour les éléments courants :

-hydrogène (orbital 1s)

$$\frac{1}{2} (J_\mu + A_\mu) = U_{ss} + \frac{1}{2} F^0 \quad (32)$$

éléments du bore au fluor (orbital 2s et 2p)

$$-\frac{1}{2} (J_\mu + A_s) = U_{ss} + (Z_A - \frac{1}{2}) F^0 - \frac{1}{6} (Z_A - \frac{3}{2}) G^1 \quad (33a)$$

$$-\frac{1}{2} (J_p + A_p) = U_{pp} + (Z_A - \frac{1}{2}) F^0 - \frac{1}{3} G^1 - \frac{2}{25} (Z_A - \frac{5}{2}) F^2 \quad (33b)$$

Où  $Z_A$  est la charge de cœur de l'atome considéré (nombre d'électron de la couche de valence).

Les relations (33) Fournissent également un moyen d'évaluer les intégrales bioélectroniques à un centre. Elles conduisent à un résultat différent (généralement inférieure) aux intégrales qui l'on calcule. On explique souvent cet écart en invoquant la corrélation électronique qui est prise en compte, de fait, dans les résultats expérimentaux et qui absente dans les intégrales Calculées. Un traitement des spectres électroniques différent de celui de Slater a été proposé qui conduit à d'autres valeurs empiriques des intégrales en question.

### Les méthodes de typeNDDO

Lesigle,quisetraduitparNeglectofDiatomicDifferentialOverlap,signifiequel'on négligetouteslesintégraldanslesquellesintervientlerecouvremendifférentieldedeux orbitales, c'est-à-dire le produit  $\varphi_{\mu}(1)\varphi_{\lambda}(1)$ . Si ces deux orbitales sont centrées sur deux atomesdifférents.

Celarevientàdirequesilescouplesd'orbitales  $\mu\gamma$  et  $\lambda\sigma$  sontcentrésrespectivement sur l'atome A et l'atome B de la molécule, nous considérerons seulement les intégrales  $(\mu\mu|\gamma\gamma), (\mu\gamma|\mu\gamma)$ , et celle qui résultent de la substitution de  $\lambda$  et  $\sigma$  à  $\mu$  et  $\gamma$ , ainsi queles intégrales  $(\mu\gamma|\lambda\sigma)$ , ( $\gamma$  pouvant être égale à  $\mu$  et  $\lambda$  à  $\sigma$ ).

Les éléments de matrice de Hartree-Fock s'écrivent donc, pour une base d'orbitales s et p:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu}^B + \sum_{\gamma}^A P_{\gamma\gamma} \left[ (\mu\mu|\gamma\gamma) - \frac{1}{2} (\mu\gamma|\mu\gamma) \right] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) \quad (34a)$$

$$F_{\mu\gamma} = \sum_B V_{\mu\gamma}^B + P_{\mu\gamma} \left[ \frac{3}{2} (\mu\gamma|\mu\gamma) - \frac{1}{2} (\mu\mu|\gamma\gamma) \right] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\gamma|\lambda\sigma) \quad (34b)$$

$$F_{\mu\lambda} = H_{\mu\lambda}^C - \frac{1}{2} \sum_{\gamma}^A \sum_{\sigma}^B P_{\gamma\sigma} (\gamma\sigma|\lambda\sigma) \quad (34c)$$

Ou  $V_{\mu\gamma}^B = \langle \varphi_{\mu} \left| \frac{Z_B}{r_B} \right| \varphi_{\gamma} \rangle$ ,  $Z_B$  étant la charge de cœur de l'atome B, et SK signifie la somme sur les orbitales  $\epsilon$  centrées sur l'atome k.

Dans la version de la méthode, lestermes  $U_{\mu\mu}$  sont évalués au moyen desrelations (32) et (33) en utilisant les coefficients se Slater-condon et les intégrales bioélectroniques sont calculées.

Une version modifiée par Dewar : MNDO tire toutes les intégrales mono centrées de valeurs expérimentales à l'aide de la méthode d'Oleari.

La loi de variation des intégrales biélectroniques bicentriques est calculée à l'aide d'un développement multipolaire des distributions de charge puis paramétrée de façon à ce que, lorsque la distance interatomique tend vers zéro, elle tende vers la valeur Semi-empirique de l'intégrale mono centrées correspondante, déterminée par la méthode d'Oleari.

Les termes  $V_{\mu\gamma}^B$  sont calculés au moyen d'une relation empirique qui suppose que l'interaction d'un électron représenté par la distribution  $\varphi_\mu\varphi_\gamma$  centrée sur l'atome A avec une charge +1 localisée sur le noyau B est égale, au signe près, à l'interaction de cet électron avec un électron représenté par l'orbitale s de la couche de valence B, que l'on symbolise par  $s^B$ . Ceci se traduit par la relation:

$$V_{\mu\gamma}^B = -z_B(\mu\gamma|s^B s^B) \quad (35)$$

Les termes non diagonaux de l'hamiltonien de cour sont supposés proportionnels aux intégrales de recouvrement :

$$H_{\mu\lambda}^B = S_{\mu\lambda} \frac{(\beta_\mu + \beta_\lambda)}{2} \quad (36)$$

Ou  $\beta_\mu$  et  $\beta_\lambda$  sont des paramètres empiriques déterminés sur quelques molécules de référence, de façon à ce que les calculs reproduisent correctement les quantités recherchées. Enfin, pour obtenir l'énergie de la molécule, il faut ajouter à l'énergie électronique obtenue dans le calcul SCF, l'énergie de répulsion entre les noyaux, entourés ici des électrons des éventuelles couches internes (les cœurs). Cette quantité  $E_{AB}^c$  est évaluée au moyen d'une relation empirique :

$$E_{AB}^c = z_A z_B (s^A s^A | s^B s^B) [1 + f(R_{AB})]$$

$$\text{Avec } f(R_{AB}) = e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}, \alpha_A \text{ et } \alpha_B$$

$$\text{Étant des paramètres Ou } f(R_{XH}) = R_{XH} e^{-\alpha_X R_{HX}} + e^{-\alpha_H R_{HX}}, \text{ pour } X = \text{N ou O}$$

Cette méthode est très bien adaptée au calcul de la plupart des grandeurs intéressant un chimiste: énergies de formation, géométries moléculaires, moments dipolaires et multipolaires, constantes de force. En revanche, elle rend mal compte du phénomène de liaison hydrogène. C'est l'un des principales raisons qui ont conduit à des versions révisées,

telle que AM1 (Austin Model) ou PM3 (Parametric Méthode 3) qui diffèrent de la première par les valeurs de certains paramètres que par l'expression de  $E_{AB}^c$  qui utilise une fonction  $f(R_{AB})$  plus raffinée.

### Les méthodes du type CNDO et INDO

La méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) repose sur des hypothèses simplificatrices beaucoup plus draconiennes que les précédentes.

Elle tire en effet son nom du fait que les recouvrements différentiels sont complètement négligés, ce qui revient à poser :

$$(\mu\gamma|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\gamma}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (37)$$

A ce stade, cette approximation entraîne une conséquence fâcheuse : les équations de Roothaan ne sont plus invariantes dans un changement d'axes. Ce défaut se met facilement en évidence. Considérons par exemple une intégrale bicentrique du type  $(x_A x_A | y_B y_B)$  et un changement d'axes qui transforme les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  considérées en

$$x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y) \text{ et } y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y).$$

Après élimination des intégrales nulles pour des raisons de symétrie, on obtient l'intégrale :

$$(x'_A x'_A | y'_B y'_B) = \frac{1}{4} [(x_A x_A | x_B x_B) + (x_A x_A | y_B y_B) + (y_A y_A | x_B x_B) + (y_A y_A | y_B y_B)] - (x_A y_A | x_B y_B)$$

Il va de soi que si l'on prend en compte toutes les intégrales bicentriques, comme dans l'approximation NDDO, le changement d'axes est sans effet sur la valeur de l'énergie d'interaction des électrons. En revanche, l'approximation CNDO nous amène, dans l'exemple ci-dessus, à donner à l'intégrale  $(xy | xy)$  la valeur zéro. Le changement d'axes s'accompagne donc d'une variation de l'énergie d'interaction des électrons, ce qui n'est pas acceptable.

Pour surmonter cette difficulté, il devient nécessaire de pousser l'approximation plus loin et d'admettre que les intégrales du type  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$  sont indépendantes de l'orientation des axes. Cette situation se rencontre quand on a des orbitales de types  $p$ , cela revient donc à remplacer toutes ces intégrales par la valeur qu'elles auraient si les orbitales atomiques étaient des orbitales  $s$  de même nombre quantique principal et à poser :

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (38)$$

Quelles que soient les orbitales  $\varphi_\mu$  et  $\varphi_\lambda$  respectivement centrées sur l'atome A et sur l'atome

La construction de la matrice de Hartree-Fock suppose l'évaluation des intégrales relatives à l'hamiltonien de cœur. Pour les éléments diagonaux, on distingue, comme cidessus, le terme de cœur atomique  $U_{\mu\mu}$  dont la relation à la quantité  $\frac{1}{2}(J_\mu + A_\mu)$  donnée par les équations (33) doit être aménagée pour rester cohérente avec les hypothèses départ. Celles-ci supposent en effet que les quantités  $G^1$  et  $F^2(1)$  sont nulles, et que la quantité  $F_0$  est la même pour les orbitales s et p. Ce paramètre s'identifie à l'intégrale  $\gamma_{AA}$  qui est une caractéristique de l'atome A auquel il se rapporte d'où, quel que soit le type d'orbitale considéré:

$$-\frac{1}{2}(J_\mu + A_\mu) = U_{\mu\mu} + (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA} \quad (39)$$

De même, les termes  $V_{\mu\mu}^B$  résultent directement de l'application dans la relation (31) des hypothèses de base, ce qui donne :

$$V_{\mu\mu}^B = \gamma_{AB} Z_A \quad (40)$$

Et les termes non diagonaux correspondants sont négligés.

