

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix - Travail - Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES TECHNOLOGIES
ET GEOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

Chimie et Applications
Chemistry and Applications

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

**ETUDE VIA LA METHODE DFT DES COMPLEXES
DES METAUX DIVALENTS (Ni^{2+} et Zn^{2+}) AVEC
L'HEXAMETHYLENETETRAMINE**

Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master.

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie physique et Théorique

Par :

FOUDJI HYEMELONG Raoul

Matricule : 18F2618

Licencié en Chimie

Sous la direction de :

PATOUOSSA Issofa

Chargé de cours

Année : 2025



REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix - Travail - Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES TECHNOLOGIES

ET GEOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

Chimie et Applications

Chemistry and Applications

**ETUDE VIA LA METHODE DFT DES COMPLEXES
DES METAUX DIVALENTS (Ni^{2+} et Zn^{2+}) AVEC
L'HEXAMETHYLENETETRAMINE**

Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master.

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie physique et Théorique

Par :

FOUODJI HYEMELONG Raoul

Matricule : **18F2618**

Licencié en Chimie

Sous la direction de :

PATOUOSSA Isofa

Chargé de cours

Année 2025

DEDICACE

Je dédie ce présent mémoire à mes parents :

HYEMELONG NZOUDA Franklin

&

TSAYEM Jeannette

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je tiens à témoigner toute ma gratitude.

Je tiens tout d'abord adresser toute ma reconnaissance au chef de département de la chimie inorganique pour le travail qu'il effectue pour les étudiants.

Je remercie mon encadreur Dr PATOUOSSA Issoufa, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'adresse mes remerciements envers les membres du jury d'avoir accepté de faire partie du jury et d'évaluer ce travail.

Un grand merci également au Dr NJANKWA NJABON Eric pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions.

Je remercie ma famille pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Je désire remercier les enseignants des départements de chimie inorganique et chimie organique de l'université de Yaoundé 1, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

L'exécution des calculs parfois complexe n'aurait pas été possible sans l'apport de Mme MANWAL A MEKOUNG Pélagie, Mr KABUYAYA Isamura et Mr EPEE Jules César respectivement doctorant à l'université de Yaoundé 1, doctorants à l'université de Manchester et à Friedrich Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Je leur dis merci.

Je remercie particulièrement mes aînés du Laboratoire BADOANA BOYOMO Junior Ulrich, KAPCHE SIMO Gabriel Claude et TATANG Hervé Barye pour l'aide apportée lors de la réalisation de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à mes camarades de promotion MONTIE Arouna, NKEME Lynn Scherwood et NKENGUE Paule-Estelle Gwladys pour les échanges enrichissants ainsi que leur conseil.

SOMMAIRE

DEDICACE	i
SOMMAIRE	iii
LISTE DES ABREVIATIONS, ACRONYMES ET SYMBOLES	v
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
RESUME	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LITTERATURE	3
I.1 Complexes Des Metaux De Transition.....	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Nomenclature	3
I.1.3 Coordinence et Géométrie	4
I.1.4 Théorie du champ cristallin.....	4
I.1.5 Déformation de l'octaèdre	7
I.1.6 Complexes de l'hmta avec les métaux divalents.....	8
I.2. Méthodes de calcul quanto-chimiques	9
I.2.1. Equation de Schrödinger.....	9
I.2.2. Approximation de Born Oppenheimer	10
I.2.3. Approximation du modèle indépendant.....	11
I.2.4. Méthode de Hartree-Fock	12
I.2.5. Méthode post Hartree-Fock.....	14
I.2.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	15
I.2.7. Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum	17
I.2.8 Choix des fonctions de base.....	18
I.3 Etude des propriétés optiques non linéaires.....	19
I.4 Propriétés spectroscopiques	20
I.4.1 Spectroscopie IRTF	20
I.4.2 Spectroscopie UV-Visible.....	21
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	22
II.1 Matériel.....	23

II.1.1 Choix du logiciel de calcul Gaussian	23
II.1.2 logiciels d'analyse	24
II.1.2.1 Choix du logiciel Gaussview	24
II.1.2.2 Choix du logiciel GaussSum.....	24
II.1.2.3 Choix du logiciel VEDA.....	24
II.2 Méthodologie de calcul	25
II.2.1 Optimisation des structures.....	25
II.2.2 Visualisation des fréquences de vibration FTIR	25
II.2.3 Spectre d'absorption.....	25
II.2.4 Propriétés optiques non linéaires	25
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	25
III.2 Spectroscopie IRTF	28
III.2.1 Etude de spectre du ligand hmta	29
III.2.2 Etude des spectres des complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec M=Zn(II) et M=Ni(II)	29
III.3 L'analyse UV-visible	33
III.3.1 Etude du spectre UV-visible du complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	33
III.3.2 Etude du spectre UV du complexe $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	35
III.4 Propriétés optiques non linéaires	37
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34

LISTE DES ABREVIATIONS, ACRONYMES ET SYMBOLES

FDA	:	Fonction de la Densité d'Amsterdam
B3LYP	:	Beeck Lee Yan Park 3 parameter
CLOA	:	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
DFT	:	Density Functional Theory
LPG	:	Licence Publique Générale
OTG	:	Orbitale de Type Gaussian
HF	:	Hartree Fock
hmta	:	hexaméthylènetétramine
HOMO	:	Orbitale moléculaire la plus haute occupé
IRTF	:	Infrarouge à Transformée de Fourier
ADL	:	Approximation de la Densité Locale
LMCT	:	Transfert de Charge Ligand-Métal
LUMO	:	Orbitale moléculaire la plus Basse non Occupé
ONL	:	Optique Non Linéaire
SCF	:	Champ auto-coherent (Self Consistent Field)
STO	:	Slate Type Orbital
TD-DFT	:	Time Dependent Density Function Theory
UV	:	Ultra-violet
VEDA	:	Vibrational Energy Distribution Analysis
μ	:	Moment dipolaire
α	:	Polarisabilité isotrope
β	:	Hyperpolarisabilité de premier ordre

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Nom trivial de quelques ligands.....	3
Tableau II : Géométrie du complexe selon la coordinance.....	4
Tableau III : Géométrie du complexe selon l'hybridation du cation.	4
Tableau IV : Modes de vibrations et leurs notations.	21
Tableau V : Distances métal-atome de ligation (en Å) dans les complexes [M(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ avec M=Zn(II) et M=Ni(II).	27
Tableau VI : Angles valenciels (en °) dans les complexes [M(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ avec M=Zn(II) et M=Ni(II).	27
Tableau VII : Principaux bandes d'absorption IR en cm ⁻¹ de l'hmta et des complexes [M(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ avec M=Zn(II) et M=Ni(II).	32
Tableau VIII : Principales transitions simulées du complexe [Ni(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	34
Tableau IX : Principales transitions simulées du complexe [Zn(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	36
Tableau X : Paramètres ONL de l'hmta et des complexes [M(hmta) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ avec M=Zn(II) et M=Ni(II).	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : champ cristallin d'un complexe octaédrique	5
Figure 2 : champ cristallin d'un complexe tétraédrique	5
Figure 3 : Energie de stabilisation du champ cristallin des complexes octaédriques et tétraédriques.....	6
Figure 4 : représentation de la configuration haut spin et bas spin d'un complexe.....	7
Figure 5 : représentation d'une Déformation de l'octaèdre.....	8
Figure 6 : structure de l'hmta.....	8
Figure 7 : Représentation de la vibration de type étirement.	20
Figure 8 : Représentation de la vibration de type pliage.	21
Figure 9 : Organigramme illustrant le procédé de calcul et d'exploitation des résultats.	26
Figure 10 : Géométries optimisées de l'hmta et les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$	27
Figure 11 : Spectre IR théorique combinés de l'hmta et les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$	28
Figure 12 : Spectre d'absorption simulé du complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	34
Figure 13 : Orbitales frontières responsables des principales transitions observées dans le $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	34
Figure 14 : Spectre d'absorption simulé du $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	35
Figure 15 : Orbitales frontières responsables des principales transitions observées dans le $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	36

RESUME

Ce mémoire présente une étude théorique visant à la compréhension de la structure géométrique, des propriétés spectroscopiques (IRTF et UV-visible) et des propriétés optiques non linéaires de deux complexes de métaux divalents ($[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) en phase gazeuse. Ce travail repose exclusivement sur des calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et son extension dépendante du temps TD-DFT. Il est à noter que la fiabilité de l'approche DFT a été vérifiée par l'obtention de la géométrie, des modes de vibrations IR et des paramètres des propriétés optiques non linéaires de ces complexes. L'approche TD-DFT a été vérifiée par l'obtention des énergies d'excitations et des forces de l'oscillateur pour différents complexes. Ces méthodes de calcul ont été utilisées avec succès pour la détermination des spectres de vibrations et des spectres électroniques des complexes de métaux divalents avec l'hmta. Les résultats obtenus, et qui concordent avec la revue de la littérature permettent, d'expliquer succinctement la géométrie plan carré et tétraédrique respective des complexes $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, de comparer les paramètres tels que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité isotrope (α) et l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β) à ceux du composé de référence l'urée et de présenter les différentes transitions électroniques observées dans les deux complexes en se basant sur les contributions et le caractère des orbitales moléculaires particulièrement les orbitales frontières (HOMO-LUMO) et sur la nature du transfert de charge entre les métaux et les ligands.

Mots clés : DFT, TD-DFT, complexes, hexaméthylènetétramine, métaux divalents.

ABSTRACT

This thesis presents reports on the theoretical study aiming at understanding the geometric structure, spectroscopic properties (FTIR and UV-visible) and nonlinear optical properties of two divalent metal complexes ($[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ and $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) in the gas phase. This work is based exclusively on quantum calculation based mainly on the density functional theory DFT and its time-dependent extension TD-DFT. It should be noted that the reliability of the DFT approach was verified by obtaining the geometry, IR vibration modes and parameters of the nonlinear optical properties of these complexes. The DFT approach was verified by obtaining the excitation energies and oscillator strengths for different complexes ions. These calculation methods have been successfully used for the determination of the vibration spectra and electronic spectra of divalent metal complexes with hmta. The results obtained, which are consistent with the literature review, allow to briefly explain the respective square-planar and tetrahedral geometries of the complexes ions $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ and $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, complex ions to compare the parameters such as the dipole moment (μ), isotropic polarizability (α) and first-order hyperpolarizability (β) parameters with those of urea and to present the different electronic transitions observed in the two complexes based on the contributions and the character of the molecular orbitals, particularly the frontier orbitals (HOMO-LUMO) and on the nature of the charge transfer between the metals and the ligands.

Key words: DFT, TD-DFT, complexes, hexamethylenetetramine, divalent metals.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La chimie de coordination est devenue très attractive depuis que les complexes des métaux de transition ont prouvé leur efficacité dans la synthèse catalytique industrielle des substances biologiquement actives. Plusieurs complexes des éléments de transition sont connus depuis plus d'un siècle. Parmi lesquels ceux à base de l'hexaméthylènetétramine (hmta) présentent aussi des propriétés intéressantes (Ouannassi, 2018).

En effet, l'hmta présente une structure en cage et est considéré comme une source de matière première cruciale pour l'industrie chimique (Kaihua et al, 2018). Il est utilisé dans plusieurs domaines comme agent de durcissement pour les résines phénoliques (Hatfield et al, 1987), comme accélérateur dans la vulcanisation (Kim et al, 2003), comme agent de conservation des aliments (Devlieghere et al, 2000) et dans les explosifs (Yi et al, 2008) en raison de sa grande solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques polaires (Kirillov, 2011). De plus, l'hmta est potentiellement un ligand polydenté qui peut utiliser ses atomes d'azote pour former plusieurs complexes de métaux de transition (Kruszynski et al, 2012). A ce titre, plusieurs complexes des métaux de transition avec l'hmta ont été synthétisés et plusieurs recherches sur l'analyse de leur structure et leurs applications dans le domaine militaire et médecine ont été publiées (Kaihua et al, 2018).

A notre connaissance, rendu à ce jour aucun travail théorique réalisés sur ces complexes moléculaires à base de l'hmta n'a porté sur l'étude de leurs propriétés spectroscopiques et optiques non linéaires. C'est dans cette optique qu'il nous a semblé utile de soumettre les complexes des métaux divalents avec l'hmta de formule $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$ à une exploitation théorique.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés spectroscopiques (IRTF et UV-Visible) et optiques non linéaires de ces complexes en employant la DFT et TD-DFT.

Spécifiquement, il s'agira :

- D'optimiser la géométrie de l'hmta et des complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$;
- De simuler les spectres IR afin d'identifier les différentes fréquences de vibration associées ;
- De simuler les spectres UV-Visible afin d'identifier les différentes transitions électroniques afférentes ;
- Et de calculer les paramètres optiques non linéaire tels que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité isotrope (α) et l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β).

Ce manuscrit repose sur 3 chapitres :

Le chapitre 1 présente un bref aperçu sur les complexes des métaux de transition et un exposé succinct des fondements théoriques nécessaires à la bonne compréhension des propriétés étudiées dans ce mémoire.

Le chapitre 2 ressort le matériel et les méthodes employé dans ce mémoire.

Le chapitre 3 présente les résultats obtenus et leurs discussions.

Ce travail a conduit à un ensemble de conclusions et remarques dont la synthèse est donnée à la fin de ce mémoire avec les perspectives que nous laisse envisager ce travail.

CHAPITRE I : REVUE DE LITTERATURE

I.1 COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION

I.1.1 Définition

Un complexe est un édifice de plusieurs atomes ou molécules, constitué d'un ou plusieurs cations métalliques centraux autour des quels sont liés les ligands. Les ligands encore appelés coordinats, sont des atomes ou des molécules possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres, pouvant se lier au cation central. Ces coordinats peuvent être neutres ou chargés négativement. Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont multidentés, l'inverse de monodentés. Les complexes constitués de plusieurs atomes centraux : sont dits polynucléaires (**Boukebbous, 2009**).

I.1.2 Nomenclature

I.1.2.1 Notation

Les complexes ont la formule générale suivante : $[ML_nX_m]^q$, $N.S$

- M est le cation métallique central
- L sont les n ligands anioniques
- X sont les m ligands neutres
- q est la charge globale du complexe si le complexe possède une charge, on peut le retrouver accompagné de son ion complémentaire N , en formant un sel. On peut aussi parfois noter sa sphère de solvation S .

I.1.2.2 Dénomination

On nomme les ligands par ordre alphabétique, avec le suffixe "a" à la fin de leur nom. On écrit ensuite le nom du métal, suivi de son nombre d'oxydation entre parenthèses. Si le complexe est chargé négativement, on rajoute "ate" au nom du métal. Il existe certains noms triviaux pour les ligands :

Tableau I : Nom trivial de quelques ligands.

Ligand	Nom	Ligand	Nom
H ₂ O	aqua	NH ₂ ⁻	amido
S ²⁻	thio	O ₂ ⁻	oxo
NH ₃	ammine	SCN ⁻	thiocyanato
CN ⁻	cyano	OH ⁻	hydroxo
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	fluoro, chloro, bromo, iodo	NO ₂ ⁻	Nitro
SO ₄ ²⁻	sulfato	SO ₃ ²⁻	sulfuro

Lorsque le ligand est présent plusieurs fois autour du cation central, on rajoute les préfixes di, tri, tétra, etc ... **(Bahmid et al, 2017)**. Ex : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: ion hexacyanoferrate (III)

Pour signaler que le ligand est multidenté, on ajoute bis, tris, tetrakis, etc ...

I.1.3 Coordinence et Géométrie

Trois facteurs influencent principalement la coordinence d'un complexe : la taille de l'atome central, les interactions stériques et les interactions électroniques **(Boulekrone, 2013)**. Le tableau II suivant nous présente la coordinence et la géométrie des complexes de coordination **(Hargittai et al, 2022)** :

Tableau II : Géométrie du complexe selon la coordinance

Coordinance	Géométrie
2	Linéaire
3	Trigonale plane
4	Tétraédrique ou plan carré
5	Pyramide à base carrée et bipyramide trigonale
6	octaédrique
7	Bipyramide pentagonale ou octaèdre coiffé
8	dodécaèdre

I.1.4 Théorie du champ cristallin

I.1.4.1 Hybridation

Il est en théorie possible de prévoir la géométrie du complexe selon l'hybridation du cation. Ainsi on a :

Tableau III : Géométrie du complexe selon l'hybridation du cation.

Hybridation	Géométrie	Hybridation	Géométrie
sp	linéaire	dsp^2	plan carré
sp^3	tétraédrique	d^2sp^3	octaédrique

I.1.4.2 Levée de dégénérescence

Au sein d'un cristal ou dans un complexe, les orbitales d du cation métallique ne subissent pas les mêmes interactions. En effet, selon la direction, les orbitales interagissent avec les ligands. On considère l'ion subissant une interaction homogène sphérique ; les

orbitales se trouvent alors toutes déstabilisées, mais toujours dégénérées. Ainsi, lorsqu'une orbitale est dans la direction d'un ligand, celle-ci se trouve déstabilisée, à cause des répulsions des nuages électroniques. À l'inverse, les autres sont stabilisées par rapport à l'interaction sphérique (Zeineb, 2021).

Dans un complexe octaédrique, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont en face des ligands, elles sont déstabilisées, tandis que les autres orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) sont stabilisées.

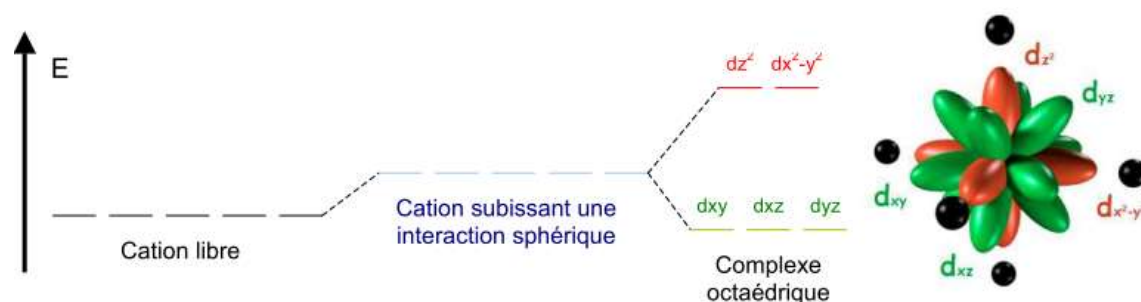


Figure 1 : champ cristallin d'un complexe octaédrique

Dans un complexe tétraédrique, ce sont les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ qui sont stabilisées

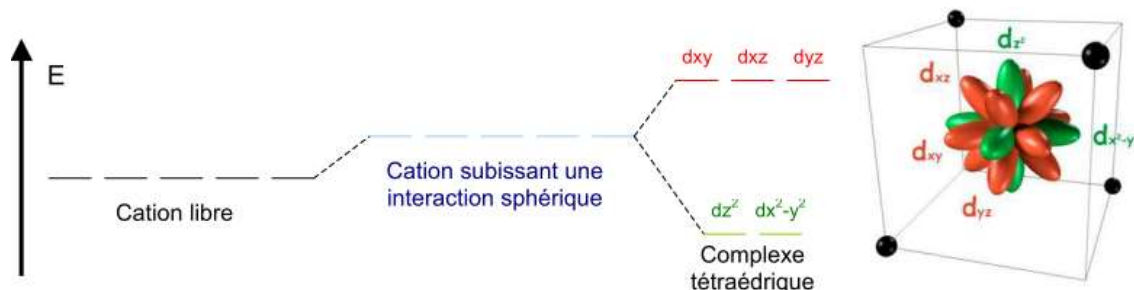


Figure 2 : champ cristallin d'un complexe tétraédrique

I.1.4.3 Energie de stabilisation du champ cristallin

Cette levée de dégénérescence entraîne une énergie de transition. Elle est responsable de la couleur des complexes. En effet les électrons peuvent absorber un rayonnement, souvent de lumière visible, dont l'énergie vaut cette différence. La couleur du complexe est la couleur complémentaire du rayonnement absorbé. On peut alors calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (Silberberg, 2006). C'est la somme des énergies de chaque électron dans les orbitales dégénérées. Elle vaut:

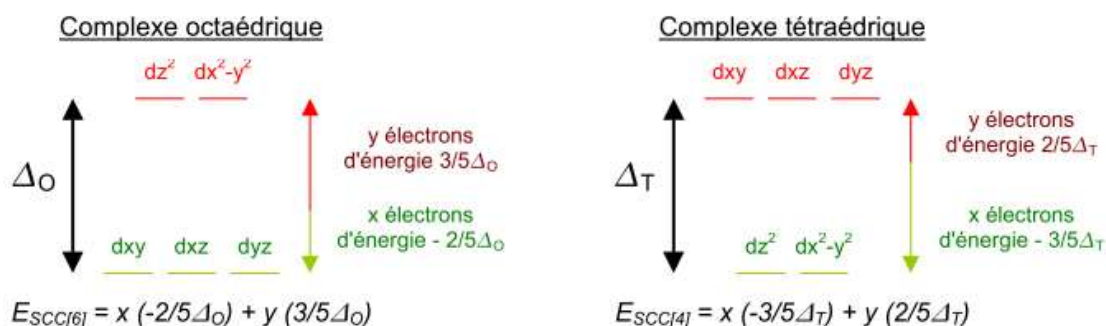


Figure 3 : Energie de stabilisation du champ cristallin des complexes octaédriques et tétraédriques

I.1.4.4 Facteurs influençant la différence d'énergie

➤ Nombre et géométrie des ligands

Selon le nombre de ligands et la géométrie qu'ils adoptent, les orbitales ont des énergies différentes. De manière générale, on retient que pour un même cation et les mêmes ligands, l'énergie de transition est 50% plus faible pour un complexe tétraédrique.

➤ Nature des ligands

En fonction des ligands, la différence d'énergie est plus ou moins grande. On peut alors faire une série spectrochimique dans laquelle les ligands sont classés dans l'ordre croissant des énergies de transition. Cette série est la même quel que soit la géométrie et le type de cation. En voici une partie : $I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < HO^- < H_2O < NH_3 < CO$

➤ Degré d'oxydation de l'ion métallique

L'énergie de transition augmente avec le degré d'oxydation du cation.

➤ Nature de l'ion métallique

Pour un même degré d'oxydation, l'énergie de transition est plus grande pour les orbitales de plus haute énergie. En effet, les orbitales 4d et 5d sont plus étendues que les orbitales 3d, elles subissent donc une plus forte dégénérescence.

I.1.4.5 Haut spin et bas spin

Les électrons du cation central pouvaient dans certains cas ne pas s'apparier, c'est la configuration haut spin. Le complexe présente alors des propriétés paramagnétiques. Dans d'autres cas, ils s'apparient pour donner la configuration bas spin. Pour connaître laquelle des deux configurations adoptent les électrons du métal, il faut comparer l'énergie de stabilisation du champ cristallin de chaque forme. Apparier deux électrons demande de l'énergie. On note cette énergie P.

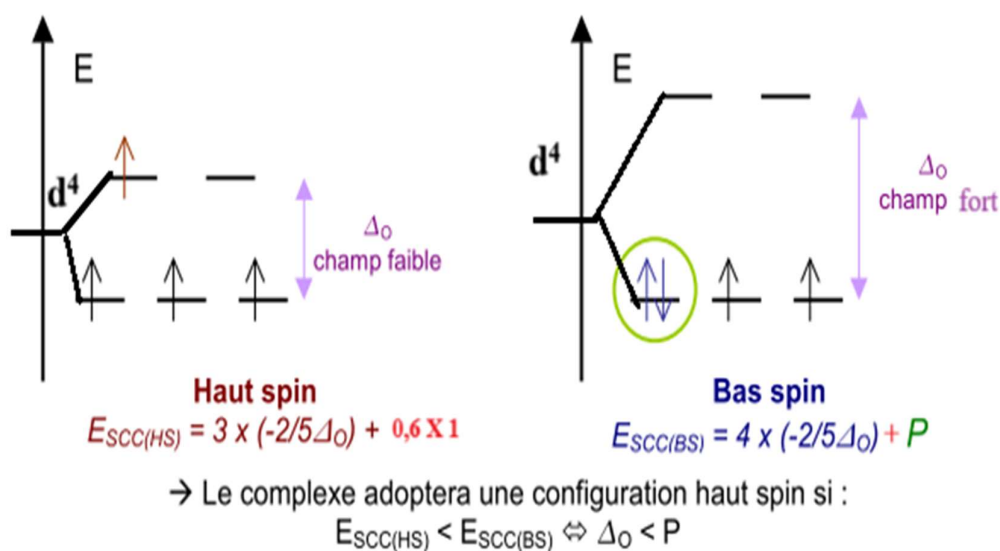


Figure 4 : représentation de la configuration haut spin et bas spin d'un complexe

Le choix de la configuration dépend donc de la valeur relative de l'énergie de transition et de l'énergie d'apparition. Ainsi pour des ligands dits à champ fort, c'est-à-dire qui engendrent une énergie de transition élevée, on adoptera plutôt une configuration bas spin. À l'inverse pour un champ faible, on obtiendra plutôt une configuration haut spin. L'énergie de transition des complexes tétraédriques étant plus faible, il existe moins de complexes tétraédriques bas spin (Silberberg, 2006).

I.1.5 Déformation de l'octaèdre

On rencontre souvent cette déformation avec les éléments d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}). Le complexe a une forme intermédiaire entre un octaèdre et un plan-carré. C'est en fait un octaèdre avec deux sommets étirés. Les niveaux d'énergie s'en trouvent modifiés ; les orbitales relatives à z sont stabilisées. Si l'énergie de stabilisation du champ cristallin est plus faible lorsque l'octaèdre est déformé, le complexe adopte cette configuration. C'est l'effet Jahn-Teller (Zeineb, 2021).

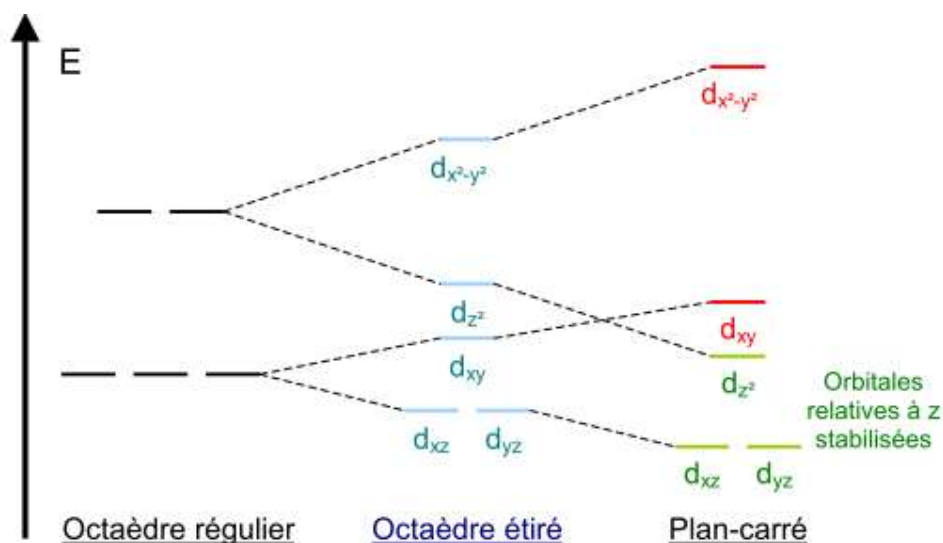


Figure 5 : représentation d'une Déformation de l'octaèdre

L'énergie de stabilisation du champ cristallin s'en trouve alors modifiée, et ce type de complexe se comporte différemment, vis-à-vis de la configuration de spin par exemple (Zeineb, 2021).

I.1.6 Complexes de l'hmta avec les métaux divalents

I.1.6.1 Ligand hmta

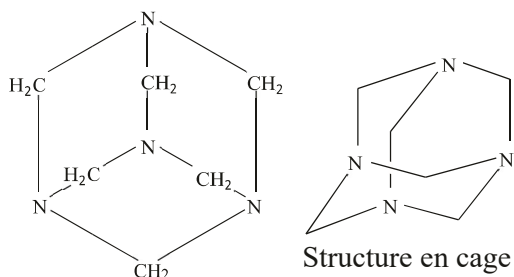


Figure 6 : structure de l'hmta

L'hmta est un ligand tétradenté avec 4 atomes d'azote donneur de paire d'électrons comportant 3 cycles condensés dans la configuration chaise capable de former les complexes avec des métaux divalents (Ahuja et al, 1982 ; Agwara et al, 2010).

Il peut agir comme un ligand mono, bi, tri ou tétradenté. Il est bidenté lorsqu'il sert de pont dans les complexes bimétalliques en conservant sa configuration chaise. C'est un ligand susceptible de se lier plutôt aux ions métalliques au lieu d'être chélatant.

De par certaines de ses caractéristiques, l'hmta peut être : utilisée comme antibiotique dans le traitement des infections des voies urinaires (Agwara et al, 2011).

I.1.6.2 Complexes avec l'hmta

Plusieurs complexes de métaux divalents avec l'hmta ont été synthétisés puis caractérisés. Nous pouvons citer entre autres :

- Les complexes $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{SO}_4)(\text{hmta})_2]$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{hmta})_2(\text{EtOH})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{SO}_4)(\text{hmta})_2]$ caractérisés par la spectroscopie IR, UV-VIS et rayon-X par Ahuja et al (**Ahuja et al, 1982**).
- Les complexes des métaux divalents (Mn, Co, Ni) avec l'hmta comme ligand et les sulfates, les nitrates et les fluoroborates comme contre ion ont été synthétisés et analysés par IR, UV-VIS et rayon-X (**Agwara et al, 2004**).

I.2. Méthodes de calcul quanto-chimiques

I.2.1. Equation de Schrödinger

Elle est la base de toute la chimie quantique dans la mesure où sa résolution fournit la fonction d'onde ψ . L'équation de Schrödinger (**Schrodinger, 1926**) indépendante du temps s'écrit :

$$H\psi = E\psi$$

(1)

Dans un système à n électrons et à N noyaux, l'Hamiltonien a la forme suivante :

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad (2)$$

r_{ij} : distance électron-électron

r_{Ai} : distance noyau-électron

r_{AB} : distance noyau-noyau

Z_A : numéro atomique de l'atome A

Z_B : numéro atomique de l'atome B

e : charge élémentaire

Δ_i : laplacien relatif à l'électron

Δ_A : laplacien relatif au noyau

Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, il est possible d'obtenir les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Pour des systèmes à 3 particules et plus, l'existence des termes d'interaction entre les particules (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) par exemple empêchent d'utiliser la technique de séparation des variables dans la résolution de cette équation ; par conséquent, on doit recourir à des méthodes approchées conduisant à la détermination des fonctions approchées.

I.2.2. Approximation de Born Oppenheimer

Les systèmes poly électroniques contiennent au moins 2 électrons et un ou plusieurs noyaux. Le point de départ des méthodes d'approximation est la séparation des mouvements électroniques des mouvements nucléaires appelé approximation de Born Oppenheimer (**Borne et al, 1927**). Elle est basée sur le fait que la masse de l'électron étant beaucoup plus petite que celle des noyaux, les mouvements électroniques sont beaucoup plus rapides que les mouvements nucléaires. On peut donc penser à séparer les 2 types de mouvement :

Soient $T_n(R)$ et $T_e(r)$ les opérateurs cinétiques relatifs au noyau et aux électrons respectivement. $V(r, R)$ L'ensemble des opérateurs potentiels. Cette dernière est la somme de 3 termes suivants :

$V_{ee}(r)$: potentiel relatif aux répulsions électron-électron

$V_{nn}(R)$: potentiel relatif aux répulsions noyau-noyau

$V_{ne}(r)$: potentiel relatif aux attractions noyau-électron

$$V_{ee}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}; \quad V_{nn}(R) = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}; \quad V_{ne}(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}}$$

$$T_e(r) = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i; \quad T_n(R) = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A$$

$$H = T_e(r) + T_n(R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) + V_{ne}(r) \quad (3)$$

L'approximation de Born Oppenheimer consiste à négliger l'opérateur énergie cinétique relatif au noyau $T_n(R)$ par rapport à celui relatif aux électrons $T_e(r)$. Ce terme peut donc être considéré comme une perturbation relativement à $T_e(r)$. Cette approximation conduit à l'Hamiltonien électronique :

$$H_{el} = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r, R) \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce cas comme suit :

$$[T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r, R)]\psi_{el} = [E(R) - V_{nn}(R)]\psi_{el} \quad (5)$$

Avec $E(R) - V_{nn}(R) = E_{elect}$: énergie électronique pour une configuration linéaire donnée

H_{el} Décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. Il dépend explicitement de 3n coordonnées électroniques et paramétriquement de 3N coordonnées nucléaires. L'approximation de Born Oppenheimer conduit à écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire.

$$\psi_{total} = \psi_{elect} \times \psi_{nucl} \quad (6)$$

I.2.3. Approximation du modèle indépendant

L'approximation de Born Oppenheimer conduit à H_{el} du système comportant des termes gênants : ce sont les termes de répulsion entre les différents électrons $V_{ee}(r)$. Ce terme empêche une résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Dans l'approximation du modèle indépendant (**Pauli, 1925**), on ne prend pas en considération ces termes de répulsion électronique. On décrit ainsi un modèle de particules indépendant.

$$H_{MI}^{elect} = H_{MI} = \sum_{i=1}^n h_i = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad (7)$$

L'équation de Schrödinger d'une molécule formée de n électron et N noyaux dans l'approximation du modèle indépendant (MI) s'écrit :

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \psi = E \psi \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \psi = E \psi \quad (9)$$

Cette équation peut être scindée en n équations mono électronique du genre :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (10)$$

φ_i et ε_i sont respectivement l'orbitale moléculaire et l'énergie d'une orbitale moléculaire.

La fonction totale et l'énergie du modèle indépendant s'écrivent respectivement comme un produit simple d'orbitale moléculaire et une somme des énergies de l'orbitale moléculaire.

$$\psi_{MI} = \prod_{i=1}^n \varphi_i \text{ et } E_{MI} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (11)$$

Les équations mono électroniques sont-elles mêmes difficiles à résoudre à cause du nombre de noyaux dans l'Hamiltonien mono électronique. Pour résoudre les équations mono électroniques, il faut tenir compte du principe de Pauli (**Elsasser, 1934**) selon lequel il est nécessaire que les fonctions d'onde des systèmes d'électrons soient antisymétriques vis-à-vis de l'échange de coordonnées d'espace et de spins de 2 particules $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$.

Les 2 électrons étant indiscernables, la fonction d'onde $\psi(1,2) = \varphi_1 \varphi_2$ ne satisfait pas ce principe, il faut prendre une combinaison linéaire de ces 2 fonctions.

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1) \quad (12)$$

Cette combinaison linéaire est appelée déterminant de Slater. Pour 2 électrons μ et ν quelconque, le déterminant de Slater est noté :

$$|\varphi_1(\mu)\varphi_2(\nu)| = \varphi_1(\mu)\varphi_2(\nu) - \varphi_1(\nu)\varphi_2(\mu) \quad (13)$$

Les fonctions sont alors appelées spin-orbitale. Elles doivent être par ailleurs orthogonales entre elles :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (14)$$

I.2.4. Méthode de Hartree-Fock

I.2.4.1. Théorème de variation

Le choix des orbitales issues de la résolution des équations de Schrödinger se fait selon certains critères.

La méthode de variations (**Delhalle et al, 1992**) permet d'obtenir des solutions approchées de l'équation de Schrödinger d'un système poly atomique.

Cette méthode donne les meilleurs spins orbitaux possibles selon le critère d'énergie minimale. Selon le théorème de variation, les meilleures orbitales sont celles qui donnent la basse énergie : $\frac{\partial E}{\partial \varphi_i}$

Pour obtenir les meilleures orbitales possibles il faut donc abaisser le plus possible l'énergie du système. Dans les calculs de chimie quantique, on utilise le plus souvent l'énergie comme critère de qualité d'une fonction d'onde. La procédure qui s'impose alors pour améliorer la fonction d'onde approchée consiste à abaisser l'énergie.

I.2.4.2. Equations de Hartree-Fock

L'approximation du modèle indépendant ne tient pas compte des interactions entre les électrons. Ceci n'est strictement vrai que si les électrons sont très éloignés les uns des autres.

Hartree et Fock (**Defranceschi et al, 1994**) ont corrigé le modèle indépendant en remplaçant le terme de répulsion par un potentiel moyen et en conservant le déterminant de Slater. L'idée de Hartree-Fock a ajouté dans les opérateurs un terme complémentaire. En prenant l'exemple de l'atome d'hélium, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(T_1 + V_{A1} + V_j)|\varphi_1\varphi_2| + (T_2 + V_{A2} + V_j)|\varphi_1\varphi_2| = E^{HF} |\varphi_1\varphi_2| \quad (15)$$

$$T_1 + V_{A1} + V_j = h_1^{HF} : \text{opérateur relatif à l'électron } e_1$$

$$T_2 + V_{A2} + V_j = h_2^{HF} : \text{opérateur relatif à l'électron } e_2$$

$$V_j : \text{potentiel moyen}$$

Le potentiel moyen représente le terme de répulsion électron-électron. Lorsqu'on applique le théorème de variation à un système chimique formé de N noyaux et n électrons, on obtient les équations différentielles du genre :

$$\left[h^{HF} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad (16)$$

J_{ij} et K_{ij} représentent respectivement les intégrales de coulomb et d'échange. Ce sont n équations mono électroniques pour les orbitales $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Le terme entre crochet est appelé Hamiltonien de Fock et se note F . Il est possible de ramener les énergies ε_{ij} sous une forme diagonale par une transformation unitaire qui n'échange ni énergie ni fonction d'onde. Nous obtenons les équations aux valeurs propres suivantes $F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ ($i=1, 2, \dots, n$) connues sous le nom d'équation de Hartree-Fock.

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} dépendent des orbitales moléculaires qui sont les inconnues du problème. La résolution des équations de Hartree-Fock se fait de manière itérative : Partant d'un jeu d'orbitales dites orbitales d'essai, on calcule et on stocke les termes J_{ij} et K_{ij} qui entrent dans la construction de la matrice de Fock.

La résolution des équations fournit des nouvelles orbitales meilleures que les précédentes. Le processus est répété jusqu'à ce que les orbitales ne varient plus de manière significative à la précision souhaitée. C'est la méthode du champ auto-cohérent (self consistent Field ou SCF). Cette méthode a été modifiée pour aboutir à la méthode LCAO-SCF-MO.

I.2.4.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothan (LCAO-SCF-MO)

Dans la méthode de Hartree-Fock-Roothan (Hinze et al, 1967), les orbitales moléculaires sont construites.

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad \chi_k : \text{orbitale atomique} \quad (17)$$

Les coefficients c_{ik} sont des inconnus du problème. On les obtient en résolvant les équations de type :

$$\sum_i c_{ik} (F_{k\lambda} - \varepsilon_i \delta_{k\lambda}) = 0 \quad 1 \leq i, k, \lambda \leq n \quad (18)$$

Les coefficients k et λ se rapportent à 2 orbitales quelconques.

$F_{k\lambda}$ et $\delta_{k\lambda}$ sont les éléments de la matrice de Fock et de la matrice de recouvrement entre 2 orbitales atomiques respectives. La condition de compatibilité du système d'équation est la suivante :

$$|F_{k\lambda} - \varepsilon_i \delta_{k\lambda}| = 0 \quad (19)$$

Ces équations sont différentes de celle de Hartree-Fock en ce sens qu'elles sont algébriques au lieu d'être linéaires. Elles sont connues sous le nom d'équation de Roothan. Leur résolution est également itérative. Cette méthode se scinde en méthode de Hartree-fock restreinte (RHF) et en méthode de Hartree-fock non restreinte (UHF) suivant que nous avons des électrons à couche fermée (2 à 2 appariés ou des composés à couches ouvertes (2n+1) électron.

1.2.5. Méthode post Hartree-Fock

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons de même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position dans la case quantique. Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro. Par contre rien n'interdit à deux électrons de spins différent d'occuper la même position au même moment. Ce qui résulte en une surestimation de l'énergie avec le traitement HF. Cette surestimation est désignée par énergie de corrélation (**Lowdin, 1959**) :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} > 0 \quad (20)$$

Plusieurs calculs montrent que la corrélation électronique est très faible devant l'énergie de HF. Quoiqu'elle ne représente que 1% de l'énergie exacte non relativiste, elle reste tout de même du même ordre de grandeur que l'énergie de la liaison chimique. Tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique est plus qu'indispensable lors de l'étude de la réactivité en chimie d'une manière générale et des réactions radicalaires en particulier. Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique on fait appel aux méthodes Post-HF parmi lesquelles nous pouvons citer :

1.2.5.1. Interaction de configuration (CI)

C'est une méthode mono-référence basée sur l'approche variationnelle (**Borshevsky et al, 2017**). La fonction d'onde totale est une combinaison linéaire de plusieurs déterminants représentant chacun une configuration possible de la distribution électronique. Son principe : en premier lieu, on établit selon l'approche HF le déterminant de Slater de la fonction d'onde fondamentale. Ensuite, dans ce déterminant plusieurs orbitales réelles sont remplacées par autant d'orbitales virtuelles. Enfin, La fonction d'onde totale, qui est la combinaison linéaire de tous ces déterminants, est obtenue par la minimisation de l'énergie totale du système.

I.2.5.2. Møller-Plesset (MPn)

Ce sont des méthodes basées sur le principe de perturbation. L'hamiltonien du système est la somme de deux contributions : H_0 qui est la somme des opérateurs de Fock mono-électroniques et H' qui est une petite perturbation appliquée sur H_0 . Dans les méthodes MPn (Møller et al, 1927) (MP2, MP3,...), les électrons sont excités (perturbés) aux niveaux énergétiques virtuels. La fonction d'onde obtenue suite à cette excitation est calculée.

La fonction d'onde totale serait la combinaison linéaire de toutes les configurations considérées.

I.2.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.2.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est une conséquence directe des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) (Hohenberg et al, 1964) :

Premier théorème : *L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

$$E = E[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (21)$$

Où $E[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe.

Deuxième théorème : *L'énergie totale d'un système d'électrons soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ évaluée pour une densité électronique donnée $\rho(\vec{r})$ ne peut-être que supérieure à sa valeur déterminée avec la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:*

$$\forall \rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r}), E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})] \quad (22)$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à n électrons dans le formalisme de la DFT consiste, selon ces deux théorèmes, à rechercher la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ pour laquelle l'énergie du système soit la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (23)$$

I.2.6.2. Equations de Kohn-Sham

La difficulté des calculs DFT vient du fait que l'énergie d'échange –corrélacion est inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélacion fait l'objet

de nombreuses recherches. On résout le système d'équations de Khon-Sham) (**Sham et al, 1965**) à l'aide de la procédure itérative du champ auto cohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{ks}(r)|^2 \quad (24)$$

Notons qu'aux orbitales Khon-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas à des observables physiques. Aussi, la fonction d'onde Khon-Sham est une fonction monodéterminant et ne peut pas permettre une bonne représentation de certaines situations (telles que la dissociation de molécules diatomiques). Dans de tels cas, la fonction d'onde totale doit s'écrire sous forme de combinaison de plusieurs déterminants. Toutefois, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et elles sont utilisées souvent au même titre que celles-ci. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable de la fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$.

1.2.6.3. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Le terme d'échange-corrélation est souvent exprimé comme une somme de deux contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (25)$$

La fonctionnelle d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$, due au principe de Pauli, décrit les interactions entre des électrons de même spin et la fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ manage instantanément le mouvement des électrons. Selon comment le gaz d'électrons dans le système fictif est considéré, plusieurs catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation sont proposées.

- **L'approximation de la densité locale (LDA ou LSDA) (Slater, 1974)** suppose que le gaz d'électrons est uniforme à travers le système. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique. Cette approximation donne des résultats acceptables dans le cas des métaux mais est souvent inadaptée pour le traitement d'autres types de systèmes : tels que les molécules organiques, les complexes,...
- **L'approximation de gradient généralisé (GGA) (Chevary et al, 1992)** est venue corriger les résultats obtenus avec la LDA. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend dans ce cas de la densité électronique et de son gradient, donc du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette catégorie de fonctionnelles a considérablement amélioré la précision des calculs de plusieurs propriétés, telles que : l'énergie totale, les

barrières énergétiques, les longueurs de liaisons, ... par rapport à ceux obtenus avec LDA.

- **L'approximation *méta-GGA* (Lee et al, 1988)** suppose que le gaz d'électrons est non-uniforme et tient compte, en partie, de son caractère non-local par l'introduction dans la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité d'énergie cinétique orbitaire ou du laplacien de la densité de spin orbitaire. Les fonctionnelles *méta-GGA* apportent aussi à leur tour des améliorations par rapport aux résultats obtenus avec la GGA.
- **Les fonctionnelles hybrides (Lee et al, 1988)** sont actuellement les plus utilisées par les chimistes. Dans cette catégorie, la fonctionnelle d'échange est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de HF qui est non-local et une fonctionnelle d'échange DFT et on a :

$$E_{xc}(\text{hybride}) = c_1 E(HF) + c_2 E_x(DFT) + E_c(DFT) \quad (26)$$

Où c_1 et c_2 sont des coefficients.

1.2.7. Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi en chimie quantique. Ce rajout implique l'intervention de la mécanique statistique et donc l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théoricien est donc de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood (**Kirkwood, 1934**) et Onsager (**Onsager, 1936**) sur les effets de la solvation sur les molécules polaires. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés (**Klamt et al, 1997 ; Mennucci et al, 1998**). Dans cette approche le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le "modèle de la cavité d'Onsager", souvent dénommé "modèle SCRF", pour "Self Consistent Reaction Field".

Les modèles de type "continuum" impliquent toute sorte de formes de cavité contenant le soluté, et le solvant se trouvant en-dehors est traité comme un milieu continu, caractérisé par quelques-unes seulement de ses propriétés comme sa constante diélectrique, par exemple. Le

champ électrique produit par les particules chargées comprenant le soluté interagit alors avec ce milieu, produisant une polarisation, ce qui se reflète sur les fonctions d'onde du soluté.

Le modèle de solvant selon Onsager est implémenté en standard dans les programmes comme *Gaussian* en utilisant les particularités suivantes :

- Utilisation d'une cavité sphérique,
- Le potentiel électrostatique du soluté est représenté par sa charge (dans le cas d'un ion) ou par son moment dipolaire.

D'autres méthodes ont été développées avec des cavités sphériques plus proches de la réalité (une surface découpée en mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique). Ainsi, L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet une description plus précise de la cavité en ce qui concerne l'énergie résultant de l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Parmi ces méthodes il y a : la méthode PCM "Polarizable Continuum Model" (**Scrocco et al, 1981**), la méthode COSMO-PCM (CPCM) basée sur l'implémentation du *Conductor like Screening Model (COSMO)* (**Klamt et al, 1997 ; Mennucci et al, 1998**). Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes est qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels (**Cossi et al, 1998**).

1.2.8 Choix des fonctions de base

En méthode LCAO-SCF-MO (HF-Roothan), les orbitales moléculaires sont obtenues à partir des fonctions de base qui sont des orbitales atomiques. La qualité des résultats dépend du choix du nombre et du type de fonction de base. Plus le nombre de fonction de base est grand, plus on tend vers ce qu'on appelle la limite Hartree-Fock. Cette limite correspond à la solution de l'équation. Le choix de la fonction de base ne se fait pas de manière arbitraire, il repose sur des critères économiques qui consiste à tenir compte du nombre d'intégrale à calculer. Dans la pratique, pour une étude particulière, il faut choisir une base particulière afin d'obtenir les

solutions fiables. On distingue principalement deux types de bases suivantes : base de type Slater (STO) et une base de type gaussienne (GTO).

$$STO: \quad R_{n,l}(r) = Cr^{n-1}e^{-\alpha r} \quad (27)$$

$$GTO: \quad R_{n,l}(r) = Cr^n e^{-\alpha r^2} \quad (28)$$

Les fonctions de base gaussienne sont les plus utilisées car le calcul des intégrales est beaucoup plus facile qu'avec les autres fonctions. Il existe différents types de base gaussienne. Nous nous limiterons à celles développées (Carey et al, 2007) par pople :

➤ Les bases minimales

Elles sont dénommées STO-NG (N 2 à 6 Slater type orbital). Ici on essaye de simuler au mieux une orbitale de Slater par combinaison de N gaussienne.

Exemple : STO-3G et STO-4G

➤ Les bases étendues

Elles sont dénommées N-31G (N de 4 à 6). Chaque orbitale de Slater de la couche interne est représentée par une combinaison linéaire de N gaussienne et chaque orbitale de la couche de valence est scindée en 2 fonctions indépendantes : l'une est une combinaison de 3 gaussiennes et l'autre représentée par une seule gaussienne. Notons qu'on peut ajouter des fonctions de polarisation ou des fonctions diffuses à ces bases étendues. On obtient alors les notations du genre : N-31+G, N-311+G et N-31G*.

I.3 Etude des propriétés optiques non linéaires

L'optique non linéaire est le domaine de l'optique pour lequel les ondes lumineuses sont de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu (Guichaoua, 2018). Bishop (Bishop, 1998) a montré que lorsqu'une molécule est en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée en accord avec les termes de l'équation (29) :

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad (29)$$

μ_i représente les composantes du moment dipolaire total,

α_{ii} et α_{ij} représente les composantes non diagonales et diagonales du tenseur de polarisabilité,

β_{ijk} représente les composantes du tenseur de l'hyperpolarisabilité du premier ordre.

Les paramètres utilisés pour décrire le comportement optique non linéaire des systèmes organiques sont donc le moment dipolaire total, la polarisabilité moyenne ou isotrope et l'hyperpolarisabilité de 1^{er} ordre. Ils sont calculés à partir des équations 30, 31 et 32.

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (30)$$

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (31)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{xxy} + \beta_{yyx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{xzz} + \beta_{yzz} + \beta_{zzz})^2} \quad (32)$$

Les applications pratiques de l'optique non linéaire sont multiples nous citerons entre autres le développement des dispositifs optoélectroniques, la communication, le traitement de l'information, le traitement des signaux optiques, le traitement des images à l'aide d'impulsions laser ultracourtes... (Noudem, 2023).

I.4 Propriétés spectroscopiques

I.4.1 Spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF est une méthode analytique utilisée par les chimistes pour l'analyse vibrationnelle et structurale. Elle permet également de connaître les groupes fonctionnels présents dans une molécule car les molécules absorbent les rayonnements qui ont des fréquences spécifiques caractéristiques de leur structure. Le rayonnement absorbé correspond à l'énergie de transition de la liaison ou du groupe qui vibre (Atkins, 1982 ; Hollas, 2004).

En général, les molécules peuvent vibrer par :

- Etirement ou élongation (stretching) des liaisons noté ν qui peut être symétrique ou asymétrique.



Figure 7 : Représentation de la vibration de type étirement.

- Déformation angulaire appelée pliage (bending) qui peut se faire par cisaillement (scissoring), balancement (rocking), agitation (wagging) et par torsion (twisting) hors du plan.

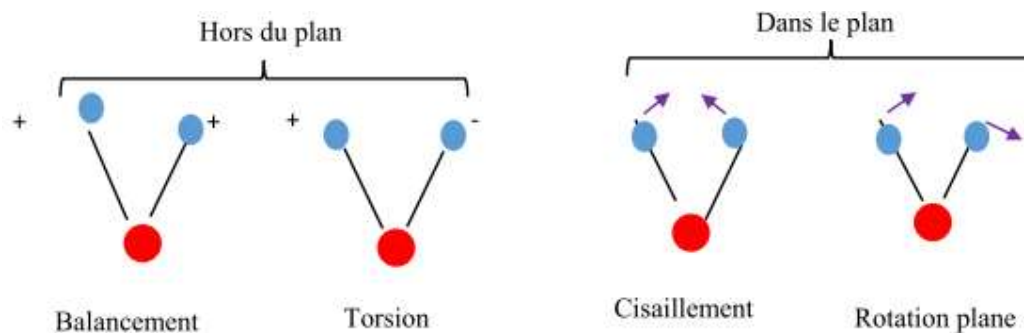


Figure 8 : Représentation de la vibration de type pliage.

L'analyse quantitative montre qu'une molécule non linéaire présente $3n-6$ modes normaux de vibration tandis qu'une molécule linéaire en possède $3n-5$, avec n le nombre d'atomes dans la molécule. Nous avons regroupé dans le tableau III, les différentes notations utilisées pour désigner chaque mode normal de vibration.

Tableau IV : Modes de vibrations et leurs notations.

Mode de vibration	Spécification de la vibration	Notation
Etirement -(stretching)	Symétrique	ν_s
	Asymétrique	ν_{as}
Pliage (bending)	Balancement	γ
	Agitation	ω
	Torsion	τ
	Cisaillement	δ

I.4.2 Spectroscopie UV-Visible

Une transition UV-visible (souvent 200 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait

changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Les transitions possibles sont (**Chaquin, 2009**) :

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$, pour les molécules comportant uniquement le Carbone et l'hydrogène et ne comportant pas de liaison multiple (cas des hydrocarbures) ;
- $n \rightarrow \sigma^*$, pour les molécules saturées comportant de paires électroniques libres (cas des alcools, amines, dérivées halogénés, ...) ;
- $\pi \rightarrow \pi^*$, pour les molécules insaturées sans paires électroniques libres (cas des alcènes, alcynes, aromatiques ...) ;
- $n \rightarrow \pi^*$, pour les molécules insaturées avec paires électroniques libres (cas des aldéhydes, cétones ...)
- $n \rightarrow \pi^*$, dans les complexes des métaux de transition, sous l'effet du champ cristallin dû à une levée de dégénérescence des orbitales d.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1 Matériel

Outre les logiciels de graphisme ou de dessins tels que Chemdraw et Gaussview, les logiciels d'analyse tels que Veda et GaussSum et un logiciel de calcul en l'occurrence Gaussian ont été utilisés tout au long de ce travail. Ces logiciels ont été utilisés soit à partir de notre ordinateur portable de (marque : HP, système d'exploitation : windows11 / 64 bits, processeur : Intel(R) Core(TM) i5-7200U CPU @ 2.50GHz 2.71 GHz, mémoire installée (RAM) : 16.0Go) soit à partir du Supercalculateur de l'université de Rhodes en Afrique du Sud.

II.1.1 Choix du logiciel de calcul Gaussian

Plusieurs types de logiciels ont été développés dans le but de modéliser précisément les grandeurs thermochimiques (enthalpie, énergie du point zéro, ...) qui sont reliées aux fréquences de vibration par l'intermédiaire d'une fonction de répartition selon la mécanique statistique. Nous avons choisi l'un de ces logiciels les plus utilisés qui est le *Gaussian 09*. Portée par le programme *Gaussian* (Arthur et al, 2023), elle affecte à chaque calcul de fréquences, un calcul des grandeurs thermochimiques du système également.

Le logiciel Gaussian a été développé dans les années 70 par John pople (Binkley et al, 1980) et ne cesse de subir les améliorations. Le nom Gaussian provient de l'utilisation par Pople, des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater, Il contient plusieurs options parmi lesquelles : le type de calcul à effectuer (optimisation, énergie, fréquence, IRC, etc.), les méthodes de calcul (HF, DFT, MPn, etc.), la charge et le spin de la molécule, les bases de calcul (STO-3G, 3-21G, 6-31G etc.), la polarisation (d, p, etc.), les fonctions diffuses (+, ++), etc. Gaussian enregistre les informations d'entrées sous forme de fichier appelé « input » et régénère les résultats sous forme de fichier « output » (Devito, 2003). Ce logiciel est utilisé par de nombreux théoricien dans divers domaines de science (chimique ; ingénieurs chimique ; biochimique ; biologique ; physique ; etc...).

En utilisant les lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies ; les structures moléculaires ; les fréquences de vibration des systèmes moléculaires ; et de nombreuses propriétés moléculaires. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition. Gaussian peut être utilisé pour modéliser un bon nombre de propriété :

- L'énergie : en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant l'Hartree-Fock, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, MPn, Coupled Cluster ;
- Les Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse), incluant la recherche par structure de transition ;
- Les Spectres de vibration, incluant l'Infrarouge, l'intensités Raman non résonnantes et pré résonance, le couplage de vibration-rotation ;
- Les propriétés magnétiques, incluant les déplacements chimiques et les constantes de couplage ;

II.1.2 logiciels d'analyse

II.1.2.1 Choix du logiciel Gaussview

C'est une interface graphique conçue seulement pour préparer les fichiers d'entrée ou données (inputs) pour la soumission à Gaussian mais aussi pour visualiser et analyser les fichiers de sortie ou résultats de calcul (outputs).

II.1.2.2 Choix du logiciel GaussSum

GaussSum est un programme qui a été écrit par Noel O'Boyle lors de ses travaux de recherche pendant son doctorat à l'université de la ville de Dublin, en Irlande. Il est disponible gratuitement sous la licence GLP General Public License.

Cette application permet d'analyser les fichiers sortis de ADF, GAMESS (US), GAMESS-UK, Gaussian, Jaguar et PC GAMESS pour extraire et calculer des informations utiles. Cela comprend l'avancement des cycles SCF, l'optimisation de la géométrie, les spectres UV-Vis/IR/Raman, les niveaux de MO, les contributions de MO et plus encore (**O'Boyle et al, 2008**).

II.1.2.3 Choix du logiciel VEDA

Le programme informatique VEDA optimise l'ensemble des coordonnées internes pour l'élucidation des spectres expérimentaux/théoriques de l'IR et du Raman. En conséquence, les modes normaux théoriques sont représentés par des coordonnées internes donnant aux utilisateurs une vue plus intuitive des mouvements moléculaires. Chacune des coordonnées internes est exprimée comme une superposition de plusieurs modes locaux de deux, trois ou quatre atomes reliés par des liaisons pour les modes locaux d'étirement, de flexion ou de torsion et hors plan, respectivement (**Michal, 2013**).

II.2 Méthodologie de calcul

II.2.1 Optimisation des structures

Les structures de l'hmta et ses complexes ont été construites avec GaussView et optimisée au niveau de théorie B3LYP/6-31++G (d, p) sans aucune contrainte de symétrie afin d'obtenir les géométries les plus stables. Cela implique une minimisation de l'énergie totale en ajustant les positions de différents atomes.

II.2.2 Visualisation des fréquences de vibration FTIR

Sur les structures optimisées s'en est suivi un calcul de fréquence. Ces fréquences peuvent être visualisées par GaussView. VEDA est utilisé à la suite pour caractériser les différents modes de vibration. GaussSum permettra d'extraire les données et de générer le spectre simulé.

II.2.3 Spectre d'absorption

Les structures optimisées ont été utilisées pour effectuer un calcul restreint Time dependant density functional theory (TD-DFT) de la transition, de l'électronique d'absorption en tenant compte de l'effet de solvant. Les résultats obtenus peuvent être visualiser par GaussSum et GaussView.

II.2.4 Propriétés optiques non linéaires

Sur les structures optimisées un autre calcul a été opéré avec pour mot clé "*polar*" afin d'obtenir les composantes μ_i du moment dipolaire total, les composantes non diagonales α_{ij} et diagonales α_{ii} du tenseur de polarisabilité et les composantes β_{ijk} du tenseur de l'hyperpolarisabilité du premier ordre.

Ces composantes ont été intégré dans les équations 30, 31 et 32 dans une feuille de calcul Excel afin d'obtenir les paramètres suivant : le moment dipolaire total, la polarisabilité moyenne ou isotrope et l'hyperpolarisabilité de 1^{er} ordre utilisés pour décrire le comportement optique non linéaire hmta et ses complexes.

Le protocole de calcul est résumé à travers dans la figure 3.

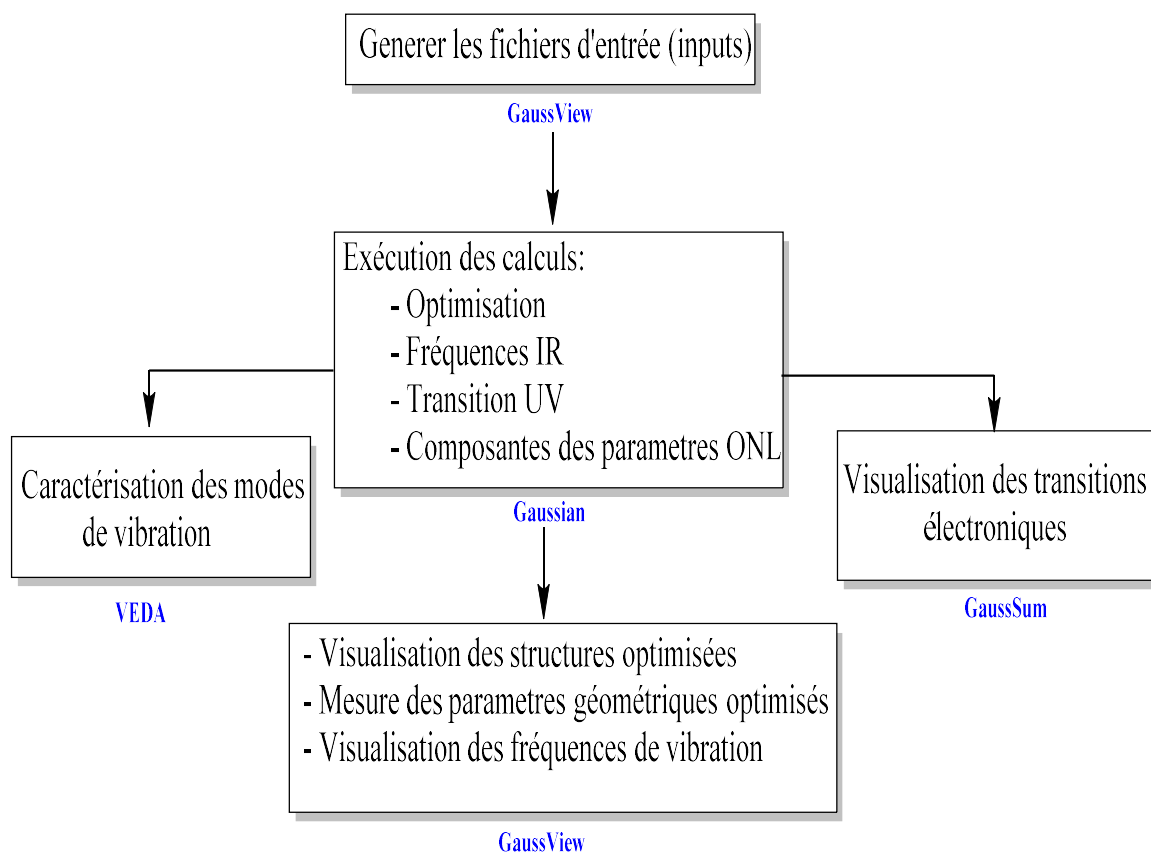


Figure 9 : Organigramme illustrant le procédé de calcul et d’exploitation des résultats.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Optimisation des structures de l'hmta et des complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$.

La figure 10 présente les géométries optimisées de l'hmta et les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$. Il en ressort que le complexe de nickel a un environnement plan carré alors que le complexe de zinc a un environnement tétraédrique.

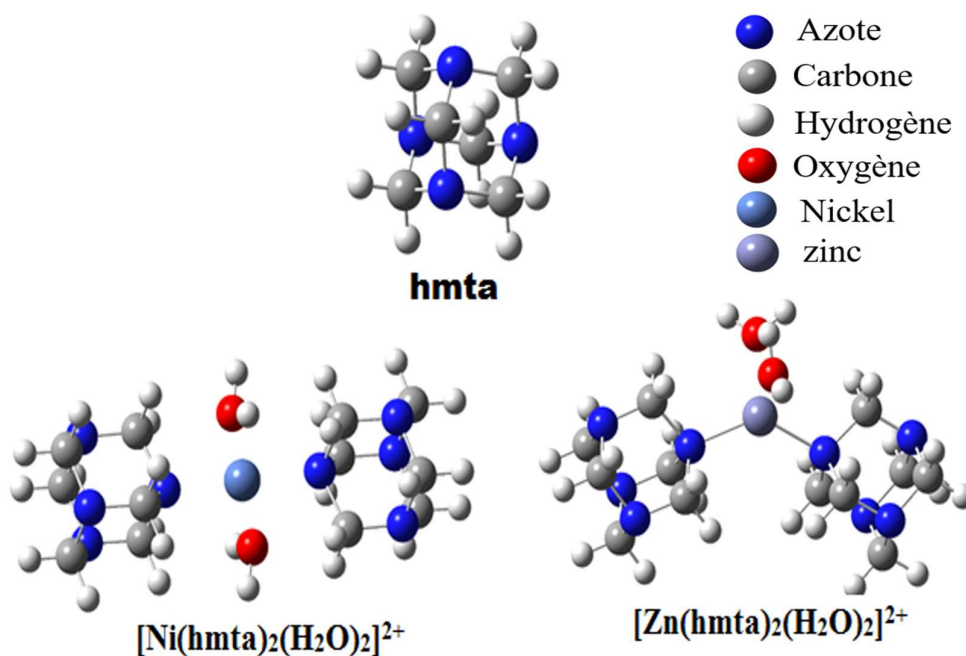


Figure 10 : Géométries optimisées de l'hmta et les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$.

Les tableaux V et VI ressortent les distances métal-atome de ligation et les angles valenciels autour du métal central respectivement.

Tableau V : Distances métal-atome de ligation (en Å) dans les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$.

M	M-O	M-N
Ni(II)	1,945	2,019
Zn(II)	2,137	2,017

Tableau VI : Angles valenciels (en °) dans les complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$.

M	O-M-O	N-M-N	O-M-N
Ni(II)	179,95	179,96	86,88
Zn(II)	89,01	131,78	106,90

Nous constatons que les distances en Armstrong des liaisons du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ Ni-O (1,945) et Ni-N (2,019) sont sensiblement équivalente, de plus nous avons observé aussi que les valeurs en degrés des angles O-Ni-N (86,88), O-Ni-O (197,95) et N-Ni-N (179,96) sont proches de l'angle idéale du plan carré ($90^\circ/180^\circ$) (Kherrouba, 2010), Donc, la géométrie du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ est un plan carré. Ce qui est en accord avec la revue de littérature.

Le complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ présente une géométrie tétraédrique car nous avons constaté que la valeur des angles en degré de O-Zn-O (89,01), N-Zn-N (131,78) et O-Zn-N (106,90) sont variables et ne sont pas proches de l'angle idéale du plan carré ($90^\circ/180^\circ$) (Kherrouba, 2010).

III.2 Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF de l'hmta, des complexes de nickel et de zinc ont été utilisé pour prédire des différents modes de vibrations. En effet, chaque bande de vibration prédit une elongation ou une déformation d'une liaison chimique. La figure 11 ci-contre présente les spectres IRTF théoriques superposés de l'hmta et des complexes $[\text{M}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ avec $\text{M}=\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$ déterminer au moyen de la méthode DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31++G (d, p).

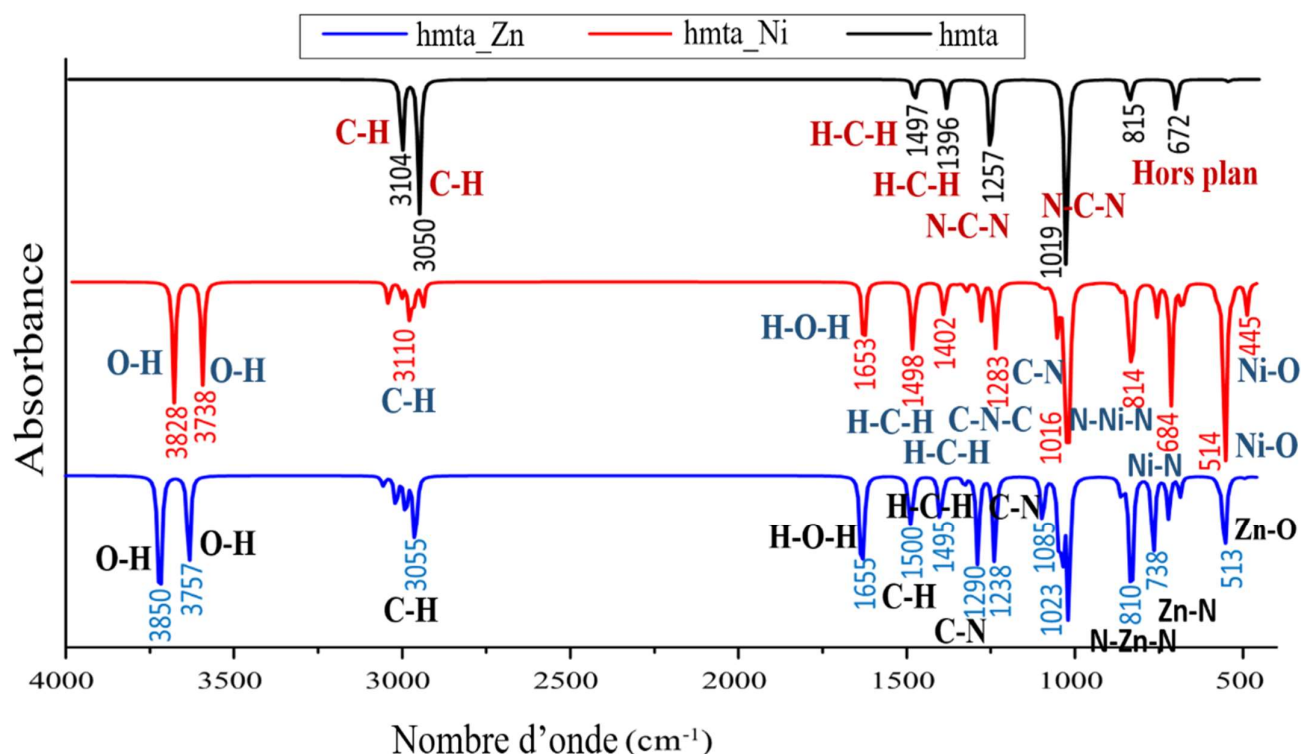


Figure 11 : Spectre IR théorique combinés de l'hmta et les complexes $[\text{M}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ avec $\text{M}=\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$.

III.2.1 Etude de spectre du ligand hmta

Le spectre IR de l'hmta montre une bande localisée de très forte intensité IR autour de 1019 cm^{-1} attribuée à une vibration de déformation longitudinale symétrique ν_s (C-N) et une vibration de déformation transversale γ (H-C-H).

La bande observée autour de 1257 cm^{-1} d'intensité IR moyenne correspond aux vibrations des déformations transversales γ (N-C-N) et γ (H-C-H).

Les bandes observées autour de 1396 cm^{-1} et 1497 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des déformations transversales ω (H-C-H) et γ (H-C-H).

Les bandes observées autour de 3050 cm^{-1} et 3104 cm^{-1} correspondent respectivement au vibration de déformation longitudinale symétrique ν_s (C-H) et au vibration de déformation d'élongation antisymétrique ν_{as} (C-H), les bandes associées aux vibrations de déformations hors du plan sont situées autour de 672 cm^{-1} et 815 cm^{-1} .

Nous observons un léger décalage avec les résultats expérimentaux (Belkhelfa, 2016). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que nos résultats sont obtenus en phase gazeuse tandis que les résultats expérimentaux sont en phase solide ce qui a donc une influence sur la nature des interactions moléculaires.

III.2.2 Etude des spectres des complexes $[\text{M}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ avec $\text{M}=\text{Zn(II)}$ et $\text{M}=\text{Ni(II)}$

L'examen des spectres IR des complexes a permis de révéler un léger décalage de la bande vers ce qui permet de penser que l'hmta est coordonnée au métal central, de plus une apparition des nouvelles bandes est localisée vers les régions $[513-445]$ et $[3728-3850]$.

III.2.2.1 Etude du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Le spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ exhibe une bande de vibration autour de 1016 cm^{-1} et 1283 cm^{-1} qui sont assignées respectivement aux vibrations ν_s (C-N) et ω (C-N-C) de l'hexaméthylènetétramine.

Les bandes observées autour de 1402 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} et 3110 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations de déformation transversale ω (H-C-H), δ (H-C-H) et au vibration de déformation longitudinal antisymétrique ν_{as} (C-H).

L'apparition de la bande autour de 445 cm^{-1} et 514 cm^{-1} sur le spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ qui n'existent pas sur le spectre IR de l'hmta atteste la coordination des molécules d'eau à l'ion central Ni^{2+} par l'atome d'oxygène. En effet nous observons à ces

bandes respectives des déformations d'élongation antisymétrique et symétrique ν_{as} (Ni-O) et ν_s (Ni-O).

Les bandes de vibrations observées autour de 684 cm^{-1} et 814 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation longitudinale antisymétrique ν_{as} (Ni-N) et aux vibrations de déformation transversale ω (N-Ni-N), ce qui attestent la coordination de l'hmta à l'ion central Ni^{2+} par l'atome d'azote.

Les bandes observées autour de 1653 cm^{-1} , 3738 cm^{-1} et 3828 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de déformation transversale δ (H-O-H), aux vibrations d'étirements symétriques et antisymétriques ν_s (O-H) et ν_{as} (O-H), ce qui attestent la coordination des molécules d'eau au cation métallique.

III.2.2.2 Etude du spectre du complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Le spectre IR du $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ présente une bande de vibration autour de 1238 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} assignées respectivement aux vibrations d'étirements antisymétriques et symétriques ν_{as} (C-N) et ν_s (C-N) de l'hmta.

La coordination du cation métallique Zinc avec l'hmta est confirmée par la présence des bandes de vibrations autour de 513 cm^{-1} , 738 cm^{-1} et 810 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations d'étirements antisymétriques ν_{as} (Zn-O), aux vibration d'étirements symétriques ν_s (Zn-N) et aux vibrations de déformation transversale γ (N-Zn-N).

Les bandes observées autour de 1495 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 3055 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de déformation transversale δ (H-C-H), aux vibrations d'étirements symétriques et antisymétrique ν_s (C-H) et ν_{as} (C-H). Les bandes associées aux vibrations de déformations hors du plan sont situées autour de 1023 cm^{-1} et 1085 cm^{-1} .

L'apparition des bandes autour de 1655 cm^{-1} , 3763 cm^{-1} et 3850 cm^{-1} sur le spectre IR du $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ qui n'existent pas sur le spectre IR de l'hmta correspondent respectivement au vibration de déformation transversale δ (H-O-H) et aux vibrations longitudinales (ν_s et ν_{as}) de la liaison O-H ce qui attestent la coordination des molécules d'eau au cation métallique.

En conclusion la figures 11 Montre que l'intensité et la forme de ces bandes ont changé nettement pour les complexes par rapport à ceux de l'hmta libre, indiquant probablement la formation des complexes de métaux divalents. Ce qui est en accord avec la revus de la littérature (Belkhelfa, 2016).

Les principaux bandes d'absorption IR en cm^{-1} de l'hmta et des complexes $[\text{M}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ avec $\text{M}=\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$ sont résumées dans le tableau VII suivant :

Tableau VII : Principaux bandes d'absorption IR en cm^{-1} de l'hmta et des complexes $[\text{M}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ avec $\text{M}=\text{Zn}(\text{II})$ et $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$.

	ν_s (C-H)	ν_{as} (C-H)	γ (H-C-H)	ω (H-C-H)	δ (H-C-H)	ν_s (C-N)	ν_{as} (C-N)	ω (C-N-C)	γ (C-N-C)	δ (H-O-H)	ν_s (O-H)	ν_{as} (O-H)	ν_s (M-O)	ν_{as} (M-O)	ν_s (M-N)	ν_{as} (M-N)	γ (N-M-N)	ω (N-M-N)
hmta	3050	3104	1019 1257 1497	1396	/	/	/	1019	1257	/	/	/	/	/	/	/	/	/
$[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	/	3110		1402	1498	1016	/	1283	/	1653	3738	3828	514	445	/	684	/	814
$[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	1500	3055	/	/	1495	1290	1238	/	/	1655	3755	3850	/	513	738	/	810	/

III.3 L'analyse UV-visible

Les spectres électroniques d'absorption des complexes $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ont été simulés dans le domaine 600-1200 nm et 200-500 nm respectivement. Nous avons constaté que l'hmta ne présente pas de spectre UV-visible ce qui est totalement en accord avec la littérature. En effet d'après la littérature la raison principale est que l'hmta est un ligand incolore et nécessite des conditions expérimentales très spécifiques et sensibles pour la réalisation de son spectre (Belkhef, 2016).

III.3.1 Etude du spectre UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

La figure 12 présente le spectre UV simulé du $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. On remarque que le spectre présente une bande de plus haut coefficient d'extinction molaire apparaissant à $\lambda = 963,36$ nm et $\lambda = 948,69$ nm. Ces pics sont décalés vers de grandes longueurs d'onde (effet bathochrome), indiquant que les ligands sont coordonnés à l'ion Ni^{2+} et suggère fortement la présence des transitions d-d d'un ion de nickel dans l'environnement plan carré du complexe (Reddy, 2000).

Le pic à 963.36 nm est associé à deux transitions HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (92,7%), HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (7,2%). La HOMO-2 et la HOMO-1 sont centrés sur les atomes azotes du ligand, la participation du métal central dans cette orbitale est faible. La LUMO centrée sur le métal a un caractère d prépondérant. La participation du ligand dans cette orbitale est faible. Ces transitions sont des transferts de type (LMCT) à caractère $n \rightarrow \sigma^*$ et $d \rightarrow d$ représenté sur la figure 12

A 948,69 nm le pic est associé à une transition de même type à caractère $n \rightarrow \sigma^*$ et $d \rightarrow d$, il s'agit de la HOMO-3 à la LUMO. Elle qui participe aussi au transfert de type LMCT (voir la figure 12).

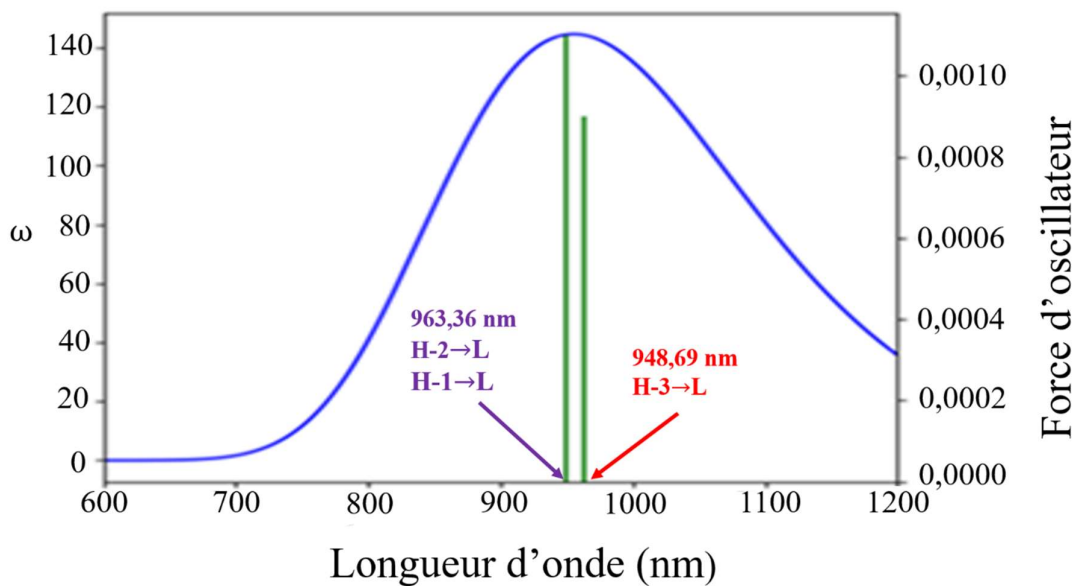


Figure 12 : Spectre d'absorption simulé du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Les principales transitions calculées du $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ sont résumées dans le tableau VIII suivant :

Tableau VIII : Principales transitions simulées du complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

λ (nm)	E (ev)/f	Transition	Nature
963,36	1,2870/0,00090	HOMO-2 -> LUMO (92,7%)	LMCT
		HOMO-1 -> LUMO (7,2%)	LMCT
948,69	1,3069/0,00110	HOMO-3 -> LUMO (99,8%)	LMCT

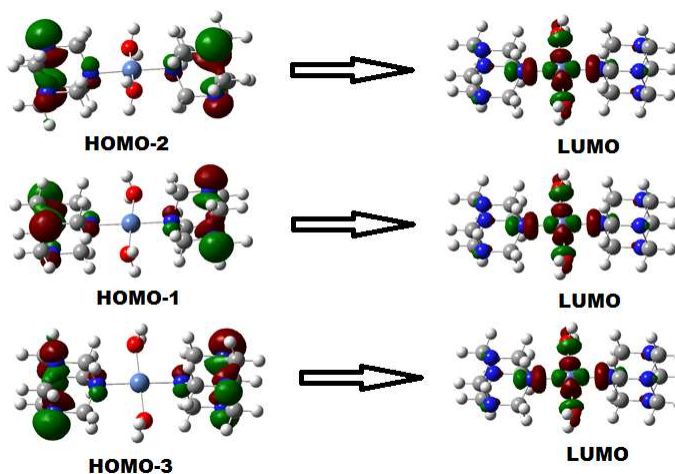


Figure 13 : Orbitales frontières responsables des principales transitions observées dans le $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

III.3.2 Etude du spectre UV du complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Les six pics de plus basses énergies ont été obtenues à $\lambda=411,59 \text{ nm}$, $\lambda=408,62 \text{ nm}$, $\lambda=383,20 \text{ nm}$, $\lambda=380,61 \text{ nm}$, $\lambda=311,70 \text{ nm}$ et $\lambda=310,65 \text{ nm}$ (figure 14).

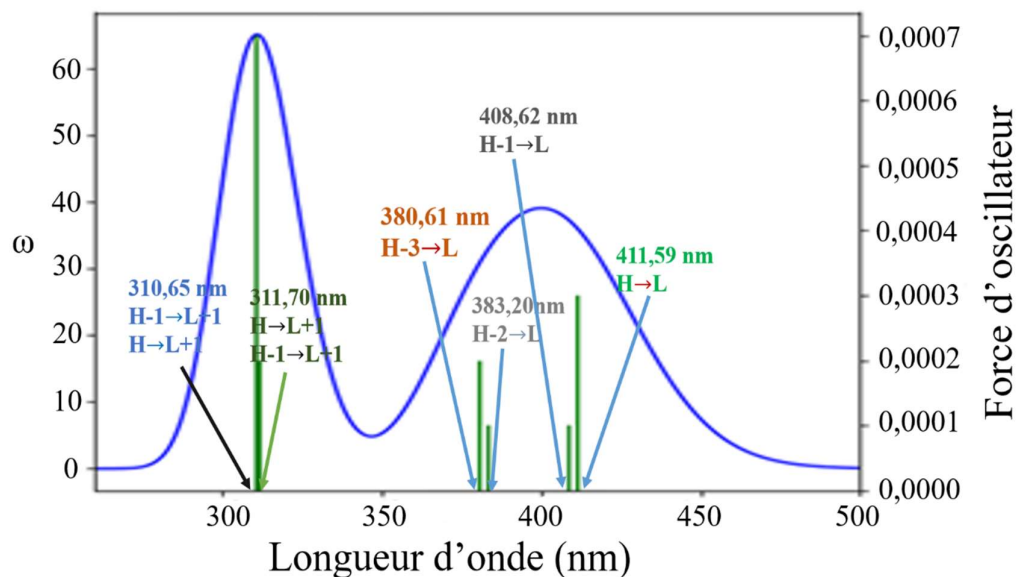


Figure 14 : Spectre d'absorption simulé du $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Le pic à $411,59 \text{ nm}$, est associé à la transition HOMO- $\rightarrow$ LUMO (98,5%) qui correspond à une transition de type LMCT (voir figure 14).

Trois autres transitions de type LMCT sont observées respectivement à des longueurs d'ondes $\lambda = 408,62 \text{ nm}$, $\lambda = 383,20 \text{ nm}$, et $\lambda = 380,61 \text{ nm}$. Il s'agit respectivement des transitions HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (98,4%), HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (94,5%) et HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (94,6%) (voir figure 14).

Le pic à $311,70 \text{ nm}$ est associé à deux transitions de même type LMCT. Il s'agit de HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (91,5%) et HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (8,0%) (voir figure 14).

Le pic à $310,65 \text{ nm}$ est aussi associé à deux transition de même type LMCT. Il s'agit de HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (91,4%) et HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (8,0%) (voir figure 14). Ces bandes correspondent aux transitions de caractère $n \rightarrow \sigma^*$. La proximité des longueurs d'ondes suggère un dédoublement des bandes en raison du couplage spin-orbite ou d'effets vibroniques ce qui est en accord avec la revue de littérature (Abdelli et al, 2022).

En résumé, le complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ en phase gazeux présente une large transition d-d dans le domaine du proche infrarouge résultant de la configuration électronique d^8 . Il présente aussi la transition de caractère $n \rightarrow \sigma^*$ provenant de l'hmta. Le complexe

$[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ en phase gazeux présente des absorptions intenses dans la région UV qui sont principalement dues à des transitions centrées sur le ligand indiquant probablement les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ au sein de l'hmta. Il ne présente pas de transitions d-d car les orbitales d sont totalement remplies. Ce qui est en accord avec la revue de littérature (Abdelli et al, 2022).

Pour une vision moins encombrée des divers types de transition, nous avons résumé toutes ces valeurs dans le tableau IX suivant ; suivi de la figure 15 représentant les orbitales moléculaires responsables dans ces bandes optiques.

Tableau IX : Principales transitions simulées du complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

λ (nm)	E(ev)/f	Transition	Nature
411,59	3,0123/0,00030	HOMO-> LUMO (98,5%)	LMCT
408,62	3,0342/0,00010	HOMO-1 -> LUMO (98,4%)	LMCT
383,20	3,2355/0,00010	HOMO-2 -> LUMO (94,5%)	LMCT
380,61	3,2575/0,00020	HOMO-3 -> LUMO (94,6%)	LMCT
311,70	3,9777/0,00020	HOMO-> LUMO+1 (91,5%),	LMCT
		HOMO-1 -> LUMO+1 (8,0%)	LMCT
310,65	3,9911/0,00070	HOMO-1 -> LUMO+1(91,4%)	LMCT
		HOMO-> LUMO+1 (8,0%)	LMCT

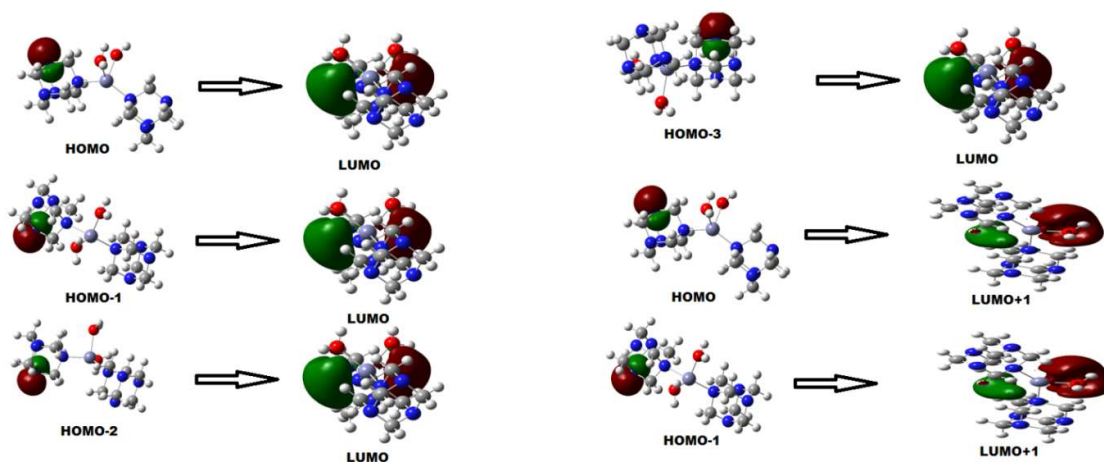


Figure 15 : Orbitales frontières responsables des principales transitions observées dans le $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

III.4 Propriétés optiques non linéaires

Les propriétés optiques non linéaires des complexes de métaux divalents sont essentielles pour le développement des technologies photoniques, de nouveaux matériaux et d'outils pour l'imagerie biologique (Murugavel et al, 2017). Elles offrent un large éventail de possibilités pour améliorer les performances des dispositifs optiques, explorer des applications dans le domaine de la santé et de l'énergie.

Les propriétés ONL de l'hmta et des complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$ en phase gazeuse ont été prédites au niveau de théorie B3LYP/6-31++g (d, p) à partir des paramètres calculés en utilisant les équations 30 à 32 et condensées dans le tableau X.

Tableau X : Paramètres ONL de l'hmta et des complexes $[M(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ avec $M=Zn(II)$ et $M=Ni(II)$.

Paramètres ONL	hmta	$[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$
μ_{tot} (Debye)	0,0010	0,0087	7,4271
α_{tot} (10^{-24} esu)	-9,3140	-14,5513	-4,7658
β_{tot} (10^{-24} esu)	0,0001	0,0007	1,5118

Les moments dipolaires prédits de l'hmta, du complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ et du complexe $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ en phase gazeuse sont respectivement : 0,0010D, 0,0087D et 7,4271D. Ce tableau montre que les moments dipolaires de l'hmta et du complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ en phase gazeuse sont très inférieurs à celui du composé de référence (l'urée : $\mu_{tot} = 1,3732D$) (Abbas et al, 2019), tandis que le moment dipolaire du complexe $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ en phase gazeux est 5 fois supérieur à celui de l'urée. De plus L'hyperpolarisabilité (β_{tot}) de l'hmta et du complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ sont très inférieure à celle du composé de référence , tandis que celle du complexe $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ est 4 fois supérieure à celle du composé de référence ($\beta_{tot}=0,3728 \times 10^{-30}$ esu) (Abbas et al, 2019), Ainsi ces résultats montrent que le complexe $[Zn(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$ est un bon candidat pour les matériaux ONL contrairement à l'hmta et le complexe $[Ni(hmta)_2(H_2O)_2]^{2+}$.

CONCLUSION ET PERSECTIVES

ETUDE EN METHODE DFT DES COMPLEXES DE METAUX DIVALENTS AVEC L'HEXAMETHYLENETETRAMINE

Au terme de ce travail dont le but était d'étudier les propriétés spectroscopiques et optiques non linéaires des complexes des métaux divalents (Zn(II) et Ni(II)) avec l'hmta par la méthode DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31++G (d, p), il en ressort que :

- Le complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ adopte une géométrie plan carré alors que le complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ est tétraédrique ;
- L'étude des spectres IR a montré que le métal est coordonné à l'hmta par l'atome d'azote et à l'eau par l'atome d'oxygène ;
- L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a permis d'observer les différentes transitions permettant de comprendre l'environnement autour de l'ion métallique central. En outre, l'analyse UV nous a aussi permis de confirmer que le transfert de charge dominant des complexes $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ est de type LMCT ;
- L'analyse des propriétés optiques non linéaires a montré que le complexe $[\text{Zn}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ s'est avéré être un bon candidat pour les matériaux optiques non linéaires contrairement à l'hmta et le complexe $[\text{Ni}(\text{hmta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

En perspective, il serait fort intéressant de compléter ce travail par :

- ✓ L'étude en milieu solvant avant d'évaluer l'influence des solvants sur les propriétés étudiées.
- ✓ L'étude des interactions faibles dans les dits complexes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbas H., Shkir M. and Alfaify S. (2019). Density functional study of spectroscopy, electronic structure, linear and nonlinear optical properties of l-proline lithium chloride and l-proline lithium bromide monohydrate for laser applications. *Arabian J of Chemistry*, vol.12, 2336-2346. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.011>.

Abdelli S. and Ghandriche Y. (2022). *Etude des complexes de Cr(III), Mn(II) et Fe(III) avec la curcumine et la guanine*, [Mémoire de master]. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. Tizi Ouzou en grande Kabylie, Algérie. 36 pages.

Agwara M.O., Ndifon P.T. and Ndikontar M.K. (2004). Physico chemical studies of some HMTA metal (II) complexes. *J Chemical society of Ethiopia*, vol.18(2),143-148. <https://doi.org/10.4314/bcse.v18i2.61431>

Moise O., Agwara M.O., Ndifon P.T., