

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ Ferhat ABBAS - Sétif1**

**FACULTÉ DES SCIENCES**

**THÈSE**

**Présentée au Département de Chimie**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT LMD**

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière: Chimie**

**Option: Chimie des Matériaux**

**Par: KHIREDDINE Ahlem**

**THÈME**

**Étude théorique des propriétés structurales et optiques des  
composés organométalliques**

**Devant le jury :**

<b>HAROUN M. Fahim</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>BOUKELKOUL Mebarek</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>BOUKABCHA Nourdine</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Hassiba BENBOUALI Chlef</b>	<b>Examineur</b>
<b>HELLAL Abdelkader</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. Ferhat ABBAS Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire : 2021/2022**

**Soutenu le 16/06/2022**

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon défunt cher père SADDEK*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère AICHA*

*A qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études : mon bras droit et mon cher frère ADEL*

*A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur : mon cher fils EMIR*

*Avant de décrire le travail de recherche que j'ai effectué dans le Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques en collaboration de Laboratoire de Recherche Physique Moléculaire Théorique à l'université de Sakarya en Turquie et l'Institut des Sciences Analytiques à l'université de Lyon 1 en France, je tiens à exprimer mes remerciements à certain nombre de personnes.*

*Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse monsieur Mebarek BOUKELKOUL, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur Yusuf ATALAY pour m'avoir accueilli au sein de son équipe : Ömer TAMER et Davut AVCI, qu'ils ont réussi à diriger mes travaux avec beaucoup de compétence, et de disponibilité. Leurs constants encouragements ont grandement contribué au bon déroulement de ce travail.*

*Tout particulièrement, j'adresse mes vifs, sincères remerciements et ma profonde reconnaissance au Professeur Henry CHERMETTE de l'ISA de l'université de Lyon 1, de m'avoir accueilli au sein de son service, pour toute son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime en particulier ma profonde gratitude à Madame MAANE Samira, qui n'était pas seulement mon professeur qui m'a enseigné mais elle était aussi ma deuxième mère, ma vraie sœur et mon amie intime, elle était toujours disponible, elle était à l'écoute de mes nombreuses questions et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux.*

*Je tiens aussi à remercier mon professeur HAROUN Mohamed Fahim pour ses conseils, orientations, son aide précieuse, son soutien et sa gentillesse qui m'ont accompagné tout au long de mon cursus.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Madame MERZOUZ Lynda de l'ISA de l'université de Lyon 1 pour son encouragement et son aide.*

*Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance aux membres de jury : Monsieur BOUKABCHA Nourdine de l'université Hassiba Benbouali de Chlef, et Monsieur HELLAL Abdelkader de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*Mes avant derniers remerciements vont à GHERIB Ouassila qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.*

*Enfin, un grand merci à ma famille : mon père que dieu l'accueille dans son vaste paradis, ma mère et mon frère que Dieu les protège, mon mari et mon petit-fils, pour leur soutien, leur compréhension et leur patience durant toutes ces années, sans leur aide ce travail n'aurait pas pu être réalisé.*

*Si les faits ne correspondent pas à  
la théorie, changez les faits.*

*C'est la théorie qui décide de ce  
que nous pouvons observer*

*Albert Einstein*

## **SOMMAIRE**

Introduction générale.....	01
<b>CHAPITRE I : Formalisme théorique</b>	
I.1.Introduction.....	06
I-2. Approximations fondamentales.....	07
I.2.1 L'expression de l'hamiltonien.....	07
I.2.2 Approximation de Born Oppenheimer.....	08
I.2.3 Approximation de Hartree.....	09
I.2.4 Approximation de Hartree-Fock.....	11
I -3 Les modèles Hartree-Fock restreint et non-restreint.....	12
I -4 Le principe variationnel.....	13
I -5 Corrélation d'électrons.....	16
I -6Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	19
I.6.1 Capacités de DFT.....	20
I.6.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	20
1.6.2.A Le premier théorème.....	20
1.6.2.A Le deuxième théorème.....	21
I.6.3 Les équations de Kohn-Sham.....	22
I.6.4 Approximation de la densité locale.....	24
I.6.5 Approximation de la densité locale des spins (LSDA).....	25
I.6.6 Fonctionnelles GGA : Approximation du Gradient Généralisé.....	25
I.6.7 Effets relativistes sur les propriétés moléculaires.....	26
I -7 Conclusion.....	28
I -8 Bibliographie.....	29

## CHAPITRE II : L'état de l'art

II-1. Introduction .....	31
II-2 L'optique non linéaire NLO.....	33
II-3 Origines et théorie .....	34
II-4 Interaction atome-lumière... ..	35
II-5 NLO et ses applications.....	36
II-6 Les composés organométalliques .....	37
II-7 Classification des composés organométalliques.....	38
II-7.1 Composés organométalliques à liaison ionique.....	38
II-7.2 Composés organométalliques à liaison covalente.....	38
II.7.2. A. Composés organométalliques à liaison $\sigma$ .....	38
II-7.2. B. Composés organométalliques à liaison $\pi$ .....	38
II-7.2. C. Composés organométalliques multicentriques liés .....	39
II-8 Composés de coordination et ions complexes .....	39
II-9 La curcumine .....	39
II-9.1 Propriétés physico-chimiques de la curcumine .....	40
II-9.2 Utilisations fonctionnelles .....	43
II-9.2. A. Fonction technologique .....	43
II-9.2. B. Catégories d'aliments et niveaux d'utilisation.....	43
II-9.2. C. Réactions et devenir dans les aliments .....	44
II-9.3 Promotion de la santé et applications thérapeutiques .....	45
II-10 Les métaux de transition.....	47
II. 10.1. Propriétés communes aux éléments de transition.....	47
II. 10.2. Les tendances de l'état d'oxydation et leurs causes .....	47
II. 10.3. Composés de coordination et ions complexes.....	48
II-11 La chimie organométallique .....	49

II-12 La règle des 18 électrons.....	49
II-13 Conclusion .....	51
II-14 Bibliographie.....	52

### **CHAPITRE III : Méthodes de calculs**

III-1 Introduction.....	57
III-2 Présentation générale dans le programme Gaussian.....	58
III-2.1 Définition .....	58
III-2.2 Calculs avancés en utilisant Gaussian09.....	58
III-2.3 GaussView 05 .....	59
III-3 Méthode computationnelle.....	59
III-3.1 LANLD2Z.....	59
III-3.2 B3LYP .....	60
III-4 Types de calculs .....	60
III-4.1 Le moment dipolaire.....	61
III-4.2 Indices de réactivité .....	61
III-4.3 Paramètres thermodynamiques .....	62
III-4.4 Paramètres optiques non linéaires.....	62
III-5 Conclusion .....	64
III-6 Bibliographie.....	65

### **CHAPITRE IV : Résultats et discussion**

IV-1 Introduction .....	67
IV-2 Propriétés structurales .....	68
IV.2.1. Effet de solvant .....	76
IV.2.2. Indices de réactivité.....	77
IV.2.3. Fréquences des vibrations .....	81

IV-3. Propriétés spectroscopiques .....	85
IV-3.1 Spectres d'absorption et d'émission électroniques.....	85
IV-3.2 L'influence de la nature du métal central et du solvant sur les spectres électroniques.....	86
IV-4 Paramètres thermodynamiques .....	95
IV-5 Paramètres optiques non linéaires .....	98
IV.6 Propriétés magnétiques .....	102
IV.7 Surface de potentiel électrostatique moléculaire.....	104
IV.8 Domaines d'applications.....	105
IV.9 Conclusion .....	106
IV.10 Bibliographie.....	107
Conclusion générale .....	108

## Liste des abréviations

<b>B3LYP</b>	Becke 3 Lee-Yang-Parr
<b>CPCM</b>	Le modèle de continuum polarisable de type conducteur
<b>DFT</b>	La théorie de la fonctionnelle de densité
<b>DKH</b>	Douglas – Kroll – Hess
<b>DZ</b>	Double zêta
<b>ECD</b>	Dichroïsme circulaire électronique
<b>ECP</b>	Potentiels de base efficaces
<b>GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé
<b>HF</b>	L'approximation de Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	La plus haute orbite moléculaire occupée
<b>HP</b>	Produit de Hartree
<b>IE</b>	Energie d'ionisation
<b>IRC</b>	Coordonnée de réaction intrinsèque
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LANL2DZ</b>	Los Alamos National Laboratory 2 double $\zeta$

<b>LDA</b>	L'approximation de la densité local
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité locale des spins
<b>LUMO</b>	La plus basse orbite moléculaire non occupée
<b>NLO</b>	Optique non linéaire
<b>OC</b>	Chimie Organométallique
<b>ORD</b>	Dichroïsme rotative optique
<b>ROA</b>	Activité optique Raman
<b>ROHF</b>	L'approximation restreinte de Hartree-Fock à couche ouverte
<b>SBS</b>	Diffusion Brillouin stimulée
<b>SRS</b>	Diffusion Raman stimulée
<b>TM</b>	Métaux de transition
<b>VCD</b>	Dichroïsme circulaire vibrationnel
<b>ZORA</b>	A Ordre Régulier Zéro

## TABLE DES MATIERES

<b>Figure I.1.</b> Courbes de potentiel pour H2.	17
<b>Schéma</b> d'organisation des applications optiques non linéaires	36
<b>Schéma IV.1.</b> Géométrie et structure avec numérotation atomique du complexe [(bpyR)Zn(curc)]Cl	68
<b>Fig. IV.1.</b> La corrélation entre la charge de Mulliken et l'électronégativité du métal central des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl, avec une marge d'erreur $\pm 0,1$ sur l'électronégativité	71
<b>Fig. IV.2.</b> La corrélation entre la charge de Mulliken et le numéro atomique du métal central des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl.	72
<b>Fig. IV.3.</b> La corrélation entre le moment dipolaire et le numéro atomique du métal central des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl pour les éléments des première, deuxième et troisième rangées des TM dans le tableau périodique. (La corrélation pour la 3ème rangée est faite en excluant Au).	73
<b>Fig. IV.4.</b> Tracé de la charge de Mulliken des métaux des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl en fonction de leur position dans le tableau périodique.	74
<b>Fig. IV.5.</b> Géométries calculées des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg.	74
<b>Fig. IV.6.</b> Tracé du moment dipolaire (Debye) des métaux des complexes [(bpyCH3)M(curc)]Cl en fonction de leur position dans le tableau périodique	76
<b>Fig. IV.7.</b> Tracé du potentiel chimique (eV) des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.	79
<b>Fig. IV.8.</b> Tracé de la mollesse (eV) des complexes [(bpy-CH3)Mcurc)]Cl en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.	79
<b>Fig. IV.9.</b> Tracé de la dureté des complexes [(bpy-CH3)Mcurc)]Cl en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.	80

<b>Fig. IV.10.</b> Spectres IR calculés des complexes [(bpy-CH <sub>3</sub> )M(curc)]Cl.	81-82
<b>Fig. IV.11.</b> Spectres IR calculés pour le complexe de Zn dans les phases gazeuses et différentes solutions.	84
<b>Fig. IV.12</b> Spectres d'absorption et d'émission du complexe [(bpy-CH <sub>3</sub> )Zn(curc)]Cl à température ambiante (Bleu : spectres d'absorption calculés en phase gazeuse, Noir : spectres d'émission calculés dans le DMSO, Rouge : spectre d'émission expérimental dans le DMSO)	85
<b>Fig. IV.13.</b> Diagramme des orbitales moléculaires des complexes [(bpy-CH <sub>3</sub> )M(curc)]Cl où M=Fe, Ni, Cu et Zn.	91
<b>Fig. IV.14.</b> Spectres d'absorption du composé [(bpy-CH <sub>3</sub> )Zn(curc)]Cl dans le gaz et différentes phases de solvant.	92
<b>Fig. IV.15.</b> Diagrammes de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour le complexe dans des phases gazeuse et liquides.	93
<b>Fig. IV.16.</b> Tracé de la somme des énergies électroniques et thermiques libres (Hartree/particule) des complexes [(bpy-CH <sub>3</sub> )M(curc)]Cl en fonction du rayon covalent (Å) des métaux de transition.	97
<b>Fig. IV.17.</b> La corrélation entre la polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ) et le nombre atomique des éléments par rangées dans le tableau périodique.	98
<b>Fig. IV.18</b> Tracé de la somme des énergies libres électroniques et thermiques (Hartree/particule) en fonction du moment magnétique par atome des complexes [(bpy-CH <sub>3</sub> )M(curc)]Cl en phase gazeuse.	103
<b>Fig. IV.19</b> La surface de l'énergie potentielle électrostatique moléculaire (MEP) pour le complexe [(bpy-CH <sub>3</sub> )Zn(curc)]Cl.	105

<b>Tableau IV.1.</b> Distances interatomiques(Å) et angles (o) de [(bpy-CH3)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag,Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au and Hg. (Cnt=centroid)	69
<b>Tableau IV.2.</b> Distances interatomiques moyennes (Å) entre les atomes M, Cl, N et O, distance (Å) entre Zn et le centre de gravité entre les atomes d'oxygène et d'azote, moyenne des angles (°), angles de torsion N□-N□-O□-O□ (°), gap énergétique (eV) et moment dipolaire (Debye) du complexe [(bpy-CH3)Zn(curc)]Cl dans le gaz et différentes solutions.	77
<b>Tableau IV.3.</b> Descripteurs de réactivité globale : potentiel chimique (μ, eV), dureté chimique (η, eV) et indice d'électrophilicité (ω, eV) des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl.	78
<b>Tableau IV-4.</b> Fréquences calculées (cm <sup>-1</sup> ) de C=O, M-Cl, M-O1, M-O2, M-N1 et M-N2 des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl.	83-84
<b>Tableau IV.5.</b> Calcul des orbitales frontières des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl.	86-89
<b>Tableau IV.6.</b> Longueur d'onde d'absorption (nm), forces d'oscillateur (f), transitions électroniques, pourcentage de contribution (%), type de transition, écart énergétique (eV) des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag,Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg calculés à B3LYP/LANL2DZ en phase gazeuse.	90
<b>Tableau IV.7.</b> Paramètres thermodynamiques des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl.	95-96
<b>Tableau IV.8.</b> Anisotropie de polarisabilité (Δα)(esu), polarisabilité (α)(esu) et leurs composants des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl, calculés en phase gazeuse	99-100
<b>Tableau IV.9.</b> Première hyperpolarisabilité (β) et ses composants (esu) des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl calculés en phase gazeuse.	100-101
<b>Table IV.10.</b> Moment magnétique par atome et configurations électroniques des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl calculés à B3LYP/LANL2DZ en phase gazeuse.	103

---

# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

---

### Introduction générale

Au cours des dernières décennies, un grand nombre d'études ont été réalisées et publiés sur des matériaux aux propriétés optiques non linéaires (NLO) remarquables<sup>[1-4]</sup>. Cet intérêt s'explique par leurs potentiels technologiques ainsi qu'à leurs vastes applications dans divers domaines tels que les commutateurs et modulateurs électro-optiques (EO)<sup>[5,6]</sup>, la génération d'impulsions laser ultracourtes, les télécommunications et le traitement du signal<sup>[7,8]</sup>, les dispositifs optiques<sup>[9-11]</sup> et d'autres applications potentielles<sup>[12-17]</sup>. De nombreux matériaux NLO organiques sont d'excellents candidats à l'étude, d'où leur attrait accru et l'attention particulière portée par les chercheurs suite à leurs avantages exceptionnels par rapport aux matériaux inorganiques classiques. Ces avantages sont, par exemple, un faible coût de production, une faible perte d'absorption, une facilité de réglage et de manipulation, des constantes diélectriques réduites et des coefficients photoélectriques accrus<sup>[18-22]</sup>.

La curcumine, dérivée du rhizome séché du curcuma longa L est célèbre pour ses diverses applications en cosmétique et pharmaceutique, et son pigment jaune orangé est bien connu. D'autre part, le curcuma (*Curcuma Longa*) est une épice indienne présente dans l'Ayurveda, une médecine inflammatoire connue sous différents noms dans plusieurs cultures. Le principe actif est surnommé curcumine ou diferuloylméthane<sup>[23]</sup>. La curcumine[1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxy phényl)-1,6-hepta-diène-3,5-dione] a attiré beaucoup d'attention récemment, probablement en raison de ses larges utilisations en produits biologiques, pharmaceutiques et cosmétiques qui comprennent des activités antivirales, antibactériennes, anticoagulantes, antifongiques<sup>[24]</sup>, antioxydantes<sup>[25]</sup>, anti-inflammatoires<sup>[26]</sup> et antitumorales<sup>[23]</sup>.

De plus, les molécules de curcumine ont d'importantes applications photoniques<sup>[27,28]</sup>. Elles sont très intéressantes dans l'étude des propriétés optiques non linéaires (NLO) surtout qu'elles se trouvent facilement dans la nature. Les matériaux organiques ont récemment accentué leur importance dans le domaine de stockage de données optiques, du traitement du signal optique<sup>[29]</sup>, car ils possèdent une origine de polarisabilité purement électrique, couplée à une première hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) très élevée. Au cours du développement de matériaux NLO organiques de second ordre, les molécules D- $\pi$ -A, qui sont des systèmes  $\pi$ -conjugués attachés par un groupe donneur (D) et accepteur (A), sont le premier choix<sup>[30-32]</sup>. Les excellentes caractéristiques optiques linéaires et non linéaires de ces chromophores et l'orientation relative des noyaux donneurs et accepteurs améliorent leurs premières valeurs d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ )<sup>[33,34]</sup>. Expérimentalement, les propriétés NLO sont souvent mesurées par diffusion hyper-Rayleigh

(HRS) dans le proche infrarouge, par génération de deuxième harmonique induite par champ électrique (EFISHG), et avec des impulsions laser femtosecondes<sup>[35,36]</sup>.

Les études théoriques sur les composés organométalliques sont cruciales pour comprendre la structure et la dynamique des états électroniques excités en photochimie, photophysique et spectroscopie<sup>[37,38]</sup>. En raison de leur riche comportement à l'état excité et de leur importance de l'état fondamentale, ces recherches sont de plus en plus poussées par les applications des complexes de métaux de transition (TM) en tant que : capteurs basés sur la luminescence, matériaux optiques non linéaires, diodes électroluminescentes organiques (OLED), photoinitiateurs, dispositifs moléculaires, les photocatalyseurs, les conversions d'énergie solaire ou les déclencheurs de transfert d'électrons dans les biomolécules.

Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT) deviennent les outils les plus avancés pour la compréhension des propriétés photophysiques des molécules organiques.

Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des complexes organométalliques de la curcumine.

Cette thèse est donc organisée de la manière suivante, le premier chapitre est dédié au concept fondamental de la chimie théorique, une explication sur les méthodes de la chimie quantique est donnée. Le second chapitre présente l'état de l'art, une étude bibliographique sur l'optique non linéaire et ses applications, les composés organométalliques, la curcumine et ses utilisations et les métaux de transition et leurs propriétés sont bien présentés. Le chapitre suivant est consacré sur tous les méthodes et modèles quantiques qui ont été utilisés dans ce travail. Le dernier chapitre présente les résultats de calculs obtenus. Finalement, une conclusion et des perspectives sont proposés.

### Références :

- [1] D. F. EATON, *Science* (80-. ). **1991**, 253, 281–287.
- [2] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski, *Non-Linear Optical Properties of Matter*, **2006**.
- [3] N. Günay, Tamer, D. Kuzaliç, D. Avcı, Y. Atalay, *Optik (Stuttg)*. **2016**, 127, 8782–8794.
- [4] A. B. and Y. A. D. Avcı, *Struct. Chem.* **2010**, 21, 213–219.
- [5] Z. Z. and L. Q. G. Deng, H. Huang, C. Peng, A. Zhang, M. Zhang, S. Bo, X. Liu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 4395–4402.
- [6] A. B. Tathe, N. Sekar, *Opt. Mater. (Amst)*. **2016**, 51, 121–127.
- [7] D.S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, New York, **1987**.
- [8] C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials, Advances in Nonlinear Optics Series, Vol. 1*, Basel, **1995**.
- [9] K. G. Thorat, N. Sekar, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, 333, 1–17.
- [10] A. J. Garza, O. I. Osman, N. A. Wazzan, S. B. Khan, A. M. Asiri, G. E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.* **2014**, 133, 1–8.
- [11] M. Nakano, H. Fujita, M. Takahata, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9648–9655.
- [12] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195–242.
- [13] S. R. M. J.M.Hales, J. Matichak, S.Barlow, S. Ohira, K. Yesudas, J-L. Bre'das, J. W. Perry and, *Science* (80-. ). **2010**, 327, 1485–1488.
- [14] J. R. R. N. B. Teran, G. S. He, A. Baev, Y. Shi, M. T. Swihart, P. N. Prasad, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6975.
- [15] J. L. S. Zhao, L. Kang, Y. Shen, X. Wang, M. A. Asghar, Z. Lin, Y. Xu, S. Zeng, M.

- Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2961.
- [16] G. Maroulis, T. Bancewicz, B. Champagne, *Atomic and Molecular Nonlinear Optics: Theory, Experiment and Computation*, Amsterdam, **2011**.
- [17] E. Ishow, C. Bellaïche, L. Bouteiller, K. Nakatani, J. A. Delaire, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15744–15745.
- [18] D. J. W. P. N. Prasad, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Vol 1*, New York, **1991**.
- [19] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Elsevier, **1994**.
- [20] R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4451–4465.
- [21] W. H. S. Y. Q. hi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, B. H. Robinson, *Science (80-. )*. **2000**, *288*, 119–122.
- [22] M. Lee, H. E. Katz, C. Erben, D. M. Gill, P. Gopalan, J. D. Heber, D. J. McGee, *Science (80-. )*. **2002**, *298*, 1401–1403.
- [23] A. Goel, A. B. Kunnumakkara, B. B. Aggarwal, *Biochem. Pharmacol.* **2008**, *75*, 787–809.
- [24] S. Zorofchian Moghadamtousi, H. Abdul Kadir, P. Hassandarvish, H. Tajik, S. Abubakar, K. Zandi, *Biomed Res. Int.* **2014**, *2014*, 1–12.
- [25] Sreejayan, M. N. A. Rao, *J. Pharm. Pharmacol.* **1997**, *49*, 105–107.
- [26] D. Vitali, P. Bagri, J. M. Wessels, M. Arora, R. Ganugula, A. Parikh, T. Mandur, A. Felker, S. Garg, M. N. V. R. Kumar, C. Kaushic, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 337.
- [27] Ameenah Gurib-Fakim, *Novel Plant Bioresources: Applications in Food, Medicine and Cosmetics*, Chichester, **2014**.
- [28] R. R. Mallah, D. R. Mohbiya, M. C. Sreenath, S. Chitrambalam, I. H. Joe, N. Sekar, *Opt. Mater.* **2018**, *84*, 786–794.
- [29] D.S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and*

*Crystals*, New York, **1987**.

- [30] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446–457.
- [31] L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K. Y. Jen, K. J. Shea, *J. Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1060.
- [32] M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, L. R. Dalton, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1013–1058.
- [33] B. Kulyk, S. Taboukhat, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, M. Karpierz, B. Sahraoui, *Dye. Pigment.* **2017**, *137*, 507–511.
- [34] D. J. Williams, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1984**, *23*, 690–703.
- [35] C. R. Moylan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513–13516.
- [36] B. J. Coe, G. Chadwick, S. Houbrechts, A. Persoons, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans* **1997**, *0*, 1705.
- [37] A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 933–977.
- [38] A. Vlček, S. Záliš, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 258–287.

*Chapitre I*

---

***CONCEPT FONDAMENTALE  
DE LA CHIMIE THÉORIQUE***

---

## I.1. Introduction

La mécanique quantique fournit le cadre idéal de l'étude des propriétés physico-chimiques d'un système complexe, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. Une description complète d'un système quantique à  $N$  électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante :  $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

Cette équation ne possède de solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, pour résoudre cette équation, il faut avoir recours à des approximations. Dans la suite du chapitre nous nous essayons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La DFT est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électroniques du solide. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un important nombre d'électrons.<sup>1</sup>

Ce premier chapitre a pour objectif de fixer le cadre théorique dans lequel va se dérouler ce travail. Dans une première partie, des rappels généraux sur la théorie quantique et l'équation de Schrödinger seront effectués. Dans la seconde partie de ce chapitre, le principe de fonctionnement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) sera décrit.

## I-2. Approximations fondamentales

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent la structure électronique du système étudié à «  $N$  électrons » et «  $M$  noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps.

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$H$  : L'opérateur hamiltonien,  $\psi$  : La fonction d'onde du système,  $E$  : Son énergie (valeur propre).

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles. De ce fait plusieurs approximations ont été développés<sup>2</sup>. Nous détaillons certaines d'entre elles au cours des paragraphes suivants, en particulier celles que nous avons employées, issues de la DFT.

### I.2.1. Expression de l'hamiltonien

D'une manière générale, on cherche à décrire un système quantique formé de  $N_n$  noyaux (situés en  $R$ , de charge  $Z$  et de masse  $M$ ), et de  $N_e$  électrons (situés en  $r$ ) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (\text{I.2})$$

Où la fonction d'onde  $\psi(R, r)$  est associée au niveau d'énergie  $E$ ,  $H$  est l'opérateur hamiltonien du système  $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$ , sa forme est :

$$H = T + V \quad (\text{I.3})$$

Avec  $T$  et  $V$  sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. Plus précisément, si le système est composé de «  $N$  électrons » et «  $M$  noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion où attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I.4})$$

Où  $T_e$  et  $T_n$  représentent respectivement les opérateurs des énergies cinétiques des électrons et des noyaux.

$V_{ee}, V_{en}$  et  $V_{nn}$  les opérateurs des énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement.

La première approximation consiste à limiter les interactions entre particules au terme le plus important que constitue l'interaction coulombienne. L'hamiltonien du système s'écrit alors<sup>3</sup>:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{j,k} \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_j|} + \sum_{k < j} \frac{Z_k Z_j e^2}{|R_k - R_j|} \quad (\text{I.5})$$

Où les indices  $i, j, k, j$  se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux.  $Z$  représente la charge nucléaire.

### I.2.2. Approximation de Born Oppenheimer

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ( $m_e/m_p = 1/1836$ ), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut donc faire l'hypothèse que les électrons répondent indépendamment au mouvement des noyaux. C'est l'approximation adiabatique, dite de Born Oppenheimer<sup>4</sup>.

Cette approximation consiste à découpler le problème aux valeurs propres de l'équation (I.2) en deux problèmes aux valeurs propres distincts : celui des électrons et celui des noyaux. Les états propres du cristal sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produits d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire.

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (\text{I.6})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes  $R$  des noyaux. Ainsi, l'équation (I.2) se ramène au système d'équations suivant :

$$(T_e + V_{ee} + V_{en}) \psi_e(R, r) = E_e \psi_e(R, r) \quad (\text{I.7})$$

$$(T_n + V_{nn} + E_e(R)) \psi_n(R) = E \psi_n(R) \quad (\text{I.8})$$

Où  $E_e(R)$  est l'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle pour les noyaux dans l'équation (I.8). Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps, mais le problème électronique demeure impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette difficulté, de plus amples développements sont requis : la théorie de Hartree-Fock (HF) et la DFT.

### I.2.3. Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement que pour un seul électron. Douglas Hartree (1927)<sup>5</sup> proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'électrons. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si l'on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (\text{I.9})$$

Où  $h$  est l'hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre cet hamiltonien est constituée d'un produit d'orbitales mono-électroniques. Elle est appelée produit de Hartree<sup>6</sup> (Hartree Product (HP)) :

$$\psi(R, r) = \prod_{i=1}^N \phi_i(R, r) \quad (\text{I.10})$$

$\phi_i(R, r)$  Vérifie l'équation :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff} \right) \phi_i(R, r) = E_i \phi_i(R, r) \quad (\text{I.11})$$

L'expression de  $V_{eff}$  (potentiel de Hartree) est donnée en utilisant la méthode des variations.

$$\langle H_e \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.12})$$

On a :

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I-13})$$

Posons :  $V_i^N = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{ze^2}{|r_i - R_k|}$  : Potentiel d'interaction de l'électron  $i$  avec les noyaux.

Compte tenu des considérations suivantes :

- $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$  et  $\sum_i V_i^N$  agissent sur  $|\phi_i\rangle$  et  $\langle\phi_i|$
- $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  agit sur  $|\phi_i \phi_j\rangle$  et  $\langle\phi_i \phi_j|$

On obtient :

$$\langle\Psi|H_e|\Psi\rangle = \sum_i \langle\phi_i| \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle\phi_j| \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) |\phi_j\rangle \right] |\phi_i\rangle \quad (\text{I-14})$$

Donc l'énergie d'un électron  $i$  est donnée par :

$$E_i = \langle\phi_i| \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle\phi_j| \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) |\phi_j\rangle \right] |\phi_i\rangle \quad (\text{I-15})$$

D'où

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle\phi_j| \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) |\phi_j\rangle \right] |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle \quad (\text{I-16})$$

Le potentiel de Hartree est donné par l'expression :

$$V_{eff} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_k \frac{ze^2}{|R_k - r_i|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle\phi_j| \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) |\phi_j\rangle \right] \quad (\text{I-17})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et les états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique<sup>7</sup>. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons<sup>8</sup>. L'approximation de « Hartree- Fock »<sup>9</sup> prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

#### I.2.4. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit.

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree (I.10) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  par un déterminant de Slater.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-18})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation de la fonction d'onde.

Le calcul de l'énergie dans le cadre de la nouvelle expression de la fonction d'onde conduit à :

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{ze^2}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.19})$$

On pose :

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{Interaction entre deux électrons.}$$

En tenant compte des permutations suivantes :

$\{\phi_i(r_i), \phi_j(r_j)\}$  et  $\{\phi_i(r_j), \phi_j(r_i)\}$  dans l'expression de  $|\Psi\rangle$  et  $\langle\Psi|$ , on aura :

$$\langle\Psi|H_e|\Psi\rangle = \sum_i \left[ \langle\phi_i| \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \right) |\phi_i\rangle - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \langle\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)|V_{ij}|\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)\rangle \right] \quad (\text{I.20})$$

Pour l'électron  $i$  on peut écrire :

$$E_i = \langle H_e^i \rangle = \left\langle \phi_i \left| \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V_i^N + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_j(r_j)|V_{ij}|\phi_j(r_j)\rangle \right) \right| \phi_i \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)|V_{ij}|\phi_i(r_j)\phi_j(r_i)\rangle \quad (\text{I-21})$$

On voit donc que l'hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\phi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

### I.3. Les modèles Hartree-Fock : restreint et non-restreint

Souvent, nous avons affaire à la situation particulière mais courante que le système a un nombre pair d'électrons qui sont tous appariés pour donner un singulet global et dans ce cas les systèmes sont dits à enveloppe fermée. La grande majorité de tous les composés « normaux », tels que l'eau, le méthane ou la plupart des autres espèces de l'état fondamental en chimie organique ou inorganique, appartiennent à cette classe. Dans ce cas, la solution de Hartree-Fock est généralement caractérisée par des orbitales spatiales doublement occupées, i.e. deux orbitales de spin  $\chi_p$  et  $\chi_q$  partageant respectivement la même orbite spatiale  $\phi_p$  connectée à une fonction de spin  $\alpha$  et  $\beta$  et ont la même énergie orbitale. Si nous imposons cette double occupation dès le départ, nous arrivons à l'approximation restreinte de Hartree-Fock, RHF.

Les situations où l'image RHF est inadéquate sont fournies par tout système contenant un nombre impair d'électrons (le radical méthyle ou même l'atome d'hydrogène avec son seul électron tombe dans cette catégorie) ou par des systèmes avec un nombre pair d'électrons, mais

où pas tous ces électrons occupent par paire une orbite spatiale i.e. les situations à couche ouverte, telles que les états fondamentaux triplets du méthylène.

Il existe deux possibilités pour traiter ces espèces dans l'approximation de Hartree-Fock. Restons aussi près que possible de l'image RHF et occupons doublement toutes les orbitales spatiales, la seule exception étant celle des orbitales occupées individuellement d'une manière explicite, soit nous abandonnons complètement la notion d'orbitales spatiales doublement occupées et permettons à chaque orbite de spin d'avoir sa propre partie spatiale. Le premier est le schéma HF à couche ouverte restreinte (ROHF) tandis que le second est la variante Hartree-Fock sans restriction beaucoup plus populaire (UHF). En UHF, les orbitales  $\alpha$  et  $\beta$  ne partagent pas le même potentiel effectif mais connaissent des potentiels différents,  $V_{HF}^{\alpha}$  et  $V_{HF}^{\beta}$ . En conséquence, les orbitales  $\alpha$  et  $\beta$  diffèrent dans leurs caractéristiques spatiales et ont des énergies orbitales différentes.

Le schéma UHF fournit des équations beaucoup plus simples que leurs homologues ROHF. En particulier, la fonction d'onde ROHF n'est généralement pas composée d'un seul déterminant Slater, mais correspond à une combinaison linéaire limitée de quelques déterminants où les coefficients de dilatation sont déterminés par la symétrie de l'état. D'autre part, dans le schéma UHF, nous avons toujours affaire à des fonctions d'onde à déterminant unique. Cependant, le principal inconvénient de la technique UHF est que, contrairement à la fonction d'onde vraie et aussi à la fonction d'onde ROHF, un déterminant de Slater UHF n'est plus une fonction propre de l'opérateur de spin total  $\hat{S}^2$ .

#### I.4. Le principe variationnel

Ce que nous devons faire pour résoudre l'équation de Schrödinger pour une molécule arbitraire est d'abord de configurer l'opérateur hamiltonien spécifique du système cible. À cette fin, nous devons connaître les parties de l'hamiltonien  $\hat{H}$  qui sont spécifiques au système en question. L'inspection de l'équation (I.7) révèle que la seule information qui dépend de la molécule réelle est le nombre d'électrons dans le système,  $N$ , et le potentiel externe  $V_{ext}$ . Ce dernier est dans notre cas est complètement déterminé par les positions et les charges de tous les noyaux de la molécule. Toutes les parties restantes, telles que les opérateurs représentant l'énergie cinétique ou la répulsion électron-électron, sont indépendantes de la molécule particulière que nous examinons. Dans la deuxième étape, nous devons trouver les fonctions propres  $\Psi_i$  et les valeurs propres correspondantes  $E_i$  de  $\hat{H}$ . Une fois les  $\Psi_i$  déterminés, toutes

les propriétés d'intérêt peuvent être obtenues en appliquant les opérateurs appropriés à la fonction d'onde. Malheureusement, ce programme simple et inoffensif n'a pratiquement aucune pertinence pratique, car à part quelques exceptions triviales, aucune stratégie pour résoudre l'équation de Schrödinger exactement pour les systèmes atomiques et moléculaires n'est connue.

Néanmoins, la situation n'est pas totalement désespérée. Il existe une recette pour approcher systématiquement la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_0$ , i.e., l'état qui fournit l'énergie la plus basse  $E_0$ . C'est le principe variationnel, qui tient une place très importante dans toutes les applications de chimie quantique. Nous rappelons la mécanique quantique standard que la valeur attendue d'une observable particulière représentée par l'opérateur approprié  $\hat{O}$  en utilisant n'importe quelle fonction d'onde, éventuellement complexe,  $\Psi_{trial}$  qui est normalisée à travers la relation donnée par :

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{trial}^* \hat{O} \Psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \equiv \langle \Psi_{trial} | \hat{O} | \Psi_{trial} \rangle \quad (\text{I.22})$$

Où nous introduisons la notation de parenthèse très pratique pour les intégrales utilisée pour la première fois par Dirac, 1958, et souvent utilisée en chimie quantique. L'étoile dans  $\Psi_{trial}^*$  indique le conjugué complexe de  $\Psi_{trial}$ . Le principe variationnel stipule maintenant que l'énergie calculée via l'équation (I.22) comme la valeur attendue de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  à partir de tout essai deviné sera une limite supérieure à l'énergie réelle de l'état fondamental, c'est-à-dire :

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.23})$$

Où l'égalité est vraie si et seulement si  $\Psi_{trial}$  est identique à  $\Psi_0$ .

Dans les équations (I.22) et (I.23) nous rencontrons pour la première fois le concept mathématique principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une règle telle que celle donnée par (I.22) ou (I.23), qui attribue un numéro, e. g.,  $E_{trial}$ , à une fonction, e.g.,  $\Psi_{trial}$ , est appelé une fonctionnelle. Cela doit être mis en contraste avec le concept beaucoup plus familier d'une fonction, qui est le mappage d'un nombre sur un autre nombre. Formulé différemment, nous pouvons dire qu'une fonctionnelle est une fonction dont l'argument est lui-même une fonction. Pour distinguer une fonctionnelle d'une fonction par écrit, on utilise généralement des crochets pour l'argument. Par conséquent,  $f(x)$  est une fonction de la variable  $x$  tandis que

$F[f]$  est une fonctionnelle de la fonction  $f$ . Rappelons qu'une fonction a besoin d'un nombre en entrée et délivre également un nombre ( $x \xrightarrow{f(x)} y = f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y$ )

Les valeurs de prévision telles que  $\langle \hat{O} \rangle$  dans l'équation (I.22) sont évidemment fonctionnelles, car la valeur de  $\langle \hat{O} \rangle$  dépend de la fonction  $\Psi_{\text{trial}}$  insérée.

Pour en revenir au principe variationnel, la stratégie pour trouver l'énergie de l'état fondamental est que la fonction d'onde devrait être claire : nous devons minimiser la fonctionnelle  $E[\Psi]$  en recherchant toutes les fonctions d'onde de N-électrons acceptables. Acceptable signifie dans ce contexte que les fonctions d'essai doivent remplir certaines conditions qui garantissent que ces fonctions ont un sens physique. Par exemple, pour être éligible en tant que fonction d'onde,  $\Psi$  doit être continue partout et être quadratique intégrable. Si ces conditions ne sont pas remplies, la normalisation de  $\Psi$  serait impossible. La fonction  $\Psi_0$  qui donne l'énergie la plus faible  $E_0$  sera la véritable énergie d'état fondamental. Cette recette peut être exprimée de manière compacte comme

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow \Psi_0} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow \Psi_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{I.24})$$

Bien qu'une telle recherche sur toutes les fonctions éligibles ne soit évidemment pas possible, nous pouvons également appliquer le principe variationnel à des sous-ensembles de toutes les fonctions possibles. On choisit généralement ces sous-ensembles de telle sorte que la minimisation dans l'équation (I.24) puisse être effectuée dans un schéma algébrique. Le résultat sera la meilleure approximation de la fonction d'onde exacte qui peut être obtenue à partir de ce sous-ensemble particulier. Il est important de signaler qu'en restreignant la recherche à un sous-ensemble, la fonction d'onde exacte elle-même ne peut pas être identifiée (sauf si la fonction d'onde exacte est incluse dans le sous-ensemble, ce qui est plutôt improbable). Un exemple typique est l'approximation de Hartree-Fock discutée ci-dessus, où le sous-ensemble se compose de tous les produits antisymétriques (déterminants de Slater) composés de N orbitales de spin.

Résumons ce que nous avons montré jusqu'ici : une fois que  $N$  et  $V_{\text{ext}}$  (uniquement déterminés par  $Z_N$  et  $R_N$ ) sont connus, nous pouvons construire  $\hat{H}$ . Grâce à la prescription donnée dans l'équation (I.24), nous pouvons alors - au moins en principe - obtenir la fonction d'onde de l'état

fondamental, qui à son tour permet la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de toutes les autres propriétés du système. Sur le plan graphique, cela peut être exprimé comme

$$\{N, Z_N, R_N\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \text{ (et toutes les autres propriétés)}$$

Ainsi,  $N$  et  $V_{\text{ext}}$  déterminent complètement et uniquement  $\Psi_0$  et  $E_0$ . On dit que l'énergie de l'état fondamental est fonction du nombre d'électrons  $N$  et du potentiel nucléaire  $V_{\text{ext}}$ ,

$$E_0 = E[N, V_{\text{ext}}] \quad (\text{I.25})$$

### I.5. Corrélation d'électrons

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, un seul déterminant de Slater  $\Phi_{SD}$  en tant que fonction d'onde approximative capture une partie importante de la physique d'un système à plusieurs électrons. Cependant, il ne correspond jamais à la fonction d'onde exacte. Ainsi, en raison du principe variationnel,  $E_{HF}$  est nécessairement toujours plus grande (c'est-à-dire moins négative) que l'exacte (dans l'approximation de Born-Oppenheimer et en négligeant les effets relativistes) énergie de l'état fondamental  $E_0$ . La différence entre ces deux énergies est, selon Löwdin, 1959<sup>10</sup> appelée énergie de corrélation

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (\text{I.26})$$

$E_C^{HF}$  est une quantité négative car ( $|E_0| > |E_{HF}|$ ). Il s'agit d'une mesure de l'erreur introduite par le schéma  $HF$ . Le développement de méthodes pour déterminer les contributions de corrélation avec précision et efficacité est toujours un domaine de recherche très actif en chimie quantique. La corrélation d'électrons est principalement causée par la répulsion instantanée des électrons, qui n'est pas couverte par le potentiel  $HF$  effectif. Sur le plan graphique, les électrons se rapprochent souvent trop les uns des autres dans le schéma Hartree-Fock, car l'interaction électrostatique n'est traitée que de manière moyenne. En conséquence, le terme de répulsion électron-électron est trop grand, ce qui entraîne une  $E_{HF}$  supérieure à  $E_0$ . Cette partie de l'énergie de corrélation est directement liée au terme  $1/r_{12}$  contrôlant la répulsion électrons-électrons dans l'hamiltonien et évidemment plus elle est grande plus la distance  $r_{12}$  entre les électrons 1 et 2 est petite. Elle est généralement appelée corrélation dynamique d'électrons car elle est liée aux mouvements réels des électrons individuels et elle est connue pour être un effet

à courte portée. La deuxième contribution principale à  $E_C^{HF}$  est la corrélation non dynamique ou statique. Elle est liée au fait que dans certaines circonstances, le déterminant de Slater de l'état fondamental n'est pas une bonne approximation de l'état fondamental réel, car il existe d'autres déterminants de Slater avec des énergies comparables.

Un exemple typique est fourni par l'un des célèbres laboratoires de chimie quantique, la molécule  $H_2$ . À la distance d'équilibre, le schéma RHF fournit une bonne approximation de la molécule  $H_2$ . L'erreur de corrélation, qui est presque exclusivement due à la corrélation dynamique, est faible et ne s'élève qu'à  $0,04 E_h$ . Cependant, à mesure que nous étirons la liaison, la corrélation devient plus grande et, dans la limite de très grandes distances, converge vers  $0,25 E_h$ , comme le montre la figure I-1, qui affiche les calculs (RHF et UHF) ainsi que les courbes de potentiel exact pour l'état fondamental de la molécule d'hydrogène.

Évidemment, cela ne peut pas être une corrélation dynamique car à  $r_{HH} \rightarrow \infty$  nous avons deux atomes d'hydrogène indépendants avec un seul électron à chaque centre et aucune interaction électron-électron que ce soit (car  $1/r_{HH} \rightarrow 0$ ).

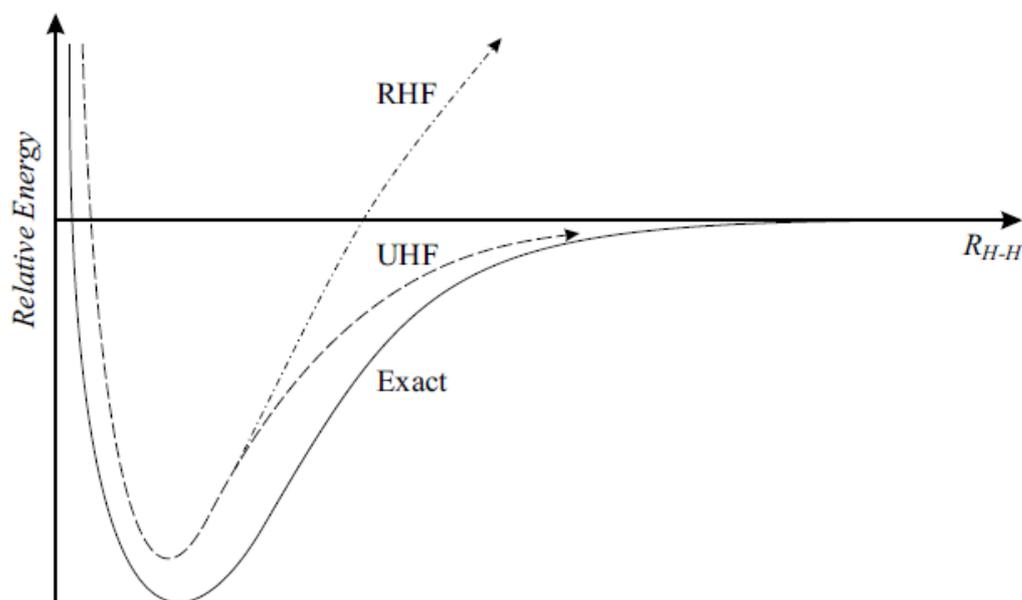


Figure I.1. Courbes de potentiel pour H2.

Pour comprendre ce mauvais comportement de dissociation dans l'image HF, rappelons de la mécanique quantique de base stipule que la fonction d'onde de l'état fondamental HF de la molécule  $H_2$  est le déterminant de Slater où la liaison orbitale  $\sigma$  est doublement occupée

$$\phi_{GS} = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\sigma_g(\vec{r}_1) \alpha(s_1) \sigma_g(\vec{r}_2) \beta(s_2)\} \quad (\text{I.27})$$

En utilisant l'image la plus simple (et en négligeant l'effet du chevauchement sur la normalisation), cette orbite moléculaire spatiale  $\sigma_g$  doublement occupée peut-être considérée comme la combinaison linéaire symétrique des deux orbitales atomiques  $1s$  sur les hydrogènes "gauche" et "droite",  $H_L$  et  $H_R$

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}\{1s_L + 1s_R\} \quad (\text{I.28})$$

### I.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Durant les dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est développée à un stade qui peut fournir une aide inestimable dans l'interprétation des mesures expérimentales d'une large gamme de propriétés moléculaires des composés de coordination. Dans ce contexte, la DFT fournit un « *laboratoire de chimie* » numérique capable de calculer même des propriétés inaccessibles sur le plan expérimental. De nos jours, la DFT est devenue un outil général pour comprendre et prédire le comportement d'un large éventail de phénomènes chimiques, physiques et biologiques d'importance dans la réactivité chimique, l'activité catalytique, la bioactivité, la photophysique, la spectroscopie de résonance électronique et nucléaire-magnétique, optique linéaire et non linéaire etc.

La chimie computationnelle des métaux de transition a été traitée de façon assez approfondie dans des numéros spéciaux de revues chimiques<sup>11-15</sup> et de chimie de coordination<sup>16-21</sup>. L'impact de la technologie informatique moderne sur l'avancement de la chimie qui met en évidence des applications dans l'activation de petites molécules, la réactivité organométallique, la chimie bioinorganique, la modélisation des propriétés spectroscopiques et les aspects méthodologiques pratiques de la chimie computationnelle<sup>22-24</sup>. Une évaluation exhaustive en temps opportun des méthodes DFT appliquées en chimie des métaux de transition a été examinée par Cramer et Truhlar<sup>25</sup>. Frank Neese<sup>26</sup> a fourni un compte rendu détaillé de la DFT et de son application au calcul des propriétés moléculaires des composés inorganiques. Platas-Iglesias et al.<sup>27</sup> ont présenté un aperçu des différentes applications réussies de la DFT pour étudier la structure, la dynamique, les spectres vibrationnels, les déplacements chimiques RMN, les interactions hyperfines, les états excités et les propriétés magnétiques des complexes de lanthanides (III). Une publication très récente dans *Coordination Chemistry Reviews* de Kepp<sup>28</sup>, proposant une discussion sur les effets physiques dans les fonctionnelles, leurs erreurs systématiques et les approches pour y faire face, afin d'identifier des méthodes largement applicables pour la chimie inorganique est recommandée aux lecteurs et des chercheurs dans le domaine.

Ici, nous présentons la méthode de la DFT pour étudier la structure, la liaison et les propriétés spectroscopiques (spectres d'absorption et d'émission, ...) des composés organométalliques.

### I.6.1. Capacités de la DFT

En appliquant les méthodes DFT, les opérations suivantes peuvent être effectuées :

- Optimisation de la géométrie,
- Calcul d'énergie à l'état fondamentale,
- Prédire les barrières et les voies de réaction (mécanismes de réaction),
- Calcul des densités électroniques et descriptions détaillées des orbitales moléculaires (propriétés de liaison),
- Calcul des charges atomiques, moments dipolaires, potentiels électrostatiques, polarisabilités, etc.,
- Calcul de l'énergie de l'état de spin,
- Calcul des constantes de couplage d'échange magnétique des aimants moléculaires,
- Calcul des fréquences vibratoires, des intensités IR et Raman,
- Calcul des déplacements chimiques RMN,
- Calcul des énergies d'ionisation et des affinités électroniques,
- Calculs dépendant du temps (spectroscopie optique),
- Simulation des spectres EPR (spectroscopie de résonance paramagnétique),
- Simulation des spectres d'absorption des rayons X,
- Inclusion des effets électrostatiques sur la solvation,
- Interactions non covalentes dans les systèmes moléculaires étendus.

### I.6.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn <sup>3</sup> suivants :

#### I.6.2.A. Le premier théorème

La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ .

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.29})$$

Où  $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.30})$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(r)]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  ne sont pas connues exactement.

### I.6.2.B. Le deuxième théorème

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I.31})$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### I.6.3. Equation de Kohn-Sham

Étant donné que la plupart des études théoriques sur les composés organométalliques utilisent des méthodes DFT, nous devons d'abord définir la signification du mot fonctionnelle et les théorèmes sur lesquels la DFT est vraiment basée pour fournir au nouveau venu sur le terrain un bref aperçu pédagogique de la DFT.

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont montré que l'équation de Schrödinger, formulée comme une équation d'une fonction d'onde N-électronique de variables  $3N$ , pouvait être reformulée comme une équation de la densité électronique avec seulement trois variables<sup>3</sup>. En d'autres termes, la DFT tente de calculer  $E_0$  et d'autres propriétés moléculaires de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  (généralement écrite  $n(\mathbf{r})$  en DFT), sans avoir recours à trouver la fonction d'onde moléculaire. Cependant, le théorème de Hohenberg – Kohn ne nous dit pas comment calculer  $E_0$  à partir de  $\rho_0(\mathbf{r})$  ni nous dit comment trouver  $\rho_0(\mathbf{r})$  sans trouver d'abord la fonction d'onde.

Une avancée importante dans l'application de la DFT à des systèmes réels a été franchie en 1965 lorsque Kohn et Sham ont publié les équations de Kohn et Sham (KS)<sup>29</sup> dérivées du théorème de Hohenberg-Kohn. Ces équations KS sont formulées comme suit :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.32})$$

Elles reformulent le problème d'équation de Schrödinger des électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel externe en un problème d'électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif. La notation  $v_{KS}[n]$  signifie que le potentiel de Kohn-Sham,  $v_{KS}$ , a une dépendance fonctionnelle de  $n(\mathbf{r})$ , la densité électronique, qui est définie par les intervalles des fonctions d'onde de Kohn-Sham par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.33})$$

Le potentiel  $v_{KS}$  est défini comme la somme du potentiel externe (normalement le potentiel généré par les noyaux), le terme Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation ( $x_c$ ) :

$$v_{KS}[n(\mathbf{r})] = v_{ext}[n(\mathbf{r})] + v_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Le potentiel externe est généralement une somme de potentiels nucléaires centrés aux positions atomiques,

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad (\text{I. 34})$$

$v_{\alpha}$  est l'attraction coulombienne entre le noyau nu et les électrons,  $v_{\alpha}(\mathbf{r}) = -Z_{\alpha} / r$ , où  $Z_{\alpha}$  est la charge nucléaire. Dans certains cas, l'utilisation du potentiel de Coulomb rend le calcul impossible, et il faut recourir à des pseudo-potentiels.

$v_{Hartree}[n(\mathbf{r})]$  est le potentiel de Hartree donné par :

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I. 35})$$

Enfin,  $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est le potentiel d'échange ( $xc$ ), qui est formellement défini par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}$ ,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{I. 36})$$

Un grand nombre de fonctionnelles  $xc$  approximatives,  $f_{xc}$ , sont apparues dans la littérature au cours des 40 dernières années. L'origine de cette variété de fonctionnelles de densité (DF) est due à l'approximation, dont les conséquences ont des effets différents sur les problèmes chimiques. C'est pourquoi la méthode DFT est devenue « semi-empirique » au fil des ans, car à mesure que la gamme d'applications augmente, de nouvelles fonctionnalités ont dû être développées pour gérer de nouveaux problèmes. Nous présenterons et analyserons les DF les plus courants dans la section suivante.

Dans la théorie de Kohn-Sham, l'énergie totale s'écrit

$$E_{DFT} = -\sum_i^{occ} \int d^3\phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r v_{ext}n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc} \quad (\text{I.37})$$

Les termes de cette équation sont l'énergie cinétique sans interaction (Kohn-Sham), le potentiel externe, les énergies Hartree et  $E_{xc}$  respectivement. En utilisant l'équation KS, l'équation ci-dessus peut être encore simplifiée à la formule implémentée dans la plupart des codes DFT :

$$E_{DFT} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \int d^3r \left[ \frac{1}{2} v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}) + E_{xc} \quad (\text{I. 38})$$

Lors de l'optimisation de la géométrie ou de la dynamique nucléaire, il faut ajouter à l'énergie totale un terme Coulombien répulsif qui rend compte des interactions entre les ions :

$$E_{nn} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (\text{I-39})$$

De plus, une étude récente des concepts et principes chimiquement pertinents extraits de la DFT, dite DFT conceptuelle, par Geerlings et al.<sup>30</sup> et par des collègues d'Anderson<sup>31</sup>, sont très instructifs.

#### I.6.4. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA)<sup>32</sup> considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) E_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{I-40})$$

Où  $E_{xc}[\rho(r)]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant est :

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-41})$$

Von Barth et Hedin<sup>33</sup> ont développé une expression de  $V_{xc}[\rho(r)]$  pour les matériaux magnétiques dans laquelle ils définissent un potentiel  $V_{xc\sigma}[\rho(r)]$  pour chaque direction de spin de l'électron. Dans ce travail, nous avons adopté l'expression de Von Barth- Hedin où  $V_{xc}[\rho(r)]$  est donné sous la forme paramétrée suivante :

$$V_{xc}[\rho(r)] = A(\rho) \left( 2 \frac{\rho^{\sigma}(r)}{\rho(r)} \right)^{1/3} + B[\rho] \quad (\text{I-42})$$

Avec:

$$A(\rho) = -2 \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} + c_z \left( -c_F F \left( \frac{r_s}{r_F} \right) + c_F F \left( \frac{r_s}{r_P} \right) \right) \quad (\text{I-43})$$

$$B[\rho] = -c_P \log\left(1 + \frac{r_P}{r_S}\right) - c_Z \left(-c_F F\left(\frac{r_S}{r_F}\right) + c_F F\left(\frac{r_S}{r_P}\right)\right) \quad (\text{I-44})$$

$$\frac{4}{3} \pi r_S^3 = \frac{1}{\rho(r)}, \quad F(z) = (1 + z^3) \log\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3} \quad (\text{I-45})$$

$$c_Z = \frac{4}{3} \frac{2^{-\frac{1}{3}}}{1 - 2^{-\frac{1}{3}}}, \quad r_P = 30, \quad c_P = 0.0504, \quad r_F = 75, \quad c_F = 0.0254 \quad (\text{I-46})$$

### I.6.5. Approximation de la densité locale des spins (LSDA)

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation LDA. La densité électronique se divise en deux populations

$\rho(\uparrow)$  Spin haut et  $\rho(\downarrow)$  Spin bas.

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) \quad (\text{I-47})$$

L'énergie d'échange sera alors :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int [\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r)] dr \quad (\text{I-48})$$

Dans cette approximation l'énergie du système est une fonctionnelle de deux densités de spins :

$$E[\rho(r)] = E[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] \quad (\text{I-49})$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

### I.6.6. Fonctionnelles GGA : Approximation du Gradient Généralisé

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(r)$ . La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(r)$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}\rho(r)$ . C'est

l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation <sup>34</sup>:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r \varepsilon(\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)) \quad (\text{I.50})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la Fonctionnelle  $\varepsilon(\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r))$ . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft <sup>35</sup> en 1996.

Cette fonctionnelle permet, en général, d'améliorer la description des propriétés physiques du système, comme les énergies de liaisons par exemple.

### I.6.7. Effets relativistes

Lorsqu'il s'agit de molécules contenant des atomes lourds, il est bien connu que la relativité doit être prise en compte afin d'obtenir une description précise des propriétés moléculaires. Dans le cadre relativiste, la structure électronique d'une molécule est décrite par l'hamiltonien approximatif relativiste Dirac-Coulomb, qui pour les systèmes moléculaires à  $n$  électrons contenant  $N$  noyaux, sous l'approximation de Born-Oppenheimer est généralement considéré comme étant (en unités atomiques)

$$H = -ihc\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V_{eff}[n(r), m(r)] + \beta \sigma_z B_{eff}[n(r), m(r)] \quad (\text{I-51})$$

$h$  est l'opérateur Dirac à un électron à quatre composantes écrit en unités atomiques (a.u.) comme :

$$V_{eff}[n(r), m(r)] = V_{ext}(r) + \frac{\delta E^{xc}[n(r), m(r)]}{\delta n(r)} + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I-52})$$

Où  $c$  désigne la vitesse de la lumière dans le vide (137.0359998 au),  $\alpha$  est un tri-vecteur dont les composantes sont les matrices (4×4) de Dirac constituées de matrices de spin de Pauli

$\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  sur la hors-diagonale,  $p_i$  l'opérateur de moment linéaire,  $\beta$  est une matrice diagonale (4×4) avec (1, 1, -1, -1) comme éléments sur la diagonale et un décalage de l'énergie par l'énergie de repos  $c^2$  (en ua) afin de correspondre à l'échelle d'énergie non relativiste.

L'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux  $A$  est finalement expliquée par le dernier terme. D'un point de vue pratique, parmi les méthodes utilisant tous les électrons qui

ont trouvé une large utilisation, on trouve les méthodes basées sur les hamiltoniens à Ordre Régulier Zéro (ZORA) et Douglas–Kroll – Hess (DKH). L'hamiltonien ZORA est écrit comme,

$$H_{ZORA} = V + \frac{1}{2}(\sigma \cdot \mathbf{p})K(\sigma \cdot \mathbf{p}) = V + \frac{1}{2}(\mathbf{p} \cdot K\mathbf{p}) + \frac{i}{2}\sigma \cdot [\mathbf{p}K \times \mathbf{p}] \quad (1-53)$$

Où

$$K = \frac{2c^2}{2c^2 - V} = \frac{1}{1 - V/(2c^2)} \quad (1-54)$$

La théorie de Douglas – Kroll – Hess (DKH, DKH1, DKH2, ...) réalise un découplage des états propres à énergie positive et négative de l'hamiltonien à un électron de Dirac par une expansion du potentiel externe. À des ordres faibles, cette expansion converge et fournit des hamiltoniens relativistes efficaces à utiliser dans les calculs chimiques quantiques de routine. Les chimies des modèles ZORA et DKH (DKH, DKH1, DKH2, ...) fournissent des effets relativistes suffisamment précis dans les composés d'éléments lourds, permettant ainsi des calculs significatifs de nombreuses propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques qui pourraient être mises en œuvre dans la plupart des progiciels de calcul tels que ABINIT, ADF, DIRAC, Gaussian, MOLPRO, NWChem, ORCA, TUR-BOMOLE, etc.

### I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la pléthore d'applications réussies de la DFT pour comprendre et prédire le comportement d'une gamme de phénomènes chimiques et physiques d'importance dans la photo physique, l'électronique, l'optique linéaire et non linéaire, etc. Un accent particulier a été mis sur les aspects pratiques qui peuvent être intéressants pour les expérimentateurs qui souhaitent utiliser la DFT parallèlement à leur travail expérimental. Nous avons tenté de fournir une visite guidée de l'utilisation de la chimie computationnelle pour résoudre les problèmes qui se posent dans la chimie de coordination et familiariser le nouveau venu dans le domaine de la chimie de coordination informatique. Nous avons abordé les capacités de la DFT avec les outils disponibles. Il est très important de bien choisir le protocole de calcul pour calculer correctement les états de spin dans les complexes de métaux de transition. Finalement, des instructions générales sur la façon de sélectionner le protocole de calcul DFT approprié pour une étude particulière d'intérêt sont offertes au non spécialiste dans le domaine de la chimie computationnelle. Les calculs DFT doivent être validés par un *ab initio* rigoureux ou par des données expérimentales précises pour chaque nouveau problème ou nouveau système, particulièrement lors de l'étude des états excités.

## I.8. Bibliographie

- 1 N. LEBGA, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif.
- 2 J. M. Thijssen, *Delft University of Technology, Computational Physics*, Cambridge., 1999.
- 3 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- 4 J. R. O. M. Born, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457.
- 5 C.J.Cramer, "*Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*", England, John Wiley., 2004.
- 6 D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1928, **24**, 89–110.
- 7 Samir Matar, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux, 2004.
- 8 M. Ma, *G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing*, Adam Hilge., 1984.
- 9 V. Fock, *Z. Phys*, 1930, **61**, 126.
- 10 P.-O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.*, 1959, **3**, 46–66.
- 11 A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, New York, McGraw-Hil., 1982.
- 12 J. O. Hirschfelder and P. O. Löwdin, *Mol. Physic*, 1959, **2**, 229.
- 13 S. Niu and M. B. Hall, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 353.
- 14 P. E. M. Siegbahn and M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 421.
- 15 A. Maseras, A. Lledós, E. Clot and O. Eisenstein, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 601.
- 16 P. Comba and R. Remaenyi, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238/239**, 9.
- 17 D. E. Ellis and O. Warschkow, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238/239**, 31.
- 18 M. D. Newton, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238/239**, 167.
- 19 I. Ciofini and C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238/239**, 187.
- 20 C. A. TSIPIS, *Comments Inorg. Chem.*, 2004, **25**, 19.
- 21 A. Poater, F. Ragone, A. Correa and L. Cavallo, *Dalt. Trans*, 2011, **40**, 11066.
- 22 J. Su, L. Shi, X. Sun, W. Guan and Z. Wu, *Dalt. Trans*, 2011, **40**, 11131.
- 23 N. Fey, B. M. Ridgway, J. Jover, C. L. McMullin and J. N. Harvey, *Dalt. Trans*, 2011, **40**, 11184.
- 24 H. Cox, C. Norris, G. Wu, J. Guan, S. Hessey and A. J. Stace, *Dalt. Trans*, 2011, **40**, 11200.

- 25 C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10757.
- 26 F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 526.
- 27 C. Platas-Iglesias, A. Roca-Sabio, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, A. d. Blas and T. Rodríguez-Blas, *Curr. Inorg. Chem.*, 2011, **1**, 91.
- 28 K. P. Kepp, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 196.
- 29 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 30 P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–1874.
- 31 J. S. M. Anderson, J. Melin and P. W. Ayers, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, **3**, 375–389.
- 32 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.
- 33 U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1972, **5**, 1629–1642.
- 34 F. Nogueira, A. Castro and M. A. L. Marques, 2003, pp. 218–256.
- 35 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.

## *Chapitre II*

---

# ***ETAT DE L'ART***

---

## II.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux possédant des propriétés optiques non linéaires élevées a suscité l'intérêt de la société d'optique non linéaire au cours des trois dernières décennies, car ces matériaux ont des applications photoniques possibles, telles que la commutation optique<sup>1,2</sup>, la conjugaison de phase optique<sup>3</sup>, le stockage de données optiques<sup>4-6</sup>, limitation optique<sup>7-10</sup>, traitement du signal optique<sup>10</sup>, bi-stabilité optique<sup>11-13</sup>, etc. Ainsi, trouver de tels matériaux avec ces caractéristiques est devenu un objectif que les chercheurs veulent atteindre pour des applications photoniques appropriées de ces matériaux.

Au cours de la dernière période, la curcumine a suscité un intérêt sans fin dans diverses disciplines. La curcumine trouve plusieurs applications en biologie et en médecine<sup>14</sup>, dans la transition de perméabilité mitochondriale<sup>15</sup>, dans les cellules solaires à colorant<sup>16</sup>, dans les agents de découplage mitochondrial<sup>17</sup>, dans l'inhibition de l'oxygène réactif cellulaire<sup>18</sup>, la dérivation du polyester<sup>19</sup>, l'interaction avec les ions Zn(II) et Cu(II)<sup>20</sup>, l'orientation des moments de transition<sup>21</sup>, l'étude du complexe colorant curcuma avec cuivre<sup>22</sup> et composite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ polyaniline-curcumine<sup>23</sup>. Les propriétés photo et électrophysiques de la curcumine<sup>24</sup>, sa liaison à l'hydrogel d'alcool polyvinylique/alcool polyvinylique et sa délivrance aux liposomes<sup>25</sup>, l'activité antimicrobienne de la paroi traitée avec de la curcumine<sup>26</sup>, les propriétés spectroscopiques de fluorescence synchrone<sup>27,28</sup> ont été largement étudiés. Les propriétés photophysique, photochimiques et photobiologiques de la curcumine ont également été étudiées<sup>29-31</sup>. Très peu de recherches ont été orientées vers l'étude des propriétés non linéaires de la curcumine métal<sup>32</sup> et de la curcumine Au/Ag<sup>33</sup>. Les paramètres non linéaires à savoir le changement total de l'indice de réfraction et de l'indice de réfraction non linéaire, etc., de quatre curcuminoïdes<sup>34,35</sup> ont été étudiés récemment.

Il a des effets sur les performances de ponte et le métabolisme des graisses des poules pondeuses<sup>36</sup>, il a des activités biologiques<sup>37</sup>, il a des effets sur les performances de croissance et le métabolisme lipidique des poulets de chair<sup>38</sup>, une activité potentielle d'antagoniste des canaux calciques<sup>39</sup>, bloque les canaux calciques de type L dans les cardiomyocytes de rat<sup>40</sup>. Les effets de la curcumine sur la pression artérielle élevée par la phényléphrine dans les taux<sup>41</sup>, le traitement de l'hypertension<sup>42</sup> et la détection spécifique des anticorps humains dans le sérum<sup>43</sup> ont également été étudiés. Aucune

étude des propriétés optiques non linéaires de la curcumine n'est apparue dans la littérature jusqu'à présent.

Ce Chapitre a pour but de donner des notions sur l'optique non linéaire (NLO) et les composés organométalliques. Premièrement, la NLO et ses applications seront décrites, deuxièmement, les composés organométalliques seront détaillés, ensuite, la curcumine et ses utilisations fonctionnelles seront données.

Enfin, les métaux de transitions et leurs propriétés seront expliqués.

## II.2. L'optique non linéaire NLO

Les phénomènes optiques non linéaires sont « non linéaires » dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse d'un système matériel à un champ appliqué dépend de manière non linéaire de l'intensité du champ.

La NLO joue un rôle important dans le développement de la photonique, un domaine émergent offrant des performances intéressantes dans la transmission et le traitement des données par rapport à l'électronique<sup>44</sup>. En photonique, les photons remplacent les électrons pour acquérir, stocker, traiter et transmettre des informations. Il existe, dans certains cas, des similitudes entre la photonique et les circuits électroniques. Par exemple, la lumière peut être commutée d'un canal à autre en utilisant des fonctionnalités passives ou actives. Pour la commutation optique, il faut un matériau qui permet la manipulation de photons par un champ électrique ou un faisceau laser. Par conséquent, les matériaux<sup>45-48</sup> qui permettent de manipuler la lumière aux points de commutation doivent présenter des non-linéarités optiques. Il n'est pas surprenant que ces matériaux gagnent en importance dans les technologies depuis plusieurs décennies en tant que domaine prometteur avec d'importantes applications potentielles dans le traitement du signal optique, la commutation et la génération de fréquences (telles que la génération d'harmoniques, le mélange de fréquences et l'oscillation paramétrique optique), et peuvent également contribuer au stockage optique des données, au développement de la communication à haut débit et au traitement dynamique des images. Si nous comparons la photonique et l'électronique, la photonique a de nombreux avantages distincts par rapport à l'électronique. L'avantage le plus important est une vitesse plus élevée, car les photons sont des particules sans masse, voyageant beaucoup plus vite que les électrons dans la matière. Un autre avantage important dans les communications optiques est l'absence de perturbations électromagnétiques mutuelles entre les ondes optiques se propageant dans un milieu linéaire comme une fibre optique en silice, permettant alors la transmission de nombreux canaux d'informations optiques, différents par ex. par leur longueur d'onde, dans une même fibre optique (multiplexage en longueur d'onde).

### II.3. Origine et théorie

Afin de décrire plus précisément le concept de non-linéarité optique, considérons comment le moment dipolaire par unité de volume (polarisation  $P$ ) dépend de l'intensité du champ électrique  $E_\omega$  d'une onde optique appliquée à la fréquence  $\omega$ . Dans le cas d'un matériau linéaire,  $P$  est une fonction linéaire de  $E$ , c'est-à-dire que  $P$  oscille à la même fréquence  $\omega$  que  $E_\omega$

$$P^\omega = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E^\omega \quad (\text{II.1})$$

Où,  $\chi^{(1)}$  est la susceptibilité électrique linéaire du diélectrique et  $\varepsilon_0$  est la permittivité de l'espace vide.

Les phénomènes NLO (c'est-à-dire impliquant au moins deux champs optiques) se produisent à des champs intenses. Lorsque l'intensité du champ appliqué augmente (par exemple en utilisant des lasers), la réponse de polarisation du milieu n'est plus linéaire. La réponse optique peut souvent être décrite par l'équation. (II.2) développant la polarisation induite ( $P$ ) en une série de puissances croissantes de  $E_\omega$ , et donnée par<sup>46</sup> :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E^\omega + \chi^{(2)} E^\omega E^\omega + \chi^{(3)} E^\omega E^\omega E^\omega \quad (\text{II.2})$$

Où  $\chi^{(1)}$  est le tenseur de susceptibilité linéaire de second rang du matériau, et  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les non- tenseurs de susceptibilité optique linéaire, respectivement.

Au niveau moléculaire l'équation (II.2) est exprimée comme suit :

$$P = \sum_j \alpha_{ij} E^\omega + \sum_{j<k} \beta_{ijk} E^{\omega^2} + \sum_{j<k<l} \gamma_{ijkl} E^{\omega^3} + \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

Où,

$\alpha_{ij}$  = polarisabilités linéaires

$\beta_{ijk}$  = Première hyperpolarisabilité (effets de second ordre)

$\gamma_{ijkl}$  = Deuxième hyperpolarisabilité (effets de troisième ordre)

$i, j, k, l$  correspondent aux coordonnées moléculaires

Les non-linéarités des molécules et des matériaux dépendent de leur symétrie. Si les molécules ou les matériaux sont centrosymétriques, alors leur réponse NLO quadratique s'annule comme c'est le cas pour toute propriété physique quadratique.

Dans le cas normal, l'intensité de polarisation est proportionnelle au champ optique appliqué, tandis que dans un champ de haute intensité tel que le laser, les termes non linéaires ne peuvent être négligés.

#### II.4. Interaction atome-lumière

Lorsque sa fréquence ne correspond à aucune résonance atomique ou moléculaire, la lumière de faible intensité est transmise à travers des supports transparents sans perte ; cette interaction non résonante avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction. À des intensités plus élevées, la non-linéarité est due à un indice de réfraction non linéaire. Les phénomènes de diffusion stimulée tels que la diffusion Raman stimulée (SRS) et la diffusion Brillouin stimulée (SBS) représentent une autre classe de non-linéarités non résonantes.

Si sa fréquence est en résonance avec des transitions atomiques ou moléculaires, la lumière est absorbée, avec une amplitude exprimée en termes de coefficient d'absorption. À haute intensité, une absorption saturable peut se produire, en raison du remplissage des états supérieurs disponibles. Dans ce cas, l'absorption commence à décroître avec l'intensité et le matériau peut devenir transparent.

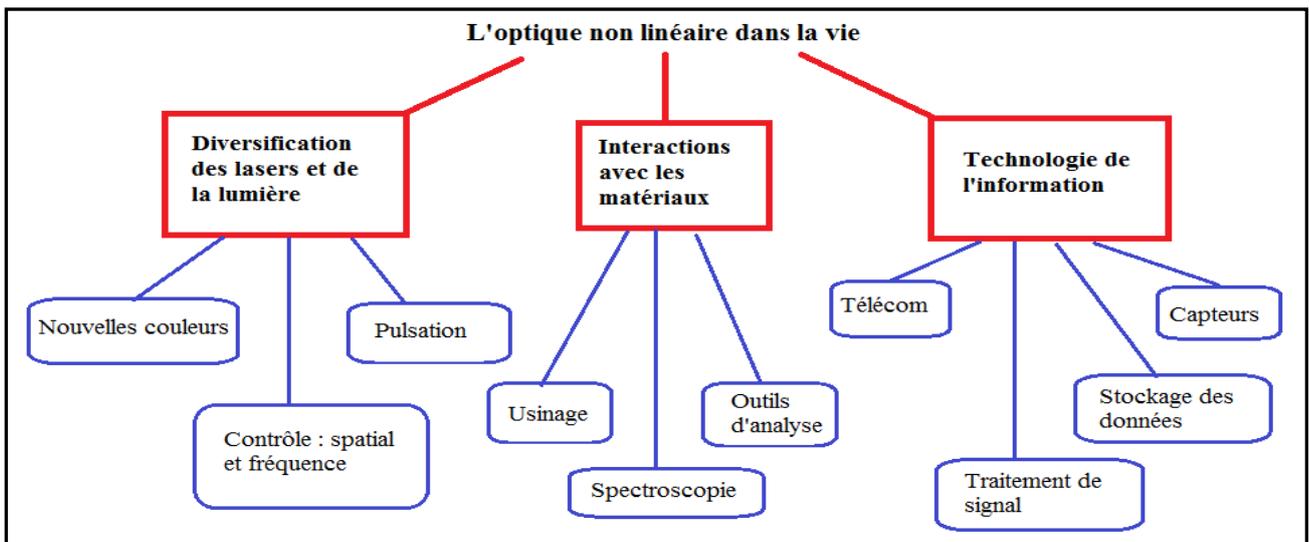
Même si le milieu est initialement transparent, lorsque la lumière incidente est suffisamment intense, une absorption multiphotonique peut avoir lieu, en raison d'une quasi-résonance entre les raies d'absorption du milieu et des multiples de la fréquence de la lumière incidente. L'absorption multiphotonique provoque une absorption de plus en plus importante à mesure que l'intensité lumineuse augmente. Typiquement, les atomes ou les molécules individuels perdent leur cohérence au cours de leur interaction avec la lumière, de sorte que les effets lumière-matière peuvent être compris comme des phénomènes incohérents. Cependant, avec des impulsions suffisamment courtes ou des temps de cohérence longs, les phénomènes non linéaires mettront en évidence des interactions cohérentes entre la lumière et le milieu, dans lesquelles la phase est préservée. Des exemples sont la transparence auto-induite et les impulsions  $\pi$ . Un

certain nombre de phénomènes transitoires ne nécessitent pas de cohérence de phase. Un exemple est l'automodulation de phase.

L'optique non linéaire se produit lorsque l'une de ces interactions est modifiée par l'intensité de la lumière incidente, affectant ainsi la sortie. Certains auteurs considèrent "l'optique non linéaire" comme tout phénomène qui modifie la façon dont la lumière interagit avec un milieu, par exemple en modifiant l'indice de réfraction en appliquant une tension externe (par exemple, des modulateurs électro-optiques).

## II.5. NLO et ses applications

L'optique non linéaire est un domaine très large, centré à la fois sur la physique et la génie électrique, plus précisément dans les sous-domaines de l'optique et de la photonique. L'optique non linéaire a un impact sur un large éventail de domaines techniques, notamment les communications optiques, les fibres optiques, les lasers ultrarapides, l'informatique quantique, les atomes ultra-froids, la physique des plasmas, les accélérateurs de particules, etc. La chimie et la biologie utilisent des quantités croissantes d'optique non linéaire. L'optique non linéaire s'applique à de nombreuses applications spécifiques, telles que la fibre optique, la spectroscopie, la photoréfractivité, les cristaux liquides, les polymères, les semi-conducteurs, les matières organiques, la commutation, l'ultraviolet, les rayons X, l'optique quantique, les télécommunications et le traitement du signal.



**Schéma d'organisation des applications optiques non linéaires<sup>49</sup>.**

La NLO offre des avantages majeurs (ainsi que certaines limitations) à certaines applications très importantes dans les domaines suivants : lasers commerciaux, télécommunications, capteurs, surveillance environnementale, médecine, fabrication et traitement des matériaux militaire et instrumentation scientifique. Par suite, ces applications ont un impact considérable sur la vie quotidienne.

On peut soutenir que la NLO a eu son plus grand impact dans l'avancement de la science. Au fil des ans, la NLO a fourni un flux d'applications possibles qui ne se sont pas encore concrétisées. Un exemple est le traitement du signal optique, où les efforts passés n'ont pas abouti à la pratique, bien que l'avenir semble prometteur pour l'informatique quantique et les interférences quantiques.

La NLO a rendu possible une diversité de lasers avancés et de sources cohérentes, ce qui a renforcé le micro-usinage et a offert une spectroscopie haute résolution ainsi que de nouveaux outils d'analyse de matériaux et des télécommunications à haute capacité. La vie quotidienne sans NLO marquerait les systèmes de fibre optique de haute qualité qui alimentent l'internet, la technologie des laser utilisés pour le diagnostic médical, la caractérisation de nouveaux matériaux, la surveillance de la pollution de l'air et de l'eau... et pointeurs laser verts.

## II.6. Les composés organométalliques

Les composés organométalliques sont ces « composés dans lesquels les atomes métalliques centraux sont directement liés aux atomes de carbone du radical ou de la molécule d'hydrocarbure ». Un composé organométallique est défini aussi comme un composé qui possède une liaison métal-carbone. Le terme « organométallique » désigne généralement un composé dans lequel des groupements organiques sont directement liés au métal. La liaison est ionique ou covalente ou délocalisée entre des groupes organiques et un atome métallique.

Les composés organométalliques simples sont ceux qui ont une liaison métal-carbone qui est typiquement similaire en ce qui concerne le dérivé du constituant associé.

Divisé en plus en :

- a) Symétrique : Exemple :  $[\text{Hg} (\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  Diéthylmercure.
- b) Asymétrique : Exemple :  $\text{CH}_3\text{-Hg-C}_2\text{H}_5$  Ethyl méthyl mercure.

Les composés organométalliques mixtes sont ceux dans lesquels un atome de métal est lié à plus d'une entité de constituant organique ou inorganique.

Exemple :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$  Bromure d'éthylmagnésium.

## II.7. Classification des composés organométalliques

Sur cette base de la nature de la liaison métal-carbone, les composés organométalliques sont classés en :

### II.7.1. Composés organométalliques à liaison ionique

Les composés organométalliques des métaux alcalins, alcalino-terreux, les lanthanides et les actinides forment majoritairement des composés ioniques. Ce sont généralement des composés incolores extrêmement réactifs, solides non volatils et insolubles dans les solvants organiques.

Exemples :  $\text{Ph}_3\text{C}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Cs}^+\text{Me}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{Cp}^-$ .

### II.7.2. Composés organométalliques à liaison covalente

#### II.7.2.A. Composés organométalliques à liaison $\sigma$

Ce sont les composés dans lesquels l'atome de carbone du ligand organique est lié au métal par une liaison covalente à 2 électrons, 2 centrée (2e-2c). Généralement formé par la plupart des éléments dont les valeurs d'électronégativité sont supérieures à 1.

Exemples :  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

#### II.7.2.B. Composés organométalliques à liaison $\pi$

Ce sont des alcènes, des alcynes ou un autre groupe carboné qui a un système d'électrons dans les orbitales  $\pi$  qui chevauchent ces orbitales avec des orbitales vacantes de l'atome de métal et donne lieu à un arrangement dans lequel l'atome de métal est lié à plusieurs atomes de carbone au lieu d'un seul atome.

Exemples :  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ ,  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  (Sel de Zeise)

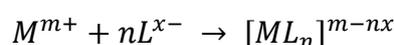
### II.7.2.C. Composés organométalliques multicentriques liés

Les composés dans lesquels une espèce déficiente en électrons faiblement liée existe avec la coordination de métaux comme Li, Be, Al... etc.

Exemples : MeLi ou (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>

### II.8. Composés de coordination et ions complexes

La chimie des éléments de transition est dominée par des espèces dans lesquelles le métal s'engage simultanément dans des interactions acide-base de Lewis avec deux ou plusieurs ligands donneurs. Ceux-ci ont été appelés composés ou complexes de coordination.



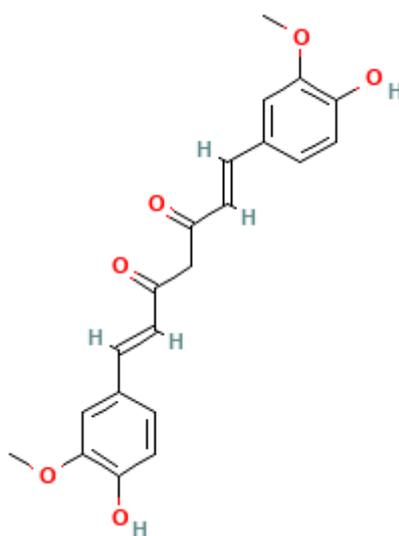
Les états d'oxydation variables des métaux, la grande variété de ligands disponibles et les différents nombres de coordination possibles se combinent pour créer un nombre énorme de possibilités d'étude. Cependant, parmi les complexes stables connus, le nombre de ligands et la structure géométrique autour d'un métal donné sont loin d'être aléatoires.

### II.9. La curcumine

Le curcuma est une plante populaire dérivée des racines de la plante *Curcuma longa* que l'on trouve principalement en Inde et en Asie du Sud. Le curcuma a une couleur jaune intense et un goût distinct et il est utilisé comme colorant ainsi qu'épice dans la préparation du curry. Le curcuma et son extrait purifié de curcumine sont également utilisés en médecine pour leurs prétendus effets anti-inflammatoires et antioxydants pour traiter les troubles digestifs, notamment l'ingestion, la diarrhée et les maladies du foie. Le curcuma et la curcumine ont été associés à un faible taux d'élévations transitoires des enzymes sériques pendant le traitement et, bien qu'ayant une longue histoire d'innocuité, les produits à base de curcuma ont récemment été impliqués dans plus d'une douzaine de cas de lésions hépatiques aiguës cliniquement apparentes<sup>50,51</sup>.

La curcumine est le produit obtenu par extraction au solvant du curcuma, c'est-à-dire les rhizomes broyés de *Curcuma longa* L. (*Curcuma domestica* Valetton) et purification de l'extrait par cristallisation. La curcumine est extraite de la racine séchée du rhizome

Curcuma Longa. Le processus d'extraction nécessite que la matière première soit broyée en poudre et lavée avec un solvant approprié qui extrait sélectivement la matière colorante. Ce processus après distillation du solvant donne une oléorésine avec une teneur en matière colorante de l'ordre de 25% à 35% ainsi que des huiles volatiles et d'autres extraits résineux. L'oléorésine ainsi obtenue est soumise à d'autres lavages en utilisant des solvants sélectifs qui peuvent extraire le pigment de curcumine de l'oléorésine. Ce processus donne un colorant alimentaire purifié en poudre, connu sous le nom de poudre de curcumine, avec plus de 90 % de teneur en matière colorante et très peu d'huile volatile et d'autres matières sèches d'origine naturelle. La sélection des solvants est faite avec soin pour répondre aux critères d'extractibilité et réglementaires.

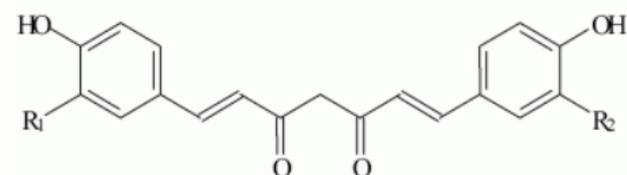


Sa nomenclature selon IUPAC : (1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-diene-3,5-dione

### II.9.1. Propriétés physico-chimiques de la curcumine

La curcumine est un pigment soluble dans l'huile, pratiquement insoluble dans l'eau à pH acide et neutre, et soluble dans les alcalis. Des préparations de curcumine hydrosoluble par incorporation dans divers systèmes micellaires tensioactifs (par exemple, dodécyl sulfate de sodium, bromure de cétalpyridinium, gélatine, polysaccharides, polyéthylène glycol, cyclodextrines) ont été rapportées (Tonnesen,

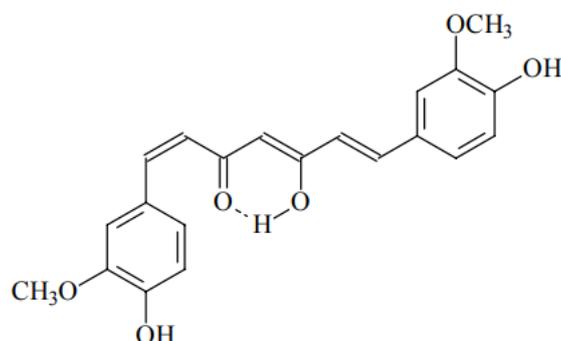
2002)<sup>52</sup>. Dans les solutions, les principaux composants colorants de la curcumine présentent une tautomérie céto-énol et, selon le solvant, jusqu'à 95 % sont sous forme énol.



1)  $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$

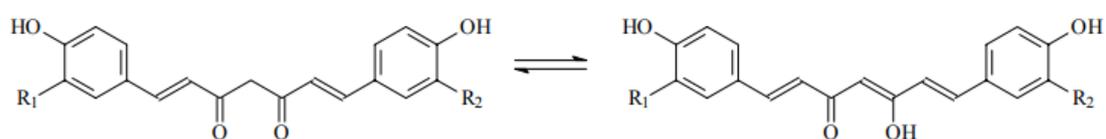
2)  $R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{H}$

3)  $R_1 = R_2 = \text{H}$



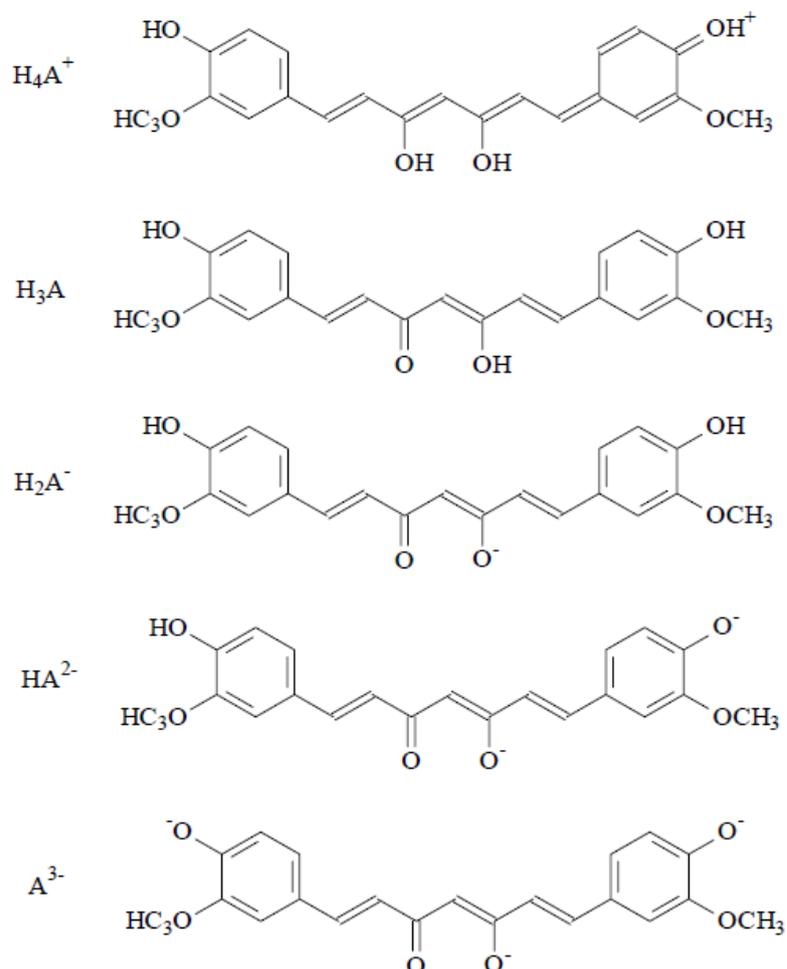
isomère géométrique cis-trans du composé 1

Les composés 1 à 3 présentent une tautomérie céto-énol :



La cinétique des réactions de dégradation hydrolytique du composé 1 (diferuloylméthane) sur la plage de pH 1-11 a été étudiée en utilisant la technique HPLC (Tonnesen et Karlsen, 1985). A pH < 1, les solutions aqueuses de diferuloylméthane ont une couleur rouge qui indique la forme protonée (H4A+). Dans la plage de pH de 1 à 7, la majorité des espèces de diferuloylméthane sont sous forme neutre (H3A). La solubilité dans l'eau est très faible dans cette plage de pH et les solutions sont jaunes. A pH > 7,5,

la couleur vire au rouge. Les valeurs de pKa pour la dissociation des trois protons acides dans le composé 1 (formes H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>, HA<sup>2-</sup> et A<sup>3-</sup>) ont été déterminées à 7,8, 8,5 et 9,0, respectivement.



Les principaux composants colorants de la curcumine sont relativement stables à pH acide, mais ils se décomposent rapidement à des pH supérieurs à la neutralité. Dans une étude de dégradation alcaline du composé 1 (Tonnesen et Karlsen, 1985a), les produits de décomposition à pH 7-10 ont été déterminés par HPLC. Les produits de dégradation initiaux se forment après 5 minutes et le diagramme chromatographique obtenu après 28 h à pH 8,5 est représentatif d'une dégradation alcaline. L'acide férulique et le féruloilméthane se forment initialement. Le féruloilméthane forme rapidement des produits de condensation colorés (principalement jaune à jaune brunâtre). Les produits de dégradation formés par l'hydrolyse du féruloilméthane sont la vanilline et l'acétone et leur quantité augmente avec le temps d'incubation.

Dans une autre étude (Wang et al, 1997), la curcumine a été incubée dans un tampon phosphate 0,1 M, pH 7,2 à 37 °C, et environ 90 % ont été décomposés en 30 minutes. Le trans-6-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-2,4-dioxo-5-hexenal a été prédit comme produit de dégradation majeur et la vanilline, l'acide férulique, le féruloyl méthane ont été identifiés comme produits de dégradation mineurs.

Les auteurs d'une autre étude ont observé que le composé 3 était moins susceptible de se dégrader à pH 10,2 que le composé 1 ou le composé 2 (Price et Buescher 1997). Sous forme native, la curcumine ne convient pas comme agent colorant dans des solutions aqueuses de pH > 7. La curcumine est sensible à la lumière, instable à pH > 7 et, comme de nombreuses autres substances antioxydantes naturelles, subit une dégradation oxydative. Après la photo-irradiation du composé 1, un produit de cyclisation a été détecté, ainsi que des produits de décomposition, tels que l'acide vanillique, la vanilline et l'acide férulique (Sasaki et al, 1998). Des formulations commerciales de curcumine sont disponibles et conçues pour minimiser l'instabilité inhérente à la lumière.

## **II.9.2. Utilisations fonctionnelles**

### **II.9.2.A. Fonction technologique**

La fonction technologique de la curcumine en tant qu'additif alimentaire est celle d'un colorant. Il est insoluble dans l'eau, mais des formes d'extraits de curcuma dispersibles dans l'eau sont disponibles. La curcumine a également des propriétés antioxydantes.

### **II.9.2.B. Catégories d'aliments et niveaux d'utilisation**

La curcumine est largement utilisée pour colorer de nombreux aliments. Le projet de norme générale Codex pour les additifs alimentaires fournit une liste exhaustive de ces aliments. La curcumine est répertoriée pour une utilisation dans les produits laitiers, les graisses, les huiles et les émulsions grasses, les glaces comestibles, les produits à base de fruits et légumes, la confiserie, les produits céréaliers, les produits de boulangerie, la viande et les produits à base de viande, le poisson et les produits à base de poisson, les œufs, les épices, les soupes, sauces et produits protéinés, denrées alimentaires

destinées à une alimentation particulière, boissons, produits salés prêts à consommer et aliments composés.

Les niveaux d'utilisation de curcumine sont compris entre 5 et 500 mg selon la catégorie d'aliments.

### II.9.2.C. Réactions dans les aliments

La curcumine est stable dans les aliments secs. Elle est relativement stable à la chaleur et peut donc être utilisée dans les aliments traités thermiquement.

Les réactions signalées de la curcumine avec les constituants alimentaires sont le blanchiment de la couleur par le dioxyde de soufre à des niveaux supérieurs à 100 ppm et la formation de complexes avec certains sels (citrate, phtalate). Les principaux composants colorants de la curcumine sont apparemment inertes aux chlorures, phosphates et bicarbonates (Tonnesen et Karlsen, 1985<sup>53</sup>).

Les principaux composants colorants de la curcumine sont des antioxydants efficaces dans les aliments. La littérature sur le site d'activité et les mécanismes réactionnels responsables des effets antioxydants sont quelque peu controversés, la plupart des auteurs affirmant que l'activité antioxydante est due à la fraction hydroxyle<sup>56-58</sup>, tandis que d'autres invoquent l'implication de doubles liaisons et de groupes carbonyle, séparément ou ensemble, avec des groupes parahydroxy<sup>59,60</sup>.

Des études ont montré que la curcumine a un effet antioxydant très puissant<sup>58</sup>. La curcumine s'est avérée significativement plus efficace que les autres épices dans sa capacité à empêcher la peroxydation des lipides.

Son effet antioxydant était huit fois plus puissant que la vitamine E<sup>61</sup> et il était significativement plus efficace pour prévenir la formation de peroxyde lipidique que l'antioxydant synthétique BHT.

La propriété antioxydante de la curcumine peut empêcher le rancissement des aliments et fournir des aliments contenant moins de graisses oxydées ou de radicaux libres. La puissante propriété anti-oxydante de la curcumine joue un rôle important dans la conservation du curry pendant longtemps sans qu'il ne rancisse.