Enfin, les éléments non diagonaux de l'hamiltonien de cœur sont évalués au moyen d'une relation empirique du type (36) qui les suppose proportionnels à l'intégrale de

recouvrement, avec un coefficient de proportionnalité  $\beta_{AB}^0$  obtenu en faisant la somme de deux termes relatifs respectivement à chacun des deux atomes et qui constituent des paramètres.

En résumé, les éléments de la matrice de Hartree-Fock ont pour expression :

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(J_\mu + A_\mu) + \left[ (P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (41)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} \gamma_{AB} \quad (42)$$

Où  $P_{BB} = \sum_{\sigma}^B P_{\sigma\sigma}$  représente la population électronique de l'atome considéré.

Le calcul de l'énergie totale de la molécule nécessite celui de l'énergie d'interaction des cœurs atomiques. Celle-ci est évaluée au moyen de l'approximation électrostatique qui revient à poser:

$$E_{AB}^c = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (43)$$

Cet ensemble d'approximation est à la base de la méthode connue sous le nom de CNDO/2, car elle a pris la suite d'une première version reposant sur des approximations un peu différentes et qui est complètement abandonnée.

La méthode CNDO est incontestablement la plus simple des méthodes du type SCF. Elle n'en donne pas moins des résultats intéressants, en particulier en ce qui concerne les longueurs et les angles de liaison, ainsi que les distributions de charges. En revanche, elle conduit à des valeurs de l'énergie qui sont toujours assez éloignées des grandeurs expérimentales et, prendre en compte les différences d'échange d'interaction entre électrons de même spin et électrons de spins contraires. De ce fait, elle ne permet pas le calcul de certaines grandeurs liées au spinélectronique.

C'est pour combler cette lacune qu'un autre type d'approximation a été développé, qui se situe entre les deux extrêmes examinés ci-dessus, comme l'indique le sigle INDO ou le I est l'initiale de Intermediate.

Cette approximation consiste à ajouter aux intégrales biélectroniques prises en compte dans CNDO, les intégrales monocentriques du type  $(\mu\gamma|\mu\gamma)$ .

D'après ce qui précède, il est clair que la prise en considération de ces intégrales ne suffit pas à rétablir l'invariance dans les changements de référence qui fait défaut à l'approximation CNDO, de sorte que les intégrales bicentriques du type  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$  ou  $\mu \in A$  et  $\lambda \in B$  doivent toujours être simplifiées comme indiqué ci-dessus.

La méthode INDO original a donc de nombreux points communs avec CNDO, mis à part l'introduction des intégrales d'échange monocentriques qui sont évaluées à partir des paramètres de Slater-Condon.

Des versions modifiées de la méthode ont été proposées. Celles-ci relèvent d'une approche comparable à celle qui a été présentée pour la méthode MNDO à laquelle elles ont servi de terrain d'essai. Cette version successive, connues sous le nom de MINDO/1, 2 et 3 ont été paramétrées dans le but de permettre une évaluation fiable des énergies de formation des molécules, de sorte que la version 3, qui a supplanté les deux précédentes, a survécu à l'appartition des méthodes du type MNDO, en particulier pour son temps de calcul plus réduit [46].

**Conclusion**

Ce premier partie de deuxième chapitre est une introduction brève aux méthodes des calculs quantiques commençant par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont actuellement le choix idéale pour les calculs de la structure électronique des complexes organométallique.

*Chapitre III:*  
*étude théorique et comparative*  
*des complexes de type*  
*[MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C<sub>l</sub>] / M = Cu, Co, Fe*

## Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type [MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE

---

### 1. Introduction :

- Depuis longtemps les complexes organométalliques sont l'objet des recherches scientifique cela justifiée par la grande diversité de leurs différents domaines d'application, dans tous les domaines de la chimie, la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique.
- La synthèse organique (molécules bioactives, nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, cristaux liquides.[47-48-49].

Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, dans l'industrie. Dans le domaine de la luminescence, ils sont aujourd'hui omniprésents : de l'éclairage aux écrans de télévisions ou d'ordinateurs, du domaine médicale à celui des télécommunications [50-51].

### 2. Etude de la structure électronique du complexe organométallique à base du métal M (Cu,Co,Fe)

#### Le complexe [CuC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl];

A été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avancés (ISMA) de l'université de Khenchela. La structure de ce complexe a été réalisée par des méthodes directes avec l'utilisation du programme SIR2004 [52]. L'affinement de la structure du complexe a été faite par la technique des moindres carrés de matrice complète sur F<sub>2</sub>, y compris toutes les réflexions avec le programme SHELXL-1997 [53]. Les deux programmes utilisés sont disponibles dans le package de WinGX [54]. Par la suite la visualisation de la structure du complexe a été réalisée à l'aide des programmes ORTEP3 [55] et MERCURY [56]. Les analyses ont été réalisées par le programme PLATON [57]. Enfin une étude théorique a été effectuée à l'aide des calculs quantiques avec l'utilisation du programme Gaussian 09 [58] au moyen des ressources fournies par GridChem Science Gateway [59]. GaussView 5.08 [60] a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionnés utilise la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p) et Lanl2dz. Les calculs sont effectués à l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode [61-62]. A été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultats expérimentaux.

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE**

**Optimisation de géométrie:**

Un calcul d'optimisation de géométrie a été effectué sur le complexe [MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] ;M(Cu ,Co ,Fe) au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Les Tableaux (01) et (02) et (03) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström (Å) et angles en degré(°)) du complexe.

**Tableau (01) :** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(CU) obtenu en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ:

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
<b>Cu-Cl</b>	2.2313(17)	2.28215	C1-C2	1.480 (21)	1.51675
<b>Cu-O1</b>	1.879 (18)	1.90205	C2-C3	1.385 (20)	1.40127
<b>Cu-O2</b>	1.915 (18)	1.90745	C3-C4	1.414 (22)	1.42496
<b>Cu-N1</b>	1.931 (18)	1.94735	C4-C5	1.501 (20)	1.52777
<b>O1-C2</b>	1.291 (19)	1.31713	C6-C7	1.510 (22)	1.53747
<b>O2-C7</b>	1.297 (19)	1.34861	C6-C8	1.550 (20)	1.57608
<b>O3-C7</b>	1.252 (19)	1.25429	C8-C9	1.534 (20)	1.54504
<b>N7-C4</b>	1.313 (19)	1.33589	C8-C10	1.493 (22)	1.54477
<b>N1-C6</b>	1.451 (19)	1.48006	C11-C12	1.487 (23)	1.53900
<b>N2-C15</b>	1.504 (20)	1.46225	C13-C14	1.493 (24)	1.53796
<b>N2-C11</b>	1.490 (20)	1.47131	C15-C16	1.489 (25)	1.55617
<b>N2-C13</b>	1.486 (19)	1.47237	-----	-----	-----

**Tableau (02) :** Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(CU) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
<b>Cl-Cu-O1</b>	92.44(23)	90.871	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.284
<b>F-Cu-O2</b>	90.76 (26)	90.354	C1-C2-C3	120.1 (32)	121.016
<b>Cl-Cu-N1</b>	167.38 (23)	171.677	C2-C3-C4	127.4 (32)	125.233
<b>O1-Cu-O2</b>	165.9 (27)	171.635	C3-C4-C5	116.6 (32)	116.635
<b>O2-Cu-N1</b>	95.8(28)	84.939	N1-C4-C3	122.3 (32)	123.394
<b>Cu-O1-C2</b>	125.4 (29)	125.560	N1-C6-C7	108.5 (30)	107.679

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

<b>Cu-O2-C7</b>	116.4 (29)	115.662	N1-C6-C8	112.2 (30)	111.867
<b>Cu-N1-C4</b>	124.2 (29)	124.538	C7-C6-C8	109.8 (30)	110.720
<b>Cu-N1-C6</b>	112.6 (30)	112.407	O3-C7-C6	120.8 (32)	122.173
<b>C4-N1-C6</b>	122.6 (31)	122.897	O2-C7-C3	123.6 (32)	122.220
<b>C11-N2-C15</b>	109.0 (32)	120.389	O2-C7-C6	115.6 (30)	115.581

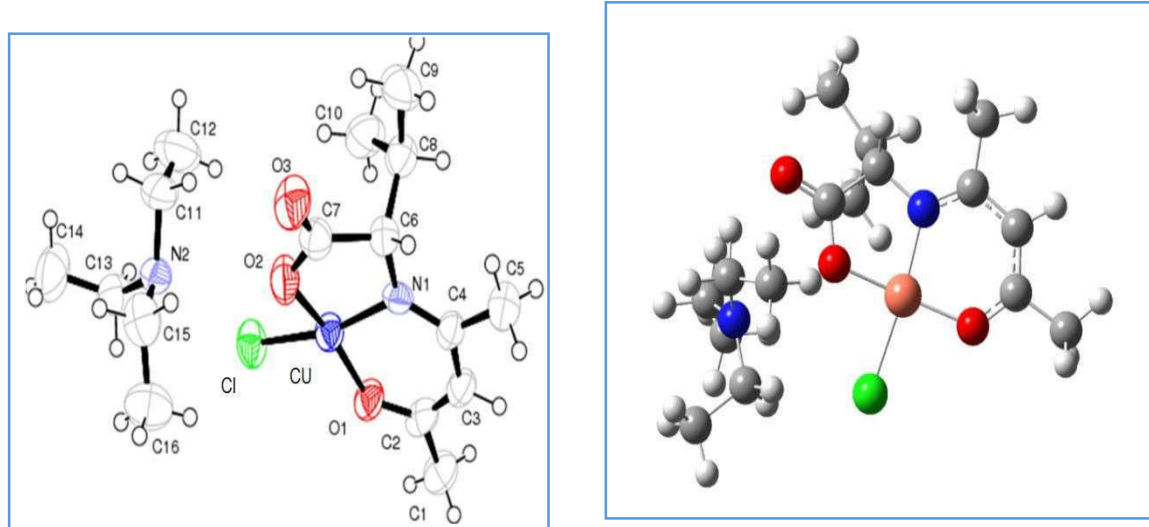
**Tableau (03) :** Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) :

Angle	théorique	Angle	théorique
Cl-Cu-O1-C2	-177.41705	N1-C6-C7-C8	-122.58319
Cl-Cu-N1-C4	-144.58872	N1-C6-C8-C10	68.76851
Cl-Cu-N1-O1	-132.61764	N1-C6-C8-C9	-165.28217
Cl-Cu-N1-O3	53.98422	N1-C3-C4-C5	179.26992
O1-C2-C1-C3	179.89509	O1-O2-C6-C7	-172.05994
O1-C2-C3-C4	-4.54622	O3-C7-O2-CU	-177.65046
Cu-O1-C2-C3	-2.38451	Cl-Cu-O2-C7	-166.54681
Cu-N1-C4-C5	-170.08658	N2-C11-C15-C13	155.07138
Cu-N1-C4-C6	-175.11056	C12-C11-N2-C14	45.76674
Cu-F-O1-O2	5.37944	C12-C11-N2-C14	-141.76437
C1-C2-C3-C4	175.33611	C16-C15-N2-C13	-69.80833
C2-C3-C4-C5	179.98703	C15-N2-C13-C14	-39.92511

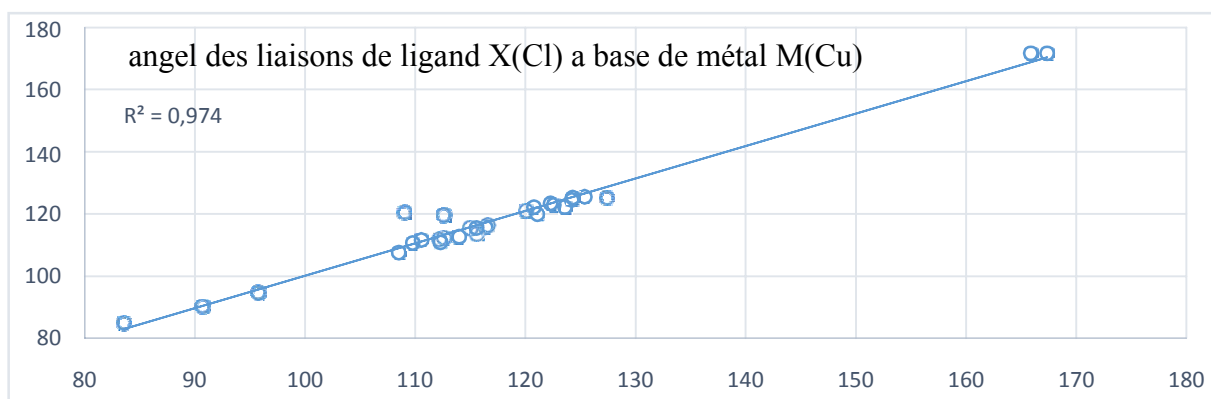
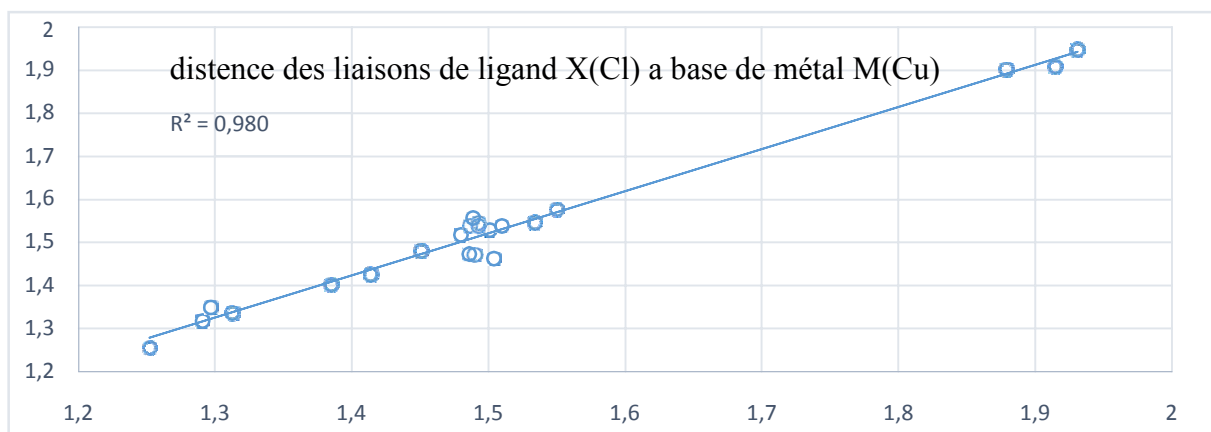
Les Tableaux (03) et (04) et (05) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe.

L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (01) et (02) respectivement :

Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE



Fig(01) : structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl)



Fig(02) : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE**

L'analyse des résultats de la figure (02) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation ( $R^2$ ) qui est égal (0.9801.) pour les distances interatomiques et (0.9749) pour les angles respectivement.

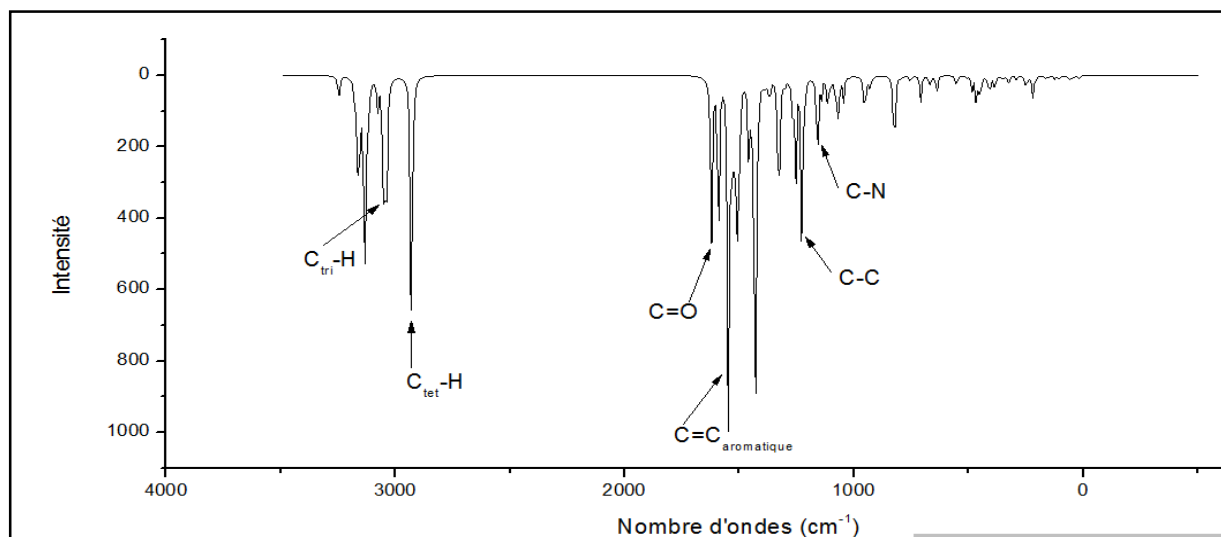
**Etude vibrationnelle:**

Dans le Tableau (04), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

**Tableau(04) :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(CU).

<b>Liaisons</b>	<b>Nombre d'ondes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Type de vibration</b>	<b>Intensité</b>
<b>C-N (Amine)</b>	1158.94	Elongation	Moyenne
<b>C-C</b>	1226.24 – 1253.64	Elongation	Forte
<b>Ctet -H</b>	1430.32 – 1434.05 – 1443.19 – 1504.57	Déformation	Forte
<b>C=C (aromatique)</b>	1546.60 –	Elongation	Variable
<b>C=O (amide primaire)</b>	1621.42	Elongation	Forte
<b>Ctet -H</b>	2919.42 – 2929.61 -	Elongation	Forte
<b>Ctri -H</b>	3039.22 – 3042.12 – 3049.91	Elongation	Moyenne

Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

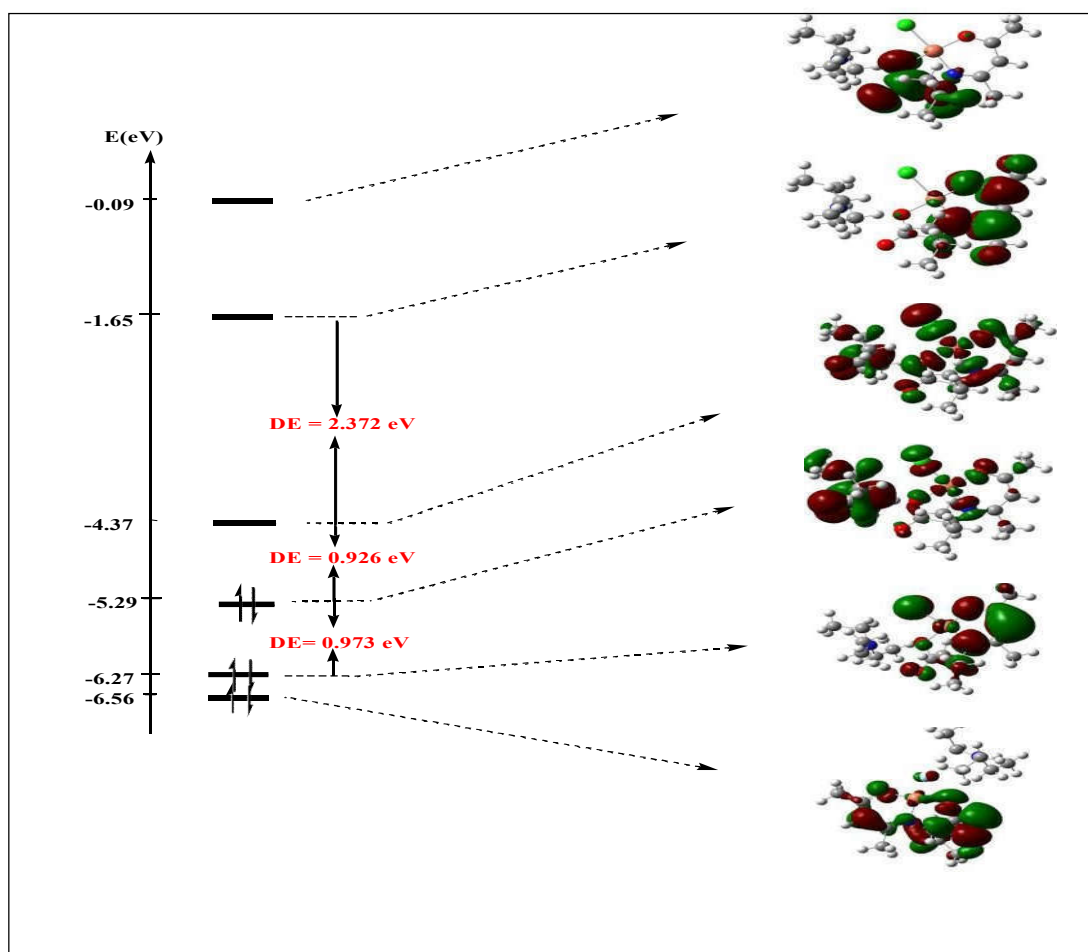


Fig(03) : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ).

Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires:

- L'examen de la figure (04) qui porte le diagramme des orbitales moléculaire du complexe [CuC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] montre que le complexe base du cuivre est stable, cette stabilité justifier par l'écart énergétiques (HOMO-LUMO) significatif.

Concernant les énergies des OM nous remarquons une déstabilisation très importante du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO<sub>+1</sub>) ce qui augmente l'écart énergétique (LUMO-LUMO<sub>+1</sub>) qui est de l'ordre de 2.37 eV, ceci indique que le gain de deux électrons conduit à la stabilisation du complexe. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, par ailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA de l'azote et les deux oxygènes liés au métal (cuivre) dans les OM occupés ceci confirme l'existence des liaisons covalentes métal-azote Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe mentionné obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ est présenté sur la figure(III.20)



Fig(04) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(Cl)  
à base de métal (CU).

### 3. Etude du complexe [CoC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl]:

#### Optimisation de géométrie:

Les Tableaux (05) et (06) et (07) résument les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström (Å) et angles en degré (°) du complexe.

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

**Tableau (05) :** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Cl) a base de CO de type [CoC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cl] obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Co-Cl	//	2,43239	C1-C2	1.480 (21)	1.52847
Co-O1	1.879 (18)	1.88675	C2-C3	1.385 (20)	1.40638
Co-O2	1.915 (18)	1.98002	C3-C4	1.414 (22)	1.43287
Co-N1	1.931 (18)	1.87342	C4-C5	1.501 (20)	1.53318
O1-C2	1.291 (19)	1.31765	C6-C7	1.510 (22)	1.54803
O2-C7	1.297 (19)	1.30628	C6-C8	1.550 (20)	1.57727
O3-C7	1.252 (19)	1.2822	C8-C9	1.534 (20)	1.54667
N7-C4	1.313 (19)	1.35223	C8-C10	1.493 (22)	1.54547
N1-C6	1.451 (19)	1.48315	C11-C12	1.487 (23)	1.54139
N2-C15	1.504 (20)	1.48970	C13-C14	1.493 (24)	1.54167
N2-C11	1.490 (20)	1.48949	C15-C16	1.489 (25)	1.55124
N2-C13	1.486 (19)	1.49984	//	//	//

**Tableau (06) :** Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de Co obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
Cl-Co-O1	//	89.13554	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.20770
Cl-Co-O2	90.76 (26)	90.57741	C1-C2-C3	120.1 (32)	120.19818
Cl-Co-N1	167.38 (23)	174.70741	C2-C3-C4	127.4 (32)	124.82438
O1-Co-O2	165.9 (27)	175.37311	C3-C4-C5	116.6 (32)	116.65398
O1-Co-N1	95.8 (28)	95.73017	N1-C4-C5	122.3 (32)	121.66240
O2-Co-N1	125.4 (29)	84.74038	N1-C4-C3	108.5 (30)	108.73658
Co-O1-C2	116.4 (29)	112.36928	N1-C6-C7	112.2 (30)	111.72783
Co-O2-C7	124.2 (29)	115.26722	N1-C6-C8	109.8 (30)	109.82393
Co-N1-C4	112.6 (30)	126.73992	C7-C6-C8	120.8 (32)	119.16972
Co-N1-C6	122.6 (31)	113.95118	O3-C7-C6	123.6 (32)	78.70203
C4-N1-C6	109.0 (32)	119.30432	O2-C7-C3	115.6 (30)	114.34533
C11-N2-C15	112.6 (32)	111.93659	O2-C7-C6	112.3 (32)	111.08006

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

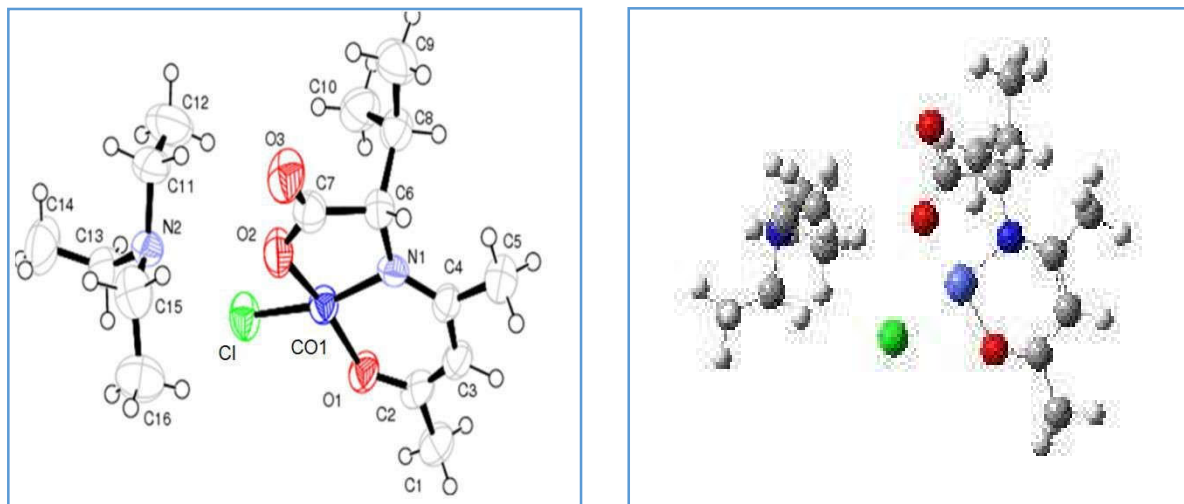
<b>C13-N2-C15</b>	90.76 (26)	113.73517	<b>C6-C8-C9</b>	124.3(32)	112.22954
<b>C11-N2-C13</b>	115.0 (5)	111.04876	<b>C6-C8-C10</b>	114.0(6)	111.47441
<b>O1-C2-C1</b>	115.6 (6)	114.59036	<b>C9-C8-C10</b>	110.6(7)	111.49141

