

Université Louis Pasteur Strasbourg I

Année 2002

N° attribué par la bibliothèque :

.....

## **THESE**

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur  
Discipline : Chimie Quantique

Présentée et soutenue publiquement par

**Isabelle COTE-BRUAND**

**Le 25 octobre 2002**

**ETUDE THEORIQUE DE LA  
PHOTOPHYSIQUE ET DE LA PHOTOCHEMIE  
DE COMPOSES DE COORDINATION**

### **JURY**

J.P.Flament  
G.Wipff  
A.Jr Vlcek  
C.Daniel

Rapporteur externe  
Président, rapporteur externe  
Rapporteur externe  
Directeur de thèse



## **Remerciements**

J'aimerais remercier Chantal Daniel pour m'avoir accueillie dans son équipe au cours de ces quatre années de thèse et pour m'avoir soutenue particulièrement au moment délicat de mon retour de congé de maternité. Je lui suis reconnaissante de certaines discussions que nous avons eues toutes deux non seulement sur le travail de thèse mais aussi sur des sujets touchant la conception de la vie en général, sujets qui m'ont beaucoup apporté pour une vision plus sereine des choses de la vie.

Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail.

J'aimerais également remercier Alain Fuchs et Jacques Delaire qui m'ont encouragée à faire cette thèse et grâce auxquels j'ai pu découvrir le côté passionnant de la recherche.

Merci aux membres du laboratoire de chimie quantique pour leur soutien en général et en particulier pour m'avoir aidée à résoudre mes petits tracas informatiques.

Je souhaite remercier aussi Thierry qui m'a soutenue tout au long de ma thèse et tous mes amis qui m'ont aidé en fin de thèse (merci Maggy, Gatéan, Guigui, Cédric) et merci à Anne, Serge, Muriel, Loulou, Martine et Vincent pour leur participation au CD « souvenirs de thèse ».

Je n'aurais sans doute pas pu accomplir cette tâche sans le soutien permanent de toute ma famille, en particulier, merci papa et maman, merci Yvette et Daniel. Un grand merci pour Didier qui m'a supportée quotidiennement. Merci à Emilien et Matéo tout simplement pour être nés et pour m'avoir apporté du courage lors des moments difficiles de cette thèse.



## **Remerciements**

J'aimerais remercier Chantal Daniel pour m'avoir accueillie dans son équipe au cours de ces quatre années de thèse et pour m'avoir soutenue particulièrement au moment délicat de mon retour de congé de maternité. Je lui suis reconnaissante de certaines discussions que nous avons eues toutes deux non seulement sur le travail de thèse mais aussi sur des sujets touchant la conception de la vie en général, sujets qui m'ont beaucoup apporté pour une vision plus sereine des choses de la vie.

Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail.

J'aimerais également remercier Alain Fuchs et Jacques Delaire qui m'ont encouragée à faire cette thèse et grâce auxquels j'ai pu découvrir le côté passionnant de la recherche.

Merci aux membres du laboratoire de chimie quantique pour leur soutien en général et en particulier pour m'avoir aidée à résoudre mes petits tracas informatiques.

Je souhaite remercier aussi Thierry qui m'a soutenue tout au long de ma thèse et tous mes amis qui m'ont aidé en fin de thèse (merci Maggy, Gatéan, Guigui, Cédric) et merci à Anne, Serge, Muriel, Loulou, Martine et Vincent pour leur participation au CD « souvenirs de thèse ».

Je n'aurais sans doute pas pu accomplir cette tâche sans le soutien permanent de toute ma famille, en particulier, merci papa et maman, merci Yvette et Daniel. Un grand merci pour Didier qui m'a supportée quotidiennement. Merci à Emilien et Matéo tout simplement pour être nés et pour m'avoir apporté du courage lors des moments difficiles de cette thèse.



# TABLES DES MATIERES

<b>Introduction générale</b>	9
<b>Chapitre 1 Principes et méthodes</b>	15
I. Photochimie	16
II. Construction des surfaces adiabatiques d'énergie potentielle	18
A. Principe	18
B. Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	21
1. Choix de la coordonnée de réaction	21
2. Niveaux de calcul	23
3. Construction des surfaces	26
III. Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire	28
IV. Etude de la dynamique	30
A. Excitation	30
B. Propagation sur un état excité	31
C. Propagation sur deux états excités	35
D. Calcul sur une grille	42
<b>Chapitre 1 Annexes</b>	43
Annexe1 Utilisation de la transformée de Fourier	43
Annexe 2 Utilisation de grille	44
Annexe 3 Méthode de Chebychev	46
Annexe 4 Termes de couplage cinétique	48
<b>Chapitre 1 Références</b>	49
<b>Chapitre 2 Etude théorique de la photoréactivité de <math>\text{Re}(\text{R})(\text{CO})_3(\text{HDAB})</math></b>	51
Résultats expérimentaux	52
<b>Partie 1 Etude théorique de <math>\text{HRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})</math></b>	57
I. Position du problème	57
II. Stratégie adoptée	58
A. Structure géométrique	58
B. Structure électronique	59
C. Optimisations de géométrie	63

III. Etude à une dimension.....	65
A. Courbes d'énergie potentielle adiabatiques.....	65
1. <i>Direction Re-H</i> .....	65
2. <i>Direction Re-CO<sub>axial</sub></i> .....	68
B. Courbes d'énergie potentielle diabatiques.....	70
1. <i>Direction Re-H. Etats singulets</i> .....	70
2. <i>Direction Re-H. Etats triplets</i> .....	72
3. <i>Direction Re-CO<sub>axial</sub></i> .....	74
C. Couplage spin-orbite.....	74
D. Dynamique à une dimension.....	75
1. <i>Propagation selon Re-H</i> .....	75
2. <i>Propagation selon Re-CO<sub>axial</sub></i> .....	80
IV. Etude à deux dimensions .....	83
A. Surfaces adiabatiques d'énergie potentielle.....	83
B. Surfaces diabatiques d'énergie potentielle.....	87
C. Dynamique à deux dimensions.....	90
1. <i>Paquet d'ondes nucléaire initial</i> .....	90
2. <i>Spectre d'absorption classique</i> .....	91
3. <i>Propagation</i> .....	94
V. Conclusion et perspectives .....	97
<b>Chapitre 2   Partie 2   Annexes</b> .....	99
<b>Partie 2    Etude théorique de EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)</b> .....	104
I. Nouvelle stratégie .....	105
1. Recherche d'une géométrie.....	105
2. Recherche d'un niveau.....	112
3. Un effet de base.....	113
II. Courbes d'énergie potentielle adiabatiques .....	114
1. Coordonnée de réaction : choix et justification.....	114
2. Courbes d'énergie potentielle .....	116
III. Courbes d'énergie potentielle diabatiques.....	118
IV. Dynamique à une dimension selon Re-Et .....	122
1. Spectre d'absorption classique.....	122
2. Analyse des populations .....	124
3. Dynamique de photodissociation incluant six états .....	126

4. Recherche de la contribution des différents états.....	129
V. Conclusion .....	134
<b>Chapitre 2    Partie 2    Annexes</b> .....	136
<b>Chapitre 2    Références</b> .....	139
<b>Chapitre 3    Introduction à l'étude théorique de CpFe(CO)<sub>2</sub>X</b> .....	141
I. Résultats expérimentaux.....	142
II. Description de la région de Franck-Condon .....	146
1. Optimisation de géométries.....	146
2. Région de Franck-Condon.....	147
III. Courbes d'énergie potentielle selon Fe-Cl.....	154
1. Coordonnée de réaction.....	154
2. Courbes d'énergie potentielle .....	154
IV. Description du départ d'un ligand carbonyle .....	158
1. Un premier diagramme de corrélation d'états.....	158
2. Nouvelle coordonnée de réaction.....	160
V. Conclusion et perspectives .....	163
<b>Chapitre 3    Annexes</b> .....	165
<b>Chapitre 3    Références</b> .....	167
<b>Chapitre 4    Introduction à l'étude théorique de W(CO)<sub>5</sub>(pyr)</b> .....	169
I. Introduction.....	170
II. Structures géométriques.....	171
III. Structures électroniques.....	173
1. Configuration électronique de l'état fondamental.....	173
2. Régions de Franck-Condon au niveau TD-DFT .....	175
3. Région de Franck-Condon au niveau MS-CASPT2.....	176
IV. Conclusion et perspectives.....	179
<b>Chapitre 4    Annexe</b> .....	181
<b>Chapitre 4    Références</b> .....	182
<b>Conclusion générale</b> .....	183



## **INTRODUCTION GENERALE**

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements intersystèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité). Les processus photochimiques peuvent permettre d'obtenir des produits inaccessibles par voies thermiques.

Le plus souvent, les molécules organiques absorbent dans l'ultra-violet. En les complexant à un métal de transition, une photochimie via les états Transfert de Charge Métal vers Ligand TCML dans le visible se développe. Ainsi, la complexation de certaines molécules organiques peut conduire à des propriétés photophysiques ou photochimiques intéressantes ouvrant la voie à de nombreuses études sur la photoréactivité des complexes des métaux de transition. Par exemple, certains dérivés des spirooxazines présentent des propriétés luminescentes décevantes contrairement aux complexes qu'ils forment avec le rhénium<sup>1</sup>. L'oxine forme des complexes avec de nombreux métaux, qui présentent pour la plupart des propriétés luminescentes dues à une transition IntraLigand<sup>2,3</sup>, le complexe avec l'aluminium est utilisé pour l'élaboration de diodes électroluminescentes<sup>4,5</sup>.

Les complexes des métaux de transition possèdent également des propriétés photophysiques et photochimiques propres aussi nombreuses que variées.

Des études portant sur les transferts photoinduits d'électrons et d'énergie dans des complexes polynucléaires de ruthénium et d'osmium ont pour but de comprendre et de mimer le processus de photosynthèse, au cours duquel une succession de transferts électroniques et énergétiques sont nécessaires pour l'utilisation de la lumière solaire lors de la conversion de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O en sucres<sup>6,7</sup>.

Les complexes de type  $M(\text{CO})_n$  sont importants pour la photocatalyse de réactions organiques<sup>8</sup> et leur dissociation complète est réalisée en microélectronique afin d'élaborer des films métalliques fins ultra-purs. Ces complexes peuvent perdre un ligand carbonyle après photolyse dans l'UV<sup>9,10</sup>. Des expériences de spectroscopie laser femtoseconde pompe-sonde permettent de suggérer un mécanisme pour cette dissociation<sup>11,12,13,14,15,16</sup> : la molécule, excitée dans un état de type transfert de charge métal vers ligand (TCML), évolue vers un ou des états plus bas en énergie via une intersection conique, puis le passage vers un état  $d \rightarrow d$  dissociant conduit au produit  $M(\text{CO})_{n-1}$  dans son premier état excité, s'ensuit un déclin vers l'état fondamental en moins de 100fs.

Un ou plusieurs ligands carbonyles peuvent être remplacés par d'autres ligands afin de révéler de nouvelles propriétés : par exemple, une attention particulière a été portée sur le complexe  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$  pour lequel le contrôle par voie photochimique de l'éjection de NO trouve application en médecine<sup>17</sup>. L'action d'un ligand bipyridyl sur le complexe  $\text{ClRe}(\text{CO})_5$  produit des complexes de transition polynucléaires dont la luminescence dans la région visible du spectre est particulièrement spectaculaire<sup>18</sup>. Les complexes de type  $[\text{M}(\text{CO})_4(\alpha\text{-diimine})]$  du groupe VI des métaux de transition (Cr, Mo, W), comportant un atome métallique  $d^6$  riche en électrons, stabilisé par les 4 ligands carbonyle, et un ligand  $\alpha$ -diimine électro-accepteur, donnent lieu à des propriétés spectroscopiques, photochimiques et électrochimiques intéressantes<sup>19</sup>. Le remplacement d'un ou de deux ligands carbonyles donne naissance à toute une famille de complexes  $\text{M}(\text{E})(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimine})$  et  $\text{M}(\text{E})(\text{E}')(\text{CO})_2(\alpha\text{-diimine})$  dont les propriétés dépendent de la nature des ligands E et E'<sup>20</sup>. La diversité de comportements photochimiques des complexes  $\text{ReE}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimine})$  est employée pour contrôler des polymérisations<sup>21</sup>, pour étudier l'ADN<sup>22,23,24</sup> et pour développer des outils d'optique non linéaire<sup>25,26</sup>.

L'origine des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes des métaux de transition peut être révélée par des études théoriques, les processus consécutifs à l'absorption peuvent être simulés par la dynamique de paquet d'ondes nucléaires sur des surfaces d'énergie potentielle.

Le choix de la stratégie de calcul est la partie la plus délicate.

En premier lieu, l'étude des propriétés spectroscopiques et de la photoréactivité des complexes des métaux de transition exige des calculs corrélés dont la mise en œuvre ne peut s'effectuer de façon systématique. Avec l'avènement de la théorie Time-Dependent-Density-Functional-Theory TD-DFT faisant appel aux densités électroniques, de nombreux calculs de spectres d'absorption<sup>27,28,29,30,31</sup>, voire de photoréactivité<sup>32,33</sup> ont été effectués. L'avantage de cette méthode corrélée réside en partie dans sa rapidité et dans la confiance relative que l'on peut attribuer aux résultats obtenus.

Pour valider ces calculs TD-DFT, une méthode plus sophistiquée reposant sur le concept de fonction d'onde sert souvent de référence. C'est le cas par exemple des calculs ab initio de type Multi State Complete Active Space Perturbation Theory Second Order MS-CASPT2<sup>34,35</sup>. Cette méthode permet l'obtention de résultats très précis, mais exige un ordinateur puissant et le coût du calcul est important : beaucoup de mémoire vive est nécessaire ainsi qu'un gros disque dur, et le temps CPU est long.

En second lieu, le calcul des surfaces d'énergie potentielle repose sur le choix des coordonnées de réaction permettant de décrire le processus photochimique étudié. De plus, le nombre de degrés de liberté est limité par les difficultés, présentées plus haut, inhérentes aux calculs corrélés ab initio. En particulier, les effets de solvant n'ont pas été inclus.

La première partie de cette thèse porte sur l'étude théorique de la photoréactivité de complexes de type  $RRe(CO)_3(\alpha\text{-diimine})$  où R est un ligand alkyl et vient compléter le travail de thèse effectué par D.Guillaumont sur des complexes analogues du manganèse<sup>36,37,38</sup>. Les ruptures photochimiques des liaisons M-R et M-CO sont en compétition pour les deux complexes avec néanmoins une préférence de départ du ligand carbonyle pour le manganèse et de rupture homolytique de la liaison Re-H pour le rhénium. Afin de rationaliser les différences de spectroscopie et de photoréactivité quand on passe de la première à la troisième rangée des complexes des métaux de transition, des méthodes de chimie quantiques élaborées vont être utilisées pour construire les spectres d'absorption et les surfaces d'énergie potentielle traduisant les départs des ligands alkyle et carbonyle. Une simulation de dynamique du paquet d'ondes nucléaires sera ensuite effectuée sur ces surfaces.

La photochimie en solution des complexes de type  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  où X est un ligand halogéno, est étudiée depuis plusieurs années<sup>39,40,41,42</sup>. Après irradiation à 366 et 436 nm, le processus photochimique primaire implique le départ d'un ligand carbonyle. De plus, après excitation entre 580 et 647 nm, la molécule  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$  subit une rupture efficace de la liaison Fe-I. Les premières expériences *pompe-sonde* effectuées en phase gaz sur des organométalliques permettent de suivre en temps réel les processus de dissociation de ligands consécutifs à l'irradiation de la molécule<sup>43,44,45,46</sup>. Des expériences pompe-sonde sur les complexes  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  ont révélé une grande différence de réactivité entre les trois complexes<sup>47</sup>. La recherche de l'origine de cette différence a motivé l'étude théorique de cette classe de molécules dont la seconde partie de cette thèse marque le début. L'étude théorique complète est un travail de longue haleine permettant de dévoiler des états impliqués au cours des processus observés lors des expériences pompe-sonde. Une troisième partie porte sur des complexes du tungstène  $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ , L étant un dérivé de la pyridine, susceptibles de présenter des propriétés d'optique non linéaire intéressantes et dont le comportement photochimique après irradiation à 532 nm n'a pas encore été élucidé.

Le chapitre I de cette thèse est consacré aux principes et méthodes.

Les chapitres suivants (II à IV) décrivent les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des complexes cités ci-dessus. Une conclusion générale est présentée à la suite.

## Références de l'introduction générale

- <sup>1</sup> V.W.-W. Yam, C.-C. Ko, L.-X. Wu, K.M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1820
- <sup>2</sup> H.Kunkely, A.Vogler, *Inorg Chem. Commu.*, **2000**, *3*, 645
- <sup>3</sup> H.Kunkely, A.Vogler, *J.Photochem. and Photobio.A*, **2000**, *136*, 175
- <sup>4</sup> H.Kunkely, A.Vogler, *Chem.Phys.Lett.*, **1999**, *304*, 187
- <sup>5</sup> C.W.Tang, S.A.VanSlyke, *Appl.Phys.Lett.*, **1987**, *51*, 913
- <sup>6</sup> M.D.Ward, F.Barigelletti, *Coord. Chem.Rev.*, **2001**, *216-217*, 127
- <sup>7</sup> M.D.Ward, *Chem.Soc.Rev.*, **1997**, *26*, 365
- <sup>8</sup> *Organic synthesis via metal carbonyls*, vols 1 and 2, eds. I. Wender and P.Pino(Wiley, New York, 1977)
- <sup>9</sup> M.S. Wrighton, *Chem.Rev.*, **1974**, *74*, 401
- <sup>10</sup> G.L.Geoffroy, M.S.Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979
- <sup>11</sup> L.Banares, T.Beumert, M.Bergt, B.Kiefer, G. Gerber, *Chem.Phys.Lett.*, **1997**, *267*, 141
- <sup>12</sup> L.Banares, T.Beumert, M.Bergt, B.Kiefer, G. Gerber, *J.Chem.Phys.*, **1998**, *108(14)*, 5799
- <sup>13</sup> S.A.Trushin, W.Fuss, W.E.Schmid, K.L.Kompa, *J.Phys.Chem.A*, **1998**, *102*, 4129
- <sup>14</sup> S.A.Trushin, W.Fuss, K.L.Kompa, W.E.Schmid, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, *104*, 1997
- <sup>15</sup> O.Rubner, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, V.Engel, *Chem.Phys.Lett.*, **2000**, *316*, 585
- <sup>16</sup> W.Fuss, W.E.Schmid, S.A.Trushin, *J.Phys.Chem.A*, **2001**, *105*, 333
- <sup>17</sup> H.Kunkely, V.Pawlowski, A.Vogler, *Inorg Chim.Acta*, **2002**, *335*, 147
- <sup>18</sup> S.-S.Sun, A.J.Lees, *Coord. Chem.Rev.*, **2002**, *230*, 171
- <sup>19</sup> A.Vlcek Jr., *Coord. Chem.Rev.*, **2002**, *230*, 225
- <sup>20</sup> D.J.Stufkens, A.Vlcek Jr., *Coord. Chem.Rev.*, **1998**, *177*, 127
- <sup>21</sup> T.G.Kotch, A.J.Lees, S.J.Fuerniss, K.Papathomas, I.R.W.Snyder, *Inorg Chem*, **1993**, *32*, 2570
- <sup>22</sup> H.D.Stoeffler, N.B.Thornton, S.L.Temkin, K.S.Schanze, *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 7119
- <sup>23</sup> V.W.-W.Yam, K.K.-W.Lo, K.-K.Cheung, R.Y.-C.Kong, *J.Chem.Soc. Chem. Commu.*, **1995**, 1191
- <sup>24</sup> V.W.-W.Yam, K.K.-W.Lo, K.-K.Cheung, R.Y.-C.Kong, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 2067
- <sup>25</sup> J.C.Calabrese, W.Tam, *Chem.Phys.Lett.*, **1987**, *133*, 244
- <sup>26</sup> T.T.Ehlers, N.Malmberg, K.Carron, B.P.Sullivan, L.J.Noel, *J.Phys.Chem.B*, **1997**, *101*, 3174
- <sup>27</sup> S.J.A.van Gisbergen, J.A.Groeneveld, A.Rosa, J.G.Snijders, E.J.Baerends, *J.Phys.Chem.A*, **1999**, *103*, 6835
- <sup>28</sup> G.Ricciardi, A.Rosa, S.J.A. van Gisbergen, E.J.Baerends, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, *104*, 635
- <sup>29</sup> I.R.Farrell, J.van Slageren, S.Zalis, A.Vlcek Jr., *Inorg Chim.Acta*, **2001**, *315*, 44

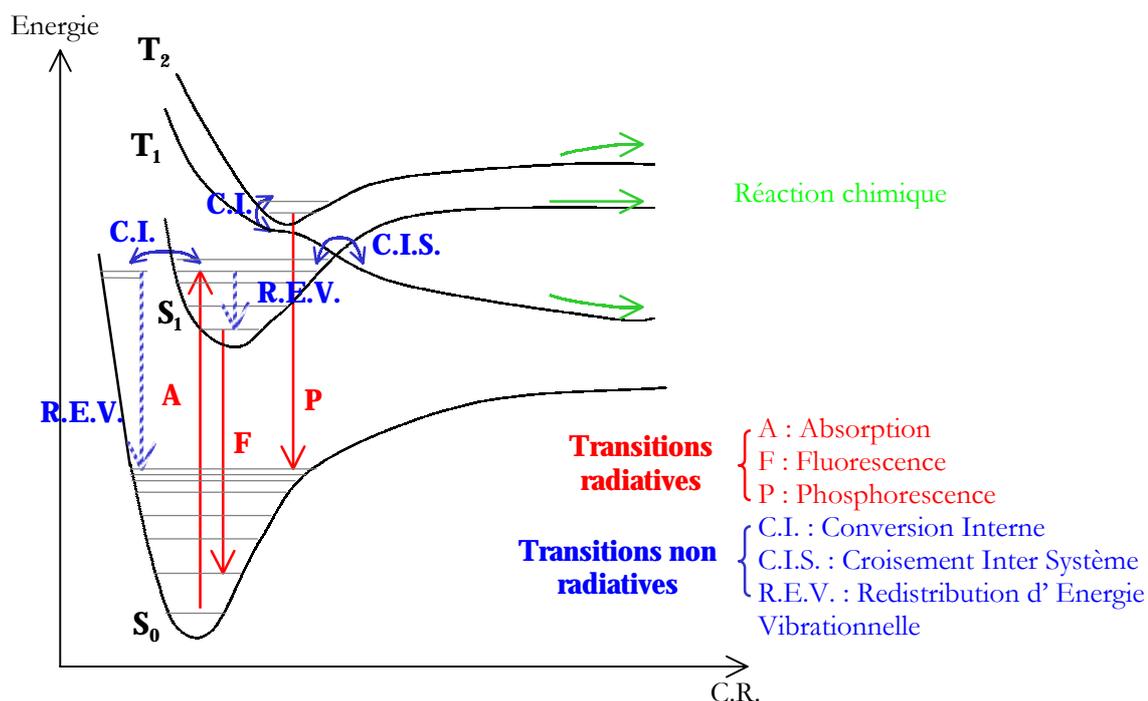
- 
- <sup>30</sup> J.vanSlageren, A.Klein, S.Zalis, *Coord.Chem.Rev.*, **2002**, *230*, 193
- <sup>31</sup> E.J.Baerends, G.Ricciardi, A.Rosa, S.J.A.vanGisbergen, *Coord.Chem.Rev.*, **2002**, *230*, 5
- <sup>32</sup> A.Rosa, G.Ricciardi, E.J.Baerends, D.J.Stufkens, *Inorg.Chem.*, **1998**, *37*, 6244
- <sup>33</sup> A.Rosa, G.Ricciardi, E.J.Baerends, D.J.Stufkens, *J.Phys.Chem.*, **1996**, *100*, 15346
- <sup>34</sup> A.Rosa, E.J.Baerends, S.J.A.van Gisbergen, E. van Lenthe, J.A.Groeneveld, J.G.Snijders, *J.Am.Chem.Soc.*, **1999**, *121*, 10356
- <sup>35</sup> K.Pierloot, E.Tsokos, L.G.Vanquickenborne, *J.Phys.Chem.*, **1996**, *100*, 16545
- <sup>36</sup> D.Guillaumont, C.Daniel, *Chem.Phys.Lett.*, **1996**, *257*, 1
- <sup>37</sup> D.Guillaumont, C.Daniel, A.Vlcek Jr., *Inorg.Chem.*, **1997**, *36*, 1686
- <sup>38</sup> G.Guilaumont, K.Finger, M.R.Hachey, C.Daniel, *Coord.Chem.Rev.*, **1998**, *171*, 439
- <sup>39</sup> D.G.Alway, K.W. Barnett, *Inorg.Chem.*, **1978**, *17(10)*, 2826.
- <sup>40</sup> R.H.Hooker, K.A.Mahmoud, A.J.Rest, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1990**, 1231
- <sup>41</sup> X.Pan, C.E.Philbin, M.P.Castellani, D.R.Tyler, *Inorg.Chem.*, **1988**, *27*, 671
- <sup>42</sup> C.E.Borja, V.Jakubek, A.J.Lees, *Inorg.Chem.*, **1998**, *37*, 2281
- <sup>43</sup> L.Banares, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *Chem.Phys.Letters*, **1997**, *267*, 141
- <sup>44</sup> L.Banares, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *J.Chem.Phys.*, **1998**, *108(14)*, 5799
- <sup>45</sup> O.Rubner, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, V.Engel, *Chem.Phys.Letters*, **2000**, *316*, 585
- <sup>46</sup> M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *J.Mol.Structure*, **1999**, *480*, 207
- <sup>47</sup> T.Brixner, B.Kiefer, G.Gerber, *Chem.Phys.*, **2001**, *267*, 241

# CHAPITRE 1

## *Principes et méthodes*

## I. Photochimie

La photochimie de diverses molécules peut être étudiée par le biais de la mécanique quantique. Après excitation électronique, une molécule peut subir de nombreux processus comme le montre le diagramme de Perrin-Jablonsky suivant :



Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques.

Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation ...).

Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre. Il existe deux types de transitions non adiabatiques :

- les transitions radiatives : fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).
- les transitions non radiatives : Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents ; dans ce qui suit, il s'agira de transitions entre un état singulet et un état triplet) et Redistribution d'Energie Vibrationnelle (transition entre deux états vibrationnels dans un même état électronique).

Comme les processus chimiques qui nous intéressent sont ultrarapides (ils se déroulent dans des temps inférieurs à une picoseconde), par la suite, seuls les évènements ayant lieu dans l'échelle de temps de la picoseconde seront à prendre en compte.

Ainsi, on peut déjà s'affranchir de l'étude des transitions radiatives qui ont lieu en des temps plus longs (la fluorescence a lieu entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  seconde après l'absorption de photon et la phosphorescence commence entre  $10^{-6}$  et 1 seconde après l'absorption).

Pour comprendre certaines réactions ultrarapides, l'idée est ici de quantifier le diagramme de Perrin-Jablonsky à l'aide d'outils de la mécanique quantique. Ainsi, plusieurs étapes doivent être effectuées :

- ① tout d'abord, construire les surfaces d'énergie potentielle des états électroniques qui sont susceptibles d'intervenir dans les processus observés. Pour cela, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique du système s'effectuera dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.
- ② simuler l'absorption en multipliant la fonction d'onde nucléaire initiale par la valeur du moment dipolaire de transition.
- ③ une fois les états électroniques excités atteints, s'intéresser aux possibilités de réactions chimiques via ou non des transitions entre états électroniques. Ici, l'approximation de Born-Oppenheimer devra être levée pour résoudre un jeu d'équations couplées de Schrödinger nucléaire dépendante du temps.

Ces trois points vont être le sujet des trois parties suivantes de ce chapitre.

## **II. Construction des surfaces adiabatiques d'énergie potentielle**

L'approximation de Born-Oppenheimer, point de départ des calculs ab initio, permet de calculer des énergies en fonction de coordonnées de réaction. Les surfaces d'énergie potentielle ainsi obtenues sont dites adiabatiques. Une définition de ce terme dans le cadre de ce travail sera donnée.

### **A. Principe : résolution de l'équation de Schrödinger sous l'approximation de Born-Oppenheimer**

L'hamiltonien non relativiste d'un système moléculaire est la somme des opérateurs énergie cinétique des électrons, attraction électrons/noyaux, répulsion électrons/électrons, énergie cinétique des noyaux et répulsion noyaux/noyaux :

$$\hat{H}_{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}), \quad (\text{II-1})$$

où  $\mathbf{r}$  décrit les coordonnées électroniques et  $\mathbf{R}$  les coordonnées nucléaires.

Il en découle l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

$$\hat{H}_{\text{mol}} \Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) \quad (\text{II-2})$$

La fonction propre  $\Psi$  permet d'avoir des informations sur les propriétés stationnaires du système moléculaire. Le spin  $\boldsymbol{\sigma}$  sera pris en compte au niveau de l'hamiltonien par l'intermédiaire du couplage spin-orbite à la fin de ce chapitre. Comme  $\hat{H}_{\text{mol}}$  ne dépend pas du spin, on peut écrire  $\Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi(\boldsymbol{\sigma})$ . Et par la suite, on cherchera des solutions de :

$$\hat{H}_{\text{mol}} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{II-3})$$

En pratique, pour trouver une solution de (II-3), le problème est scindé en deux étapes : résoudre la partie électronique puis résoudre la partie nucléaire. Pour cela, il faut faire une approximation dite de Born-Oppenheimer dans laquelle le mouvement électronique répond instantanément à tout mouvement des noyaux. Les fonctions propres  $\psi$  de cet hamiltonien permettent de représenter le système de façon adiabatique. Par la suite, il sera souvent question de représentation adiabatique.

$\hat{H}_{\text{mol}}$  s'écrit comme la somme d'une composante électronique et d'une composante nucléaire :

$$\hat{H}_{\text{mol}}^{\text{adiab}} = \hat{H}_{\text{el}}^{\text{adiab}} + \hat{H}_{\text{nuc}}^{\text{adiab}} \quad (\text{II-4})$$

Pour résoudre la partie électronique du système, les noyaux sont pris fixes. L'intérêt ici est que l'hamiltonien électronique dépend *paramétriquement* des coordonnées nucléaires :

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\text{adiab}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \hat{T}_{\text{e}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{eN}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{ee}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-5})$$

L'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps s'écrit alors :

$$H_{\text{el}}^{\text{adiab}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{R})\phi_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{II-6})$$

Les états électroniques  $\phi_{\text{el},k}^{\text{adiab}}$ , qui sont les solutions du problème aux valeurs propres à noyaux fixes, dépendent paramétriquement de  $\mathbf{R}$ . Par définition, ils sont qualifiés d'états électroniques adiabatiques ou d'états électroniques de Born-Oppenheimer.

Les différents états électroniques sont indicés par un nombre  $k$  :  $k=0$  pour l'état fondamental,  $k=1$  pour le premier état excité et ainsi de suite.

L'énergie  $E_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{R})$  permet de construire la surface d'énergie potentielle associée au  $k^{\text{ième}}$  état électronique adiabatique.

La fonction d'onde moléculaire  $\Psi$  peut ensuite être développée en une combinaison de fonctions d'ondes électroniques adiabatiques pondérées par les coefficients  $\chi_{\text{nuc},k}^{\text{adiab}}$ , qui sont les fonctions d'onde nucléaires du système :

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_k \chi_{\text{nuc},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{R})\phi_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{II-7})$$

Les fonctions d'ondes nucléaires sont aussi solutions propres d'une équation de Schrödinger, obtenue en remplaçant dans l'équation (II-3) cette expression de  $\Psi$  :

$$[\hat{T}_{\text{N}}(\mathbf{R}) + E_{\text{el},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{NN}}(\mathbf{R}) - E] \chi_{\text{nuc},k}^{\text{adiab}}(\mathbf{R}) = -\sum_l \Lambda_{lk} \chi_{\text{nuc},l}^{\text{adiab}}(\mathbf{R}) \quad (\text{II-8})$$

$\hat{\Lambda}$  est un opérateur de l'espace des coordonnées nucléaires. Il est dû à l'énergie cinétique nucléaire et s'exprime en fonction des dérivées premières et secondes de  $\phi_{\text{el},k}^{\text{adiab}}$  par rapport aux

$R_i^{1,2}$ . Il est appelé opérateur de couplage non adiabatique dans la représentation électronique adiabatique. Les termes diagonaux  $\Lambda_{ll}$  peuvent être négligés puisqu'ils sont en général une perturbation de la dynamique nucléaire dans un état électronique donné.

Dans un problème dont la coordonnée de réaction se réduit à  $x$ , les termes de couplage non adiabatiques sont proportionnels à l'expression suivante :

$$\Lambda_{lk} \propto \left\langle \phi_{el,l}^{\text{adiab}} \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_{el,k}^{\text{adiab}} \right. \right\rangle + 2 \left\langle \phi_{el,l}^{\text{adiab}} \left| \frac{\partial}{\partial x} \phi_{el,k}^{\text{adiab}} \right. \right\rangle \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{II-9})$$

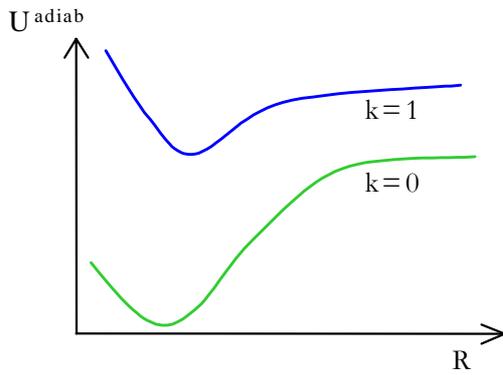


figure II-1

On pose  $U_k^{\text{adiab}}(R) = E_{el,k}^{\text{adiab}}(R) + V_{NN}(R)$ .

$U_k^{\text{adiab}} = f(R)$  définit la surface adiabatique d'énergie potentielle pour le kième état électronique. La figure II-1 en montre une représentation à une dimension.

L'opérateur  $\hat{\Lambda}$  permet aux noyaux de passer d'une surface à une autre.

Quand les fonctions d'onde électroniques  $\phi_{el,k}^{\text{adiab}}$  varient peu avec  $R$ , les éléments de couplage  $\Lambda_{lk}$  non adiabatiques sont faibles et les transitions d'un état électronique  $l$  vers un état  $k$  sont improbables. Les noyaux ne se déplacent alors que sur une seule surface d'énergie potentielle. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les termes de couplage sont pris nuls.

L'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire dans le kième état électronique s'écrit alors :

$$\hat{H}_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R) \chi_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R) = [\hat{T}_N(R) + U_k^{\text{adiab}}(R)] \chi_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R) = E \chi_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R) \quad (\text{II-10})$$

avec  $U_k^{\text{adiab}}(R) = E_{el,k}^{\text{adiab}}(R) + V_{NN}(R)$  et  $\hat{H}_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R)$ , hamiltonien nucléaire pour l'état électronique  $k$ .

La fonction d'onde adiabatique totale devient :

$$\Psi_k^{\text{adiab}}(r; R) = \chi_{nuc,k}^{\text{adiab}}(R) \phi_{el,k}^{\text{adiab}}(r, R) \quad (\text{II-11})$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème se scinde en deux problèmes consécutifs :

- recherche des solutions de l'équation de Schrödinger électronique pour  $R$  fixé : on obtient les surfaces d'énergie potentielle
- recherche des solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire avec  $U_k^{\text{adiab}}(R)$  obtenu dans la première étape.

Le but est d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental et les états excités atteints par les expériences (suite à une irradiation dans la région UV-Visible) et de voir s'ils jouent un rôle dans la photoréactivité observée.

## **B. Résolution de l'équation de Schrödinger électronique : calcul des surfaces adiabatiques d'énergie potentielle**

### **1. Choix de la coordonnée de réaction**

#### *a) Géométrie d'équilibre de l'état fondamental*

C'est la géométrie de la molécule avant excitation.

La géométrie d'équilibre du complexe peut être obtenue de différentes façons :

- Grâce à la structure déterminée par Rayons X
- Si de tels résultats n'existent pas, des expériences Rayons X sur des composés de structure similaire au complexe étudié peuvent donner un point de départ pour une géométrie dite idéalisée : on essaie de se rapprocher le plus possible de ce que donne l'expérience.
- Par optimisation de géométrie. Dans le cadre de ce travail, des optimisations DFT avec la fonctionnelle B3LYP ont été effectuées.

Même si les expériences ont été réalisées en solution, la géométrie d'équilibre est ainsi prise soit en phase gaz (optimisation de géométrie) soit en phase cristalline (Rayons X). Dans une première approche, les résultats obtenus permettent d'avoir une idée qualitative des processus impliqués mais par la suite, l'influence du solvant est telle qu'il faudrait le prendre en compte.

### *b) Critères pour choisir la coordonnée de réaction*

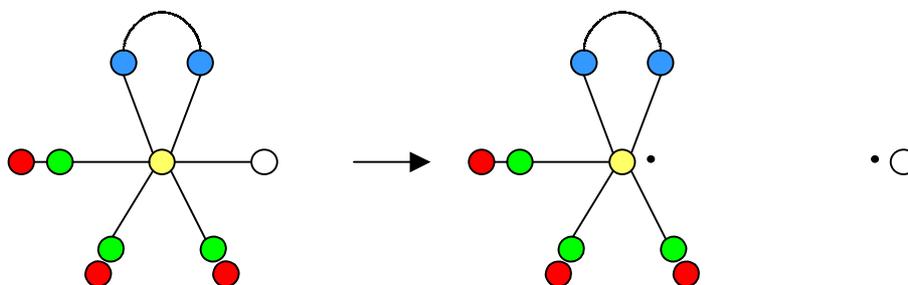
Il est impossible en pratique de prendre en compte tous les degrés de liberté de la molécule étudiée et les degrés dus au solvant. Il faut donc modéliser.

La première approximation dont il a déjà été question dans le paragraphe précédent est de se placer en phase gaz.

Il faut également faire des approximations sur les degrés de liberté de la molécule. Un nombre minimum de degrés de liberté va être considéré : ceux associés directement aux processus photochimiques à étudier.

Par exemple, dans le cas d'une photodissociation, on se contentera de prendre comme coordonnée de réaction les longueurs des liaisons qui sont rompues. Comme les processus étudiés (transition verticale dans la région de Franck-Condon suivi d'homolyse ultrarapide) sont de durée très courte (inférieure à la picoseconde), l'hypothèse faite ici est que seules les liaisons envisagées ont le temps de se rompre, les autres déformations de la molécule ne sont pas prises en compte.

Pour étudier la dissociation, une seule liaison est étirée, le reste demeure figé (figure II-2.). Ainsi, si la molécule est de symétrie  $C_s$ , elle conserve cette symétrie tout le long du chemin réactionnel. La coordonnée de réaction est la longueur de la liaison métal-ligand qui est rompue.



*figure II-2*

Pour étudier la compétition entre deux départs de ligands, deux liaisons sont étirées à la fois, des surfaces adiabatiques d'énergies potentielles (énergie en fonction de deux coordonnées de réaction) permettent de travailler à deux dimensions.

Que ce soit à une dimension ou à deux dimensions, les énergies de dissociation et les spectres d'absorption classiques calculés devront être similaires aux données expérimentales. Dans le cas contraire, cette approximation pourra être remise en question. Bien sûr, la non prise en compte des effets de solvant, les méthodes numériques choisies seront aussi à remettre en cause.

Des calculs d'optimisation de géométrie des états électroniques excités seront également utiles pour valider cette approximation. Ils devront révéler de faibles déformations par rapport à la géométrie de l'état fondamental.

## **2. Niveau des calculs**

Quant aux calculs énergétiques sur les complexes de métaux de transition, la prise en compte à la fois de la corrélation statique (pour traiter des effets de quasi-dégénérescence) et de la corrélation dynamique est indispensable<sup>3,4</sup>.

Les effets de quasi-dégénérescence ou de fort mélange entre configurations électroniques sont très fréquents dans les composés qui nous intéressent. En effet, ces effets sont importants dans les trois situations suivantes :

- lors d'une dissociation de liaison puisqu'à dissociation, des configurations électroniques sont dégénérées ;
- lors d'étude des états excités où il est fréquent de constater que différentes configurations sont proches en énergie ;
- et dans les composés avec des métaux de transition puisque là, au niveau même du métal, les configurations électroniques  $d^n s^2$ ,  $d^{n+1} s^1$  et  $d^{n+2}$  contiennent souvent des termes spectroscopiques proches en énergie.

Des calculs CASSCF<sup>5</sup> (Complete Active Space SCF) vont permettre de traiter la corrélation statique. La partie la plus délicate de ce type de calculs est le choix de l'espace actif : c'est un critère essentiel pour obtenir une fonction d'onde correcte et de surcroît, l'espace actif est

conservé tout le reste de l'étude pour une bonne cohérence entre les différents résultats. Les orbitales moléculaires actives doivent être choisies de façon à rendre compte au mieux des effets de quasi-dégénérescence.

En pratique, pour ce qui est de notre étude, l'espace actif doit comporter toutes les orbitales moléculaires susceptibles d'intervenir lors d'une excitation dans l'UV-Visible. Dans le cas de complexe de métaux de transition, les orbitales occupées hautes en énergie localisées sur le métal, les orbitales virtuelles qui les corrélient et les orbitales vacantes basses en énergie localisées sur le métal ainsi que celles localisées sur les ligands sont à considérer.

Des calculs CASSCF pour la géométrie d'équilibre de l'état fondamental vont permettre d'obtenir une fonction d'onde de départ pour un calcul CASPT2<sup>6,7,8,9,10</sup>. Le calcul CASPT2 permet d'introduire la corrélation dynamique. La fonction d'onde est estimée au premier ordre et l'énergie est corrigée à l'ordre 2 grâce à une approche perturbative. Ce calcul permet aussi de vérifier la qualité de l'espace actif choisi au niveau CASSCF. En effet, si cet espace actif est trop petit, le calcul CASPT2 verra apparaître ce que l'on appelle des états intrus, états pour lesquels la perturbation n'en est plus une et qui rendent donc le calcul CASPT2 faux<sup>11</sup>.

Les états électroniques excités les plus bas en énergie sont responsables du comportement photochimique et photophysique d'une molécule. Il convient alors de connaître leurs natures (symétrie et spin), leurs énergies et leurs forces d'oscillateurs dans la région de Franck-Condon et leurs énergies le long de la coordonnée de réaction.

Pour l'étude de la région de Franck-Condon, à symétrie et spin donnés, un calcul CASSCF moyenné est réalisé sur N racines (ou états) avec un poids égal pour chaque racine.

Les forces d'oscillateurs entre l'état fondamental et chacun des états excités peuvent être calculées grâce au programme CASSI (CAS State Interaction). Des moments dipolaires de transition  $\mu$  obtenus, on en tire les forces d'oscillateur  $f$  par la formule :

$$f = \frac{2}{3} \mu^2 \Delta E \text{ où } \Delta E = E_{\text{excité}}^{\text{CASSCF}} - E_{\text{fondament}}^{\text{CASSCF}} \quad (\text{II-12})$$

Pour choisir le chiffre N, il faut aussi étudier la situation où la liaison est rompue (en effet, un état excité correspondant à la 3<sup>ème</sup> racine à l'équilibre peut corrélérer avec la 7<sup>ème</sup> racine à dissociation).

On réalise un calcul CASSCF moyenné sur N racines pour la géométrie d'équilibre et pour la géométrie de dissociation. Chaque état de la géométrie d'équilibre doit corrélérer avec un état de la géométrie de dissociation (certains états à l'équilibre, hauts en énergie, peuvent corrélérer avec des états trop hauts en énergie à dissociation pour que ces derniers apparaissent. Cependant, il faudra les prendre en compte car ils peuvent participer indirectement au spectre en interagissant avec les états les plus bas en énergie). Le chiffre N doit être augmenté jusqu'à répondre à toutes ces exigences.

Pour traiter la corrélation dynamique, deux méthodes ont été suivies : une méthode de calculs d'interaction de configurations multiréférentielles MRCI<sup>12,13</sup> et une méthode reposant sur une perturbation MSCASPT2<sup>14</sup>.

Pour effectuer les calculs MRCI, il a fallu se restreindre sur le nombre de configurations électroniques de références employées pour éviter le problème de « size-consistency » lors de dissociation de liaison : seules les configurations de poids supérieurs à 0.08 au niveau CASSCF étaient prises en compte.

L'intérêt du MSCASPT2 par rapport au MRCI est que toutes les racines sont traitées de façon équivalente. Cependant, c'est une méthode perturbative qui exige une bonne fonction d'onde CASSCF de départ, ce qui en pratique n'est pas toujours évident.

Des calculs Time-Dependent Density Functional Theory TD-DFT peuvent également permettre de traiter les états excités des molécules<sup>15</sup>. Dans la théorie DFT<sup>16,17</sup>, la notion de densité électronique remplace celle de fonction d'onde. La densité électronique du système est identique à celle d'une particule fictive se déplaçant dans un potentiel local  $V_s(\mathbf{r})$  défini par les équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_s[\rho](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

$V_s[\rho](\mathbf{r})$  est le potentiel de Kohn-Sham,  $\phi_i(\mathbf{r})$  sont les orbitales de Kohn-Sham. La densité est donnée par l'équation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-14})$$

Comme le potentiel de Kohn-Sham et la densité sont interdépendants, les équations sont résolues par un processus Self-Consistent-Field.

Pour le calcul des énergies d'excitation et des forces d'oscillateurs, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps doivent être résolues :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_s(\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{II-15})$$

Dans le cas de calcul d'énergies d'excitation, ces équations peuvent être résolues par une méthode perturbative<sup>18,19,20,21</sup>.

Le potentiel de Kohn-Sham contient une partie d'échange-corrélation qu'il convient d'approcher par une fonctionnelle. La fonctionnelle à trois paramètres Lee-Yang-Parr (B3LYP) semble adaptée au traitement des excitations électroniques<sup>22</sup>.

### **3. Construction des courbes adiabatiques d'énergie potentielle**

Les calculs CASSCF sont effectués le long de la coordonnée de réaction à espace actif et nombre de racines constants, ceci afin d'assurer une bonne homogénéité entre les énergies calculées.

Les courbes adiabatiques d'énergie potentielle représentent pour chaque racine l'énergie MRCI ou MSCASPT2 en fonction de la coordonnée de réaction. Il peut arriver que la nature d'un état électronique change selon la valeur de la coordonnée de réaction. Si tel est le cas, un croisement évité a lieu lors de ce changement de nature d'état. Alors l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable. Un calcul CASPT2 simple sera insuffisant lorsque l'on voudra décrire le comportement des états le long de la coordonnée de réaction. En effet, des croisements évités peuvent avoir lieu et ils ne sont pas décrits à ce niveau<sup>23</sup>.

En conclusion, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique conduit aux courbes (figure II-3) ou surfaces d'énergie potentielle :

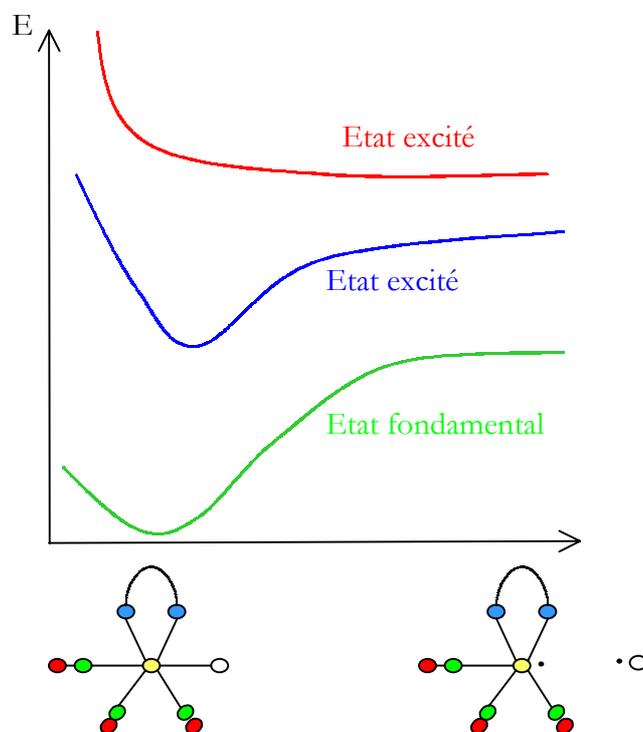


figure II-3

Maintenant, il faut résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire (II-10). Comme on va exciter la molécule de l'état fondamental vers un état plus haut en énergie, on va commencer par résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire dans l'état électronique fondamental.

### III. Résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire

On cherche les fonctions d'ondes vibrationnelles liées à l'état électronique fondamental. Ces fonctions d'onde sont fonctions propres de l'hamiltonien :

$$\hat{H}_{\text{nuc},0}^{\text{adiab}}(q) = \hat{T}_N(q) + U_0^{\text{adiab}}(q) \quad (\text{III-1})$$

où  $q$  représente la valeur que prend la coordonnée de réaction.

Deux méthodes ont été utilisées pour construire ces fonctions d'ondes.

Pour une étude à une dimension, la méthode « Fourier Grid Hamiltonian » a été employée<sup>24</sup>. Le principe est simple : on utilise le fait que l'hamiltonien est la somme d'un opérateur d'énergie cinétique et d'un opérateur d'énergie potentielle. L'opérateur énergie cinétique est diagonal dans l'espace des moments et l'opérateur énergie potentielle l'est dans l'espace des coordonnées. On se place ainsi soit dans l'espace des coordonnées soit dans l'espace des moments pour chercher les fonctions propres et les valeurs propres de l'hamiltonien et on fait naturellement appel à la transformée de Fourier pour passer d'un espace à un autre (annexe 1).

Quant au terme « grid », il traduit le fait qu'en pratique,  $\hat{H}\chi$  et  $\chi$  ne sont calculés qu'en certains points  $q_i = i \Delta q$ . Tous les points  $q_i$  choisis définissent ce qu'on appelle une grille de points<sup>25</sup> (annexe 2).

A deux dimensions, la surface d'énergie potentielle associée à l'état électronique fondamental est modélisée par un double potentiel de Morse<sup>26</sup>. La fonction d'onde est approchée par une fonction de Morse.

Ceci est possible à partir du moment où la molécule peut être représentée par deux oscillateurs de Morse couplés  $q_a$  et  $q_b$ :

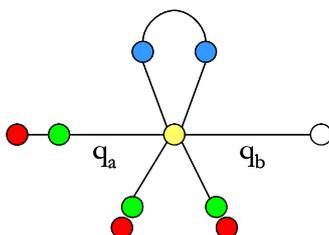


figure II.4

La molécule est alors considérée comme une molécule pseudo-triatomique, les modes de vibration pris en compte sont les élongations  $q_a$  et  $q_b$ , les autres modes sont spectateurs.

Il s'agit alors de chercher les fonctions propres de l'hamiltonien :

$$\hat{H}_{\text{nuc},0}^{\text{adiab}}(q_a, q_b) = \hat{T}_N(q_a, q_b) + U_0^{\text{Morse}}(q_a, q_b) \quad (\text{III-2})$$

$$\text{avec} \quad \hat{T}_N(q_a, q_b) = \frac{\hat{p}_a^2}{2\mu_a} + \frac{\hat{p}_b^2}{2\mu_b} + \cos \alpha \frac{\hat{p}_a \hat{p}_b}{m_c} \quad (\text{III-3})$$

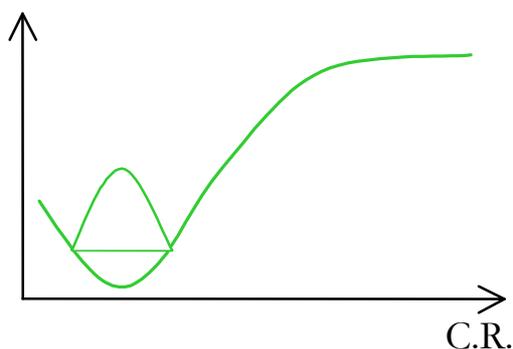
$$U_0^{\text{Morse}}(q_a, q_b) = U_0^{\text{Morse}}(q_a) + U_0^{\text{Morse}}(q_b) \quad (\text{III-4})$$

$$\text{où} \quad U_0^{\text{Morse}}(q_a) = D_a \left( 1 - e^{-\beta(q_a - q_{a,\text{eq}})} \right)^2 - D_a \quad (\text{III-5})$$

$\mu_a$  ( $\mu_b$ ) est la masse réduite associée à  $q_a$  ( $q_b$ ).  $m_c$  est la masse du centre métallique.  $D_a$  est l'énergie de dissociation de la liaison associée à  $q_a$ .

Un terme de couplage cinétique apparaît entre les deux oscillateurs de Morse. La fonction d'onde est développée sur les fonctions propres de l'hamiltonien sans couplage cinétique.

Une grille (à deux dimensions cette fois-ci) est employée pour faire le calcul.



*Figure II-5*

Pour l'instant, le paquet d'ondes nucléaire vibrationnel  $\chi_{\text{nuc},0}^{\text{adiab}}(q)$  est construit sur l'état électronique fondamental. La figure II-5 est une représentation du carré du paquet d'ondes à une dimension.

L'état fondamental est maintenant totalement décrit. Il s'agit ensuite de simuler l'excitation de la molécule et d'étudier sa photoréactivité.

## **IV. Etude de la dynamique**

L'étude de la dynamique d'un système peut se faire à l'aide des outils de la mécanique classique et de la mécanique quantique<sup>27,28,29</sup>. On fera appel exclusivement à ces derniers.

Par ailleurs, une approche indépendante ou dépendante du temps peut être utilisée. C'est cette dernière démarche qui a été abordée ici car l'interprétation des phénomènes physiques impliqués est plus aisée<sup>30</sup>.

Après excitation de la molécule, la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps permet d'étudier l'évolution du système en fonction du temps. Une superposition cohérentes d'états stationnaires  $\Gamma_f$  (solutions de l'équation de Schrödinger nucléaire indépendante du temps, c'est-à-dire états vibrationnels associés à l'état d'énergie  $E_f$ ), appelée paquet d'ondes nucléaire, est utilisée à cet effet :  $\chi(q, t) = \int dE_f \sum_n C(E_f, n) \Gamma_f(q; E_f, n) e^{-i \frac{E_f t}{\hbar}}$ .

Dans ce qui suit, par souci de clarté, on se place dans le cas où la coordonnée de réaction se réduit à une simple distance  $q$ , cas généralisable au problème à deux dimensions.

### **A. Excitation. Promotion de la fonction d'onde nucléaire vers un état électronique excité**

La simulation de l'excitation repose sur le principe de Franck-Condon : la transition est supposée verticale, les noyaux gardent leurs positions d'équilibre et leurs moments cinétiques alors que les électrons subissent rapidement la transition.

Si une impulsion lumineuse très rapide est utilisée, l'approximation d'une absorption verticale instantanée est valable. Le paquet d'ondes nucléaire sur l'état excité est relié au paquet d'ondes nucléaire construit sur l'état fondamental par la relation :

$$\chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(q, t = 0) = \mu_{\text{fdl} \rightarrow \text{excité}}(q_{\text{eq}}) \chi_{\text{nuc,fdl}}^{\text{adiab}}(q, t = 0) \quad (\text{IV-1})$$

$\mu_{\text{fdl} \rightarrow \text{excité}}$  est le moment de transition électronique entre l'état électronique fondamental et l'état électronique excité. Rigoureusement, il dépend de  $q$  ; ici, on le suppose constant et égal à

$\mu_{fdl} \rightarrow \text{excité}(q_{eq})$  dans la région de Franck-Condon (domaine de  $q$  où  $\chi_{nuc,fdl}^{adiab}(q, t=0)$  est non nul).

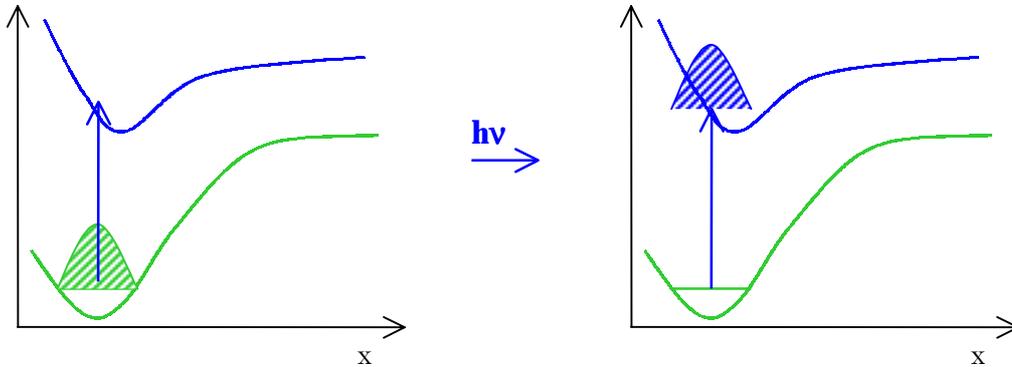


figure III-1

La fonction d'ondes nucléaire se trouve sur un nouvel état électronique. Elle n'est plus fonction propre de l'hamiltonien de l'état excité et va donc évoluer. En d'autres termes, quand les électrons ont fait leur transition (une fois que le photon est absorbé), les noyaux sont soumis à de nouvelles forces : ils vont se déplacer sur la nouvelle courbe ou surface d'énergie potentielle. Un processus dynamique commence.

Remarque : s'il existe plusieurs états excités avec un moment de transition électronique non nul, le paquet d'ondes nucléaire atteint ces différents états excités de la même manière que précédemment.

On va voir maintenant comment évolue le paquet d'ondes nucléaire en fonction du temps en résolvant une équation de Schrödinger dépendante du temps.

### **B. Propagation sur un état excité**

La dynamique des processus étudiés repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{nuc,excité}^{adiab}(q, t) = \hat{H} \chi_{nuc,excité}^{adiab}(q, t) \quad (IV-2)$$

$\hat{H}$  est l'hamiltonien nucléaire sur la surface d'énergie potentielle correspondant à l'état électronique excité :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}} = \hat{T}_N(\mathbf{q}) + U_{\text{excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}) \quad (\text{IV-3})$$

Si  $\hat{H}$  est indépendant du temps, on peut écrire :

$$\chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, t) = e^{-i\hat{H}t} \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, 0) \quad (\text{IV-4})$$

L'opérateur  $\hat{O} = e^{-i\hat{H}t}$  s'appelle opérateur d'évolution temporelle. Le but est maintenant de trouver une expression de  $\hat{O}$  permettant de calculer plus aisément la dépendance en temps du paquet d'ondes nucléaire. Selon les cas, on peut développer  $\hat{O}$  en une série de Taylor (développement au second ordre : Second Order Differencing) ou selon une série de polynôme avec la méthode de Chebychev<sup>22,31,32</sup> (annexe 3).