Les principaux composants colorants de la curcumine piègent les radicaux libres au prix de devenir eux-mêmes des radicaux libres faibles. Selon un rapport de recherche, ces radicaux libres « de seconde main » sont des produits non réactifs et à courte durée de vie (contrairement à ceux des composés phénoliques synthétiques, par exemple le BHT ou le BHA) et ne présentent pas de danger pour la santé.

Il est rapporté que dans les solvants organiques et dans certains systèmes micellaires solubilisés, les principaux composants colorants de la curcumine agissent comme photosensibilisateurs de l'oxygène singulet, du superoxyde et des radicaux libres<sup>62,63</sup>. Cette capacité peut avoir un effet déstabilisant sur les produits contenant de la curcumine. D'autre part, l'oxydation induite par la lumière peut être appliquée dans des systèmes ayant un comportement biologique destructeur ; par exemple dans la destruction des bactéries<sup>64</sup>.

### **II.9.3. Promotion de la santé et applications thérapeutiques**

Une étude bibliométrique récente a largement passé en revue la littérature sur les avantages potentiels de la curcumine pour la santé et a trouvé plus de 18 000 manuscrits, revues et méta-analyses publiés régulièrement, dont la moitié sont apparus au cours des 5 dernières années (après 2014)<sup>65</sup>.

Un pourcentage élevé de ces études ciblait diverses maladies chroniques (par exemple cancers, diabète, maladies microbiennes, cardiovasculaires et neurologiques) et les conditions associées à l'inflammation et au stress oxydatif<sup>65</sup>.

Le potentiel thérapeutique de la curcumine semble offrir des avantages considérables par rapport aux risques impliqués dans la prévention et le traitement des maladies. La curcumine peut être bénéfique et présenter des actions thérapeutiques dans un large éventail d'affections telles que : hépatotoxicité, cardiotoxicité, néphrotoxicité, fibrose pulmonaire, maladie inflammatoire de l'intestin, ulcères, affections néoplasiques et résistance multiple aux médicaments<sup>66</sup>.

De plus, la curcumine présente une cicatrisation, une prévention des cicatrices et de la cataracte, ainsi qu'une régulation métabolique. Dans toutes ces situations, une mauvaise

absorption orale de la curcumine a été un facteur de complication majeur dans l'évaluation de son plein potentiel thérapeutique.

La curcumine administrée avec divers médicaments peut être efficace pour le traitement de nombreuses maladies et affections<sup>67</sup>.

La thérapie combinée a réduit les signes et les symptômes des maladies et, dans de nombreux cas, a prévenu les maladies. La curcumine, lorsqu'elle est administrée dans une grande variété de combinaisons et de formulations, s'est avérée active dans presque tous les organes vitaux *in vivo*, bien que son mécanisme d'action précis et sa biodisponibilité dans divers tissus cibles restent discutables. Il est probable que lorsqu'elle est associée à d'autres traitements thérapeutiques, la curcumine peut exercer de profondes propriétés anti-inflammatoires, antioxydantes et antiprolifératives.

Un domaine remarquable où le rôle à plusieurs volets de la curcumine est considéré comme la quintessence est sa capacité à moduler une pléthore de voies de signalisation qui fonctionnent dans les cellules (cancéreuses) hautement proliférantes. La curcumine stimule également la sensibilisation des cellules cancéreuses à la chimiothérapie sans exercer d'effets secondaires supplémentaires, un domaine provocateur pour la poursuite des investigations<sup>68</sup>.

Une dimension unique de la curcumine est sa capacité à influencer un certain nombre de molécules cibles différentes telles que les molécules d'adhésion, les protéines pro-apoptotiques et anti-apoptotiques, les facteurs inflammatoires, les facteurs de transcription, les facteurs de croissance et une grande variété d'enzymes et de kinases différentes.

Plusieurs études élégantes ont démontré que la curcumine peut influencer sélectivement les facteurs pro- et anti-inflammatoires tels que la lipoxigénase, la cyclooxygénase, la xanthine oxydase et l'oxyde nitrique synthase inductible, entraînant une sensibilisation des cellules cancéreuses aux médicaments chimiothérapeutiques et minimisant les secondaires induits par la chimiothérapie et toxicité<sup>69,70</sup>

## II.10. Les métaux de transition

Un métal de transition est un élément qui a une sous-couche d ou f partiellement dans l'un de ses états d'oxydation commune. Les éléments de transition sont considérés comme ceux des groupes 3-12, ainsi que des lanthanides et des actinides.

### II. 10.1. Propriétés communes aux éléments de transition

1. Les éléments libres sont conformes au modèle de collage métallique. Ainsi, leurs réseaux sont généralement soit compacts, soit cubiques sur le corps. Ils ont généralement des conductivités thermique et électrique élevées, et ils sont malléables et ductiles.
2. Presque tous ont plus d'un état d'oxydation positif.
3. Presque tous ont un ou plusieurs électrons non appariés dans leurs états fondamentaux atomiques et forment des composés et des ions paramagnétiques. Pour cette raison, les études des propriétés magnétiques à l'aide d'outils expérimentaux tels que la RMN, l'ESR et la susceptibilité magnétique sont souvent utilisées dans ce domaine de la chimie.
4. Des transitions électroniques de basse énergie sont observées pour les éléments libres et leurs composés et complexes. Les transitions peuvent tomber dans la région infrarouge, visible ou ultraviolette ; pour les cas visibles, bien sûr, les espèces colorées sont les résultats.
5. Les cations de ces éléments (et souvent les atomes neutres aussi) se comportent comme des acides de Lewis, et il y a une forte tendance à former des complexes. Les complexes ayant 2 à 6 bases (ligands) sont courants, et des espèces avec jusqu'à 14 ligands autour d'un seul métal sont connues.

### II.10.2. Les tendances de l'état d'oxydation et leurs causes

Une clé pour comprendre la chimie des éléments de transition est la connaissance de leurs préférences d'état d'oxydation. Ces préférences peuvent être rationalisées par l'analyse de facteurs telles que l'énergie d'ionisation (IE) et l'énergie de liaison.

Il est utile de visualiser les états d'oxydation sous deux angles : l'un est l'état maximum (le plus oxydé) et le second est l'état préféré (le plus stable).

Pour la première moitié de la série 3D (Sc-Mn), l'état maximum correspond à la "perte" (ou plus précisément, la participation à la liaison chimique) de tous les électrons de valence.



Au-delà du manganèse, il y a une diminution générale de l'état le plus élevé observé, comme le démontre ce qui suit :



La diminution de Fe(VI) à Zn(II) est mieux corrélée avec le nombre de lacunes qu'avec le nombre d'occupations dans les orbitales de valence de ces éléments.

Les états d'oxydation maximum peuvent également être examinés à travers les oxydes binaires et les fluorures.

Pour Cr et Mn, un état plus élevé est atteint avec l'oxyde qu'avec le fluorure. Pourquoi ?

L'état préféré est celui qui est le plus stable (vers la dismutation ou la dissociation thermique) et/ou le moins réactif. De tels états dépendent fortement des types de ligands présents. Les métaux dans des états d'oxydation élevés sont relativement durs et sont donc stabilisés par des bases dures (par exemple, les donneurs F et O). Les états d'oxydation inférieurs sont stabilisés par des bases plus douces telles que  $\text{S}^{2-}$ .

### II.10.3. Composés de coordination et ions complexes

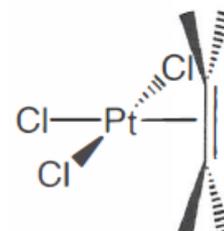
La chimie des éléments de transition est également dominée par des espèces dans lesquelles le métal s'engage simultanément dans des interactions acide-base de Lewis avec deux ou plusieurs ligands donneurs. Ceux-ci ont longtemps été appelés composés ou complexes de coordination ( $M^{m+} + nL^{x-} \rightarrow [ML_n]^{m-nx}$ )

Les états d'oxydation variables des métaux, la grande variété de ligands disponibles et les différents nombres de coordination possibles se combinent pour créer un nombre énorme de possibilités d'étude. Cependant, parmi les complexes stables connus, le nombre de ligands et la structure géométrique autour d'un métal donné sont loin d'être aléatoires.

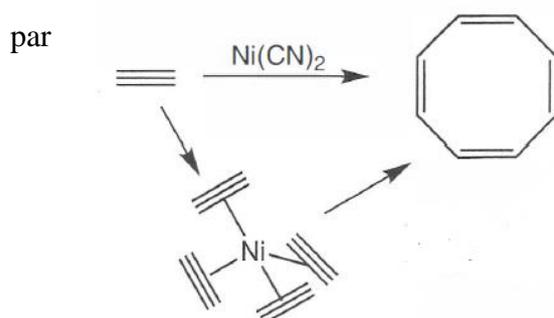
### II.11. La chimie organométallique

La chimie organométallique (OC) est la chimie des composés contenant des liaisons métal-carbone. Les métaux du groupe principal et les métaux de transition (TM), ainsi que les lanthanides et les actinides, forment des liaisons avec C.

Le premier composé organométallique découvert en 1827 était le sel de Zeise <sup>71</sup>.



Beaucoup d'intérêt se concentre sur l'OC en raison de son importance dans la catalyse. Les transformations des molécules organiques à l'échelle du laboratoire et de l'industrie impliquent souvent une catalyse par les métaux.



Les composés organométalliques peuvent être grossièrement divisés en deux types, selon que les liaisons M-C sont de type  $\sigma$  ou  $\pi$ .

### II.12. La règle des 18 électrons

Les premiers carbonyles découverts étaient  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , et  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ . Leurs formules, ainsi que les formules des carbonyles découverts plus tard, suggèrent à N.V. Sidgwick d'une stabilité à 18 électrons (pseudo-gaz noble) configuration de couche de

valence autour du métal, comparable à l'octet stable pour les éléments plus légers suggérés par Lewis.

Un très grand nombre de carbonyles métalliques - y compris de nombreuses espèces anioniques et cationiques, des carbonyles métalliques substitués par nitrosyle, hydrogène et halogène, et des carbonyles à petits cluster métalliques - se conforment à la règle des 18 électrons.

Cette règle peut être formulée en termes de nombre total d'électrons autour du métal, auquel cas ce nombre est généralement de 36, 54 ou 86, correspondant aux numéros atomiques des gaz rares Kr, Xe et Rn. On dit alors que les métaux ont le numéro atomique effectif des gaz rares.

### Certaines règles

1. Comptez deux électrons pour chaque CO.
2. Comptez un électron pour chaque liaison métal-métal.
3. Trouvez le nombre d'électrons qui appartiennent formellement à l'atome de métal seul en :
  - a. Additionnant les charges sur les ligands et en changeant le signe
  - b. Trouvant le nombre d'oxydation du métal en ajoutant ce nombre à la charge totale sur le complexe
  - c. Soustraire le nombre d'oxydation du nombre d'électrons de valence du métal neutre.
4. Additionnez les comptes des étapes 1 à 3.

### II.13. Conclusion

Le grand nombre de publications répertoriées dans la littérature au sujet de l'optique non linéaire montre clairement que les propriétés dues à la NLO sont devenues un centre d'intérêt très important pour les chercheurs. Ce deuxième chapitre a permis de poser de manière succincte les notions des propriétés optiques non linéaires et les applications récentes des matériaux aux propriétés NLO, les composés organométalliques ont été bien définis avec leurs classifications selon le type de la liaison métal-carbone. La curcumine a suscité un intérêt sans fin dans diverses disciplines et très peu de recherches ont été orientées vers l'étude des propriétés optiques non linéaires de la curcumine.

Les complexes des métaux de transition ont été largement étudiés pour la recherche fondamentale et appliqués pour de nombreuses applications, en particulier pour applications énergétiques, par exemple le photovoltaïque, les batteries, les supercondensateurs et les piles à combustible.<sup>72</sup>

## II.14. Bibliographie

- 1 M. F. Al-Mudhaffer, A. Y. Al-Ahmad, Q. M. Ali Hassan and C. A. Emshary, *Optik (Stuttg.)*, 2016, **127**, 1160–1166.
- 2 H. A. Badran, R. C. Abul-Hail, H. S. Shaker, A. I. Musa and Q. M. A. Hassan, *Appl. Phys. B*, 2017, **123**, 31.
- 3 Q. M. Ali and P. K. Palanisamy, *Opt. Laser Technol.*, 2007, **39**, 1262–1268.
- 4 S. Manickasundaram, P. Kannan, R. Kumaran, R. Velu, P. Ramamurthy, Q. M. A. Hassan, P. K. Palanisamy, S. Senthil and S. Sriman Narayanan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2011, **22**, 25–34.
- 5 S. Manickasundaram, P. Kannan, Q. M. A. Hassan and P. K. Palanisamy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2008, **19**, 1045–1053.
- 6 Q. Mohammed Ali, P. K. Palanisamy, S. Manickasundaram and P. Kannan, *Opt. Commun.*, 2006, **267**, 236–243.
- 7 Q. M. A. Hassan and R. K. Manshad, *Opt. Quantum Electron.*, 2015, **47**, 297–311.
- 8 E. a Al-nasir, A. Y. Al-ahmad, A. a Hussein, Q. M. Ali and A. a Sultan, 2013, **3**, 18–26.
- 9 Q. M. A. Hassan, *Opt. Laser Technol.*, 2018, **106**, 366–371.
- 10 K. Ogawa, T. Zhang, K. Yoshihara and Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 22–23.
- 11 H. L. Chen, D. L. Gao and L. Gao, *Opt. Express*, 2016, **24**, 5334.
- 12 E. Koushki, H. Akherat Doost and M. H. Majles Ara, *J. Phys. Chem. Solids*, 2015, **87**, 158–162.
- 13 M. H. Majles Ara, E. Koushki and H. Akherat Doost, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2013, **35**, 1431–1435.
- 14 A. Goel, A. B. Kunnumakkara and B. B. Aggarwal, *Biochem. Pharmacol.*, 2008, **75**, 787–809.

- 15 D. Morin, S. Barthélémy, R. Zini, S. Labidalle and J.-P. Tillement, *FEBS Lett.*, 2001, **495**, 131–136.
- 16 T. Ganesh, J. H. Kim, S. J. Yoon, B.-H. Kil, N. N. Maldar, J. W. Han and S.-H. Han, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **123**, 62–66.
- 17 H. Ligeret, S. Barthélémy, G. Bouchard Doulakas, P.-A. Carrupt, J.-P. Tillement, S. Labidalle and D. Morin, *FEBS Lett.*, 2004, **569**, 37–42.
- 18 M. Balasubramanyam, A. A. Koteswari, R. S. Kumar, S. F. Monickaraj, J. U. Maheswari and V. Mohan, *J. Biosci.*, 2003, **28**, 715–721.
- 19 T. Yasagh, *J. THI-QAR Sci.*, 2012, **3**, 141–148.
- 20 X.-Z. Zhao, T. Jiang, L. Wang, H. Yang, S. Zhang and P. Zhou, *J. Mol. Struct.*, 2010, **984**, 316–325.
- 21 M. A, S. T. J, R. A. P, R. S, G. I, J. K, Vishwanatha and G. Z, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 12679–12684.
- 22 S. Kanhathaisong, S. Rattanaphani, V. Rattanaphani and T. Manyum, *J. Sci. Technol.*, 2011, **18**, 159–165.
- 23 Y. Li, C. Zhu and J. Kan, *Metals (Basel)*, 2015, **5**, 2401–2412.
- 24 S.-H. Kim, S.-Y. Gwon, S. M. Burkinshaw and Y.-A. Son, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2010, **76**, 384–387.
- 25 C. P. Shah, B. Mishra, M. Kumar, K. I. Priyadarsini and P. N. Bajaj, *Curr. Sci.*, 2008, **95**, 1426–1432.
- 26 S. HAN and Y. YANG, *Dye. Pigment.*, 2005, **64**, 157–161.
- 27 D. Patra and C. Barakat, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011, **79**, 1034–1041.
- 28 Y. Erez, I. Presiado, R. Gepshtein and D. Huppert, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 10962–10971.
- 29 L. Nardo, A. Andreoni, M. Bondani, M. Måsson and H. Hjorth Tønnesen, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 2009, **97**, 77–86.

- 30 T. Sarkar and A. Hussain, *Enzym. Eng.*, , DOI:10.4172/2329-6674.1000143.
- 31 A. Chaicham, S. Kulchat, G. Tumcharern, T. Tuntulani and B. Tomapatanaget, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 6217–6223.
- 32 S. N. Margar and N. Sekar, *Mol. Phys.*, 2016, **114**, 1867–1879.
- 33 F. Abdulwahab, F. Z. Henari, S. Cassidy and K. Winsler, *J. Nanomater.*, 2016, **2016**, 1–7.
- 34 R. S. Elias, Q. M. A. Hassan, H. A. Sultan, A. S. Al-Asadi, B. A. Saeed and C. A. Emshary, *Opt. Laser Technol.*, 2018, **107**, 131–141.
- 35 H. A. Sultan, Q. M. A. Hassan, A. S. Al-Asadi, R. S. Elias, H. Bakr, B. A. Saeed and C. A. Emshary, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2018, **85**, 500–509.
- 36 X. T. Zou, Z. R. Xu, X. J. Fang and J. F. Jiang, *Asian-Australasian J. Anim. Sci.*, 2007, **20**, 1606–1611.
- 37 A. Saini, S. Kumar and J. S. Sandhu, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, 2008, **67**, 95–111.
- 38 Z. Y. Niu, F. Z. Liu, Y. N. Min and W. C. Li, *Czech J. Anim. Sci.*, 2010, **55**, 116–122.
- 39 A. Linden, C. Şafak, R. Şimşek and M. G. Gündüz, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2011, **67**, o80–o84.
- 40 D. Galvis-Pareja, G. Zapata-Torres, J. Hidalgo, P. Ayala, Z. Pedrozo, C. Ibarra, G. Diaz-Araya, A. R. Hall, J. M. Vicencio, L. Nuñez-Vergara and S. Lavandero, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2014, **279**, 53–62.
- 41 S. H. Fard, R. Miri and A. Nekooeian, *Res. Pharm. Sci.*, 2016, **11**, 497.
- 42 A. L. Wang, C. Iadecola and G. Wang, *J. Geriatr. Cardiol.*, 2017, **14**, 67–72.
- 43 I. Domljanovic, E. Rexen Ulven, T. Ulven, R. P. Thomsen, A. H. Okholm, J. Kjems, A. Voss, M. Taskova and K. Astakhova, *ACS Omega*, 2018, **3**, 7580–7586.
- 44 P. N. Prasad and B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 660–669.

- 45 R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, New York, Academic P., 1992.
- 46 Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, New York, John Wiley., 1984.
- 47 N. Bloembergen, *Nonlinear Optics: W. A. Benjamin*, New York, 1965.
- 48 J. Zyss, *J. Mol. Electron.*, 1985, **1**, 25–45.
- 49 E. Garmire, *Opt. Express*, 2013, **21**, 30532.
- 50 P. Dulbecco, *World J. Gastroenterol.*, 2013, **19**, 9256.
- 51 B. Meng, J. Li and H. Cao, *Curr. Pharm. Des.*, 2013, **19**, 2101–2113.
- 52 H. H. Tønnesen, M. Másson and T. Loftsson, *Int. J. Pharm.*, 2002, **244**, 127–135.
- 53 H. H. Tønnesen and J. Karlsen, *Z Leb. Unters Forsch*, 1985, **180**, 402–404.
- 54 L. C. PRICE and R. W. BUESCHER, *J. Food Sci.*, 1997, **62**, 267–269.
- 55 S. Sasaki, K. Sat, M. Abe, N. Sugimoto and T. Maitani, .
- 56 N. Sreejayan and M. N. . Rao, *Arzneimittelforschung.*, 1996, **46**, 169–171.
- 57 L. R. C. Barclay, M. R. Vinqvist, K. Mukai, H. Goto, Y. Hashimoto, A. Tokunaga and H. Uno, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2841–2843.
- 58 T. Osawa, Y. Sugiyama, M. Inayoshi and S. Kawakishi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1995, **59**, 1609–1612.
- 59 Y. Sugiyama, S. Kawakishi and T. Osawa, *Biochem. Pharmacol.*, 1996, **52**, 519–525.
- 60 Sreejayan and M. N. A. Rao, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1997, **49**, 105–107.
- 61 A. C. Pulla Reddy and B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.*, , DOI:10.1007/BF00229582.
- 62 T. A. Dahll, P. Bilski, K. J. Reszka and C. F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **59**, 290–294.
- 63 C. F. Chignell, P. Bilskj, K. J. Reszka, A. G. Motten, R. H. Sik and T. A. Dahl, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **59**, 295–302.

- 64 H. H. Tønnesen, H. de Vries, J. Karlsen and G. B. Van Henegouwen, *J. Pharm. Sci.*, 1987, **76**, 371–373.
- 65 A. W. K. Yeung, M. Horbańczuk, N. T. Tzvetkov, A. Mocan, S. Carradori, F. Maggi, J. Marchewka, S. Sut, S. Dall'Acqua, R.-Y. Gan, L. P. Tancheva, T. Polgar, I. Berindan-Neagoie, V. Pirgozliev, K. Šmejkal and A. G. Atanasov, *Molecules*, 2019, **24**, 1393.
- 66 H. Yavarpour-Bali, M. Ghasemi-Kasman and M. Pirzadeh, *Int. J. Nanomedicine*, 2019, **Volume 14**, 4449–4460.
- 67 B. L. Tan and M. E. Norhaizan, *Molecules*, 2019, **24**, 2527.
- 68 M. Shakibaei, C. Buhrmann, P. Kraeche, P. Shayan, C. Lueders and A. Goel, *PLoS One*, 2014, **9**, e85397.
- 69 F. Benzer, F. M. Kandemir, M. Ozkaraca, S. Kucukler and C. Caglayan, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 2018, **32**, e22030.
- 70 C. Dai, G. D. Ciccotosto, R. Cappai, S. Tang, D. Li, S. Xie, X. Xiao and T. Velkov, *Mol. Neurobiol.*, 2018, **55**, 421–434.
- 71 W. C. Zeise, *Poggendorf's Ann. Phys. Chem.*, 1827, **9**, 632.
- 72 S. Khalid, M. A. Malik, E. Ahmed, Y. Khan and W. Ahmed, in *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, Elsevier, 2021, pp. 311–341.

*Chapitre III*

---

***METHODES DE CALCUL***

---

### III.1. Introduction

C'est un truisme qu'au cours de la dernière décennie, la théorie de la fonctionnelle de la densité est passée d'une position périphérique en chimie quantique au centre de la scène. Bien entendu, la précision souvent excellente des méthodes basées sur la DFT a été la principale force motrice de ce développement. Lorsqu'on ajoute à cela l'économie computationnelle des calculs, le choix de la DFT apparaît naturel et pratique. Ainsi, la DFT a conquis l'esprit rationnel des chimistes quantiques et computationnels, mais a-t-il également conquis leur cœur ? largement, le succès de la DFT est apparu quelque peu miraculeux, et peut-être même injuste et injustifié. Injuste au vu de la facilité d'obtention d'une précision si difficile à obtenir dans les méthodes basées sur la fonction d'onde. Et injustifiée pour ceux qui doutaient de la solidité des fondements théoriques.

L'application des principes de la mécanique quantique aux problèmes chimiques a révolutionné le domaine de la chimie. Aujourd'hui, notre compréhension des liaisons chimiques, des phénomènes spectraux, des réactivités moléculaires et de divers autres problèmes chimiques fondamentaux repose en grande partie sur notre connaissance du comportement détaillé des électrons dans les atomes et les molécules.

La présente étude se concentre sur les calculs DFT de complexes de curcumine [(bpy-R)M(curc)] Cl où M=Zn et R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, développés par Pucci et al.<sup>1</sup>

Ce chapitre a pour objectif de présenter les méthodes de calculs suivies pour réaliser l'étude de l'effet de la nature des TM sur les géométries, les paramètres électroniques, le moment magnétique, les caractéristiques thermodynamiques, les propriétés optiques et optiques NLO, en plus de trouver une corrélation entre ces paramètres.

## III.2. Présentation générale dans le programme Gaussian

### III.2.1. Définition

Le Gaussian 09 est un programme informatique qui calcule la structure électronique ; basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, utilisé par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. Il utilise les lois fondamentales de la mécanique quantique pour prédire les structures, les énergies, fréquences de vibrations, les données spectroscopiques (RMN, IR, UV, etc.), les propriétés électroniques, les paramètres thermodynamiques, les propriétés optiques et des calculs beaucoup plus avancés de molécules et clusters.

Le Gaussian 09 permet de déterminer et d'étudier les espèces ou les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple les structures de transition et les intermédiaires de courte durée). Il offre de nouvelles fonctionnalités et des améliorations de performances qui nous permettent de modéliser des systèmes moléculaires de taille croissante, avec plus de précision, dans une plus large gamme de conditions réelles. Certaines de ces fonctionnalités comprennent :

- Modéliser les réactions des très grands systèmes,
- Etude des états excités en phase gazeuse et en solution,
- Méthodes et Algorithmes nouveaux et améliorés,
- Fonctionnalités faciles à utiliser,
- Amélioration des performances.

### III.2.2. Calculs avancés en utilisant Gaussian09

- *Etudes approfondies des molécules et des réactions* : prédire les structures des états de transitions, et vérifier que les points stationnaires localisés sont en fait des minima et des états de transition. On peut ensuite calculer le chemin de réaction en suivant la coordonnée de réaction intrinsèque (IRC) et déterminer quels réactifs et produits sont connectés par une structure de transition donnée.
- *Prédire et interpréter les spectres* : Gaussian peut prédire une variété de spectres, y compris IR et Raman, UV-Visible, dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD), activité optique Raman (ROA), dichroïsme circulaire électronique (ECD), dichroïsme rotative optique (ORD), spectres hyperfins (spectroscopie à micro-ondes).

- *Explorer diverses arènes chimiques* : Gaussian 09 propose une variété de méthodes énergétiques très précises pour prédire les quantités thermochimiques, la photochimie et d'autres processus à états excités et les effets des solvants peuvent être pris en compte lors de l'optimisation des structures et de la prédiction de la plupart des propriétés moléculaires.

### III.2.3. GaussView 05

GaussView 05 est une interface utilisateur graphique conçue pour aider à préparer l'entrée pour la soumission à Gaussian et à examiner graphiquement la sortie que Gaussian produit. GaussView n'est pas intégré au module de calcul de Gaussian, mais plutôt est un processeur front-end/back-end pour aider à l'utilisation de Gaussian. Il offre trois avantages principaux:

1. Une fonction de visualisation avancée.
2. Il facilite la configuration de nombreux types de calculs gaussiens.
3. Examiner les résultats des calculs gaussiens grâce à diverses techniques graphiques.

## III.3. Méthode computationnelle

### III.3.1. LANLD2Z

Ce type de pseudo-potentiel est disponible pour une variété d'éléments avec l'ensemble de base de valence approprié. Ce dernier est de qualité double zêta (DZ) et la combinaison globale de l'ECP (potentiels de base efficaces, "effective core potentials") et de l'ensemble de bases de valence est donc appelée base "LANL2DZ"<sup>2</sup>. Les ECP LANL2 n'ont pas été définis pour les éléments H - Ne et les ensembles de base double zêta à valence tout électrons développés par Dunning (D95V) sont utilisés à la place pour ces éléments. Les paramètres ECP pour les éléments Na - Kr ont été dérivés des fonctions d'onde atomiques obtenues dans des calculs de Hartree-Fock non relativistes tout électron, tandis que des calculs relativistes de Hartree-Fock ont été utilisés pour les éléments plus lourds Rb - Bi.

### III.3.2. B3LYP

B3LYP est une fonction hybride développée à la fin des années 80. Il s'avère que les méthodes basées sur la DFT et Hartree-Fock essaient essentiellement de faire la même chose : récupérer la corrélation électronique. Cependant, elles ont des difficultés différentes, les méthodes Hartree-Fock traitent exactement la corrélation d'échange mais ont des difficultés à récupérer la corrélation électronique dynamique tandis que la DFT a une forme exacte pour la corrélation électronique dynamique mais puisque la DFT n'est pas mécanique quantique, elle doit se rapprocher de la corrélation d'échange.

B3 est la fonction d'échange et de corrélation à 3 paramètres de Becke qui utilise 3 paramètres pour combiner la corrélation d'échange Hartree-Fock exacte et LYP est la fonction de corrélation de Lee Yang et Parr qui récupère la corrélation électronique dynamique. B3LYP est populaire pour de nombreuses raisons. C'était l'une des premières méthodes DFT qui constituait une amélioration significative par rapport à Hartree-Fock. B3LYP est généralement plus rapide que la plupart des techniques Post Hartree-Fock et donne généralement des résultats comparables. Il est également assez robuste pour une méthode DFT. À un niveau plus fondamental, il n'est pas aussi fortement paramétré que d'autres fonctionnelles hybrides, n'en ayant que 3 alors que certains en ont jusqu'à 26. L'article original de Becke est l'un des articles les plus cités de tous les temps, donc B3LYP est bien établi dans la littérature et les gens sont moins susceptibles de se plaindre de ce choix par rapport à un nouveau fonctionnel. Cela dit, vous devriez toujours regarder dans la littérature avant de commencer à faire des calculs DFT sur un système pour voir si d'autres fonctions se sont avérées meilleures.

### III.4. Types de calculs

A partir de la structure moléculaire cristallographique aux rayons X du [(bpy-R)M(curc)] Cl où M=Zn et R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, rapportée par Pucci et ses collaborateurs <sup>1,3</sup>, les calculs ont été effectués en utilisant Gaussian09<sup>4</sup>, où le R est remplacé par CH<sub>3</sub> et M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg. La méthode DFT au niveau B3LYP et l'ensemble de base LANL2DZ sont utilisés pour obtenir la structure moléculaire optimisée des complexes [(bpy-R)M(curc)] Cl dans l'état fondamental et pour calculer les paramètres thermodynamiques, sans restrictions de symétrie. L'effet de la solvation a été étudié sur le complexe Zn. La structure géométrique et les propriétés optiques ont été calculées au CPCM : niveau théorique B3LYP/LANL2DZ pour des

solvants sélectionnés en plus de la phase gazeuse : eau, DMSO, éthanol, chloroforme, cyclohexane et benzène. En partant de la géométrie de l'état fondamental et dans différentes phases de solvants, les structures optimisées, les fréquences vibrationnelles harmoniques et les spectres orbitaux moléculaires ont été calculés, ainsi que les spectres optiques électroniques en utilisant la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT). En outre, le modèle de continuum polarisable semblable à un conducteur (CPCM)<sup>5-7</sup> a également été utilisé pour considérer les effets des solvants. Enfin, les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes [(bpy-R)M(curc)] Cl ont également été étudiées par le calcul du moment dipolaire ( $\mu$ ), de la polarisabilité ( $\alpha$ ), de l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ) et de la première hyperpolarisabilité ( $\beta$ ).

#### III.4.1. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) est un outil important pour étudier les interactions intermoléculaires car il reflète la distribution de charge moléculaire, il peut donc être considéré comme un descripteur pour représenter le mouvement de charge à travers la molécule.

La mobilité élevée des charges dans le système s'explique par les valeurs élevées du moment dipolaire qui sont à l'origine des propriétés NLO des systèmes étudiés.

#### III.4.2. Indices de réactivité

La DFT fournit plusieurs indices caractérisant la réactivité<sup>8</sup>. Les plus utilisées, globales (c'est-à-dire caractérisant l'ensemble de la molécule) sont le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) et la dureté globale ( $\eta$ ), qui peuvent être approximées à partir des énergies orbitales frontières HOMO et LUMO (respectivement  $\varepsilon_H$  et  $\varepsilon_L$ ).

Le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) est la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser échapper ses électrons, il est donné par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_H + \varepsilon_L) \quad \text{(III.1)}$$

La dureté absolue ( $\eta$ ) exprime la résistance d'un système à changer son nombre d'électrons ; il est donné par l'équation :

$$\eta = (\varepsilon_H - \varepsilon_L) \quad \text{(III.2)}$$

La douceur est juste l'inverse de la dureté  $S=1/\eta$

Par conséquent, un bon nucléophile est caractérisé par une faible valeur de  $\mu$ , et un bon électrophile est caractérisé par une valeur élevée de  $\mu$ .

### III.4.3. Paramètres thermodynamiques

Les différents paramètres thermodynamiques comme l'énergie vibrationnelle du point zéro, l'énergie libre de Gibbs (G), l'entropie (S) et l'enthalpie (H) jouent un rôle important dans la caractérisation des systèmes moléculaires.

Notre objectif de ce point est de faire une comparaison entre les MT et de fournir des caractéristiques de recherche approfondies de la thermodynamique. Les calculs thermodynamiques des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg, ont été calculés en phase gazeuse, à 298,15 K et 1 atm pour les structures optimisées en utilisant les niveaux de la théorie B3LYP/LANL2DZ

### III.4.4. Paramètres optiques non linéaires

Actuellement, les matériaux TM sont très intéressants dans l'étude des propriétés optiques non linéaires (NLO), d'autant plus qu'ils ont attiré l'attention de nombreux spécialistes dans le domaine des développements technologiques innovants en optique et photonique<sup>9-11</sup>. Les matériaux TM peuvent être utilisés comme amplificateurs<sup>12,13</sup>, et ils sont intéressants dans de nombreuses applications optiques en tant que commutateurs optiques<sup>14,15</sup>, limitation optique<sup>16,17</sup> et également comme dispositifs optiques<sup>18-20</sup>.

Des phénomènes optiques non linéaires peuvent être produits en appliquant des champs électromagnétiques dans divers systèmes matériels afin d'obtenir de nouveaux champs électromagnétiques modifiés en amplitude, phase, fréquence et autres propriétés physiques<sup>20,21</sup>. Les propriétés optiques non linéaires (NLO) telles que la polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ), l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ) des molécules du titre sont calculées.

La polarisabilité ( $\alpha$ ) et la première hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) révèlent la réponse d'un système dans un champ électromagnétique appliqué. Six composants de  $\alpha$ ,  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$  et  $\alpha_{zz}$ , et dix composants de  $\beta$  comme  $\beta_{xxx}$ ,  $\beta_{yxx}$ ,  $\beta_{xyy}$ ,  $\beta_{yyy}$ ,  $\beta_{zxx}$ ,  $\beta_{xyz}$ ,  $\beta_{zyy}$ ,  $\beta_{xzz}$ ,  $\beta_{yzz}$  et  $\beta_{zzz}$  sont

fournis à partir de la sortie du fichier Gaussian09. La polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ) et l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ) ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{III.4})$$

$$\Delta\alpha = \left[ \frac{(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.5})$$

L'amplitude du tenseur d'hyperpolarisabilité du premier ordre ( $\beta$ ), en utilisant les composantes x, y et z est définie comme :

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (\text{III.6})$$

Où :

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (\text{III.7})$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yyz} \quad (\text{III.8})$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \quad (\text{III.9})$$

### III.5. Conclusion

Ce chapitre présente les méthodes de calcul suivies pour étudier les complexes organométalliques [(bpy-R)M(curc)] où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg.

Cette étude avait pour objectif d'étudier les géométries, les paramètres électroniques, le moment magnétique, les caractéristiques thermodynamiques, les propriétés optiques et NLO, en analysant l'effet de la nature des TM, en supplément de trouver une corrélation entre ces paramètres.

## III.6. Bibliographie

- 1 D. Pucci, T. Bellini, A. Crispini, I. D'Agnano, P. F. Liguori, P. Garcia-Orduña, S. Pirillo, A. Valentini and G. Zanchetta, *Medchemcomm*, 2012, **3**, 462–468.
- 2 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 3 A. Garufi, D. Trisciuglio, M. Porru, C. Leonetti, A. Stoppacciaro, V. D'Orazi, M. L. Avantaggiati, A. Crispini, D. Pucci and G. D'Orazi, *J. Exp. Clin. Cancer Res.*, 2013, **32**, 1.
- 4 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. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revis. B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009, 1–20.
- 5 V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995–2001.
- 6 M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669–681.
- 7 G. Scalmani and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 114110.
- 8 H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178–180**, 699–721.
- 9 R. G. Mohamed, F. M. Elantabli, A. A. Abdel Aziz, H. Moustafa and S. M. El-Medani, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1176**, 501–514.
- 10 M. B. . Shakerzadeh, M. Youcefizadeh, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **112**, 107692.

- 11 D. Avcı, S. Altürk, F. Sönmez, Ö. Tamer, A. Başoğlu, Y. Atalay, B. Z. Kurt and N. Dege, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1197**, 645–655.
- 12 J. D. Franson and R. A. Brewster, *Phys. Lett. A*, 2018, **382**, 887–893.
- 13 L. Ma, Y. Tan and F. Chen, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2017, **69**, 115–118.
- 14 T. Zhou and H. Jia, *Opt. Commun.*, 2018, **413**, 230–235.
- 15 S. Korposh, S. James, M. Partridge, M. Sichka and R. Tatam, *Opt. Laser Technol.*, 2018, **101**, 162–171.
- 16 M. Ramya, T. K. Nideep, K. R. Vijesh, V. P. N. Nampoore and M. Kailasnath, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2018, **81**, 30–36.
- 17 C. E. A.F. Abdulkader, Q.M.A. Hassan, A.S. Al-Asadi, H. Bakr, H. Sultan, *Optik (Stuttg.)*, 2018, **160**, 100.
- 18 K. G. Thorat and N. Sekar, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2017, **333**, 1–17.
- 19 A. J. Garza, O. I. Osman, N. A. Wazzan, S. B. Khan, A. M. Asiri and G. E. Scuseria, *Theor. Chem. Acc.*, 2014, **133**, 1458.
- 20 M. Nakano, H. Fujita, M. Takahata and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9648–9655.
- 21 Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, New York, Wiley., 1984.

*Chapitre IV*

---

***RESULTATS ET DISCUSSION***

---

### IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans le présent travail et de les analyser, interpréter et discuter en détail.

A partir de la structure moléculaire cristallographique donnée par les rayons X du [(bpy-R)M(curc)] Cl où M=Zn et R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, rapportée par Pucci et ses collaborateurs<sup>1</sup>, les calculs sont effectués en remplaçant le R par CH<sub>3</sub> et M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg. Après avoir optimisé la structure moléculaire des complexes, les paramètres électroniques, indices de réactivité et grandeurs thermodynamiques ont été étudiés. L'effet de la solvatation a été étudié sur le complexe du zinc. En partant de la géométrie de l'état fondamental et dans différentes phases de solvants, les structures optimisées, les fréquences vibrationnelles harmoniques et les spectres orbitales moléculaires ont été calculés, ainsi que les spectres optiques électroniques.

Enfin, les propriétés optiques linéaires et non linéaires des complexes [(bpy-R)M(curc)] Cl ont également été étudiées.

## IV.2. Propriétés structurales

La structure moléculaire du complexe Zn(II) avec la numérotation atomique et la géométrie de l'état fondamental optimisée est présentée dans le schéma IV.1. Les distances et angles interatomiques expérimentaux et théoriques sont rassemblés dans le tableau IV.1.

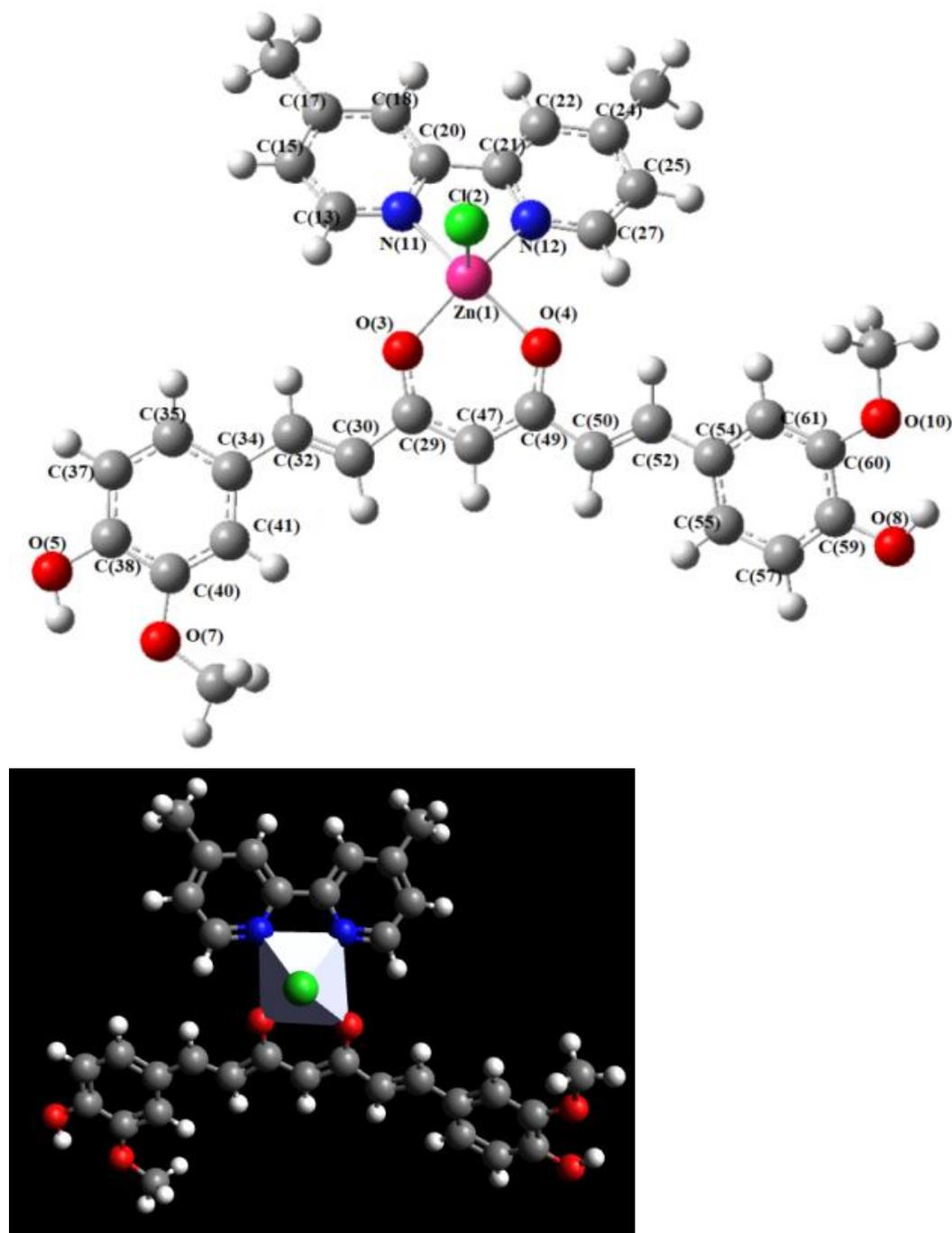


Schéma IV.1. Géométrie et structure avec numérotation atomique du complexe [(bpy-R)Zn(curc)]Cl.

**Tableau IV.1.** Distances e angles interatomiques (Å) et angles (°) de [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au and Hg. (Cnt=centroid)

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Tc	Ru	Exp <sup>1</sup>
O $\alpha$ -O $\beta$	2.753	2.799	2.799	2.795	2.777	2.870	2.839	2.751	2.814	2.933	2.861
N $\alpha$ -N $\beta$	2.511	2.541	2.562	2.559	2.543	2.629	2.650	2.526	2.546	2.593	2.627
O $\alpha$ -N $\alpha$	2.643	2.807	2.791	2.764	2.717	2.917	2.939	2.733	2.870	3.022	2.849
O $\beta$ -N $\beta$	2.975	2.873	2.800	2.769	2.722	2.990	2.959	3.104	3.126	3.030	2.972
M-Cl	2.344	2.372	2.329	2.465	2.620	2.359	2.348	2.434	2.443	2.408	2.292
M-O $\alpha$	1.941	1.973	1.933	1.926	1.881	1.947	2.046	2.012	2.044	2.066	2.015
M-O $\beta$	1.913	1.954	1.935	1.913	1.904	2.114	2.057	2.019	2.061	2.068	2.030
M-N $\alpha$	2.031	1.973	1.954	1.939	1.931	2.128	2.201	2.096	2.071	2.036	2.133
M-N $\beta$	1.975	1.985	1.953	1.951	1.910	2.038	2.190	2.019	1.983	2.035	2.106
M-Cnt	0.614	0.324	0.171	0.186	0.163	0.721	0.697	0.728	0.712	0.107	0.543
N $\alpha$ -M-N $\beta$	78	80	82	82	83	78	74	76	78	79	76
O $\alpha$ -M-O $\beta$	91	91	93	93	94	90	88	86	87	90	99
N $\alpha$ -M-O $\alpha$	83	91	92	91	91	91	88	83	88	95	86
N $\beta$ -M-O $\beta$	100	94	92	92	91	92	88	100	101	95	91
O $\alpha$ -M-N $\beta$	112	153	167	165	173	169	132	104	96	172	150
O $\beta$ -M-N $\alpha$	173	168	170	172	165	104	152	167	175	173	148
Cl-M-O $\alpha$	127	107	99	102	98	96	119	137	162	96	148
Cl-M-O $\beta$	100	98	97	96	101	116	109	104	93	96	103
Cl-M-N $\alpha$	88	93	91	89	92	140	98	89	92	89	108
Cl-M-N $\beta$	116	99	92	92	85	93	108	115	101	89	102
N $\alpha$ -N $\beta$ -O $\beta$ -O $\alpha$	38	11	2	6	-8	-47	15	41	52	1	-2

(Suite à la page suivante)

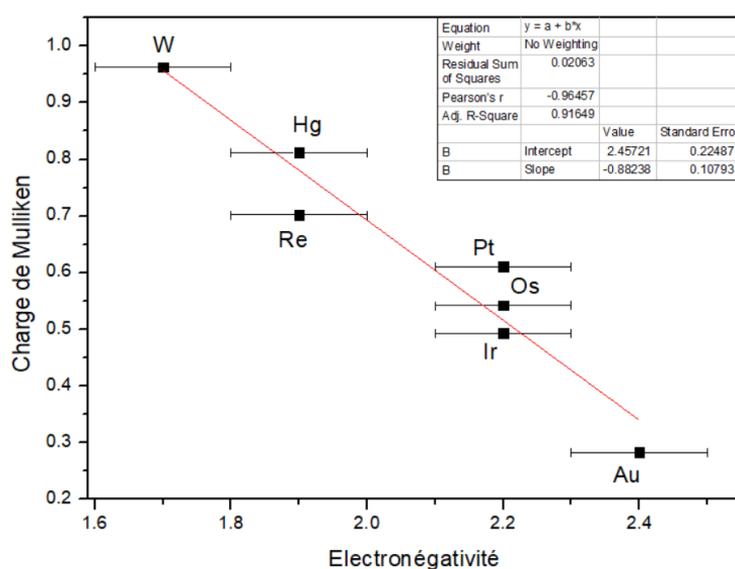
	Rh	Pd	Ag	Cd	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Exp <sup>1</sup>
O $\alpha$ -O $\beta$	2.961	2.955	2.997	2.938	2.651	2.743	2.874	2.938	2.946	3.032	2.300	2.861
N $\alpha$ -N $\beta$	2.601	2.615	2.782	2.711	2.495	2.500	2.568	2.574	2.604	2.862	2.733	2.627
O $\alpha$ -N $\alpha$	2.980	2.952	3.969	3.355	2.745	2.844	2.995	2.969	2.956	3.070	3.699	2.849
O $\beta$ -N $\beta$	2.988	2.950	3.134	3.153	3.124	3.216	3.008	2.976	2.954	4.326	3.239	2.972
M-Cl	2.597	4.072	2.527	2.494	2.417	2.442	2.414	2.611	4.133	2.555	2.557	2.292
M-O $\alpha$	2.056	2.039	2.156	2.223	1.967	2.008	2.042	2.052	2.044	2.254	2.336	2.015
M-O $\beta$	2.057	2.038	2.215	2.247	1.971	2.023	2.048	2.054	2.043	2.130	2.356	2.030
M-N $\alpha$	2.028	2.021	2.644	2.416	2.064	2.049	2.019	2.004	2.012	2.164	2.527	2.133
M-N $\beta$	2.028	2.021	2.238	2.392	1.987	1.971	2.018	2.004	2.011	2.954	2.508	2.106
M -Cnt	0.105	0.069	0.730	0.924	0.674	0.661	0.160	0.084	0.059	0.806	1.082	0.543
N $\alpha$ -M-N $\beta$	80	81	69	69	76	77	79	80	81	66	66	76
O $\alpha$ -M-O $\beta$	92	93	87	82	85	86	89	91	92	87	79	99
N $\alpha$ -M-O $\alpha$	94	93	111	93	86	89	95	94	94	88	99	86
N $\beta$ -M-O $\beta$	94	93	89	86	104	107	95	94	94	116	83	91
O $\alpha$ -M-N $\beta$	172	174	176	115	105	98	169	173	174	107	97	150
O $\beta$ -M-N $\alpha$	173	174	111	149	170	174	171	173	174	175	149	148
Cl-M-O $\alpha$	96	121	95	122	141	162	102	94	122	170	124	148
Cl-M-O $\beta$	95	118	161	114	98	90	99	93	119	93	117	103
Cl-M-N $\alpha$	88	58	85	95	90	93	88	90	57	91	90	108
Cl-M-N $\beta$	89	56	89	121	111	100	87	90	56	82	136	102
N $\alpha$ -N $\beta$ - O $\beta$ -O $\alpha$	1	1	-54	28	44	53	2	1	1	47	49	-2

Comme le montre le schéma IV.1, le complexe  $[(bpy-CH_3)Zn(curc)] Cl$  a une géométrie pyramidale à base carrée, l'atome de chlore situé au sommet de la pyramide et le plan de base est formé par 2 oxygènes et 2 azotes. La distance entre Zn et le centre de gravité du plan basal des atomes NNOO est égale à  $0,697 \text{ \AA}$  et elle est très comparable aux résultats expérimentaux. Les longueurs de liaison expérimentales de  $M-O_\alpha$  et  $M-O_\beta$  ont été mesurées respectivement à  $2,01 \text{ \AA}$  et  $2,030 \text{ \AA}$  pour  $M=Zn^1$ ,  $2,083 \text{ \AA}$  et  $2,073 \text{ \AA}$  pour  $M=Rh^2$ ,  $1,917 \text{ \AA}$  et  $1,934 \text{ \AA}$  pour  $M=Cu^3$ . Ces longueurs de liaison sont calculées comme  $2,046 \text{ \AA}$  et  $2,057 \text{ \AA}$ ,  $2,056 \text{ \AA}$  et  $2,057 \text{ \AA}$ ,  $1,947 \text{ \AA}$  et  $2,114 \text{ \AA}$ , respectivement pour  $M= Zn, Rh, Cu$ .

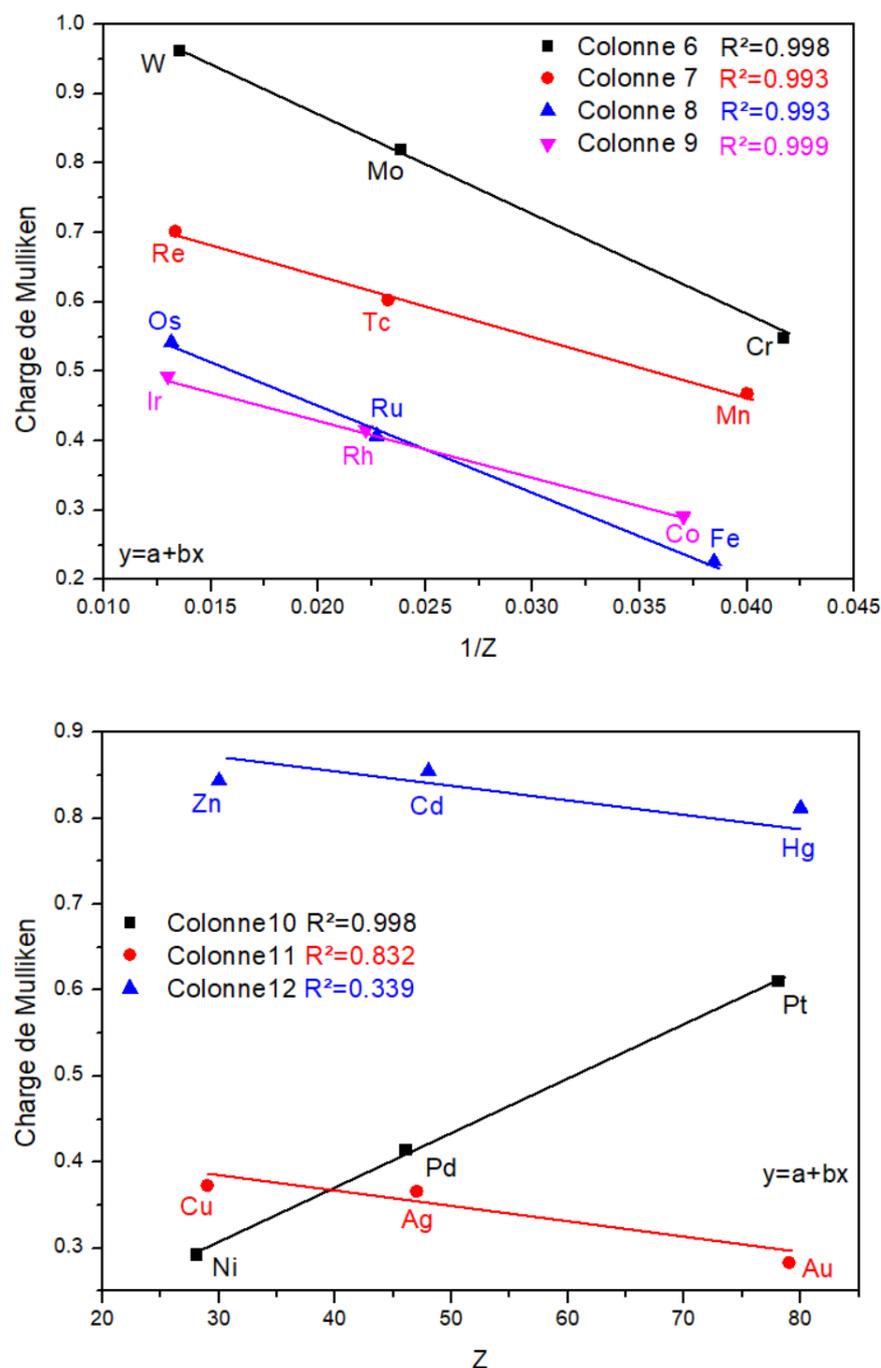
La longueur de liaison  $M-Cl$  s'élevant expérimentalement à  $2,292 \text{ \AA}$  pour  $M=Zn$  et  $2,463 \text{ \AA}$  pour  $M=Rh$  est calculée à  $2,348 \text{ \AA}$  et  $2,597 \text{ \AA}$ , respectivement.

Les angles de liaison de  $N_\alpha-Zn-N_\beta$ ,  $O_\alpha-Zn-O_\beta$ ,  $N_\alpha-Zn-O_\alpha$  et  $N_\beta-Zn-O_\beta$  qui sont expérimentalement trouvés à  $76^\circ$ ,  $99^\circ$ ,  $86^\circ$  et  $91^\circ$ , respectivement, sont calculés à  $74^\circ$ ,  $88^\circ$ ,  $88^\circ$  et  $88^\circ$ . Le plus grand angle de liaison  $O_\alpha-Zn-O_\beta$  a été observé expérimentalement à  $150^\circ$ , et l'angle de liaison de  $O_\beta-M-N_\alpha$  est calculé à  $152^\circ$ . L'angle de torsion  $N_\alpha-N_\beta-O_\beta-O_\alpha$  trouvé expérimentalement à  $-2^\circ$  est calculé théoriquement à  $15^\circ$ .

La figure IV.1 montre une excellente corrélation linéaire entre la charge de Mulliken et l'électronégativité de Pauling <sup>4,5</sup> avec  $R^2=0,916$  pour les métaux de transition de troisième série.



**Fig. IV.1.** La corrélation entre la charge de Mulliken et l'électronégativité du métal central des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$ , avec une marge d'erreur  $\pm 0,1$  sur l'électronégativité.



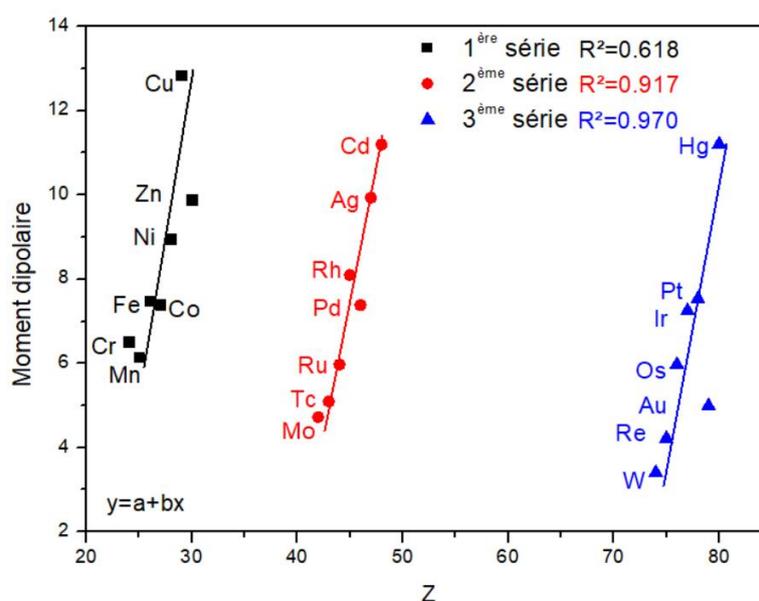
**Fig. IV.2.** La corrélation entre la charge de Mulliken et le numéro atomique du métal central des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$ .

Comme le montre la figure IV.2, les charges de Mulliken varient linéairement avec l'inverse du numéro atomique Z pour les quatre premières colonnes à partir de la colonne 6 (qui contient Cr, Mo et W) jusqu'à la colonne 9. Cela indique que lorsque Z augmente dans une colonne, la liaison métal-ligand devient plus ionique, alors que, dans une série, l'ionicté diminue. Par contre, une bonne corrélation linéaire avec le numéro atomique Z est obtenue pour la colonne 10 (Ni, Pd

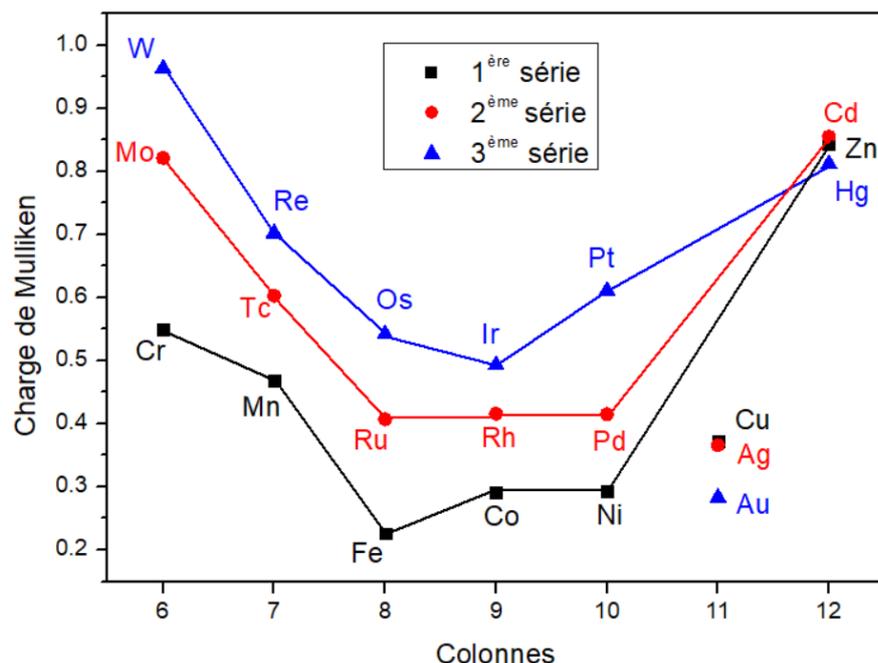
et Pt) avec  $R^2 = 0,998$ . Pour les deux dernières colonnes, il n'y a pas de corrélation, une des raisons étant que les complexes correspondants diffèrent par la géométrie et possèdent les plus grandes valeurs du moment dipolaire par rapport aux valeurs des éléments des colonnes précédentes.

Rappelons que les éléments des 11<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> colonnes du tableau périodique ont une couche de valence  $d$  saturée, ce que l'on appelle des complexes à 19 et 20 électrons, une caractéristique bien connue de faible stabilité<sup>6</sup>.

Une bonne corrélation entre moment dipolaire et numéro atomique peut être observée (Figure IV.3), sauf Au et Cu qui présentent souvent une propension à préférer la monovalence dans les complexes. De plus, ils sont parmi les plus électronégatifs par rapport aux éléments des métaux de transition.

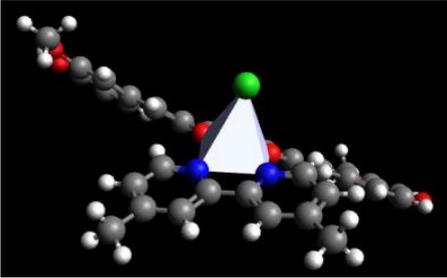
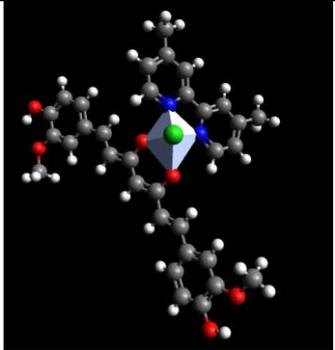


**Fig. IV.3.** La corrélation entre le moment dipolaire et le numéro atomique du métal central des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$  pour les éléments des première, deuxième et troisième séries des TM dans le tableau périodique. (La corrélation pour la 3<sup>ème</sup> série est faite en excluant Au).



**Fig. IV.4.** Variation de la charge de Mulliken des métaux des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl en fonction de leur position dans le tableau périodique.

La variation de la charge de Mulliken des métaux en fonction de leur position dans le tableau périodique est donné sur la figure IV.4, et cette variation est similaire pour les trois périodes, sauf Cu, Ag et Au, et la charge de Mulliken des TM suit l'ordre : 1<sup>ère</sup> série < 2<sup>ème</sup> série < 3<sup>e</sup> série. En effet, cette tendance correspond à ce qui a été dit plus haut.

Géométrie	Pyramide à base carré	Bipyramide trigonale
		
Éléments	Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Re, Os, Ir, Pt, Au.	Cr, Cu, Hg, Mo, W

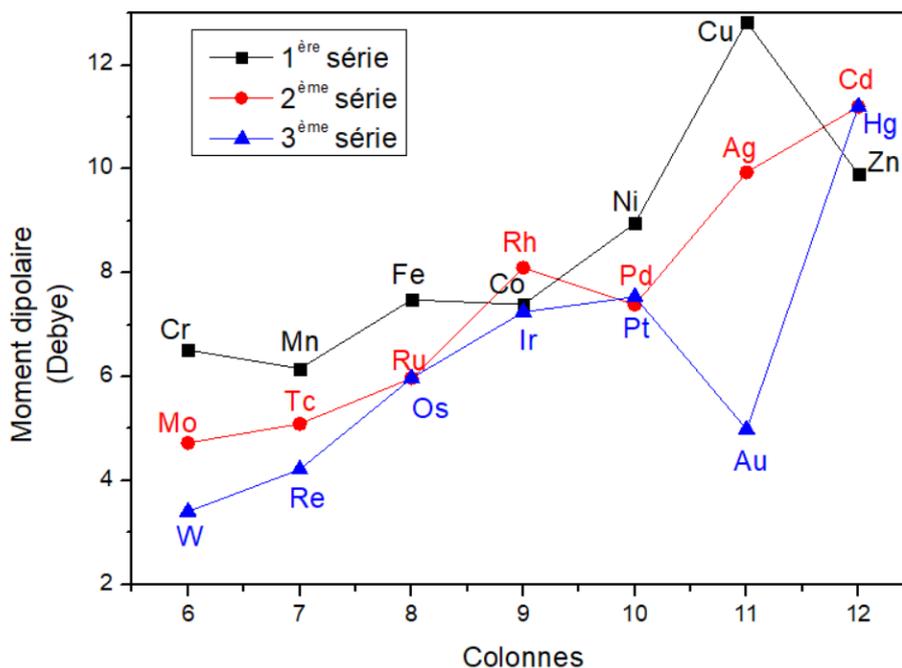
**Fig. IV.5.** Géométries calculées des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg.

- Tous les complexes ont une géométrie pyramidale à base carrée, comme illustré dans la Figure IV.5, à quelques exceptions près.
- La colonne de Cr, Mo et W qui partage la géométrie trigonale bipyramide. En effet, ils ont la même configuration électronique des atomes métalliques  $(n-1)d^5ns^1$ , et leurs structures sont prédites par le modèle VSEPR afin qu'ils soient caractérisés par la bipyramide trigonale AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub>. Dans ces bipyramides, le plan basal contient un oxygène, un azote, et le chlore.
- La même structure bipyramide trigonale est celle du complexe Cu. On sait que la configuration atomique préférée de Cu est  $3d^{10}4s^1$  et que les échanges entre bipyramide et pyramide à base carré sont pilotés par une forte contribution de Jahn-Teller, comme expliqué dans l'étude détaillée de Reinen et al.<sup>7,8</sup>

La géométrie bipyramidale trigonale du complexe Hg est liée à l'interaction spin-orbite, comme cela a été montré dans plusieurs complexes (voir les références<sup>9-11</sup>).

Tous les complexes présentent un fort moment dipolaire et une certaine tendance peut être observée de la colonne 6 à la colonne 12 (3,40 D pour W jusqu'à 12,83 Debye pour Cd, voir Fig. IV.6)

Les valeurs les plus élevées du paramètre  $\mu$  sont respectivement de 12,84 (D), 11,20 (D) et 11,20 (D) pour les complexes Cu, Cd et Hg, tandis que la plus petite valeur est de 3,404 (D) pour le complexe W qui a également la plus grande valeur de polarisabilité isotrope à  $1013 \times 10^{-23}$ esu. (Voir ci-dessous).



**Fig. IV.6.** Variation du moment dipolaire (Debye) des métaux des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl en fonction de leur position dans le tableau périodique.

#### IV.2.1. Effet de solvant

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.2. Bien que la géométrie pyramidale à base carrée du complexe [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)] Cl soit conservée en solution, nos calculs DFT montrent des effets significatifs. Le Zn situé au-dessus du plan carré devient de plus en plus proche de ce plan lorsque le solvant est de plus en plus polaire. Ensuite, la distance varie de 0,54Å dans l'eau à 0,62Å dans le benzène et 0,70Å en phase gazeuse. En phase gazeuse, la distance moyenne de Zn aux atomes O, N, Cl est réduite grâce à une distorsion du plan basal (de 3,6° à 15°). La longueur de la liaison Zn-Cl s'élève à 2,35 en phase gazeuse, et elle augmente des solvants apolaires aux solvants polaires, variant de 2,40 dans le benzène à 2,45 dans l'eau.

De même, le moment dipolaire et la bande interdite sont maximum dans les phases solvants polaires, et plus faibles pour les solvants moins polaires, et encore plus pour la phase gazeuse (voir tableau IV.2).

**Tableau IV.2.** Distances interatomiques moyennes (Å) entre les atomes M, Cl, N et O, distance (Å) entre Zn et le centre de gravité entre les atomes d'oxygène et d'azote, moyenne des angles (°), angles de torsion  $N_{\alpha}$ - $N_{\beta}$ - $O_{\beta}$ - $O_{\alpha}$  (°), gap énergétique (eV) et moment dipolaire (Debye) du complexe [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)]Cl dans le gaz et différentes solutions.

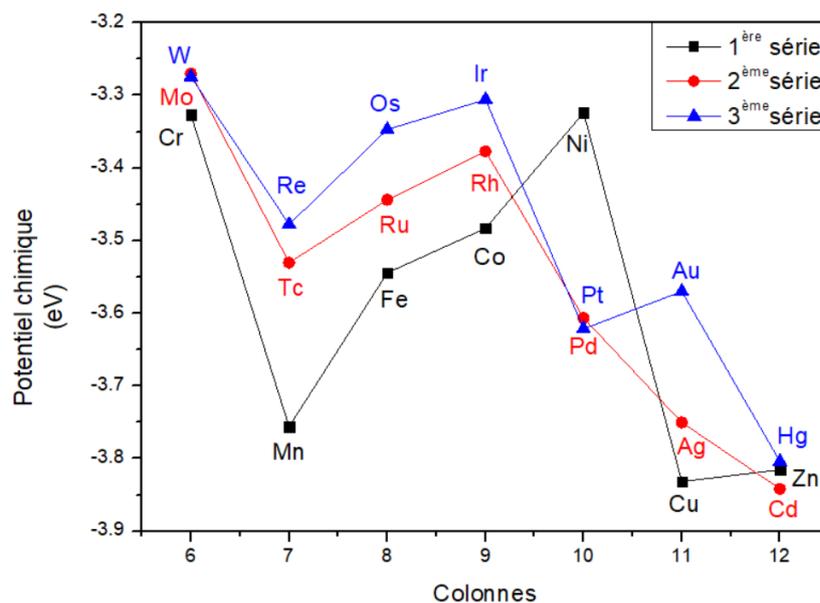
Phase	Moyenne des distances (Å)	Zn -Cnt (Å)	Zn-Cl (Å)	Moyenne des angles (°)	Angle de torsion $N_{\alpha}$ - $N_{\beta}$ - $O_{\beta}$ - $O_{\alpha}$ (°)	Gap (eV)	Moment dipolaire (Debye)
Gaz	2.201	0.697	2.348	105	15	2.874	9.89
Eau	2.489	0.538	2.451	106.5	3.6	3.090	15.50
DMSO	2.489	0.540	2.449	106.5	3.6	3.092	15.43
Ethanol	2.488	0.544	2.446	106.4	3.6	3.095	15.28
Chloroforme	2.485	0.576	2.422	106.2	3.7	3.119	13.92
Cyclohexane	2.480	0.626	2.390	105.8	6.6	3.096	12.02
Benzène	2.481	0.616	2.395	105.9	6	3.117	12.35

#### IV.2.2. Indices de réactivité

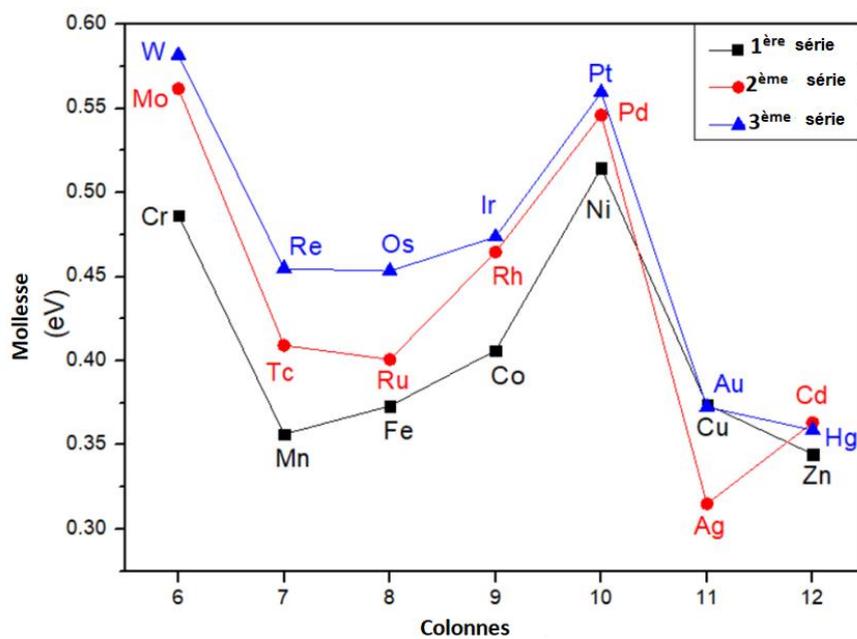
Le tableau IV.3 contient les valeurs calculées du potentiel chimique ( $\mu$ , eV) et de la dureté chimique ( $\eta$ , eV) pour les complexes TM [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl. Il est important de noter que le potentiel chimique suit la même tendance que la douceur par périodes du tableau périodique, à l'exception des MT des première et deuxième séries qui partagent la configuration électronique  $(n-1)d^{10}ns^{0,2}$ . Pour la troisième série, elle n'est vérifiée que pour les TM qui ont la configuration électronique  $5d^x6s^2$  où  $x=4,5,10$  (Figures IV.8, IV.9 et IV.10).

**Tableau IV.3.** Descripteurs de réactivité globale : potentiel chimique ( $\mu$ , eV), dureté chimique ( $\eta$ , eV) et indice d'électrophilicité ( $\omega$ , eV) des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl.

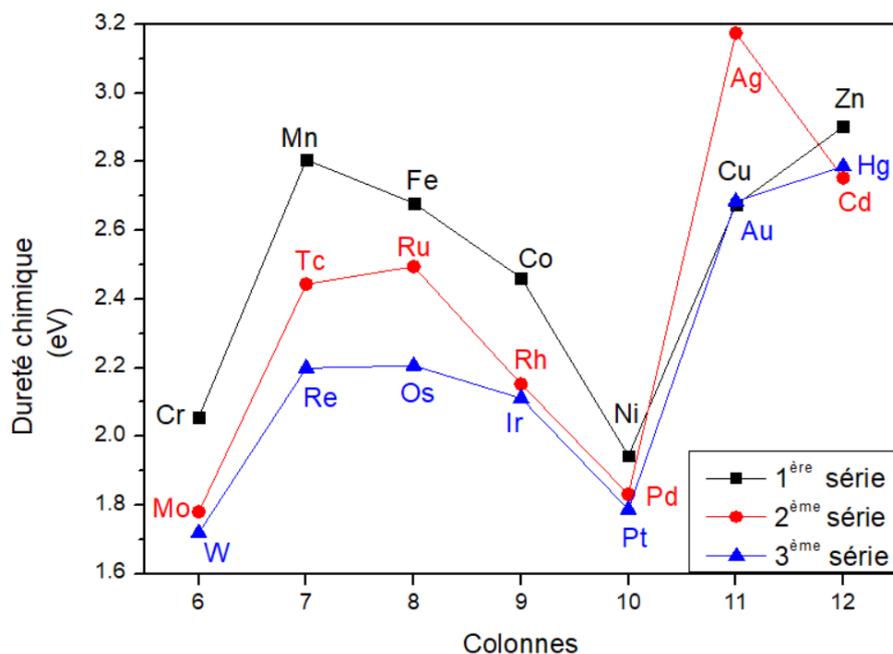
	$\mu$	$\eta$	$\Omega$
Cr	-3.327	2.056	2.691
Mn	-3.756	2.806	2.514
Fe	-3.544	2.680	2.344
Co	-3.483	2.462	2.464
Ni	-3.324	1.643	2.844
Cu	-3.832	2.674	2.745
Zn	-3.830	2.902	2.508
Mo	-3.270	1.780	3.003
Tc	-3.530	2.444	2.549
Ru	-3.444	2.495	2.376
Rh	-3.377	2.152	2.650
Pd	-3.607	1.831	3.552
Ag	-3.750	3.175	2.215
Cd	-3.842	2.753	2.680
W	-3.274	1.719	3.119
Re	-3.478	2.199	2.750
Os	-3.347	2.206	2.540
Ir	-3.306	2.111	2.588
Pt	-3.626	1.787	3.670
Au	-3.57	2.685	2.373
Hg	-3.804	2.787	2.597



**Fig. IV.7.** Variation du potentiel chimique (eV) des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.



**Fig. IV.8.** Variation de la mollesse (eV) des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)Mcurc)]Cl en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.



**Fig. IV.9.** Variation de la dureté des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$  en fonction de la position des métaux dans le tableau périodique.

Les résultats de  $(\mu)$  et  $(\eta)$  indiquent que  $[(bpy-CH_3)Ag(curc)] Cl$  est le plus dur,  $[(bpy-CH_3)Cd(curc)] Cl$  est le moins réactif et  $[(bpy-CH_3)Mo(curc)] Cl$  et  $[(bpy-CH_3)W(curc)] Cl$  sont les plus réactifs.

La réactivité des complexes des TM  $[(bpy-CH_3)M(curc)] Cl$  suit l'ordre :

1<sup>ère</sup> série : Ni > Cr > Co > Fe > Mn > Zn > Cu

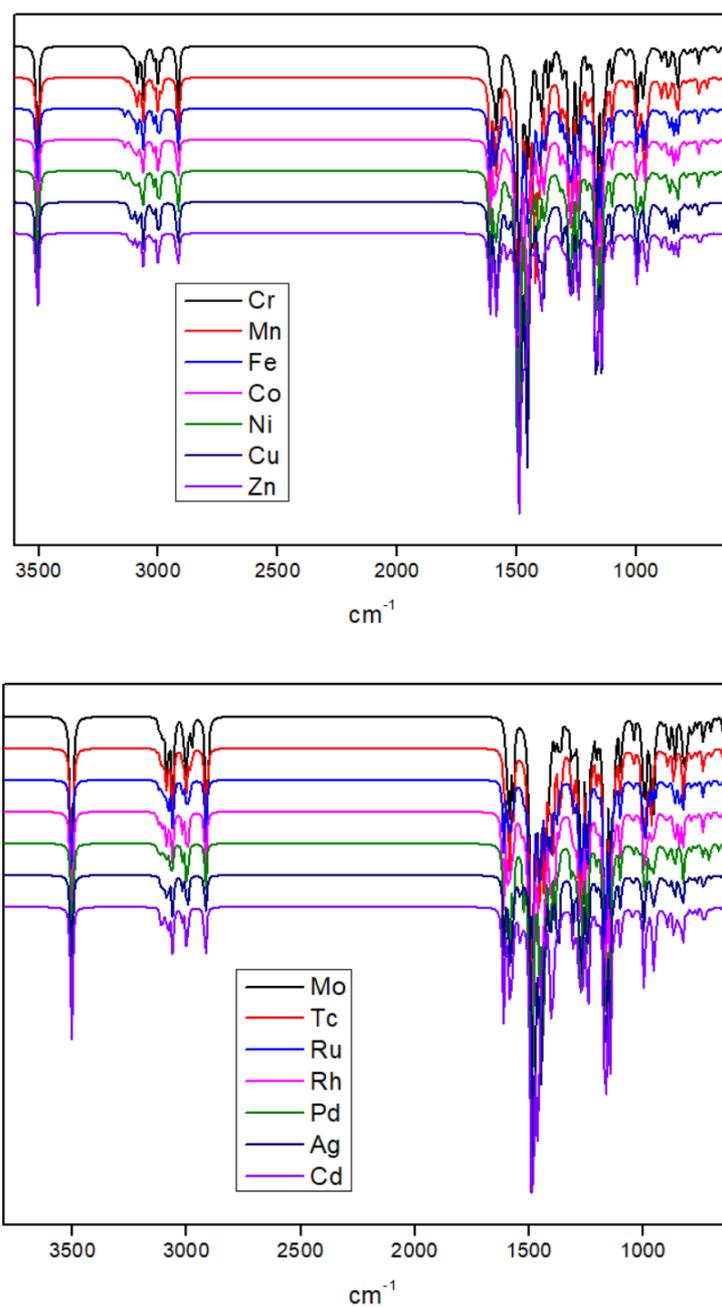
2<sup>ème</sup> série : Mo > Rh > Ru > Tc > Pd > Ag > Cd

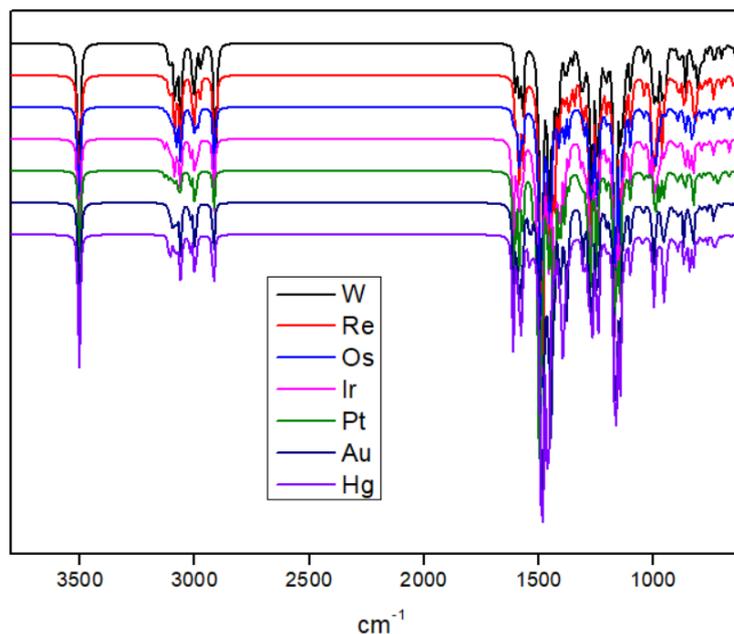
3<sup>ème</sup> série : W > Ir > Os > Re > Au > Pt > Hg

Comme le montre la Fig. IV.9, la dureté des complexes TMs varie de la même manière pour les trois séries par rapport à la position du métal dans le tableau périodique, à l'exception de Ru et Cd, et la classification de leurs valeurs suit : 1<sup>ère</sup> série > 2<sup>ème</sup> série > 3<sup>ème</sup> série.

### IV.2.3. Fréquences de vibrations

Les spectres IR calculés de 21 molécules optimisées de complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)] Cl$  ont été présentés sur la figure IV.10.





**Fig. IV.10.** Spectres IR calculés des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$ .

Les spectres présentent trois bandes : (a) une haute fréquence proche de  $1400-1550\text{ cm}^{-1}$  liée à l'étirement  $C=O$ , (b) une bande intermédiaire de déformation  $CH$  entre  $1100-1250\text{ cm}^{-1}$  (c) une large gamme de fréquences ( $2900-3200\text{ cm}^{-1}$ ) lié à l'étirement du  $CH_3$ .

Les vibrations d'étirement symétrique  $CO$  pour le complexe  $Zn$  ont été décalées de  $1625\text{ cm}^{-1}$  à  $1605\text{ cm}^{-1}$ , les pics théoriques correspondants sont également calculés à  $1490$  pour le complexe  $Zn$  et vers de  $1353-1466\text{ cm}^{-1}$  pour les autres complexes. L'étirement des proton liés respectivement à  $O_5$  et  $O_8$  du complexe  $[(bpy-CH_3)Zn(curc)] Cl$  observé expérimentalement dans la région de  $2600-3800\text{ cm}^{-1}$ , a été calculé théoriquement comme étant de  $3506\text{ cm}^{-1}$ .

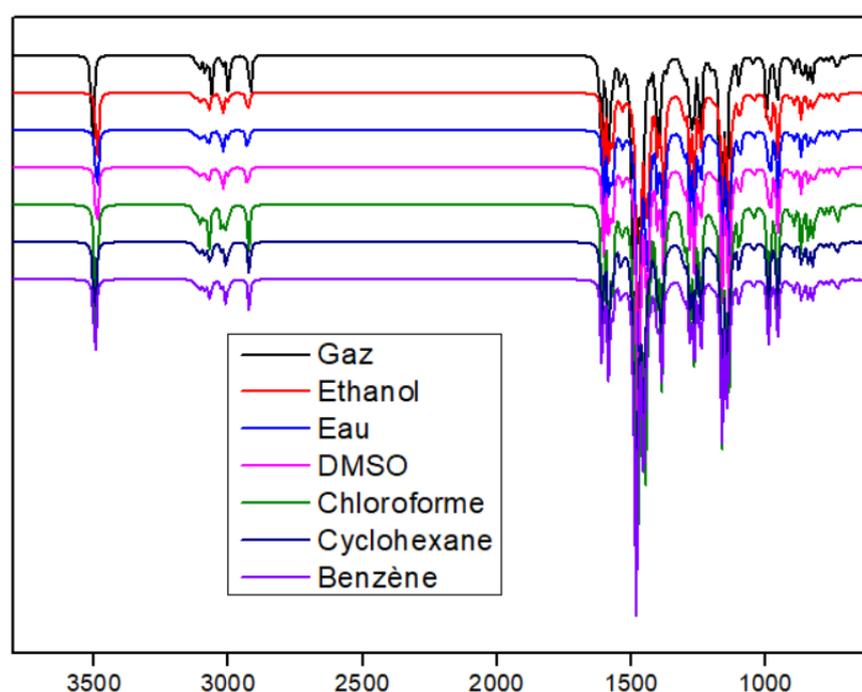
Dans le but d'inspecter l'effet du métal central sur les fréquences des fonctions. Le tableau IV.4 présente les fréquences calculées de  $C=O$ ,  $M-O_1$ ,  $M-O_2$ ,  $M-N_1$  et  $M-N_2$  des 21 complexes TM.  $W$  et  $Rh$  exceptés, la fréquence de la fonction  $C=O$  augmente de gauche à droite à partir du tableau périodique. On a aussi une diminution générale des fréquences du première série (3d) vers la troisième série (5d). Au total, le  $C=O$  varie de  $1353\text{ cm}^{-1}(W)$  à  $1466\text{ cm}^{-1}(Cd)$ . Le déplacement  $M-Cl$  a été déplacé de  $160\text{ cm}^{-1}$  (pour  $Pd$ ) à  $356\text{ cm}^{-1}$  (pour  $Fe$ ). Les vibrations  $MO$  sont calculées dans la région de  $550-588\text{ cm}^{-1}$  et les vibrations  $MN$  dans la région de  $504-576\text{ cm}^{-1}$ .

**Tableau VI-4.** Fréquences calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) de C=O, M-Cl, M-O1, M-O2, M-N1 et M-N2 des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl.

	<b>C=O</b>	<b>M-Cl</b>	<b>M-O1</b>	<b>M-O2</b>	<b>M-N1</b>	<b>M-N2</b>
<b>Cr</b>	1398	344	562	585	543	553
<b>Mn</b>	1448	311	558	579	544	549
<b>Fe</b>	1450	356	559	581	549	551
<b>Co</b>	1454	246	560	580	549	554
<b>Ni</b>	1456	164	567	585	553	557
<b>Cu</b>	1458	266	557	571	533	543
<b>Zn</b>	1490	284	552	571	529	536
<b>Mo</b>	1379	323	564	583	550	569
<b>Tc</b>	1396	312	560	582	548	570
<b>Ru</b>	1425	345	558	581	555	556
<b>Rh</b>	1444	233	560	581	556	558
<b>Pd</b>	1440	160	561	587	564	566
<b>Ag</b>	1445	237	554	572	507	537
<b>Cd</b>	1466	271	551	570	525	531
<b>W</b>	1353	308	569	588	558	576
<b>Re</b>	1381	301	563	584	553	573
<b>Os</b>	1388	329	561	585	564	564
<b>Ir</b>	1434	227	562	586	566	569
<b>Pt</b>	1437	162	564	588	569	571
<b>Au</b>	1445	225	550	580	504	534

Hg	1462	254	550	570	524	527
----	------	-----	-----	-----	-----	-----

Afin d'examiner l'effet du solvant sur l'énergie HOMO-LUMO et le spectre électronique (tableau IV.2 et figure IV.11), six solvants différents (eau, éthanol, DMSO, chloroforme, cyclohexane et benzène) sont utilisés. Les spectres IR calculés pour le complexe de Zn à B3LYP/LANLD2Z présentés sur la figure IV.11 montrent une augmentation de l'intensité des pics de complexes solvatés par rapport aux résultats de la phase gazeuse, et les pics trouvés dans les solvants polaires sont plus intenses que ceux des solvants apolaires, comme attendu.



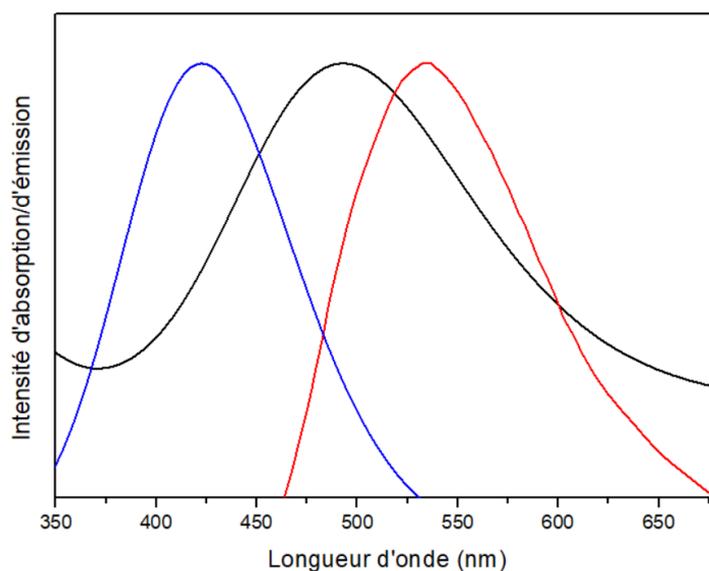
	Xmax (cm <sup>-1</sup> )	Ymax (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Gaz	1490	7226
Eau	1473	16548
DMSO	1481	16454
Ethanol	1481	16079
Benzène	1481	11756
Cyclohexane	1481	10214
Chloroforme	1481	7317

**Fig. IV.11.** Spectres IR calculés pour le complexe de Zn en phase gazeuse et dans différentes solutions.

### IV.3. Propriétés spectroscopiques

#### IV.3.1. Spectres d'absorption et d'émission électroniques

Pour la première fois, des calculs restreints TD-DFT de la transition électronique d'absorption du complexe [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)] Cl ont été effectués. Les résultats du spectre d'absorption électronique calculé du complexe de Zn enregistré en phase gazeuse à température ambiante sont donnés sur la figure IV.12. La longueur d'onde d'absorption maximale est de 425 nm. Les spectres d'émission expérimentaux et théoriques du complexe Zn dans le DMSO sont également rapportés sur la figure IV.12, donnant une longueur d'onde d'émission maximale à 495 nm, non loin de la valeur expérimentale (543 nm)<sup>1</sup>. Un meilleur accord du spectre d'émission avec l'expérimental nécessiterait le choix d'une fonctionnelle plus adaptée, mais les tendances ne seraient pas dépendantes de la fonction.



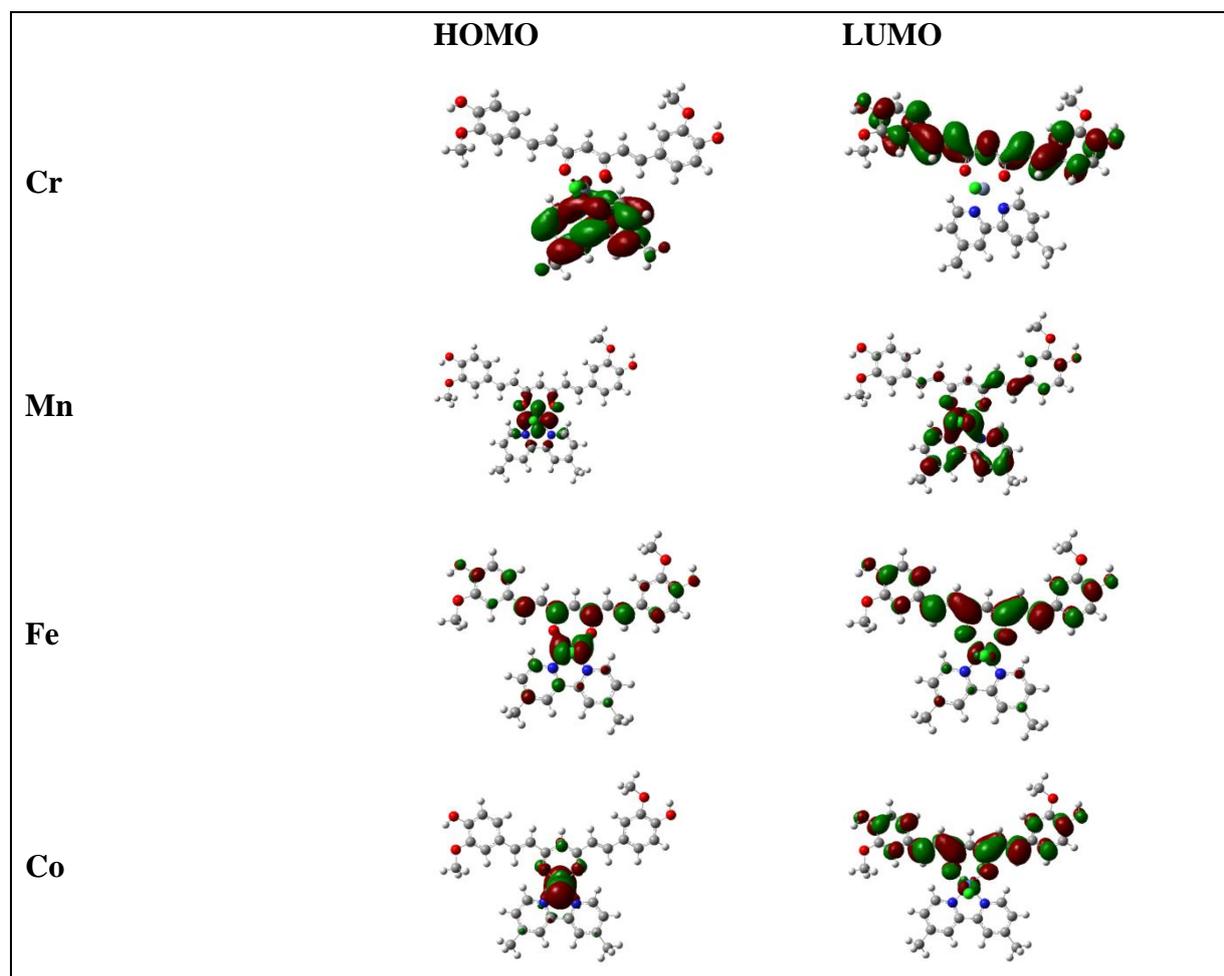
**Fig. IV.12** Spectres d'absorption et d'émission du complexe [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)]Cl à température ambiante (Bleu : spectres d'absorption calculés en phase gazeuse, Noir : spectres d'émission calculés dans le DMSO, Rouge : spectre d'émission expérimental dans le DMSO)

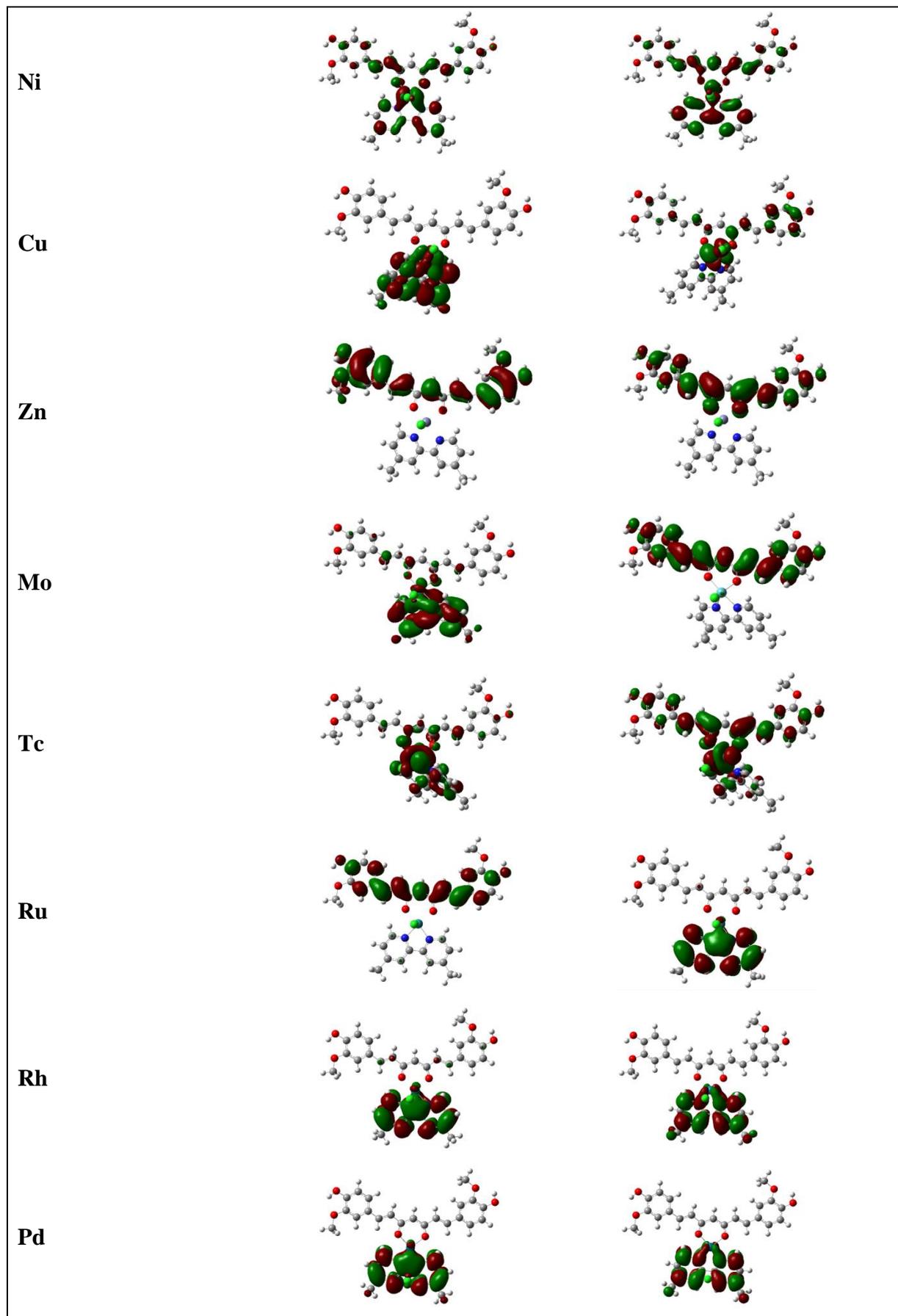
### IV.3.2. L'influence de la nature du métal central et du solvant sur les spectres électroniques

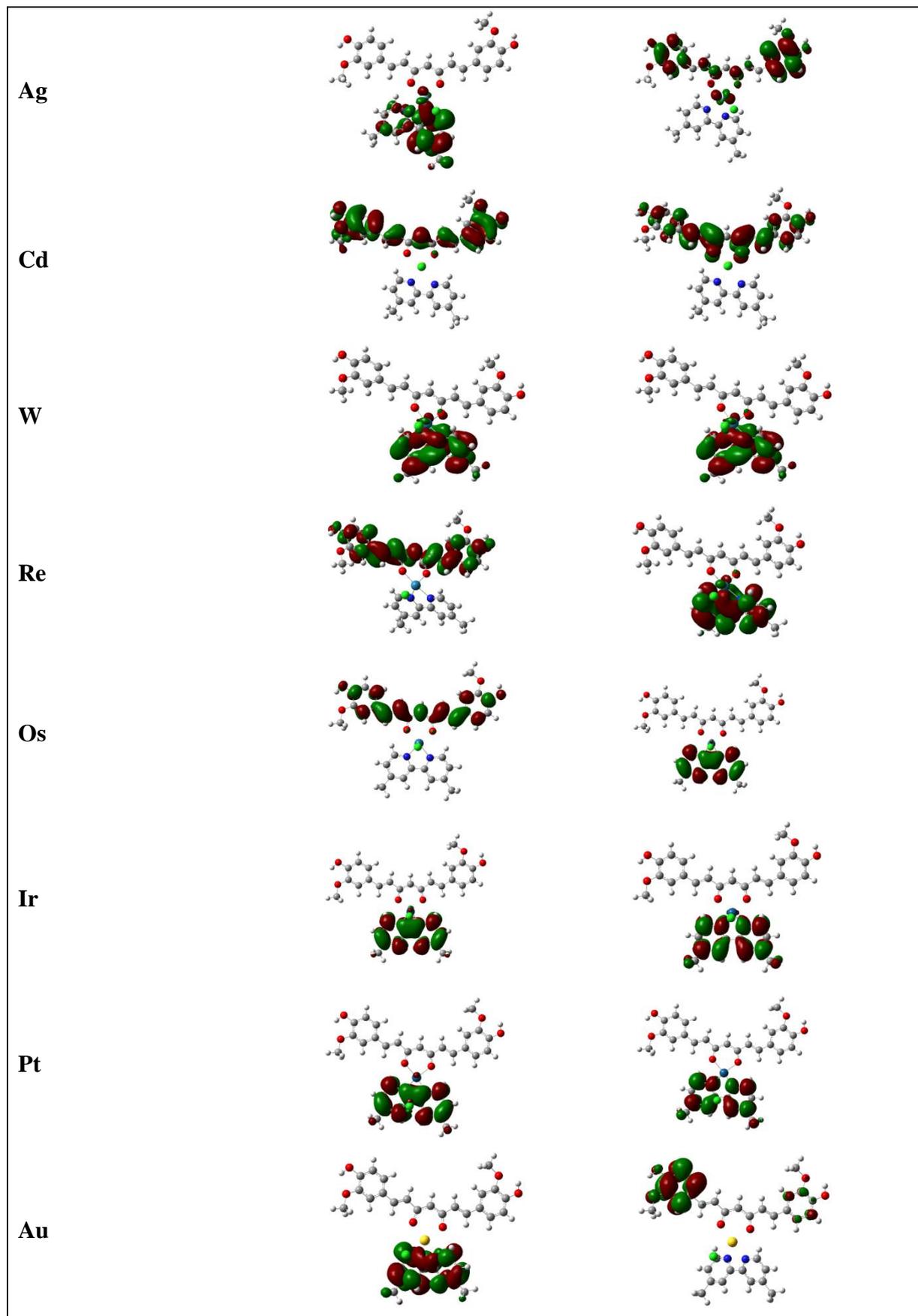
Pour l'étude de la nature des orbitales frontières des complexes TMs en phase gazeuse, le tableau 5 rapporte les orbitales frontières de 21 complexes. Le plus grand écart d'énergie dans chaque série est trouvé pour les complexes Zn, Cd et Hg, leur atome central appartenant à la colonne périodique 12, avec leur couche *d* remplie : En conséquence, leurs orbitales HOMO-LUMO ont un caractère curc-curc.

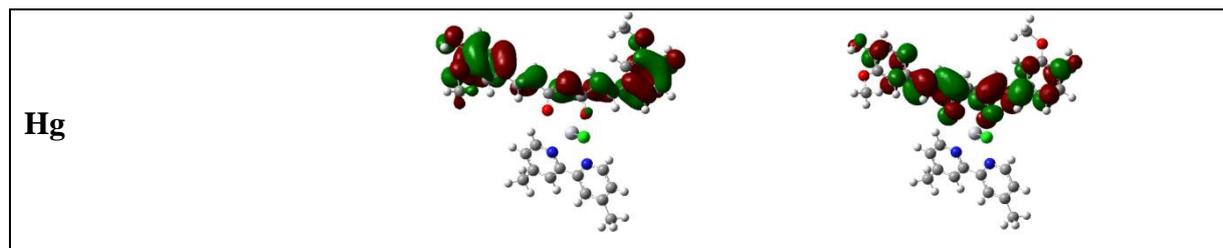
Pour Cr, Mo et W qui partagent la même configuration électronique selon le remplissage de Klechkowski, leurs HOMO-LUMO sont comme byp-curc. Ir et Pt de la troisième série ont les valeurs d'écart énergétique les plus faibles et ont un caractère HOMO-LUMO de type byp-byp. Les charges de métal Mulliken les plus importantes dans les deuxième et troisième séries sont pour les complexes Ag et Au, et leurs orbitales frontières sont sous la forme byp-curc.

**Tableau IV.5.** Calcul des orbitales frontières des complexes  $[(\text{bpy-CH}_3)\text{M}(\text{curc})]\text{Cl}$ .









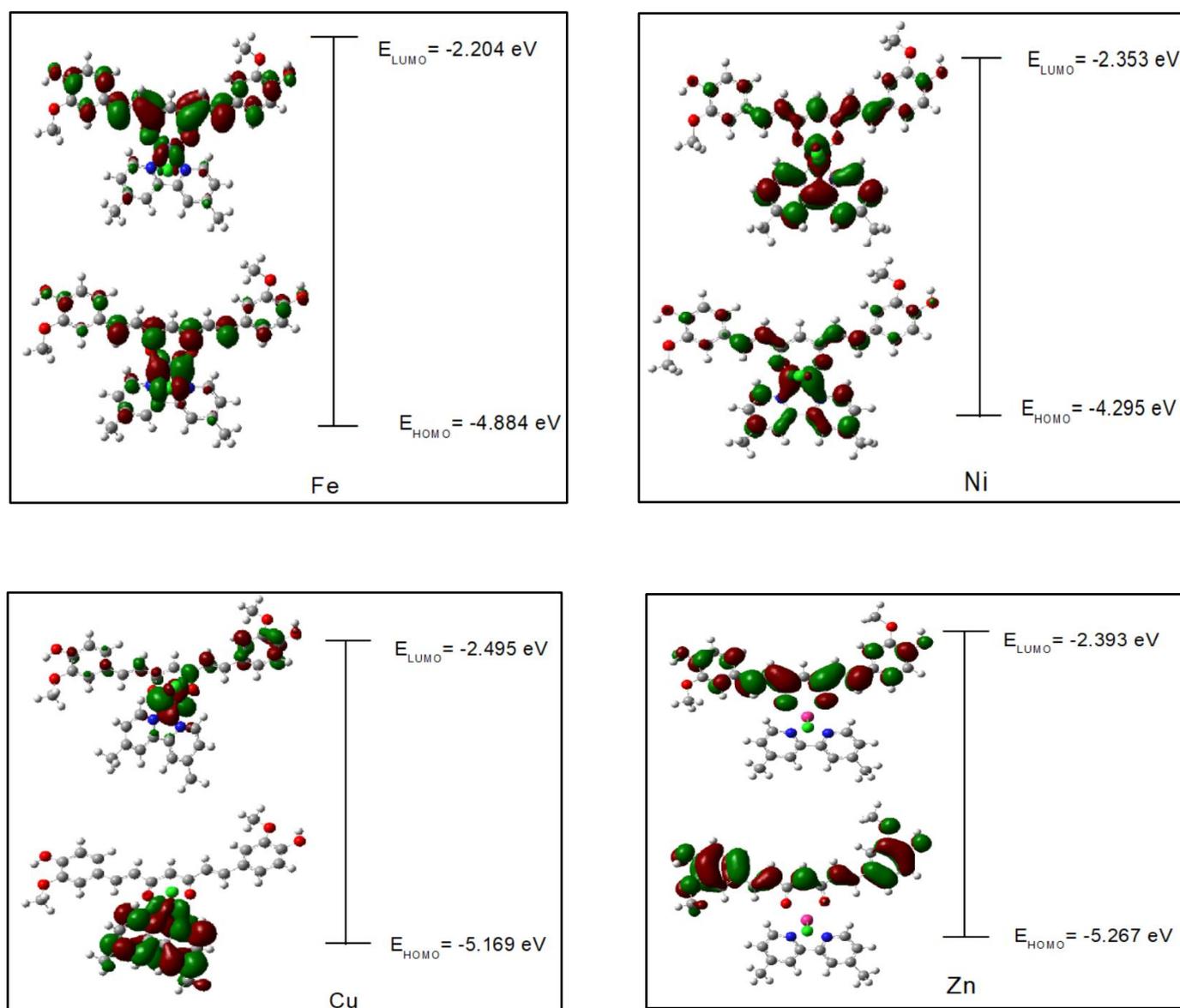
Le diagramme des orbitales moléculaires des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl où M=Fe, Ni, Cu et Zn donné sur la figure IV.13, montre le caractère différent des orbitales frontières entre les différents complexes de l'étude.

Le tableau IV.6 rapporte le résultat de l'absorption électronique calculée des complexes de TMs en phase gazeuse. Comme on peut le voir dans le tableau IV.6, la position de la bande d'absorption maximale des complexes du titre dépend modestement de la nature du métal central. La longueur d'onde d'absorption la plus élevée se situe dans la plage de 451 nm à 402 nm. Les valeurs les plus élevées de pourcentage de contribution sur les complexes TMs sont : 87% pour Ni, 98% pour Zn, 80% pour Ru, 92% pour Pd, 99% pour Cd, 86% pour Pt et 98% pour Hg, caractérisant le ligand à un autre transfert de charge de ligand (LLCT) de la curcumine au ligand bipyridine. Pour les éléments Mo, Tc, Rh et W, les valeurs les plus élevées du pourcentage de contribution des maxima d'absorption sont caractérisées par des bandes de transfert de charge intra-ligand (ICLT).

**Tableau IV.6.** Longueur d'onde d'absorption (nm), forces d'oscillateur (f), transitions électroniques, pourcentage de contribution (%), type de transition, écart énergétique (eV) des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg calculés à B3LYP/LANL2DZ en phase gazeuse.

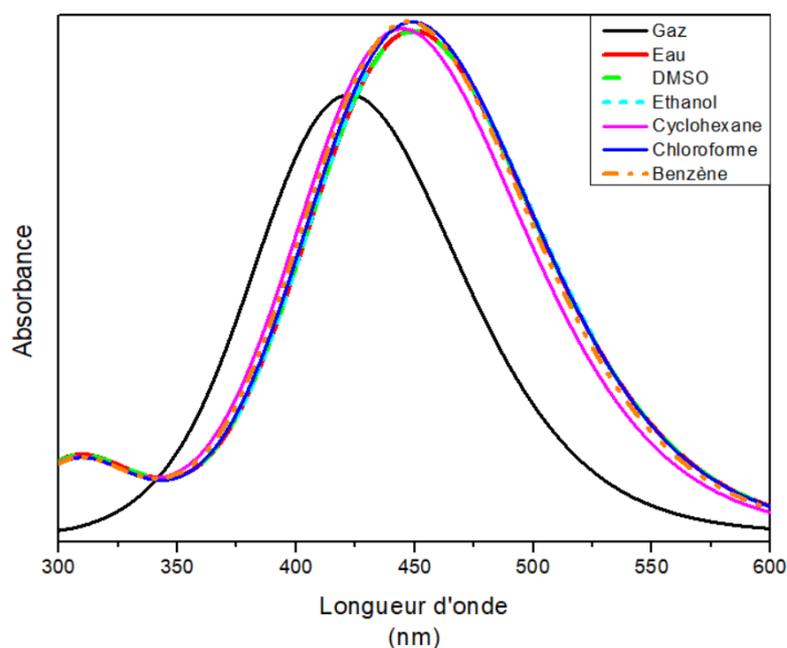
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	f	Transitions électroniques	Pourcentage de contribution (%)	Type de transition	Gap énergétique (eV)
Cr	402	1.006	H-2 $\rightarrow$ L+1	38	LLCT	0.594
Mn	441	0.701	H-2 $\rightarrow$ L	30	LLCT	0.224
Fe	427	0.895	H-3 $\rightarrow$ L+1	45	LMCT	0.709
Co	431	0.592	H-2 $\rightarrow$ L+2	25	MLCT	0.523
Ni	437	1.105	H-3 $\rightarrow$ L	87	LLCT	0.180
Cu	429	0.569	H $\rightarrow$ L+1	26	MLCT	0.490
Zn	425	1.276	H $\rightarrow$ L+1	98	LLCT	1.942
Mo	419	1.293	H-2 $\rightarrow$ L	42	ICLT	0.884
Tc	423	0.384	H-3 $\rightarrow$ L ( $\alpha$ )	24	ICLT	0.230
			H-1 $\rightarrow$ L+5 ( $\beta$ )	34	ICLT	
Ru	426	0.694	H-3 $\rightarrow$ L+1	80	LMCT	0.150
Rh	431	0.473	H-3 $\rightarrow$ L+1	26	ICLT	0.132
Pd	446	1.147	H-3 $\rightarrow$ L	92	LMCT	0.208
Ag	421	1.276	H $\rightarrow$ L( $\alpha$ )	43	LLCT	0.779
			H $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )	43	LLCT	
Cd	423	1.315	H $\rightarrow$ L+1	99	LLCT	1.953
W	418	0.994	H-1 $\rightarrow$ L+5	28	ICLT	0.848
Re	429	0.549	H $\rightarrow$ L+2( $\alpha$ )	21	ICLT	0.306
			H-1 $\rightarrow$ L+6( $\beta$ )	21	LLCT	
Os	414	0.547	H-1 $\rightarrow$ L+3	35	LLCT	0.302
Ir	429	0.800	H-3 $\rightarrow$ L	40	LLCT	0.153
Pt	451	0.965	H-3 $\rightarrow$ L	86	LLCT	0.185
Au	440	0.835	H-1 $\rightarrow$ L( $\alpha$ )	39	LLCT	0.604
			H $\rightarrow$ L+1( $\beta$ )	41	LLCT	
Hg	424	1.284	H $\rightarrow$ L+1	98	LLCT	1.977

En outre, le complexe Re présente des transferts de charge combinés du ligand au même ligand (ICLT) et du ligand à un autre ligand (LLCT) avec 21% de pourcentage de contribution.



**Fig. IV.13.** Diagramme des orbitales moléculaires des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$  où  $M=Fe, Ni, Cu$  et  $Zn$ .

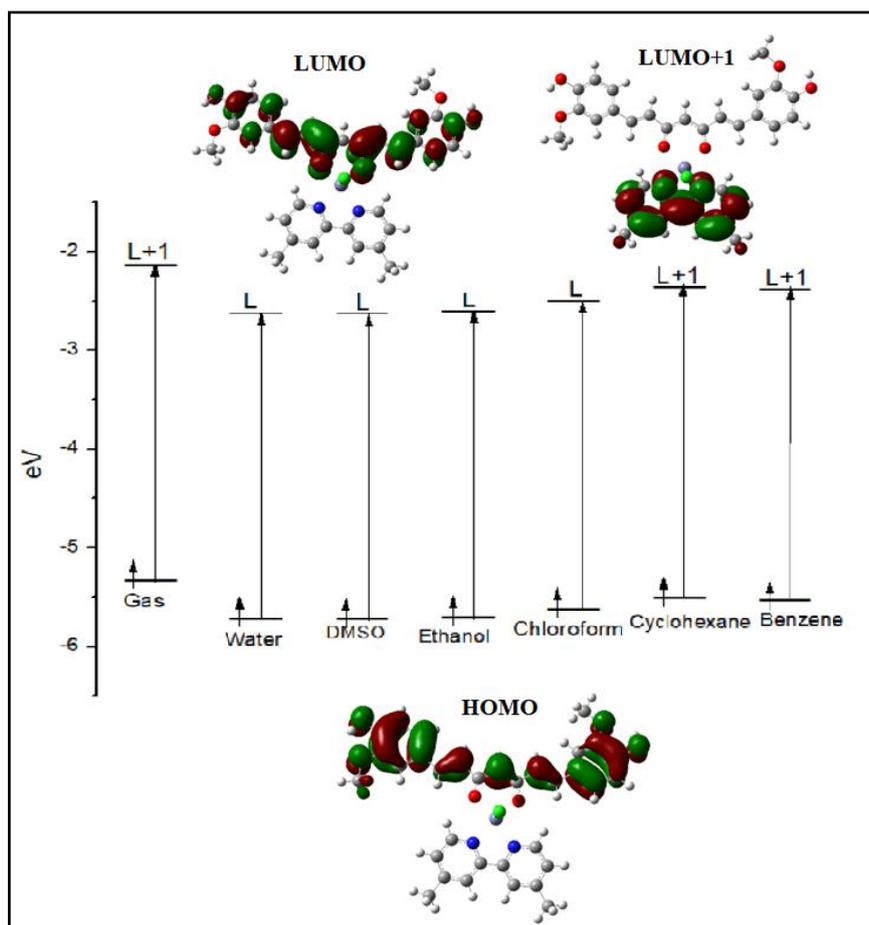
De plus, le spectre UV-Vis du complexe Zn a été calculé dans différents solvants afin d'examiner l'effet du solvant sur l'absorption électronique (voir Figure IV.14). Le complexe Zn présente une forte absorption dans la région UV-Vis, le maximum d'absorption dans la solution de DMSO se situe à 454 nm, très proche de la valeur expérimentale trouvée dans la gamme de 408-450 nm<sup>1</sup>.



	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\epsilon$ (l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Gaz	425	55898
Eau	452	64069
DMSO	454	64069
Ethanol	452	64445
Cyclohexane	447	64301
Chloroforme	451	65177
Benzène	449	65231

**Fig. IV.14.** Spectres d'absorption du composé [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)]Cl en phase gazeuse et dans différents solvants.

La figure IV.15 indique que la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO est la transition électronique majeure dans les solvants polaires avec 100% de pourcentage de contribution, et elle est caractérisée par un transfert de charge intra-ligand (ILCT) alors que dans les solutions de cyclohexane et de benzène, la longueur d'onde d'absorption la plus élevée provient d'un HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 (Contribution 100%) qui correspond à un transfert de charge d'un ligand à un autre ligand (LLCT).



**Fig. IV.15.** Diagrammes de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour le complexe dans des phases gazeuse et liquides.

La détermination des propriétés de transport électrique moléculaire, la mesure de la conductivité électronique ainsi que la stabilité chimique moléculaire sont principalement déterminées par le gap énergétique ( $\Delta E$ ).

Le tableau IV.6 indique que l'écart énergétique HOMO-LUMO le plus élevé se trouve dans les complexes Hg, Cd et Zn, avec des valeurs de 1,977 eV, 1,953 eV et 1,942 eV, respectivement, montrant qu'il s'agit des molécules les plus dures. Alors que les plus doux sont les complexes Rh, Ru et Ir avec des valeurs d'écart d'énergie de 0,132 eV, 0,150 eV et 0,153 eV, respectivement.

Le classement de l'écart énergétique de haut en bas est :

$$\Delta E_{Hg} > \Delta E_{Cd} > \Delta E_{Zn} > \Delta E_{Mo} > \Delta E_W > \Delta E_{Ag} > \Delta E_{Fe} > \Delta E_{Au} > \Delta E_{Cr} > \Delta E_{Co} > \Delta E_{Cu} > \\ \Delta E_{Re} > \Delta E_{Os} > \Delta E_{Tc} > \Delta E_{Mn} > \Delta E_{Pd} > \Delta E_{Pt} > \Delta E_{Ni} > \Delta E_{Ir} > \Delta E_{Ru} > \Delta E_{Rh}$$

Sachant que :  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$

Le solvant peut affecter non seulement les géométries d'équilibre des molécules mais aussi leur activité optique, comme il est bien connu. Six solvants de polarités différentes, à savoir l'eau, le DMSO, l'éthanol, le cyclohexane, le chloroforme et le benzène sont étudiés à cet effet. La gamme spectrale UV-Visible du complexe Zn (II) calculé au niveau de la théorie PCM TD-B3LYP/LANL2DZ est rapporté dans la figure IV.14. L'absorption de longueur d'onde la plus élevée dans la solution de DMSO, observée expérimentalement dans la gamme 408-450 nm, est calculée comme étant proche de 452 nm.

Comme on peut le voir sur la figure IV.14, un effet bathochrome résultant de l'effet solvant est clairement noté et la classification décroissante des longueurs d'onde maximales d'absorption est donnée comme suit : DMSO > Eau > Ethanol > Chloroforme > Benzène > Cyclohexane. Les maxima d'absorption ont été trouvés à 452 nm dans l'eau et l'éthanol, 454 nm dans le DMSO, 447 nm dans le cyclohexane, 451 nm dans le chloroforme et 449 nm dans le benzène. Ces décalages sont plutôt faibles, mais ils suivent la polarité des solvants, comme attendu.

Le classement décroissant du coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) est comme suit :

$$\text{Benzène} > \text{Chloroforme} > \text{Éthanol} > \text{Cyclohexane} > \text{DMSO} \geq \text{Eau} > \text{Gaz}$$

## IV.4. Paramètres thermodynamiques

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.7. En faisant varier le métal central, l'énergie vibrationnelle au point zéro et l'énergie thermique changent légèrement, et leurs valeurs se situent respectivement entre 361 kcal/mol et 364 kcal/mol, et entre 388 kcal/mol et 390 kcal/mol. Cela indique que les vibrations des ligands sont inchangées (c'est-à-dire que le ligand est plutôt rigide), et le changement unique est dû aux distances métal-ligand, d'autant plus grandes que le cation est plus gros.

Tableau IV.7. Paramètres thermodynamiques des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl.

	Propriétés thermiques (Hartree/Particle)		Entropie <b>S</b> (Cal/Mol -Kelvin)	Moment dipolaire (D)	Énergie vibratoire du point zéro (Kelvin.cal/mol)	Énergie thermique totale (Kelvin.Cal/ Mol)	Capacité calorifique molaire à volume constant <b>CV</b> (Cal/ Mol- Kelvin)	Constantes de rotation (GHZ)		
	Somme des énergies libres électroniques et thermiques	Somme des enthalpies électroniques et thermiques						X	Y	Z
Zn	-1916.953	-1916.824	269.817	9.89	362.783	389.785	157.835	0.0 61	0.0 35	0.0 24
Cu	-2047.458	-2047.327	275.429	12.83	362.843	389.818	157.638	0.0 65	0.0 33	0.0 25
Ni	-2020.619	-2020.492	267.472	8.95	363.989	390.504	156.508	0.0 66	0.0 35	0.0 24
Co	-1996.419	-1996.293	265.175	7.39	364.126	390.508	156.404	0.0 65	0.0 35	0.0 24
Fe	-1974.765	-1974.639	265.361	7.48	364.043	390.343	156.241	0.0 65	0.0 35	0.0 23
M n	-1955.254	-1955.128	265.064	6.15	363.375	389.839	156.850	0.0 64	0.0 35	0.0 24
Cr	-1937.628	-1937.504	260.916	6.51	363.578	389.841	156.522	0.0 68	0.0 34	0.0 25
Cd	-1899.403	-1899.269	282.224	11.19	361.937	389.409	158.413	0.0 55	0.0 34	0.0 23
Ag	-1997.012	-1996.879	280.747	9.93	361.589	389.099	158.603	0.0 56	0.0 34	0.0 23
Pd	-1978.016	-1977.890	266.319	7.38	363.567	390.200	157.038	0.0 57	0.0 36	0.0 22
Rh	-1960.825	-1960.698	268.234	8.09	363.650	390.191	156.705	0.0 59	0.0 36	0.0 23
Ru	-1945.201	-1945.076	236.765	5.97	363.589	389.944	156.519	0.0 59	0.0 36	0.0 23
Hg	-1894.032	-1893.896	285.994	11.20	361.520	389.211	158.708	0.0 50	0.0 34	0.0 24

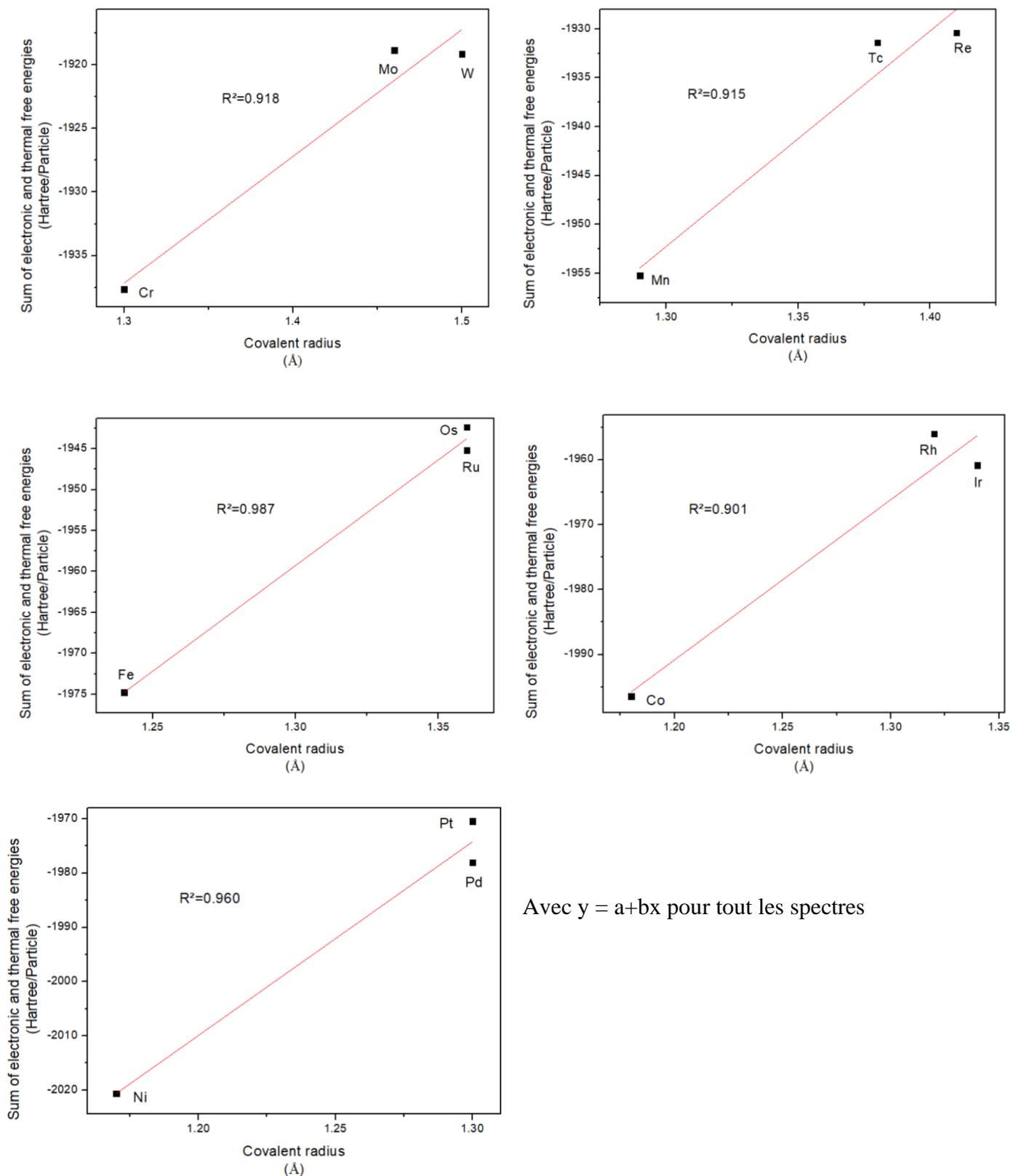
Au	-1986.687	-1986.554	279.649	4.98	361.810	389.273	158.432	0.0 52	0.0 35	0.0 22
Pt	-1970.445	-1970.319	266.086	7.53	363.902	390.461	156.761	0.0 56	0.0 35	0.0 22
Ir	-1956.011	-1955.884	267.206	7.24	363.789	390.240	156.507	0.0 59	0.0 36	0.0 23
Os	-1942.352	-1942.226	264.676	5.97	363.385	389.720	156.551	0.0 59	0.0 35	0.0 23
M o	-1918.855	-1918.730	261.656	4.72	362.717	389.055	157.151	0.0 67	0.0 33	0.0 25
Re	1930.408	-1930.283	263.853	4.21	362.848	389.216	157.108	0.0 66	0.0 33	0.0 25
Tc	-1931.393	-1931.268	263.716	5.09	363.103	389.482	156.944	0.0 66	0.0 33	0.0 25
W	-1919.148	-1919.024	261.032	3.40	362.437	388.742	157.383	0.0 67	0.0 33	0.0 25

Les valeurs de l'entropie calculé sont trouvées dans l'intervalle 236.765 et 285.994 Cal/Mol.Kelvin, sachant que les éléments Ag, Cd et Hg prennent les plus grandes valeurs : 285.994, 288.224 et 280.747 Cal/Mol.Kelvin respectivement. Et la plus petite valeur est trouvée pour le complexe de Ru et elle est égale à 236.765 Cal/Mol.Kelvin.

Les valeurs les plus élevées du moment dipolaire sont trouvées pour le Cu et les éléments qui possèdent une couche de valence saturée de la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> séries (Hg et Cd). La capacité calorifique molaire à volume constant calculée change légèrement et ses valeurs se situent entre 156.241 et 158.708 Cal/Mol.Kelvin.

La figure IV.16 présente une excellente corrélation linéaire entre la somme des énergies libres électroniques et thermiques et le rayon covalent des TM pour les colonnes 6, 7, 8, 9 et 10 du tableau périodique.

Comme on peut le voir sur les figures IV.16, la différence est strictement liée à la plus petite taille des métaux de la première série de transition par rapport aux métaux des deuxième et troisième séries qui sont quasi-similaires, grâce aux corrections relativistes dans les atomes lourds (troisième série), comme cela est bien connu.

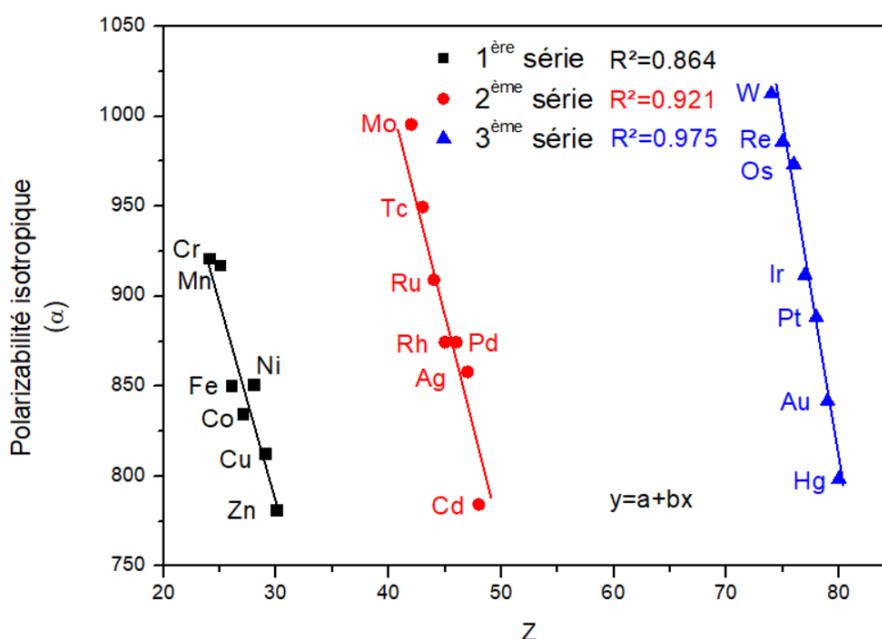


**Fig. IV.16.** Variation de la somme des énergies électroniques et thermiques libres (Hartree/particule) des complexes  $[(bpy-CH_3)M(curc)]Cl$  en fonction du rayon covalent ( $\text{\AA}$ ) des métaux de transition.

### IV.5. Propriétés optiques non linéaires

Les résultats des calculs en phase gazeuse sont donnés dans les tableaux 8 et 9.

La figure 17 montre une bonne corrélation linéaire entre la polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ) et le nombre atomique des éléments des métaux de transition par série dans le tableau périodique.



**Fig. IV.17.** La corrélation entre la polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ) et le nombre atomique des éléments par séries dans le tableau périodique.

Il est possible de trier les complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl selon l'ordre suivant de diminution de l'hyperpolarisabilité du premier ordre :

Première série : Mn > Cu > Ni > Co > Cr > Fe > Zn

Deuxième série : Ag > Tc > Rh > Pd > Mo > Cd > Ru

Troisième série : Re > Au > Pt > Os > W > Hg > Ir

A partir de ces résultats, les valeurs calculées sont trouvées que pour chaque série, la plus grande valeur est 3 fois plus élevée que la plus petite valeur. Par conséquent, les complexes Mn, Ag et Re sont les meilleurs candidats aux propriétés NLO.

Les complexes à base de Mn, Ag et Re sont les meilleurs candidats aux propriétés NLO.

**Tableau IV.8.** Anisotropie de polarisabilité ( $\Delta\alpha$ )(esu), polarisabilité ( $\alpha$ )(esu) et leurs composants des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl, calculés en phase gazeuse.

	$\alpha_{xx} \times 10^{-23}$	$\alpha_{xy} \times 10^{-23}$	$\alpha_{yy} \times 10^{-23}$	$\alpha_{xz} \times 10^{-23}$	$\alpha_{yz} \times 10^{-23}$	$\alpha_{zz} \times 10^{-23}$	$\alpha \times 10^{-23}$	$\Delta\alpha \times 10^{-23}$
Cr	1330.769	66.254	950.584	-51.705	26.666	481.933	921.096	736.443
Mn	1392.247	-33.683	1003.991	-37.621	-41.426	355.895	917.378	906.862
Fe	1337.939	-32.940	907.002	-4.213	-17.079	306.589	850.510	897.186
Co	1328.283	-44.630	849.805	-17.308	-1.850	326.190	834.759	868.131
Ni	1363.741	-33.758	858.714	14.885	-42.307	330.748	851.068	894.671
Cu	1249.064	30.025	715.776	-30.883	1.912	472.636	812.492	687.878
Zn	1293.779	-39.992	697.923	-39.10257	21.480	352.228	781.310	824.944
Mo	1419.503	100.918	1032.283	50.852	-30.126	534.845	995.543	768.115
Tc	1359.987	110.845	937.931	35.866	1.569	551.016	949.645	700.809
Ru	1361.651	-20.861	1051.528	-1.602	-18.114	314.021	909.067	932.100
Rh	1347.123	-34.196	947.986	-1.521	-9.892	328.190	874.433	889.292
Pd	1400.318	-59.779	878.653	-3.972	11.924	344.442	874.471	914.437
Ag	1278.836	76.911	903.048	-41.289	33.930	391.922	857.935	771.064
Cd	1260.180	31.976	675.220	-52.358	-29.350	417.294	784.231	748.051
W	1453.015	111.695	1039.493	57.706	-25.550	545.115	1012.541	787.303
Re	1399.321	124.642	997.945	41.383	-0.076	560.541	985.936	726.628
Os	1412.880	-8.345	1185.041	-9.858	-12.169	322.037	973.319	996.650
Ir	1374.488	-25.133	1031.327	-2.991	-12.243	329.706	911.841	922.388

Pt	1409.287	-56.269	907.587	-3.206	15.468	347.651	888.175	919.865
Au	1293.740	4.671	841.703	-43.876	-38.763	389.289	841.577	783.278
Hg	1208.429	23.774	699.245	46.521	51.036	487.405	798.359	641.880

**Tableau IV.9.** Première hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) et ses composants (esu) des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl calculés en phase gazeuse.

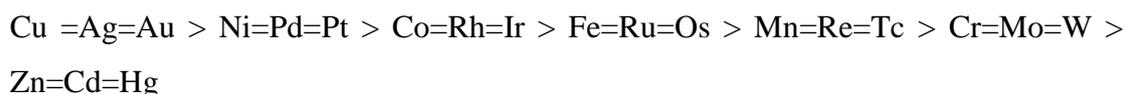
	$\beta_{xxx} \times 10^{-30}$	$\beta_{xxy} \times 10^{-30}$	$\beta_{xyy} \times 10^{-30}$	$\beta_{yyy} \times 10^{-30}$	$\beta_{xxz} \times 10^{-30}$	$\beta_{xyz} \times 10^{-30}$	$\beta_{yyz} \times 10^{-30}$	$\beta_{xzz} \times 10^{-30}$	$\beta_{yzz} \times 10^{-30}$	$\beta_{zzz} \times 10^{-30}$	$\beta \times 10^{-30}$
Cr	29.251	67.432	-3.943	-56.998	-2.415	-2.731	16.083	0.833	9.727	13.217	45.720
Mn	29.512	120.685	-21.483	61.296	-8.157	-8.883	-29.632	4.190	13.127	-11.798	111.238
Fe	27.571	72.703	-16.906	10.786	-2.315	-1.690	-12.835	0.328	1.586	-4.363	42.875
Co	25.200	75.691	-16.278	27.315	-4.064	-0.710	-9.994	0.650	4.454	-7.665	58.918
Ni	35.386	83.645	-13.747	23.791	-7.706	-1.915	-12.159	0.097	7.908	-11.788	65.110
Cu	72.043	-49.981	-18.697	-32.180	-4.166	-3.274	-4.388	1.819	-0.296	7.440	82.627
Zn	4.555	58.808	-6.328	9.210	5.494	0.525	-2.727	-0.566	1.969	-4.930	29.826
Mo	-21.896	-41.836	12.228	59.878	-4.039	-5.091	2.665	-0.807	-4.308	8.978	48.783
Tc	-51.585	-68.716	14.894	94.774	-5.680	-7.214	-6.886	-4.483	-10.027	11.001	84.008
Ru	30.946	71.505	-23.320	-25.811	-3.127	-1.756	-13.732	0.131	0.491	-4.013	25.201
Rh	33.541	80.343	-18.125	23.299	-2.819	-1.642	-10.956	0.195	1.500	-7.765	58.914
Pd	40.182	92.284	-25.589	14.466	-9.663	0.857	-1.878	-0.191	-1.887	-9.328	56.218

---

Ag	75.809	-57.998	-20.674	-48.656	-10.357	-2.273	-6.289	1.163	6.048×10 <sup>-4</sup>	0.044	97.242
Cd	5.795	56.765	-1.993	7.308	-7.851	1.466	1.417	0.691	1.271	4.415	27.281
W	-10.396	-23.426	10.332	49.284	-4.278	-6.334	-4.312	-0.754	-2.565	5.248	41.322
Re	-36.975	-46.276	25.232	117.566	-6.612	-8.255	-11.187	-3.550	-7.225	5.515	104.076
Os	23.421	56.268	-25.065	-61.621	-3.486	-2.142	-12.799	0.022	-0.527	-3.757	46.520
Ir	35.512	84.870	-25.480	-17.803	-2.553	-1.763	-10.778	0.150	0.977	-6.243	31.045
Pt	42.949	97.015	-29.140	3.522	-8.996	0.465	-2.179	-0.274	-2.318	-8.732	49.849
Au	13.439	79.509	9.180	25.025	-9.960	1.998	-1.380	0.942	0.322	-0.777	54.494
Hg	-23.203	-56.323	11.004	-9.732	-5.835	0.551	0.133	-0.606	0.186	2.690	34.630

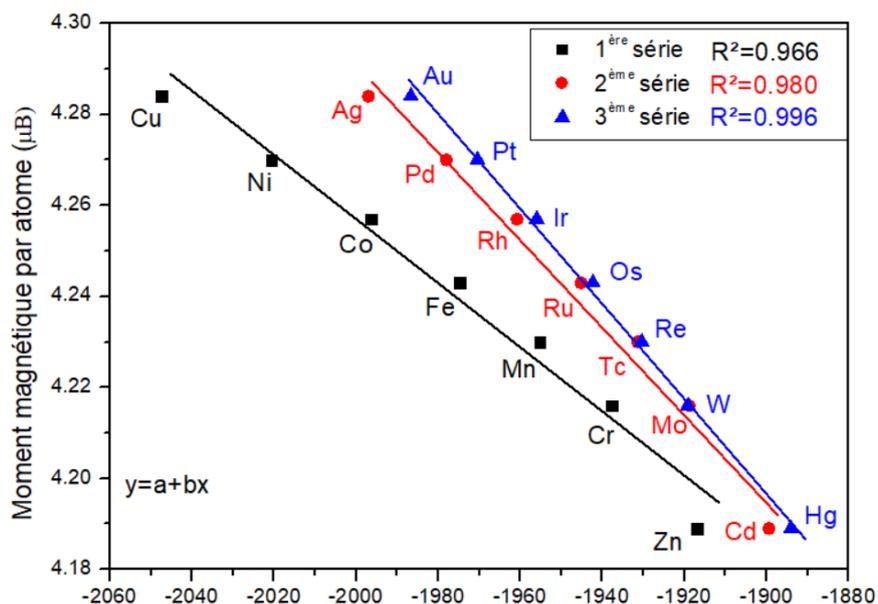
#### IV.6. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique par atome a été calculé pour étudier les propriétés magnétiques des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl où M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg. Les résultats correspondants sont récapitulés dans le tableau IV.10. Les complexes de TM sont classés en fonction de leur moment magnétique par atome comme suit :



Comme prévu, il existe une excellente corrélation entre les moments magnétiques par atome et le nombre d'électrons de valence des métaux centraux, dont ils augmentent dans le même sens. À l'exception des TM dont les couches d et s sont totalement remplies, elles présentent les valeurs les plus faibles.

Les résultats présentés sur la figure IV.18 confirment qu'il existe une bonne corrélation entre le moment magnétique par atome et la somme des énergies libres électroniques et thermiques pour chaque période du tableau périodique avec des valeurs de coefficient de corrélation ( $R^2=0.966, 0.980, 0.996$ ) respectivement, remarquant que Zn, Cd et Hg sont totalement hors la tendance et prennent les plus petites valeurs de moment magnétique par atome, en accord avec l'étude de Mahmood et al.<sup>12</sup>, qui a montré que la valeur du moment magnétique est réduite en raison de forte hybridation p-d entre les métaux (Zn, Cd et Hg) et les orbitales d'oxygène et d'azote.



Somme des énergies libres électroniques et thermiques (Hartree/particule)

**Fig. IV.18** Variation de la somme des énergies libres électroniques et thermiques (Hartree/particule) en fonction du moment magnétique par atome des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl en phase gazeuse.

**Table IV.10.** Moment magnétique par atome et configurations électroniques des complexes [(bpy-CH3)M(curc)]Cl calculés à B3LYP/LANL2DZ en phase gazeuse.

Élément	Cu, Ag, Au,	Ni, Pd, Pt	Co, Rh, Ir	Fe, Ru, Os	Mn, Re, Tc	Cr, Mo, W	Zn, Cd,Hg
Moment magnétique par atome (μB)	4.284	4.270	4.257	4.243	4.230	4.216	4.189
Configuration électronique	s <sup>1</sup> d <sup>10</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>8</sup> ,d <sup>10</sup> , s <sup>1</sup> d <sup>9</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>7</sup> , s <sup>1</sup> d <sup>8</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>6</sup> , s <sup>1</sup> d <sup>7</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>5</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>4</sup> ,s <sup>2</sup> d <sup>4</sup>	s <sup>2</sup> d <sup>10</sup>

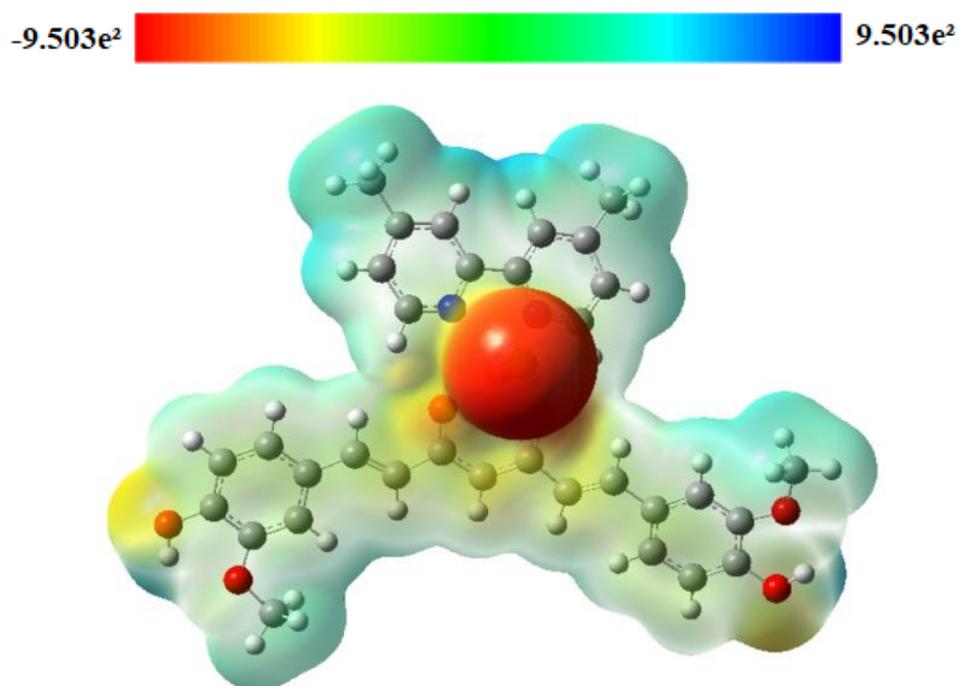
### IV.7. Surface de potentiel électrostatique moléculaire

Le MEP est en corrélation avec la réactivité chimique, l'électronégativité, le moment dipolaire et les charges partielles des molécules. L'analyse de surface du potentiel électrostatique moléculaire est un outil important pour l'étude des réactions électrophiles et nucléophiles ainsi que des interactions de liaisons hydrogène, car elle permet de déterminer les sites réactifs et de visualiser la polarité relative des systèmes moléculaires. Il est bien connu que la taille de la molécule, sa forme ainsi que la région de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre sont bien déterminées et affichées sur la surface du MEP. Les différentes couleurs sur les cartes MEP sont utilisées pour identifier différents potentiels tels que : le bleu qui se caractérise par une absence relative d'électrons qui spécifie la répulsion la plus forte (le potentiel le plus élevé), le bleu clair indique une région légèrement déficiente en électrons, le vert signifie une région de potentiel électrostatique neutre, le jaune indique une région légèrement riche en électrons et la couleur rouge signifie une charge riche en électrons ou partiellement négative, elle se caractérise par une abondance d'électrons.

La figure IV.19 présente le résultat du calcul de la surface MEP du complexe [(bpy-CH<sub>3</sub>)Zn(curc)] en utilisant l'ensemble de base B3LYP/LANL2DZ. D'après la figure IV.19, l'intervalle de  $-9,503e^2$  au  $9,503e^2$  est les limites extrêmes des valeurs potentielles observées dans la molécule de référence.

Selon la surface MEP, la région à potentiel négatif le plus élevé est située autour de l'atome de chlore, tandis que la région à potentiel le plus positif se trouve autour des groupes CH<sub>3</sub> et des atomes H. Les surfaces MEP et ESP montrent également que l'O5 et l'O8 de la fonction énol et la région de l'atome C47 lié aux atomes C29 et C49 liés respectivement à O3 et O4 ont un potentiel légèrement négatif. Le reste de la molécule est neutre.

A partir de ces résultats, on peut conclure que l'atome Cl est le point de l'attraction le plus fort et que les groupes CH<sub>3</sub> et les atomes d'hydrogène détiennent la plus forte répulsion de la densité électronique pour le système moléculaire qui montre une distribution uniforme de la densité électronique.



**Fig. IV.19** La surface de l'énergie potentielle électrostatique moléculaire (MEP) pour le complexe  $[(\text{bpy-CH}_3)\text{Zn}(\text{curc})]\text{Cl}$ .

#### IV.8. Domaines d'applications :

D'après les résultats obtenus, les complexes étudiés peuvent être utilisés dans plusieurs applications, on peut citer :

- Des lasers de haute puissance.
- Sources optiques cohérentes pulsées haute puissance pour la fusion laser.
- Optique intégrée et systèmes de communication optique.
- Commutation optiques
- Stockage de l'information optique
- Limitation optiques
- Traitement du signal optique
- Bi stabilité optique

### IV.9. Conclusion

Dans le présent travail, les complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl TMs ont été modélisés en utilisant le niveau B3LYP/LANL2DZ pour comprendre et clarifier leurs géométries, leurs propriétés électroniques, thermodynamiques, optiques et optiques non linéaires et pour trouver une corrélation entre ces paramètres.

Le calcul DFT montre que tous les complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl ont une géométrie pyramidale à base carrée sauf pour les métaux de la colonne de configuration électronique atomique n-1d<sup>5</sup>ns<sup>1</sup> et pour Cu et Hg qui ont les plus grandes valeurs du moment dipolaire. Ces derniers complexes partagent une géométrie bipyramide trigonale.

Une bonne corrélation linéaire a été trouvée entre la charge de Mulliken et l'électronégativité de Pauling et le numéro atomique du métal central dans chaque colonne du tableau périodique.

Le calcul TD-DFT fournit une affectation de la nature de la transition électronique (LLCT, ICLT, LMCT, MLCT) dans les complexes TMs en phase gazeuse et six solvants différents. De plus, les résultats des paramètres thermodynamiques indiquent une excellente corrélation linéaire entre la somme des énergies libres électroniques et thermiques et le rayon covalent des TM à travers les colonnes du tableau périodique, à l'exception des éléments qui ont une couche électronique saturée d avec une couche s à moitié ou totalement remplie dans leur couche de valence.

Les propriétés optiques non linéaires indiquent que les complexes Mn, Ag et Re sont les meilleurs candidats aux matériaux NLO. De plus, nos résultats montrent une bonne corrélation linéaire entre la polarisabilité isotrope ( $\alpha$ ) et le nombre atomique des éléments par série dans le tableau périodique. Nos résultats pour les calculs de moment magnétique par atome indiquent une excellente corrélation avec la configuration électronique du métal central, sachant que les éléments qui ont des couches d et s totalement remplies prennent les valeurs les plus faibles. De plus, nos résultats montrent une excellente corrélation entre le moment magnétique par atome et la somme des énergies libres électroniques et thermiques par série du tableau périodique.

## IV.10. Bibliographie

- 1 D. Pucci, T. Bellini, A. Crispini, I. D'Agnano, P. F. Liguori, P. Garcia-Orduña, S. Pirillo, A. Valentini and G. Zanchetta, *Medchemcomm*, 2012, **3**, 462–468.
- 2 J. P. Mészáros, J. M. Poljarevic, G. T. Gál, N. V. May, G. Spengler and É. A. Enyedy, *J. Inorg. Biochem.*, 2019, **195**, 91–100.
- 3 S. Das T. Saha, S. Singhan S. Kumar, *J. Mol. Struct.*, 2020, **1221**, 128732.
- 4 K. Ohwada, *Polyhedron*, 1983, **2**, 423–424.
- 5 K. Ohwada, *Polyhedron*, 1984, **3**, 853–859.
- 6 S. C. Rasmussen, *ChemTexts*, 2015, **1**, 1–9.
- 7 D. Reinen and M. Atanasov, *Chem. Phys.*, 1989, **136**, 27–46.
- 8 U. W. R. Åkesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8691.
- 9 Z. Tian, D. Sander and J. Kirschner, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 1–11.
- 10 C. Gourlaouen, J. P. Piquemal, T. Saue, O. Parisel, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 142–165.
- 11 R. D. Hancock, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1500–1524.
- 12 Q. Mahmood, M. Hassan, S. H. A. Ahmad, K. C. Bhamu, A. Mahmood and S. M. Ramay, *J. Phys. Chem. Solids*, 2019, **128**, 283–290.

---

# ***CONCLUSION GENERALE***

---

### Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques non linéaires des complexes organométalliques de la curcumine.

Des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur les géométries moléculaires de l'état fondamental des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)] Cl, où M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg, ont été réalisés. Les propriétés géométriques, électroniques, les nombres d'onde vibrationnels, les propriétés thermodynamiques et le moment magnétique des composés de référence ont été calculés en phase gazeuse. Les résultats montrent que :

-Tous les complexes ont une géométrie pyramidale à base carrée, sauf les métaux qui ont la configuration électronique  $n-1d^5ns^1$  et Cu et Hg qui ont les plus grandes valeurs du moment dipolaire. Ces derniers complexes partagent une géométrie bipyramide trigonale.

- L'ionicité de la liaison augmente par colonne du bas vers le haut et diminue par série de gauche à droite à partir du tableau périodique.

- Les éléments du 11<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> colonne diffèrent en géométrie car ils possèdent les plus grandes valeurs du moment dipolaire, ils ont des couches de valence d saturées, ce sont des complexes à 19 et 20 électrons qui est une caractéristique de faible stabilité.

-La charge de Mulliken des éléments de la 3<sup>ème</sup> rangée diminue avec l'augmentation de l'électronégativité de Pauling.

-Les résultats de calculs des indices de réactivités indiquent que le complexe de l'Ag est le plus dur et celle du Cd est le moins réactif, par contre les complexes de Mo et W sont les plus réactifs.

- L'énergie vibrationnelle au point zéro et l'énergie thermique ne dépendent pas de la nature du métal centrale.

-Plus le cation est gros, plus la distance métal-ligand devient plus grande.

-Une excellente corrélation linéaire entre la somme d'énergie électronique et thermique et le rayon de covalence des métaux de transition.

## Conclusion générale

---

L'effet du solvant sur les types de transition d'excitation et les spectres électroniques des complexes des TMs a été simulé à l'aide du modèle DFT-CPCM. Les résultats de calcul montrent que l'intensité des pics des spectres IR augmente avec l'augmentation de la polarité des solvants, et les pourcentages de contribution les plus élevés des transitions électroniques en phase gazeuse sont caractérisés par un transfert de charge d'un ligand vers un autre ligand LLCT. En revanche, la transition électronique HOMO vers LUMO est la transition majeure trouvée dans les solvants polaires et elle est caractérisée par un transfert de charge intra-ligand ICLT avec un pourcentage de contribution 100%, par contre dans les solvants apolaires la transition électronique majeure est HOMO vers LUMO+1 qui est caractérisée par un transfert de charge LLCT avec un pourcentage de 100% de contribution.

Un grand nombre de propriétés de complexes de séries de métaux de transition avec 21 éléments est calculé pour la première fois, les propriétés optiques linéaires et NLO a été étudiée par la détermination des spectres d'absorption UV-Vis et d'émission de fluorescence, du moment dipolaire électrique, de la polarisabilité ( $\alpha$ ,  $\Delta\alpha$ ) et de la première hyperpolarisabilité ( $\beta$ ). Nos résultats montrent que la polarisabilité isotropique ( $\alpha$ ) diminue avec l'augmentation du numéro atomique Z des métaux de transition. De plus, les complexes Mn, Ag et Re sont les meilleurs candidats aux matériaux NLO.

Les résultats de calcul du moment magnétique par atome montrent qu'il augmente avec l'augmentation du nombre d'électron de valence des métaux centraux et diminue avec l'augmentation des énergies libres électroniques et thermiques. La surface de potentiel électrostatique moléculaire a été bien calculé pour étudier les sites électrophiles et nucléophiles des complexes de la curcumine.

D'après les résultats obtenus, les complexes étudiés peuvent être utilisés dans plusieurs applications, telles que : des lasers de haute puissance, sources optiques cohérentes pulsées, haute puissance pour la fusion laser, optique intégrée et systèmes de communication optique, commutation optique, stockage de l'information optique, limitation optique, traitement du signal optique, bi stabilité optique...

Comme perspectives à ce travail, on peut proposer :

L'étude théorique de l'effet de type de ligand sur les propriétés structurales, électroniques et optiques non linéaires.

La synthèse de ces complexes et leur application dans le domaine de stockage des informations.

## RESUMÉ

Dans le cadre de cette thèse, une étude structurale, électronique et thermodynamiques, optiques et optiques non linéaires des complexes organométalliques de la curcumine à base de 21 éléments de métaux de transition a été réalisé. Les calculs s'inscrivent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les géométries moléculaires de l'état fondamental des complexes [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl, où M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au et Hg, ont été effectués en utilisant B3LYP/ LANL2DZ ; et elles sont trouvées sous forme de pyramide à base carré sauf quelques exceptions. L'effet du solvant sur les types de transition d'excitation et les spectres électroniques de ces complexes est réalisés à l'aide de DFT-CPCM. Une augmentation des pics solvatés a été trouvé avec une transition majeure HOMO vers LUMO. Finalement, Le moment magnétique par atome des composés du titre est bien étudié, et il est proportionnel avec le nombre d'électrons de valence dont ils augmentent dans le même sens.

**Mots clés :** Complexes organométalliques, métaux de transition, DFT, curcumine, optique non linéaire, thermodynamique.

### Abstract :

Within the framework of this thesis, a structural, electronic and thermodynamic, optical and nonlinear optical study of the organometallic complexes of curcumin based on 21 transition metal elements was carried out. Calculations are performed within the Density Functional Theory (DFT). The ground state molecular geometries of [(bpy-CH<sub>3</sub>)M(curc)]Cl complexes, where M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au and Hg, are given using the B3LYP/ LANL2DZ level; and they are found in the form of a square-based pyramid with a few exceptions. The effect of solvent on excitation transition patterns and electronic spectra of these complexes is performed using DFT-CPCM. An increase in solvated peaks was found with a major HOMO to LUMO transition. Finally, the magnetic moment per atom of the title compounds has been well studied, and it is proportional to the number of valence electrons they increase in the same direction.

**Keywords:** Organometallic complexes, transition metals, DFT, curcumin, nonlinear optics, thermodynamics.

### ملخص

في إطار هذه الأطروحة، تم إجراء دراسة هيكلية، إلكترونية، ديناميكية حرارية، بصرية وبصرية غير خطية للمجمعات المعدنية العضوية للكرمين على أساس 21 عنصرًا معدنيًا انتقاليًا تم تحقيقه.

حسابات النظرية الوظيفية للكثافة DFT على هندسة الجزيئات من الحالة الأرضية للمجمعات [(bpy-CH<sub>3</sub>) M (curc)] Cl

حيث:

M = Cr ،Mn ،Fe ،Co ،Ni ،Cu ،Zn ،Mo ،Tc ،Ru ،Rh ،Pd ،Ag ،Cd ،W ،Re ،Os Ir و Pt Au و Hg

تم اجراؤها على مستوى B3LYP / LANL2DZ.معظم المجمعات تتواجد في شكل هرم ذو قاعدة مربع ما عدا بعض الاستثناءات.

تم إجراء تأثير المذيب على أنماط انتقال الإثارة والأطياف الإلكترونية لهذه المجمعات باستخدام DFT-CPCM تم العثور على زيادة في القيم المنحلة مع انتقال رئيسي من HOMO إلى LUMO. أخيرًا ، تمت دراسة العزم المغناطيسي لكل ذرة من المركبات جيد. وجد انه يتناسب مع عدد إلكترونات التكافؤ بحيث هما الاثنان يزدادان في نفس الاتجاه.

**الكلمات المفتاحية:** المجمعات العضوية الفلزية، المعادن الانتقالية، DFT، الكركمين، البصريات اللاخطية، الديناميكا الحرارية.