**Tableau (07) :** Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) a base de M(Co) :

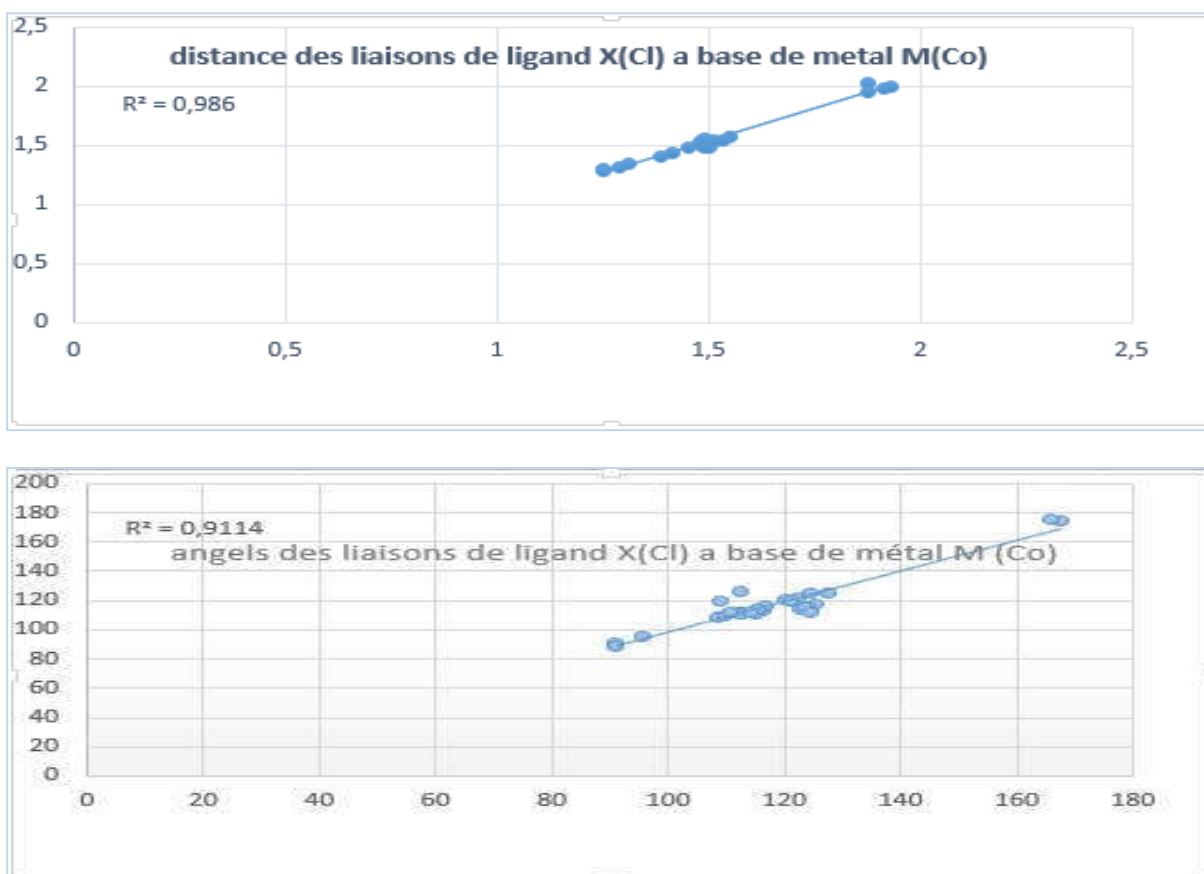
<b>Angle</b>	<b>théorique</b>	<b>Angle</b>	<b>théorique</b>
<b>Cl-Co-O1-C2</b>	-175.54483	N1-C6-C7-C8	-122.53513
<b>Cl-Co-N1-C4</b>	-165.47250	N1-C6-C8-C10	72.15180
<b>Cl-Co-N1-O1</b>	-156.75550	N1-C6-C8-C9	-162.30040
<b>Cl-Co-N1-O3</b>	28.07979	N1-C3-C4-C5	177.07448
<b>O1-C2-C1-C3</b>	-179.33106	O1-O2-C6-C7	-171.21438
<b>O1-C2-C3-C4</b>	-2.010418	O3-C7-O2-CO	-175.20178
<b>Co-O1-C2-C3</b>	-2.52500	Cl-Co-O2-C7	-174.61590
<b>Co-N1-C4-C5</b>	-170.15794	N2-C11-C15-C13	30.52276
<b>Co-N1-C4-C6</b>	-179.17205	C12-C11-N2-C14	69.92332
<b>Co-Cl-O1-O2</b>	2.97599	C12-C11-N2-C14	79.69777

Les Tableaux (05) et (06) et (07) rassemblent les résultats les paramètres géométriques du complexe. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (05) et (06) respectivement :

Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE



Fig(05) : Structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl)  
à base de métal M (Co).



Fig(06) : Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.

L'analyse des résultats de la figure (06) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

---

de corrélation ( $R^2$ ) qui est égal (0.9249) pour les distances interatomiques et (0.9357) pour les angles respectivement.

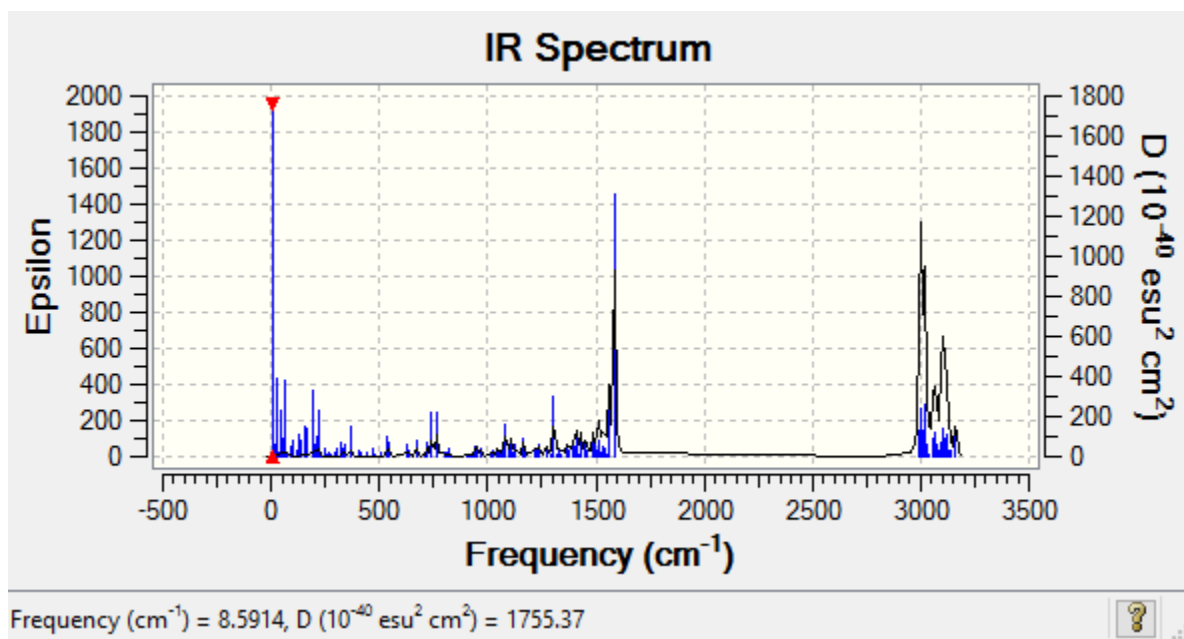
**Etude vibrationnelle:**

Dans le Tableau (08), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire

**Tableau(08) :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) a base de métal M(Co).

<b>Liaisons</b>	<b>Nombre d'ondes (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Type de vibration</b>	<b>Intensité</b>
<b>C-N (Amine)</b>	1113.45 – 1157.61	Elongation	Moyenne
<b>C-C</b>	1166.10 – 1214.86 – 1228.91	Elongation	Forte
<b>Ctet-H (CH<sub>3</sub>)</b>	1366.45 – 1369.84 – 1376.02	Déformation	Forte
<b>Ctet -H</b>	1430.32 – 1434.05 – 1443.19	Déformation	Forte
<b>C=C (aromatique)</b>	1546.70 – 1596.19	Elongation	Variable
<b>C=O (amide primaire)</b>	1642.46	Elongation	Forte
<b>Ctri -H</b>	3035.26 – 3043.47 – 3062.93	Elongation	Moyenne

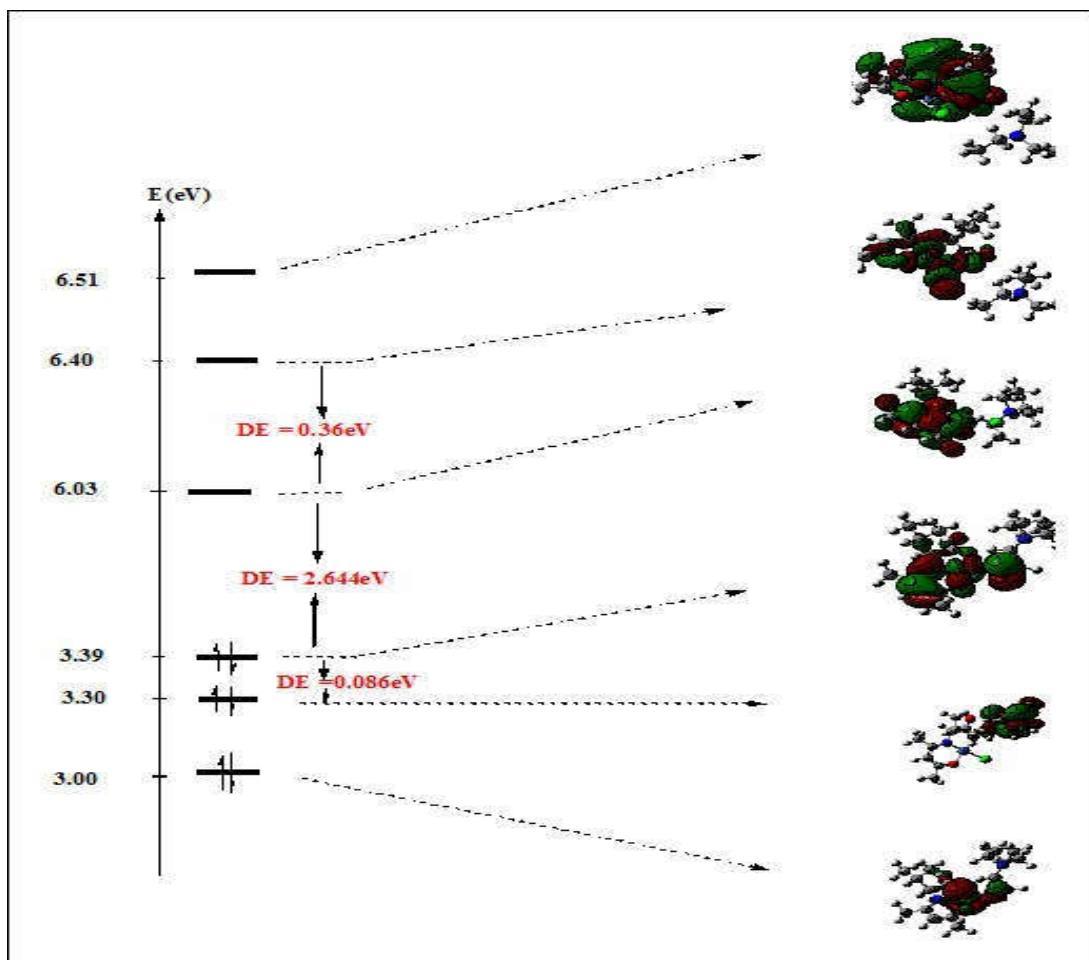
Spectre théorique des fréquences de vibration IR:



Fig(07): Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Co) ;en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires:

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO<sup>-2</sup> vers la LUMO<sup>+2</sup>), l'écart énergétique HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (08) L'analyse de cette dernière montre que le complexe à base du CO est stable cette stabilité est justifiée par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est de l'ordre de -2.644 eV. Une déstabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire LUMO<sub>+1</sub> ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique (LUMO- LUMO<sub>+1</sub>) qui est de l'ordre de -0.367 eV ceci suggère que le gain de deux électrons par le complexe conduit à une stabilisation meilleure. Pour la localisation des orbitales moléculaires de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (20) .Tandis que le diagramme des orbitales moléculaires du complexe mentionné est obtenu en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ.



Fig(08) : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe de ligand X(Cl)  
à base de M (Co).

#### 4. Etude du complexe [FeC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl]:

- Le complexe [FeC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les différents paramètres géométriques, la stabilité et par la suite l'effet de la substitution du métal Cu et Co par le métal Fe sur toutes les propriétés étudiées pour le complexe [FeC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl].

##### 4.1.. Optimisation de géométrie :

- Les calculs effectués sur le complexe [FeC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cl] à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Les tableaux (09, 10) résument les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe mentionné.

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

**Tableau (09) :** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe de ligand X(Cl) 9à base de métal M(Fe) obtenu en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Distance	expérimental	Lan L2DZ	Distance	expérimental	Lan L2DZ
Fe-Cl	//	2.64344	C1-C2	1.480 (21)	1.53005
Fe-O1	1.879 (18)	1.90798	C2-C3	1.385 (20)	1.40118
Fe-O2	1.915 (18)	2.05839	C3-C4	1.414 (22)	1.44226
Fe-N1	1.931 (18)	1.84276	C4-C5	1.501 (20)	1.53386
O1-C2	1.291 (19)	1.35801	C6-C7	1.510 (22)	1.54622
O2-C7	1.297 (19)	1.30587	C6-C8	1.550 (20)	1.57972
O3-C7	1.252 (19)	1.29518	C8-C9	1.534 (20)	1.54705
N7-C4	1.313 (19)	1.42032	C8-C10	1.493 (22)	1.54411
N1-C6	1.451 (19)	1.58459	C11-C12	1.487 (23)	1.55250
N2-C15	1.504 (20)	1.49164	C13-C14	1.493 (24)	1.54308
N2-C11	1.490 (20)	1.50744	C15-C16	1.489 (25)	1.53866

**Tableau (10) :** Angles expérimentale et calculées en (deg °) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe) obtenus au moyen de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

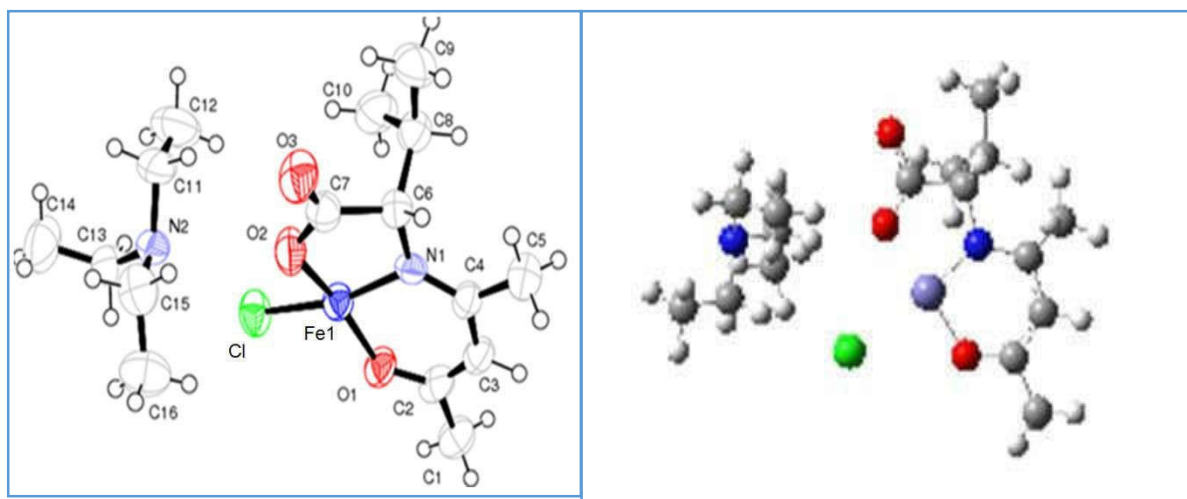
Angle	expérimental	Théorique	Angle	expérimental	Théorique
Cl-Fe-O1	//	88090529	O1-C2-C3	124.3 (32)	125.17445
Cl-Fe-O2	90.76 (26)	88.79297	C1-C2-C3	120.1 (32)	120.23604
Cl-Fe-N1	167.38 (23)	172.45707	C2-C3-C4	127.4 (32)	127.62945
O1-Fe-O2	165.9 (27)	176.23278	C3-C4-C5	116.6 (32)	115.05031
O1-Fe-N1	95.8 (28)	98.18570	N1-C4-C5	122.3 (32)	117.94497
O2-Fe-N1	125.4 (29)	84.25693	N1-C4-C3	108.5 (30)	118.58754
Fe-O1-C2	116.4 (29)	157.77697	N1-C6-C7	112.2 (30)	109.44923
Fe-O2-C7	124.2 (29)	113.30228	N1-C6-C8	109.8 (30)	112.26535
Fe-N1-C4	112.6 (30)	123.58710	C7-C6-C8	120.8 (32)	110.84306
Fe-N1-C6	122.6 (31)	113.21230	O3-C7-C6	123.6 (32)	122.26002
C4-N1-C6	109.0 (32)	122.97228	O2-C7-C3	115.6 (30)	77.20236
C11-N2-C15	112.6 (32)	115.66290	O2-C7-C6	112.3 (32)	115.60414
C13-N2-C15	90.76 (26)	119.42639	C6-C8-C9	124.3 (32)	110.88422
C11-N2-C13	167.38 (23)	123.31899	C6-C8-C10	120.1 (32)	112.57696
O1-C2-C1	165.9 (27)	113.75416	C9-C8-C10	127.4 (32)	111.70536

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

**Tableau (11) :** Les angles de torsion dans le complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Fe) :

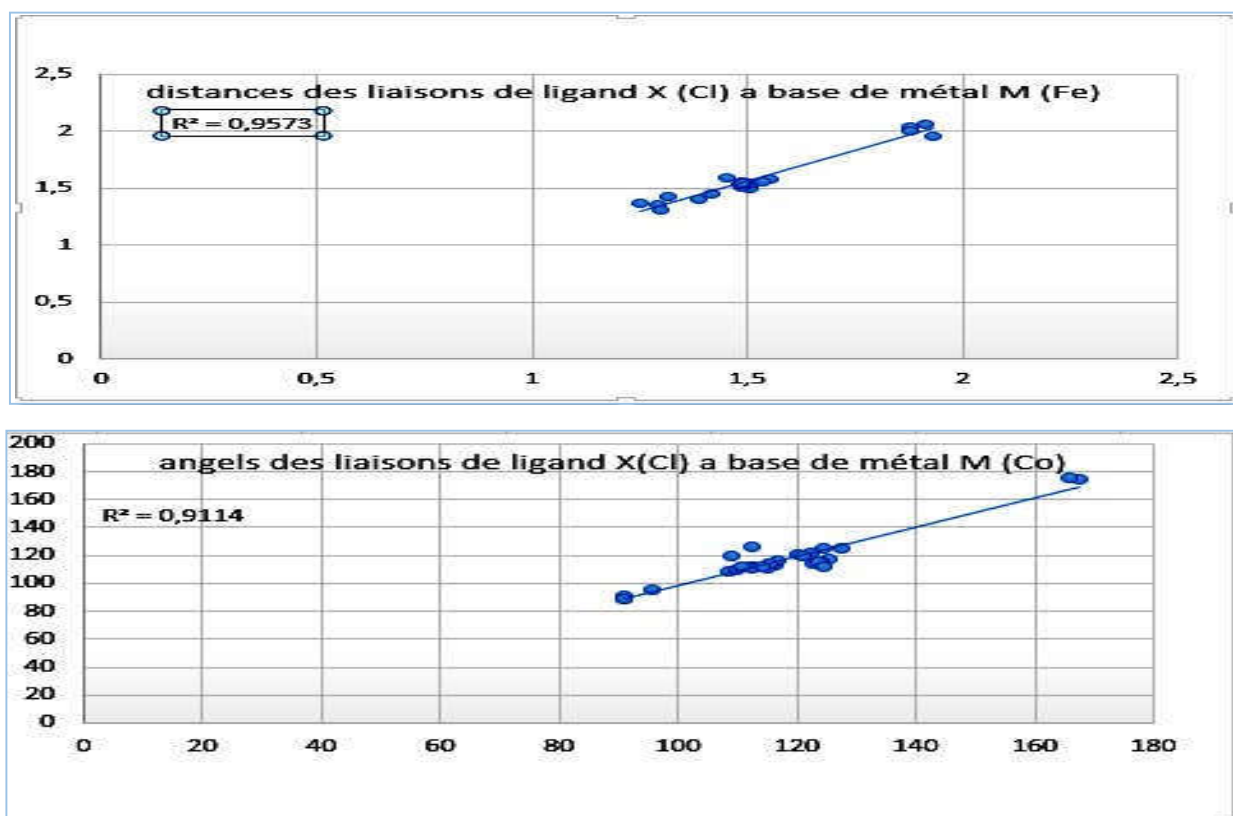
Angle	théorique	Angle	théorique
Cl-Fe-O1-C2	-170.48365	N1-C6-C7-C8	-122.69550
Cl-Fe-N1-C4	167.82511	N1-C6-C8-C10	68.07103
Cl-Fe-N1-O1	-178.78628	N1-C6-C8-C9	-165.96085
Cl-Fe-N1-O3	5.70034	N1-C3-C4-C5	178.95866
O1-C2-C1-C3	-179.74105	O1-O2-C6-C7	-171.54438
O1-C2-C3-C4	-4.66342	O3-C7-O2-FE	-175.16394
Fe-O1-C2-C3	-2.78096	Cl-Fe-O2-C7	-76.53829
Fe-N1-C4-C5	-174.13427	N2-C11-C15-C13	7.83818
Fe-N1-C4-C6	-168.50731	C12-C11-N2-C14	-28.97233
Fe-Cl -O1-O2	2.95470	C12-C11-N2-C14	4.24231

Les Tableaux (09) et (10) et (11) rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. La structure moléculaire optimisée et les graphes de corrélation Entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles sont présentés sur les figures (09) et (10) respectivement.



**Fig(09) :** Structure moléculaire optimisée du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe).

### Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type [MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE



**Fig (10): Les graphs de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe.**

L'analyse des résultats de la figure (10) confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié par les valeurs de la constante de corrélation ( $R^2$ ) qui est égal (0.9062) pour les distances interatomiques et (0.940108) pour les angles respectivement.

#### 4.2. Etude vibrationnelle:

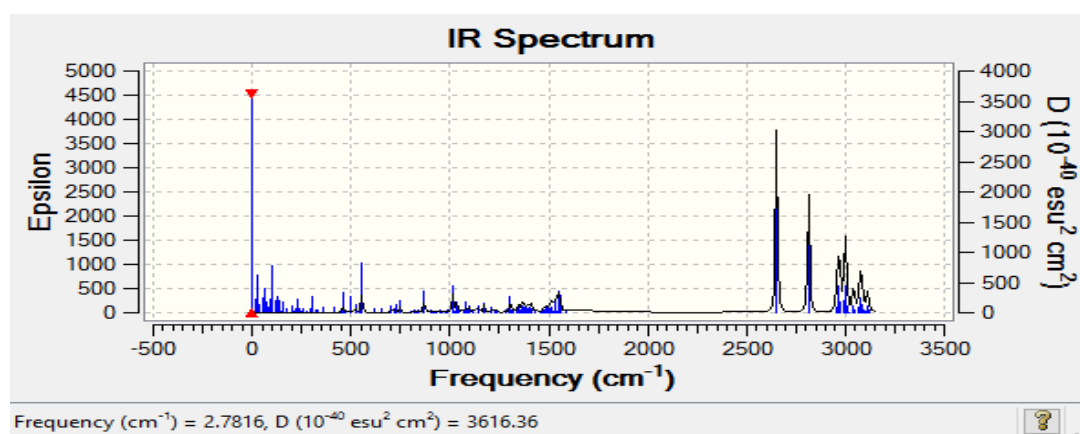
Dans le Tableau (09), sont données quelques valeurs des fréquences de vibration relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LANL2DZ. Les résultats obtenus pour ce complexe montrent que les valeurs des fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique que le complexe se présente dans un état stationnaire.

**Tableau(12) :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M (Fe).

**Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type  
[MC16H30N2O3Cl] / M= CU , CO, FE**

Liaisons	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration	Intensité
C-N	1158.18 -	Elongation	Moyenne
C=C (aromatique)	1554.31 – 1593.78	Elongation	Moyenne
C=O (amide primaire)	1622.25	Elongation	Forte
Ctet -H	2927.12	Elongation	Forte
Ctri -H	3038.58 – 3048.13	Elongation	Moyenne
Cdi -H	3247.30	Elongation	Forte

**4.3.. Spectre théorique des fréquences de vibration IR :**



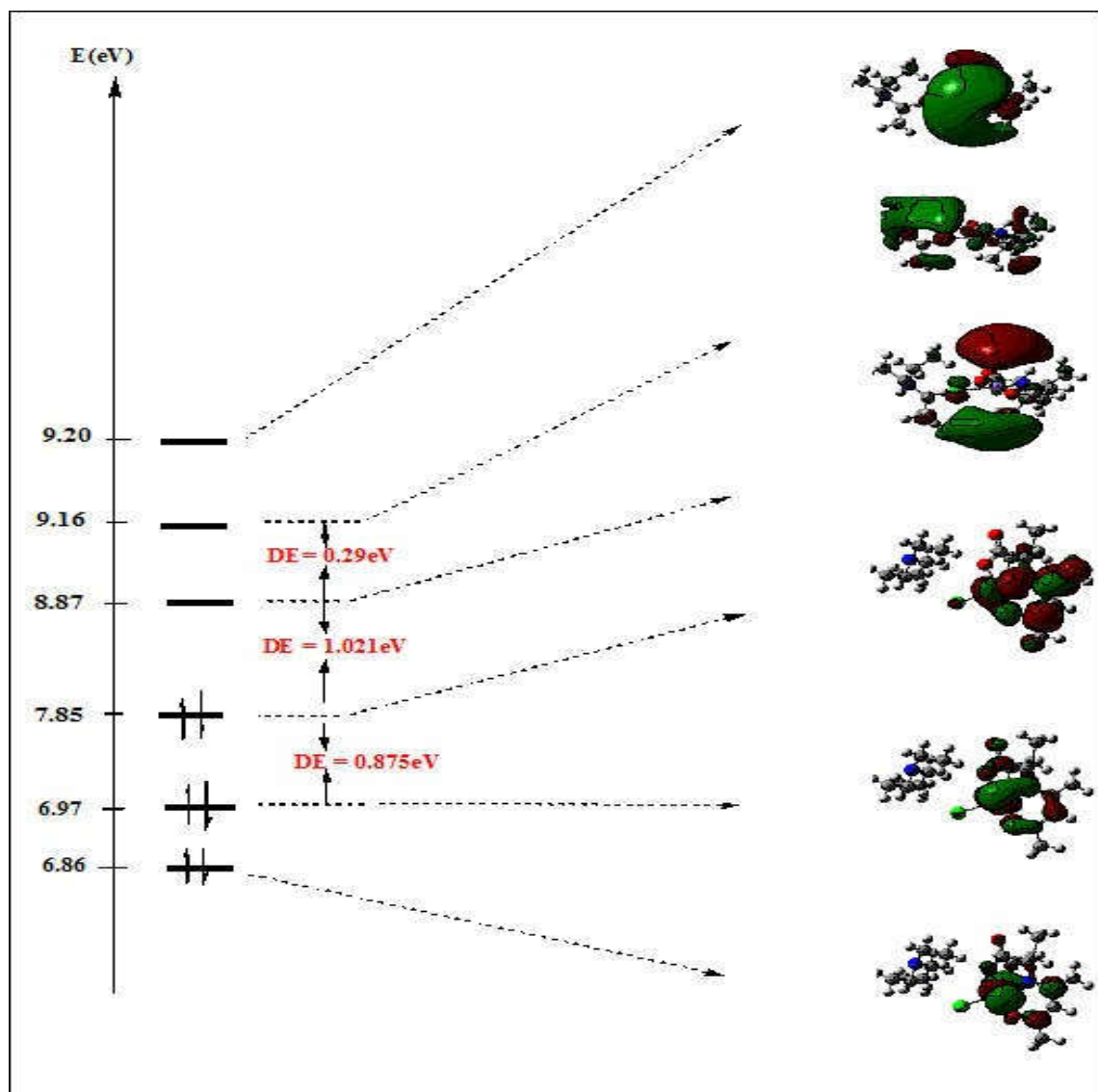
**Fig.(11) : Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe de ligand X(Cl) à base de métal M(Fe) en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).**

**Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires:**

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO<sup>-2</sup> vers la LUMO<sup>+2</sup>), l'écart énergétique HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (III.21) L'analyse de cette dernière montre que le complexe à base du fer de ligand Cl présente une stabilité moins importante cela justifier par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est égal -1.021 eV. Une déstabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire LUMO<sub>+1</sub> ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique (LUMO- LUMO<sub>+1</sub>) qui est de l'ordre de -0.295 eV ceci suggère que le gain de deux électrons par le complexe conduit à une stabilisation meilleure. Par ailleurs la perte de deux

### Chapitre III : étude théorique et comparative des complexes de type [MC<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl] / M= CU , CO, FE

électrons stabilise la structure du complexe Pour la localisation des orbitales moléculaire de la HOMO-2 vers la LUMO+2 de notre complexe sont portés dans la figure (21).



Fig(12) : Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe de ligand X(Cl)  
à base de métal M(Fe).

# *Conclusion Générale*

### Conclusion Générale

Ce travail traite d'une étude de la structure électronique de complexes organométalliques à base de métaux ( $M$ : Cu, Co, Fe) dans un ligand halogéné ( $X$ : Cl). L'étude des différentes propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et LANL2DZ, a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie du complexe ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux.
- Les fréquences de vibrations sont toutes réelles pour le complexe ce qui implique qu'ils présentent un état stationnaire.
- Le diagramme orbitalaire obtenu au moyen de calcul DFT/ B3LYP au niveau 6-31G\* montre que l'écart énergétique HOMO/LUMO est moins important que l'état énergétique HOMO-1/HOMO et LUMO/ LUMO+1 ce qui justifie la bonne réactivité chimique.

# *Bibliographie*

---

### Bibliographie

- [1] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination-2005/6Chapitre.1
- [2] [1] Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination-2005/6Chapitre.1
- [3] [2] Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département deChimie.
- [4] [3] Foresman, J.B. ;Head-Gordon,M. ; Toward a systaematic molecular orbital theory for excited states .J.Phys.chem, 1992,96,135-149.
- [5] [4] C.H. Langford et H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin, Inc. New York,1965.
- [6] [5] Didier Astruc, Chimie Organon métallique,EDPSCIENCES,2000,France.
- [7] [6] Manfred Bochmann,Organométallics 1Complexes withTransition Metal-Carbon-Bonds, OxfordScience Publications, Oxford,1994.
- [8] [7] Manfred Bochmann, Organométallics2 ComplexeswithTransition Metal-Carbon T-Bonds, OxfordScience Publications,Oxford,1994.
- [9] [8] C.H. Langford et H.B. Gray, Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin, Inc. New York,1965.
- [10] [9] F. Basolo et al., Rates and mechanism of Substitution Reactions of Nitrosyltetracarbonylmanganese (0) and trinitrosylcarbonyl-manganese (0) and Nitrosyltricarboyl-cobalt (0), J.Am. Chem. Soc. 1966, 85, 3929 et 1967, 89,4626.
- [11] [10] S. Koamiya, Synthesis Of Organométallic Compounds - John Wiley and Sons., 1997.
- [12] [11] F.A.Cotton, G.Wilkinson, P.L.Gaus, Basic Inorganic Chemistry, Third Edition. John Wiley and Sons.,1995.
- [13] [12] H.Brunner, Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality- From Weak Bosons To The A-Helix, R.Jonosckey (Ed)., 1991,166-179

- [14] [13] R.Short, M.B.Hursthouse, T.G.Pural and J.D.Woollins, *J.Chem. Soc.Chem Commun.*, 407, 1987.
- [15] [14] J.A.S. Howell, P.M. Buckinshow – Ligand Substitution Reactions at Low-Valent Four, Five-, and Six-Coordinate Transition-Metal Complexes, *Chem. Rev.* 1983, 83,557.
- [16] [15] D.J. Darensbourg - Mechanistic Pathway for Ligand Substitution Processes in Metal Carbonyls, *Advan. Organomet. Chem.* 1982,21,113.
- [17] [16] P.Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry.*, 1999,2.
- [18] [17] F. Basolo, *Inorg. Chem. Acta*, 1985, 100, 33.
- [19] [18] Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A.*Self-Consistent Molecular Orbital Methods.*
- [20] XII. Further Extensions of Gaussian – Type Basis. Sets for Use in Molecular Orbital Studies of organic, *Molecules.J.*
- [21] [19] Krishnan, R.; Binkiley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A.*Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave function. J. Chem. Phys.*1980, 72,650-654.
- [22] [20] E. Schrodinger, *Ann. Physik*, 1926, 79(4), 361.U
- [23] [21] M. Born and J. M. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, 84,457.
- [24] [22] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Molecular Electric Potential, 1991,219-271.
- [25] [23] D. David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990,1-43.
- [26] [24] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* 1970, 19,553.
- [27] [25] (a) Slater. J. C. *Phys. Rev.*, 1930, 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33.
- [28] [26] J. Libero, Bartolotti , K. Flurchick, *An Introduction to Density Functional Theory.* 1995, 187-216.

- [29] [27] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Amer. Chem. Sec., 1963, 85,1202
- [30] [28] S.Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, 1994,171-227.
- [31] [29] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree–Fock Methods A Tutorial, 1994,65-169.
- [32] [30] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds Scope and Limitations, 1996, 63-143.
- [33] [31] J. Libero, Bartolotti , K. Flurchick, An Introduction to Density Functional Theory. 1995, 187-216.
- [34] [32] H. Brooks (Academic Press, 1955) pp. 85 –182.
- [35] [33] P. B. Allen and V. Heine, J. Phys. C: Solid State Phys. 9, 2305(1976).
- [36] [34] P. B. Allen and M. Cardona, Phys. Rev. B 23, 1495(1981).
- [37] [35] P. B. Allen and M. Cardona, Phys. Rev. B 27, 4760(1983).
- [38] [36] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Phil. Soc., 1927, 23,452.
- [39] [37] E. Fermi, Z. Phys., 1928, 48, 73.241
- [40] [38] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136, B864.
- [41] [39] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, A1133.
- [42] [40] (a) A. D. Becke, Phys. Rev, 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1998, 108 9624.
- [43] [41] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, 1988, B37, 785.
- [44] [42] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse,2000.
- [45] [43] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève,2003.

[46] [44] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132-182

[47] [45] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136,B864.

[48] [46] J-Louis RTVANIL.Elément de chimie quantique.CNRS/ED/TIONS.chapitre(12). Page (312).

[49] [47] Salih Al-Juaid, Yurii K.Gun'ko, Journal of Organometallic Chemistry 582 1999 143–152

[50]

[51] [48] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193,1952.

[52] [49] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).

[53] [50] Aline Nonat, Christelle Gateau, Pascal H. Fries and Marinella Mazzanti, Chemistry, European Journal, 2006, 12, 7133-7150

[54] [51] Gateau, C; Mazzanti, M; Pécaut, J; Dunand, F A ; Helm, L; Dalton Trans., 2003, 12, 2428-2433.

[55] [52] Burla MC, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Spagna R. J. Appl. Crystallogr. 2005, 38(2), 381–388, doi: 10.1107/S002188980403225X

[56] [53] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Go'ttingen, Germany

[57] [54] Farrugia L J. J. Appl. Crystallogr. 1999, 32(4), 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020

[58] [55] Farrugia L J. J. Appl. Crystallogr. 1997, 30(5), 565, doi: 10.1107/S0021889897003117

[59] [56] Bruno IJ, Cole JC, Edgington PR, Kessler .Macrae CF, McCabe P, Pearson J, Taylor R. Acta.Cryst. 2002, B58(3), 389–397, doi:10.1107/50108768102003324

- [60][57] Spek A L. J. Appl. Crystallogr. 2003, 36(1), 7-13, doi: 10.1107/S0021889802022112.[58]M.J.Frisch,G.W.Trucks,H.B.Schlegel,G.E.Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji M. Caricato, X. Li, H.
- [61][59] R. Dooley, K. Milfeld, C. Guiang, S. Pamidighantam, G. Allen. From Proposal to Production: Lessons Learned Developing the Computational Chemistry Grid Cyberinfrastructure. J. Grid. Comput. 2006, 4(2),195–208.
- [62][60] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView 5.0.8, Gaussian Inc,2008.
- [63][61] K. Sayin, D. Karakaş. Structural, spectral, NLO and MEP analysis of the [MgO<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(OPri)<sub>6</sub>], [MgO<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(OPri)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>] and [MgO<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(OPri)<sub>2</sub>(bzac)<sub>4</sub>] by DFT method. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015, 144, 176–182.
- [64][62] Fábio Balbino Miguel, Juliana Arantes Dantas, Stefany Amorim, Gustavo F.S. Andrade, Luiz Antônio Sodr  Costa, Mara Rubia Costa Couri. Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from chalcones. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016, 152,318–326.

## Resumé

Ce travail présenté dans ce mémoire concerne ,l'étude théorique des complexes organométalliques de formule générale  $[M C_{16}H_{30}N_2O_3Cl]$  a base des métaux / M ( Cu ;Co ;Fe)et de légand halogène X(Cl) , les calculs d'optimisation de la géométrie on été effectuées au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ,l'étude théorique à du programme Gaussain 09 a était faite pour une meilleurs explication et une comparaison .

Nos calculs montré et confirmés l'existence d'un très bon accord entre l'étude expérimentales et l'étude théorique .particulièrement les paramètres géométriques et les diagrammes les orbitales moléculaires montrent la stabilisation de ces complexes. Et concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les complexes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théorique de vibration, qui sont toutes réelles .

**Mots clés :** DFT. Les paramètres géométriques, les diagrammes des orbitales moléculaires, fréquences théoriques de vibration.

## ملخص:

يتناول هذا العمل المقدم في هذه المذكرة الدراسة النظرية لمركبات معدنية عضوية من الصيغة العامة  $[MC_{16}H_{30}N_2O_3X]$  ذو قواعد معدنية  $M/(Cu, Co, Fe)$  والرابطة الهالوجينية،  $X(Cl)$ ، وقد أجريت حسابات تحسين الهندسة عن طريق نظرية الكثافة الوظيفية للـ DFT ، تم إجراء الدراسة النظرية باستخدام برنامج Gaussian 09 من أجل تفسير ومقارنة أفضل.

أظهرت حساباتنا وأكدت وجود اتفاق جيد للغاية بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية. لاسيما المعطيات الهندسية والمخططات المدارية الجزيئية تظهر استقرار هذه المجمعات. وفيما يتعلق بالدراسة الاهتزازية، وجد أن المجمعات المدروسة هي حالات ثابتة وهذا بسبب قيم الترددات النظرية للاهتزاز، وكلها حقيقية.

**الكلمات المفتاحية:** DFT، المعطيات الهندسية، والمخططات المدارية الجزيئية، الترددات النظرية للاهتزاز.

## Abstract

this work presented in this thesis deals with the theoretical study of many organometallic complex of general formula  $[MC_{16}H_{30}N_2O_3Cl]$  type, based on metals M /(Cu;Co;Fe) and halogenated ligand X (Cl). The geometry optimization calculations were carried out by means of the theory of the functional density of DFT, the theoretical study in the Gaussian program 09 was made for a better explanation and a comparison.

Our calculations showed and confirmed the existence of a very good agreement between the experimental study and the theoretical study. Particularly the geometrical parameters and the molecular orbital diagrams show the stabilization of these complexes. And concerning the vibrational study it was found that the studied complexes are stationary states this due to the values of the theoretical frequencies of vibration, which are all real.

**Keywords:** DFT, geometrical parameters, molecular orbital diagrams, theoretical frequencies of vibration.