La connaissance de la dépendance en temps du paquet d'ondes nucléaire permet d'avoir accès à des grandeurs comparables aux données expérimentales comme le spectre ou les probabilités de photodissociation.

### **1. Simulation du spectre d'absorption classique**

Dans cette approche dépendante du temps, le spectre d'absorption classique est intimement lié à l'évolution du paquet d'ondes nucléaire sur l'état excité. Le spectre d'absorption peut s'expliquer en terme de recouvrement dans la région de Franck-Condon entre la fonction d'onde vibrationnelle initiale  $\chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, 0)$  et le paquet d'ondes  $\chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, t)$ . Ce recouvrement est une fonction d'autocorrélation  $S(t)$  et est au cœur de l'interprétation des calculs dynamiques<sup>21</sup> :

$$S(t) = \left\langle \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, 0) \middle| \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(\mathbf{q}, t) \right\rangle \quad (\text{IV-5})$$

Le coefficient d'absorption est donné par l'expression suivante :

$$\epsilon(\nu) = C\nu \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\hbar\nu + E_0)t} S(t) dt \quad (\text{IV-6})$$

où  $C$  est une constante,  $\nu$  est la fréquence de la radiation incidente permettant d'atteindre l'état excité et  $E_0$  l'énergie de la fonction d'onde nucléaire initiale.

Cette expression relie la dépendance en énergie du spectre et l'évolution du système moléculaire dans l'état électronique excité. La figure III-2 est une illustration du lien entre la fonction d'autocorrélation et le spectre qui en résulte par une transformée de Fourier<sup>29</sup>.

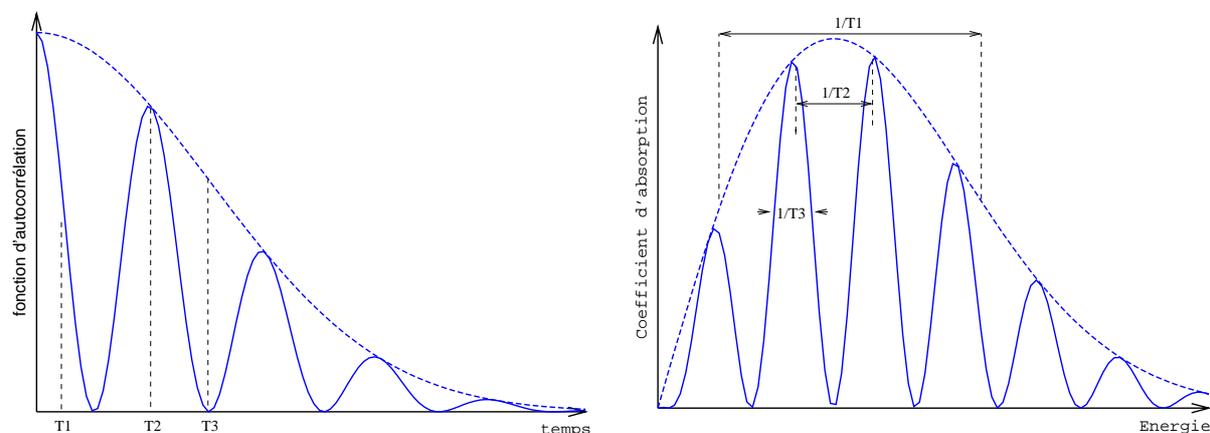


figure III-2

La forme de la fonction d'autocorrélation traduit le mouvement du paquet d'ondes nucléaire sur l'état excité. Par exemple, une forme sinusoïdale de  $S(t)$  résulte d'un mouvement périodique du paquet d'onde nucléaire sur un état excité liant. De plus, une diminution de l'amplitude de  $S(t)$  est due à une dissociation.

La figure III-2 décrit les résultats obtenus par propagation du paquet d'onde sur un état excité : juste après l'absorption, le paquet d'ondes se déplace sur l'état électronique excité vers les grandes valeurs de  $q$  jusqu'à l'instant  $T_1$ . Après un certain temps  $T_2$ , il revient en arrière. Et il atteint la dissociation à un temps  $T_3$ . Ainsi, la fonction d'autocorrélation oscille et son amplitude décroît. Le spectre d'absorption obtenu présente ainsi un maximum de la bande d'absorption correspondant donc au maximum de  $S(t)$ , obtenu à  $t=0$  (ce maximum correspond à l'énergie d'excitation). Le mouvement périodique du paquet d'ondes explique la structure vibrationnelle du spectre. Et une dissociation aura pour effet d'élargir les pics correspondant à la structure vibrationnelle. (D'après le principe d'incertitude énergie/temps, une bande large en énergie s'explique par un événement rapide).

## **2. Population de l'état excité**<sup>23</sup>

La probabilité de population de l'état excité en fonction du temps est donnée par l'expression :

$$P_{\text{exc}}(t) = \int \left| \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(q, t) \right|^2 dq \quad (\text{IV-7})$$

L'intégration porte sur toutes les valeurs que peut prendre la coordonnée de réaction.

Si dans cet état, le paquet d'ondes nucléaire reste piégé dans un puit, alors la population est une fonction oscillante en fonction du temps. Ce raisonnement est valable dans la limite de la dimensionnalité choisie, puisque si la dimension était augmentée, le paquet d'ondes pourrait choisir d'autres voies.

Par contre, si l'état est dissociant, le paquet d'ondes peut partir vers les grandes valeurs de  $q$ , valeurs pour lesquelles il y a dissociation.

L'analyse des populations des états excités donne une idée des états impliqués dans le processus photochimique, la probabilité de dissociation est un critère pour rendre compte du rendement quantique expérimental.

### **3. Probabilité de photodissociation**<sup>33</sup>

Pour une coordonnée de réaction donnée correspondant à une distance métal-ligand, on suppose qu'il y a dissociation lorsque cette distance métal-ligand est supérieure à une valeur seuil que l'on notera  $q_{\text{diss}}$ . La probabilité de dissociation correspond à la fraction de paquet d'ondes qui a passé  $q_{\text{diss}}$ . Sa dépendance en temps est donnée par l'expression :

$$P_{\text{diss}}(t) = 1 - \int_{q_0}^{q_{\text{diss}}} \left| \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(q, t) \right|^2 dq \quad (\text{IV-8})$$

A deux dimensions, les probabilités de dissociation sont déduites par intégration sur toute la durée de réaction de la densité de courant de probabilité, exprimée comme une fonction de  $q_a$  et  $q_b$ <sup>34</sup>.

### **4. Distribution spatiale du paquet d'ondes nucléaire**<sup>33</sup>

La distribution spatiale du paquet d'ondes permet de visualiser la dépendance en  $q$  du paquet d'ondes à chaque instant :

$$D_n(q) = \left| \chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(q) \right|^2 \quad (\text{IV-9})$$

où  $\chi_{\text{nuc,excité}}^{\text{adiab}}(q)$  est la composante du paquet d'ondes sur l'état excité.

Par conséquent, si le paquet d'ondes a une distribution spatiale non négligeable vers les grandes valeurs de  $x$ , l'état excité conduit à la dissociation.

### C. Propagation sur deux états excités

Un état singulet et un état triplet peuvent interagir par couplage spin-orbite. S'il y a excitation (permise) vers l'état singulet, ce couplage permet de peupler l'état triplet à partir de l'état singulet. De la même façon, les transitions entre états électroniques de même spin permettent de peupler un état singulet même si le moment dipolaire de transition est nul vers cet état. Ces transitions résultent du couplage entre les mouvements électronique et nucléaire<sup>35,36</sup>.

Dans la simulation des processus dynamiques, il est donc important de prendre en compte ces types de couplage. Nous allons voir qu'en pratique, la représentation dite diabatique sera mieux adaptée que la représentation adiabatique décrite plus haut.

#### 1. Etats de même multiplicité de spin

##### a) Couplage

Dans la première partie de ce chapitre, il a été question de couplage non adiabatique dans la représentation électronique adiabatique. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, ces couplages étaient pris nuls car on supposait que la fonction d'onde électronique adiabatique  $\phi_{el,k}^{adiab}$  variait peu avec  $q$ . Or dans le cas, par exemple, d'un croisement évité, en un point donné de la courbe d'énergie potentielle, la nature de l'état électronique  $\phi_{el,k}^{adiab}$  varie de façon très brutale avec  $q$ .

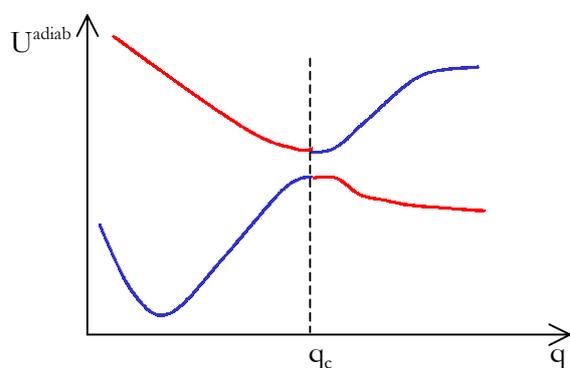


figure III-3

Sur la figure III-3, deux courbes d'énergie potentielle subissant un croisement évité sont représentées. Une couleur va représenter une nature donnée de  $\phi_{el,k}^{adiab}$  (par exemple, un état Transfert de Charge Métal vers Ligand en rouge et un état d vers d en bleu). On voit qu'en  $q_c$ , il y a un brutal changement de  $\phi_{el,k}^{adiab}$  pour les deux courbes d'énergie potentielle.

Comme  $\phi_{el,k}^{adiab}$  varie de façon significative avec  $q$ , les termes de couplages non adiabatiques ne peuvent plus être négligés dans la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Ces couplages non adiabatiques permettent au système de passer d'un état électronique à un autre, des transitions non radiatives peuvent avoir lieu. Ainsi, un état pourra être peuplé même si le moment de transition dipolaire vers cet état est nul.

Pour un système évoluant sur deux états électroniques couplés, le système d'équations couplées suivant<sup>37</sup> doit être résolu :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{nuc,1}^{adiab} = [T_N + \Lambda_{11} + U_1^{adiab}] \chi_{nuc,1}^{adiab} + \Lambda_{12} \chi_{nuc,2}^{adiab} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{nuc,2}^{adiab} = \Lambda_{21} \chi_{nuc,1}^{adiab} + [T_N + \Lambda_{22} + U_2^{adiab}] \chi_{nuc,2}^{adiab} \end{cases} \quad (IV-10)$$

$\chi_{nuc,1}^{adiab}$  et  $\chi_{nuc,2}^{adiab}$  décrivent le mouvement nucléaire dans les deux états électroniques excités.  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  sont des termes de couplage dus à l'énergie cinétique nucléaire.

Pour calculer ces termes, il faudra effectuer des dérivées premières et secondes des fonctions d'onde électroniques adiabatiques par rapport à  $x$ . Or, au niveau du croisement évité, la variation de  $\phi_{el}^{adiab}$  par rapport à  $x$  est énorme. Une grande instabilité numérique pouvant en résulter, il est préférable d'adopter un autre moyen pour résoudre ces équations.

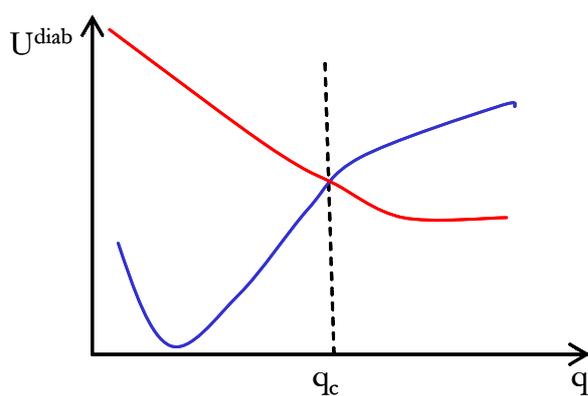


figure III-4

Une idée est de faire appel à une base de fonctions d'onde électroniques qui changent peu au voisinage du croisement évité. Ces fonctions d'ondes électroniques particulières sont appelées fonctions d'ondes électroniques diabatiques et ont pour caractéristique d'être de même nature quelle que soit la valeur de la coordonnée de réaction (figure III-4).

Le paquet d'ondes nucléaire se déplace sur les potentiels diabatiques qui peuvent présenter un croisement.

Dans cette nouvelle représentation, le système d'équations couplées permettant de décrire l'évolution du système sur ces deux états diabatiques couplés est donné par<sup>37</sup>:

$$\left\{ \begin{array}{l} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} = [T_{\text{N}} + U_{11}^{\text{diab}}] \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} + U_{12}^{\text{diab}} \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} = U_{21}^{\text{diab}} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} + [T_{\text{N}} + U_{22}^{\text{diab}}] \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} \end{array} \right. \quad (\text{IV-11})$$

$U_{12}$  et  $U_{21}$  sont des termes de couplage potentiel qui sont maintenant dus à l'énergie potentielle nucléaire. Ils sont maxima au niveau du croisement et le passage d'un état à un autre est aisé. Ils sont beaucoup plus faciles à calculer et n'engendrent pas d'instabilité numérique.

On a vu l'intérêt du passage de la représentation adiabatique à la représentation diabatique, il reste à voir comment réaliser ce passage. En principe, un simple changement de base permet le passage à la représentation diabatique.

***b) Passage de la représentation adiabatique à une représentation diabatique<sup>38,39,40,41</sup>***

Formellement, une transformation unitaire permet de faire un changement de base. Ainsi, pour passer de la base adiabatique à la base diabatique, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \phi_{\text{el},1}^{\text{diab}} \\ \phi_{\text{el},2}^{\text{diab}} \end{pmatrix} = \underline{\underline{C}} \begin{pmatrix} \phi_{\text{el},1}^{\text{adiab}} \\ \phi_{\text{el},2}^{\text{adiab}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-12})$$

La matrice unitaire  $\underline{\underline{C}}$  est choisie de façon à annuler les termes de couplages cinétiques. Il a été montré que pour cela, la matrice unitaire doit obéir aux relations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} \underline{\underline{C}} + \underline{\underline{T}}^{(1)} \underline{\underline{C}} &= 0 \\ \underline{\underline{C}}(x \rightarrow \infty) &= \underline{\underline{1}} \end{aligned} \quad (\text{IV-13})$$

avec  $T_{12}^{(1)} = \left\langle \phi_{\text{el},1}^{\text{adiab}} \left| \frac{\partial}{\partial x} \phi_{\text{el},2}^{\text{adiab}} \right. \right\rangle$ , terme qui intervient dans le couplage non adiabatique  $\Lambda_{12}$ .

***Evaluation des termes de couplage cinétique***

Il faut connaître la matrice unitaire  $\underline{\underline{C}}$  pour avoir accès à la représentation diabatique. Pour cela, il faut résoudre l'équation différentielle de (III-13).

Or, pour cela, les termes  $T_{12}^{(1)}$  doivent être connus. Ils peuvent être calculés de façon ab initio par une différentiation numérique des fonctions d'onde électroniques CASSCF. Ici, une autre méthode va être adoptée : comme les termes de couplage cinétiques sont maxima au croisement évité, ils vont être représentés par une fonction lorentzienne asymétrique<sup>37</sup> (annexe4).

### Résolution de l'équation différentielle de (III-13)

L'algorithme utilisé pour résoudre (III-13) est décrit dans la référence<sup>42</sup>.

Maintenant, la matrice unitaire est connue et on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \phi_{el,1}^{diab} \\ \phi_{el,2}^{diab} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos v & -\sin v \\ \sin v & \cos v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{el,1}^{adiab} \\ \phi_{el,2}^{adiab} \end{pmatrix} \quad (IV-14)$$

$v(R)$  est appelé angle de mélange. Il varie de 0 à  $\pi/2$  le long de la coordonnée de réaction et est non nul au voisinage du croisement évité (figure III-5).

Les courbes diabatiques se déduisent des courbes adiabatiques par la relation :

$$\begin{pmatrix} U_{11}^{diab} \\ U_{22}^{diab} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 v & \sin^2 v \\ \sin^2 v & \cos^2 v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{adiab} \\ U_2^{adiab} \end{pmatrix} \quad (IV-15)$$

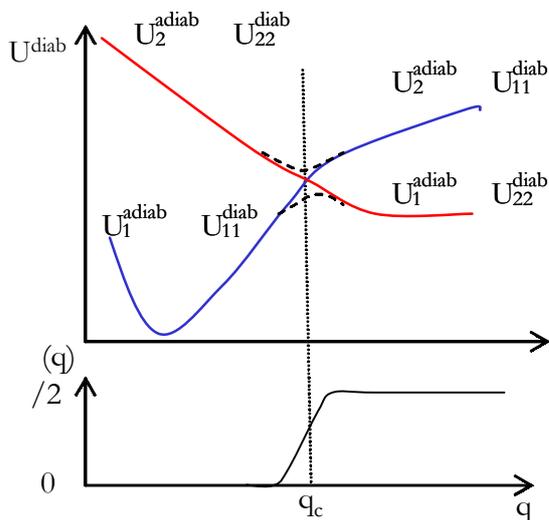


figure III-5

Les courbes adiabatiques et diabatiques sont identiques dans les régions éloignées du croisement évité (figure III-5). Par ailleurs, s'il n'y a pas de croisement évité, la courbe diabatique est identique à la courbe adiabatique.

Quant aux termes de couplage potentiel, ils sont égaux et leur expression est la suivante :

$$U_{12}^{diab} = U_{21}^{diab} = \cos v \sin v [U_1^{adiab} - U_2^{adiab}] \quad (IV-16)$$

Enfin, les paquets d'ondes nucléaire diabatiques sont obtenus à partir des paquets d'ondes nucléaires adiabatiques:

$$\begin{pmatrix} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} \\ \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \nu & \sin \nu \\ -\sin \nu & \cos \nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{adiab}} \\ \chi_{\text{nuc},2}^{\text{adiab}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-17})$$

Bien que la représentation adiabatique soit unique, la représentation diabatique ne l'est pas.

La représentation diabatique construite ici va permettre de résoudre facilement l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le principe est alors le même que lorsque la propagation se fait sur un seul état excité : le développement en série de Taylor ou en série de polynômes de Chebychev est invoqué à nouveau pour approcher au mieux l'opérateur d'évolution.

## **2. Etats singulet et triplet**

Un couplage spin-orbite non négligeable peut apparaître entre un état singulet et un état triplet. Rigoureusement, le groupe double de la molécule est le groupe approprié pour une étude impliquant le couplage spin-orbite. Les états singulets ne subissent aucune levée de dégénérescence mais par contre, les états triplets donnent trois états différents sous l'action du couplage spin-orbite. Ainsi, une courbe d'énergie potentielle triplet devrait aboutir en trois courbes d'énergie potentielle une fois le couplage spin-orbite pris en compte. Il peut alors apparaître des croisements évités entre états de même symétrie dans le groupe double. Voir figure III-6.

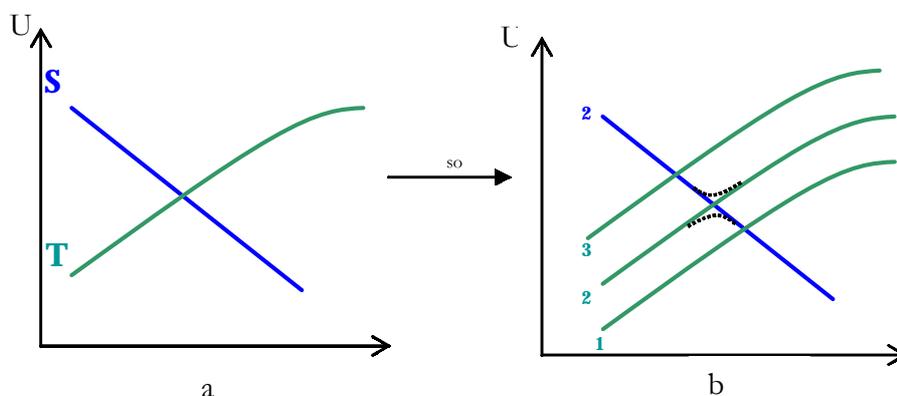


figure III-6

Les courbes obtenues sont des courbes adiabatiques dans le groupe double comme le montre la figure III-6b avec les pointillés. On peut passer selon le même principe que précédemment aux courbes diabatiques qui se croisent (courbes vertes et bleue de la figure III-6b) et étudier la dynamique en utilisant ces courbes.

Si la levée de dégénérescence est minimale, il est possible d'utiliser les courbes de la figure III-6a pour la dynamique. Dans le cadre de la prise en compte du couplage spin-orbite, ces courbes sont dites courbes quasi-diabatiques pour l'hamiltonien  $\hat{H}_{\text{mol}} + \hat{\Lambda}_{\text{so}}$ . Le couplage spin-orbite intervient au même niveau que le couplage potentiel.

Si la levée de dégénérescence n'est pas à prendre en compte, il reste cependant à évaluer les termes de couplage spin-orbite.

#### a) Calcul du couplage spin-orbite<sup>43,44,45,46</sup>

Des fonctions d'onde moyennée du niveau CASSCF sont utilisées comme fonctions de départ. On leur fait subir une perturbation :

$$\hat{\Lambda}_{\text{so}}^{\text{eff}} = \sum_i \hat{A}^{(i)} \cdot \hat{S}^{(i)} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{K},l}^{\text{eff}}}{r_{\text{K},l}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{\text{K},l} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \quad (\text{IV-18})$$

K représente le centre métallique,  $\alpha$  est la constante de structure fine, l est le nombre quantique azimutal des électrons de valence et  $r_{\text{K},l}$  est la distance électron-noyau. Le paramètre  $Z_{\text{K},l}^{\text{eff}}$  est choisi de façon à reproduire les niveaux atomiques de K issus des données spectroscopiques.

Le terme du couplage spin-orbite obtenu dépend bien évidemment de la coordonnée de réaction.

#### b) Intervention du couplage spin-orbite dans les processus dynamiques

Le terme de couplage spin-orbite intervient au même niveau que les termes de couplage potentiel. Ainsi, l'équation de Schrödinger dépendante du temps à résoudre dans le cadre d'un processus impliquant un état singulet et un état triplet est la suivante :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} = [U_{11}^{\text{diab}} + T_{\text{nuc}}] \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} + \Lambda_{12}^{\text{so}} \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} = \Lambda_{21}^{\text{so}} \chi_{\text{nuc},1}^{\text{diab}} + [U_{22}^{\text{diab}} + T_{\text{nuc}}] \chi_{\text{nuc},2}^{\text{diab}} \end{cases} \quad (\text{IV-19})$$

$$\text{avec } \Lambda_{21}^{\text{so}} = \left\langle \varphi_{\text{el},1}^{\text{diab}} \left| \hat{\Lambda}_{\text{so}} \right| \varphi_{\text{el},2}^{\text{diab}} \right\rangle$$

### **3. Interprétation des résultats**<sup>33</sup>

#### ***a) Populations diabatiques***

De la même façon que pour un état excité unique, l'évolution des populations en fonction du temps peut être un critère utile. Dans le cas de plusieurs états pouvant être couplés, la représentation diabatique est utilisée et pour chaque état excité  $i$ , la population diabatique possède l'expression suivante :

$$P_{\text{exc},i}^{\text{diab}}(t) = \int \left| \chi_{\text{nuc},i}^{\text{diab}}(q,t) \right|^2 dq \quad (\text{IV-20})$$

L'intégration porte à nouveau sur toutes les valeurs de  $q$  possibles.

#### ***b) Probabilité de dissociation***

La dissociation peut maintenant provenir de plusieurs états excités. Dans la représentation diabatique, la probabilité de dissociation a l'expression suivante :

$$P_{\text{diss}}(t) = 1 - \sum_i \int_{q_0}^{q_{\text{diss}}} \left| \chi_{\text{nuc},i}^{\text{diab}}(q,t) \right|^2 dq \quad (\text{IV-21})$$

#### ***c) Distribution spatiale du paquet d'ondes nucléaire***

Son expression est la même que lorsque l'on propage sur un état excité.

Cette fois-ci, non seulement, on verra si cet état excité peut conduire à la dissociation mais aussi, on verra s'il y a possibilité de transition vers un autre état.

#### **D. Calcul sur une grille**<sup>25</sup>

Comme pour la description de la fonction d'onde nucléaire sur l'état électronique fondamental, le système ne sera pas décrit de façon continue.

Une grille de points spatiale va être définie.  $\hat{H}\psi, \psi$  et l'opérateur d'évolution seront uniquement calculés sur ces points. Bien sûr, le nombre de points devra être choisi de façon pertinente afin d'obtenir des résultats qui soient à la fois assez précis et qui ne fassent pas appel à des calculs trop lourds (annexe 2).

## Chapitre 1 : annexes

### ANNEXE 1 : UTILISATION DE LA TRANSFORMEE DE FOURIER

Pour décrire cette méthode, plaçons-nous dans le problème à une dimension où une liaison métal-ligand est rompue. Soit  $q$  la longueur de cette liaison. On suppose que les noyaux sont astreints sur une courbe d'énergie potentielle représentée par  $U$ . La masse réduite associée à ce cas est notée  $\mu$ . L'hamiltonien non relativiste s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N(q) + U(\hat{q}) = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + U(\hat{q}) \quad (1-1)$$

Dans la représentation des coordonnées (ou représentation de Schrödinger), les vecteurs de base  $|q\rangle$  sont fonctions propres de l'opérateur position  $\hat{q} : \hat{q}|q\rangle = q|q\rangle$ .

La condition de normalisation et l'opérateur identité s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle q|q'\rangle &= \delta(q - q') \\ \hat{I}_q &= \int_{-\infty}^{+\infty} |q\rangle\langle q| dq \end{aligned} \quad (1-2)$$

Dans cette représentation, l'opérateur potentiel est diagonal :  $\langle q'|U(\hat{q})|q\rangle = U(q)\delta(q - q')$ .

Intéressons-nous maintenant à la représentation des moments. Les fonctions propres de l'opérateur moment s'écrivent :

$$\hat{p}|k\rangle = \hbar k|k\rangle \quad (1-3)$$

On fait appel également à la condition de normalisation et à l'opérateur identité :

$$\begin{aligned} \langle k|k'\rangle &= \delta(k - k') \\ \hat{I}_k &= \int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle\langle k| dk \end{aligned} \quad (1-4)$$

L'énergie cinétique est diagonale dans cette représentation :

$$\langle k'|\hat{T}_N|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (1-5)$$

A l'aide de ces résultats, on obtient l'équation point de départ de la méthode de Fourier Grid Hamiltonian :

$$\langle q|H|q'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} e^{ik(q-q')} dk + U(q)\delta(q - q') \quad (1-6)$$

## ANNEXE 2 : UTILISATION DE GRILLE

### Méthode Fourier Grid Hamiltonian

La discrétisation du problème consiste à remplacer les valeurs continues de  $q$  par une grille uniforme de valeurs discrètes  $q_i = i \Delta q$ ,  $i$  variant de 1 à  $N$ . Ainsi, la grille est constituée de  $N$  points et le pas de la grille est  $\Delta q$ .

On ne considère maintenant que les valeurs en  $q_i$  de  $\chi$  et  $\hat{H}\chi$ . La condition de normalisation s'écrit alors :

$$\Delta q \sum_{i=1}^N |\chi(q_i)|^2 = 1 \quad (\text{II-1})$$

La taille de la grille dans la représentation des coordonnées détermine la taille de la grille dans la représentation des moments :

$$\Delta k = \frac{2\pi}{N\Delta q} \quad (\text{II-2})$$

Une somme de 1 à  $N$  dans la représentation des coordonnées correspond par transformée de Fourier discrète à une somme de  $-n$  à  $n$  dans la représentation des moments avec  $n = \frac{N-1}{2}$  ( $n$  est un entier si  $N$  est impair, le cas où  $N$  est pair apporte quelques complications techniques qu'il est inutile de préciser ici).

La relation **(I-6)** de l'annexe 1 devient dans le cadre de cette discrétisation :

$$H_{ij} = \langle q_i | \hat{H} | q_j \rangle = \frac{1}{\Delta q} \left\{ \sum_{l=-n}^n \frac{\hbar^2 (l\Delta k)^2}{2\mu} \frac{1}{N} e^{\frac{i2\pi(l-i-j)}{N}} + U(q_i) \delta_{ij} \right\} \quad (\text{II-3})$$

Il reste alors à trouver les énergies :

$$E = \frac{\langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle}{\langle \chi | \chi \rangle} = \frac{\sum_{ij} \chi^*(q_i) \Delta q H_{ij} \Delta q \chi(q_j)}{\Delta q \sum_i |\chi^2(q_i)|} = \frac{\sum_{ij} \chi^*(q_i) H_{ij}^0 \chi(q_j)}{\sum_i |\chi^2(q_i)|} \quad (\text{II-4})$$

où  $H_{ij}^0$  est élément d'une matrice hamiltonienne renormalisée.

En minimisant l'énergie par rapport aux variations des coefficients  $\chi(q_i)$ , on aboutit aux équations séculaires :

$$\sum [H_{ij}^0 - E^\lambda \delta_{ij}] \chi^\lambda(q_j) = 0 \quad (\text{II-5})$$

Les valeurs propres de cette équation qui sont plus petites que l'énergie de dissociation de  $U(q)$  correspondent aux états liés du système.  $\chi^\lambda(q_j)$  est la valeur de la fonction d'onde au point de la grille  $q_j$ .

### Propagation

On a montré que l'utilisation d'une grille de points permettait de décrire la fonction d'onde nucléaire sur l'état électronique fondamental. Cette grille est définie par les valeurs  $q_{ini}$  et  $q_{fin}$  et par son nombre de points  $N$ . Pour les simulations de photoréactivité, la fonction d'onde est promue sur un ou plusieurs états excités puis son évolution en cours du temps est étudiée. A nouveau, une grille spatiale est utilisée lors de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Les paramètres définissant la grille ( $q_{ini}$ ,  $q_{fin}$  et  $N$ ) étant conservés.

### ANNEXE 3: METHODE CHEBYCHEV

Après avoir représenté la fonction d'onde  $\Psi(R)$  sur une grille de points, après avoir calculé l'action de l'hamiltonien  $\hat{H}$  sur cette fonction d'onde en utilisant la méthode de Fourier, il reste à propager la fonction d'onde dans le temps :

$$\Psi(t + dt) = \exp(-i\hat{H}dt)\Psi(t) \quad \text{(III- 1)}$$

Pour estimer l'opérateur d'évolution  $\hat{O} = \exp(-i\hat{H}dt)$ , on peut faire appel à la méthode de Chebychev. Cette méthode permet d'effectuer des propagations à temps longs sans subir d'instabilité numérique.

Introduite par Tal-Ezer et Kosloff, cette méthode de propagation repose sur un développement de l'opérateur évolution en polynômes de Chebychev.

Comme les polynômes de Chebychev sont définis dans l'intervalle  $[-1 ; 1]$ , l'hamiltonien doit être « normalisé » pour que ses valeurs propres appartiennent à ce domaine. Pour cela, il faut avoir une estimation des valeurs propres de l'hamiltonien.

Si une méthode de Fourier est utilisée pour la discrétisation spatiale, l'énergie maximale et l'énergie minimale représentées dans la grille sont données par :

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta x)^2} + V_{\max} \quad \text{et} \quad E_{\min} = V_{\min} \quad \text{(III- 2)}$$

L'énergie moyenne et l'écart énergétique ont pour expression :

$$\bar{E} = \frac{E_{\max} + E_{\min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta E = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{2} \quad \text{(III- 3)}$$

On définit alors un hamiltonien normalisé :

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\bar{E}}{\Delta E} \quad \text{(III- 4)}$$

On peut réécrire l'opérateur évolution selon l'expression :

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}dt}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-idt\bar{E}}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta E dt \hat{H}_{\text{norm}}}{\hbar}\right) \quad \text{(III- 5)}$$

Sous cette forme, on peut alors développer l'opérateur évolution en une série de polynômes de Chebychev complexes :

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}dt}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-idt\bar{E}}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n\left(\frac{\Delta E dt}{\hbar}\right) T_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \quad \text{avec } C_0 = 1 \text{ et } C_{n \geq 1} = 2 \quad \text{(III- 6)}$$

Les fonctions  $J_n$  sont des fonctions de Bessel de première espèce et d'ordre  $n$ .  $\varphi_n = T_n(-i\hat{H}_{\text{norm}})$  est un polynôme de Chebychev complexe obéissant à la relation de récurrence suivante :

$$\begin{aligned} \varphi_{n+1} &= -2i\hat{H}_{\text{norm}} \varphi_n + \varphi_{n-1} \\ \varphi_0 &= 1 \\ \varphi_1 &= -i\hat{H}_{\text{norm}} \end{aligned} \quad \text{(III- 7)}$$

L'intérêt de cette méthode est que l'on peut choisir le pas  $dt$  selon l'information que l'on veut tirer de la propagation (est-ce-que l'on veut étudier un processus rapide, moins rapide ?)

#### ANNEXE 4 : TERMES DE COUPLAGE CINETIQUE

Le terme  $T_{12}^{(1)}$  évolue selon la distance internucléaire  $q$ . Il est maximum au niveau du croisement évité  $q_c$  et tend vers zéro loin de  $q_c$ .

Cette observation permet d'approcher ce terme par une fonction lorentzienne asymétrique centrée sur le croisement évité :

$$T_{12}^{(1)} = \frac{\Gamma_{12}^g}{4[q - q_c]^2 + (\Gamma_{12}^g)^2} \cdot \frac{\Gamma_{12}^g}{\frac{1}{2}(\Gamma_{12}^g + \Gamma_{12}^d)} \quad \text{pour } q \leq q_c \quad \text{(IV-1)}$$

$$T_{12}^{(1)} = \frac{\Gamma_{12}^d}{4[q - q_c]^2 + (\Gamma_{12}^d)^2} \cdot \frac{\Gamma_{12}^d}{\frac{1}{2}(\Gamma_{12}^g + \Gamma_{12}^d)} \quad \text{pour } q > q_c \quad \text{(IV-2)}$$

Les paramètres  $\Gamma_{12}^g$  et  $\Gamma_{12}^d$  gouvernent la largeur à mi-hauteur de la fonction pour des distances  $q$  respectivement inférieures et supérieures à  $q_c$ . Ils sont déterminés de manière à ce que les courbes diabatiques se confondent avec les courbes adiabatiques loin du croisement évité.

## Chapitre 1 : références

- 
- <sup>1</sup> Volkhard May, Oliver Kühn, « Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems », WILEY-VCH, **2000**
- <sup>2</sup> Reinhard Schinke, “Photodissociation Dynamics”, Cambridge Monographs en Atomic, Molecular and Chemical Physics, Cambridge, **1993**
- <sup>3</sup> Veillard A., *Chem.Rev*, **1991**, *91*, 743
- <sup>4</sup> Hachey M., Daniel C., *Inorg Chem.*, **1998**, *37*, 1387
- <sup>5</sup> Siegbahn P.E.M., Almöf J., Heiberg A., Ross R.O., *J.Chem.Phys.*, **1981**, *74*, 2384
- <sup>6</sup> Anderson K., Malmqvist P.A., Roos B.O., Sadlej A.J., Wolinski K., *J.Phys.Chem.*, **1990**, *94*, 5483
- <sup>7</sup> Anderson K., Malmqvist P.A., Roos B.O., *J.Chem.Phys.*, **1992**, *96*, 1218
- <sup>8</sup> Roos B.O., Anderson K., *Chem.Phys.Lett.*, **1995**, *245*, 215
- <sup>9</sup> Roos B.O., Anderson K., Fülcher M.P., Malmqvist P.-A., Serrano-Andrès L., Pierloot K., Merchán M., *Adv.Chem.Phys.*, **1996**, *93*, 219
- <sup>10</sup> Serrano-Andrès L., Merchán M., Roos B.O., Lindh R., *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 3189
- <sup>11</sup> Roos B.O., Andersson K., Fülcher M.P., Serrano-Andrès L., Pierloot K., Merchán M., Molina V., *J.Mol.Structure(Theochem)*, **1996**, *388*, 257
- <sup>12</sup> Siegbahn P.E.M., *Adv.Chem.Phys.*, **1996**, *?*, 333
- <sup>13</sup> Siegbahn P.E.M., *Int.J.Quant.Chem.*, **1983**, *23*, 1869
- <sup>14</sup> Finley J., Malmqvist P.-A., Roos B.O., Serrano-Andrès L., *Chem.Phys.Lett.*, **1998**, *288*, 299
- <sup>15</sup> S.J.A.van Gisbergen, J.G.Snijders, E.J.Baerends, *Comput.Phys.Comm.*, **1999**, *118*, 119
- <sup>16</sup> P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys.Rev.*, **1964**, *136*, B864
- <sup>17</sup> W.Kohn, L.J.Sham, *Phys.Rev.*, **1965**, *140*, A1133
- <sup>18</sup> S.J.A.vanGisbergen, J.G.Snijders, E.J.Baerends, *J.Chem.Phys.*, **1995**, *103*, 9347
- <sup>19</sup> S.J.A.vanGisbergen, J.G.Snijders, E.J.Baerends, *J.Chem.Phys.*, **1998**, *109*, 10644
- <sup>20</sup> M.E.Casida, in : *Recent Advances in Density-Functional Methods*, D.P.Chong, eds (World Scientific, Singapore, 1995)
- <sup>21</sup> E.K.U.Gross, W.Kohn, *Adv.Quantum Chem.*, **1990**, *21*, 225
- <sup>22</sup> R.Bauerschmitt, R.Ahlrichs, *Chem.Phys.Lett.*, **1996**, *256*, 454
- <sup>23</sup> Marieu J.P., Heully J.L., Zaitsevski A., *Theoret.Chim.Acta.*, **1995**, *90*, 16
- <sup>24</sup> Marston C.C., Balint-Kurti G.G., *J.Chem.Phys.*, **1989**, *91*, 3571

- 
- <sup>25</sup> Kosloff R., Kosloff D., *J.Comp.Phys.*, **1983**, *52*, 35
- <sup>26</sup> Hartke B., Manz J., Mathis J., *Chem.Phys.*, **1989**, *139*, 123
- <sup>27</sup> Heller E.J., *J.Chem.Phys.*, **1978**, *68*, 2066
- <sup>28</sup> Heller E.J., *J.Chem.Phys.*, **1978**, *68*, 3891
- <sup>29</sup> Heller E.J., *Acc.Chem.Res.*, **1981**, *14*, 368
- <sup>30</sup> Kosloff R., *J.Phys.Chem.*, **1988**, *92*, 2087
- <sup>31</sup> Tal-Ezer H., Kosloff R., *J.Chem.Phys.*, **1984**, *81*, 3967
- <sup>31</sup> Tal-Ezer H., Kosloff R., *J.Chem.Phys.*, **1984**, *81*, 3967
- <sup>32</sup> Kosloff R., *Annu.Rev.Phys.Chem.*, **1994**, *45*, 145
- <sup>33</sup> Domcke W., Stock G., *Adv.Chem.Phys.*, **1997**, *100*, 1
- <sup>34</sup> G.Katz, R.Baer, R.Kosloff, *Chem.Phys.Lett.*, **1995**, *239*, 230
- <sup>35</sup> Guillaumont D., Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **1998**
- <sup>36</sup> Desouter-Lecomte M., Dehareng D., Leyh-Nihant B., Praet M.Th., Lorquet A.J., Lorquet J.C., *J.Phys.Chem.*, **1985**, *89*, 214
- <sup>37</sup> Finger K., Daniel C., Saalfrank P., Schmidt B., *J.Phys.Chem.*, **1996**, *100*, 3368
- <sup>38</sup> Smith F.T., *Phys.Rev.*, **1969**, *179*, 111
- <sup>39</sup> Baer M., *Chem.Phys.Lett.*, **1975**, *35*, 112
- <sup>40</sup> Top Z.H., Baer M., *J.Chem.Phys.*, **1977**, *66*, 1363
- <sup>41</sup> Baer M., Drolshagen G., Toennies J.P., *J.Chem.Phys.*, **1980**, *?*, 1690
- <sup>42</sup> Saalfrank P., *Chem.Phys.*, **1995**, *193*, 119
- <sup>43</sup> Ribbing C., Daniel C., *J.Chem.Phys.*, **1994**, *100*, 6591
- <sup>44</sup> Ribbing C., Ph.D thesis, University of Stockholm, Sweden, **1992**
- <sup>45</sup> Daniel C., Heitz M.C., Manz J., Ribbing C., *J.Chem.Phys.*, **1995**, *102*, 905
- <sup>46</sup> Heitz M.C., Ribbing C., Daniel C., *J.Chem.Phys.*, **1997**, *106*, 1421

## CHAPITRE 2

*Etude théorique de la photoréactivité*

*de*

*Re(R)(CO)<sub>3</sub>(H-DAB)*

*R : ligand alkyl*

*H-DAB : 1,4-diaza-1,3-butadiène*

## Résultats expérimentaux

### I. Généralités

Les complexes de type fac-ReE(CO)<sub>3</sub>(α-diimine) possèdent une photoréactivité dans le visible très sensible à la nature du ligand axial E et du ligand α-diimine<sup>1</sup> de type R'-DAB (1,4-diaza-1,3-butadiène) ou dmb (diméthylbipyridine) présentés dans la figure 1.

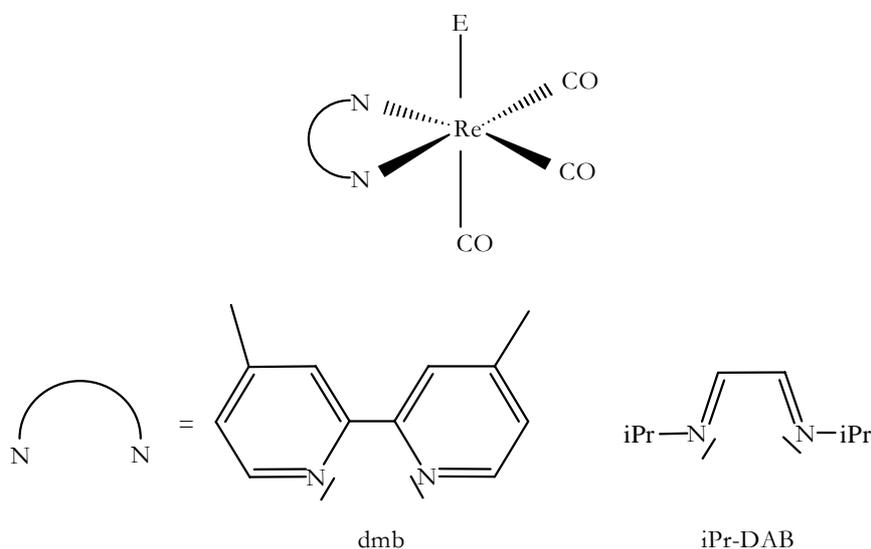


Figure 1

Des excitations électroniques dans le domaine visible sont réalisées sur ces complexes en faisant varier le ligand axial E : halogénures, alkyl, benzyl, fragment métallique, ligand N-donneur, chromophores ..., dans le but de réaliser de nouveaux matériaux photo-fonctionnels : luminophores, photocatalyseurs, photoinitiateurs, sondes ou détecteurs luminescents<sup>2</sup>, matériaux moléculaires pour l'optique non linéaire<sup>3,4</sup>, interrupteurs optiques<sup>5</sup>.

Dans tous les cas, il est établi que la nature des états excités les plus bas en énergie sont à l'origine de ces propriétés remarquables de cette classe de molécule. Selon les cas, différents types d'états excités sont impliqués :

- des états Transfert de Charge Métal vers Ligand : TCML (ces complexes sont d'ailleurs d'excellents modèles pour étudier ce type d'excitation).
- des états Transfert de Charge d'un Ligand vers un autre Ligand : TLL

- des états Transfert de Charge d'une orbitale de type Sigma (métal Ligand) vers une orbitale localisée sur le Ligand : TCSL
- des états où deux orbitales localisées sur le même ligand interviennent : on parlera d'excitation Intra Ligand

L'un des aspects les plus intéressants de la photochimie des complexes de type fac-Re(E)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine) est de voir combien un petit changement dans la sphère de coordination peut conduire à une réactivité photochimique complètement différente.

En effet, la nature des états excités dépend principalement du ligand axial E. Par contre, leurs énergies relatives, durées de vie, réactivités, leurs mécanismes de déclin dépendent à la fois de E et du type du ligand  $\alpha$ -diimine. Par exemple, dans le cas de Re(Br)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine), des expériences résolues dans la picoseconde ont révélé une grande différence entre le ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine et le ligand R'-DAB : le caractère du premier état excité est TCML dans le premier cas et TCLL dans le second.<sup>6</sup>

Les états excités de Re(E)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine) sont de durée de vie suffisamment longue (ns- $\mu$ s) pour être impliqués dans des réactions métal Ligand de transfert d'électrons ou d'énergie. Il existe beaucoup moins d'applications dans des processus de conversion d'énergie lumineuse car les formes oxydée et réduite sont relativement instables<sup>7,8,9</sup> (ces complexes ne sont donc pas des espèces photosensibles redox réversibles). La grande réactivité des espèces réduites peut cependant être utilisée en photocatalyse.

Nous allons détailler les résultats expérimentaux obtenus dans une situation particulièrement intéressante dans laquelle E est un ligand alkyl.

Dans ce cas, après irradiation dans leur bande d'absorption la plus basse (500 nm), une rupture homolytique de la liaison Re-R est observée, donnant comme produit des espèces radicalaires qui trouvent application dans la photoinitiation de polymérisation radicalaire.

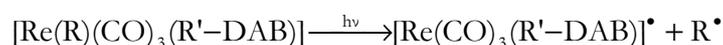
Selon la nature du ligand alkyl et du ligand  $\alpha$ -diimine, les expériences montrent que la photoréactivité varie. Pour un même ligand  $\alpha$ -diimine (R'-DAB ou dmb), une remarquable différence de réactivité est observée entre R=Me et R= Et. Des expériences résolues dans le temps permettent d'avoir une idée plus précise sur le mécanisme de la rupture homolytique.

## II. Cas particulier : E = alkyl, α-diimine = R'-DAB

Le spectre d'absorption expérimental montre une bande intense à 500 nm (21 000 cm<sup>-1</sup>), attribuée à une transition  $d_{xz} \rightarrow \pi^*_{R'-DAB}$  et une bande plus large à  $\lambda_{max}=310$  nm (32 500 cm<sup>-1</sup>) due à une transition  $\sigma_{Re-R} \rightarrow \pi^*_{R'-DAB}(\sigma\pi^*)$ <sup>10</sup>.

Les états excités atteints lors de l'irradiation dans la bande la plus basse sont donc de type TCML. Lorsque l'on passe de R=Bz à R=Me à R=Et, l'énergie maximale de cette bande diminue (l'énergie de l'orbitale d du métal augmente quand le groupe alkyl possède un caractère donneur d'électrons plus prononcé). De plus, cette transition TCML possède un solvatochromisme négatif :  $\lambda_{max}$  augmente quand la polarité du solvant diminue.

Une fois cette excitation réalisée, le complexe subit une homolyse de la liaison Re-R :



Les dépendances en température, solvant, longueur d'irradiation du rendement quantique de cette réaction ont été déterminées pour R=Me et R=Et<sup>11</sup>.

Il a été montré qu'indépendamment de R', pour R=Me, le rendement quantique  $\Phi$  dépend de  $\lambda_{irr}$  et aussi de la température selon la loi  $\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ .

Pour R'=iPr-DAB et R=Me, le rendement quantique est de l'ordre de grandeur de 10<sup>-2</sup>. Pour  $\lambda_{irr}=488.0$ nm, dans le THF :  $\Phi=1.17 \cdot 10^{-2}$  et  $E_a=736$ cm<sup>-1</sup>.

Pour R=Et, le rendement quantique est indépendant de  $\lambda_{irr}$  et de T. Dans le THF, le rendement quantique est de 1.

Comment expliquer une si grande différence de réactivité ?

Pour répondre à cette question, des expériences résolues dans le temps (spectroscopie UV-Visible, I.R. résolues dans la ns, flash-photolyse dans la ns, spectres UV-Photoélectrons) ont été réalisées<sup>12,13,14</sup>.

L'homolyse aurait lieu à partir d'un état excité  $\sigma\pi^*$ . Cet état ne serait pas peuplé directement par irradiation et serait un état triplet (dont la durée de vie est de 250ns dans un solvant non coordonnant et 30 ps dans le THF).

Par ailleurs, l'homolyse a lieu si les états TCML et  $\sigma\pi^*$  sont proches en énergie. 75% du rendement quantique serait dû à la conversion TCML  $\rightarrow$   $\sigma\pi^*$ , et ce indépendamment du solvant

utilisé<sup>11</sup>. Les états TCML et  $\sigma\pi^*$  sont de même symétrie donc il y a possibilité de mélange dans la région de Franck-Condon et le long de la coordonnée de réaction.

Des spectres UV-photoélectrons ont été réalisés afin d'avoir des informations sur les énergies relatives de ces deux états. Pour R=Me,  $\sigma\pi^*$  est plus haut en énergie que l'état TCML. Le complexe n'est donc pas très réactif.  $\Phi$  augmente avec l'énergie d'excitation pendant que  $E_a$  diminue. L'homolyse demeure très rapide (dans des temps inférieurs à la ps).

Pour R=Et,  $\sigma\pi^*$  est plus bas en énergie par rapport à TCML donc facilement peuplé, ce qui entraînerait un plus grand rendement quantique. L'homolyse est par contre lente (60-250ns) dans les hydrocarbures.

Quelque soit le ligand alkyl, on observe une accélération de  $10^5$  quand on passe à un solvant polaire ou coordinant.

Pour R=Et, en passant de iPr-DAB à dmb, on observe une homolyse rapide ( $\ll$  à 7ns).

### III. Cas particulier : E= alkyl, $\alpha$ -diimine = dmb

Pour comprendre la réactivité chimique et le mécanisme de population de  $\sigma\pi^*$  à partir de l'état singulet TCML, des études photochimiques et photophysiques ont été réalisées sur Re(R)(CO)<sub>3</sub>(dmb).

Les spectres d'absorption UV-Visible et I.R. résolus dans le temps révèlent que les complexes Re(R)(CO)<sub>3</sub>(dmb), après excitation dans leur bande TCML, soit franchissent une barrière de 1560 cm<sup>-1</sup> vers l'état dissociatif  $^3\sigma\pi^*$  et décomposent en radicaux, soit déclinent vers l'état fondamental via un état excité de nature triplet TCML. Grâce à la rigidité de dmb et comme son orbitale  $\pi^*$  est plus haute en énergie que dans le cas de R'-DAB, les états triplets TCML sont de plus longues durée de vie et la compétition entre le déclin vers l'état fondamental et la formation des radicaux peut être étudiée en détail<sup>15</sup>.

Pour de tels complexes, des expériences résolues à l'échelle de la femtoseconde ont été réalisées<sup>16</sup>. Elles ont révélé que suite à l'irradiation dans la bande TCML ( $d_{xz} \rightarrow \pi^*_{dmb}$ ), ces complexes subissent deux types de processus (en 400 fs pour Me et en 600 à 800 fs pour Et) :

- le premier conduit à l'homolyse de la liaison Re-R via un état  $^3\sigma\pi^*$ .
- Le second permet la population d'un état excité inactif de type triplet TCML

Pour Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(dmb), l'état triplet TCML est plus bas en énergie et décline exclusivement vers l'état fondamental avec un temps de 35 ns. L'état réactif <sup>3</sup> $\sigma\pi^*$  est plus haut en énergie. Le rendement quantique est de 0.4 à 293K.

Pour Re(Et)(CO)<sub>3</sub>(dmb), l'état triplet TCML est plus haut en énergie que l'état triplet  $\sigma\pi^*$  et peut décliner dans ce dernier état. Cela raccourcit la durée de vie de <sup>3</sup>TCML à 213 ps dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou 83 ps dans CH<sub>3</sub>CN. Une fois peuplé, l'état triplet  $\sigma\pi^*$  mène à la formation de radicaux. Le rendement quantique est de 1.

La photoréactivité des complexes Re(R)(CO)<sub>3</sub>(dmb) est relativement bien comprise grâce aux expériences résolues à l'échelle de la femtoseconde.

#### **IV. De la nécessité de faire appel aux calculs**

Un fait reste cependant inexpliqué :

Pour Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB), le rendement quantique de l'homolyse de la liaison Re-Me est de 3.10<sup>-2</sup> avec une énergie d'activation de 627cm<sup>-1</sup>.

Pour Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(dmb), le rendement quantique est de 0.4 avec une énergie d'activation plus grande.

Dans le cas de Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB), la relaxation vers les niveaux vibroniques initialement peuplés de l'état singulet TCML serait beaucoup plus rapide que pour Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(dmb). Ceci n'est que supposition et il serait intéressant d'avoir une idée plus précise sur le mécanisme de l'homolyse de la liaison Re-alkyl.

Pour cela, des calculs pour des complexes de type Re(R)(CO)<sub>3</sub>(R'-DAB) vont être effectués en ayant à l'esprit que la photochimie et la réactivité des états excités sont expliquées en terme d'ordre relatif des états excités de Franck-Condon mais aussi en terme de comportement des états excités le long de la coordonnée de réaction.

Il serait intéressant de connaître précisément les surfaces d'énergie potentielle associée aux états excités impliqués dans le processus d'homolyse de la liaison Re-alkyl.

**PARTIE 1****Etude théorique de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)****I. Position du problème**

Afin de rendre compte des faits expérimentaux, l'étude théorique des réactions compétitives de départ de ligand carbonyle et de rupture homolytique de la liaison Re-alkyl (Figure 2) a été envisagée.

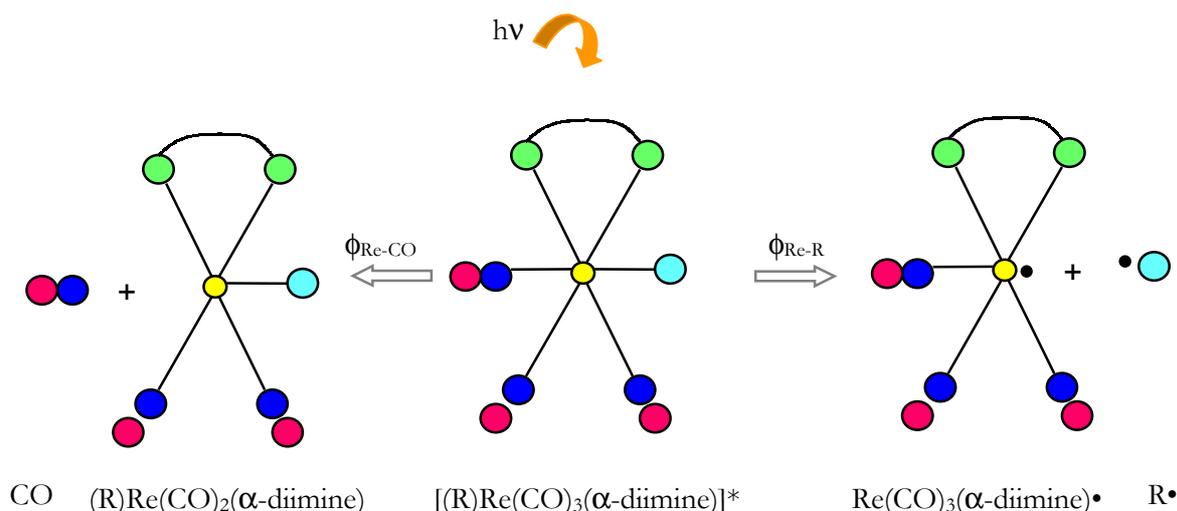


Figure 2

Une étude détaillée avec des complexes du manganèse<sup>17</sup> a permis d'expliquer le rendement quantique important pour le départ du ligand carbonyle pour le complexe Mn(Me)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine) :

Sur la molécule modèle HMn(CO)<sub>3</sub>-HDAB), l'étude théorique a montré qu'après irradiation dans le visible, le départ du ligand carbonyle axial se faisait en un temps inférieur à la picoseconde à partir de l'état <sup>1</sup>TCML ( $3d_{xz} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ) initialement peuplé. Les transitions intersystème étant inefficaces, les états triplets ne participaient pas à la photoréactivité.

Sur la molécule modèle EtMn(CO)<sub>3</sub>(HDAB), la même photoréactivité est observée avec en plus, une rupture Mn-Et qui s'effectue à partir de l'état triplet dissociant  $^3(\sigma \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}})$ , via le croisement intersystème  $^1\text{TCML} \rightarrow ^3(\sigma \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}})$  efficace.

Il s'agit ici de suivre une démarche analogue pour les complexes de rhénium, d'une part pour mieux comprendre les mécanismes de photodissociation différents entre Re(Me)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine) et Re(Et)(CO)<sub>3</sub>( $\alpha$ -diimine), et d'autre part pour comprendre la différence de photoréactivité quand on passe de la première à la troisième rangée des métaux de transition.

L'étude présentée ici commence par la simulation de la photoréactivité de Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB). Les calculs sont effectués sur la molécule modèle HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) où le ligand méthyle est remplacé par un ligand hydruro, et le groupe isopropyle par un atome d'hydrogène. Ce modèle, utilisé pour les complexes de manganèse, s'est révélé un modèle correct qui permettait de reproduire les faits expérimentaux.

## II. Stratégie adoptée

### A. Structure géométrique

La géométrie d'équilibre de l'état fondamental a été choisie de la même façon que la géométrie du complexe du manganèse<sup>17</sup>. C'est une géométrie idéalisée de symétrie Cs (figure 3) reposant sur les géométries expérimentales obtenues par rayons X<sup>18</sup>.

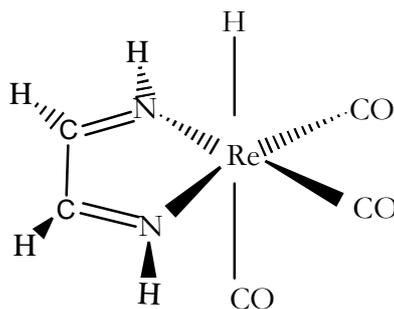


Figure 3

Les données issues des expériences rayon X sur HRe(CO)<sub>5</sub> ont été choisies pour la valeur Re-H ; les autres distances proviennent de résultats sur Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(iPrDAB) selon le tableau 1 dans lequel les distances sont données en angström et les angles en degré.

	Géométrie expérimentale	Géométrie idéalisée
Re-H	(1.799)	1.799
Re-C <sub>ax</sub>	2.130	2.000
Re-C <sub>eq</sub>	1.910	2.000
Re-N	2.177	2.177
NReC <sub>eq</sub>	98.1	97.21
ReNC	113.1	113.1
HReN	92.3 (90.5)	83.7
HReC <sub>eq</sub>	91.1 (86.3)	83.7
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	86.9 (87.4)	96.3

Tableau 1 : géométries expérimentale de MeRe(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB) et HRe(CO)<sub>5</sub> pour Re-H et idéalisée de HRe(CO)<sub>3</sub>-H-DAB)

## **B. Structure électronique**

Le calcul des états excités de la molécule est effectué en deux étapes.

Tout d'abord, un calcul CASSCF permet de prendre en compte la corrélation non dynamique. Ce calcul exige le choix d'un bon espace actif comportant a priori les orbitales  $5d_{xz}$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_{yz}$  du rhénium, et les orbitales qui les corrélient : l'orbitale liante  $\sigma_{\text{Re-H}}$  et l'orbitale antiliante  $\sigma^*_{\text{Re-H}}$ , les orbitales vacantes les plus basses en énergie :  $\pi^*_{\text{HDAB}}$  et  $\pi^*_{\text{COeq}}$ . L'espace actif utilisé par la suite sera ainsi décrit par 8 électrons répartis dans 10 orbitales (8e10a).

Par ailleurs, la fonction d'onde CASSCF est une fonction moyennée sur 7 racines.

Cette fonction d'onde est fonction de référence pour un calcul MRCI. Pour chaque racine, les interactions de configurations ont été faites entre les configurations de la fonction CASSCF de poids supérieurs à 0.08. Ces calculs CASSCF et MRCI ont été réalisés grâce au programme MOLCAS3<sup>19</sup>.

Par ailleurs, un calcul de référence au niveau MSCASPT2 utilisant la fonction d'ondes CASSCF ci-dessous comme fonction de départ a été effectué avec le programme MOLCAS5<sup>20</sup>.

Pour l'atome de rhénium, une base de valence formée d'un ensemble (8s,7p,6d) contracté en [6s,5p,3d] a été choisie, les électrons de coeur sont décrits par des potentiels effectifs relativistes de type DOLG<sup>21</sup>, il a été montré lors de l'étude avec les complexes de manganèse que l'introduction de fonction de polarisation n'apporte pas de modifications importantes<sup>17</sup>. La base de valence pour le carbone et pour l'azote est un ensemble (4s,4p) contracté en [2s,2p] et pour l'oxygène, (4s,5p) contracté en [2s,3p]<sup>22</sup>.

L'atome d'hydrogène lié au rhénium est décrit par un ensemble (6s, 1p) contracté en [3s, 1p]<sup>23</sup>. Un ensemble de fonctions de base (4s) contracté en [2s] a été utilisé pour les autres atomes d'hydrogène<sup>23</sup>.

La configuration électronique de l'état fondamental du complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) :

$(\sigma_{\text{Re-H}})^2(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{yz})^2$ , est illustrée ci-dessous (Figure 4).

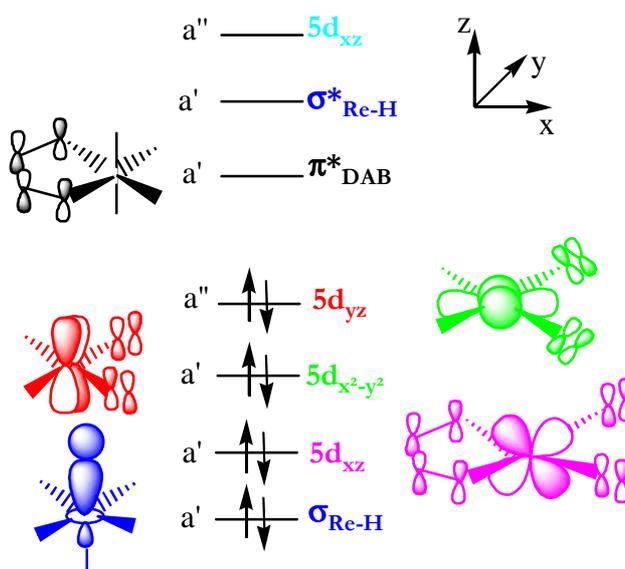


Figure 4 : diagramme d'orbitales moléculaires de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB).

#### Configuration électronique de l'état fondamental

Les états excités les plus bas en énergie seront les états singulets et triplets ( $5d_{yz} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ), ( $5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ), ( $5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ) et ( $\sigma \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ). (Les couleurs adoptées n'ont aucun lien avec le spectre lumineux, elles ont été choisies de façon à clarifier les figures). L'étude de la région de Franck-Condon montre qu'il n'y a pas d'excitation dd dans la région UV-Visible du spectre (figure 5), et ce, contrairement au cas du manganèse.

Le tableau 2 ci-dessous donne les énergies relatives CASSCF/MRCI et CASSCF/MS-CASPT2, en cm<sup>-1</sup>, des états singulets de symétrie a' :

	CASSCF/MRCI	CASSCF/MS-CASPT2	ΔΔE
<sup>1</sup> (σ→π* <sub>DAB</sub> )	33 490	31 600	1 890
<sup>1</sup> (5d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	22 470	19 400	3 070
<sup>1</sup> (5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> →π* <sub>DAB</sub> )	17 440	15 900	1 540
Etat fondamental	0	0	0

tableau 2 : Energies MRCI et MS-CASPT2 des états excités dans la région de Franck-Condon de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

Les énergies MS-CASPT2 sont plus faibles que les énergies MRCI. Au niveau MRCI, l'état fondamental est trop stabilisé par le traitement de la corrélation électronique par rapport aux autres états, et surestime ainsi les énergies d'excitation.

Par ailleurs, l'état <sup>1</sup>(5d<sub>xz</sub>→π\*<sub>DAB</sub>) subit la plus forte baisse d'énergie : l'analyse des fonctions d'ondes montre qu'il se mélange avec l'état fondamental. Le traitement MS-CASPT2 rend mieux compte ici de ce mélange (tous les états sont traités simultanément) que les calculs effectués au niveau MRCI.

Cependant, quelque soit le niveau de calcul, la région de Franck-Condon est reproduite qualitativement. Le niveau CASSCF/MRCI sera donc choisi pour la suite de l'étude (toujours afin de conserver le plus grand nombre de similitudes avec le travail effectué sur le complexe HMn(CO)<sub>3</sub>(HDAB)).

La figure 5 donne les différentes notations utilisées par la suite pour les états excités et les forces d'oscillateur, obtenues grâce au programme RASSI de molcas3.

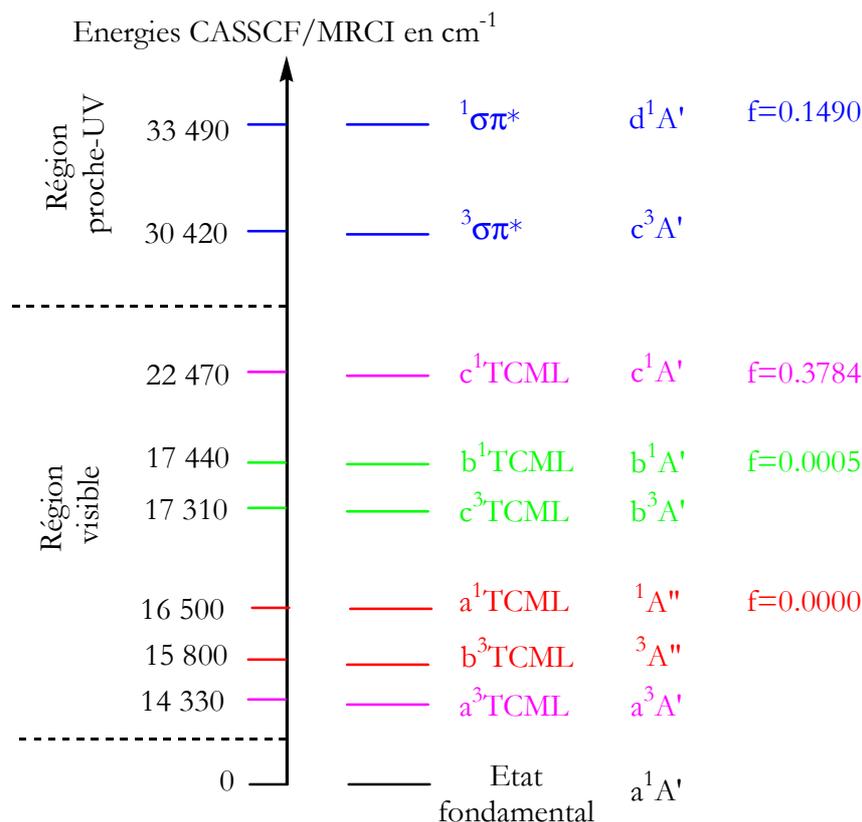


Figure 5 : diagramme énergétique dans la région de Franck-Condon du complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), énergies MRCI et nature des états les plus bas en énergie, forces d'oscillateur

Dans le tableau 3 sont regroupés les résultats obtenus pour la description de la région de Franck-Condon des complexes du rhénium et du manganèse :

Re			Mn		
Nature de l'état	Energies	f	Nature de l'état	Energies	f
<sup>1</sup> (σ→π* <sub>DAB</sub> )	33 490	0.1490	<sup>1</sup> (σ→π* <sub>DAB</sub> )	35 600	
<sup>3</sup> (σ→π* <sub>DAB</sub> )	30 420		<sup>1</sup> (d <sub>yz</sub> →d <sub>xy</sub> )	35 000	
<sup>1</sup> (5d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	22 470	0.3784	<sup>3</sup> (σ→π* <sub>DAB</sub> )	34 400	
<sup>1</sup> (5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→π*<sub>DAB</sub>)</sub>	17 440	0.0005	<sup>1</sup> (d <sub>xz</sub> →d <sub>xy</sub> )	34 000	
<sup>3</sup> (5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→π*<sub>DAB</sub>)</sub>	17 310		<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→d<sub>xy</sub>)</sub>	29 000	
<sup>1</sup> (5d <sub>yz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	16 000	0.0000	<sup>3</sup> (d <sub>yz</sub> →d <sub>xy</sub> )	26 400	
<sup>3</sup> (5d <sub>yz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	15 800		<sup>1</sup> (5d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	23 000	0.39
<sup>3</sup> (5d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	14 330		<sup>3</sup> 5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→π*<sub>DAB</sub>)</sub>	19 200	
fondamental	0		<sup>1</sup> (5d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→π*<sub>DAB</sub>)</sub>	18 300	0.03
			<sup>1</sup> (5d <sub>yz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	18 000	0.04
			<sup>3</sup> (5d <sub>yz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	17 200	
			<sup>3</sup> (5d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )	16 100	
			fondamental	0	

tableau 3 : comparaison des régions de Franck-Condon de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) et de HMn(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

Par rapport au manganèse, les états excités avec le complexe de rhénium sont plus bas en énergie car les orbitales 5d sont déstabilisées et l'orbitale  $\pi^*_{\text{DAB}}$  est stabilisée. L'absence d'excitation dd serait due à cette déstabilisation des orbitales d.

Par ailleurs, l'orbitale  $\pi^*_{\text{DAB}}$  interagit avec l'orbitale 5d<sub>z<sup>2</sup></sub>. Ainsi, le moment dipolaire de transition donc la force d'oscillateur de l'état ( $5d_{z^2} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ) est importante et vaut 0.38. L'état ( $\sigma \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}}$ ) possède également une force d'oscillateur non négligeable (0.15) qui s'explique par un bon recouvrement entre les orbitales  $\sigma$  et  $\pi^*_{\text{DAB}}$  dû à l'hybridation des orbitales 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> et 6p<sub>z</sub> du rhénium.

### C. Optimisation de géométrie : choix de la coordonnée de réaction

Il est intéressant de comparer la géométrie idéalisée utilisée à la géométrie optimisée pour l'état fondamental au niveau CASSCF.

Une optimisation de géométrie pour l'état fondamental a été réalisée au niveau CASSCF, en symétrie C<sub>s</sub>, avec le même espace actif (8e10a) et les mêmes bases (nommées par la suite BASES 1) que ceux employés pour les calculs énergétiques. Une optimisation DFT(B3LYP) (avec gaussian 98<sup>24</sup>) a également été effectuée en symétrie C<sub>s</sub> pour la validité de l'optimisation CASSCF.

Les résultats obtenus lors de cette optimisation sont reportés dans le tableau 4 dans lequel les distances sont données en angström et les angles en degré :

Géométrie de L'état fondamental	Idéalisée	CASSCF 8e10a BASES 1	DFT (B3LYP) bases LANL2DZ <sup>25,26</sup>	DFT (B3LYP) BASES 1
Re-H	1.799	1.746	1.744	1.737
Re-C <sub>ax</sub>	2.000	2.079	1.969	1.995
Re-C <sub>eq</sub>	2.000	1.980	1.947	1.962
Re-N	2.177	2.116	2.076	2.102
NreC <sub>eq</sub>	97.2	96.6	94.0	94.2
ReNC	113.1	119.9	119.5	119.3
HReN	83.7	<b>91.7</b>	<b>91.8</b>	<b>91.7</b>
HReC <sub>eq</sub>	83.7	79.7	78.7	78.8
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	96.3	91.0	<b>82.4</b>	90.0

tableau 4 : optimisation de géométries au niveau CASSCF et au niveau DFT pour l'état fondamental

Les écarts les plus importants entre la géométrie optimisée et la géométrie idéalisée sont écrits en gras. Avec les bases LANL2DZ (bases double zéta pour les atomes de la première période, Los

Alamos ECP+DZ pour l'atome de rhénium), l'angle C<sub>ax</sub>ReC<sub>eq</sub> est particulièrement différent de ceux issus des autres optimisations. On peut attribuer cela à un effet de base, et par la suite, s'affranchir de la base LANL2DZ.

Par contre, toutes les géométries optimisées révèlent un angle HReN de 91.7° environ, alors que dans la géométrie idéale choisie, ce même angle est de 83.7°. C'est le plus grand écart observé entre les différentes géométries. Par ailleurs, entre la géométrie optimisée en DFT et celle optimisée au niveau CASSCF, l'écart le plus grand concerne la liaison Re-CO<sub>ax</sub>, cette différence peut être attribuée à l'effet de corrélation dynamique introduit au niveau DFT.

Il est raisonnable de travailler avec la géométrie idéalisée d'autant plus que dans ce cas, les conditions sont analogues de celles utilisées pour l'étude des complexes de manganèse. Il sera facile de comparer les deux résultats.

Le choix de la coordonnée de réaction est gouverné par l'écart géométrique entre l'état fondamental et les états excités. Des optimisations de géométries au niveau CASSCF 8e10a avec les BASES 1 pour les différents états excités ont été tentées. Le tableau 5 regroupe les résultats obtenus.

Géométrie	Etat fondamental	Etat b <sup>1</sup> TCML	Etat a <sup>3</sup> TCML
CASSCF 8e10a BASES 1		<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> →π* <sub>DAB</sub> )	<sup>3</sup> (d <sub>xz</sub> →π* <sub>DAB</sub> )
Re-H	1.746	1.692	1.704
Re-C <sub>ax</sub>	2.079	<b>2.174</b>	<b>2.277</b>
Re-C <sub>eq</sub>	1.980	2.015	1.970
Re-N	2.116	2.156	2.170
NReC <sub>eq</sub>	96.6	98.3	94.4
ReNC	119.9	116.4	116.4
HReN	91.7	<b>85.8</b> (7%)	98.0 (7%)
HReC <sub>eq</sub>	79.7	87.9 (10%)	79.2
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	91.0	97.6	91.9

tableau 5 : optimisation de géométrie des états excités au niveau CASSCF

L'étude de ce tableau permet de choisir les coordonnées de réaction pour rendre compte des éventuelles ruptures de liaisons. En ce qui concerne les angles, l'écart le plus important observé entre l'état fondamental et l'état b<sup>1</sup>TCML est observé pour l'angle HReC<sub>eq</sub> (10%). Pour les autres angles, des déformations au plus de 7% sont observées, il en est de même pour les angles de l'état

$a^3TCML$ . Quant aux distances, dans les deux états excités, la distance Re-CO<sub>ax</sub> est la plus affectée (5% et 10%).

Il aurait été plus profitable d'obtenir la géométrie optimisée de l'état qui absorbe le plus, mais des problèmes de convergence ont fait échouer le calcul. Néanmoins, ces observations nous conduisent à choisir comme coordonnées de réaction les distances Re-H et Re-CO<sub>ax</sub>, le reste de la molécule demeure figé le long du chemin réactionnel. Ce critère peut paraître sévère mais l'étude finale concerne les événements ayant lieu dans la picoseconde après irradiation. Seules les distances Re-H et Re-CO<sub>ax</sub> sont supposées évoluer dans le temps, la relaxation vibrationnelle est plus lente et les couplages vers les autres modes de vibration sont faibles. Ainsi, la géométrie de la molécule demeure de symétrie C<sub>s</sub> le long du chemin réactionnel en première approximation. Une seconde approximation consiste à écarter les états de symétrie a'' de cette étude, les états singulets de symétrie a'' ont une force d'oscillateur nulle et ne peuvent participer à l'absorption.

### **III. Etude dynamique à une dimension**

#### **A. Courbes d'énergie potentielle adiabatiques**

Les deux processus en compétition (rupture homolytique de Re-H et départ de ligand carbonyle) ont tout d'abord été envisagés séparément.

Cette étape permet de mettre en évidence les états électroniques jouant un rôle non négligeable dans les chemins réactionnels étudiés et ainsi de simplifier le problème lorsqu'il s'agira de coupler les modes de vibration (élongations de Re-H et de Re-CO<sub>axial</sub>).

##### **1. Direction Re-H**

Tout d'abord, les énergies CASSCF/MRCI des états excités singulets de symétrie a' les plus bas et celles des états triplets leur correspondant ont été calculées le long de la coordonnée de réaction Re-H (Annexe 1 située en fin de chapitre).

Les courbes ainsi obtenues sont des courbes adiabatiques d'énergie potentielle (Figure 6). La nature des différents états excités dans la région de Franck-Condon est précisée. Dans ce paragraphe, par souci de clarté, chaque état excité adiabatique sera nommé abusivement par sa nature dans la région de Franck-Condon.

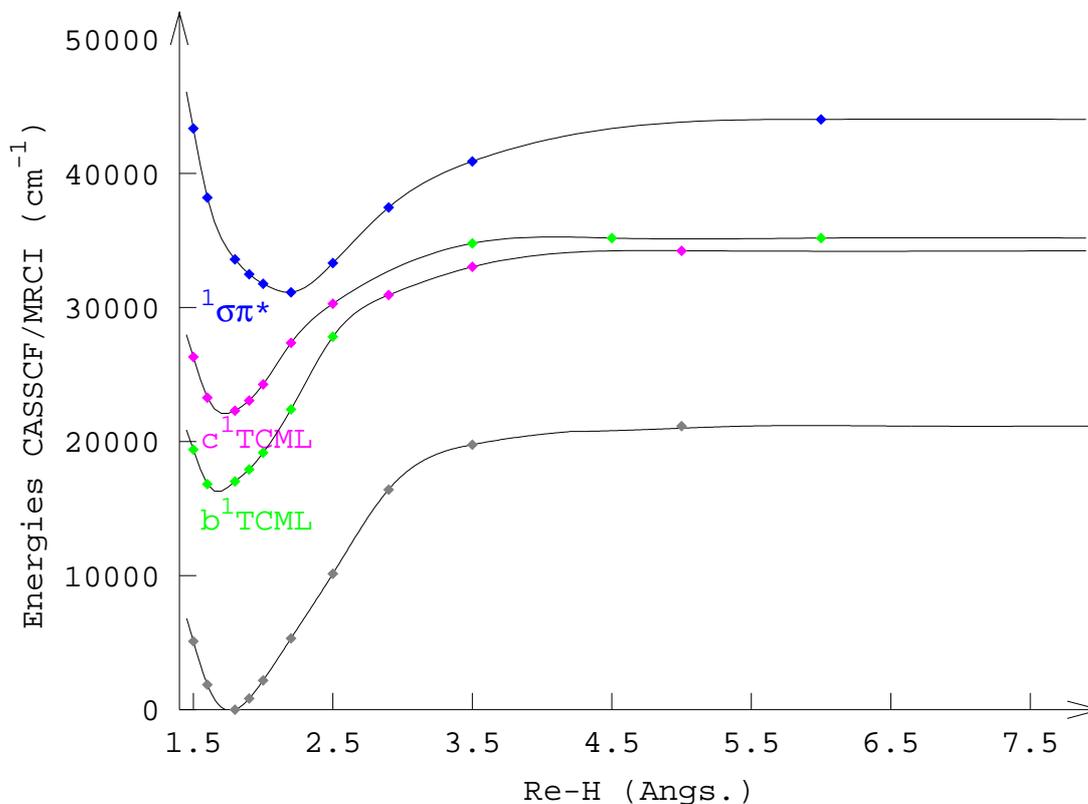
a) *Etats singulets*

Figure 6a : courbes adiabatiques d'énergie potentielle des états singulets de symétrie a'

Les courbes révèlent une réaction de rupture de la liaison Re-H endothermique (60,5 kcal.mol<sup>-1</sup>), en accord avec les énergies de liaison dans les hydrures de métaux de transition<sup>27</sup>.

*Description de l'état fondamental*

A l'équilibre, l'état fondamental est décrit par la configuration électronique :

$(\sigma_{\text{Re-H}})^2(5d_{xz})^2(5d_{x^2-y^2})^2(5d_{yz})^2(\sigma_{\text{Re-H}}^*)^0$  dans laquelle  $\sigma_{\text{Re-H}}$  est une combinaison liante de  $1s_{\text{H}}$  et de  $5d_{z^2} + \epsilon \pi_{\text{DAB}}^*$  et  $\sigma_{\text{Re-H}}^*$  est une combinaison antiliante de  $1s_{\text{H}}$  et de  $5d_{z^2} - \epsilon \pi_{\text{DAB}}^*$ . Le caractère  $\pi_{\text{DAB}}^*$  de ces orbitales augmente avec la distance Re-H pour donner à dissociation les orbitales  $\pi_{\text{DAB}}^* + 5d_{z^2}$  et  $5d_{z^2} - \pi_{\text{DAB}}^*$ . Ainsi, à dissociation, l'état fondamental est décrit par les deux configurations électroniques quasiment dégénérées suivantes : la configuration singulet

$$(5d_{xz})^2(5d_{x^2-y^2})^2(5d_{yz})^2(1s_{\text{H}})^2(\pi_{\text{DAB}}^* + 5d_{z^2})^0 - (5d_{xz})^2(5d_{x^2-y^2})^2(5d_{yz})^2(1s_{\text{H}})^0(\pi_{\text{DAB}}^* + 5d_{z^2})^2$$

et la configuration triplet  $(5d_{xz})^2(5d_{x^2-y^2})^2(5d_{yz})^2(1s_{\text{H}})^1(\pi_{\text{DAB}}^* + 5d_{z^2})^1$  qui décrit les radicaux  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HDAB})]^{\cdot} + \text{H}^{\cdot}$ .

*Description des états excités*

Les courbes d'énergie potentielle associées sont liées. Les fonctions d'ondes associées aux états Franck-Condon b<sup>1</sup>TCML et c<sup>1</sup>TCML changent brutalement de nature au voisinage de 2,6 Å : un croisement évité a lieu dans cette région.

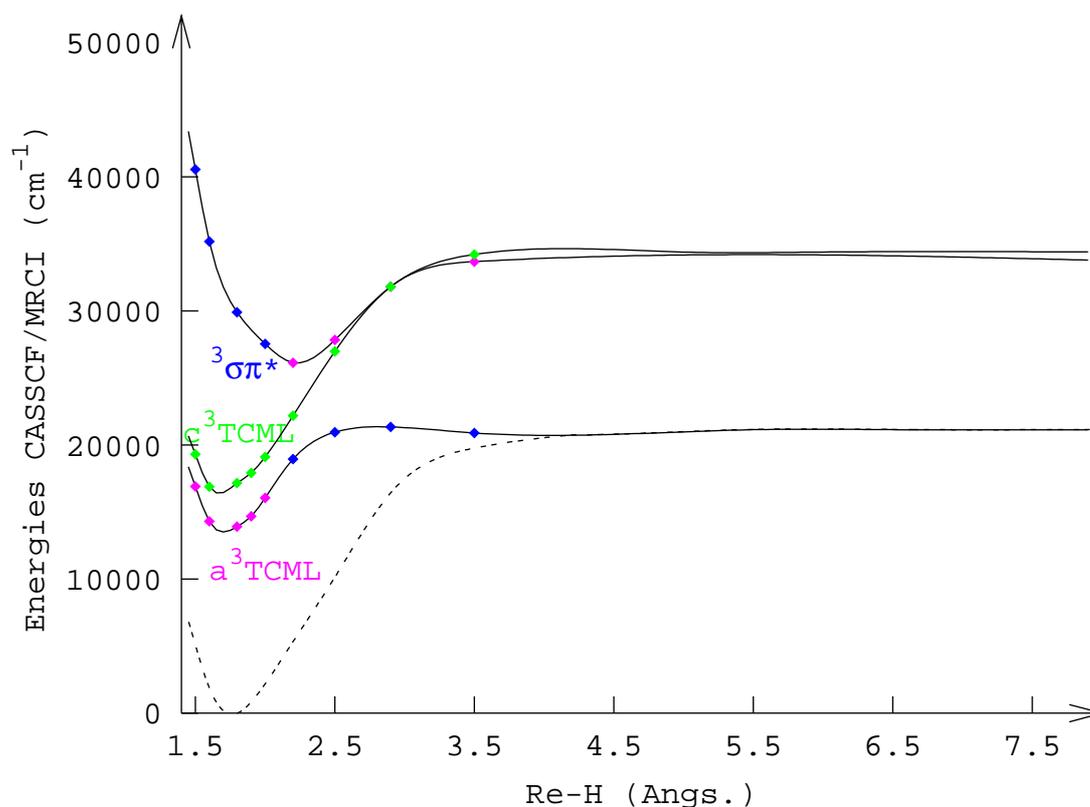
***b) Etats triplets***

figure 6b : courbes adiabatiques d'énergie potentielle des états triplets de symétrie a'

Les courbes d'énergie potentielle selon la direction Re-H associées aux états triplets sont données dans la figure 6b. La courbe d'énergie potentielle de l'état a<sup>3</sup>TCML possède une faible barrière énergétique (de l'ordre de 5 kcal.mol<sup>-1</sup>). Cette barrière est due à un croisement évité avec l'état <sup>3</sup>σπ\*. Ce dernier état engendre également un croisement évité avec l'état b<sup>3</sup>TCML.

L'état <sup>3</sup>(σ→π\*<sub>DAB</sub>) est dissociant car il possède un caractère 3σσ\*, les orbitales π\*<sub>DAB</sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub> et s<sub>H</sub> se mélangeant.

## 2. Direction Re-CO<sub>ax</sub>

Les courbes d'énergie potentielle CASSCF/MRCI selon la direction Re-CO<sub>ax</sub> ont été calculées (Annexe 1) pour les états singulets de symétrie a' les plus bas en énergie (figure 7a) et pour les états triplets leur correspondant (figure 7b).

### Etat fondamental

L'analyse de la courbe associée à l'état fondamental permet de montrer que la réaction du départ du ligand carbonyle axial est endothermique (de l'ordre de 35,6 kcal.mol<sup>-1</sup>, en accord avec les données expérimentales d'énergie de dissociation de liaison métal-ligand carbonyle<sup>28</sup>).

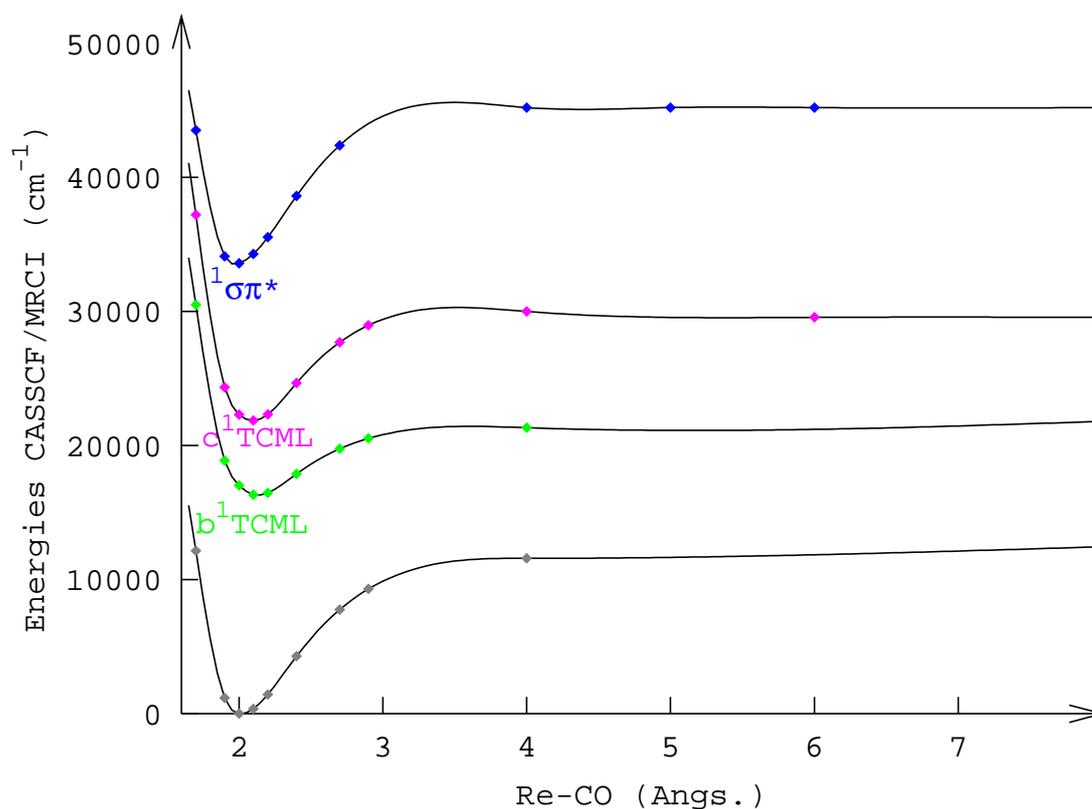


Figure 7a : courbes adiabatiques d'énergie potentielle des états singulets de symétrie a'

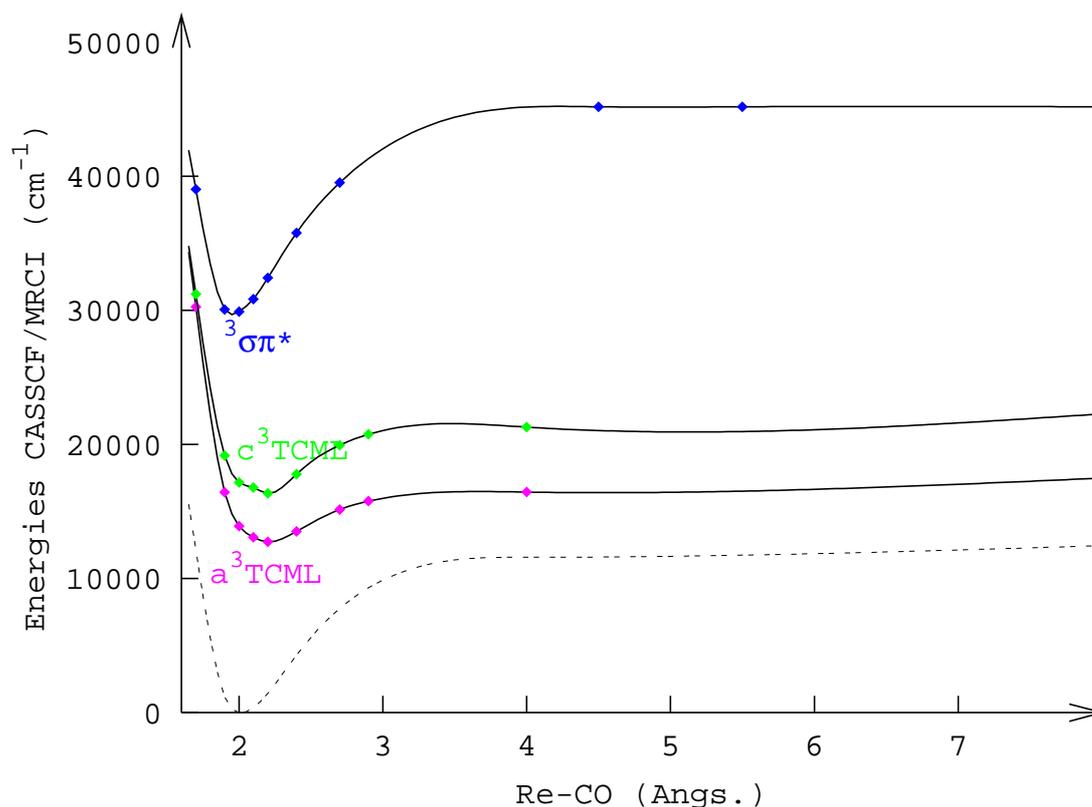


figure 7b : courbes adiabatiques d'énergie potentielle des états singulets de symétrie  $a'$

#### Etats excités

Aucun état ne possède de caractère dissociant selon la coordonnée de réaction  $\text{Re-CO}_{\text{ax}}$ , contrairement au cas des complexes avec le manganèse. Dans ce dernier cas, le caractère dissociant est dû à une diminution de la rétrodonation  $d\pi-p\pi$  entre l'atome de manganèse et le ligand carbonyle axial. Lors de l'excitation des orbitales d du métal vers l'orbitale  $\pi^*_{\text{DAB}}$ , la conséquence est un affaiblissement de la liaison  $\text{Mn-CO}_{\text{ax}}$  dans les états excités TCML qui deviennent dissociants. Dans le cas du complexe du rhénium, l'interaction  $d\pi-p\pi$  métal- $\text{CO}_{\text{ax}}$  est moins marquée, ce qui atténue cet effet et a pour conséquence un caractère lié des états TCML. Enfin, la fonction d'onde conserve sa nature sur chaque courbe d'énergie potentielle. Il n'y a donc pas de croisement évité entre les différents états excités.

## **B. Courbes d'énergie potentielle diabatiques**

Le premier chapitre a mis en avant la difficulté d'utiliser des potentiels adiabatiques pour simuler la dynamique du paquet d'ondes nucléaires sur une courbe d'énergie potentielle.

L'approche adoptée ici consiste, par un changement de base, à faire appel à des potentiels diabatiques pour réaliser la dynamique du paquet d'ondes. Sur de tels potentiels, la fonction d'onde électronique est de même nature quelque soit la valeur de la coordonnée de réaction, permettant ainsi d'éviter des divergences calculatoires (partie IV du chapitre 1).

Pour construire les courbes diabatiques, le terme d'énergie cinétique  $T_{12}^{(1)}$  est approché par une lorentzienne caractérisée par ses paramètres  $\Gamma_d$ ,  $\Gamma_g$  et  $q_c$  d'après l'annexe 4 du chapitre précédent.

### **1. Direction Re-H. Etats singulets**

L'analyse des fonctions d'onde électroniques des états singulets de symétrie  $a'$  a révélé l'existence d'un croisement évité au voisinage de 2.6 Å entre la racine 2 et la racine 3. Les fonctions d'onde électroniques étant considérées pures pour des distances inférieures à (2.6-0.9)Å et supérieures à (2.6+0.9)Å. Ainsi les paramètres choisis pour calculer les termes de couplage cinétique sont  $q_c=2.6\text{Å}$  et  $\Gamma_g=\Gamma_d=0.9\text{Å}$ .

Les courbes associées aux états diabatiques  $^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $b^1\text{TCML}$ ) et  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $c^1\text{TCML}$ ) et les courbes associées aux états fondamental et  $^1\sigma\pi^*$  (ces états ne subissant aucun croisement évité, la représentation diabatique est identique à la représentation adiabatique) sont regroupées dans la figure 8a. Le couplage potentiel entre les états  $^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  et  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  est donné dans la figure 8b.

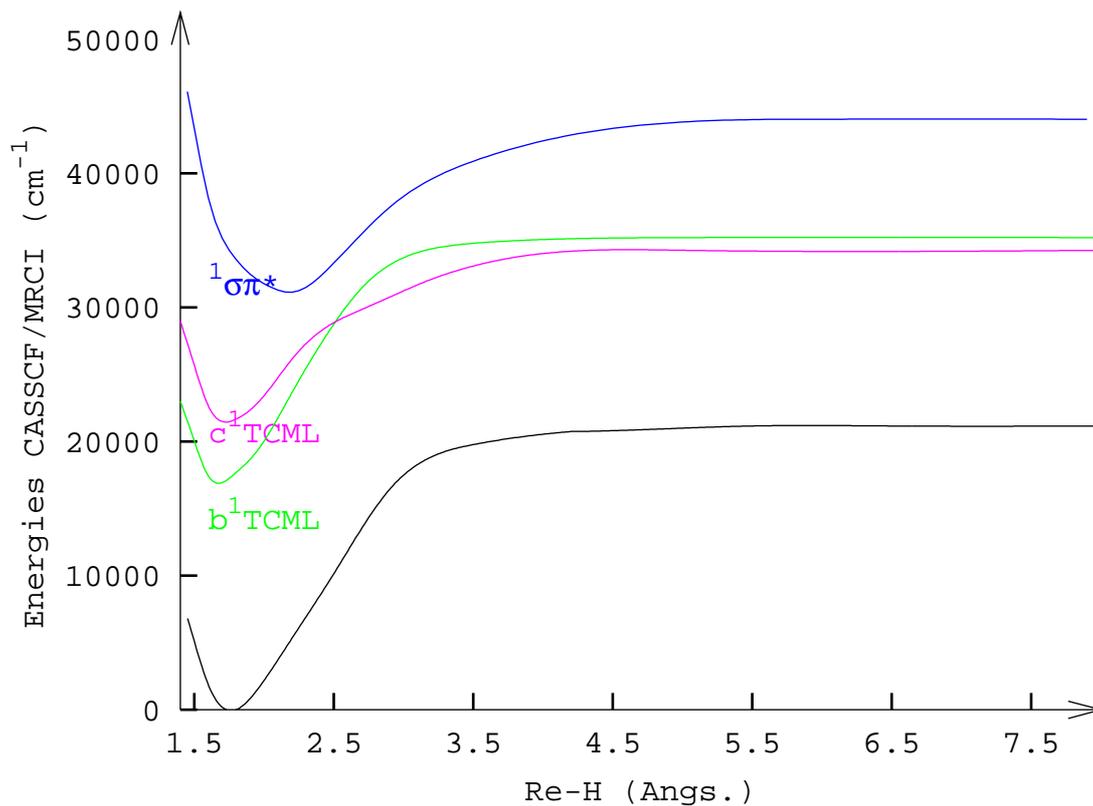


Figure 8a : potentiels diabatiques selon la direction Re-H associés aux états singulets

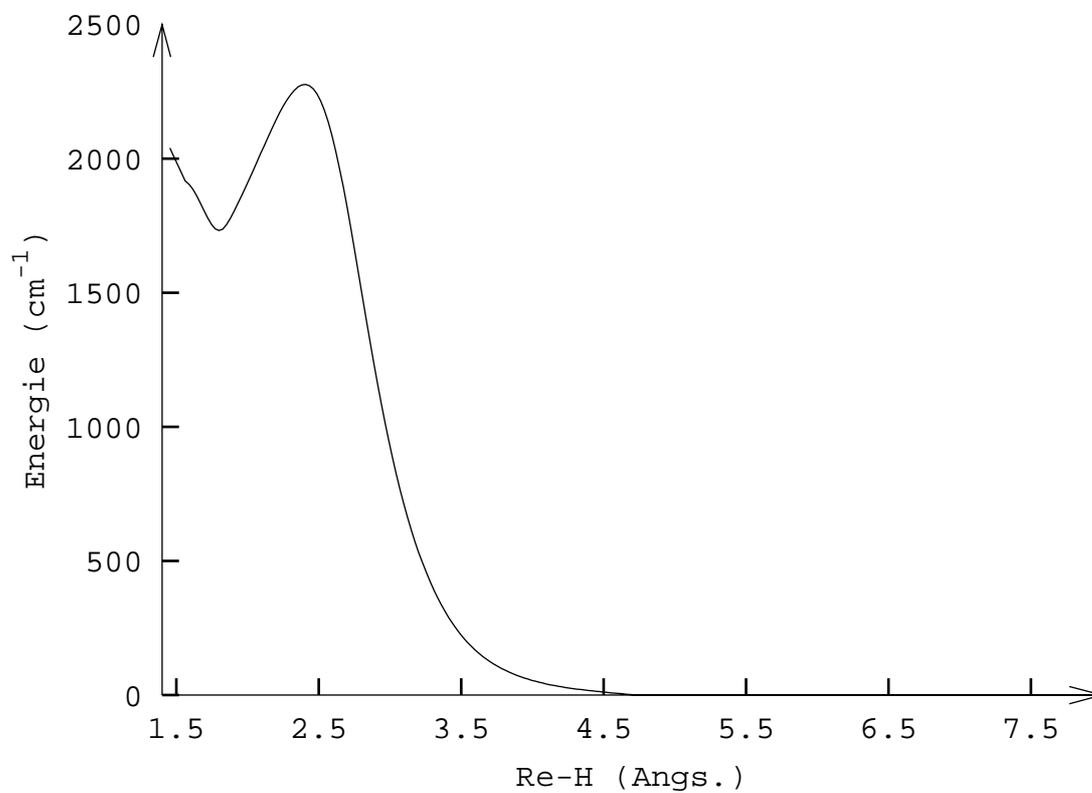


figure 8b : couplage potentiel entre les états singulets  $b^1TCML$  et  $c^1TCML$

## 2. Direction Re-H. Etats triplets

L'analyse des fonctions d'onde associées aux états triplets révèle deux croisements évités : le premier a lieu entre l'état  ${}^3\sigma\pi^*$  et l'état  $a^3\text{TCML}$  vers 2.1 Å et le second entre l'état  $a^3\text{TCML}$  et l'état  $c^3\text{TCML}$  vers 2.7Å. Les potentiels diabatiques associés aux états triplets s'obtiennent en deux étapes.

La première consiste à diabatiser les racines 2 et 3 en faisant appel à une fonction lorentzienne de paramètres  $q_c = 2.9$  Å,  $\Gamma_g = 0.03$  Å,  $\Gamma_d = 0.05$  Å. Le couplage potentiel qui en découle est représenté dans la figure 8b. Après cette première étape, on obtient l'état  ${}^3(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}})$  ( $c^3\text{TCML}$ ) diabatique.

La seconde étape consiste à diabatiser la racine 1 et le second état obtenu dans l'étape précédente (paramètres de la fonction lorentzienne :  $q_c = 2.3$  Å,  $\Gamma_g = 0.21$  Å,  $\Gamma_d = 0.53$  Å). Les états diabatiques  ${}^3(d_{xz} \rightarrow \pi^*_{\text{DAB}})$  ( $a^3\text{TCML}$ ) et  ${}^3\sigma\pi^*$  sont produits à l'issue de cette étape. La figure 8c donne le couplage potentiel correspondant à cette seconde étape.

Les courbes potentielles associées aux trois états triplets diabatiques sont représentées dans la figure 9a (la courbe de l'état fondamental est également indiquée en pointillés).

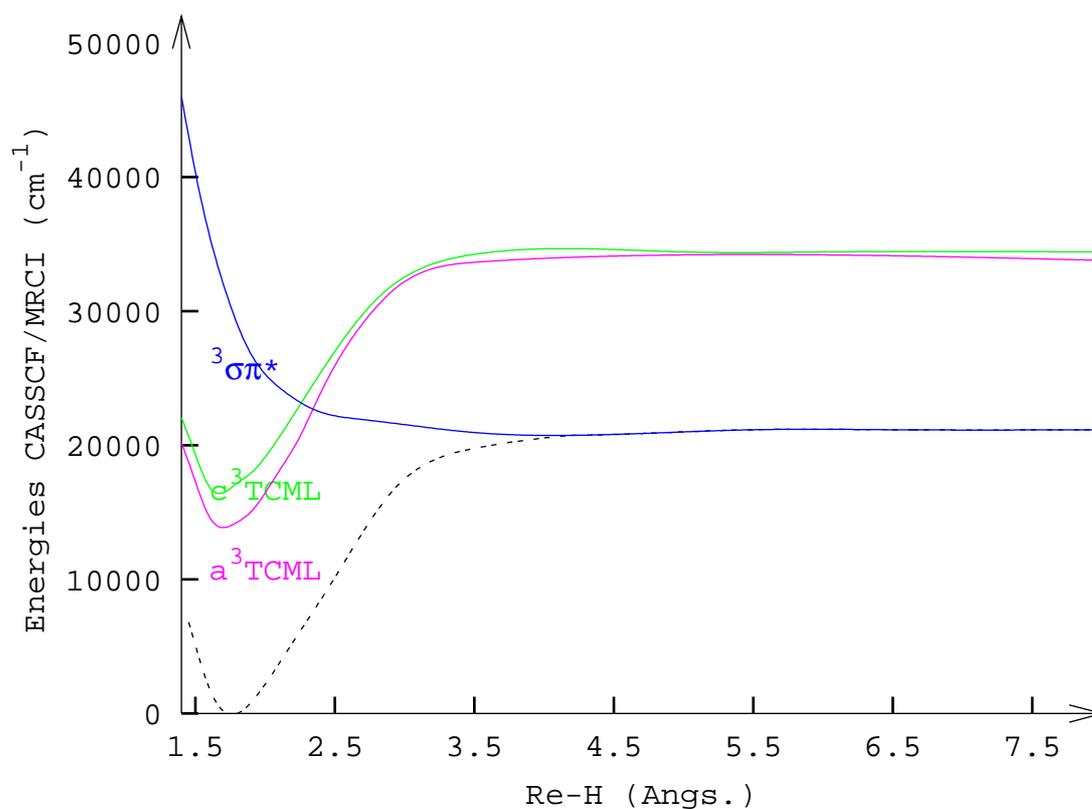


Figure 9a : courbes d'énergie potentielle associées aux états triplets de symétrie  $a'$

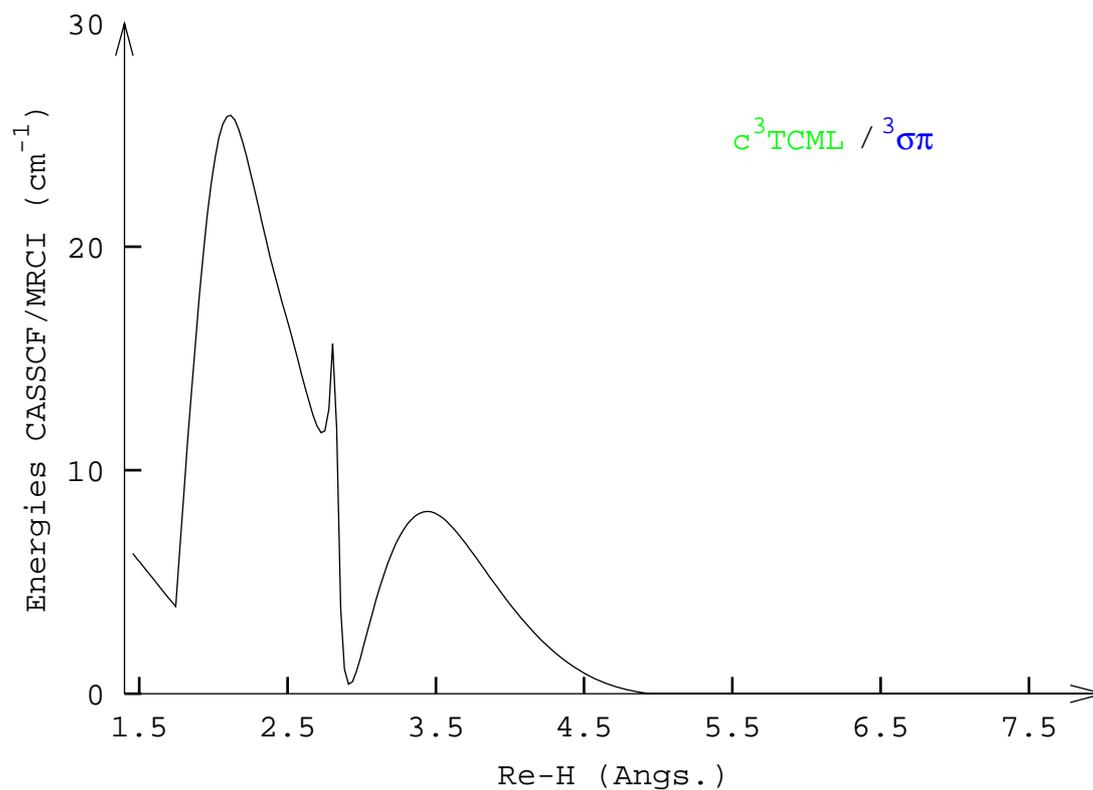


figure 9b : couplage potentiel entre les états  $c^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$

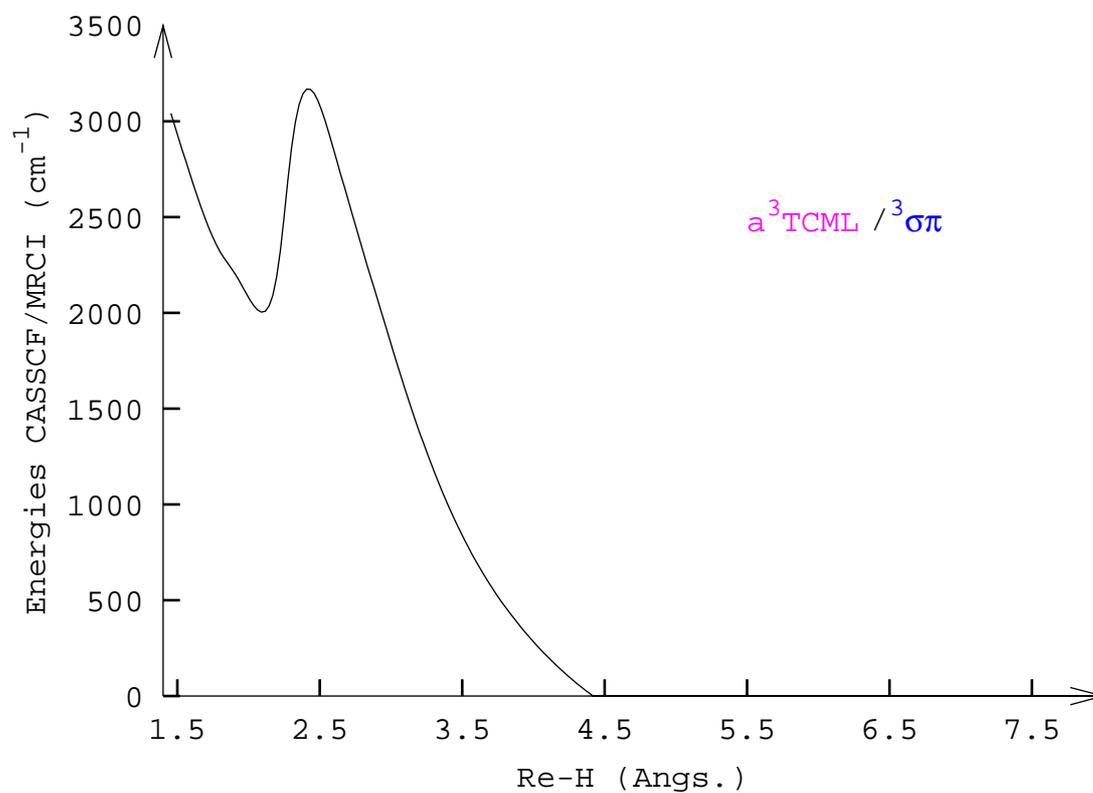


figure 9c : couplage potentiel entre les états  $a^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$

Le maximum du couplage potentiel entre les états  $a^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$  est estimé à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , celui entre les états  $c^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$  n'est que de  $30\text{ cm}^{-1}$ . Cette différence peut s'expliquer par la différence énergétique entre les deux états au niveau du croisement évité. Le couplage entre les états  $a^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$  a été estimé pour un croisement évité à  $2.3\text{ \AA}$  à  $2.2\text{ \AA}$ , l'écart énergétique entre les deux états est de  $7188\text{ cm}^{-1}$  et à  $2.5\text{ \AA}$ , il est de  $6880\text{ cm}^{-1}$ . Le couplage entre les états  $c^3TCML$  et  $^3\sigma\pi^*$  est obtenu pour un croisement évité à  $2.9\text{ \AA}$ , les états diffèrent alors de  $2.63\text{ cm}^{-1}$  seulement, ce qui explique la faible valeur du couplage. Pour les états singulets, le même raisonnement peut être tenu : le croisement a lieu à  $2.6\text{ \AA}$ , à  $2.5\text{ \AA}$ , l'écart énergétique est de  $2460\text{ cm}^{-1}$  et à  $2.9\text{ \AA}$ , il est de  $1196\text{ cm}^{-1}$ , la valeur du couplage atteint les  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des fonctions d'ondes permet de repérer les croisements évités, l'écart énergétique entre les deux états adiabatiques donne un ordre de grandeur du couplage potentiel obtenu lors de la diabatisation.

### 3. Direction Re-CO

Les fonctions d'onde ne changent pas de nature le long de la coordonnée de réaction  $\text{Re-CO}_{\text{axial}}$ . Ainsi, les courbes diabatiques se superposent aux courbes adiabatiques, les termes de couplage potentiel étant nuls.

### C. Couplage spin orbite<sup>29</sup>

Le calcul des termes de couplage spin-orbite et des éclatements des états triplets dus à cet effet relativiste est indispensable avant de commencer toute simulation dynamique. Les états singulets et triplets couplent via les termes de couplage spin-orbite. Si l'éclatement des états triplets est faible, il est inutile de travailler dans le groupe double, les potentiels diabatiques obtenus précédemment rendront compte de la contribution des états triplets à la photodissociation.

Les termes de couplage spin-orbite et l'éclatement des états triplets ont été calculés sur la géométrie d'équilibre de  $\text{HRe(CO)}_3(\text{HDAB})$ . Pour cela, une fonction d'onde CASSCF moyennée optimisée soit sur les états singulets soit sur les états triplets sert de fonction de départ à un calcul SOC-CI (Spin-Orbit Coupling-Configuration Interaction)<sup>29</sup>. La diagonalisation de la matrice SOC-CI fournira les valeurs des couplages spin-orbite (donnés en  $\text{cm}^{-1}$  dans le tableau 4 ci-dessous) et dans un second temps, l'éclatement des états triplets est calculé.

	${}^3(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$	${}^3(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$	${}^3\sigma\pi^*$
Etat fondamental	190	370	370
${}^1(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$	560	160	230
${}^1(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$	130	530	310
${}^1\sigma\pi^*$	390	150	100

Tableau 6 : couplage spin-orbite calculés pour la région de Franck-Condon de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) (valeurs en  $cm^{-1}$ )

Les termes de couplage entre l'état fondamental et les trois états triplets excités sont faibles et les écarts énergétiques entre l'état fondamental et ces états dans la région de Franck-Condon rendent impossible une absorption directe vers ces états.

Par ailleurs, le calcul fournit des éclatements variant de 100 à 1230  $cm^{-1}$ . Ces éclatements demeurent faibles sur une échelle énergétique de 35 000  $cm^{-1}$ . Donc, par la suite, la dynamique du paquet d'ondes sera simulée avec les potentiels obtenus dans la section précédente.

## D. Dynamique à une dimension

### 1. Propagation selon Re-H

La dynamique à une dimension est une étape préliminaire pour déterminer les états excités jouant un rôle dans la photoréactivité.

Afin de simuler les processus photochimiques suivant une irradiation dans le domaine visible du spectre lumineux, une étude dynamique a été réalisée en faisant appel aux états adiabatiques excités de symétrie  $a'$  singulets  $b^1TCML({}^1(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB}))$  et  $c^1TCML({}^1(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB}))$  et aux trois états excités triplets :  $a^3TCML({}^3(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB}))$ ,  $c^3TCML({}^3(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB}))$  et  ${}^3\sigma\pi^*$ .

Quant aux états de symétrie  $a''$ , le calcul des moments dipolaires de transition vers ces états a montré que les forces d'oscillateurs sont nulles, donc ces états ne sont pas peuplés directement lors de l'irradiation. Un peuplement indirect par croisement interne ou par croisement inter-système pourrait alors être envisagé. Cependant, la prise en compte simultanée d'un trop grand nombre de potentiels risque de rendre impossible l'analyse des résultats de la dynamique et la

simulation fait déjà appel à cinq potentiels excités. Par conséquent, les états de symétrie a'' ont été omis de cette étude.

L'étude à une dimension permet de repérer les états excités qui vont être peuplés de façon significative après l'irradiation. Pour cela, l'étude de l'évolution des populations 1000 fs après l'irradiation a été effectuée.

Afin d'éviter les réflexions artificielles des paquets d'ondes nucléaire au bord droit de la grille, un potentiel d'absorption (fonction exponentielle décroissante) est généralement utilisée pour éviter au paquet d'ondes d'atteindre le bord de la grille. En pratique, le paquet d'ondes nucléaires est multiplié par cette fonction non nulle à partir d'une certaine distance qui est choisie au préalable. Néanmoins, dans le cadre d'un calcul de population des états excités (où l'on intègre le paquet d'ondes sur toute la grille), cette fonction est à proscrire puisqu'elle change la nature du paquet d'ondes sur une certaine distance. Si un risque de réflexion artificielle existe, la simulation doit donc s'effectuer avec une grille beaucoup plus grande et en utilisant des temps appropriés (grille assez grande et temps assez court pour que le paquet d'ondes n'atteigne jamais le bord de la grille).

Dans un but d'analyse des populations, le calcul des paquets d'ondes nucléaire a donc été réalisé avec une grille dont les paramètres sont les suivants :

Nombre de points	$q_0$	$q_{fin}$	$\Delta q$
1024	1,4 Å	20,0 Å	0,018 Å

Le paquet d'ondes initial a été préparé en utilisant la méthode Fourier Grid Hamiltonian (annexe 1 du chapitre 1), si la liaison rompue est la liaison Re-H, la masse réduite est celle du système (H, Re(CO)<sub>3</sub>(HDAB)), si la liaison rompue est Re-CO, la masse réduite est celle du système (CO, HRe(CO)<sub>2</sub>(HDAB)).

Afin de mesurer le rôle des états excités singulets lors de la dynamique de photodissociation, une première étude dynamique a été effectuée en utilisant les conditions initiales suivantes :

$$\chi_{nuc,b^1TCML}(q, t = 0) = 0.0428 \chi_{nuc,fdl}(q, t = 0)$$

$$\chi_{nuc,c^1TCML}(q, t = 0) = 0.9991 \chi_{nuc,fdl}(q, t = 0)$$

La figure 10 regroupe les états impliqués dans cette simulation et les paquets d'ondes promus sur les états excités singulets à l'instant initial.

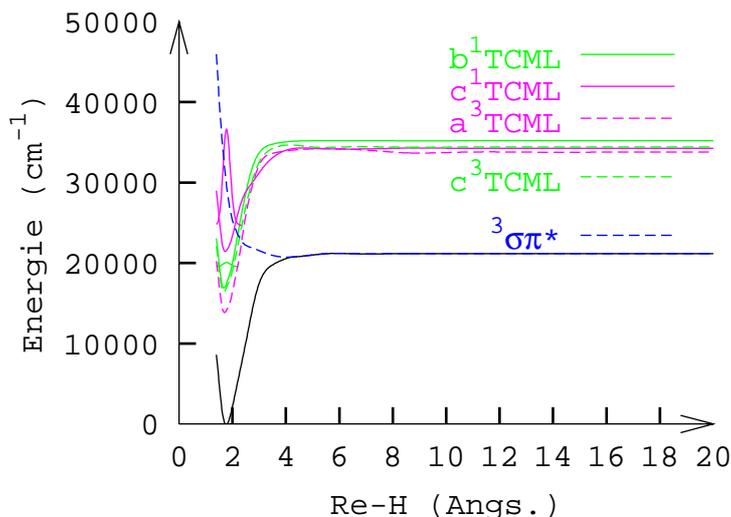


Figure 10 : simulation de l'excitation à  $t=0$  fs : le paquet d'ondes nucléaires est promu sur l'état  $c^1$ TCML

Les différents états intervenant dans la dynamique peuvent être couplés soit par couplage potentiel s'ils sont de même multiplicité de spin, soit par couplage spin-orbite entre un état singulet et un état triplet.

L'analyse des potentiels adiabatiques a révélé que l'état fondamental ne couple avec aucun autre état singulet et que son couplage avec les états triplets est négligeable. Il n'interviendra que pour calculer le paquet d'ondes initial  $\chi_{\text{nuc,fdl}}(\mathbf{q}, t=0)$ .

Une fois le paquet d'ondes promu dans les états excités singulets, il va pouvoir évoluer sur les différents états. Le passage entre les deux états singulets sera possible grâce au couplage potentiel évalué lors de la diabatisation (figure 7b). Le croisement intersystème sera possible si les termes de couplage spin-orbite sont non nuls.

Bien que la valeur du couplage spin-orbite change le long de la distance Re-H, les termes de couplage spin-orbite sont pris constants sur toute la grille. Leur valeur est donnée dans le tableau 3 du paragraphe précédent. Des calculs d'essai ont montré qu'un changement de la valeur du couplage spin-orbite de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  ne modifiait pas les résultats de la simulation dynamique.

Enfin, l'étude des populations est réalisée sur 1000 fs après l'excitation. La méthode de Chebychev est alors adaptée pour propager le paquet d'ondes nucléaires dans le temps avec les paramètres suivants :

$t_{\text{ini}}$	$t_{\text{fin}}$	$\Delta t$
0 fs	1000 fs	10 fs

Les évolutions des populations des différents états excités entre 0fs et 1000 fs sont regroupées dans la figure 11.

L'analyse de ces populations montre qu'il y a un important échange entre les deux états singulets. Le peuplement de l'état  $^1(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $c^1TCML$ ) coïncide au dépeuplement de l'état  $^1(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $b^1TCML$ ), le transfert ayant une période de 28 fs.

Les processus de transfert intersystème semblent inefficaces dans l'échelle de temps étudiée. Cependant, l'état  $^3(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $b^3TCML$ ) semble le plus participer avec une population qui atteint 16%. La valeur élevée du couplage spin-orbite entre cet état et l'état  $c^1TCML$  (qui est l'état qui absorbe le plus) est en partie à l'origine de ce comportement. De plus, l'état  $b^3TCML$  est quasiment dégénéré avec l'état  $b^1TCML$  donc cela favorise son peuplement comme en témoigne les courbes de populations de ces deux états, qui toutes deux sont périodiques de période 600fs.

L'état  $^3\sigma\pi^*$  coupe l'état  $c^1TCML$  vers 2.15 Å et la valeur du couplage spin-orbite de 310 cm<sup>-1</sup> ne permet pas un passage efficace de l'état  $c^1TCML$  vers l'état  $^3\sigma\pi^*$  dont la population demeure par conséquent très faible.

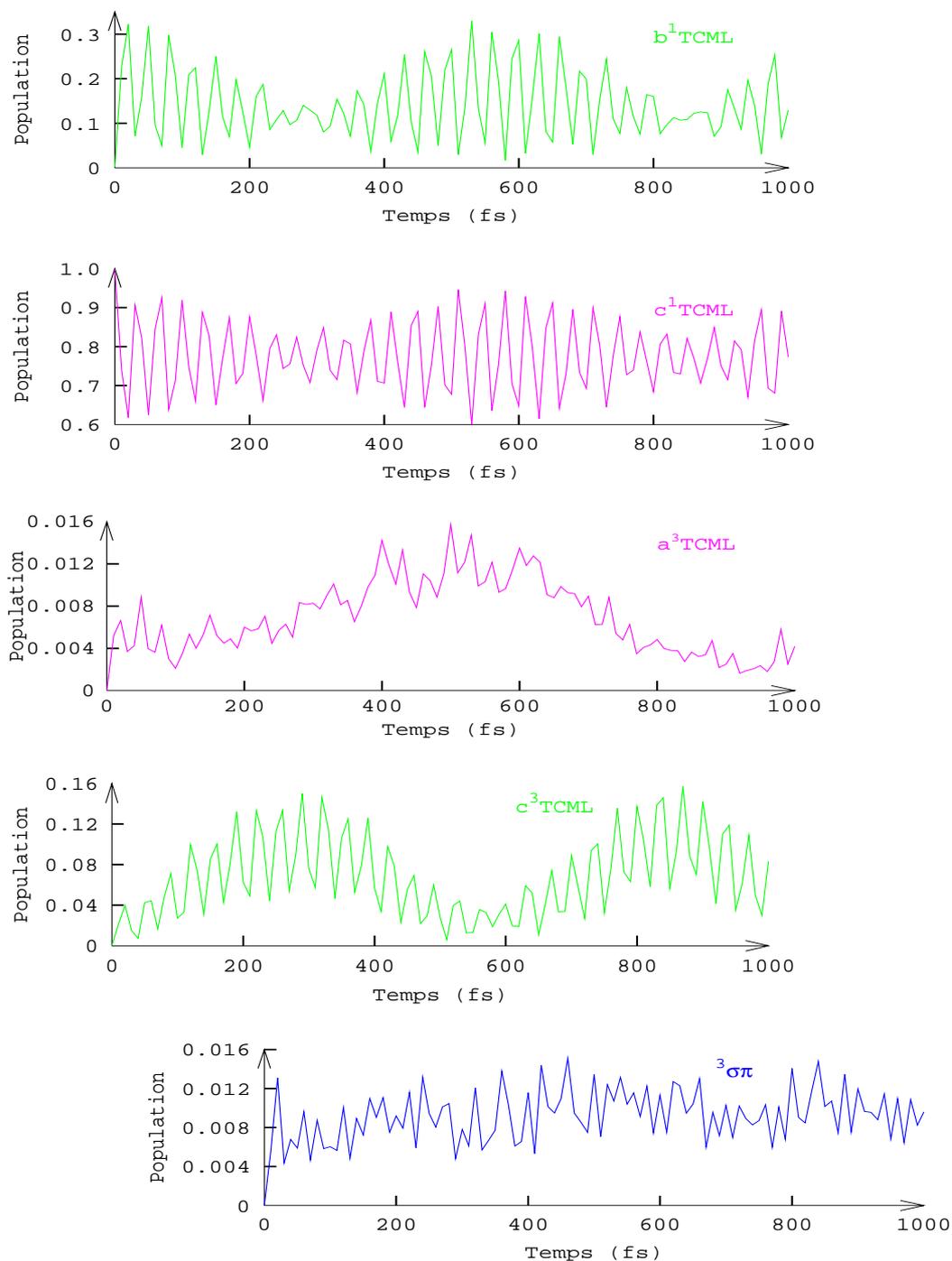


Figure 11 : évolution des populations en fonction du temps lors de la simulation dynamique à une dimension de la rupture de la liaison Re-H

En conclusion, dès que le paquet d'ondes atteint l'état  $^1(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$ , une grande partie reste piégée et donc oscille dans le puit de potentiel correspondant à cet état, une autre partie, relaxe vers les états liés  $^1(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  et  $^3(5d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  en perdant de l'énergie.

## 2. Propagation selon Re-CO<sub>axial</sub>

Selon Re-CO<sub>axial</sub>, tous les potentiels sont liés, ils ne se croisent pas et il n'y a pas d'états dissociatifs. Une fois le paquet d'ondes nucléaires promu dans un état excité, il n'aura aucune probabilité de quitter cet état. Nous allons vérifier ceci sur une simulation à une dimension.

La simulation sera réalisée sur les cinq mêmes potentiels excités que précédemment. Les termes de couplage potentiels entre les états singulets d'une part et entre les différents états triplets d'autre part sont tous nuls. Quant aux termes de couplage spin-orbite, on prendra les mêmes valeurs que pour la simulation selon la direction Re-H.

Contrairement au cas précédent, aucun potentiel dissociatif ne participe à la dynamique donc le paquet d'ondes nucléaires restera piégé dans les puits de potentiels. Ainsi, on peut se contenter d'une grille plus petite pour simuler la dynamique sans craindre que le paquet d'ondes n'atteigne le bord de la grille et ne réfléchisse de façon artificielle. Le paquet d'ondes nucléaires a donc été calculé sur une grille dont les caractéristiques sont les suivantes :

Nombre de points	q <sub>0</sub>	q <sub>fin</sub>	Δq
512	1,6 Å	8,0 Å	0,013 Å

Les mêmes conditions initiales ont été utilisées :

$$\chi_{\text{nuc},b^1\text{TCML}}(q, t=0) = 0.0428 \chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(q, t=0)$$

$$\chi_{\text{nuc},c^1\text{TCML}}(q, t=0) = 0.9991 \chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(q, t=0)$$

La figure 12 représente ce point de départ :

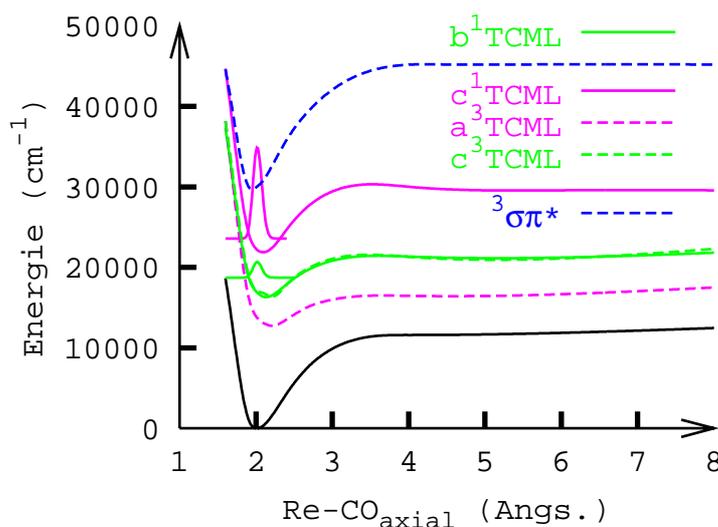


Figure 12 : simulation de l'excitation à  $t=0$  fs : le paquet d'ondes nucléaires est promu sur l'état  $c^1\text{TCML}$ .

Pour rendre compte de l'évolution des populations sur 1000 fs, la propagation a été effectuée par la méthode de Chebychev avec les mêmes paramètres que pour la simulation selon ReH ( $t_{in}=0$  fs ;  $t_{fin}=1000$  fs ;  $\Delta t=10$  fs).

Les courbes d'évolution des populations en fonction du temps sont regroupées dans la figure 13 ci-dessous.

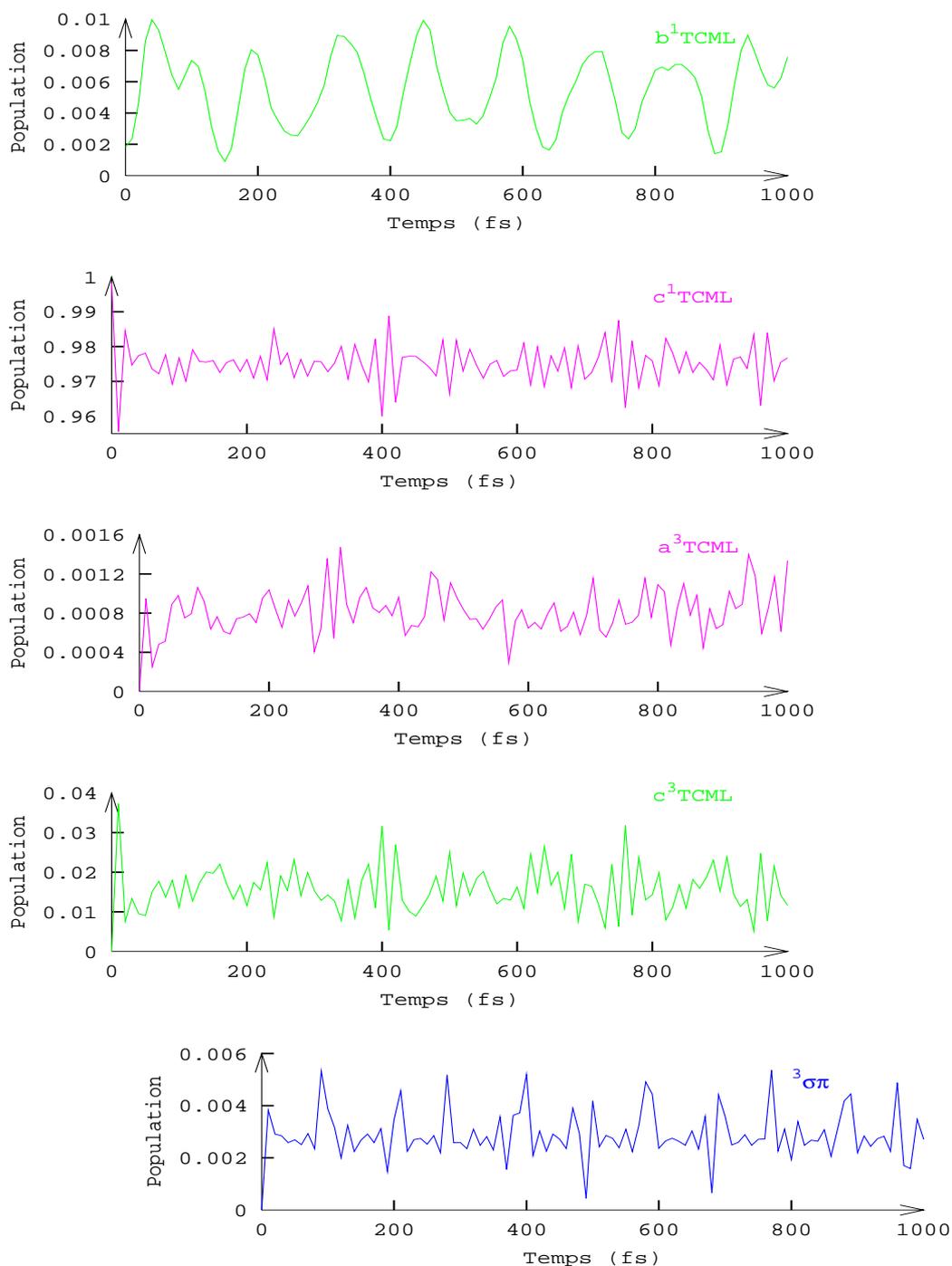


Figure 13 : évolution des populations en fonction du temps lors de la simulation dynamique à une dimension du départ du ligand CO<sub>axial</sub>

Comme prévu, aucun transfert de paquet d'ondes nucléaires d'un état vers un autre n'est observé, que ce soit par croisement interne ou par transfert inter système. Le paquet d'ondes reste sur l'état singulet qui absorbe en majorité : l'état  $^1(5d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  ( $c^1TCML$ ).

Pour l'étude dynamique à deux dimensions des processus de photodissociation, seuls les états dissociatifs (menant directement à un processus de dissociation) et les états permettant de peupler de façon significative un état dissociatif seront pris en compte. Ces derniers doivent avoir une population importante pour être à l'origine d'un processus de transfert efficace vers un autre état.

Compte tenu de ces observations, les états triplets  $a^3TCML$  et  $c^3TCML$  sont écartés car ce sont des états liés donc ne pouvant mener directement à un processus de photodissociation, et l'analyse des populations montre que ces états ne conduisent pas à peupler l'état dissociatif  $^3\sigma\pi^*$ . Par contre, l'état  $^3\sigma\pi^*$ , par le fait même de son caractère dissociatif, est envisagé dans l'étude de la photodissociation même si a priori, il n'est quasiment pas peuplé. De plus, les faits expérimentaux prouvent que cet état intervient. Quant aux états singulets, la participation du seul état  $c^1TCML$  est envisagée, l'état singulet  $b^1TCML$  bien que peuplé à 30% dans la simulation selon ReH est lié (et ne pourra pas participer directement à la dissociation) et de plus, il ne peuple pas, même indirectement, l'état  $^3\sigma\pi^*$ .

## **IV. Etude dynamique à deux dimensions**

L'étude à une dimension ne permet pas de rendre compte de la relaxation éventuelle de la géométrie de la molécule au cours du processus de photodissociation. Compte tenu de la durée de la simulation (1000 fs), certains modes de vibration de la molécule, de constante de temps trop grande, ne participeront pas à un processus chimique si rapide. Dans la suite, seuls deux modes sont supposés avoir un temps caractéristique suffisamment court pour être envisagés dans cette étude : il s'agit des élongations selon Re-H et selon Re-CO<sub>axial</sub>.

La première étape de cette étude consiste à construire les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques sur la base de calculs ab initio.

Ces surfaces seront dans une seconde étape diabatisées pour construire des surfaces diabatiques avec lesquelles il sera alors facile de réaliser une simulation de dynamique de paquet d'ondes.

### **A. Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques**

Une partie de ces surfaces est déjà obtenue : les coupes selon Re-H = 1.799Å et selon Re-CO<sub>axial</sub>=2.0Å.

L'énergie de quelques points intermédiaires a été calculée au niveau CASSCF/MRCI (Annexe 2 en fin de chapitre). Le calcul CASSCF est effectué dans les mêmes conditions que précédemment : l'espace actif est constitué de 8 électrons et 10 orbitales actives, et le calcul CASSCF est moyenné sur 7 racines, toutes de poids identique. La fonction d'onde CASSCF sert de référence pour un calcul MRCI (dans lequel les configurations de poids supérieurs à 0.08 interviennent).

Il n'a pas été possible d'obtenir certaines énergies au niveau MRCI à cause de problème de convergence. C'est le cas en particulier pour la 4<sup>ième</sup> racine <sup>1</sup>A' et pour la troisième racine <sup>3</sup>A'.

Les surfaces obtenues sont donc de moins bonne qualité pour ces deux surfaces. Néanmoins, pour toutes les surfaces, la région de Franck-Condon est décrite de façon précise, condition indispensable pour une étude de la dynamique du paquet d'ondes, car son évolution dépend en grande partie de son état initial sur les états excités.

Les surfaces adiabatiques d'énergie potentielle sont données dans les figures 14 a) à g).

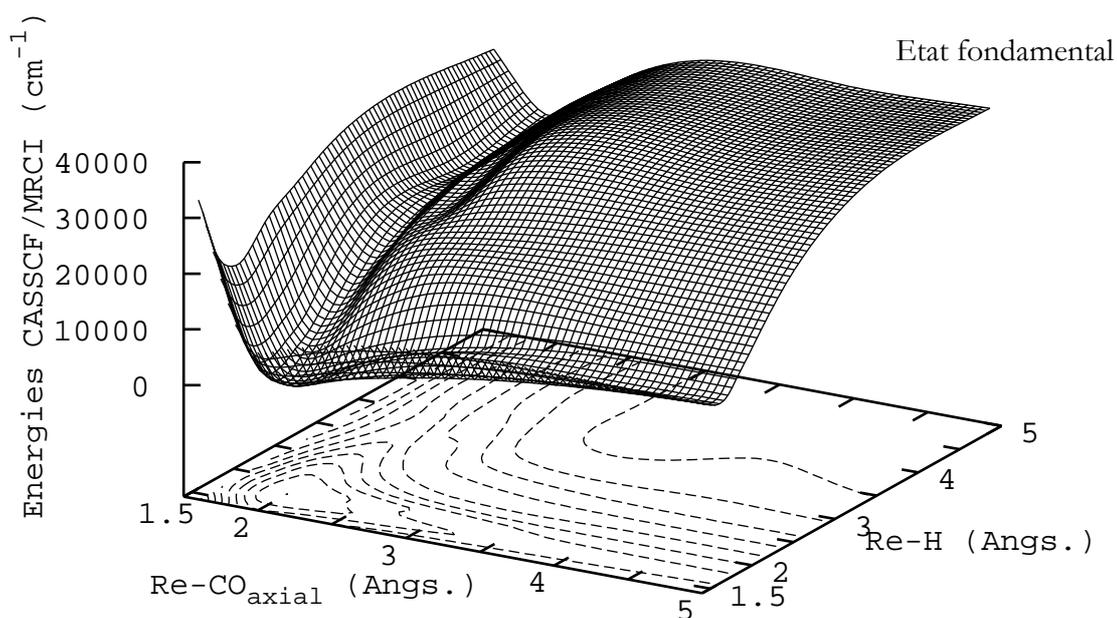


Figure 14a) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à l'état fondamental.

Pour l'état fondamental, l'étude des fonctions d'onde montre que cet état ne subit aucun croisement évité donc la surface adiabatique se confond avec la surface diabatique. L'étude de la dynamique du paquet d'ondes se fera donc à partir de la surface ci-dessus.

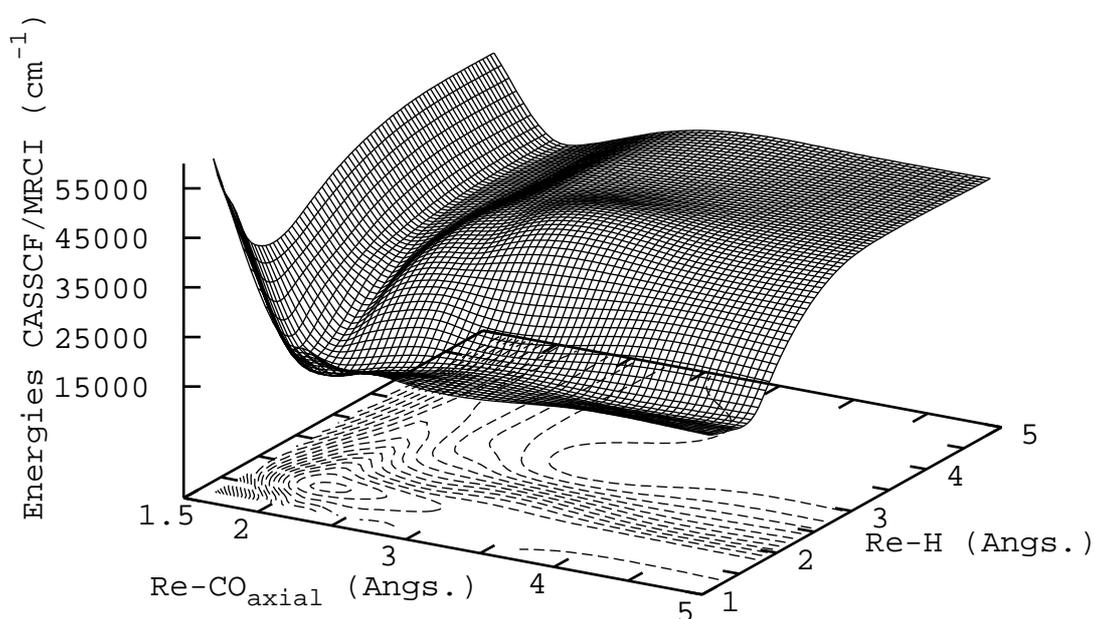


figure 14 b) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la seconde racine <sup>1</sup>A'.

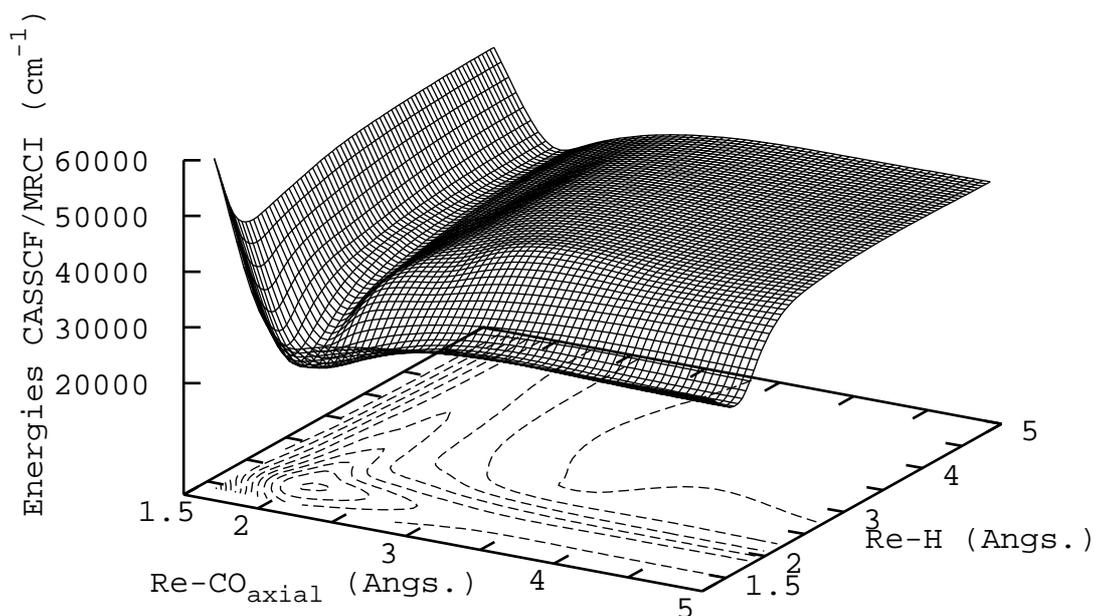


figure 14 c) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la troisième racine  $^1A'$ .

L'annexe 2 révèle un croisement évité entre les seconde et troisième racines  $^1A'$ . Avant de passer à l'étude dynamique, il faudra diabatiser ces deux potentiels (voir paragraphe suivant).

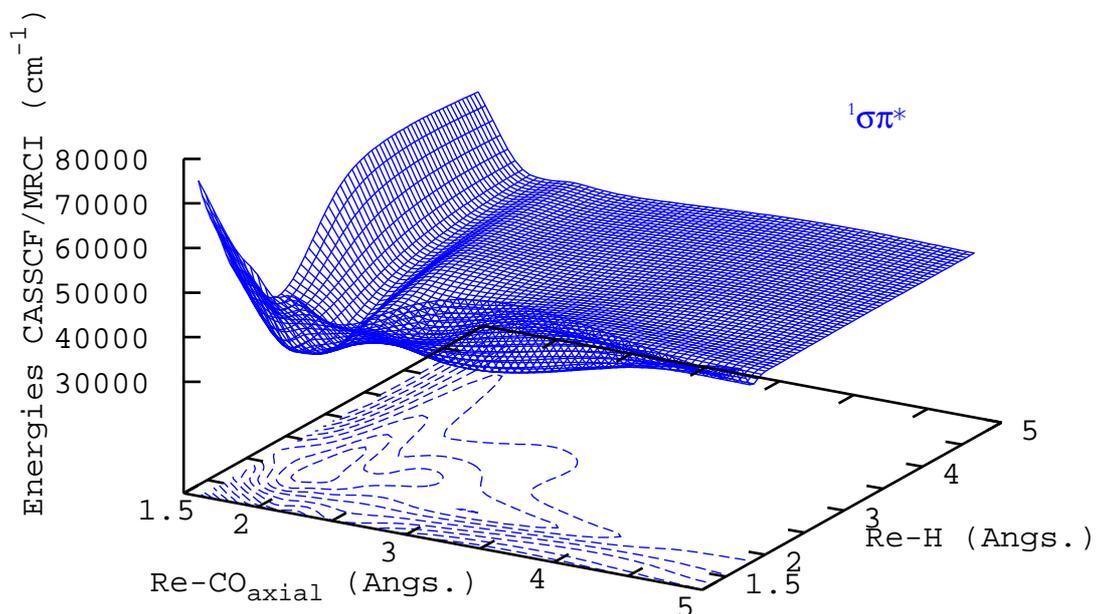


figure 14 d) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la quatrième racine  $^1A'$ .

Cette dernière surface  $^1A'$  est confondue avec la surface diabatique liée à l'état  $^1\sigma\pi^*$ .

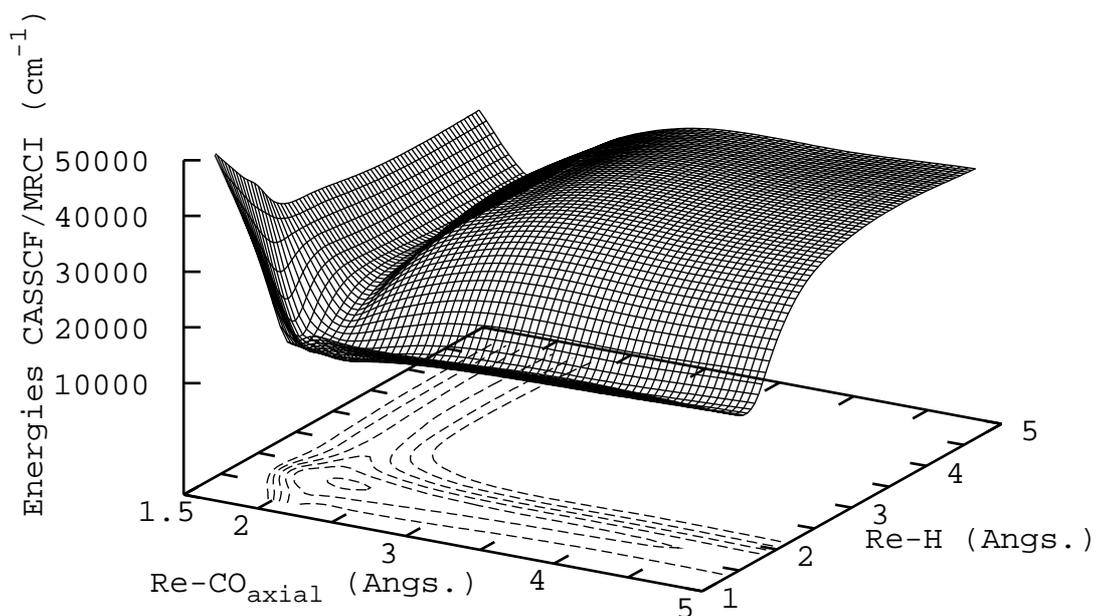


figure 14 e) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la première racine  ${}^3A_1$ .

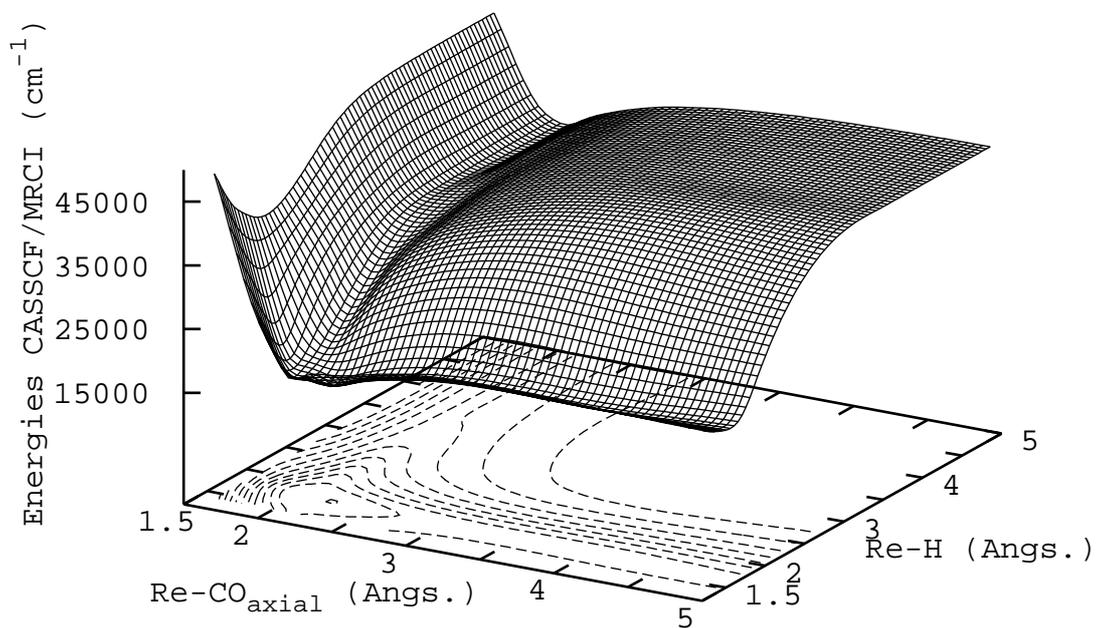


figure 14 f) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la seconde racine  ${}^3A_1$ .

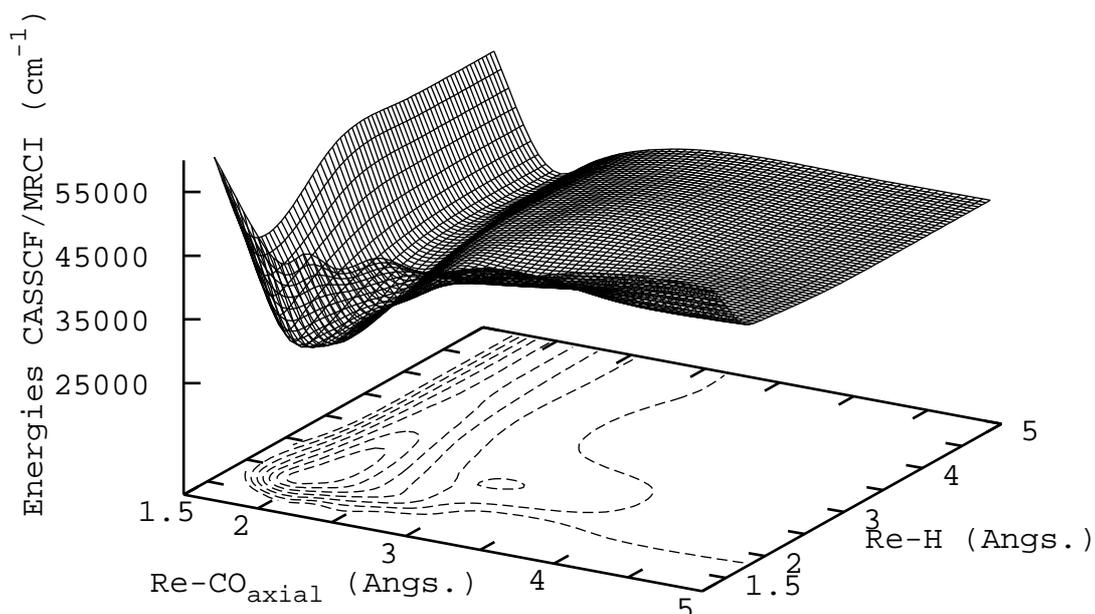


figure 14 g) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à la troisième racine  $^3A'$ .

Les trois surfaces associées aux états triplets de symétrie  $a'$  subissent deux croisements évités. A nouveau, il faudra diabatiser ces surfaces avant de commencer l'étude dynamique.

### **B. Surfaces d'énergie potentielle diabatiques**

La méthode utilisée pour passer des surfaces adiabatiques aux surfaces diabatiques est de procéder par étape, c'est-à-dire de diabatiser des coupes des surfaces (correspondant à Re-CO constante) puis de construire les surfaces diabatiques à partir des courbes obtenues. Cette technique est valable à condition de ne pas avoir d'intersections coniques, ce qui est le cas ici puisque les croisements évités ont lieu uniquement selon la direction Re-H.

Pour chaque coupe, la démarche est identique à celle décrite dans la partie concernant les courbes diabatiques d'énergie potentielle.

Les paramètres qui ont été utilisés pour calculer les fonctions lorentziennes sont donnés dans l'annexe 3.

Les figures 15 a) à g) montrent les surfaces diabatiques alors obtenues.

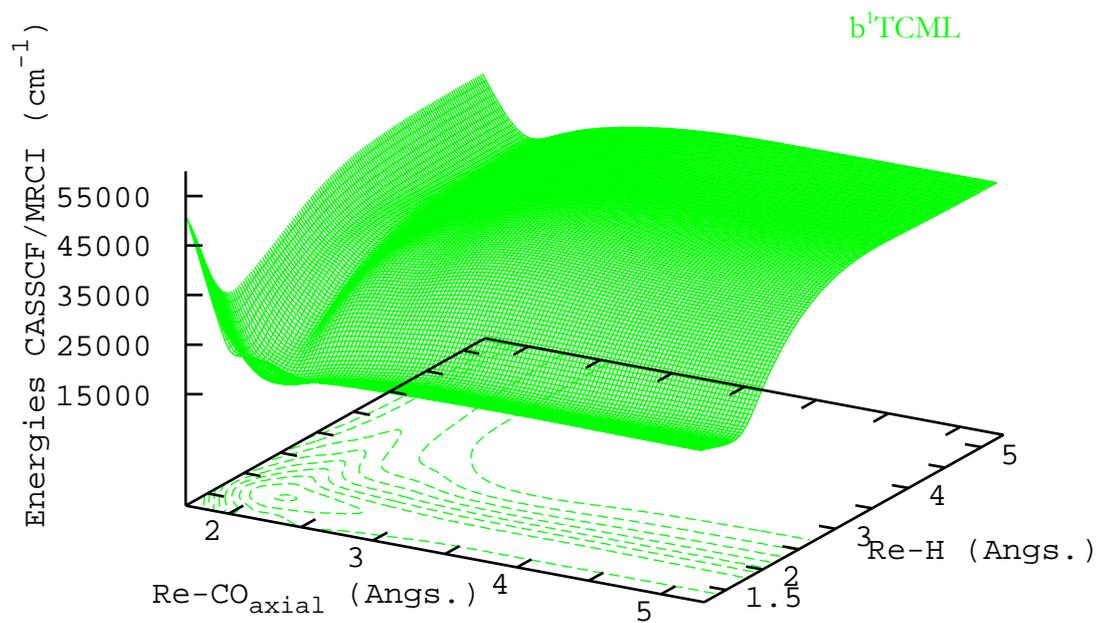


Figure 15a) : surface diabatique d'énergie potentielle associée à l'état  $b^1TCML$ .

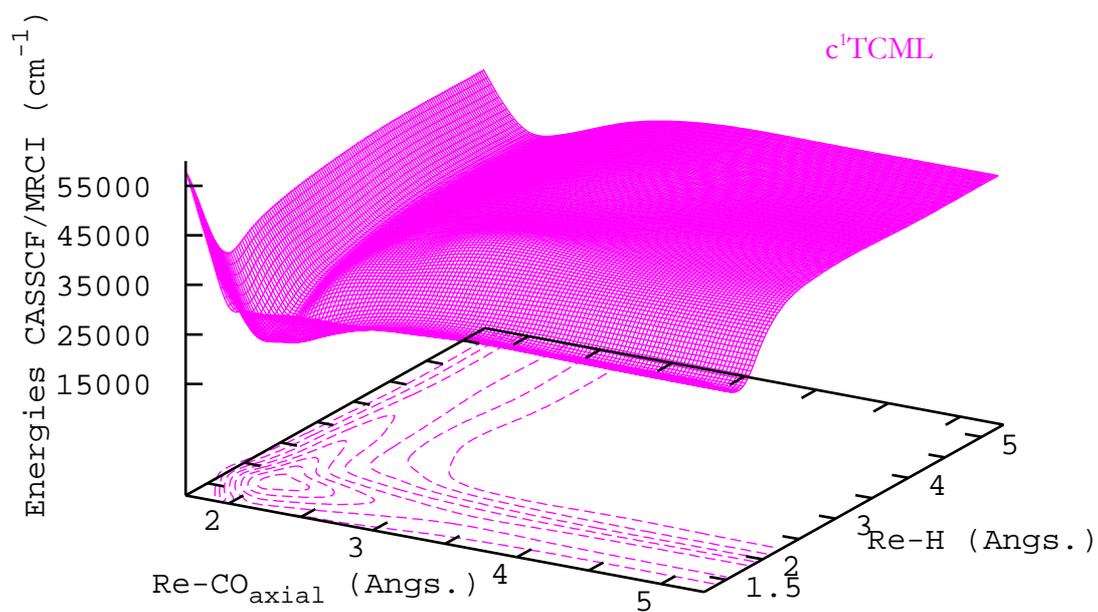


figure 15 b) : surface diabatique d'énergie potentielle associée à l'état  $c^1TCML$ .

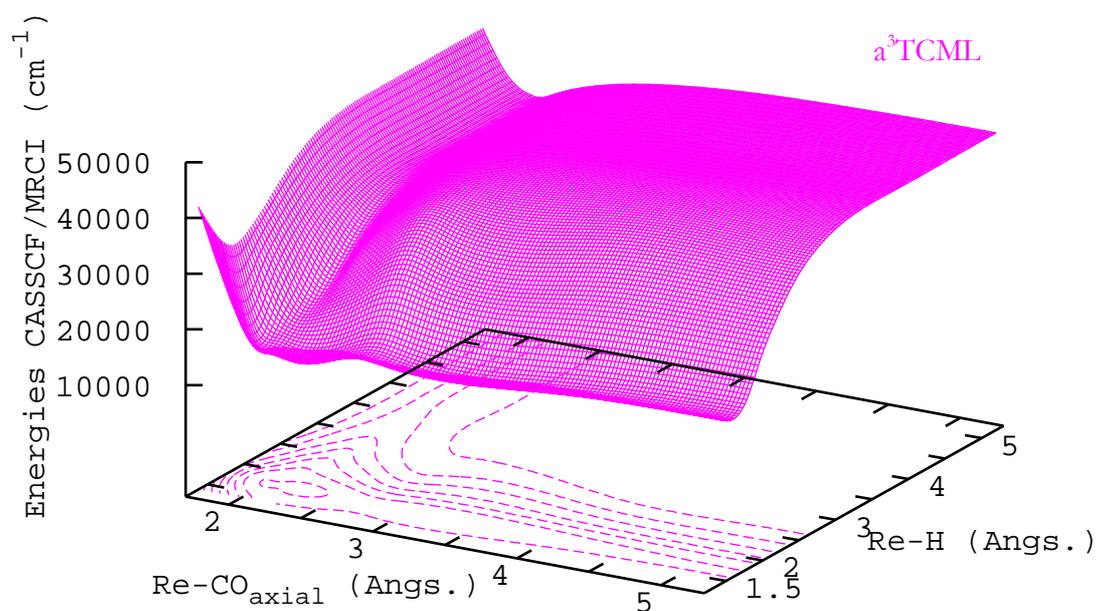


figure 15 c) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à l'état  $a^3TCML$ .

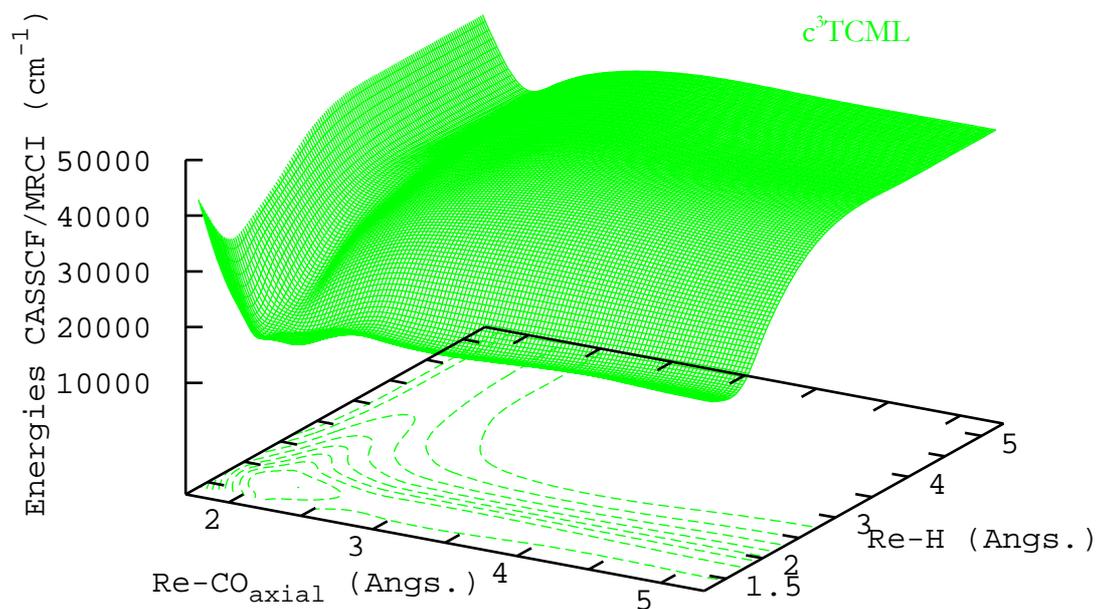


figure 15 d) : surface adiabatique d'énergie potentielle associée à l'état  $c^3TCML$ .

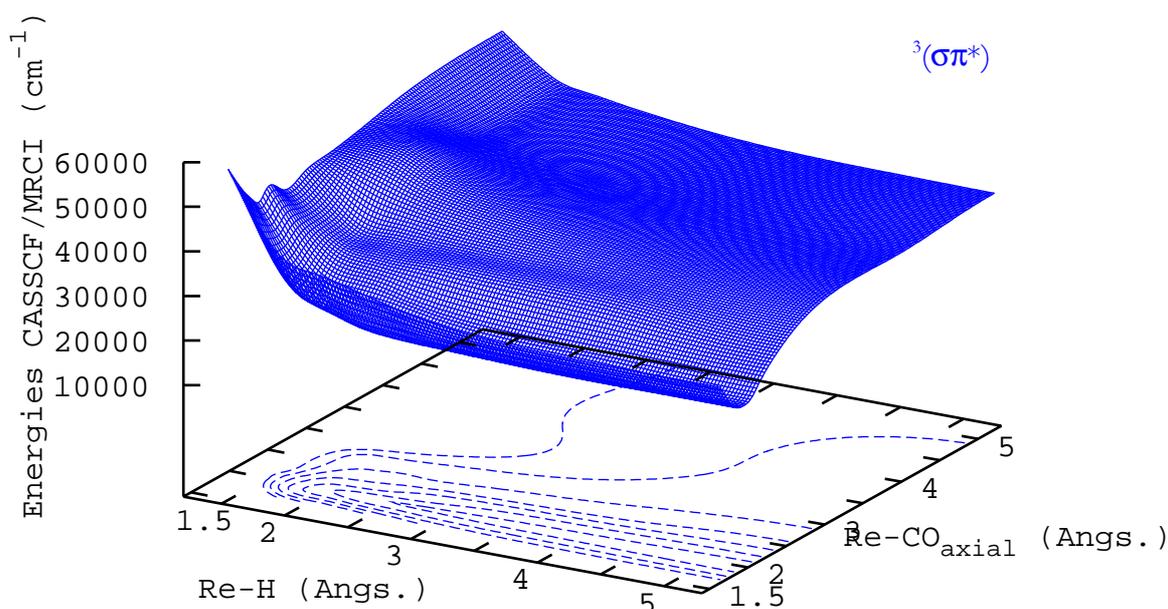


figure 15 e) : surface diabatique d'énergie potentielle associée à l'état .

Ces surfaces diabatiques d'énergie potentielle vont permettre de simuler le spectre d'absorption classique de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) et de calculer la probabilité de dissociation de la liaison Re-H.

### C. Dynamique à deux dimensions

#### 1. Paquet d'ondes nucléaires initial

Pour calculer le paquet d'ondes initial, le modèle de la molécule pseudo-triatomique est utilisé. La surface d'énergie potentielle associée à l'état fondamental est décrite par un double potentiel de Morse qui doit lui correspondre en un maximum de points, en particulier au niveau de la région de Franck-Condon. Le paquet d'ondes associé au nombre quantique de vibration  $v=0$  est alors calculé sur cette surface de Morse (selon la méthode détaillée dans le paragraphe III du chapitre I, les deux oscillateurs de Morse envisagés sont les longueurs des liaisons Re-H et Re-CO<sub>axial</sub>).

Par la suite, la visualisation des surfaces et des paquets d'ondes nucléaire se fera par l'intermédiaire de courbes de niveaux dessinées dans le plan (Re-H, Re-CO), les distances sont alors données en bohr. La figure 16 donne la surface de Morse et le paquet d'ondes initial dans une telle représentation.

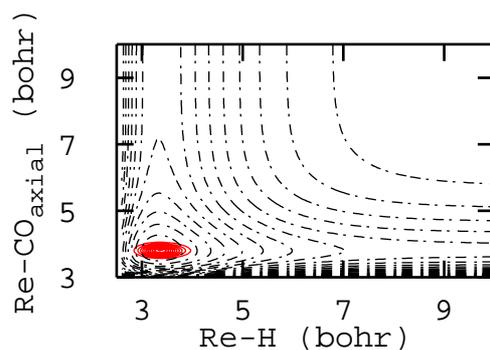


Figure 16 : paquet d'ondes initial calculé sur la surface de Morse de l'état fondamental

## 2. Spectre

La simulation du spectre d'absorption est une étape cruciale de l'étude de la photoréactivité de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB). L'étude théorique repose sur de nombreuses approximations (choix d'une molécule modèle, géométrie idéalisée, choix de seulement deux coordonnées de réaction, utilisation d'un espace actif restreint, modélisation des couplages cinétiques par une fonction lorentzienne lors de la diabatisation).

La comparaison du spectre d'absorption obtenu par le calcul et du spectre réalisé expérimentalement sur la molécule Re(Me)(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB) permettra de valider en partie ces approximations.

Deux types de simulation vont être effectués : une première en ne prenant en compte que les états singlets, une seconde faisant appel à tous les états.

Les conditions initiales sont obtenues grâce au calcul de moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et les différents états excités :

$$\chi_{\text{nuc},b^1\text{TCML}}(\mathbf{q}, t = 0) = 0.0377 \chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(\mathbf{q}, t = 0)$$

$$\chi_{\text{nuc},c^1\text{TCML}}(\mathbf{q}, t = 0) = 0.8817 \chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(\mathbf{q}, t = 0)$$

$$\chi_{\text{nuc},^1\sigma\pi^*}(\mathbf{q}, t = 0) = 0.4704 \chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(\mathbf{q}, t = 0)$$

Le paquet d'ondes est propagé par la méthode de Chebychev avec les paramètres suivants :

$t_{\text{ini}}$	$t_{\text{fin}}$	$\Delta t$
0 fs	1000 fs	10 fs

Les termes de couplage potentiel entre état de même multiplicité de spin sont obtenus par le processus de diabatisation décrit dans la section précédente. Les termes de couplage spin-orbite

sont choisis constants de la même façon que lors de la simulation dynamique à une dimension (leurs valeurs avaient alors été données dans le tableau 3).

Aucune fonction gobbler ne peut être utilisée pour simuler le spectre car à nouveau, une telle fonction brise les caractéristiques physiques du paquet d'ondes nucléaires sur une certaine partie de la grille et fausse le calcul de la fonction d'autocorrélation.

Ainsi, les grilles suivantes ont été utilisées :

	Nombre de points	$q_0$	$q_{fin}$	$\Delta q$
Re-H	128	1.5 Å	5.4 Å	0.03 Å
Re-CO	128	1.7 Å	5.5 Å	0.03 Å

Tableau 7 : paramètres de la dynamique pour la simulation avec les états singulets uniquement

	Nombre de points	$q_0$	$q_{fin}$	$\Delta q$
Re-H	64	1.4 Å	7.8 Å	0.1 Å
Re-CO	512	1.7 Å	7.7 Å	0.01 Å

Tableau 8 : paramètres de la dynamique pour la simulation avec tous les états excités

Cette deuxième grille peut paraître moins précise que la première mais la simulation dynamique repose sur des calculs qui se font à la fois dans l'espace des distances et dans l'espace des impulsions, la grille doit être adaptée aux deux.

Afin de simuler l'effet des autres modes de vibration, la fonction d'autocorrélation est multipliée par une fonction de type  $\exp(-\Gamma t)$  avec  $\Gamma=0.13$  (ainsi, les bandes sont élargies, ce qui rend très grossièrement compte des autres modes de vibration).

Les deux simulations donnent le même spectre (figure 17).

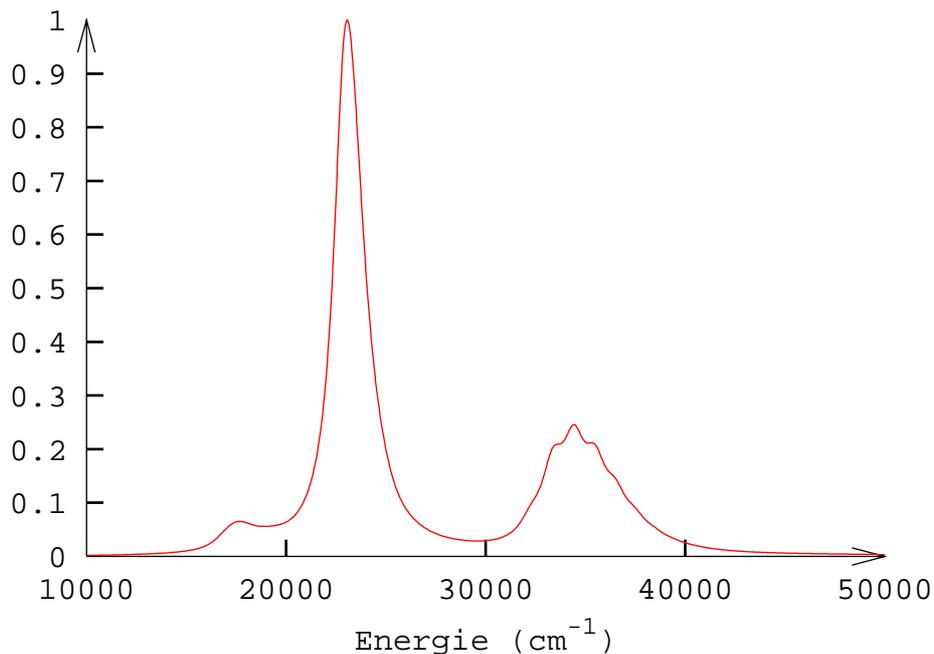


Figure 17 : spectre d'absorption simulé de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

La bande intense centrée vers 22 500 cm<sup>-1</sup> (444 nm) correspond à la transition de l'état fondamental vers l'état  $^1\text{TCML}$ .

La seconde bande centrée vers 34 000 cm<sup>-1</sup> (294 nm) correspond à une transition dans l'ultra-violet vers l'état  $^1\sigma\pi^*$ .

Ces résultats rejoignent les observations expérimentales<sup>30</sup> (figure 18) qui décèlent une bande intense dans le visible à 460 nm et une bande dans l'ultra-violet vers 290 nm.

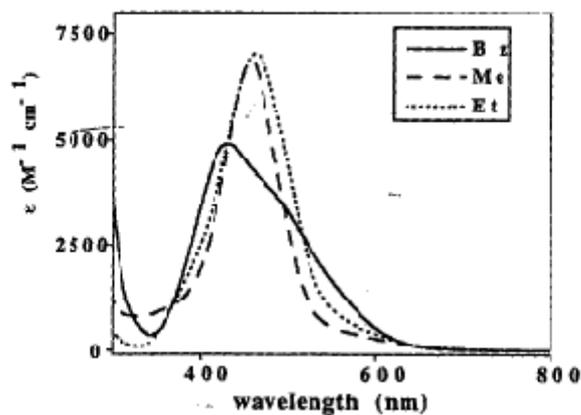


figure 18

### 3. Propagation

Pour terminer l'étude théorique du complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), la probabilité de dissociation de la liaison Re-H est obtenue par le calcul du flux du paquet d'ondes traversant un plan défini par une distance Re-H constante<sup>31</sup>.

L'étude à une dimension a permis de restreindre le problème : seuls les états  $c^1\text{TCML}$  et  $^3\sigma\pi^*$  sont envisagés dans cette étude. Le couplage spin-orbite entre ces états est pris constant égal à  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Le paquet d'ondes est propagé par la méthode Chebychev ( $t_{\text{ini}}=0\text{fs}$ ,  $t_{\text{fin}}=3000\text{fs}$  et  $\Delta t=10\text{ fs}$ ). Afin d'éviter toute réflexion artificielle, une fonction gobble a été utilisée à partir de la distance Re-H =  $12.3\text{ bohr} = 6.5\text{ \AA}$ .

L'évolution du paquet d'ondes en fonction du temps est donnée dans la Figure 19.

La majeure partie du paquet d'ondes demeure dans la région de Franck-Condon de l'état singulet. Cependant que dès que le paquet d'ondes atteint l'état triplet, il évolue vers les grandes distances Re-H, donc il a assez d'énergie pour conduire à une dissociation de la liaison Re-H.

Afin de rendre compte de cette dissociation, le flux du paquet d'ondes à travers le plan Re-H =  $8\text{ bohr} = 4.2\text{ \AA}$  a été calculé pour chacun des deux états. Ainsi, la contribution de chaque état à la probabilité de dissociation s'en déduit. Dans le cas présent, les calculs confirment le fait que le paquet d'ondes reste dans la région de Franck-Condon de l'état singulet : l'état  $c^1\text{TCML}$  ne participe pas à la probabilité de dissociation.

Quant à l'état triplet, bien que menant à un processus de dissociation efficace, il conduit à une probabilité de dissociation de 1,6 % au bout de 3000 fs (Figure 20).

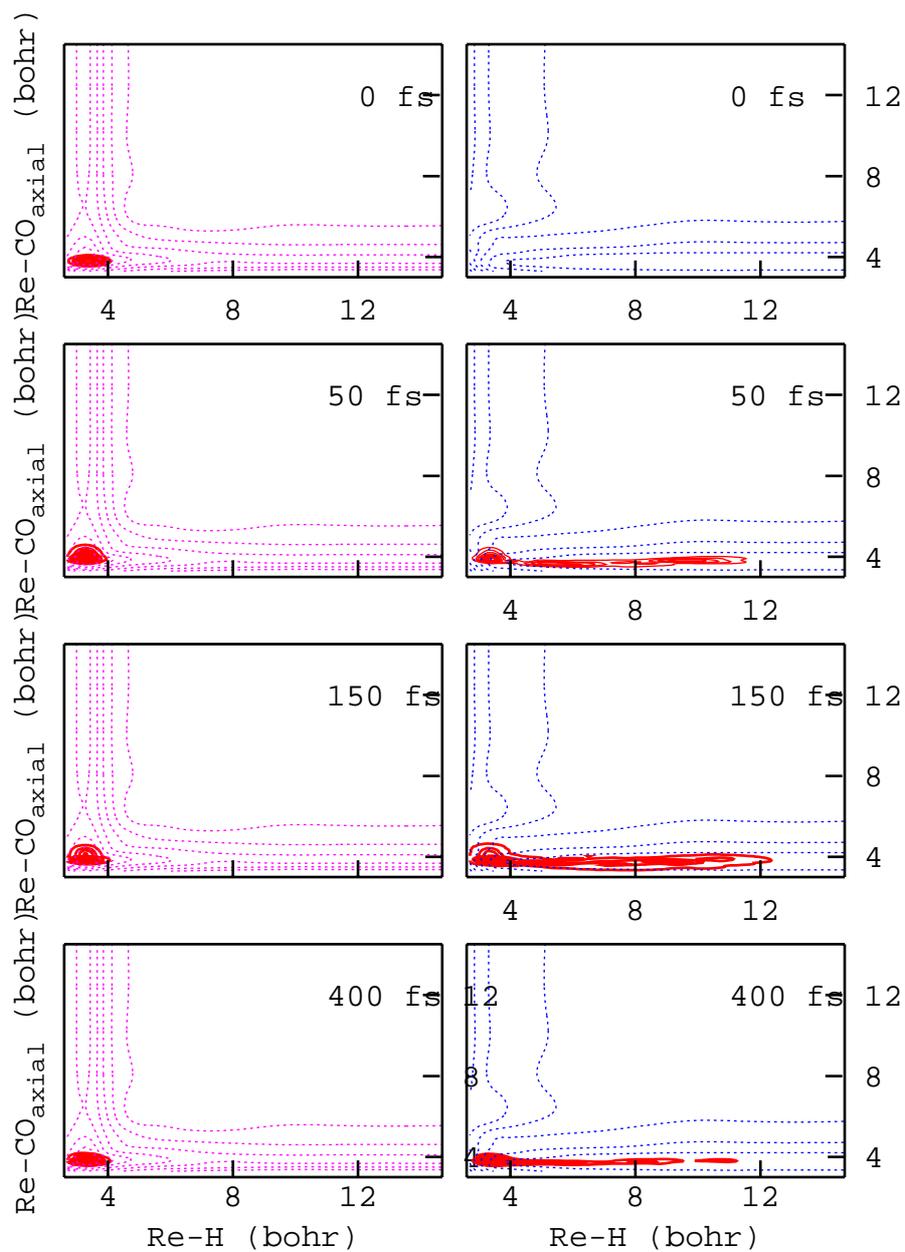


Figure 19: propagation du paquet d'ondes nucléaires sur le potentiel associé à l'état  $^1(d_{xx} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  (à gauche) et sur le potentiel associé à l'état  $^3\sigma\pi^*$ , dissociatif selon Re-H (à droite).

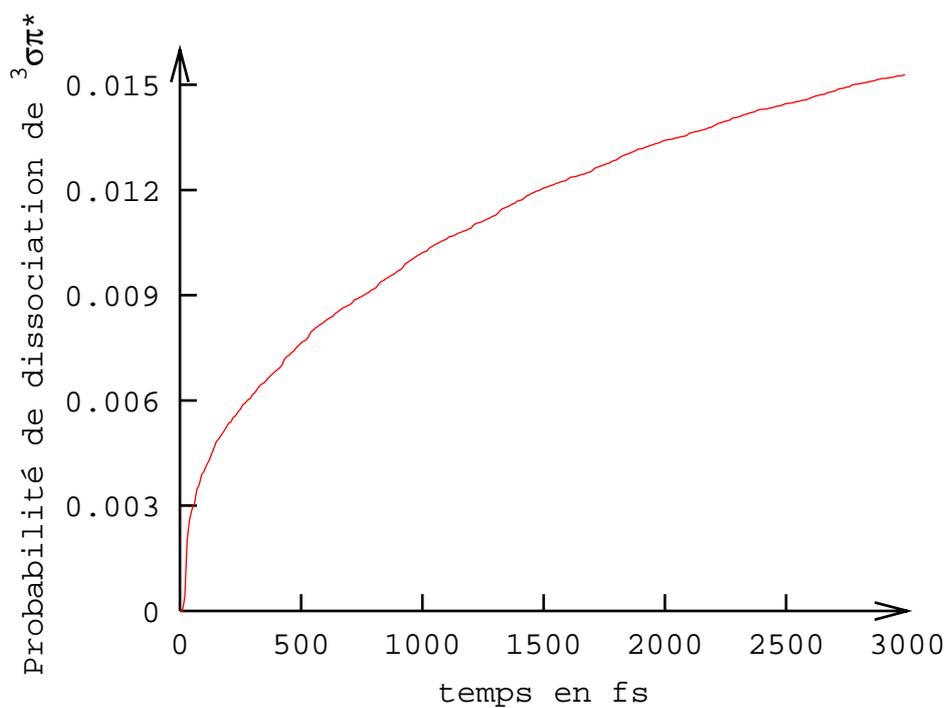


Figure 20 : probabilité de dissociation de la liaison Re-H

Ce résultat rejoint les observations expérimentales selon lesquelles la dissociation de la liaison Re-Me du complexe  $\text{Re}(\text{Me})(\text{CO})_3(\text{iPr-DAB})$  est de rendement quantique faible (de 0.01 à 0.12).

## V. Conclusion et perspective

La première simulation à deux dimensions de croisement intersystème a été effectuée avec le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) et a permis de montrer que seule la liaison Re-H pouvait être rompue via l'état triplet  $^3\sigma\pi^*$ , état dissociatif. Le mécanisme proposé est le suivant : excitation dans le visible vers l'état  $c^1TCML$ , passage intersystème efficace vers l'état  $^3\sigma\pi^*$  puis dissociation.

Cependant, les résultats demeurent décevants avec une probabilité de dissociation pour Re-H de seulement 0.15 % après 3000fs.

Pour le complexe du rhénium, le départ du ligand carbonyle n'est pas possible puisque tous les potentiels sont liants selon la coordonnée de réaction distance rhénium-carbonyle axial.

Par contre, avec le manganèse, le départ du ligand carbonyle est très efficace et s'effectue à partir de l'état singulet  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  directement peuplé après irradiation, les états triplets n'intervenant pas dans le mécanisme. La simulation dynamique à deux dimensions donne une probabilité de dissociation de 99% en 400 fs et permet de rendre compte de la différence de comportement entre les complexes HMn(CO)<sub>3</sub>(HDAB) et HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) : pour le premier, le départ du ligand carbonyle s'effectue de façon efficace directement à partir de l'état singulet qui absorbe. Pour le complexe du rhénium, la rupture de la liaison Re-H s'effectue dans l'échelle de la picoseconde et nécessite le passage intersystème vers l'état triplet dissociant  $^3\sigma\pi^*$ .

Pour l'étude sur le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), certaines améliorations pourraient être apportées :

- Un calcul des termes de couplages spin-orbite le long des coordonnées de réaction pourrait conduire à une description plus précise des passages inter-système.
- La prise en compte de l'effet de la température peut aussi se simuler en partant du paquet d'ondes nucléaires correspondant non pas à l'état vibrationnel  $v=0$  mais à un état vibrationnel excité ( $v=1, 2\dots$ ) et ce afin de mieux rendre compte des expériences réalisées à 293K et de la dépendance du rendement quantique avec T.
- Les courbes d'énergie potentielle pourraient être calculées au niveau MSCASPT2 afin de mieux rendre compte des interactions entre les différents états (en particulier, celle entre l'état fondamental et l'état  $c^1TCML$ ).

- Le nombre de degré de liberté peut être augmenté mais les complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) ont une structure relativement rigide et il semble que les modes de vibration autres que les élongations Re-H et Re-CO<sub>axial</sub> soient spectateurs dans le domaine de temps de la picoseconde.
- La prise en compte des effets de solvant doit être envisagée. Des essais avec la méthode du continuum ont échoué suite à un problème de convergence de la taille de la cavité sur l'état b<sup>1</sup>TCML. Une méthode discrète en ne prenant en compte que les molécules de solvant de la première sphère de coordination peut être envisagée. Là, une coordonnée de solvatation devra être invoquée.

Il serait également intéressant de poursuivre cette étude avec celle du complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(dmb), pour lequel il faudra prendre également en compte la possibilité d'émission à partir d'un état TCML.

**ANNEXE 1**

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. selon la direction Re-H (en Å) pour les états singulets de symétrie a<sup>1</sup>.

Re-H	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
<b>Racine 4</b>	.431303	.454768	.475772	.480884	.484054	.487020	.477077	.458116	.442451	.428149
<b>Racine 3</b>	.509016	.522835	.527235	.523782	.518333	.504219	.490861	.483320	.470343	.468533
<b>Racine 2</b>	.540463	.552258	.551277	.547223	.541561	.526835	.502080	.488773	.478318	.472832
<b>Racine 1</b>	.605674	.620419	.628930	.625146	.618996	.604694	.582743	.554082	.538869	.532532

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. selon la direction Re-H (en Å) pour les états triplets de symétrie a<sup>1</sup>.

Re-H	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
<b>Racine 3</b>	.444045	.468534	.492597	.495461	.503349	.509762	.501998	.483898	.472931	.472129
<b>Racine 2</b>	.540930	.551961	.550679	.547216	.541815	.527798	.505900	.483910	.475380	.474992
<b>Racine 1</b>	.551824	.563716	.565522	.562015	.555760	.542539	.533368	.531624	.533657	.534795

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. selon la direction Re-CO pour les états singulets de symétrie a<sup>1</sup>.

Re-CO	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2	2.4	2.7	2.9	4.0	50
<b>Racine 4</b>	.430498	.473525	.475772	.472643	.466957	.452886	.435674	-	-	.422843
<b>Racine 3</b>	.459327	.517917	.527235	.529260	.527189	.516526	.502657	.496888	.492165	.494164
<b>Racine 2</b>	.489897	.542921	.551277	.554470	.553862	.547415	.538865	.535340	.531704	.529530
<b>Racine 1</b>	.573571	.623598	.628930	.627317	.622389	.609441	.593544	.586546	.576119	.572182

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. selon la direction Re-CO pour les états triplets de symétrie a<sup>1</sup>.

Re-CO	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2	2.4	2.7	2.9	4.0	50
<b>Racine 3</b>	.450942	.491871	.492597	.488328	.481146	.465789	.448757	-	-	.422928
<b>Racine 2</b>	.486647	.541576	.550679	.552451	.554396	.547839	.537990	.534315	.531880	.527361
<b>Racine 1</b>	.491018	.553985	.565522	.569348	.570871	.567358	.559889	.557057	.553958	.549211

ANNEXE 2

Energies CASSCF/MRCI (relatives à -174.) pour l'état fondamental.

ReH ReCO	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.537112	.558837	.573571	.573840	.568864			.511409		.502038
1.9	.599185	.615147	.623598	.620843	.615822					
2.0	.605674	.620419	.628930	.625146	.618996	.604694	.582743	.554082	.538869	.532532
2.1		.621189	.627317	.622536						
2.2	.601173	.618626	.622389	.617250	.605589					.517317
2.4			.609441					.524032		
2.7	.586619		.593544							.476433
2.9			.586546				.523163	.489802		
4.0	.571995		.576119							.463053
50	.570382		.572182		.555619		.509667	.484641		.459401

Energies CASSCF/MRCI (relatives à -174.) pour la racine 2 de symétrie a' singulet.

ReH ReCO	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.454238	.473371	.489897		.486223			.445346		.423556
1.9	.522983		.542921							
2.0	.540463	.552258	.551277	.547223	.541561	.526835	.502080	.488773	.478318	.472832
2.1			.554470							
2.2	.546349		.553862		.533406					.472503
2.4			.547415					.462724		
2.7	.538147		.538865							.448721
2.9			.535340					.442354		
4.0	.533269		.531704							
50	.532165		.529530		.507151			.433233		.433682

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. pour la racine 3 de symétrie a' singulet.

ReH ReCO	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.421529		.459327		.448643			.437426		.417973
1.9	.491694		.517917		.503365					
2.0	.509016	.522835	.527235	.523782	.518333	.504219	.490861	.483320	.470343	.468533
2.1			.529260							
2.2	.511017		.527189		.504935					.463248
2.4			.516526					.463166		
2.7	.495203		.502657							.442803
2.9			.496888					.444669		
4.0	.486294		.492165							.431182
50	.486953		.494164		.469781			.436572		.430317

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. pour la racine 4 de symétrie a' singulet.

ReH ReCO	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7		.409657	.430498		.448643			.404063		.380089
1.9		.450069	.473525		.476843					
2.0	.431303	.454768	.475772	.480884	.484054	.487020	.477077	.458116	.442451	.428149
2.1		.445224	.472643							
2.2		.441494	.466958		.465843					
2.4		.435226	.452886							
2.7			.435674							
2.9			-		.455933 ?					
4.0			-							.421234
50		.409439	.422843					.423497		.423172

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. pour la racine 1 triplet.

ReH	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.457111		.491018		.493121			.497100		.501787
1.9			.553985							
2.0	.551824	.563716	.565522	.562015	.555760	.542539	.533368	.531624	533657	.534795
2.1			.569348							
2.2	.560036		.570871		.554214					.518561
2.4			.567358					.492260		
2.7	.555160		.559889		.532718					.480883
2.9			.557057					.460699		
4.0	.549373		.553958		.524811					.465683
50	.548002		.549211		.521454			.459847		.459298

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. pour la racine 2 triplet.

ReH	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.461243		.486647		.483347			.439985		.426888
1.9			.541576							
2.0	.540930	.551961	.550679	.547216	.541815	.527798	.505900	.483910	.475380	.474992
2.1			.552451							
2.2	.547266		.554396		.535562					.469855
2.4			.547839					.471074		
2.7	.535256		.537990		.511448			.461423		.450783
2.9			.534315							
4.0	.529539		.531880		.505251					.436527
50	.529306		.527361		.505520			.440521		.434394

Energies CASSCF/MRCI relatives à -174. pour la racine 3 triplet.

ReH	1.5	1.6	1.799	1.9	2.0	2.2	2.5	2.9	3.5	50
1.7	.397479		.450942		.455780			.423821		.417942
1.9			.491871							
2.0	.444045	.468534	.492597	.495461	.503349	.509762	.501998	.483898	.472931	.472129
2.1			.488328							
2.2	.434025		.481146		.490098					.464439
2.4			.465789					.458966		
2.7		.429179	.448757		.450624					.442167
2.9			-					.442609		
4.0			-		.429106					.434299
50			.422928					.433255		

**ANNEXE 3**

Les paramètres utilisés pour calculer la fonction lorentzienne utilisé pour évaluer le couplage cinétique entre les racines 2 et 3 <sup>1</sup>A' sont données dans le tableau suivant (les chiffres sont exprimés en Å) :

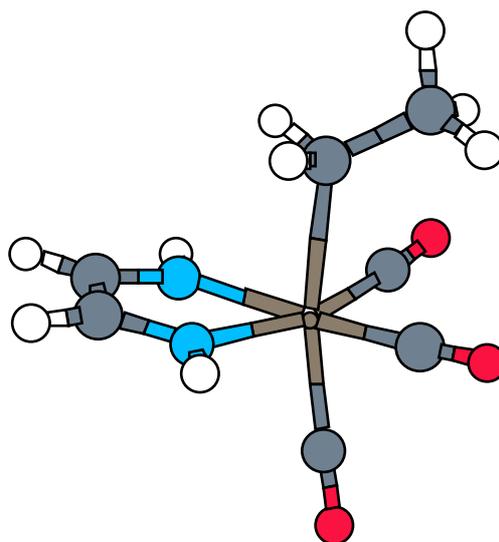
Re-CO	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2	2.4	2.7	2.9	4.0	50
$\Gamma_g$	0.26	0.53	0.90	0.53	0.53	0.79	0.26	0.26	0.26	0.26
$\Gamma_d$	1.00	0.95	0.90	0.90	0.90	0.53	0.53	0.69	0.79	0.79
$q_c$	3.0	2.6	2.6	2.8	2.8	2.9	2.9	2.8	2.9	3.0

La diabatisation des trois états triplets se fait en deux étapes dont les paramètres des fonctions lorentziennes sont donnés en Å dans le tableau ci-dessous :

Re-CO	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2	2.4	2.7	2.9	4.0	50
$\Gamma_g$	0.50	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.20	0.002	0.005	0.005
	<i>0.30</i>	<i>0.25</i>	<i>0.21</i>	<i>0.45</i>	<i>0.25</i>	<i>0.20</i>	<i>0.65</i>	<i>0.05</i>	<i>0.07</i>	<i>0.30</i>
$\Gamma_d$	0.50	0.40	0.05	0.50	0.50	1.40	1.80	0.66	0.66	0.60
	<i>1.20</i>	<i>0.50</i>	<i>0.53</i>	<i>1.10</i>	<i>1.10</i>	<i>1.30</i>	<i>1.55</i>	<i>1.50</i>	<i>1.30</i>	<i>1.50</i>
$q_c$	2.9	2.9	2.9	3.2	3.2	2.7	2.6	2.6	2.7	3.0
	<i>2.0</i>	<i>2.0</i>	<i>2.3</i>	<i>2.4</i>	<i>2.3</i>	<i>2.3</i>	<i>2.3</i>	<i>2.3</i>	<i>2.3</i>	<i>2.4</i>

## PARTIE 2

### Etude de EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)



Après irradiation dans le visible de  $\text{MeRe}(\text{CO})_3(\text{iPrDAB})$  et de  $\text{EtRe}(\text{CO})_3(\text{iPrDAB})$ , seule la rupture homolytique de la liaison Re-alkyl est observée avec néanmoins un rendement quantique nettement supérieur dans le cas du complexe avec le ligand éthyle.

Il semble que le comportement du complexe  $\text{MeRe}(\text{CO})_3(\text{iPrDAB})$  soit très proche du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$ , modèle étudié dans la partie précédente et caractérisé par des potentiels liants selon la coordonnée de réaction distance  $\text{Re}-\text{CO}_{\text{axial}}$ .

Pour des longueurs d'onde d'irradiation variant de 450 nm ( $22\,000\text{ cm}^{-1}$ ) à 520 nm ( $19\,000\text{ cm}^{-1}$ ), pour  $\text{Re}(\text{Et})(\text{CO})_3(\text{iPr-DAB})$ , le rendement quantique de l'homolyse de la liaison Re-Et est toujours d'environ 1,00. La valeur est conservée que le solvant utilisé soit du THF ou du toluène. Afin de comprendre cette différence de réactivité, une étude théorique a été envisagée pour le complexe  $\text{EtRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$ . La validité des calculs doit être confirmée par les résultats expérimentaux disponibles, à savoir ici, la géométrie rayons X de  $\text{Re}(\text{Me})(\text{CO})_3(\text{iPr-DAB})$ <sup>18</sup> (il n'y

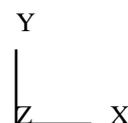
a pas de structure cristallographique avec à la fois le ligand éthyle et un ligand de type R'-DAB), le spectre d'absorption classique de  $\text{Re}(\text{R})(\text{CO})_3(\text{iPr-DAB})^{10}$  avec  $\text{R}=\text{Et}, \text{Me}$ , l'énergie de dissociation de  $\text{Me-Re}(\text{CO})_5^{27}$  estimée expérimentalement à  $18\,200\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, la stratégie adoptée devra fournir une description correcte à la fois de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental, du spectre d'absorption classique (pour cela, une analyse détaillée de la région de Franck-Condon devra être effectuée) et de l'énergie de dissociation dont l'ordre de grandeur est de  $18\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Ensuite, les courbes adiabatiques et diabatiques d'énergie potentielle ont été calculées selon la distance Re-Et (seule cette distance est étirée, le reste de la molécule est maintenu figé).

Puis la dynamique à une dimension a été simulée pour les deux complexes  $\text{HRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$  et  $\text{EtRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$ .

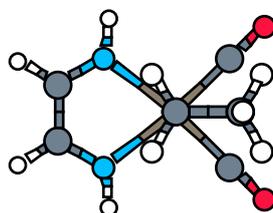
Active



## I. Nouvelle stratégie

### 1. Recherche d'une géométrie

➤ La stratégie du départ était de prendre une géométrie idéalisée selon la même démarche que pour l'étude de  $\text{HRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$  : la géométrie du fragment  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$  découle des résultats expérimentaux sur  $\text{MeRe}(\text{CO})_3(\text{iPr-DAB})$ , le fragment Et a été choisi comme pour l'étude du complexe  $\text{EtMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})^{17}$ . La distance Re-Et de  $2.28\text{ \AA}$  est une distance caractéristique Re-Et. La géométrie adopte une symétrie  $C_s$  comme pour l'étude avec le ligand hydruro.



Le Tableau 9 ci-dessous donne les distances et les angles caractéristiques de cette géométrie.

Géométrie idéalisée	
Re-Et	2.28
Re-C <sub>ax</sub>	1.91
Re-C <sub>eq</sub>	1.91
Re-N	2.177
NReC <sub>eq</sub>	97.31
ReNC	113.1
EtReN	83.7
EtReC <sub>eq</sub>	83.7
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	96.3

Tableau 9 : angles (en degré) et distances pour la géométrie idéalisée de EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

Quelques calculs préliminaires ont été effectués sur cette géométrie.

Les atomes ont tout d'abord été décrits de la même façon que pour HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) :

Re : valence : (8s7p6d)→[6s5p3d], cœur : pseudo-potentiels DOLG(résumé par la suite : description 1)

C,N : valence : (4s4p) →[2s2p], cœur : pseudo-potentiels DOLG(description 1)

O : valence : (4s5p) →[2s3p], cœur : pseudo-potentiels DOLG (description 1)

H : (4s)→[2s] (description 1) .

La fonction d'onde CASSCF est moyennée sur 5 racines et l'espace actif comporte 8 électrons répartis dans 10 orbitales actives :  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $\sigma_{\text{Re-Et}}$ ,  $\pi^*_{\text{DAB}}$ ,  $\pi^*_{\text{CO}}$ ,  $\sigma^*_{\text{Re-Et}}$  et 3 orbitales d de corrélation. La courbe d'énergie potentielle associée à l'état fondamental admet alors un minimum pour une distance Re-Et supérieure à la distance donnée par la géométrie d'équilibre (2.5 Å au lieu de 2.28 Å).

La liaison Re-Et semble être mal décrite.

Cet écart peut être dû au fait que les électrons de cœur sont traités avec des pseudo-potentiels pour les atomes de carbone, azote, oxygène. C'est pourquoi des essais de calculs avec des bases différentes où les électrons de cœur ne sont pas décrits par des pseudo-potentiels ont été effectués. De plus, avec les complexes du manganèse, des fonctions de polarisation s'étant montrées sans influence, les bases choisies n'en comportent donc pas.

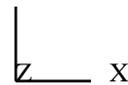
Ainsi tous les atomes de carbone, azote et oxygène ont été décrits par une base (10s6p) →[4s2p].

Le rhénium et les atomes d'hydrogène sont décrits comme précédemment.

Les calculs CASSCF effectués avec le même espace actif que précédemment ont reproduit la surestimation de la distance Re-Et d'équilibre.

La géométrie idéalisée ne semblerait donc pas adéquate pour ce complexe.

➤ Une optimisation de géométrie au niveau DFT(B3LYP) avec la description 1 en symétrie C<sub>s</sub> donne la géométrie décrite dans le tableau 2 (les distances sont données en Å et les angles en °). Le Tableau 10 rappelle également la géométrie expérimentale de MeRe(CO)<sub>3</sub>(iPrDAB).



	Géométrie optimisée en DFT	Géométrie expérimentale
Re-Et	2.3383	-
Re-C <sub>ax</sub>	1.9735	2.130
Re-C <sub>eq</sub>	1.9576	1.910
Re-N	2.1001	2.177
NReC <sub>eq</sub>	100.65	98.1
ReNC	119.03	113.1
EtReN	88.34	92.3 (90.5)
EtReC <sub>eq</sub>	82.93	91.1 (86.3)
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	89.60	86.9 (87.4)

Tableau 10 : géométries optimisée et expérimentale du complexe Et(Re)(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

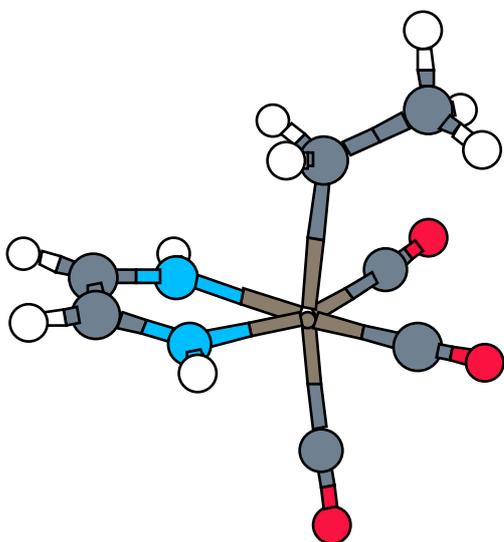


Figure 22 : Géométrie optimisée au niveau de calcul DFT(B3LYP)

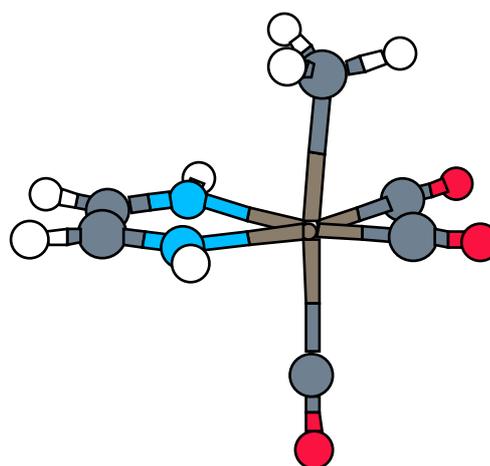
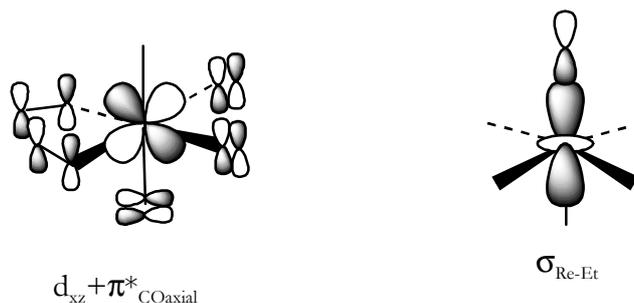


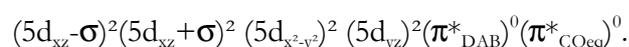
Figure 21 : Géométrie expérimentale

Par rapport à la géométrie expérimentale, le ligand éthyle et le ligand carbonyle axial sont un peu plus inclinés par rapport au plan défini par le rhénium et les carbonyles équatoriaux. La qualité de la description de la liaison Re-Et semble dépendre de la qualité de la description de la liaison Re-CO<sub>axial</sub> (l'effet trans de la liaison Re-Et sur la liaison Re-CO<sub>axial</sub> doit être correctement décrit au niveau de calcul choisi). Dans le cas du complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), un mélange orbitalaire entre les orbitales d<sub>z<sup>2</sup></sub> (mélangée avec les orbitales π\*<sub>CO</sub>) et σ<sub>Re-Et</sub> va permettre une description équilibrée des deux liaisons Re-CO<sub>axial</sub> et Re-Et.



De plus, la différence des longueurs des deux liaisons Re-CO<sub>axial</sub> et Re-CO<sub>eq</sub> vaut 0.016 Å dans la géométrie optimisée et 0.22 Å dans la géométrie expérimentale. La longueur Re-CO<sub>axial</sub> semble être sous-estimée au niveau de calcul DFT(B3LYP) qui semble exagérer la rétrodonation dπ-pπ qui a lieu entre l'orbitale d<sub>z<sup>2</sup></sub> du métal et l'orbitale π\*<sub>CO</sub> du ligand carbonyle axial. Ce défaut ne semble affecter principalement que les liaisons Re-CO<sub>eq</sub>, la longueur de la liaison Re-Et de 2.3383 Å paraissant correcte par rapport aux résultats expérimentaux sur des complexes similaires. Ainsi, même si la distance Re-CO<sub>axial</sub> semble trop faible, cette géométrie optimisée semble être une géométrie de choix pour l'étude de la photoréactivité de EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), étude qui portera principalement sur la dissociation de la liaison Re-Et.

Les calculs CASSCF 8e10a réalisés avec la description 1 ont montré que la distance d'équilibre Re-Et de la géométrie optimisée en DFT coïncidait avec le minimum de la courbe d'énergie potentielle associée à l'état fondamental. De plus, ces calculs ont montré que le mélange orbitalaire avait lieu entre les orbitales d<sub>z<sup>2</sup></sub> et σ<sub>Re-Et</sub>. Ainsi la configuration électronique associée à l'état fondamental de la géométrie d'équilibre est :



➤ Non seulement la distance d'équilibre rhénium-éthyle doit être correcte mais également la région de Franck-Condon.

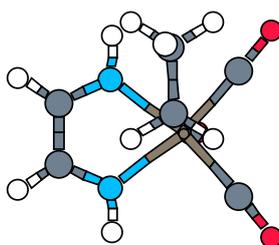
La région de Franck-Condon a été calculée pour différentes géométries afin de confirmer le choix de prendre la géométrie C<sub>s</sub> optimisée en DFT (GEOMETRIE 1) pour toute la suite de l'étude.

Trois géométries sont proposées :

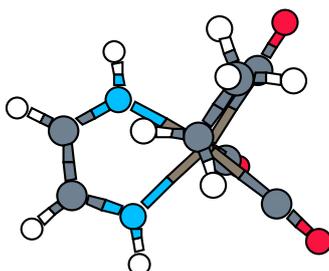


- La longueur Re-CO<sub>axial</sub> semblant trop courte dans la GEOMETRIE 1, une géométrie, appelée GEOMETRIE 2, a été réalisée en allongeant la distance Re-CO<sub>axial</sub> de 0.22 Å (1.9576 Å + 0.22 Å = 2.1776 Å).

- Active ▪ A partir de la géométrie optimisée, le ligand éthyle a été tourné de 90°degrés pour rendre compte des défauts éventuels de l'optimisation précédente au cours de laquelle l'orientation du ligand éthyle avait été imposée. (GEOMETRIE 3) :



- Une optimisation au niveau de calcul DFT(B3LYP) (description 1 sur les atomes) en symétrie C<sub>1</sub> a donné la GEOMETRIE 4 ci-dessous :



Le Tableau 11 ci-dessous regroupe les différentes distances (Å) et les différents angles (en degré) pour chacune de ces géométries :

	GEOMETRIE 1	GEOMETRIE 2	GEOMETRIE 3	GEOMETRIE 4
Re-Et	2.3383	2.3383	2.3383	2.3341
Re-C <sub>ax</sub>	1.9735	2.1776	1.9735	1.9742
Re-C <sub>eq</sub>	1.9576	1.9576	1.9576	1.9603
Re-N	2.1001	2.1001	2.1001	2.0968
NReC <sub>eq</sub>	100.65	100.65	94.3599	94.13 (95.40)
ReNC	119.03	119.03	119.03	118.95 (118.54)
EtReN	88.34	88.34	86.30 (72.68)	87.67 (84.11)
EtReC <sub>eq</sub>	82.93	82.93	82.03 (98.76)	81.83 (87.7)
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	89.60	89.60	89.6	89.63 (88.97)

Tableau 11 : distances en Å et angles en degré décrivant les différentes géométries étudiées

Les géométries optimisées en DFT que ce soit aussi bien en symétrie C<sub>s</sub> qu'en symétrie C<sub>1</sub> sous-estiment la longueur de la liaison Re-CO<sub>axia</sub> par exagération de la rétrodonation dπ-pπ.

Pour le calcul de la région de Franck-Condon, la description 1 est utilisée pour tous les atomes. Un calcul CASSCF 8e10a ( moyenné sur 5 racines pour les géométries 1 et 2 de symétrie C<sub>s</sub> et moyenné sur 8 racines pour les géométries 3 et 4 de symétrie C<sub>1</sub>) a permis d'avoir une fonction d'onde de référence pour un calcul corrélé de type MRCI.

Un calcul corrélé MSCASPT2 a aussi été effectué à partir des mêmes fonctions d'onde CASSCF sauf pour la géométrie 4 où le fonction d'onde a été moyennée sur 10 racines pour permettre une description cohérente de toutes les racines au niveau MSCASPT2 .

Un calcul RASSI permet de calculer les forces d'oscillateur dans chaque cas.

Les énergies absolues sont données dans l'annexe 1. Le Tableau 12 ci-dessous donne les énergies relatives en cm<sup>-1</sup> et les forces d'oscillateurs associées à chaque état :

CASSCF MRCI MSCASPT2	GEOMETRIE 1		GEOMETRIE 2		GEOMETRIE 3		GEOMETRIE 4	
<sup>1</sup> (σ→π <sub>DAB</sub> *)	26 182 25 520 <b>26 700</b>	<b>0,065</b>	25 714 - <b>26 697</b>	<b>0,090</b>	23 088 23 300 <b>27 000</b>	<b>0,17</b>	25 903 26 700 <b>25 535</b>	<b>0,077</b>
<sup>1</sup> (d <sub>xz</sub> →π <sub>DAB</sub> *)	31 284 30 370 <b>24 422</b>	<b>0,46</b>	31 249 - <b>24 422</b>	<b>0,44</b>	32 191 30 100 <b>21 840</b>	<b>0,34</b>	31 747 29 400 <b>24 708</b>	<b>0,33</b>
<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> →π <sub>DAB</sub> *)	22 229 20 572 <b>20 500</b>	<b>1,5.10<sup>-4</sup></b>	20 257 - <b>20 456</b>	<b>7,2.10<sup>-3</sup></b>	21 182 20 142 <b>19 300</b>	<b>0,032</b>	22 587 22 360 <b>20 360</b>	<b>1,2.10<sup>-3</sup></b>
Etat fondamental	0 0 <b>0</b>		0 0 <b>0</b>		0 0 <b>0</b>		0 0 <b>0</b>	

Tableau 12 : régions de Franck-Condon calculées pour les 4 géométries étudiées : natures et énergies (en cm<sup>-1</sup>) des différents états singulets, forces d'oscillateur

Intéressons-nous tout d'abord aux énergies MSCASPT2.

La région de Franck-Condon est décrite de façon similaire pour les 4 géométries : les énergies des différents états sont semblables dans tous les cas. Quant aux forces d'oscillateurs, la géométrie 3 se distingue pour les deux états <sup>1</sup>(d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>→π<sub>DAB</sub>\*) et <sup>1</sup>(σ→π<sub>DAB</sub>\*).

Cependant, la force d'oscillateur la plus importante est calculée pour l'état <sup>1</sup>(d<sub>xz</sub>→π<sub>DAB</sub>\*), ce qui corrobore les faits expérimentaux : expérimentalement, une absorption intense entre 442 nm et 464 nm selon le solvant due à un état TCML est observée, ici, l'état <sup>1</sup>(d<sub>xz</sub>→π<sub>DAB</sub>\*) se situe entre 405 nm et 459 nm. La différence avec l'expérience s'explique en partie par le fait que les calculs sont réalisés en phase gaz.

Ces remarques conduisent à prendre, pour des raisons de commodité, la géométrie optimisée au niveau DFT en symétrie C<sub>s</sub> comme géométrie d'équilibre de départ.

Avant de chercher à faire une étude dynamique sur ce complexe comme elle l'a été faite sur HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), une réflexion sur le niveau de calcul choisi s'impose.

## 2. Recherche d'un niveau

Aux niveaux CASSCF et CASSCF/MRCI, l'ordre des états  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  et  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  est inversé par rapport au MSCASPT2. La situation pour laquelle l'état  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  se situe vers  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  n'est physiquement pas correcte, les études expérimentales prouvant sans aucun doute possible que cet état est beaucoup plus bas en énergie. Il a déjà été souligné que le seul niveau CASSCF est insuffisant pour traiter les états excités par manque de corrélation dynamique

Un traitement MRCI a permis une bonne description de la région de Franck-Condon pour le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB). Il peut paraître alors surprenant que ce niveau soit insuffisant pour EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB).

L'analyse des fonctions d'onde pour l'éthyle montre un mélange important entre l'état fondamental et l'état  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$ . Au niveau MRCI, ce mélange est sous-estimé. Par contre au niveau MSCASPT2, les racines sont impliquées simultanément dans le processus perturbatif. L'état  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  interagit de façon tellement importante avec le fondamental qu'il est beaucoup plus stabilisé que l'état  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  lors de la prise en compte de la corrélation dynamique au niveau MSCASPT2 et c'est pourquoi, on observe une inversion des énergies de ces deux états lorsque l'on passe d'un calcul MRCI à un calcul MSCASPT2.

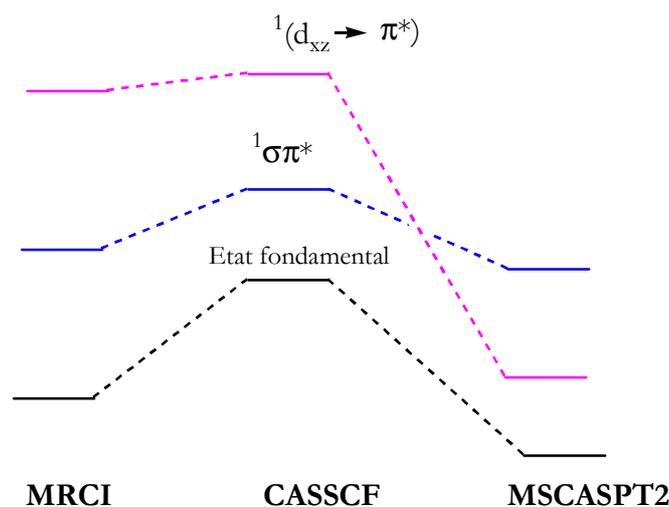


Figure 23 : inversion des énergies des états  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  et  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  lors du traitement MS-CASPT2

Ainsi, le niveau MRCI doit être abandonné pour l'étude dynamique de la photoréactivité. Les énergies MSCASPT2 sont par contre cohérentes avec l'expérience en ce qui concerne la région de Franck-Condon. Par la suite, les énergies sont calculées au niveau MSCASPT2.

### 3. *Un effet de bases*

Un dernier calcul a été effectué en prenant un cœur non gelé et des orbitales de polarisation (ANO-S<sup>32</sup>) pour décrire les atomes lourds des ligands (base (10s6p3d)→[7s6p3d] pour les atomes de carbone, azote et oxygène), l'atome de rhénium et les atomes d'hydrogène étant traités avec la description 1. Un calcul CASSCF moyenné sur 8 racines avec le même espace actif que précédemment (8e10a) sert de calcul de référence pour un calcul MSCASPT2 sur 8 racines. Les énergies absolues sont données dans l'annexe 1. Le Tableau 13 ci-dessous permet de comparer les énergies relatives entre la description sans orbitales de polarisation et celle avec.

CASSCF MSCASPT2	DESCRIPTION 1		DESCRIPTION 2	
$^1(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$	26 180 <b>26 700</b>	<b>0,065</b>	25 210 <b>26 330</b>	<b>0,0684</b>
$^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$	31 284 <b>24 422</b>	<b>0,46</b>	33 562 <b>23 460</b>	<b>0,51476</b>
$^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$	22 229 <b>20 500</b>	<b>1,5.10<sup>-4</sup></b>	24 002 <b>21 400</b>	<b>4,8.10<sup>-4</sup></b>
Etat fondamental	0 <b>0</b>		0 <b>0</b>	

Tableau 13 : effet de base sur la région de Franck-Condon du complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB). Energies en cm<sup>-1</sup>. Forces d'oscillateur

Les deux calculs sont qualitativement similaires : même défaut au niveau CASSCF, même ordre de grandeur des énergies et des forces d'oscillateur.

L'introduction des orbitales de polarisation affecte l'état  $^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  qui est déstabilisé de 910 cm<sup>-1</sup>, l'état  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  est stabilisé de 960 cm<sup>-1</sup>. L'état  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  est stabilisé de 370 cm<sup>-1</sup>. L'interaction entre l'état fondamental et les états  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  et  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  vient stabiliser ces derniers au niveau MSCASPT2 et ce, d'autant plus que le calcul rend compte de la corrélation dynamique, ce qui est particulièrement le cas avec l'utilisation d'orbitales de polarisation.

La région de Franck-Condon étant qualitativement la même dans les deux cas, cette dernière étape permet de valider la description 1 pour tous les atomes, ce traitement pouvant a priori paraître restrictif.

## II. Courbes d'énergie potentielle adiabatiques

Dans un premier temps, afin de comparer avec les résultats obtenus sur le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), les coordonnées de réaction envisagées sont la distance rhénium-éthyle et la distance rhénium-carbonyle axial.

### 1. Coordonnées de réaction : choix et justification

#### a) Distance rhénium-éthyle

Comme pour le ligand hydruro, la liaison rhénium-éthyle est étirée, le reste de la molécule demeurant figé, la symétrie C<sub>s</sub> est conservée.

Ce choix peut être justifié en montrant qu'apparemment, aucune vibration autre que l'élongation de la distance rhénium-éthyle n'est importante, tout du moins dans le domaine de temps des études réalisées.

Pour cela, le fragment Re(CO)<sub>3</sub>(HDAB) a été optimisé au niveau DFT(B3LYP) (les atomes étant traités par la description 1) en symétrie C<sub>s</sub>. Les principales distances en Å et les principaux angles (en degré) sont donnés dans le Tableau 14. L'écart relatif entre les deux fragments est également précisé.

	Fragment de départ	Fragment optimisé	Ecart relatif
Re-CO <sub>axial</sub>	1.9735	1.8951	4.1
Re-CO <sub>eq</sub>	1.9576	1.9497	0.4
Re-N	2.1001	2.1273	1.3
NReN	73.3	73.95	0.9
C <sub>eq</sub> ReC <sub>eq</sub>	96.5	93.1	3.7
NReC <sub>ax</sub>	100.65	105.0	4.3
C <sub>ax</sub> ReC <sub>eq</sub>	89.6	90.2	0.7

Tableau 14 : distances en et angles en degré des fragments Re(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

La différence d'énergie DFT B3LYP est de 3,8 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Les écarts relatifs les plus importants sont de l'ordre de 4%, ce qui est faible. La longueur de liaison Re-CO<sub>axial</sub> est raccourcie : en absence de ligand éthyle, la rétrodonation du métal vers le ligand carbonyle axial est renforcée. De plus, l'optimisation correspond à une situation pour

laquelle on laisse le temps à la molécule de se relaxer. Or par la suite, seul les phénomènes ayant lieu en une picoseconde seront à prendre en compte. Les éventuelles relaxations géométriques de la molécule sont donc raisonnablement négligeables lorsque la liaison Re-Et est étirée.

Ce calcul permet de valider *a posteriori* le choix de la distance rhénium-hydrogène comme coordonnée de réaction et *a priori* celui de la distance rhénium-éthyle.

*b) Distance rhénium-carbonyle axial*

Des calculs MSCAPT2 8e10a moyennés sur 5 racines ont permis de faire la corrélation suivante entre la géométrie d'équilibre et la géométrie correspondant au départ du ligand carbonyle axial :

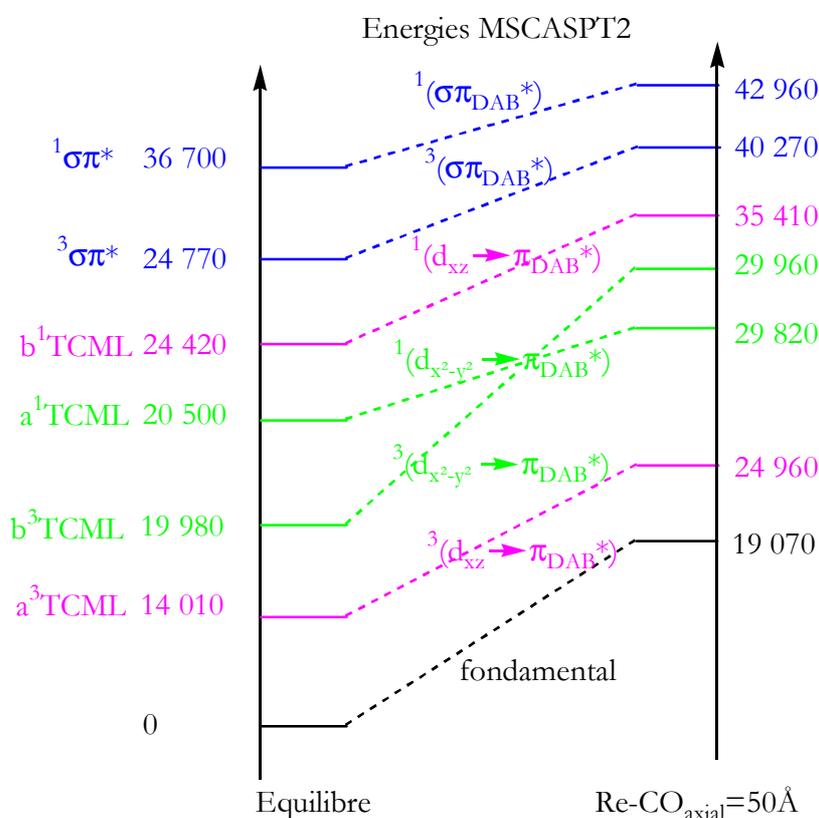


Figure 24 : diagramme de corrélation d'états entre la géométrie d'équilibre et la géométrie de dissociation de la liaison Re-CO<sub>ax</sub>

L'énergie de dissociation du ligand carbonyle axial est de 19 100 cm<sup>-1</sup> (54,7 kcal.mol<sup>-1</sup>), valeur relativement proche des données expérimentales sur les énergies de dissociation métal-carbonyle<sup>28</sup>.

Aucun croisement évité n'apparaît que ce soit pour les états singulets ou pour les états triplets. Les états  $1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  et  $3(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  sont quasiment dégénérés à l'équilibre comme à

dissociation. Comme pour l'hydrogène, toutes les courbes d'énergie potentielle vont être liantes et ne conduire à aucune dissociation.

Ainsi, par la suite, seule la dynamique à une dimension de la rupture homolytique de Re-Et a été effectuée.

## 2. Courbes d'énergie potentielle MSCASPT2

Le diagramme énergétique dans la région de Franck-Condon, calculée au niveau MSCASPT2 (CASSCF8e10a sur 5 racines), a l'allure suivante :

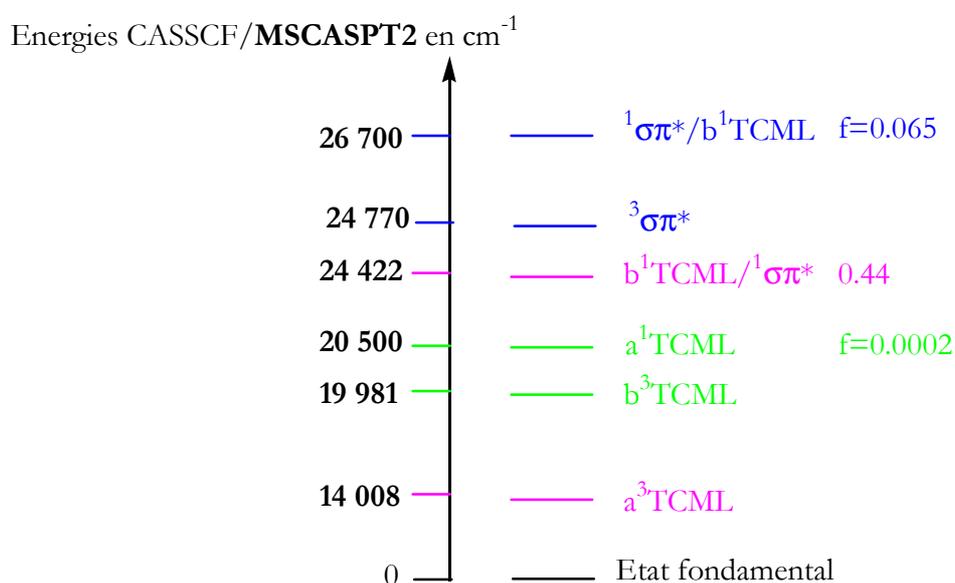


Figure 25 : région de Franck-Condon calculée au niveau MS-CASPT2 du complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB)

Les courbes d'énergie potentielle adiabatiques selon la distance Re-Et ont été calculées avec la stratégie suivante : un calcul CASSCF 8e10a moyenné sur 5 racines a permis le calcul d'une fonction d'onde de référence pour un calcul perturbatif de type MSCASPT2. Les atomes sont traités par la description 1. Les énergies absolues sont données en annexe 2. Les courbes d'énergie potentielle pour les états singulets sont liantes et aucune dissociation directe ultra-rapide à partir de ces états ne doit se produire (Figure 26). L'analyse des fonctions d'onde montre un croisement évité entre les deux premiers états excités. Les courbes d'énergie potentielle pour les états triplets sont représentées Figure 27.

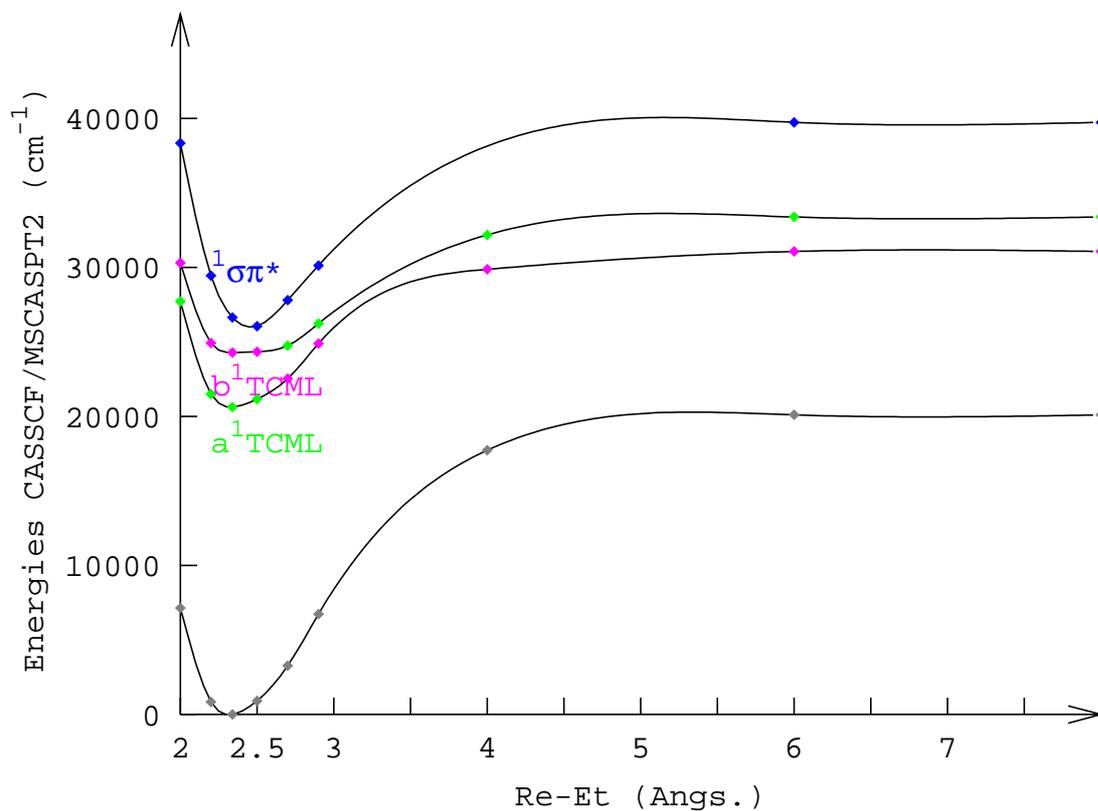


Figure 26 : Courbes d'énergie potentielle associées aux états singlets adiabatiques de symétrie  $a'$

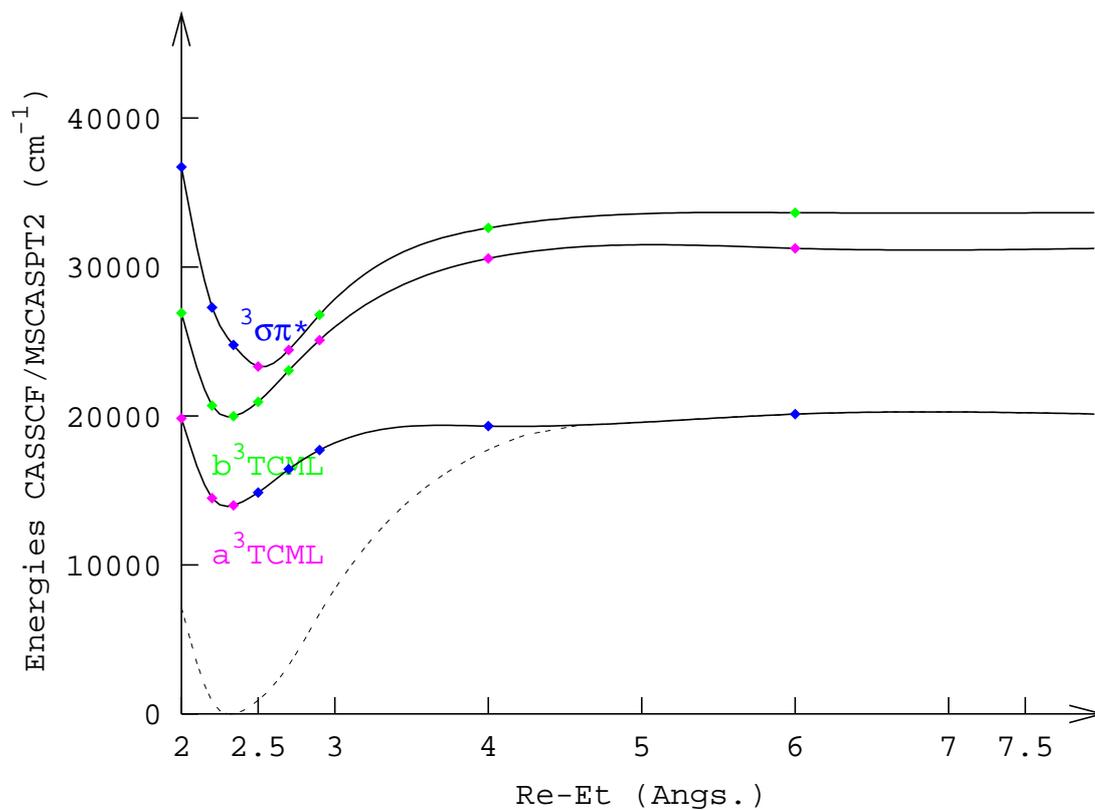


Figure 27 : courbes d'énergie potentielle associées aux états triplets adiabatiques de symétrie  $a'$

Comme pour l'hydrogène, deux croisements évités sont observés. L'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  a un caractère dissociant dû à un mélange entre l'orbitale  $\sigma^*$  haute en énergie et l'orbitale  $\pi_{\text{DAB}}^*$  (ce mélange se traduisant par une participation de l'état  $^3\sigma\sigma^*$  dissociant à l'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ ).

L'étude dynamique s'effectuant ici dans la représentation diabatique, l'étape suivante consiste à construire les courbes d'énergie potentielle diabatiques.

### III. Courbes d'énergie potentielle diabatiques selon Re-Et

Les états  $a^1\text{TCML}$  ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) et  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) présentent un croisement évité vers 2,8 Å. La fonction de Lorentz permettant le passage de la représentation adiabatique à la représentation diabatique possède les paramètres suivants :  $q_c=2,8$  Å,  $\Gamma_g=0,16$  Å et  $\Gamma_d=0,32$  Å et conduit aux courbes diabatiques et au couplage potentiel suivants :

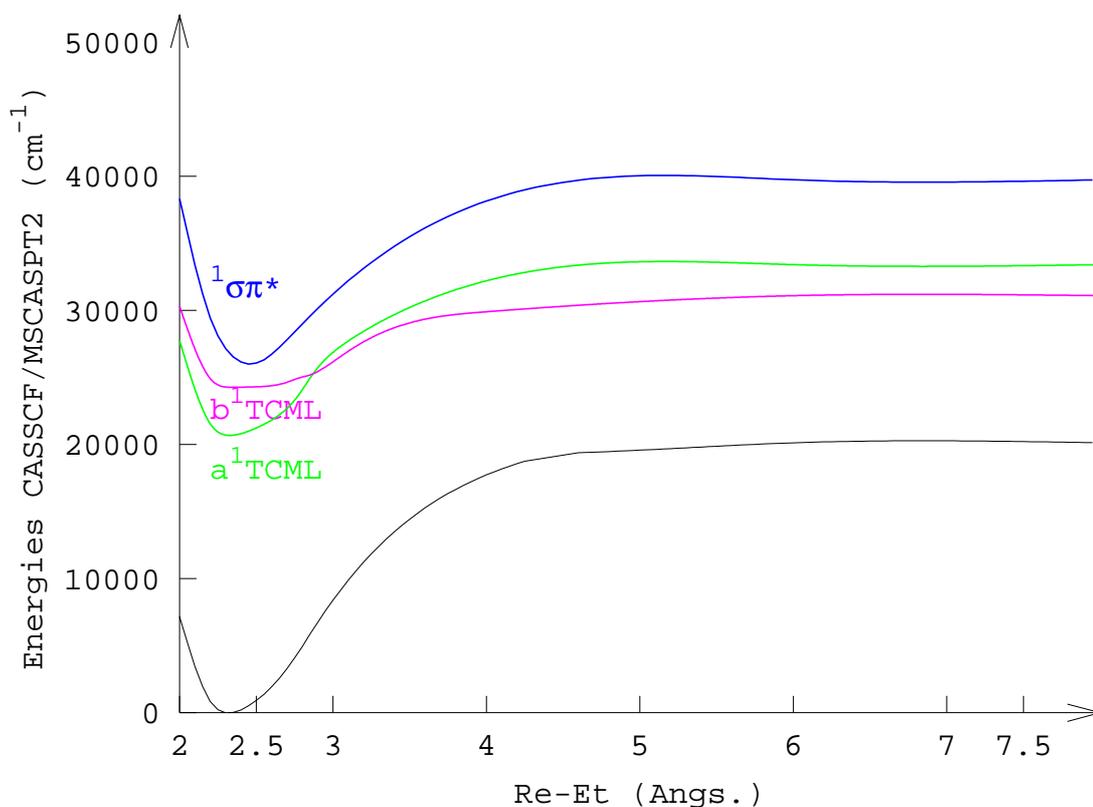


Figure 28 : courbes d'énergie potentielle associées aux états singulets diabatiques de symétrie  $a'$

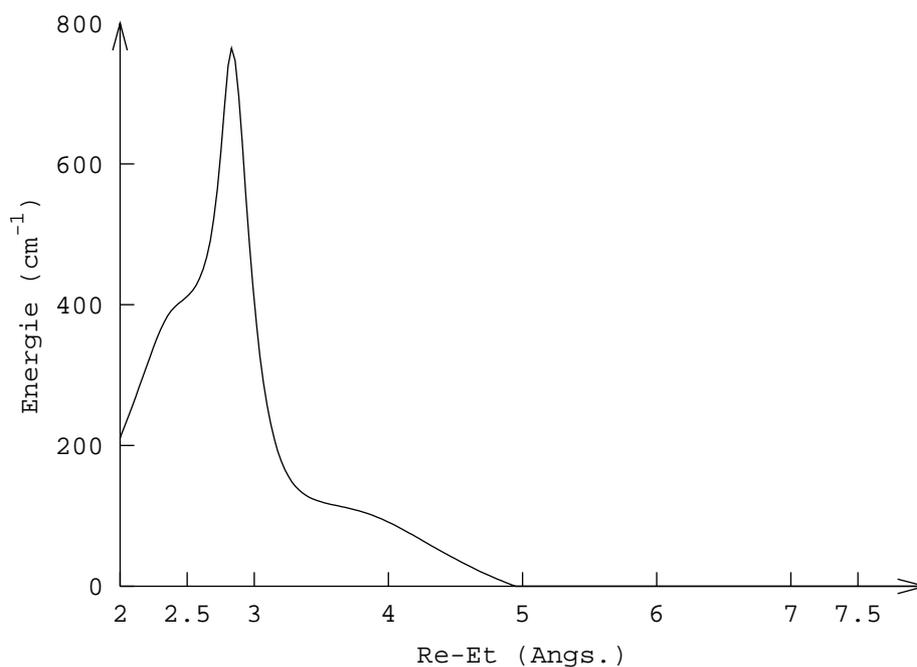


Figure 29 : couplage potentiel entre les états  $a^1TCML$  et  $b^1TCML$

Quant aux états triplets, l'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  subit un croisement évité avec l'état  $b^3TCML$  ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ). Les paramètres de la fonction de Lorentz pour la diabatisation de ces deux états sont :  $q_c=2,6 \text{ \AA}$ ,  $\Gamma_g=0,21 \text{ \AA}$  et  $\Gamma_d=0,26 \text{ \AA}$ .

L'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  subit également un croisement évité avec  $a^3TCML$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) ( $q_c=2,6 \text{ \AA}$ ,  $\Gamma_g=0,16 \text{ \AA}$  et  $\Gamma_d=0,74 \text{ \AA}$ ).

Les courbes d'énergie potentielle diabatiques et les couplages potentiels sont représentés ci-dessous.

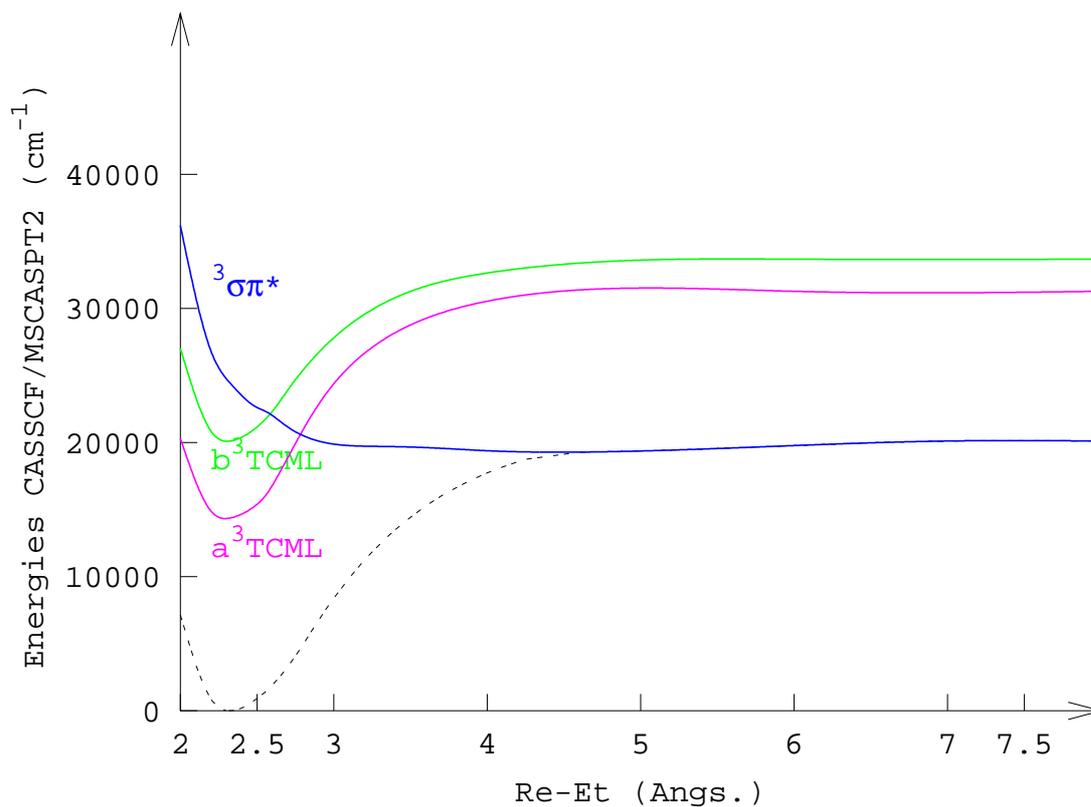


Figure 30 : courbes d'énergie potentielle associées aux états triplets diatomiques de symétrie  $a'$

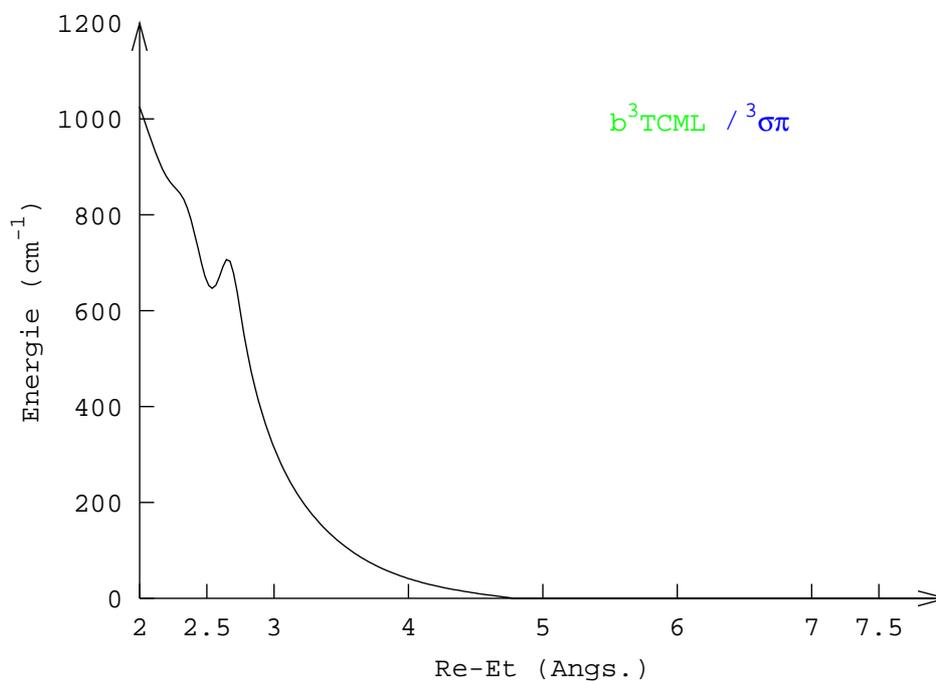


Figure 31 : couplage potentiel entre les états  $b^3\text{TCML}$  ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{D,AB}^*$ ) et  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{D,AB}^*)$

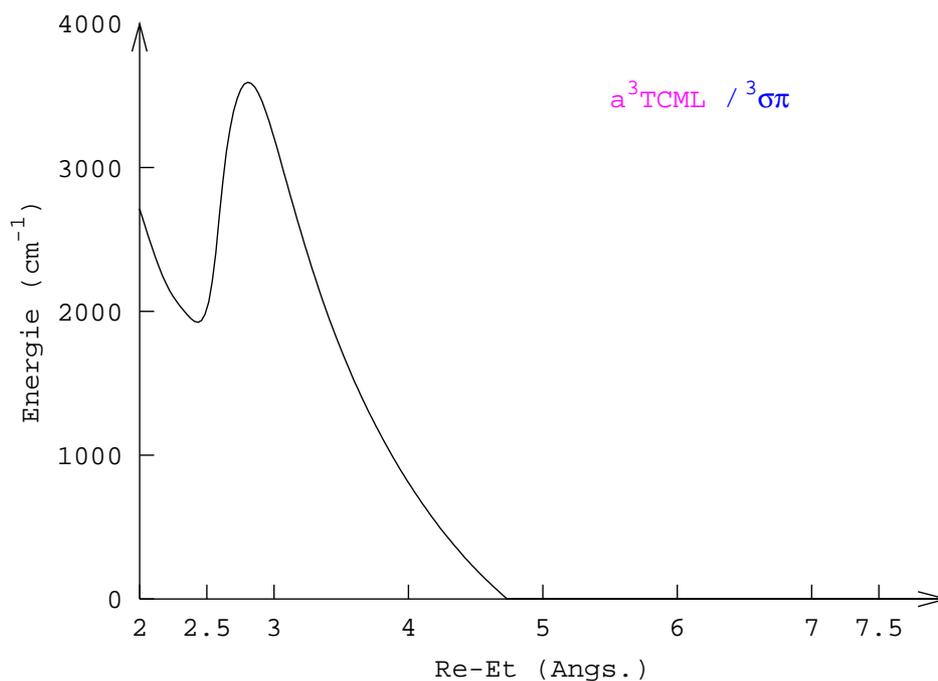


Figure 32 : couplage potentiel entre les états  $a^3TCML (d_{xx} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  et  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$

Ces courbes vont permettre de faire une simulation dynamique. Le principe de la méthode est le même que pour le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB).

## IV. Dynamique à une dimension selon Re-Et

### 1. Spectre d'absorption classique

La simulation du spectre d'absorption classique est réalisée avec une grille de paramètres :  $q_0=2.0\text{\AA}$ ,  $q_{\text{fin}}=20.0\text{\AA}$ ,  $\Delta q=0.018\text{\AA}$ , nombre de points : 1024.

L'excitation verticale correspond aux conditions initiales suivantes sur le paquet d'ondes nucléaires :

$$\chi_{\text{nuc},a}^{\text{TCML}}(q, t=0) = 0.028\chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(q, t=0)$$

$$\chi_{\text{nuc},b}^{\text{TCML}}(q, t=0) = 0.9214\chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(q, t=0)$$

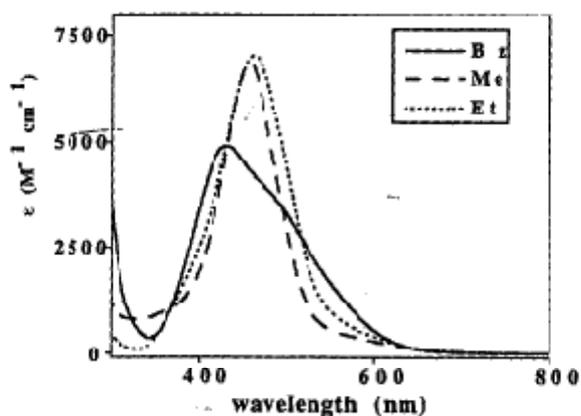
$$\chi_{\text{nuc},1\sigma\pi^*}(q, t=0) = 0.3875\chi_{\text{nuc},\text{fdl}}(q, t=0)$$

Le paquet d'ondes initial calculé sur l'état fondamental est multiplié par les valeurs des moments dipolaires de transition entre l'état fondamental et les différents états excités.

Le paquet d'ondes est ensuite propagé par la méthode de Chebychev ( $t_{\text{ini}}=0\text{fs}$ ,  $t_{\text{fin}}=1000\text{fs}$ ,  $\Delta t=10\text{fs}$ ).

Les couplages spin-orbite entre états singulets et états triplets sont pris constants le long de la coordonnée de réaction et égaux aux valeurs calculées pour la géométrie d'équilibre de HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB). Les couplages entre états de même multiplicité de spin sont les couplages potentiels obtenus lors de la diabatisation.

La fonction d'auto corrélation obtenue est multipliée par une fonction  $\exp(-\Gamma t)$  avec  $\Gamma=0.15$ , la bande d'absorption est alors élargie et le spectre rend ainsi compte en partie des autres modes de vibration.



Les spectres d'absorption expérimentaux des complexes RRe(CO)<sub>3</sub>(iPr-DAB) avec R=Me, Et, Bz dans le THF à température ambiante sont donnés ci-contre. Pour le ligand éthyle, la bande d'absorption intense est observée entre 400 et 550 nm (18 200 et 25000 cm<sup>-1</sup>).

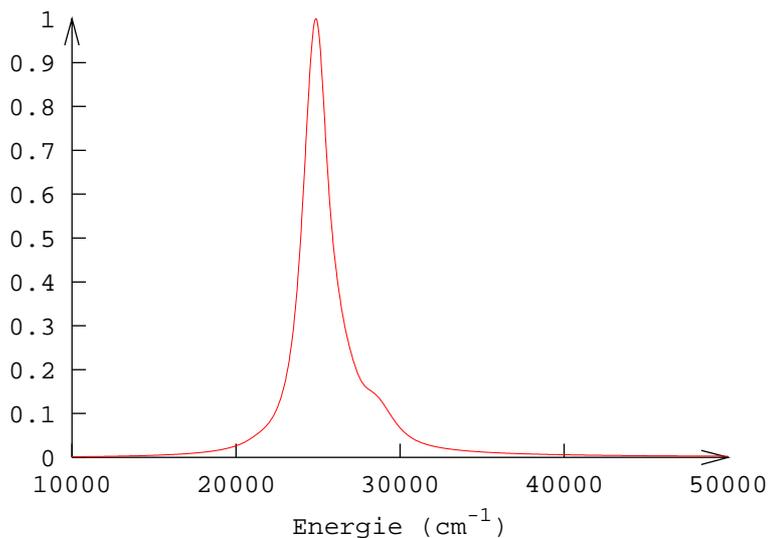


Figure 33 : spectre d'absorption classique simulé pour  $\text{EtRe}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$

Le spectre obtenu a une bande d'absorption intense entre 20 000 et 30 000  $\text{cm}^{-1}$ , centrée à 24 400  $\text{cm}^{-1}$  (400 nm), c'est une bande due à l'état  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ), un épaulement vers 27 000  $\text{cm}^{-1}$  est dû à l'état  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ .

Globalement, le spectre simulé est décalé vers les grandes énergies d'environ 5 000  $\text{cm}^{-1}$ , décalage que l'on peut attribuer à la stratégie choisie (géométrie d'équilibre, description des atomes sans polarisation, calcul en phase gaz).

Qualitativement, le spectre obtenu est correct, ce qui permet de poursuivre l'étude dynamique avec les mêmes courbes d'énergie potentielle.

## 2. Analyse des populations

Afin d'estimer les états pouvant jouer un rôle au stade initial du processus de dissociation, une simulation dynamique préliminaire a été effectuée afin d'étudier l'évolution au cours du temps (dans un laps de temps de 1 ps après l'irradiation) des populations des différents états.

Pour cela, le paquet d'ondes est calculé sur une grille de 1024 points. Puis, ce paquet d'ondes initial est porté intégralement sur l'état qui absorbe entre 450 et 520 nm (irradiation expérimentale), c'est-à-dire l'état b<sup>1</sup>TCML ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ). La propagation est une propagation de type Chebychev. Les couplages spin-orbite et potentiels ont les mêmes valeurs que précédemment. Le tableau 2 regroupe les paramètres de la simulation dynamique.

grille	$q_0=2.0\text{\AA}$	$q_{fin}=20.0\text{\AA}$	$\Delta q=0.018\text{\AA}$
Propagation de Chebychev	$t_{ini}=0\text{fs}$	$t_{fin}=1000\text{fs}$	$\Delta t=10\text{fs}$
Couplages spin-orbite	$^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	$^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	$^1\sigma\pi^*$
$^3(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	560	130	150
$^3(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	160	530	400
$^3\sigma\pi^*$	230	310	100

Tableau 15 : paramètres de la simulation dynamique à une dimension pour le départ du ligand éthyle

La population de l'état  $^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  admet un maximum de 0.009. Cet état sera omis par la suite. Pour les cinq autres états excités, cette simulation donne les résultats donnés dans la Figure 34.

L'analyse des populations montre que l'état  $^3\sigma\pi^*$  est peuplé à temps très court. Il devra donc figurer dans toutes les simulations. Les autres états triplets et l'état a<sup>1</sup>TCML ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) ne sont peuplés qu'ensuite. Par contre, aucune population n'étant négligeable, les cinq états excités doivent être pris en compte lors du calcul de la probabilité de dissociation.

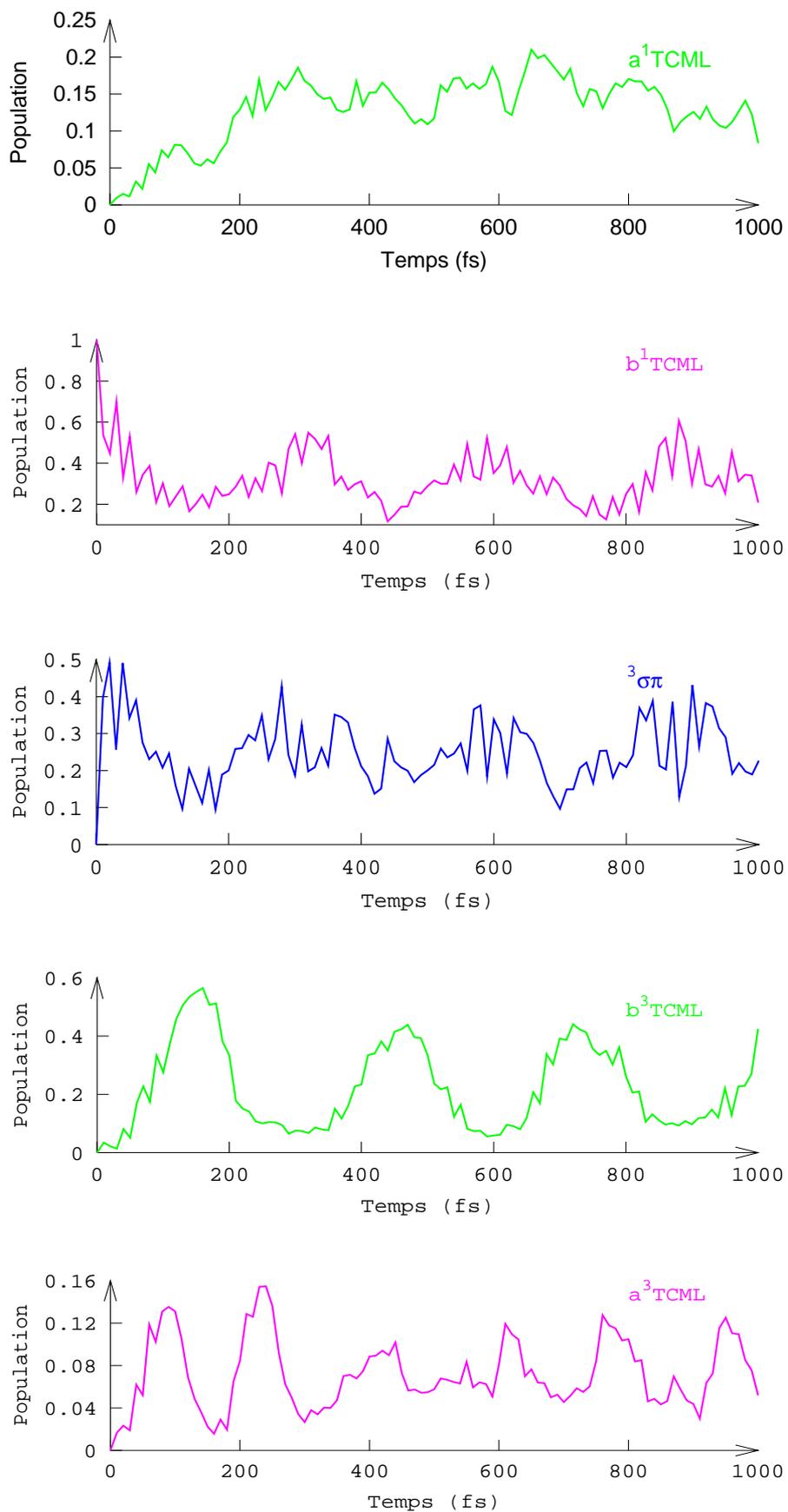


Figure 34 : évolution des populations en fonction du temps

### 3. *Dynamique de photodissociation incluant les 6 potentiels*

La simulation présentée ici porte sur les cinq états excités précédents et l'état fondamental.

Le paquet d'ondes est calculé sur une grille plus petite :  $q_0=2.0$ ,  $q_{fin}=8.0$   $\Delta q=0.006$ , nombre de points=1024. La probabilité de dissociation est évaluée avec une distance de dissociation de 6.0 Å et une fonction gobble à partir de 7.5 Å empêche une réflexion artificielle du paquet d'ondes nucléaires au bout de la grille. Le reste de la simulation est identique à la précédente.

La probabilité de dissociation obtenue est de 0.045 %.

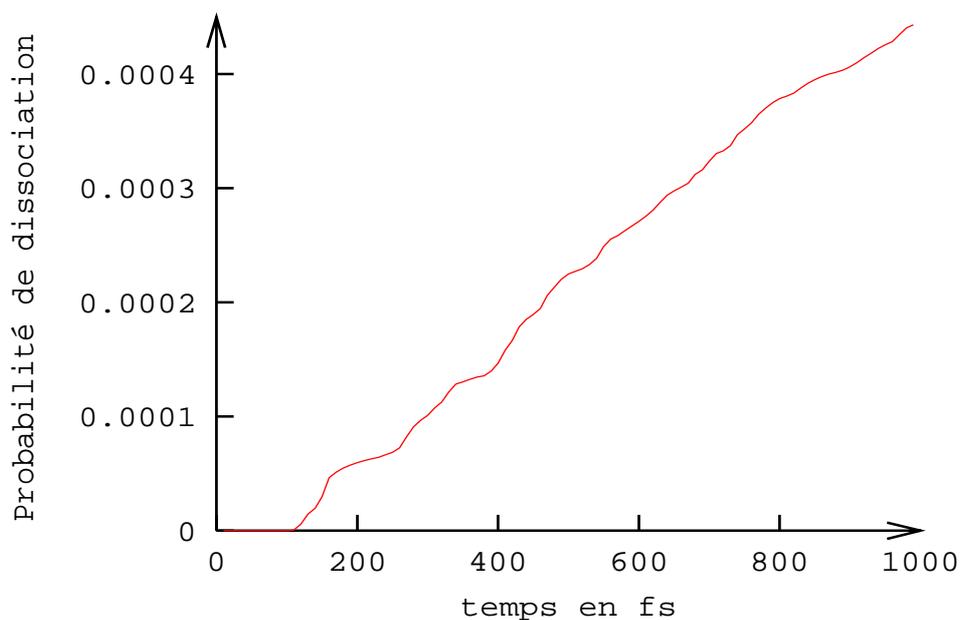


Figure 35

L'analyse de la population à temps court peut permettre de voir les états impliqués dès le départ :

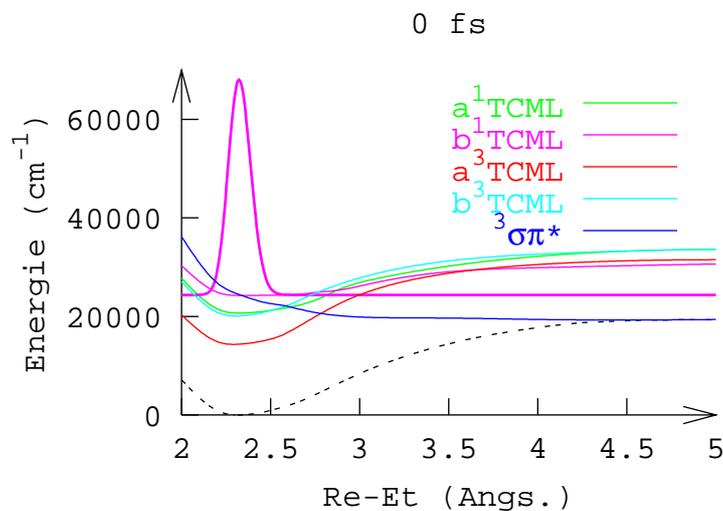


Figure 36

A  $t=0$  fs, le paquet d'ondes est promu sur l'état  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ), son amplitude étant importante au niveau du croisement entre les états  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) et  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ , le passage vers l'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  va être efficace.

L'amplitude étant faible au niveau des croisements entre  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) et les autres états impliqués, ces derniers ne vont pas être peuplés aussi rapidement que  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ .

Et c'est bien ce qu'on observe en analysant les populations à temps courts :

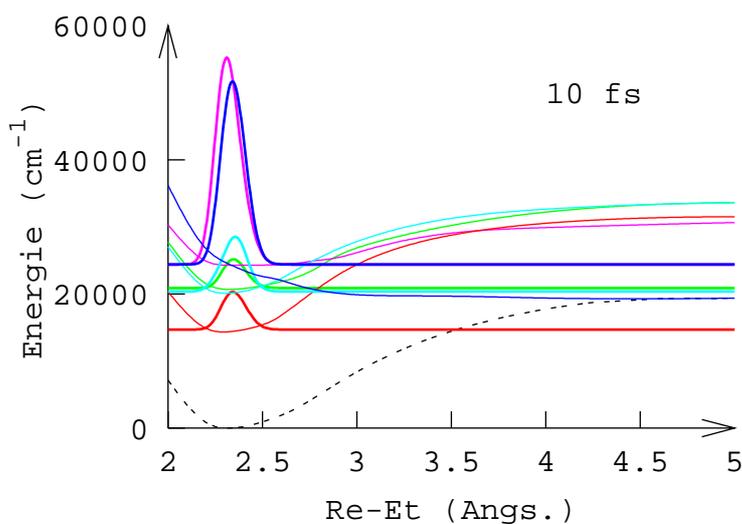


Figure 37

A 10 fs, une partie du paquet d'ondes est transférée de l'état  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) vers l'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  de façon très efficace.

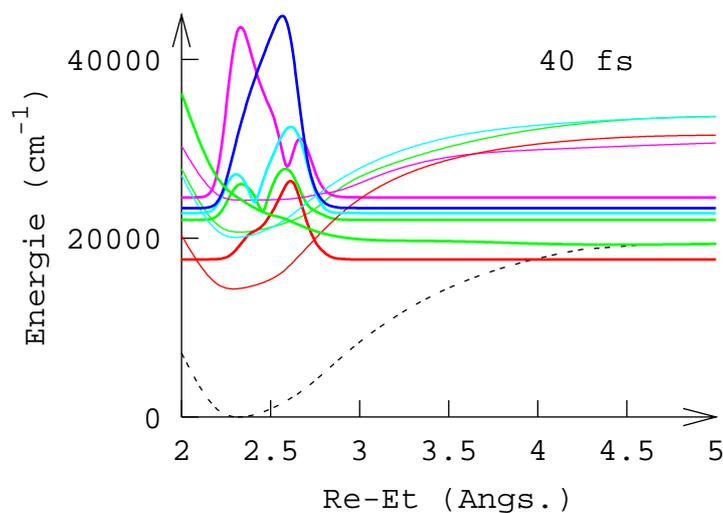


Figure 38

A partir de 40 fs, le paquet d'ondes sur l'état  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  arrive au niveau du croisement entre les courbes associées à  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  et  ${}^3\text{TCML} (d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ . Une petite partie est transférée sur ce dernier état mais ne franchit pas la barrière qui caractérise l'état  ${}^3\text{TCML} (d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ .

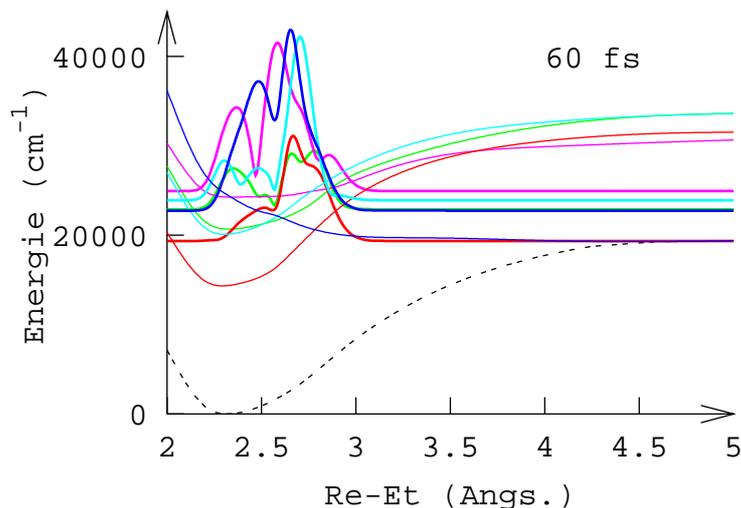


Figure 39

Le paquet d'ondes se met alors à osciller sur  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  et peuple de façon efficace l'état  ${}^b{}^3\text{TCML} (d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  à partir de 60 fs.

Il semble que l'état  ${}^a{}^3\text{TCML} (d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  intervienne via la forme de son potentiel pour piéger le paquet d'ondes et l'état  ${}^b{}^3\text{TCML} (d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  vient alors inhiber la dissociation.

Afin de mieux comprendre l'intervention des différents états, différentes simulations ont été effectuées. L'état  ${}^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  est impliqué dans toutes les simulations, les résultats expérimentaux ayant prouvé sa participation.

#### 4. Recherche de la contribution des différents états

##### a) Dynamique avec les états $b^1\text{TCML}(d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ et $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$

La probabilité de dissociation est représentée sur la figure suivante :

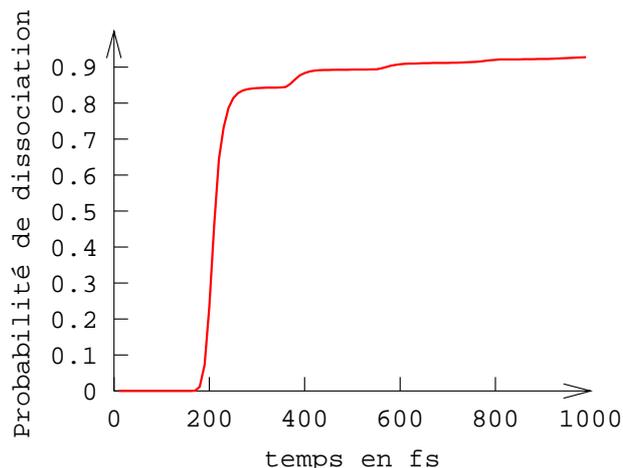


Figure 40 : probabilité de dissociation pour la simulation avec les états  $b^1\text{TCML}$  et  $^3(\sigma\pi^*)$

Elle atteint déjà plus de 90% à 1000 fs. Cette simulation montre que la partie du paquet d'ondes évoluant sur l'état  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$  arrive à 6 Å au bout de 175 fs. Or dans la simulation précédente, tout se déroule avant 90fs. Les autres états participent bien très tôt pour empêcher le paquet d'ondes d'évoluer vers les grandes distances rhénium-éthyle.

##### b) Simulation avec $b^1\text{TCML}(d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ , $^3(\sigma \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$ et $b^3\text{TCML}(d_{xz,yz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*)$

La probabilité de dissociation et l'évolution des populations des trois états sont données dans les figures ci-dessous, en accolade sont précisées les valeurs des couplages spin-orbite choisies ainsi que la figure représentant le couplage potentiel utilisé :

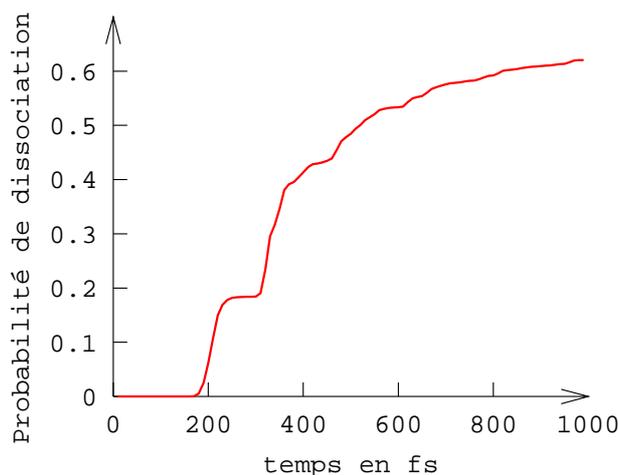


Figure 41 : probabilité de dissociation pour la simulation avec les états  $b^1TCML$ ,  $^3(\sigma\pi^*)$  et  $b^3TCML$

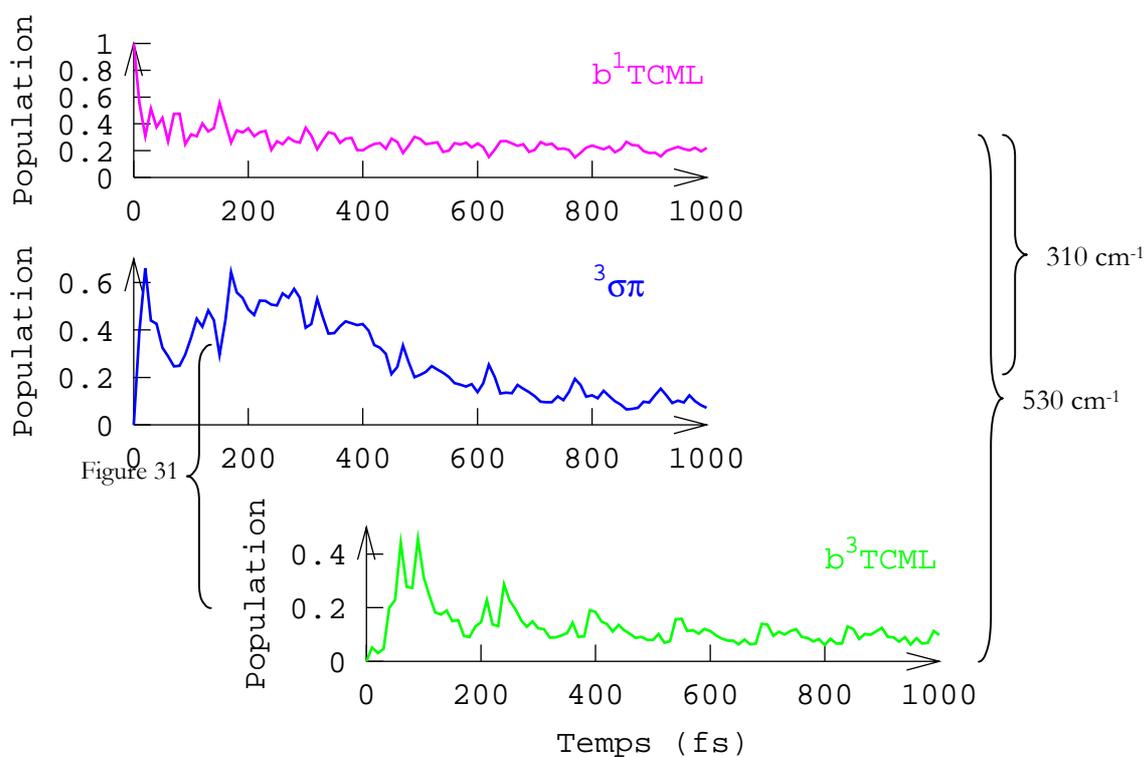


Figure 42 : évolution des populations en fonction du temps

L'état  $^3\sigma\pi^*$  est le premier état peuplé (grâce au croisement favorable des courbes de potentiels des états  $^1(d_{xz} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  et  $^3\sigma\pi^*$ ). Le second état triplet est peuplé ensuite.

L'état  $^3(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$  seul participe de 30% à la diminution de la probabilité de dissociation, dont la valeur atteint 70 % au bout de 1000 fs, ce qui est encore important. L'état  $^3(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{DAB})$ , bien que liant, ne vient pas inhiber de façon radicale la dissociation de la liaison Re-Et.

Un autre état semble intervenir pour diminuer de façon conséquente la probabilité de dissociation.

c) Simulation avec  $b^1\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ),  $^3(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$  et  $a^3\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )

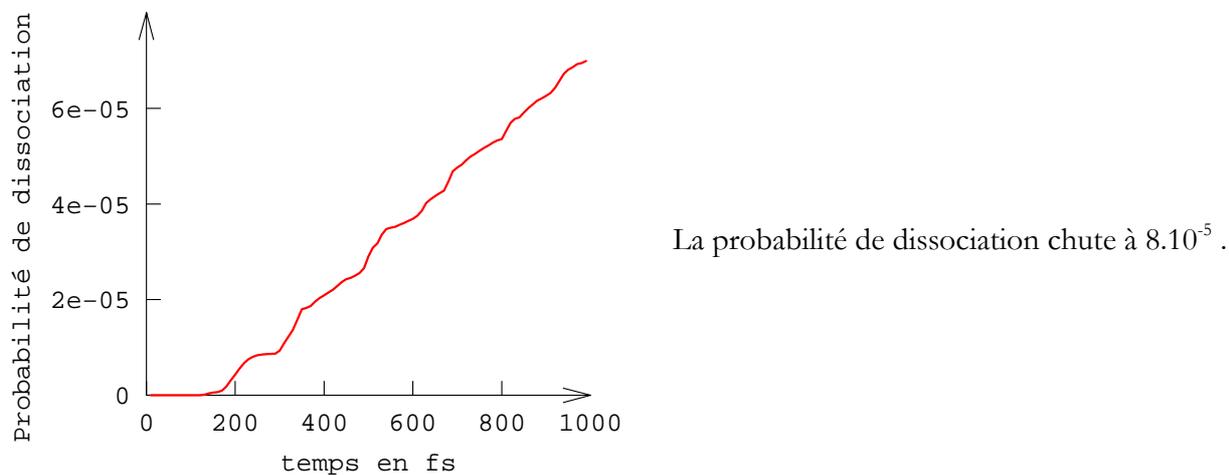


Figure 43 : probabilité de dissociation pour la simulation avec les états  $b^1\text{TCML}$ ,  $^3(\sigma\pi^*)$

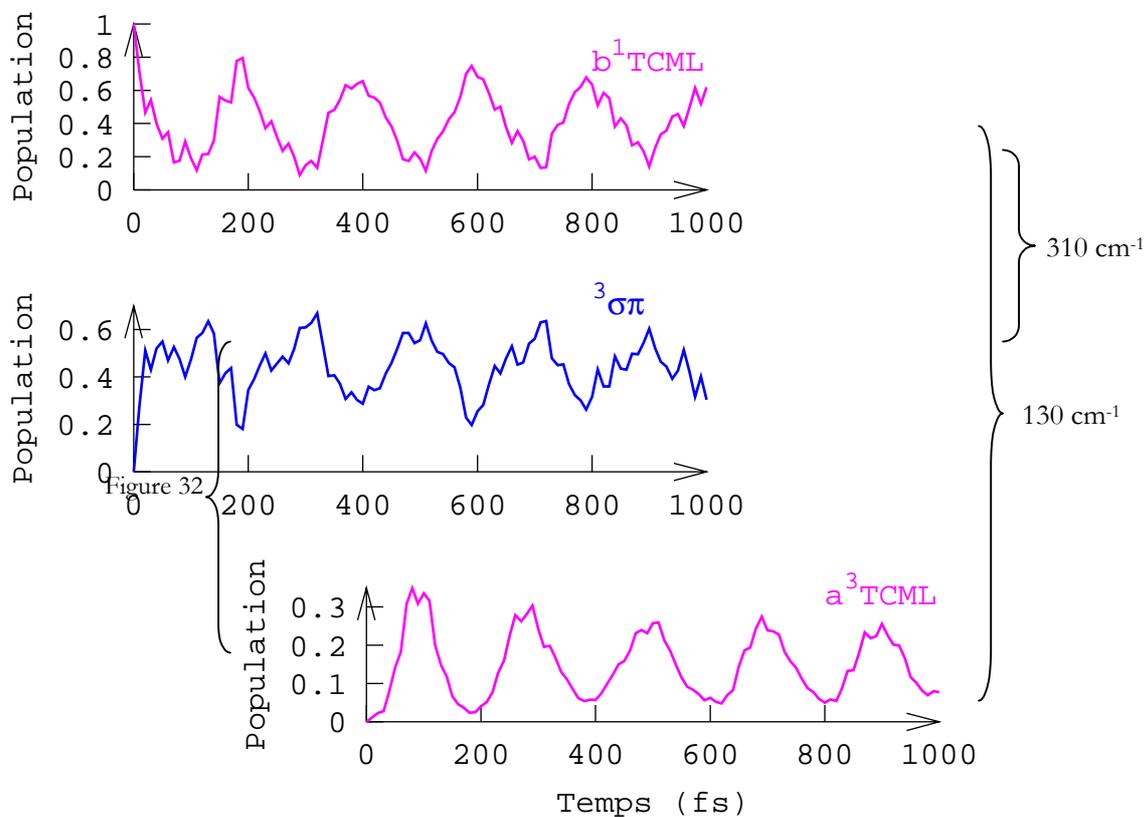


Figure 44 : évolution des populations en fonction du temps

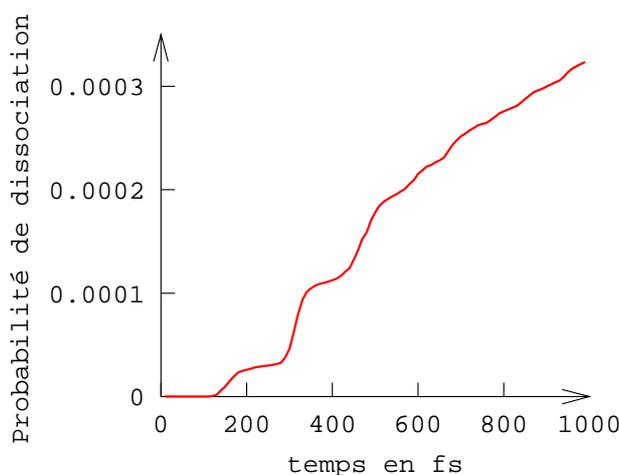
Contrairement aux simulations précédentes, cette simulation fait apparaître une périodicité dans l'évolution des populations en fonction du temps. Cette périodicité est caractéristique d'un paquet d'ondes piégé dans des puits de potentiel.

L'état a<sup>3</sup>TCML ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) semble jouer un rôle primordial dans la diminution de la probabilité de dissociation. Sa présence semble empêcher le paquet d'ondes d'atteindre les grandes distances Re-Et. L'état <sup>3</sup> $\sigma\pi^*$  est toujours le premier état peuplé, une partie du paquet d'ondes est transférée sur cet état de façon efficace puisque la population atteint 60%.

Bien que l'état a<sup>3</sup>TCML soit moins peuplé (sa population atteignant 30% au maximum), il impose la barrière de potentiel au paquet d'ondes vers 2,8 Å. Le paquet d'ondes semble ne pas franchir cette limite : une partie va être piégée dans l'état a<sup>3</sup>TCML, une autre évolue sur l'état <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) et pour des distances inférieures à 2.8 Å. La population sur l'état a<sup>3</sup>TCML oscille de 0 à 30-35%, le paquet d'ondes retourne sur l'état <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) puis de cet état sur l'état b<sup>1</sup>TCML. Ainsi, à 200 fs environ, les populations des deux états triplets sont minimales et celle de l'état singulet admet un maximum.

Avec l'état b<sup>3</sup>TCML ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ), il existe aussi une barrière, mais elle est beaucoup plus proche et le paquet d'ondes a assez d'énergie pour rester sur l'état <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) et évoluer vers de grandes distances.

***d) Propagation sur les états <sup>1</sup>TCML et sur les trois états triplets***



*Figure 45 : probabilité de dissociation obtenue lors de la simulation dynamique avec les états <sup>1</sup>TCML et les trois états triplets*

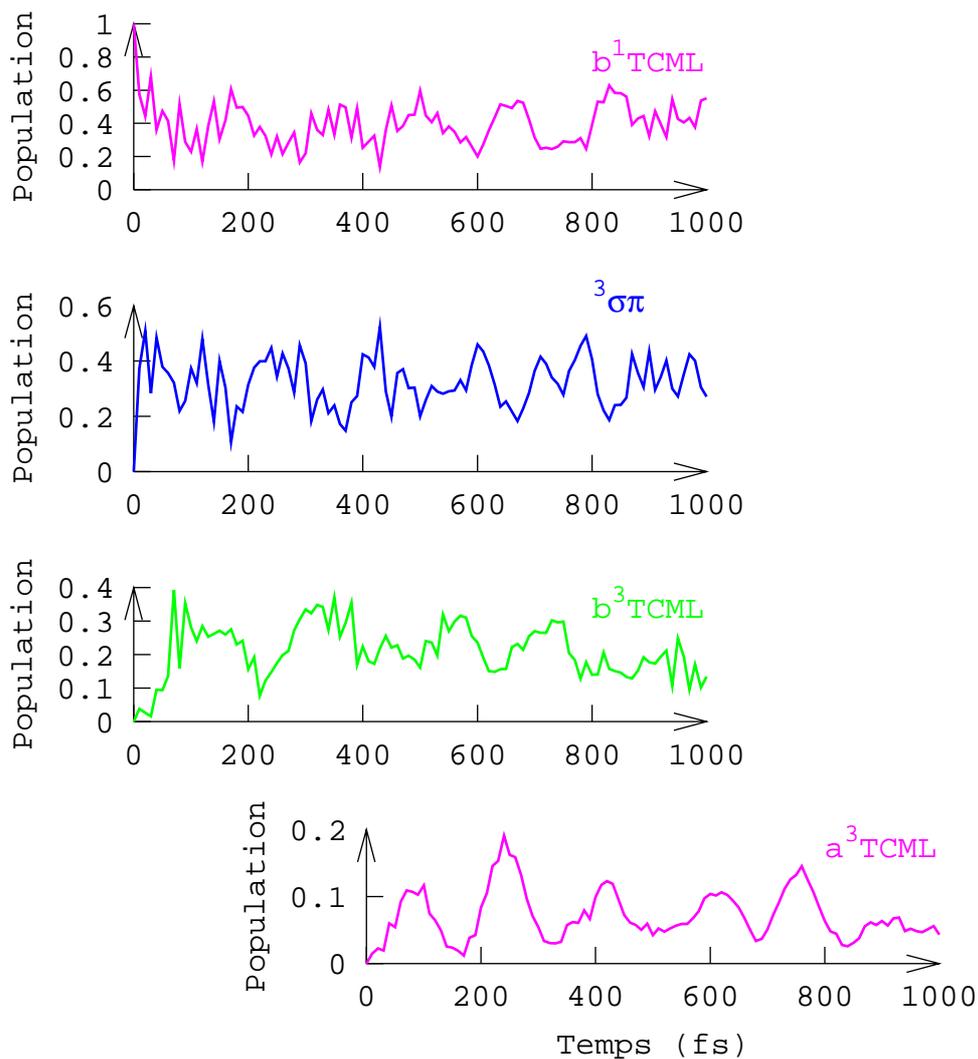


Figure 46 : évolution des populations en fonction du temps

Cette dernière propagation montre que l'état  $b^3\text{TCML}$  ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) augmente la probabilité de dissociation de  $8.10^{-5}$  à  $3.5.10^{-4}$ . L'état  $a^3\text{TCML}$  ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{DAB}}^*$ ) réduit de façon importante l'efficacité de la dissociation.

## V. Conclusion

L'étude effectuée sur EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) a dans un premier temps montré que l'utilisation systématique d'une géométrie idéalisée pouvait conduire à des résultats erronés. Ainsi, il serait préférable de travailler avec des géométries optimisées en DFT(B3LYP) qui vont être mieux adaptées à une étude réalisée en phase gaz.

De plus, les calculs MRCI (n'utilisant que les orbitales de l'espace actif pour effectuer les simples et doubles excitations) ne permettent pas une description qualitativement correcte ni de la région de Franck-Condon, ni des courbes d'énergie potentielle. Ce défaut de la méthode n'a été rencontré que pour le complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) pour lequel à la fois un fort mélange entre les états fondamental et b<sup>1</sup>TCML ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) et un fort mélange entre les orbitales 5d<sub>xz</sub> et  $\sigma_{Re-Et}$  exigeaient un traitement de la corrélation électronique au niveau MSCASPT2.

La simulation dynamique sur les états diabatiques a confirmé le rôle de l'état dissociatif <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ), état à partir duquel la liaison Re-Et peut se rompre. Cet état intervient également lors de la rupture de la liaison Re-H. Cependant, dans le cas du ligand éthyle, le passage de l'état absorbant vers l'état <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) est beaucoup plus efficace que pour le cas du ligand hydruro.

Par contre, il semblerait que pour le ligand Et, l'état a<sup>3</sup>TCML ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ ) est également un état clé. Dans les simulations effectuées, cet état annule la probabilité de dissociation, ce qui va à l'encontre des expériences.

On peut penser que la position du potentiel associé à cet état peut changer la dynamique de façon radicale. Ici, les potentiels ont été calculés en phase gaz, il faudra sans doute faire intervenir les effets de solvant pour rendre compte de la réactivité de façon plus précise.

Les valeurs des couplages spin-orbite ont aussi une grande importance dans l'étude dynamique. Ici, deux défauts sont à déplorer : d'une part, les valeurs sont celles calculées pour le complexe HRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB), d'autre part, elles ont été prises constantes le long de la coordonnée de réaction. Pour améliorer l'étude dynamique, les valeurs de couplage spin-orbite seraient à calculer le long de la coordonnée de réaction pour le complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB).

Contrairement au complexe EtMn(CO)<sub>3</sub>(HDAB) qui peut subir une dissociation de Mn-Et et une dissociation de Mn-CO, le complexe EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) ne peut subir que des ruptures homolytiques de la liaison Re-Et, les potentiels selon Re-CO<sub>axial</sub> étant liants.

L'utilisation des complexes du rhénium permet de conduire sélectivement à des radicaux, qui peuvent alors être employés comme photoinitiateurs pour des polymérisations radicalaires par exemple.

**ANNEXE 1**

Energies absolues CASSCF, *CASSCF/MRCI*, **CASSCF/MSCASPT2 (poids de la référence)**.  
Région Franck-Condon de EtRe(CO)<sub>3</sub>(HDAB) pour quatre géométries différentes.

CASSCF <i>MRCI</i> <b>MSCASPT2</b>	GEOMETRIE1	GEOMETRIE2	GEOMETRIE 3	GEOMETRIE 4
$^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.786109 -187.81647300 <b>-189.21676071</b> (0.671) -187.762844	-187.787026 - <b>-187.21327373</b> (0.673) -187.761792	-187.786607 -187.80533000 <b>-189.20542027</b> (0.67145) -187.745100	-187.786584 -187.80773820 <b>-189.22278384</b> (0.66736) -187.759938
$^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.79435087 <b>-189.22752425</b> (0.671) -187.804130	- <b>-189.22364632</b> (0.682) -187.811911	-187.77437015 <b>-189.22898390</b> (0.67924) -187.795301	-187.79558767 <b>-189.22655578</b> (0.67838) -187.801701
$^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.83902517 <b>-189.24422230</b> (0.671) -187.905488	- <b>-189.24172992</b> (0.681) -187.904275	-187.81969625 <b>-189.24061398</b> (0.67956) -187.891882	-187.82751965 <b>-189.24636477</b> (0.67705) -187.904691
Etat fondamental	-187.93282727 <b>-189.33827441</b> (0.671)	- <b>-189.33500294</b> (0.685)	-187.91153706 <b>-189.32854448</b> (0.68371)	-187.92948915 <b>-189.33921454</b> (0.68144)

Energies absolues CASSCF, **CASSCF/MSCASPT2 (poids de la référence)** pour la géométrie optimisée en DFT(B3LYP) de symétrie C<sub>s</sub>. Région de Franck-Condon pour deux types de base.

CASSCF <b>MSCASPT2</b>	DESCRIPTION 1	DESCRIPTION 2
$^1(\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.786109 <b>-189.21676071 (0.671)</b>	-681.377678 <b>-683.46965024 (0.61777)</b>
$^1(d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.762844 <b>-189.22752425 (0.671)</b>	-681.339588 <b>-683.48275546 (0.60585)</b>
$^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*)$	-187.804130 <b>-189.24422230 (0.671)</b>	-681.383181 <b>-683.49209727 (0.61692)</b>
Etat fondamental	-187.905488 <b>-189.33827441 (0.671)</b>	-681.492620 <b>-683.58971527 (0.62048)</b>

Energies absolues **CASSCF/MSCASPT2 (poids de la référence)** pour les géométries d'équilibre et de dissociation de Re-CO<sub>axial</sub>.

Equilibre		Re-CO = 50 Å	
Energie en ua -189.	Etat	Etat	Energie en ua -189.
.21676071 (0.671)	<sup>1</sup> ( $\sigma\pi^*$ )	<sup>3</sup> ( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	.14038150 (0.68212)
.22533128 (0.68166)	<sup>3</sup> ( $\sigma \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	<sup>1</sup> ( $\sigma\pi^*$ )	.14238898 (0.67851)
.22752425 (0.671)	<sup>1</sup> ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	<sup>1</sup> ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	.17681627 (0.69280)
.24422230 (0.671)	<sup>1</sup> ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	<sup>3</sup> ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	.20165400 (0.69080)
.24716988 (0.68188)	<sup>3</sup> ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	<sup>1</sup> ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	.20228637 (0.69005)
.27440407 (0.68578)	<sup>3</sup> ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	<sup>3</sup> ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{DAB}^*$ )	.22447636 (0.69302)
.33827441 (0.671)	fondamental	fondamental	.25132195 (0.69102)

**ANNEXE 2**

Energies CASSCF/MSCASPT2 (poids de la référence) relatives à -189. selon la direction Re-Et (en Å) pour les états singulets de symétrie a'.

Re-H	2.0	2.2	2.3383	2.5	2.7	2.9	4.0	50
<b>Racine 4</b>	.16344878 (0.67910)	.20403418 (0.67078)	.21676071 (0.67080)	.21943892 (0.67047)	.21148746 (0.66886)	.20087891 (0.66800)		.15709064 (0.67954)
<b>Racine 3</b>	.20009904 (0.67026)	.22464202 (0.68002)	.22752425 (0.68024)	.22731056 (0.67991)	.22539564 (0.68002)	.21866882 (0.68138)	.19151155 (0.68395)	.18604280 (0.68541)
<b>Racine 2</b>	.21188700 (0.68013)	.24024485 (0.68026)	.24422230 (0.68020)	.24178563 (0.67999)	.23548770 (0.68153)	.22481370 (0.68250)	.20206716 (0.68463)	.19659798 (0.68573)
<b>Racine 1</b>	.305690185 (0.68274)	.33446840 (0.68338)	.33827441 (0.68376)	.33414050 (0.68419)	.32335132 (0.68471)	.30756884 (0.68567)	.25742765 (0.69047)	.24662367 (0.69198)

Energies CASSCF/MSCASPT2 (poids de la référence) relatives à -189. selon la direction Re-Et (en Å) pour les états triplets de symétrie a'.

Re-H	2.0	2.2	2.3383	2.5	2.7	2.9	4.0	50
<b>Racine 3</b>	.17084112 (0.67973)	.21383612 (0.68094)	.22533128 (0.68166)	.23193371 (0.68181)	.22685963 (0.68178)	.21614753 (0.68244)	.18954497 (0.68480)	.18486649 (0.68532)
<b>Racine 2</b>	.21561419 (0.67991)	.24386101 (0.68025)	.24716988 (0.68188)	.24277150 (0.68244)	.23318161 (0.68311)	.22384799 (0.68294)	.19886530 (0.68498)	.19576316 (0.68634)
<b>Racine 1</b>	.24778674 (0.68423)	.27222882 (0.68505)	.27440404 (0.68578)	.27050576 (0.68686)	.26340436 (0.68827)	.25749441 (0.68929)	.25019417 (0.69126)	.24652141 (0.69212)

## Chapitre 2 : références

- <sup>1</sup> D.J.Stufkens, A.Vlček Jr., *Coord.Chem.Rev.*, **1998**, 177, 127
- <sup>2</sup> V.W.-W.Yam, K.M.-C.Wong, V.W.-M.Lee, K.K.-W.Lo, K.-K.Cheung, *Organometallics*, **1995**, 14, 4034
- <sup>3</sup> J.C.Calabrese, W.Tam, *Chem.Phys.Letters*, **1987**, 133, 244
- <sup>4</sup> T.T.Ehler, N.Malmberg, K.Carron, B.P.Sullivan, L.J.Noë, *J.Phys.Chem.B*, **1997**, 101, 3174
- <sup>5</sup> V.W.-W.Yam, V.C.Y.-Lau, K.-K.Cheung, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1995**, 259
- <sup>6</sup> B.D.Rossenaar, D.J.Stufkens, A. Vlček Jr., *Inorg.Chim.Acta*, **1996**, 247, 247
- <sup>7</sup> A.Klein,C.Vogler,W.Kaim, *Organometallics*, **1996**, 15, 236
- <sup>8</sup> B.D.Rossenaar, F.Hartl, D.J.Stufkens, *Inorg.Chem.*, **1996**, 35, 6194
- <sup>9</sup> G.J.Stor, F.Hartl, J.W.M.Van Outersterp, D.J.Stufkens, *Organometallics*, **1995**, 14, 1115
- <sup>10</sup> B.D.Rossenaar, C.J.Kleverlaan, M.C.E.van de Ven, D.J.Stufkens, A.Oskam, J.Franje, K.Goubitz, *J.Organomet.Chem.*, **1995**, 493, 153
- <sup>11</sup> B.D.Rossenaar, C.J.Kleverlaan, M.C.E.van de Ven, D.J.Stufkens, A. Vlček Jr., *Chem.Eur.J.*, **1996**, 2, 228
- <sup>12</sup> D.J.Stufkens, J.W.M.vanOutersterp, A.Oskam, B.D.Rossenaar, G.J.Stor, *Coord.Chem.Rev.*, **1994**, 132, 147
- <sup>13</sup> B.D.Rossenaar, M.W.George, F.P.A.Johnson, D.J.Stufkens, J.J.Turner, A. Vlček Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, 117, 11582
- <sup>14</sup> C.J.Klervelaan, D.M.Martino, H.van Willigen, D.J.Stufkens, A.Oskam, *J.Phys.Chem.*, **1996**, 100, 18607
- <sup>15</sup> C.J.Kleverlaan, D.J.Stufkens, I.P.Clark, M.W.George, J.J.Turner, D.M.Martino, H.van Willigen, A. Vlček Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, **1998**, 120, 10871
- <sup>16</sup> I.R.Farrell, P.Matousek, C.J.Kleverlaan, A. Vlček Jr., *Chem.Eur.J.*, **2000**, 6, 1386
- <sup>17</sup> Guillaumont D., thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **1998**
- <sup>18</sup> Rossenaar B.D., Ph.D thesis, University of Amsterdal, Netherlands , **1995**
- <sup>19</sup> MOLCAS3, Andersson K., Blomberg M.R.A., Fülscher M.P., Kellö V., Lindh R., Malmqvist P.-A., Noga J., Olsen J., Roos B.O., Sadlej A.J., Siegbahn P.E.M., Urban M., Widmark P.-O., University of Lund, Sweden (**1994**)
- <sup>20</sup> K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M.R.A. Blomberg, D.L. Cooper, T. Fleig, M.P. Fülscher, C. de Graaf, B.A.Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, J.

Olsen, B.O. Roos, A.J. Sadlej, M. Schütz, B.Schimmelpfennig, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P.E.M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O.Widmark, 5.0, Lund University, Sweden

<sup>21</sup> D.Andrae, U.Haeussermann, M.Dolg, H.Stoll, H.Preuss, *Theor.Chim.Acta*, **1990**, 77, 123

<sup>22</sup> A.Bergner, M.Dolg, W.Kuechle, H.Stoll, H.Preuss, *Mol.Phys.*, **1993**, 80, 1431

<sup>23</sup> Huzigana, *J.Chem.Phys.*, **1965**, 42, 1293

<sup>24</sup> M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A.Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O.Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A.Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. González, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, 98, Revision A.7

<sup>25</sup> Dunning T.H.Jr ; Hay P.J., *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III (Plenum, N.Y., **1976**), Vol.3 page 1

<sup>26</sup> Hay P.J., Wadt W.R., *J.Chem.Phys.*, **1985**, 82, 299

<sup>27</sup> J.A.M.Simoes, J.L.Beauchamp, *Chem.Rev.*, **1990**, 90, 629

<sup>28</sup> W.A.Ehlers, G.Frenking, *Organometallics*, **1995**, 14, 423

<sup>29</sup> C.Daniel, D.Guillaumont, C.Ribbing, B.Minaev, *J.Phys.Chem.A*, **1999**, 103, 5766.

<sup>30</sup> B.D.Rossenaar, C.J.Kleverlaan, M.C.E.van de Ven, D.J.Stufkens, A.Oskam, J.Fraanje, K.Goubitz, *J.Organomet.Chem.*, **1995**, 493, 153

<sup>31</sup> G.Kaetz, R.Baer, R.Kosloff, *Chem.Phys.Letters*, **1995**, 239, 230

<sup>32</sup> K.Pierloot, B.Dumez, P.-O.Widmark and B.O.Roos, *Theor. Chim. Acta*, **1995**, 90, 87

# CHAPITRE 3

**Introduction à l'étude**  
**théorique de la photoréactivité**  
**des complexes  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ ,**  
**où X est un atome d'halogène**

## I. Résultats expérimentaux

Dès son invention, le laser a été considéré comme l'outil idéal pour contrôler la formation ou la rupture de liaison. En accordant la lumière laser monochromatique avec un mode de vibration d'une liaison d'une molécule, il est tentant de penser que la rupture de cette liaison sera sélective. Or la sélectivité est souvent perdue à cause d'une redistribution énergétique intramoléculaire rapide, d'autres liaisons peuvent alors être rompues.<sup>1</sup>

Cependant, le laser va pouvoir permettre une détection en temps réel dans le domaine de la femtoseconde des réactions chimiques. Pour cela, des expériences pompe-sonde sont réalisées. L'impulsion pompe permet d'exciter la molécule, l'impulsion sonde permet de détecter les photoproduits<sup>2</sup>.

Les expériences pompe-sonde peuvent s'interpréter en terme de paquet d'ondes nucléaires<sup>3</sup>.

Si la molécule est initialement dans l'état électronique fondamental sur un niveau vibrationnel  $v''$ , elle est décrite par le paquet d'ondes nucléaires  $\chi_{fdl,v''}(q)$ .

Dans le cas d'un champ faible et d'une impulsion courte, l'excitation pompe peut être approchée par la théorie perturbative dépendante du temps. Au premier ordre, à un instant  $t$ , le paquet d'ondes nucléaires de l'état excité est calculé par :

$$\chi_e(q,t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{O}_e(t-t') W_{ef}(q,t') \hat{O}_f(t') \chi_{fdl,v''}(q)$$

$\hat{O}_e(t) = e^{-iH_e t}$  est l'opérateur d'évolution temporelle sur l'état excité.  $\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U}_e$  est l'opérateur hamiltonien de l'état excité (l'opérateur évolution  $\hat{O}_f(t)$  sur l'état fondamental est défini de la même façon).

$W_{ef}(q,t) = -f(t)e^{-i\omega t} \mu_{ef}(q)$  est l'interaction matière-champ (l'impulsion laser est caractérisée par une fréquence  $\omega$  et une forme traduite par la fonction temporelle  $f(t)$ ) et  $\mu_{ef}$  est la projection du moment dipolaire sur le vecteur polarisation du champ électrique.

Lorsqu'il n'y a plus d'interaction entre la pompe et la molécule, le paquet d'ondes nucléaires  $\chi_e(q,t)$  se déplace sur le potentiel  $\hat{U}_e(q)$ .

Une nouvelle excitation a lieu si le laser sonde interagit avec la molécule après un temps  $T$ . Le paquet d'ondes peut alors être promu sur le potentiel d'un état électronique  $s$  et au premier ordre, il est donné par :

$$\chi_s(q, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_T^t dt' O_s(t - (t' - T)) W_{se}(t' - T) O_e(t' - T) \chi_e(q, T)$$

La figure 1 ci-dessous représente l'évolution du paquet d'ondes nucléaires lors d'une simulation pompe-sonde.

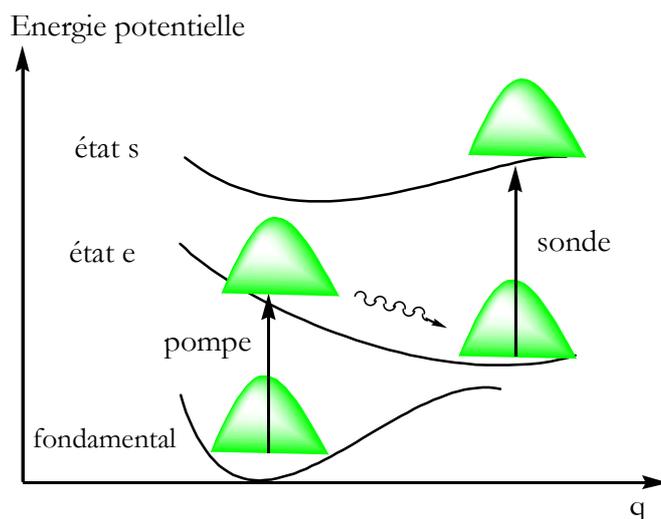


Figure 1

Comme le paquet d'ondes est localisé à différents endroits de l'espace à différents moments, la probabilité d'excitation va en général dépendre du laps de temps entre les deux impulsions.

C'est pourquoi, dans les expériences réalisées, la différence de phase entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde et le laps de temps entre ces deux impulsions sont deux critères essentiels.

Les applications de la spectroscopie laser femtoseconde sont variées : les expériences pompe-sonde peuvent permettre d'étudier certaines propriétés d'agrégats (photoionisation et photofragmentation d'agrégats neutres de CdTe<sup>4</sup>, étude de génération de seconde harmonique optique à la surface d'agrégats de potassium et de sodium<sup>5</sup>) ou aussi de suivre en temps réel des collisions atome-atome<sup>6</sup>. Ici, nous porterons particulièrement notre attention sur l'étude de la photodissociation de certains complexes du fer pour lesquelles des expériences laser pompe-sonde résolues dans la femtoseconde ont été réalisées. Des études de la dynamique de la photodissociation du complexe Fe(CO)<sub>5</sub> ont révélé que le mécanisme de la fragmentation dépend à la fois de la longueur d'ondes du laser, de la durée de l'impulsion et de son intensité<sup>7,8,9</sup>. Pour le complexe [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, trois intermédiaires sont détectés (la molécule [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>\* excitée, le

monomère CpFe(CO)<sub>2</sub> et une espèce possédant la liaison fer-fer) indiquant que le processus de dissociation peut suivre trois voies<sup>10</sup>.

Les expériences sur des complexes de type CpFe(CO)<sub>2</sub>X où X est un halogène et Cp le ligand cyclopentadiényle ont permis de sélectionner deux réactions et donc deux produits différents. Par exemple, selon la forme des impulsions, le rapport de branchement CpFeCOCl/FeCl de photodissociation du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl peut être rendu maximal ou minimal<sup>11</sup>.

Pour étudier la dynamique de la photofragmentation de ces complexes à partir d'états électroniques excités neutres, une expérience pompe-sonde femtoseconde a été réalisée avec une impulsion pompe de 400 nm. Le laser sonde de 800 nm ionise les photofragments qui sont alors détectés par un spectromètre de masse. Le laser pompe est atténué afin qu'aucun ion ne puisse être créé directement. Le but de l'expérience est de déterminer les échelles de temps de formation des intermédiaires neutres impliqués dans la fragmentation.

Les résultats expérimentaux obtenus avec les complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>X sont regroupés dans la figure 1 ci-dessous :

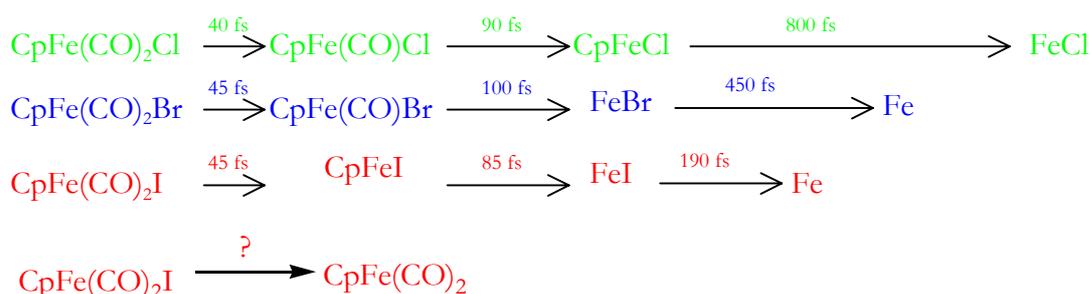


figure 1

L'état excité initial créé à partir de CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl subit une fragmentation ultrarapide d'un premier ligand carbonyle CO en 40 fs. Puis, un second ligand carbonyle part en 90 fs pour donner le fragment excité [CpFeCl]\*. Aux alentours de 800 fs, [CpFeCl]\* se dissocie en FeCl et Cp.

Pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Br, un premier ligand CO part en 45 fs, puis à la fois le second ligand carbonyle et le ligand cyclopentadiényle dissocient en 100fs. La fragmentation fer-brome est ensuite observée en 450 fs.

Pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>I, les départs simultanés des deux ligands carbonyles s'observent en 45 fs. Puis le départ du ligand cyclopentadiényle Cp en 85 fs et celui du ligand iodo en 190fs ont lieu. Dans ce cas, un second mécanisme impliquerait la rupture préliminaire de la liaison Fe-I.

Compte tenu de cette différence de réactivité, il est intéressant de faire appel aux calculs de chimie théorique pour tenter de comprendre les états excités impliqués dans les processus observés.

Le premier fait surprenant est la différence de photoréactivité entre les trois complexes. Le départ de l'iode est observé dès l'excitation par l'impulsion pompe alors que le chlore ne part pas et que la liaison fer-brome n'est rompue que dans la dernière étape. En calculant les courbes d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction fer-halogène, en comparant leur forme et éventuellement en faisant des simulations de dynamique de paquet d'ondes sur ces courbes, une explication de cette différence de comportement peut être trouvée.

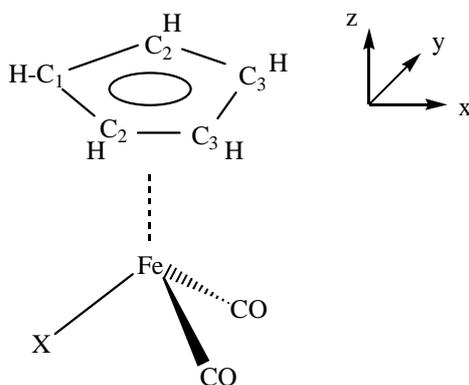
Le fait le plus intéressant à exposer est celui qui concerne le départ ultrarapide d'un ligand CO. Dans une première approche, seuls les états singulets ont été pris en considération. Si les termes de couplage spin-orbite demeurent faibles, les croisements intersystèmes ne sont pas efficaces et les états triplets sont peuplés bien trop tard pour pouvoir être acteurs dans des processus de dissociation de 40 fs. Ainsi, les potentiels associés aux états singulets à l'origine de la fragmentation devront être dissociatifs, une coordonnée de réaction adéquate doit être proposée. Par la suite, les termes de couplage spin-orbite devront être calculés pour confirmer l'hypothèse émise.

Cette thèse marque le début de l'étude théorique de ces expériences. Dans un premier temps, la région de Franck-Condon est calculée avec précision pour les trois complexes. Puis, sur le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl, les courbes selon Fe-Cl ont été calculées et une coordonnée de réaction a été cherchée pour tenter d'expliquer le départ d'un premier ligand carbonyle.

## II. Description de la région Franck-Condon

### 1. Optimisation de géométries

Les géométries d'équilibre à l'état fondamental des trois complexes ont été obtenues par optimisation de géométrie au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP(gaussian 98<sup>12</sup>). La symétrie C<sub>s</sub> est imposée lors du calcul. Les atomes lourds sont décrits avec des pseudo-potentiels de DOLG pour les électrons de coeur, les bases de valence sont les suivantes : (4s4p) ensemble contracté en [2s2p] pour les atomes de carbone, (4s5p) contracté en [2s3p] pour les atomes d'oxygène, de chlore et d'iode, (6s6p1d) contracté en [5s5p1d] pour le brome et (8s7p6d1f) contracté en [6s5p3d1f] pour l'atome de fer. Les atomes d'hydrogène sont décrits par un ensemble (4s) contracté en [2s].



Les géométries obtenues sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous dans lequel les distances sont données en angström et les angles en degré :

X	Cl	Br	I
Fe-X	2.34	2.47	2.66
Fe-CO	1.79	1.79	1.78
FeC-O	1.16	1.16	1.16
Fe-C <sub>1</sub>	2.19	2.19	2.19
Fe-C <sub>2</sub>	2.17	2.17	2.17
Fe-C <sub>3</sub>	2.15	2.15	2.15
XFeCO	88.4	88.2	88.1
OCFeCO	96.5	96.5	96.4
C <sub>1</sub> FeCl	89.2	89.4	89.8

tableau 1 : géométries optimisées DFT B3LYP des trois complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>X, X=Cl,Br,I

Le changement d'atome d'halogène ne modifie quasiment que la liaison Fe-X, le reste de la molécule est sensiblement le même dans les trois complexes.

Les résultats obtenus sur les différentes distances fer-ligand sont semblables à des résultats aussi expérimentaux que théoriques<sup>13</sup> sur des complexes semblables. Ces géométries sont choisies pour poursuivre l'étude.

## **2. Région de Franck-Condon**

Pour les trois complexes, la configuration électronique de l'état fondamental est représentée sur la figure 3 (seules les orbitales moléculaires occupées les plus hautes en énergie et vacantes les plus basses en énergie sont schématisées).

Certaines orbitales moléculaires du complexe sont dues aux interactions entre les orbitales d du métal et les orbitales moléculaires (nommées dans le groupe de symétrie C<sub>5v</sub>) décrivant le ligand cyclopentadiényle :

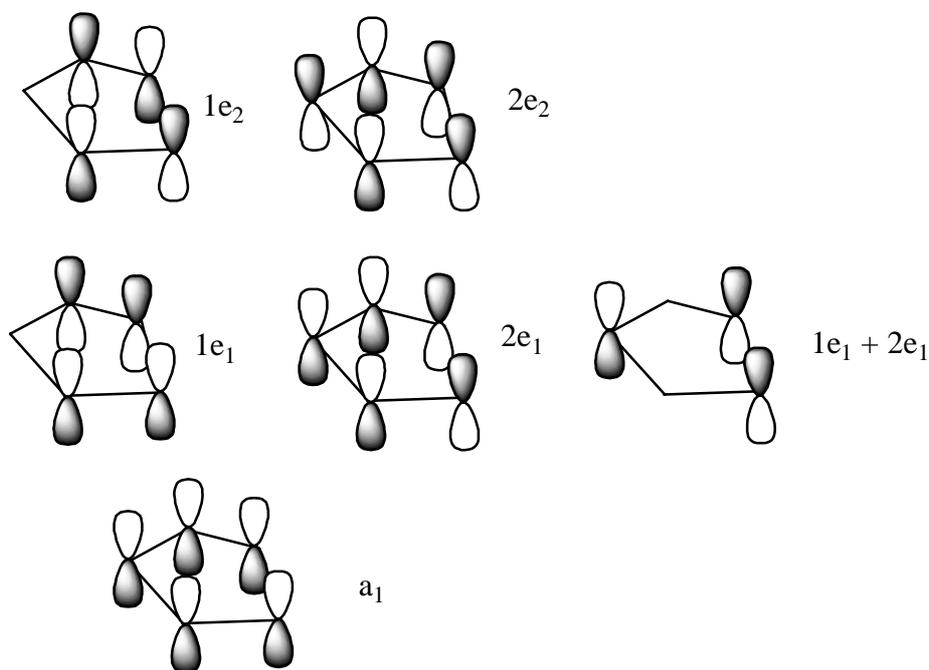


figure 2 : diagramme d'orbitales moléculaires du ligand cyclopentadiényle

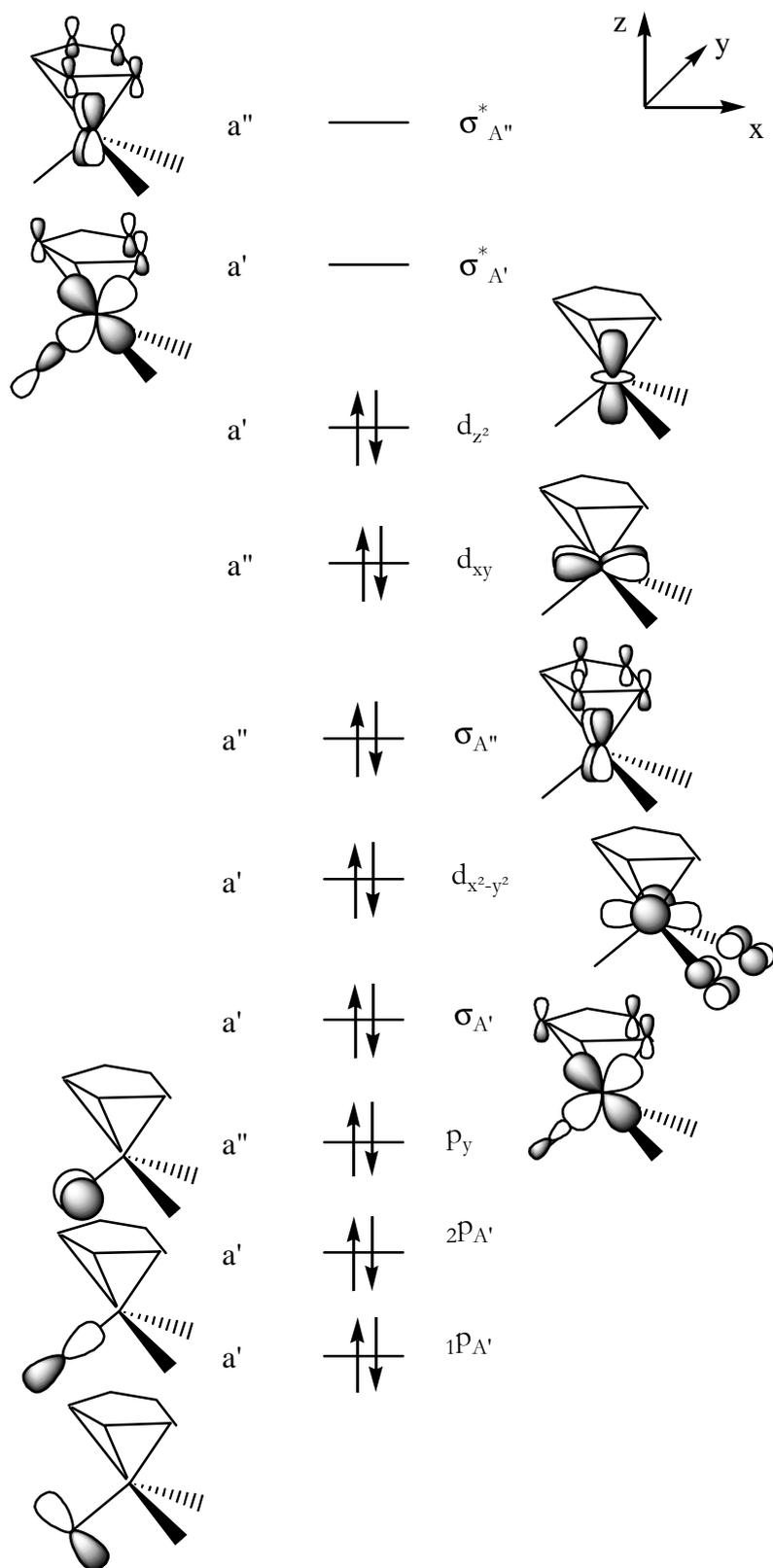


figure 3 : diagramme d'orbitales moléculaires des complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>X, X=Cl,Br,I. Configuration électronique de l'état fondamental

Les trois orbitales  $p_y$ ,  $1p_{A'}$  et  $2p_{A'}$  sont relatives à l'atome d'halogène et sont quasiment pures. Les deux orbitales notées  $1p_{A'}$  et  $2p_{A'}$  sont des combinaisons linéaires des orbitales  $p_x$  et  $p_z$  de l'halogène adaptées au complexe étudié ici.

L'orbitale appelée  $\sigma_{A'}$  est une orbitale liante entre l'orbitale  $d_{xz}$  du fer, l'orbitale ( $1e_1+2e_1$ ) du ligand cyclopentadiényle et l'orbitale  $2p_{A'}$  de l'halogène (cette dernière interaction demeure faible). C'est donc principalement une orbitale  $\sigma_{Fe-Cp}$  liante entre le fer et le ligand cyclopentadiényle. L'orbitale  $\sigma_{A'}^*$  est l'orbitale antiliante lui correspondant.

Les orbitales  $\sigma_{A''}$  et  $\sigma_{A''}^*$  rendent compte des interactions respectivement liante et antiliante entre l'orbitale  $d_{yz}$  du métal et l'orbitale  $1e_1$  du ligand cyclopentadiényle.

L'orbitale  $d_{z^2}$  devrait par sa symétrie interagir avec l'orbitale  $a_1$  du ligand cyclopentadiényle. La différence énergétique entre ces deux orbitales doit être telle que l'interaction est négligeable.

La configuration électronique (restreinte à ces orbitales moléculaires) de l'état fondamental est donnée par :

$$(1p_{A'})^2(2p_{A'})^2(p_y)^2(\sigma_{A'})^2(d_{x^2-y^2})^2(\sigma_{A''})^2(d_{xy})^2(d_{z^2})^2(\sigma_{A'}^*)^0(\sigma_{A''}^*)^0.$$

Sur ces géométries, les énergies des états excités les plus bas ont été calculées afin de décrire la région de Franck-Condon.

Un calcul CASSCF (molcas5.0<sup>14</sup>) a été effectué en utilisant les pseudo-potentiels de DOLG et les mêmes bases que précédemment pour décrire les atomes. L'espace actif est constitué de 10 électrons et de 13 orbitales actives : les orbitales  $\sigma_{A'}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $\sigma_{A''}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $\sigma_{A'}^*$ ,  $\sigma_{A''}^*$  et les orbitales d de corrélation. Dans cet espace actif ne figurent pas les orbitales p de l'atome d'halogène. Leur prise en compte rendrait le calcul beaucoup trop lourd et de plus, ici, on se contente de calculer les états les plus bas en énergie pour pouvoir étudier ensuite la photoréactivité suivant une irradiation dans la région visible du spectre (l'irradiation pompe a lieu à 400 nm, c'est-à-dire 25 000  $cm^{-1}$ ).

*a) Région de Franck-Condon de CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl*

Les énergies CASSCF/MS-CASPT2 sont données en unités atomiques dans l'annexe 1. Dans le tableau 2 ci-dessous, les écarts entre les états sont donnés en cm<sup>-1</sup>, la nature des états est précisée ainsi que les différentes forces d'oscillateur.

Au niveau MS-CASPT2, le poids de référence des états excités reproduit celui de l'état fondamental.

Etat		RASSCF	RASSI	MSCASPT2	ΔΔE
Nom	Nature	Energie	Force d'oscillateur	Energie	
<sup>1</sup> A' <sub>a</sub>	fondamental	0		0	
<sup>1</sup> A' <sub>b</sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub> → σ* <sub>A'</sub>	19 300	6,15.10 <sup>-4</sup>	18 050	1 250
<sup>1</sup> A'' <sub>a</sub>	d <sub>xy</sub> → σ* <sub>A'</sub>	19 700	6,50.10 <sup>-4</sup>	17 000	2 700
<sup>1</sup> A' <sub>c</sub>	d <sub>xy</sub> → σ* <sub>A''</sub>	26 500	5,22.10 <sup>-3</sup>	21 230	5 270
<sup>1</sup> A'' <sub>b</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> → σ* <sub>A''</sub>	30 100	2,08.10 <sup>-3</sup>	26 960	3 140
<sup>1</sup> A'' <sub>c</sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub> → σ* <sub>A''</sub>	33 200	1,47.10 <sup>-3</sup>	27 510	5 690
<sup>1</sup> A' <sub>d</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> → σ* <sub>A'</sub>	33 300	1,22.10 <sup>-4</sup>	27 400	5 900

tableau 2 : Région de Franck-Condon du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl :

*énergies CASSCF et CASSCF/MS-CASPT2, forces d'oscillateur*

Les états <sup>1</sup>A''<sub>b</sub> et <sup>1</sup>A''<sub>c</sub> proches en énergie et de même symétrie interagissent. Le calcul MSCASPT2 rend compte de cette interaction via un mélange de configurations. Il est à remarquer qu'aucun mélange avec l'état fondamental n'est observé.

L'interaction d'états excités avec des états plus bas en énergie diminue de façon plus importante l'énergie au niveau MSCASPT2 par rapport au niveau CASSCF.

Ainsi, l'état <sup>1</sup>A''<sub>c</sub> interagit avec l'état <sup>1</sup>A''<sub>a</sub>, ce qui explique sa grande stabilisation de 5 270 cm<sup>-1</sup> lors du traitement MSCASPT2.

De même, l'état <sup>1</sup>A'<sub>c</sub> interagit avec l'état <sup>1</sup>A'<sub>b</sub> et est ainsi abaissé de 5 690 cm<sup>-1</sup> ; <sup>1</sup>A'<sub>d</sub> interagit avec <sup>1</sup>A'<sub>a</sub> et est stabilisé de 5 900 cm<sup>-1</sup>.

Les plus grandes forces d'oscillateur sont obtenues pour les états  ${}_c^1A'$ ,  ${}_b^1A''$  et  ${}_c^1A''$  qui absorbent entre 21 230 et 27 510  $\text{cm}^{-1}$ . Ici, n'ayant pas inclus les orbitales p de l'atome de chlore dans l'espace actif, on ne rend pas compte des transitions de type ligand vers ligand, transitions qui semblent être responsables de la bande intense du spectre d'absorption classique<sup>15</sup> (Expérimentalement, un maximum d'absorption est observé dans le benzène pour une longueur d'onde de 336nm ( $29\,760\text{ cm}^{-1}$ )<sup>16</sup>). Cette étude est une étude préliminaire afin d'essayer de comprendre les expériences pompe –sonde. Cependant, afin de justifier la méthode de calcul choisie, un calcul prenant en compte à la fois les orbitales p du chlore, les orbitales d du métal devra être effectué (l'espace actif sera alors au minimum un espace actif 16e14a).

*b) Cas de CpFeCO<sub>2</sub>Br*

Un calcul CASSCF 8e10a (l'espace actif est le même que pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl) moyenné sur 10 racines suivi d'un calcul MSCASPT2 sur 6 racines (les 6 racines sont ainsi traités de façon identique) a permis d'établir la région de Franck-Condon décrite dans le tableau 3 ci-dessous :

Etat		RASSCF	RASSI	MSCASPT2	$\Delta\Delta E$
Nom	Nature	Energie	Force d'oscillateur	Energie	
${}_a^1A'$	fondamental	0		0	
${}_b^1A'$	$d_{z^2} \rightarrow \sigma^*_{A'}$	18 910	$5,5 \cdot 10^{-4}$	18 200	710
${}_a^1A''$	$d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	19 190	$5,9 \cdot 10^{-4}$	16 820	2370
${}_c^1A'$	$d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	25 790	$5,8 \cdot 10^{-3}$	21 720	4070
${}_b^1A''$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	28 904	$1,1 \cdot 10^{-3}$	26 650	2254
${}_c^1A''$	$d_{z^2} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	32 105	$1,4 \cdot 10^{-3}$	27 230	4875
${}_d^1A'$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma^*_{A'}$	32 750	$3,2 \cdot 10^{-4}$	26 690	6060

tableau 3 : Région de Franck-Condon du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Br :

*énergies CASSCF et CASSCF/MS-CASPT2, forces d'oscillateur*

L'état  ${}_d^1A'$ , par interaction avec l'état  ${}_c^1A'$ , voit son énergie fortement abaissée par le traitement MSCASPT2.

De même, l'état  ${}^c_1A''$  subit une grande stabilisation car il interagit avec les deux états plus bas en énergie :  ${}^a_1A''$  et  ${}^b_1A''$ .

Par rapport au complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl, le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Br possède qualitativement la même région de Franck-Condon. Les énergies des états excités ne sont pas très différentes car aucun état n'implique l'atome d'halogène de façon significative (même indirectement). Les forces d'oscillateurs sont du même ordre de grandeur. (ce que confirment en partie les spectres d'absorption classiques expérimentaux des deux complexes qui sont similaires).

*c) Cas de CpFeCO<sub>2</sub>I*

Un calcul CASSCF moyennés sur 5 racines a été effectué suivi d'un calcul MSCASPT2 sur 4 racines (ceci afin d'assurer une cohérence entre les valeurs de poids de référence des différents états). La région de Franck-Condon alors obtenue est précisée dans le tableau 4 (l'annexe 1 donne les énergies absolues des différents états calculés).

Etat		RASSCF	RASSI	MSCASPT2	$\Delta\Delta E$
Nom	Nature	Energie	Force d'oscillateur	Energie	
${}^a_1A'$	fondamental	0		0	
${}^b_1A'$	$d_{z^2} \rightarrow \sigma^*_{A'}$	20 360	$9,7 \cdot 10^{-4}$	19 250	1 110
${}^a_1A''$	$d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{A'}$	20 700	$4,4 \cdot 10^{-4}$	18 350	2 350
${}^c_1A'$	$d_{xy} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	27 210	$4,3 \cdot 10^{-3}$	22 350	4 860
${}^b_1A''$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	30 020	$3,9 \cdot 10^{-6}$	27 560	2 460
${}^c_1A''$	$d_{z^2} \rightarrow \sigma^*_{A''}$	32 910	$1,3 \cdot 10^{-5}$	27 150	5 760
${}^d_1A'$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma^*_{A'}$	34 040	$9,5 \cdot 10^{-5}$	27 860	6 180

tableau 4 : Région de Franck-Condon du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>I :

*énergies CASSCF et CASSCF/MS-CASPT2, forces d'oscillateur*

L'état  ${}^c_1A''$  est particulièrement stabilisé avec l'introduction de la corrélation dynamique car il interagit avec l'état  ${}^a_1A''$ . Sa stabilisation est telle qu'au niveau MSCASPT2, il est plus bas en énergie que l'état  ${}^b_1A''$ .

L'état  $^1A'$  interagit avec l'état plus bas en énergie  $^3A'$  et son énergie est ainsi considérablement abaissée avec le calcul MSCASPT2.

Qualitativement, la région de Franck-Condon est semblable à celles des complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl et CpFe(CO)<sub>2</sub>Br sauf pour les forces d'oscillateur des trois états les plus hauts en énergie qui sont négligeables dans le cas de l'iode. Mais dans les trois cas, les forces d'oscillateur calculées sont faibles, il n'y a pas de véritable différence entre le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>I et les deux précédents complexes.

Par rapport au complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Br, les énergies des états excités envisagés sont légèrement plus élevées.

A nouveau, un calcul précis avec les orbitales p de l'iode dans l'espace actif est à effectuer pour pouvoir comparer les énergies calculées ici et les spectres expérimentaux d'absorption classiques. Pour l'iode, comme les orbitales p sont plus diffuses, leur prise en compte peut conduire à des écarts importants par rapport au calcul effectué ici.

En conclusion, les régions de Franck-Condon des trois complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>X, (X=Cl, Br, I) calculées avec un espace actif 8e10a ne comportant pas les orbitales p des atomes d'halogène, possèdent de grandes similitudes et à ce stade de l'étude théorique, la différence de réactivité entre les trois complexes ne semble pas être due à la nature et aux énergies des états excités les plus bas de la région de Franck-Condon. La prise en compte d'un espace actif plus grand est à envisager mais ici le temps a manqué pour cette étude.

Par contre, toujours dans l'optique de comprendre les expériences pompe-sonde réalisées sur ces complexes, des coupes de surfaces d'énergie potentielle ont été calculées pour les états très bas en énergie (l'espace actif 8e10a est conservé dans la suite). Dans un premier temps, seuls les états singulets vont être pris en considération pour la description de processus directs ultra brefs.

Afin de rendre compte de la différence de réactivité concernant le départ du ligand halogéno, les courbes d'énergie potentielle relatives à la rupture fer-chlore ont été calculées. Par la suite, il est envisagé de construire les courbes fer-brome et fer-iode.

### **III. Courbes d'énergie potentielle selon Fe-Cl**

#### **1. Coordonnée de réaction**

Au préalable, afin de choisir une coordonnée de réaction adéquate, la géométrie du fragment CpFe(CO)<sub>2</sub> a été optimisée au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP, les bases étant les mêmes que pour l'optimisation du complexe. L'optimisation a été effectuée en symétrie C<sub>1</sub> afin de laisser relaxer toutes les coordonnées.

Le tableau 5 ci-dessous regroupe les principales caractéristiques à la fois de la géométrie du complexe auquel on a simplement enlevé l'atome de chlore et de celle du fragment optimisé.

	Géométrie complexe sans Cl	Géométrie optimisée
Fe-CO	1.79	1.77
Fe-C <sub>1</sub>	2.19	2.21
Fe-C <sub>2</sub>	2.17	2.19
Fe-C <sub>3</sub>	2.15	2.22
C <sub>3</sub> FeCO	94.12	101.7

tableau 5 : résultat de l'optimisation de géométrie DFT B3LYP du fragment CpFe(CO)<sub>2</sub>

Les principaux changements concernent les distances fer / carbones du ligand cyclopentadiényle. Par contre, les ligands carbonyles demeurent en symétrie pseudo-tétraédriques. Et surtout la différence d'énergie DFT-B3LYP entre les deux géométries est seulement de 3,6 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Compte tenu de ces observations, pour rendre compte du départ du ligand chloro, il est raisonnable de ne considérer que l'élongation de la liaison fer-chlore, le reste de la molécule étant supposé figé, et ce, même pour des simulations dynamiques à temps long puisqu' aucune vibration ne semble venir interagir de façon significative avec l'élongation Fe-Cl pour mener du complexe au fragment CpFe(CO)<sub>2</sub>.

#### **2. Courbes d'énergie potentielle**

Sur cette base, les courbes d'énergie potentielle selon Fe-Cl ont été calculées dans un premier temps au niveau CASSCF moyenné sur 5 racines. L'espace actif 10e13a et les bases employées sont les mêmes que pour la description de la région de Franck-Condon. Les énergies calculées

pour les symétrie A' et A'' et pour les multiplicités de spin singulet et triplet sont données dans l'annexe 2.

Les allures des courbes d'énergie potentielle pour les états singlets de symétrie a' sont représentées dans la figure 4.

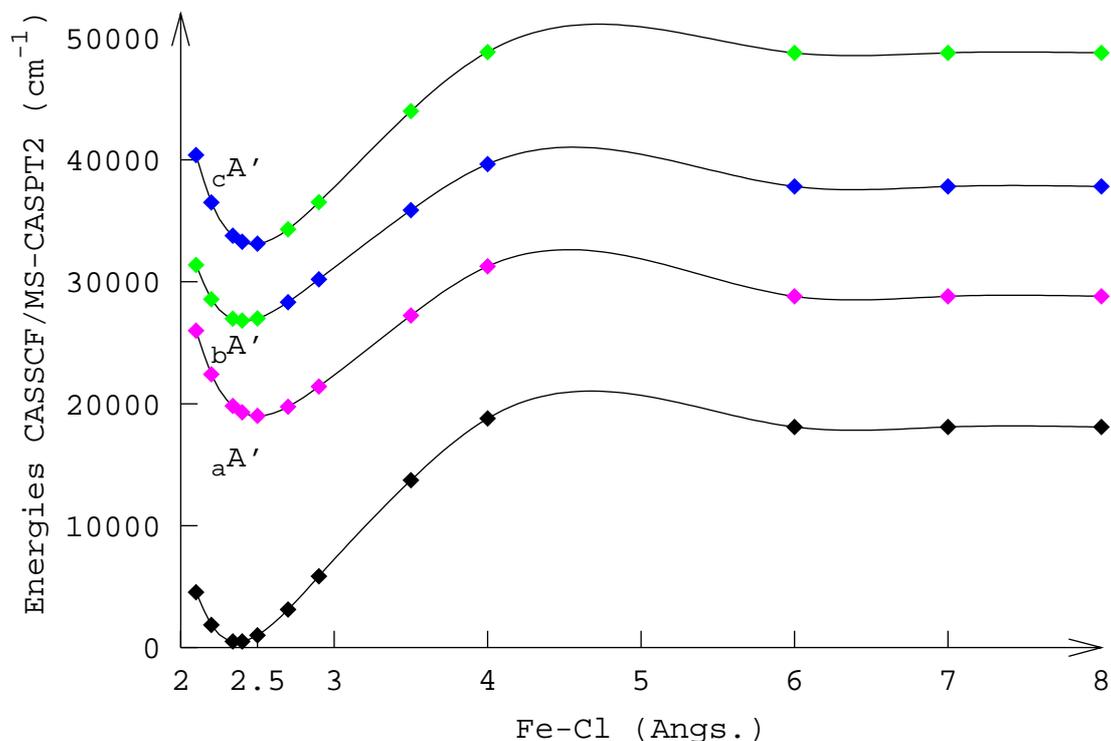


figure 4 : Courbes d'énergie potentielle des états adiabatiques singlets de symétrie a' du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl le long de la coordonnée de réaction distance Fe-Cl.

Par analogie avec une étude théorique faite sur l'étirement de la liaison Sn-I dans le complexe (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnI, une explication peut être donnée sur la forme des courbes d'énergie potentielle<sup>17</sup>.

Les calculs n'ont pas permis de mettre en évidence des états, trop hauts en énergie, pouvant interagir avec les états les plus bas en énergie.

L'état fondamental possède une barrière d'énergie potentielle due à un croisement évité avec l'état <sup>1</sup>(σ<sub>Fe-Cl</sub>σ\*<sub>Fe-Cl</sub>). L'orbitale σ<sub>Fe-Cl</sub> est une orbitale liante entre une orbitale p du chlore notée p<sub>1</sub> et une orbitale d du fer, ces orbitales étant adaptées en symétrie. Le diagramme de corrélation d'états ci-dessous (figure 5) schématise le croisement qui peut être à l'origine de la barrière au niveau du fondamental.

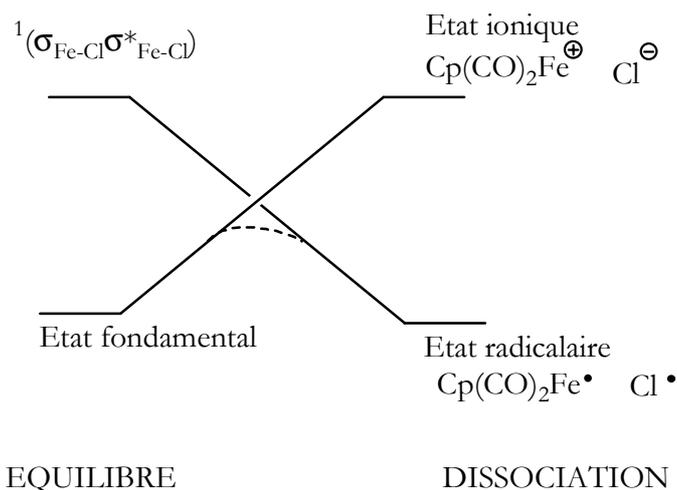


figure 5 : diagramme de corrélation d'états proposant une explication pour la barrière d'énergie potentielle obtenue pour l'état fondamental

L'état  $^1(\sigma_{\text{Fe-Cl}}\sigma_{\text{Fe-Cl}}^*)$  serait un état dissociatif corrélant avec l'état radicalaire  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^\bullet, \text{Cl}^\bullet$ . L'état fondamental donnerait à dissociation l'état ionique  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^\oplus, \text{Cl}^\ominus$ .

De même, les barrières d'énergie potentielle obtenues pour les états  $^1(d \rightarrow \sigma_{\text{Fe-Cp}}^*)$  peuvent s'interpréter par l'interaction entre ces états et des états plus hauts en énergie, non révélés par le calcul effectué ici. La figure 6 donne une suggestion d'un diagramme de corrélation qui permet d'expliquer ces barrières :

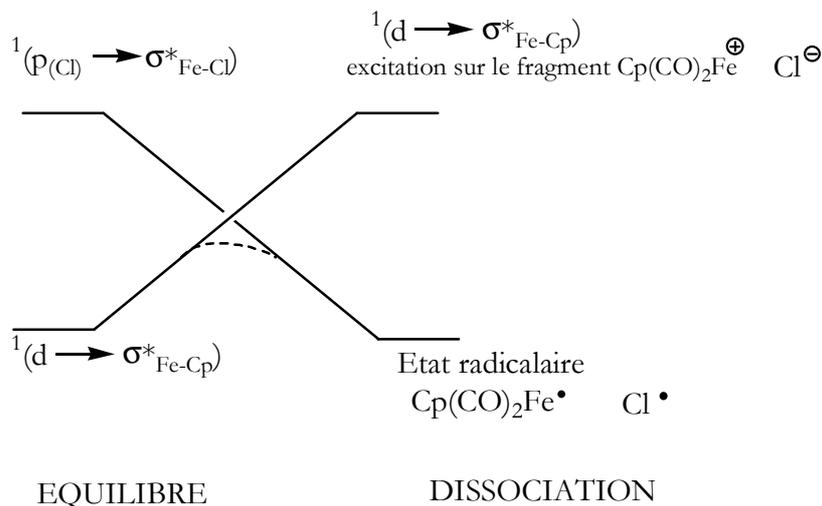


figure 6 : diagramme de corrélation d'états proposant une explication pour la barrière d'énergie potentielle observée pour les états  $^1(d \rightarrow \sigma_{\text{Fe-Cp}}^*)$

L'état  $^1(d \rightarrow \sigma_{\text{Fe-Cp}}^*)$  corrèlerait avec l'état très haut en énergie  $\{^1(d \rightarrow \sigma_{\text{Fe-Cp}}^*)$  du fragment  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^\oplus$  et anion  $\text{Cl}^\ominus\}$ .

L'état le plus bas en énergie à dissociation (état obtenu suite à une rupture homolytique de la liaison Fe-Cl) serait à corrélérer avec un état  $^1(p_{Cl} \rightarrow \sigma_{Fe-Cl}^*)$ , on note  $p_{Cl}$  les deux orbitales p du chlore (autre que  $p_1$ ) qui ne participent pas à la liaison  $\sigma_{Fe-Cl}$ .

A distance infinie entre les fragments, l'état  $^1(\sigma_{Fe-Cl} \sigma_{Fe-Cl}^*)$  est dégénéré avec les états  $^1(p_{Cl} \rightarrow \sigma_{Fe-Cl}^*)$  et ces trois états permettent de décrire l'état radicalaire Cp(CO)<sub>2</sub>Fe•, Cl•.

Comme les états de symétrie  $a''$  possèdent des forces d'oscillateurs voisines des états de symétrie  $a'$ , leurs courbes d'énergie potentielle ont également été calculées (figure 7).

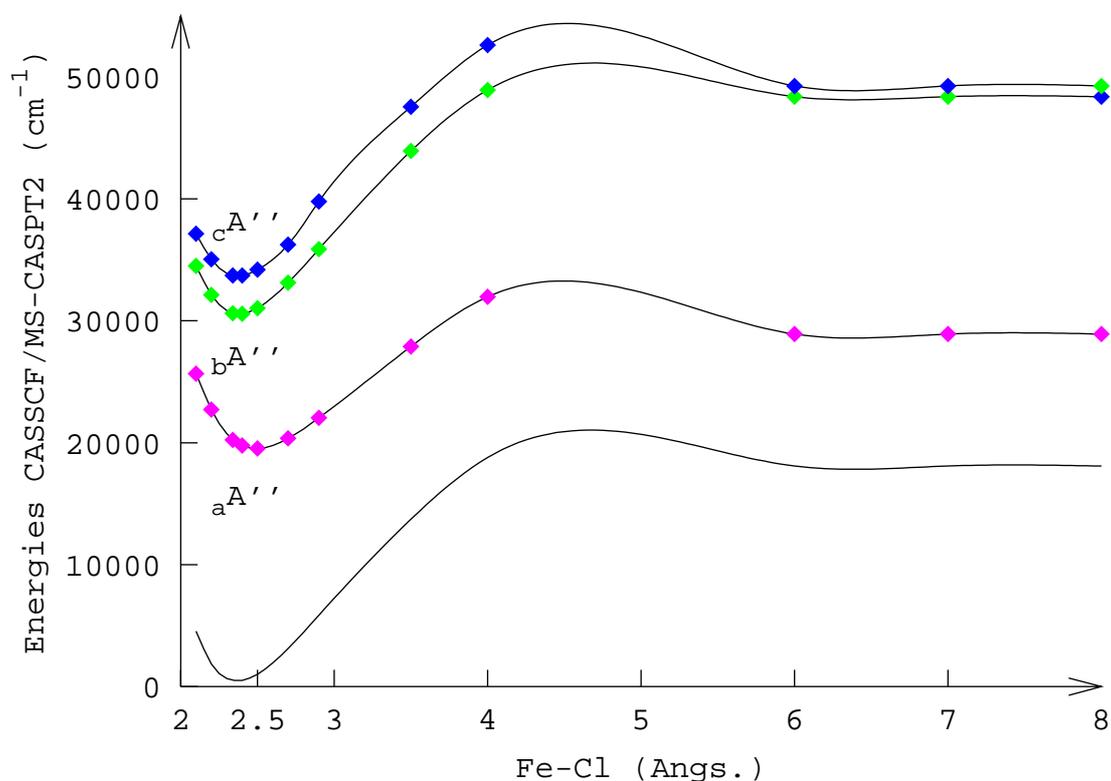


figure 7 : Courbes d'énergie potentielle des états adiabatiques singulets de symétrie  $a''$  du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl le long de la coordonnée de réaction distance Fe-Cl.

De même, pour les états de symétrie  $a''$ , des états plus hauts en énergie peuvent expliquer par leur interaction avec les états calculés ici les barrières d'énergie potentielle. Des calculs plus complets doivent être menés pour attribuer une nature précise aux différents états impliqués.

En ce qui concerne la photoréactivité de ce complexe, le calcul des états les plus bas en énergie pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl montre que tous les états singulets sont liés et présentent une

barrière de dissociation après 4.0 Å. La dissociation directe de la liaison Fe-Cl est par conséquent peu favorable, ce qui est confirmé par les expériences pompe-sonde (figure 2).

#### **IV. Description du départ d'un ligand carbonyle dans le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl**

Les expériences pompe-sonde entraînent le départ d'un ligand CO (noté CO<sub>diss</sub> par la suite) pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl, 40 fs après irradiation à 400nm.

Pour tenter de comprendre quels sont les états électroniques impliqués, deux coordonnées de réaction ont été proposées, les diagrammes de corrélation d'états entre la géométrie d'équilibre et la géométrie de dissociation du ligand CO<sub>diss</sub> ont été calculés pour chacune d'elles.

##### **1. Un premier diagramme de corrélation d'états**

Dans un premier temps, une liaison fer-carbonyle a été étirée, le reste de la molécule demeure figé. Le choix de cette coordonnée de réaction repose sur le fait que pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl, le départ du premier ligand carbonyle est très rapide. La stratégie est la même que celle adoptée dans le chapitre 2.

Un calcul CASSCF 8e10a moyenné sur 7 racines en symétrie C<sub>1</sub> pour la géométrie d'équilibre et la géométrie de dissociation a permis d'établir le diagramme de corrélation de la figure 8, les énergies sont données dans l'annexe 3 et dans le tableau 6 pour les énergies relatives (les énergies MSCASPT2 calculées pour la géométrie d'équilibre en symétrie C<sub>s</sub> sont rappelées entre parenthèses). Les labels attribués aux différents états sont ceux de la partie III (la nomenclature des représentations de la symétrie C<sub>s</sub> sont conservées ici pour plus de clarté).

dA'	<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→σ*<sub>A'</sub>)</sub>	33 870 (27 400)	Non calculé	<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→σ*<sub>A'</sub>)</sub>	dA'
cA''	<sup>1</sup> (d <sub>z<sup>2</sup>→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	32 700 (27 510)	Non calculé	<sup>1</sup> (d <sub>xy→σ*<sub>A'</sub>)</sub>	aA''
bA''	<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	29 500 (26 960)	39 740	<sup>1</sup> (d <sub>z<sup>2</sup>→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	bA'
cA'	<sup>1</sup> (d <sub>xy→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	26 700 (21 230)	36 620	<sup>1</sup> (d <sub>z<sup>2</sup>→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	cA''
bA'	<sup>1</sup> (d <sub>z<sup>2</sup>→σ*<sub>A'</sub>)</sub>	20 130 (18 050)	26 410	<sup>1</sup> (d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	bA''
aA''	<sup>1</sup> (d <sub>xy→σ*<sub>A'</sub>)</sub>	19 930 (17 000)	20 640	<sup>1</sup> (d <sub>xy→σ*<sub>A''</sub>)</sub>	cA'
aA'	Etat fondamental	0	13 520	Etat fondamental	aA'
EQUILIBRE			DISSOCIATION		

tableau 6 : énergies relatives en cm<sup>-1</sup> des différents états excités pour la géométrie d'équilibre et pour la dissociation du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl

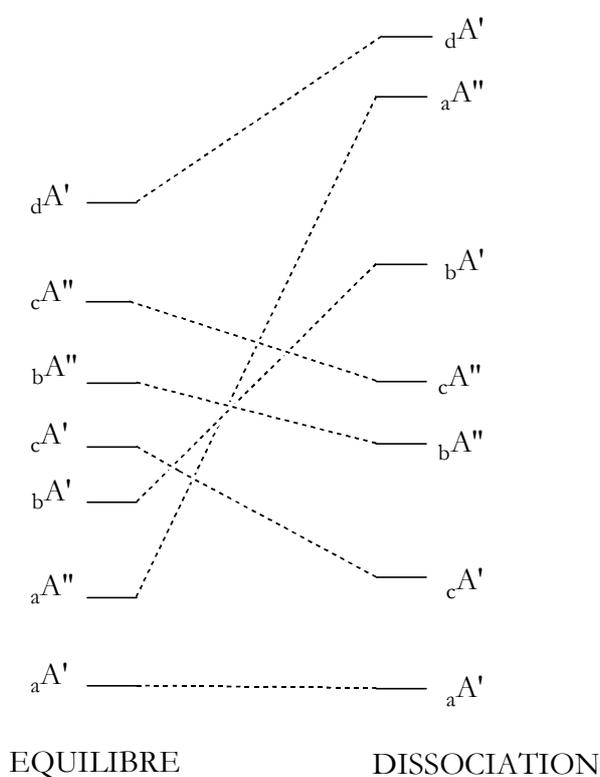


figure 8 : diagramme de corrélation d'états entre la géométrie d'équilibre du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl et la situation de dissociation d'un ligand carbonyle

Les énergies des états dans la région de Franck-Condon sont semblables aux énergies obtenues précédemment avec un calcul effectué en symétrie C<sub>s</sub>. Seule une inversion énergétique entre les états <sup>1</sup>(d<sub>z<sup>2</sup>→σ\*<sub>A'</sub>) et <sup>1</sup>(d<sub>xy→σ\*<sub>A'</sub>) est observée (ces deux états restent cependant très proches en énergie), il y a bien cohérence entre les deux calculs C<sub>1</sub> et C<sub>s</sub>.</sub></sub>

L'état  $^1(d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma_{A'}^*)$ , absorbant à 400 nm ( $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ) est dissociatif mais subit deux croisements évités avec les états liants  $^1(d_{z^2} \rightarrow \sigma_{A'}^*)$  et  $^1(d_{xy} \rightarrow \sigma_{A'}^*)$ . Ces deux derniers états (excitation vers  $\sigma_{A'}^*$ ) sont fortement déstabilisés à dissociation car ils correspondent alors à une situation quasi-ionique pour laquelle l'atome de chlore est chargé négativement suite à l'excitation vers l'orbitale  $\sigma_{A'}^*$  qui possède une contribution non nulle sur le chlore. Le départ d'un ligand carbonyle semble accentuer la charge sur l'atome de chlore, l'orbitale  $\sigma_{A'}^*$  est alors déstabilisée par augmentation de l'interaction antiliante  $\sigma_{\text{Fe-Cl}}^*$ .

La prise en compte de la seule élongation Fe-CO<sub>dis</sub> ne permet pas de rendre compte d'un état dissociatif pouvant conduire rapidement au départ d'un ligand carbonyle lors d'une expérience pompe-sonde.

Toute cette analyse est limitée puisque la corrélation dynamique n'est pas prise en compte.

Malgré cela, une autre voie a été explorée au préalable : celle qui remet en question la coordonnée de réaction choisie.

## **2. Nouvelle coordonnée de réaction**

Pour cela, une optimisation de géométrie du fragment CpFeCOCl (symétrie C<sub>1</sub>) a été réalisée au niveau DFT B3LYP (la description des atomes est la même que jusqu'à présent).

	Géométrie initiale	Géométrie optimisée
Fe-Cl	2.34	2.21
Fe-CO	1.9	1.78
Fe-C <sub>1</sub>	2.19	2.17
Fe-C <sub>2</sub>	2.17	2.17 (2.12)
Fe-C <sub>3</sub>	2.15	2.13 (2.12)
C <sub>1</sub> FeCl	89.2	105.3
Cl FeCO	88.4	97.7

tableau 7 : optimisation de géométrie DFT B3LYP du fragment CpFe(CO)Cl

Les longueurs métal-ligand sont raccourcies (tableau 7) : le départ d'un ligand carbonyle qui prélève les électrons au métal par rétrodonation, rend ces derniers électrons disponibles pour les autres liaisons. La différence d'énergie DFT B3LYP est de 13,1 kcal.mol<sup>-1</sup>.

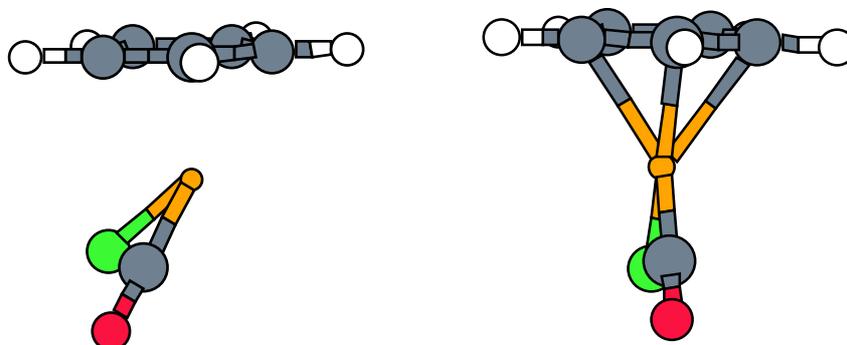


figure 9 : géométries du fragment CpFe(CO)Cl, dans le complexe (à gauche), et optimisée en DFT B3LYP (à droite)

Les écarts les plus importants concernent l'orientation des ligands carbonyle et chloro comme le schématise la figure 9. Dans la suite de l'étude, il faudra sans doute rendre compte de ceci ; la coordonnée de réaction choisie rendra compte simultanément de l'étirement de la liaison Re-CO<sub>diss</sub> et de la déformation du fragment. Pour cela, un calcul CASSCF va être effectué sur différentes géométries qui rendent compte des modifications à la fois de l'angle ClFeCO et de l'angle entre l'axe z et le plan défini par (ClFeCO). Lorsque l'angle ClFeCO varie de 3°, le second angle varie de 4° environ. Et pour chaque distance Re-CO<sub>diss</sub>, on retiendra la géométrie qui donne les énergies les plus basses.

Le calcul a été effectué pour les géométries suivantes :

	Géométrie 1	Géométrie 2
Angle ClFeCO	88.4	91.4
Angle (axe z), plan (ClFeCO)	124	128

La géométrie 1 correspond à la géométrie déjà étudiée auparavant.

Le diagramme de corrélation entre les situations correspondant aux distances Fe-CO<sub>diss</sub>=1.79Å et Fe-CO<sub>diss</sub>=50 Å est donné dans la Figure 10 ci-dessous, les énergies calculées au niveau CASSCF 8e10a sont données dans l'annexe 3.

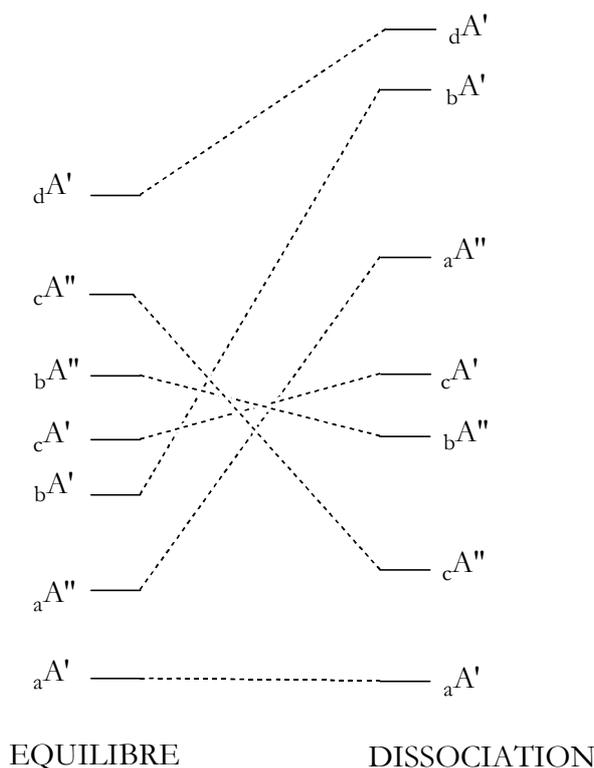


Figure 10 : diagramme de corrélation d'états pour la géométrie 2 du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl, géométrie pour laquelle la fragment CpFe(COCl) se rapproche du fragment optimisé.

A nouveau, aucun état dissociatif n'est mis en évidence parmi les états les plus bas en énergie. Le même comportement est globalement observé : les états correspondant à une excitation vers l'orbitale  $\sigma_{A'}^*$ , sont déstabilisés puisqu'ils possèdent un caractère ionique (charge négative sur le chlore due au fait que l'orbitale  $\sigma_{A'}^*$ , est en partie une orbitale  $\sigma_{Fe-Cl}^*$ ).

Cette stratégie de choix de coordonnée de réaction ne semble pas adaptée à ce problème.

Il faudrait trouver une coordonnée de réaction qui permette de décrire des états dissociatifs dans la région de 400nm. Il semblerait d'après l'étude menée ici que cette coordonnée de réaction doit stabiliser les états correspondant à une excitation vers l'orbitale  $\sigma_{A'}^*$ , puisque ces états empêchent par leur déstabilisation une dissociation rapide.

Cependant, avant toute chose, un calcul traitant de la corrélation dynamique est indispensable ici. Malheureusement, le temps a manqué pour continuer cette étude, tous nos efforts étant concentrés sur la recherche d'une coordonnée de réaction adéquate.

## **V. Conclusion et perspectives**

Les régions de Franck-Condon des trois complexes CpFe(CO)<sub>2</sub>X, X=Cl, Br, I, sont semblables : les états les plus bas en énergie sont des états TCML et les forces d'oscillateur sont faibles, l'état absorbant fortement possède une énergie comprise entre 21 000 cm<sup>-1</sup> et 22 000 cm<sup>-1</sup> selon le ligand X.

Pour expliquer le départ direct ultra bref d'un ligand (le premier carbonyle part en 40 fs), l'irradiation doit atteindre un état excité singulet dissociatif.

Les potentiels décrivant le départ du ligand chloro dans CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl et associés aux états excités singulets sont liants et confirment les faits expérimentaux d'absence de départ bref du ligand chloro. Il sera intéressant de réaliser la même étude pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>I : le départ bref du ligand iodo s'effectue-t-il directement à partir d'un état singulet ?

L'étude s'est ensuite heurtée au problème du choix d'une coordonnée de réaction susceptible de rendre compte du départ rapide d'un premier ligand carbonyle. Faire partir un ligand carbonyle en maintenant le reste de la molécule figé est insuffisant. La coordonnée de réaction plus complète traduisant à la fois l'élongation d'une liaison carbonyle et le réarrangement du fragment CpFeCO (le ligand cyclopentadiényle est inchangé) ne conduit pas non plus à un état singulet dissociant.

Pour continuer cette étude, un calcul avec un espace actif suffisant est à réaliser. La dissociation d'un premier ligand carbonyle exige un traitement précis de la corrélation dynamique : pour cela, un calcul CASSCF avec un espace actif suffisant et un nombre de racines important (il semble que 7 racines soit un nombre trop faible ici) est à envisager pour servir de calcul de référence pour un calcul MS-CASPT2. L'élongation de la liaison Fe-CO<sub>diss</sub> n'est peut-être pas une coordonnée de réaction adaptée. Une telle coordonnée devra rendre compte du fait que la réactivité étudiée a lieu en 40 fs.

Il reste encore à explorer la piste concernant la participation éventuelle du ligand cyclopentadiényle : par translation, a-t-il le temps en 40 fs, de passer d'une situation  $\eta^5$  à une situation  $\eta^3$ ? L'analyse du fragment optimisé CpFe(CO)Cl ne montre cependant pas une telle tendance au niveau orbitalaire, les orbitales moléculaires ne sont pas combinaison linéaire d'orbitales atomiques de trois atomes de carbone consécutifs du ligand cyclopentadiényle, comme ce serait le cas en configurations  $\eta^3$ .

Ou alors, prendre une coordonnée de réaction plus complète. La question maintenant est de savoir s'il est possible de dissocier un seul ligand carbonyle ou est-ce qu'il ne faut pas dans le cas du complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl prendre en compte les départs simultanés des deux ligands carbonyles?. Une dynamique à deux dimensions rendrait peut-être mieux compte des nombreuses possibilités qui s'offrent à la molécule lors de l'expérience pompe-sonde.

Les termes de couplage spin-orbite doivent être calculés pour estimer une participation éventuelle des états triplets.

Par la suite, une simulation dynamique pompe-sonde pourra être effectuée sur les surfaces construites en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le paquet d'ondes nucléaires dans le même type de démarche que pour le chapitre 2<sup>18,19</sup> ou en résolvant l'équation de Liouville via une approche par la matrice densité<sup>20</sup> qui a déjà trouvé applications dans des domaines variés comme le refroidissement laser<sup>21</sup> ou le contrôle de la chiralité d'un produit de réaction<sup>22</sup>.

Il est à remarquer ici que les expériences étant effectuées en phase gaz, une coordonnée de réaction supplémentaire décrivant la solvation est inutile.

**ANNEXE 1**

Le poids de chaque référence au niveau MSCASPT2 est précisé entre parenthèse suite à l'énergie MSCASPT2.

Energies CASSCF (calcul moyenné sur 5 racines) et énergies CASSCF/MSCASPT2 (calcul multi-états sur 5 racines) pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Cl.

Etats	Energies		Energies	
	CASSCF	Poids de la configuration	MSCASPT2	Poids de la configuration
Racine 1 de symétrie A'	-210.782389	0.83	-212.04804952 (0.73981)	0.82
Racine 2 de symétrie A'	-210.694404	0.79	-211.96575580 (0.73662)	0.78
Racine 3 de symétrie A'	-210.661749	0.57	-211.95125872 (0.73125)	0.68
Racine 4 de symétrie A'	-210.630697	0.59	-211.9231318 (0.72906)	0.63
Racine 1 de symétrie A''	-210.692460	0.76	-211.97046833 (0.73445)	0.37/0.33
Racine 2 de symétrie A''	-210.645065	0.82	-211.92510273 (0.73383)	0.33/0.39
Racine 3 de symétrie A''	-210.631000	0.67	-211.92260243 (0.73060)	0.57

Energies CASSCF (calcul moyenné sur 10 racines) et énergies CASSCF/MSCASPT2 (calcul multi-états sur 6 racines) pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>Br.

Etats	Energies		Energies	
	CASSCF	Poids de la configuration	MSCASPT2	Poids de la configuration
Racine 1 de symétrie A'	-209.158826	0.82	-210.53965250 (0.71902)	0.79
Racine 2 de symétrie A'	-209.072623	0.78	-210.45664480 (0.71660)	0.81
Racine 3 de symétrie A'	-209.041248	0.57	-210.44062741 (0.71218)	0.61
Racine 4 de symétrie A'	-209.009481	0.55	-210.41794833 (0.70610)	0.49
Racine 1 de symétrie A''	-209.071307	0.75	-210.46297008 (0.71457)	0.73
Racine 2 de symétrie A''	-209.027033	0.71	-210.41815198 (0.71451)	0.42
Racine 3 de symétrie A''	-209.012440	0.58	-210.41548848 (0.71089)	0.39

Energies CASSCF (calcul moyenné sur 5 racines) et énergies CASSCF/MSCASPT2 (calcul multi-états sur 4 racines) pour le complexe CpFe(CO)<sub>2</sub>I.

Etats	Energies		Energies	
	CASSCF	Poids de la configuration	MSCASPT2	Poids de la configuration
Racine 1 de symétrie A'	-207.204584	0.83	-208.47990814 (0.73633)	0.81
Racine 2 de symétrie A'	-207.111756	0.80	-208.39212086 (0.73321)	0.81
Racine 3 de symétrie A'	-207.080537	0.58	-208.37798826 (0.72828)	0.65
Racine 4 de symétrie A'	-207.049391	0.59	-208.35287320 (0.72201)	0.58
Racine 1 de symétrie A''	-207.110199	0.75	-208.39625648 (0.73160)	0.87
Racine 2 de symétrie A''	-207.067695	0.81	-208.35612436 (0.73102)	0.69
Racine 3 de symétrie A''	-207.054516	0.66	-208.35424508 (0.72724)	0.59

**ANNEXE 2**

Energies CASSCF (10e13a, moyenné sur 5 racines) relatives à -210. selon la direction Fe-Cl (en Å) pour les états singulets de symétrie a'.

Fe-Cl	2.1	2.2	2.34	2.4	2.5	2.7	2.9	3.5	4.0	4.5	50
<b>Racine 4</b>	.600552	.618271	.630697	.632921	.633714	.628271	.618167	.584066	.561961	-	.562304
<b>Racine 3</b>	.641610	.654441	.661749	.662458	.661601	.655525	.647036	.621177	.603861	.590446	.612287
<b>Racine 2</b>	.666250	.682521	.694404	.696748	.698084	.694633	.687098	.660505	.642115	.627947	.653366
<b>Racine 1</b>	.764036	.776257	.782389	.782396	.780116	.770470	.758027	.722168	.699014	.681072	.702233

Energies CASSCF (10e13a, moyenné sur 5 racines) relatives à -210. selon la direction Fe-Cl (en Å) pour les états singulets de symétrie a''.

Fe-Cl	2.1	2.2	2.34	2.4	2.5	2.7	2.9	3.5	4.0	50
<b>Racine 3</b>	.615380	.624948	.631000	.631014	.628775	.619439	.603355	.567854	.544835	.560075
<b>Racine 2</b>	.627366	.638220	.645065	.645268	.643196	.633683	.621166	.584410	.561600	.564104
<b>Racine 1</b>	.667671	.681097	.692460	.694610	.695683	.691919	.684251	.657552	.638913	.652897

**ANNEXE 3**

Energies CASSCF (10e13a, moyenné sur 7 racines, symétrie C<sub>1</sub>) relatives à -210. selon la direction Fe-CO (en Å) pour les états singulets (géométrie 1, géométrie 2)

Fe-CO	1.79	50
<b>Racine 7</b>	.630315	.603551
	.621232	.653310
<b>Racine 6</b>	.635629	.617777
	.624645	.660543
<b>Racine 5</b>	.650240	-
	.641953	-
<b>Racine 4</b>	.662953	-
	.658373	-
<b>Racine 3</b>	.692950	.664294
	.682291	.696957
<b>Racine 2</b>	.693862	.690631
	.689577	.719313
<b>Racine 1</b>	.784730	.723082
	.777542	.748302

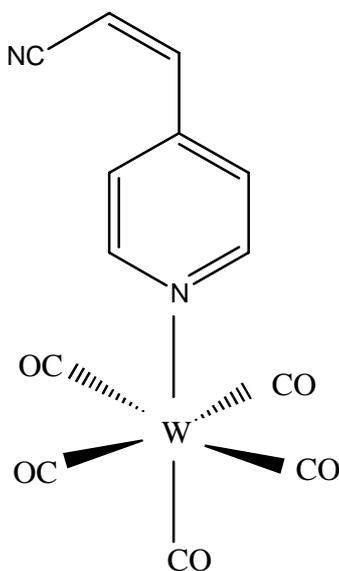
### Chapitre 3 : Références

- <sup>1</sup> A.Assion, T.Baumert, M.Bergt, T.Brixner, B.Kiefer, V.Seyfried, M.Strehle, G.Gerber, *Science*, **1998**, 282, 919
- <sup>2</sup> *actualité chimique*, **février 2001**
- <sup>3</sup> J.Manz, L.Wöste, *Femtosecond Chemistry*, volume 1, VCH
- <sup>4</sup> B.Bescos, H.Buchenau, R.Hoch, H.-J.Schmidtke, G.Gerber, *Chem.Phys.Letters*, **1998**, 285, 64
- <sup>5</sup> M.Simon, F.Träger, A.Assion, B.Lang, S.Voll, G.Gerber, *Chem.Phys.Letters*, **1998**, 296, 579
- <sup>6</sup> R.Goldstein, J.Grosser, O.Hoffmann, D.Wöbne, G.Gerber, H.-J.Schmidtke, *Chem.Phys.Letters*, **2002**, 361, 29
- <sup>7</sup> L.Banares, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *Chem.Phys.Letters*, **1997**, 267, 141
- <sup>8</sup> L.Banares, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *J.Chem.Phys.*, **1998**, 108(14), 5799
- <sup>9</sup> O.Rubner, T.Baumert, M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, V.Engel, *Chem.Phys.Letters*, **2000**, 316, 585
- <sup>10</sup> M.Bergt, B.Kiefer, G.Gerber, *J.Mol.Structure*, **1999**, 480, 207
- <sup>11</sup> T.Brixner, B.Kiefer, G.Gerber, *Chem.Phys.*, **2001**, 267, 241
- <sup>12</sup> M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A.Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O.Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A.Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. González, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, 98, Revision A.7
- <sup>13</sup> A.Vierheilig, D.Moigno, W.Kiefer, A.Materny, *J.Mol.Spectroscopy*, **2002**, 211, 58
- <sup>14</sup> K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M.R.A. Blomberg, D.L. Cooper, T. Fleig, M.P. Fülcher, C. de Graaf, B.A.Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B.O. Roos, A.J. Sadlej, M. Schütz, B.Schimmelpfennig, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P.E.M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O.Widmark, 5.0, Lund University, Sweden
- <sup>15</sup> C.E.Borja, V.Jakubek, A.J.Lees, *Inorg.Chem.*, **1998**, 37, 2281
- <sup>16</sup> D.G.Alway, K.W.Barnett, *Inorg.Chem.*, **1978**, 17, 2827
- <sup>17</sup> N.Ben Amor, C.Daniel, *Coord.Chem.Rev.*, **2002**, 226, 11

- 
- <sup>18</sup> Y.Zhao, O.Kühn, *Chem.Phys.Letters*, **1999**, 302, 7
- <sup>19</sup> M.V.Korolkov, B.Schmidt, *Chem.Phys.Letters*, **2002**, in press
- <sup>20</sup> S.Chang, V.Minogin, *Physics Reports*, **2002**, 365, 65
- <sup>21</sup> A.Bartana, R.Kosloff, D.J.Tannor, *J.Chem.Phys.*, **1997**, 104, 1435
- <sup>22</sup> K.Hoki, L.Gonzalez, Y.Fujimura, *J.Chem.Phys.*, **2002**, 116, 2433

# CHAPITRE 4

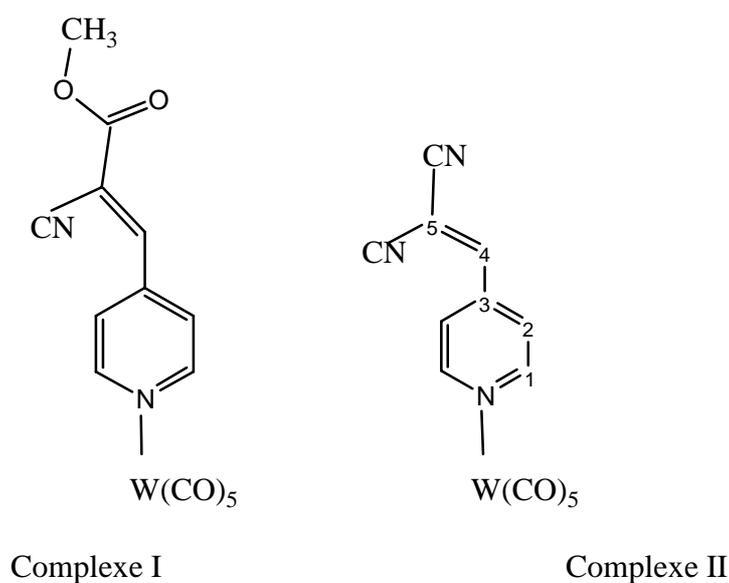
## Introduction à l'étude théorique des propriétés physico-chimiques de deux dérivés du complexe



## I. Introduction

Les recherches portant sur le complexe W(CO)<sub>5</sub>(pyridine) et sur ses dérivés se sont tournées en particulier vers leurs propriétés photophysiques telles que leur luminescence<sup>1,2,3,4,5</sup>, photochimiques (photosubstitution du ligand pyridine ou d'un de ses dérivés<sup>6,7,8,9,10,11,12,13,14</sup>) et sur leur intérêt en tant que matériaux en optique non linéaire<sup>15,16,17,18,19,20</sup>.

Les molécules dans lesquelles les groupes donneur et accepteur sont liés via un pont  $\pi$  conjugué possèdent des propriétés d'optique non linéaire intéressantes. C'est pourquoi, l'équipe de J.Zakrzewski s'est penchée sur les deux complexes décrits dans la Figure 1. Le but est d'obtenir des complexes possédant une bande TCML déplacée vers le rouge et ayant un fort solvatochromisme<sup>21</sup>.



*Figure 1*

Par la suite, pour faciliter l'écriture, les deux ligands dérivés du ligand pyridine seront notés respectivement (py-cn,ester) pour le complexe I et (py-cn<sub>2</sub>) pour le complexe II.

Ces complexes ont été caractérisés par des méthodes d'analyse élémentaire, de spectroscopies UV et RMN et très récemment par rayons X.

Les spectres d'absorption UV présentent des bandes TCML extrêmement déplacées vers le rouge par rapport au complexe W(CO)<sub>5</sub>(Pyridine). Il est reconnu que l'état le plus bas en énergie est un état TCML du métal vers une orbitale antiliante localisée sur le ligand dérivé de la pyridine.

De plus, les effets de solvant sont très importants puisque l'énergie de l'état le plus bas en énergie dépend très fortement du solvant. De plus, dans le toluène, un nouvel état, proche en énergie du précédent, est observé. Sa nature n'a pas encore été élucidée avec précision.

Après excitation laser à 532 nm, une bande d'absorption intense apparaît. Cette bande serait due à un transfert d'électrons du métal vers le ligand pyridine appauvri en électrons, suivi par un transfert d'électrons en sens inverse très rapide.

Afin de comprendre ces observations expérimentales, différents calculs sont envisagés pour les deux complexes de la figure 1 : une optimisation de géométrie DFT-B3LYP donnera une structure géométrique du complexe, la région de Franck-Condon (natures des états excités et énergies) sera alors calculée pour rendre compte du spectre d'absorption classique.

L'étude théorique sur le complexe W(CO)<sub>5</sub>(pyridine) est effectuée par S.Zalis, Prague (projet européen COST D14). La comparaison entre les complexes I et II et ce complexe pourra permettre de comprendre pourquoi pour les deux complexes étudiés ici, les spectres d'absorption sont décalés vers le rouge.

## **II. Structures géométriques**

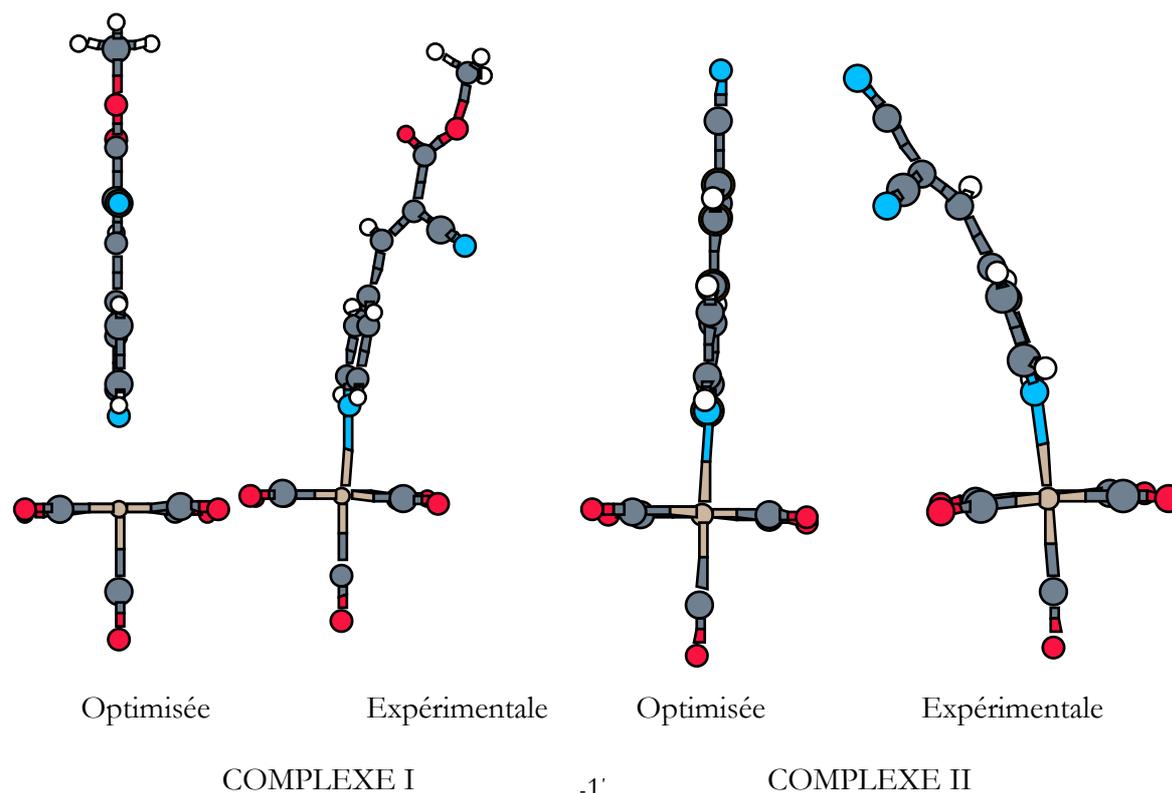
Dans un premier temps, la géométrie d'équilibre de l'état fondamental a été optimisée au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP. Les électrons de cœur des atomes sont décrits par des pseudo-potentiels de DOLG (ces pseudo-potentiels vont permettre de décrire les effets relativistes sur l'atome de tungstène, voir chapitre 1) et les électrons de valence sont décrits par les bases (8s7p6d) → [6s5p3d] pour le tungstène, (4s4p) → [2s2p] pour les atomes de carbone et d'azote, (4s5p) → [2s3p] pour l'oxygène. Les atomes d'hydrogène sont traités par une base (4s) → [2s].

Un optimisation de géométrie effectuée en symétrie C<sub>1</sub> et en symétrie C<sub>s</sub> pour le complexe II montre que la géométrie d'équilibre en phase gaz adopte une symétrie C<sub>s</sub>. Par la suite, cette symétrie est conservée. Par analogie, pour le complexe I, l'optimisation de géométrie a été réalisée en symétrie C<sub>s</sub>.

Le tableau 1 regroupe quelques distances (en Angström) et angles (en degré) caractérisant les deux complexes pour les géométries optimisées et expérimentales. La figure 2 représente les 4 structures.

	COMPLEXE I		COMPLEXE II	
	Optimisation	Structure RX	Optimisation	Structure RX
W-N	2.30	2.27	2.30	2.27
W-(C <sub>1</sub> O) <sub>ax</sub>	2.06	2.07 (2.07)	2.06	2.07 (2.03)
W-(C <sub>2</sub> O) <sub>ax</sub> Active	2.06	2.03 (2.04)	2.06	2.07 (2.00)
W-CO <sub>eq</sub>	2.01	1.98	2.01	1.99
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.46	1.46	1.46	1.46
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.36	1.33	1.34	1.31
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	131.1	127.9	130.7	130.5
(C <sub>1</sub> O) <sub>ax</sub> W(C <sub>1</sub> O) <sub>ax</sub>	90.3	90.0	90.2	92.0
(C <sub>2</sub> O) <sub>ax</sub> W(C <sub>2</sub> O) <sub>ax</sub>	90.2	90.2	90.1	89.9
C <sub>5</sub> -CN	1.42	1.43	1.43	1.42
C <sub>5</sub> -CN(COOCH <sub>3</sub> )	1.49	1.50	1.43	1.45
(CO) <sub>eq</sub> WNC <sub>3</sub>	<b>0.</b>	<b>28.85</b>	<b>0.</b>	<b>25.3</b>
NC <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	<b>0.</b>	<b>102.24</b>	<b>0.</b>	<b>88.3</b>

tableau 1 : géométries DFT B3LYP et rayons X des complexes I et II



*figure 2 : visualisation des géométries optimisées en DFT B3LYP et expérimentales (rayons X)*

Les distances et les angles de valence diffèrent peu entre la structure expérimentale et la structure optimisée.

Par contre, pour les deux complexes, les optimisations de géométrie effectuées ne rendent pas compte de l'inclinaison du ligand (py-cn,ester) ou (py-cn<sub>2</sub>).

Une optimisation de géométrie réalisée à partir de la géométrie expérimentale confirme une géométrie d'équilibre quasiment de symétrie C<sub>s</sub> sans inclinaison du ligand.

Bien sûr, cette optimisation simule une situation en phase gaz, les géométries rayons X décrivent la molécule dans un environnement cristallin. Dans le cristal, des interactions entre molécules voisines sont à l'origine de l'inclinaison observée. Le ligand dérivé de la pyridine est incliné à cause de la gêne stérique avec les groupes carbonyles de la couche voisine. Un des groupes cyano est piégé entre les trois carbonyles de la molécule voisine<sup>21</sup>.

Les études photophysiques et photochimiques expérimentales que l'on cherche à expliquer sont réalisées en solution. Ainsi, la suite de l'étude va être réalisée à partir des structures optimisées en symétrie C<sub>s</sub>, la phase gaz demeurant un point de départ pour toute étude ultérieure concernant les effets de solvant.

### **III. Structures électroniques, description de la région de Franck-Condon en phase gaz**

#### **1. Configuration électronique de l'état fondamental**

Dans les deux complexes étudiés, la configuration électronique de l'état fondamental est la suivante :  $(\pi_{c=c})^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(\pi_{c=c}^*)^0(\pi_{CO}^*)^0$ .

La figure 3 représente l'orientation choisie et les différentes orbitales impliquées.

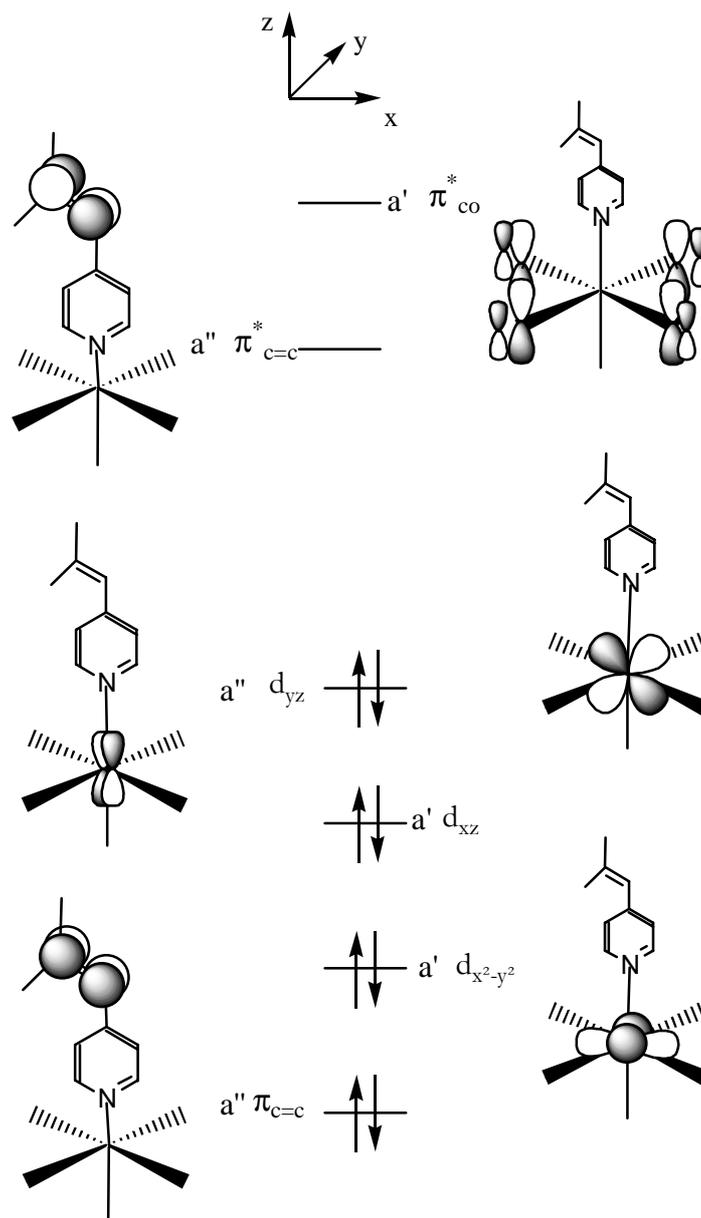


figure 3 : diagramme d'orbitales moléculaires pour les complexes I et II. Seules les orbitales les plus hautes occupées et les plus basses vacantes sont représentées.

Dans les complexes, la configuration électronique du tungstène est  $d^6$ . Les 3 orbitales d occupées sont les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Les orbitales d vacantes semblent être très hautes en énergie et ne vont pas intervenir pour décrire les états excités bas en énergie.

L'orbitale vacante localisée sur le ligand (py-cn,ester) (ou (py-cn<sub>2</sub>)) la plus basse en énergie est une orbitale  $\pi^*_{C=C}$ . Cette orbitale devra intervenir dans les états excités les plus bas en énergie afin d'avoir une bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et les calculs.

Cette analyse va permettre d'adopter une stratégie de calcul pour décrire la région de Franck-Condon des deux complexes. Dans un premier temps, un calcul Time-Dependent-Density-Functional-Theory TD-DFT a été effectué sur les deux complexes.

## **2. Régions de Franck-Condon au niveau TD-DFT**

Un calcul TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases décrites précédemment sur les atomes a donné les régions de Franck-Condon suivantes pour les deux complexes I et II (figure 4):

Energies DFT B3LYP en $\text{cm}^{-1}$		Complexe I	Complexe II	$\Delta E$
$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$		25 410	25 420	+10
$d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$		24 380	24 410	+30
$d_{yz} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$		23 960	24 000	+40
$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{C=C}}^*$		18 480	17 530	-950
$d_{yz} \rightarrow \pi_{\text{C=C}}^*$		16 580	15 960	-620
$d_{xz} \rightarrow \pi_{\text{C=C}}^*$		15 230	14 320	-920
Etat fondamental		0	0	

**figure 4 : Régions de Franck-Condon calculées au niveau TD-DFT B3LYP pour les complexes I et II.**

Les premiers états excités correspondent à des excitations vers l'orbitale antiliante  $\pi_{\text{C=C}}^*$ , ce qui confirme les expériences réalisées sur ce type de complexe comme cela a été mentionné dans l'introduction.

Les régions de Franck-Condon des deux complexes présentent une grande similitude.

Les états correspondant à une excitation vers  $\pi_{\text{C=C}}^*$  sont plus bas en énergie pour le complexe II de 600 à 900  $\text{cm}^{-1}$ . L'orbitale  $\pi_{\text{C=C}}^*$  serait plus basse en énergie dans le complexe II que dans le complexe I. Les autres états possèdent la même énergie dans les deux complexes.

Vraisemblablement, les régions de Franck-Condon des deux complexes sont quasiment identiques. Une étude détaillée du complexe I sera suffisante.

### 3. Région de Franck-Condon MS-CASPT2 du complexe I

Un calcul CASSCF/MS-CASPT2 a néanmoins été réalisé afin de confirmer les calculs TD-DFT (dans de tels calculs, les orbitales de Kohn-Sham permettent de décrire correctement l'état fondamental mais peuvent être mal adaptées pour décrire des états excités trop hauts en énergie).

Pour calculer les états excités de symétrie a' et a'', un espace actif 10e12a comportant les orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $\pi^*_{c=c}$ ,  $\pi_{c=c}$ ,  $\pi^*_{co}$ , les orbitales d de corrélation et des orbitales localisées sur les ligands carbonyles équatoriaux (appelés par la suite  $(\pi^*_{cox,y})'$  et  $(\pi^*_{cox,y})''$  et représentés dans la figure 5) a été nécessaire pour mener à bien un calcul MS-CASPT2 moyenné sur 10 racines (le calcul CASSCF étant également un calcul moyenné sur 10 racines).

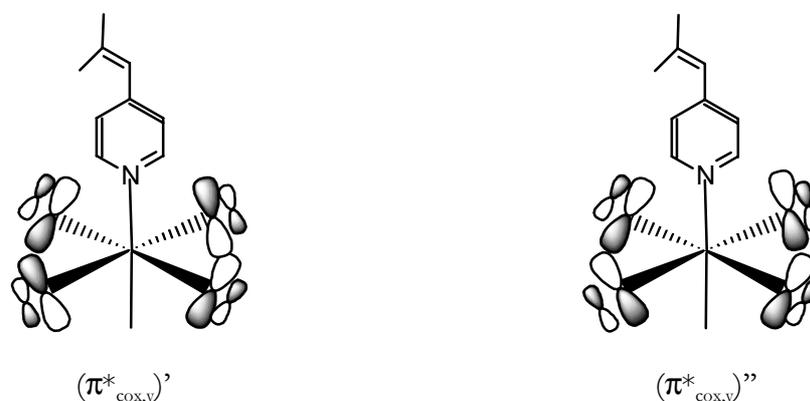


figure 5

L'annexe et le tableau 2 donnent les énergies et les forces d'oscillateur ainsi obtenues.

	Etat	Energies CASSCF	Energies MS-CASPT2	Forces d'oscillateur
$aA'$	Fondamental	0	0	
$bA'$	$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{co}$	28 030	23 680	0,012
$cA'$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{co}$	29 160	25 160	$7,3 \cdot 10^{-4}$
$dA'$	$d_{xz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})'$	29 760	27 540	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$eA'$	$d_{yz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})''$	34 890	30 860	0,041
$fA'$	$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	48 690	<b>18 620 (537 nm)</b>	<b>0,223</b>
$aA''$	$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{co}$	30 230	22 710	0,030
$bA''$	$d_{yz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})'$	30 670	26 530	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$cA''$	$d_{xz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})''$	34 990	29 880	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$dA''$	$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	42 260	<b>20 930</b>	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$eA''$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	46 360	<b>24 190</b>	0,114

tableau 2 : Energies relatives en  $cm^{-1}$  des premiers états excités singulets de symétrie a' et a''

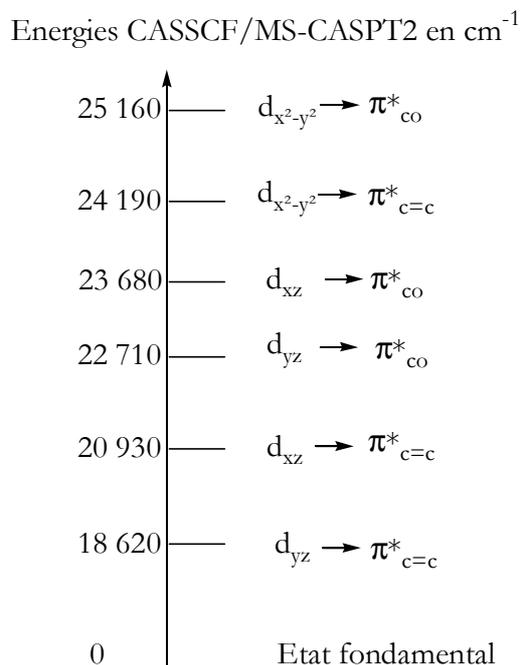
Dans le tableau 2, les états sont ordonnés selon leurs symétries et leurs énergies CASSCF.

Les états  ${}_dA'$  et  ${}_eA'$  intervenant au niveau CASSCF sont rejetés vers les hautes énergies au niveau MS-CASPT2. Il en est de même pour les états  ${}_bA''$  et  ${}_cA''$ .

Leur déstabilisation coïncide avec la fait que, pour les deux symétries, les états correspondant à un excitation vers l'orbitale antiliante  $\pi^*_{c=c}$  sont nettement stabilisés lors du traitement de la corrélation dynamique. La seule prise en compte de la corrélation non dynamique ne permet pas de décrire correctement une excitation d'une orbitale centrée sur le métal vers une orbitale du ligand localisée sur une région éloignée du métal.

L'analyse de la fonction d'onde montre que l'état  ${}_fA'$ ,  $d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$ , interagit avec l'état très haut en énergie  $\pi_{c=c} \rightarrow \pi^*_{c=c}$ . Une interaction entre deux configurations non proches en énergie doit se traiter en incluant de la corrélation dynamique. Le calcul MS-CASPT2 permet de corriger l'insuffisance du calcul CASSCF.

La région de Franck-Condon obtenue au niveau CASSCF/MS-CASPT2 est représentée dans la figure 6 ci-dessous.



*figure 6 : schématisation des régions de Franck-Condon MS-CASPT2 du complexe I*

L'état  $d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$ , situé à  $18\,620\text{ cm}^{-1}$  ( $537\text{ nm}$ ), a la plus grande force d'oscillateur. C'est un état TCML comme le confirme l'expérience<sup>21</sup>. Le spectre classique expérimental présente dans le

benzène une bande principale à 490 nm. Il est raisonnable d'attribuer la différence énergétique entre les calculs effectués ici et l'expérience aux effets de solvant.

De plus, il semblerait que l'état  $d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$  soit à l'origine du transfert d'électron observé pour ces complexes après irradiation à 532 nm. Une attention particulière devra être portée à cet état pour l'étude théorique de ce transfert d'électrons.

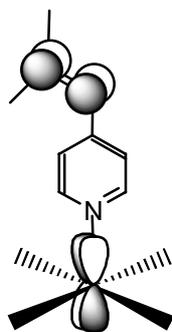
Les résultats des calculs MS-CASPT2 et DFT-B3LYP sont rappelés dans le tableau 3.

Nature des états	DFT B3LYP		MS-CASPT2	
	Energies	Poids	Energies	Poids
$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{co}$	25 410	0.64	25 160	0.83
$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{co}$	24 380	0.64	23 680	0.74
$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{co}$	23 960	0.64	22 710	0.65
$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	18 480	0.70	24 190	0.70
$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	16 580	0.62	18 620	0.90
$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	15 230	0.70	20 930	0.91
Fondamental	0		0	0.84

*tableau 3 : comparaison des régions de Franck-Condon décrites au niveau TD-DFT B3LYP et MS-CASPT2 pour le complexe I*

Les deux calculs montrent que les deux états les plus bas en énergie correspondent à des excitations vers l'orbitale  $\pi^*_{c=c}$ .

Cependant, l'ordre énergétique est différent car les orbitales ne sont pas rigoureusement identiques : l'orbitale  $d_{xz}$  est une orbitale d pure dans les deux calculs, l'orbitale  $d_{yz}$  est pure dans le calcul TD-DFT mais possède une contribution de l'orbitale  $\pi_{c=c}$  dans le calcul MS-CASPT2 (figure 7).



*figure 7*

Dans ce calcul MS-CASPT2, l'interaction entre l'orbitale  $d_{yz}$  et l'orbitale  $\pi_{c=c}$  est antiliante, ce qui déstabilise l'orbitale  $d_{yz}$  et stabilise l'excitation depuis cette orbitale.

Si par la suite, la photochimie du complexe est à étudier, cet ordre est primordial puisque la nature des deux états n'est pas équivalente (l'orbitale  $d_{xz}$  étant pure, pas l'orbitale  $d_{yz}$ ).

L'excitation  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{c=c}^*$  se situe différemment : au niveau TD-DFT, les trois états  $d_{xz} \rightarrow \pi_{c=c}^*$ ,  $d_{yz} \rightarrow \pi_{c=c}^*$  et  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{c=c}^*$  sont les plus bas en énergie, au niveau MS-CASPT2, l'état  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{c=c}^*$  ( ${}^eA''$ ) se situe au-dessus des états  $d_{yz} \rightarrow \pi_{c=c}^*$  et  $d_{xz} \rightarrow \pi_{c=c}^*$ . Dans ce dernier, l'analyse de fonction d'onde montre que l'état  ${}_dA''$  interagit avec les trois états  ${}_aA''$ ,  ${}_bA''$  et  ${}_cA''$ , ce qui doit le stabiliser particulièrement. L'état  ${}_cA''$  est quasi pur et ne subit pas de stabilisation particulière.

#### **IV. Conclusion et perspectives**

Cette partie de la thèse a permis par le calcul des régions de Franck-Condon des complexes I et II de confirmer la présence d'une bande d'absorption de type TCML (excitation d'une orbitale  $d$  vers une orbitale  $\pi_{c=c}^*$  ou  $\pi_{c=O}^*$ ) recherchée par les expérimentateurs.

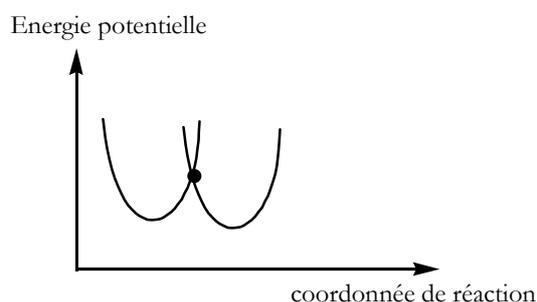
Par ailleurs, elle a permis de comparer pour ces molécules les niveaux TD-DFT et MS-CASPT2 et de suggérer ce dernier pour une étude plus approfondie. Pour les deux types de calculs, les régions de Franck-Condon du complexe I montre la même tendance : les états les plus bas en énergie sont d type TCML.

Des différences énergétiques sont néanmoins observées. Une explication peut être donnée. Dans les calculs TD-DFT, les orbitales de Kohn-Sham, adaptées à la description de l'état fondamental, sont utilisées pour le calcul des états excités. Dans le calcul MS-CASPT2, les orbitales moléculaires sont adaptées à toutes les racines traitées.

C'est pourquoi, par la suite, la stratégie utilisant le niveau de calcul CASSCF /MS-CASPT2 est suggérée pour l'étude de la photophysique et de la photochimie du complexe I.

Les calculs des moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité absorbant pourront fournir une première explication au fort solvatochromisme observé pour ces complexes.

Des transferts d'électrons entre un centre donneur D et un centre accepteur A du complexe semblent être la conséquence d'une excitation laser à 532 nm. Pour simuler ces transferts, la théorie de Marcus<sup>22,23,24</sup> propose d'utiliser une coordonnée de réaction traduisant à la fois la fluctuation de la configuration nucléaire des réactifs (D + A) et des produits (D<sup>•⊕</sup> et A<sup>•⊖</sup>) autour de leur position d'équilibre et la modification de la position, de l'orientation et de la polarisation des molécules de solvant (Figure 8).



L'intersection des deux courbes d'énergie potentielle correspond à une situation où les réactifs et les produits ne diffèrent que par la localisation de l'électron qui va être transféré. Le transfert d'électron, pouvant être considéré comme une transition non radiative entre deux états couplés, est un processus respectant le principe de verticalité de Franck-Condon. Il va alors avoir lieu au niveau de ce croisement.

Dans un premier temps, le transfert d'électrons peut être étudié en phase gaz. Pour trouver la coordonnée de réaction adéquate, une optimisation de géométrie de l'état excité absorbant à 532 nm va fournir les principaux changements par rapport à l'état fondamental, changements qui pourront présager d'une coordonnée de réaction décrivant le transfert d'électrons.

Finalement, pour rendre compte de l'utilisation de ces complexes en optique non linéaire, les composantes du tenseur de première hyperpolarisabilité pourront être calculées via le formalisme Coupled-Perturbed Hartree-Fock, déjà maintes fois utilisé<sup>25,26,27,28,29,30</sup>.

**ANNEXE**

Energies CASSCF/MS-CASPT2 (10e12a, moyennées sur 10 racines) pour les états singulets dans la région de Franck-Condon du complexe I.

	Etat	Energies CASSCF	Energies MS-CASPT2
<sub>a</sub> A'	Etat fondamental	-283.120326	-285.71153283
<sub>b</sub> A'	$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{co}$	-282.992500	-285.60355757
<sub>c</sub> A'	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{co}$	-282.987344	-285.59681690
<sub>d</sub> A'	$d_{xz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})'$	-282.984515	-285.58593848
<sub>e</sub> A'	$d_{yz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})''$	-282.961153	-285.57084055
<sub>f</sub> A'	$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	-282.898221	<b>-285.62663527</b>
<sub>a</sub> A''	$d_{yz} \rightarrow \pi^*_{co}$	-282.982505	-285.60796880
<sub>b</sub> A''	$d_{yz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})'$	-282.980478	-285.59058090
<sub>c</sub> A''	$d_{xz} \rightarrow (\pi^*_{cox,y})''$	-282.960797	-285.57530249
<sub>d</sub> A''	$d_{xz} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	-282.927615	<b>-285.61607926</b>
<sub>e</sub> A''	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{c=c}$	-282.908946	<b>-285.60123935</b>

### Chapitre 4 : références

- <sup>1</sup> A.J. Lees, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 711
- <sup>2</sup> K.A. Rawlins, A.J. Lees, A.W. Adamson, *Inorg Chem.*, **1990**, *29*, 3866
- <sup>3</sup> I.P. Clark, M.W. George, J.J. Turner, *The J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101(45)*, 8367
- <sup>4</sup> W.-Y. Wong, K.-Y. Tsang, K.-H. Tam, G.-L. Lu, C. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *601*, 237
- <sup>5</sup> L. Tutt, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5830
- <sup>6</sup> C. Moralejo, C.H. Langford, *Inorg Chem.*, **1991**, *30*, 567
- <sup>7</sup> P. Glyn, F.P.A. Johnson, M.W. George, A.L. Lees, J.J. Turner, *Inorg Chem.*, **1991**, *30*, 3543
- <sup>8</sup> F.P.A. Johnson, M.W. George, J.J. Turner, *Inorg Chem.*, **1993**, *32*, 4226
- <sup>9</sup> C. Moralejo, C.H. Langford, D.K. Sharma, *Inorg Chem.*, **1989**, *28*, 2205
- <sup>10</sup> S. Wieland, R. van Eldik, D.R. Crane, P.C. Ford, *Inorg Chem.*, **1989**, *28*, 3663
- <sup>11</sup> E. Lindsay, A. Vlcek, C.H. Langford, *Inorg Chem.*, **1993**, *32*, 3822
- <sup>12</sup> A.J. Lees, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3804
- <sup>13</sup> M.S. Wrighton, H.B. Abrahamson, D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98(14)*, 4105
- <sup>14</sup> R.M. Kolodziej, A.J. Lees, *Organometallics*, **1986**, *5*, 450
- <sup>15</sup> C.C. Frazier, M.A. Harvey, M.P. Cockerham, H.M. Hand, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 5703
- <sup>16</sup> D.R. Kanis, P.G. Lacroix, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10089
- <sup>17</sup> D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8203
- <sup>18</sup> L.-T. Chang, W. Tam, D.F. Eaton, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2856
- <sup>19</sup> D. Roberto, R. Ugo, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, P. Fantucci, I. Invernizzi, S. Quici, I. Ledoux, J. Zyss, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1775
- <sup>20</sup> S. DiBella, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 355
- <sup>21</sup> A. Hameed, A. Rybarczyk-Pirek, J. Zakrzewski, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, in press
- <sup>22</sup> R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966
- <sup>23</sup> R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 679
- <sup>24</sup> R.A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1982**, *74*, 7
- <sup>25</sup> H. Sekino, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 976
- <sup>26</sup> H. Sekino, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 3665
- <sup>27</sup> H. Sekino, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 3022
- <sup>28</sup> S.P. Karna, M. Dupuis, E. Perrin, P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 7418
- <sup>29</sup> S.P. Karna, M. Dupuis, *J. Comp. Chem.*, **1991**, *12*, 487
- <sup>30</sup> C. Daniel, M. Dupuis, *Chem. Phys. Letters*, **1990**, *171*, 209

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans le but de comprendre et de rationaliser le comportement photochimique des composés carbonyles  $\alpha$ -diimine des métaux de transition et dans la continuité d'un travail de thèse antérieur (D. Guillaumont, ULP Strasbourg 1998) les complexes modèles  $\text{Re}(\text{R})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Ethyl) ont été étudiés en détail en combinant les méthodes les plus récentes de la Chimie Quantique avec l'approche du paquet d'ondes. Ce travail a permis de mettre en lumière les difficultés méthodologiques et les limites de l'approche théorique tant sur le plan du niveau de calcul, de la dimensionnalité du problème que du modèle choisi. Sur la base des connaissances acquises pour cette classe de molécules, d'autres travaux théoriques ont pu être engagés portant sur la photophysique et la photochimie de molécules proches de celles étudiées expérimentalement telles  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$  ou  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dmbp})]^{2+}$  (bpy= bipyridine ; stpy=styrylpyridine, phen=1,10-phénantroline) (J. Bossert, Thèse en cours) et  $[\text{Ru}(\text{E})(\text{E}')\text{iPr-DAB}]$  ( $\text{E}=\text{E}'=\text{SnPPh}_3$  ou Cl ;  $\text{E}=\text{SnPPh}_3$ ,  $\text{E}'=\text{CH}_3$  ou Cl ; iPr-DAB=IsoPropyl-1,4-diaza-1,3-butadiène) (M. Turki, Thèse ULP Strasbourg, 2001).

En outre dans le cadre du travail réalisé sur  $\text{Re}(\text{H})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$ , la simulation en temps réel du croisement intersystème  $^1\text{TCML}$  (état absorbant)  $\rightarrow$   $^3(\sigma\pi^*_{\text{H-DAB}})$  (état jouant un rôle clé dans la photoréactivité de cette classe de molécules) a pu être réalisée. Cette étude théorique a montré deux types de mécanismes prédominants :

- i) absorption vers l'état  $^1\text{TCML}$  sous irradiation dans le visible suivie par une dissociation directe, totale et ultra brève d'un ligand carbonyle ( $\approx 400$  fs) (cas de  $\text{Mn}(\text{H})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$ ) ;
- ii) absorption vers l'état  $^1\text{TCML}$  sous irradiation visible suivie d'une rupture homolytique (Metal-R,  $\text{R}=\text{H}$ , methyl, éthyl, métal) indirecte, non totale à l'échelle de la picoseconde via croisement intersystème  $^1\text{TCML} \rightarrow$   $^3(\sigma_{\text{M-R}}\pi^*_{\text{H-DAB}})$  (cas de  $\text{Re}(\text{H})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$ ).

Quelques améliorations de calcul peuvent compléter cette étude (couplage spin-orbite le long des coordonnées de réaction, contribution éventuelle des états de symétrie  $a''$ ). Par la suite, la prise en compte des effets de solvant est à envisager.

Une étude ponctuelle portant sur le calcul détaillé de la région Franck-Condon des complexes  $\text{W}(\text{CO})_5$  pyridiniques a permis d'interpréter le spectre d'absorption de cette série de molécules étudiées expérimentalement par le groupe de J.Zakrzewski (Lodz) pour leurs propriétés optiques nonlinéaires et leur photoréactivité à 532 nm. Le calcul des régions de Franck-Condon a montré

l'absence d'états  $d \rightarrow d$  ou d'excitations Intra-Ligand parmi les états les plus bas en énergie qui sont de type TCML.

Les études théoriques décrites ci-dessus et celles menées au laboratoire jusqu'à ce jour concernent des expériences de photochimie dite 'classique' (irradiation continue, monochromatique à temps long le plus souvent en phase condensée) qui nécessitent de la part du théoricien une interprétation et une rationalisation.

Par opposition les récentes expériences laser pompe/sonde réalisées à l'échelle de la femtoseconde devraient pouvoir être simulées en temps réel par une approche de dynamique quantique. Dans ce cadre nous avons initié un travail pionnier sur les complexes  $CpFe(CO)_2X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) étudiés récemment par le groupe de G. Gerber (*Science*, **1998**, *282*, 919) en phase gaz. A ce stade de l'étude théorique il était bien sûr hors de question de déterminer les hypersurfaces d'énergie potentielle au niveau de calcul *ab initio* souhaité. Notre choix a donc été d'étudier en détail la région Franck-Condon des trois molécules et de déterminer le plus précisément possible des coupes dans les surfaces d'énergie potentielle selon les ruptures de liaison pouvant être observées expérimentalement (départ d'un CO ou du ligand Cl).

Les potentiels singulets calculés selon l'élongation de la liaison fer-chlore présentent tous une barrière d'énergie due à une interaction avec des états électroniques élevés. Le départ direct et ultra bref (à l'échelle de la dizaine de femtoseconde) du ligand chloro dans  $CpFe(CO)_2Cl$  est donc peu favorable, comme l'indique l'expérience.

Afin de rendre compte du départ du ligand carbonyle observé 40 fs après l'irradiation pompe, une coordonnée de réaction rendant compte d'un départ aussi rapide (présence de potentiel singulet dissociant) a été recherchée. La seule prise en compte d'une distance fer-carbonyle  $CO_{diss}$  et/ou de l'inclinaison du plan ClFeCO par rapport au ligand cyclopentadiényle ne suffit pas.

Cet exemple portant sur un organométallique relativement flexible illustre la difficulté à déterminer la coordonnée de réaction adaptée à la description des processus observés et met en évidence les limitations d'un modèle à un nombre réduit de degrés de liberté.

Cette thèse a ouvert la voie vers d'autres thèmes de recherche dans la domaine de la réactivité des états excités dans les complexes des métaux de transition, en particulier pour l'investigation de molécules plus proches de celles étudiées expérimentalement ou pour la simulation des processus de photofragmentation dans les organométalliques même si le chemin à parcourir est encore long et semé d'embûches.

## Résumé

Dans le but de comprendre et de rationaliser le comportement photochimique des composés carbonyles  $\alpha$ -diimine des métaux de transition, les complexes modèles  $\text{Re}(\text{R})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Ethyl) ont été étudiés en détail en combinant les méthodes les plus récentes de la Chimie Quantique avec l'approche du paquet d'ondes. Pour la molécule modèle  $\text{Re}(\text{H})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$ , la simulation en temps réel du croisement intersystème  $^1\text{TCML}$  (état Transfert de Charge Métal vers Ligand, absorbant)  $\rightarrow$   $^3(\sigma\pi^*_{\text{H-DAB}})$  (état jouant un rôle clé dans la photoréactivité de cette classe de molécules) a pu être réalisée. Cette étude théorique a montré qu'après absorption vers l'état TCML sous irradiation visible, une rupture homolytique (Metal-R,  $\text{R}=\text{H}$ , methyl, éthyl, métal) indirecte, non totale à l'échelle de la picoseconde était possible grâce à un croisement intersystème  $^1\text{TCML} \rightarrow$   $^3(\sigma_{\text{M-R}}\pi^*_{\text{H-DAB}})$  efficace.

Une étude ponctuelle portant sur le calcul détaillé de la région Franck-Condon des complexes  $\text{W}(\text{CO})_5$  pyridiniques a permis d'interpréter le spectre d'absorption (absence d'états  $d \rightarrow d$  ou d'excitations Intra-Ligand parmi les états les plus bas en énergie qui sont de type TCML) de cette série de molécules étudiées expérimentalement pour leurs propriétés optiques non linéaires et leur photoréactivité à 532 nm.

Dans le cadre d'expériences laser pompe/sonde réalisées à l'échelle de la femtoseconde, un travail pionnier sur les complexes  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ , Br, I) a été engagé. La région Franck-Condon des trois molécules a été étudiée en détail. Les potentiels singulets calculés selon l'élongation de la liaison fer-chlore présentent tous une barrière d'énergie non favorable au départ direct et ultra bref (à l'échelle de la dizaine de femtoseconde) du ligand chloro dans  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . Afin de rendre compte du départ du ligand carbonyle observé 40 fs après l'irradiation pompe, une coordonnée de réaction rendant compte d'un départ aussi rapide (présence de potentiel singulet dissociant) a été recherchée. La seule prise en compte d'une distance fer-carbonyle  $\text{CO}_{\text{diss}}$  et/ou de l'inclinaison du plan  $\text{ClFeCO}$  par rapport au ligand cyclopentadiényle ne suffit pas. Cet exemple portant sur un organométallique relativement flexible illustre la difficulté à déterminer la coordonnée de réaction adaptée à la description des processus observés.

## Abstract

In order to understand and to rationalize the photochemical behaviour of carbonyl  $\alpha$ -diimine complexes of transition metal, the molecules  $\text{Re}(\text{R})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Ethyl) were studied in details **by means of quantum chemistry and wave packets propagation.**

For the molecule  $\text{Re}(\text{H})(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$ , the simulation in real time of the intersystem crossing  $^1\text{MLTC}$  (absorbing state)  $\rightarrow$   $^3(\sigma\pi^*_{\text{H-DAB}})$  (state which plays an important role in the photo-reactivity of this class of molecule) has been performed. The theoretical study have shown that after absorption towards the MLCT state in the visible region, an indirect homolytic rupture (Metal-R,  $\text{R}=\text{H}$ , methyl, ethyl, metal) was possible via efficient  $^1\text{MLCT} \rightarrow$   $^3(\sigma_{\text{M-R}}\pi^*_{\text{H-DAB}})$  intersystem crossing. **The homolytic cleavage of the metal-hydrogen bond is indirect, non-total and occurs within the picosecond time scale.**

**The low-lying electronic excited states of pyridinic  $\text{W}(\text{CO})_5$  complexes, molecules studied experimentally for their non linear properties and for their photoreactivity at 532 nm have been determined with accuracy on the basis of highly correlated calculations.** The absorption spectrum of this class of molecules is characterized by the presence of low-lying Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) states. **The Metal Centered (MC) and Intra-Ligand (IL) transitions are rejected in the upper part of the spectrum.**

**In order to understand and interpret recent femtosecond laser pump-probe experiments, a preliminary theoretical study has been undertaken on the complexes  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ , Br, I). The absorption spectra of these three molecules have been studied in details. The singlet **potential energy curves** as a function of the Fe-Cl bond elongation present an energy barrier responsible of the absence of a fast efficient dissociation of the ligand Cl of  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . In order **to explain the ultra-fast loss of a carbonyl ligand within 40 fs after irradiation**, a reaction coordinate leading to dissociative singlet potential has been searched. Simple coordinates like distance Fe-CO and /or bending of the  $\text{CpFeCO}$  plan regarding the cyclopentadienyl ligand **do not lead to dissociative reaction paths.** This example of a flexible molecule show the difficulty to **determine an appropriate reaction coordinate able to describe the observed process.****

Mots clés : photodissociation – calculs ab initio - dynamique - paquets d'ondes nucléaires – courbes d'énergie potentielle – couplage cinétique – couplage spin-orbite – complexes du rhénium – complexes du fer – complexes du tungstène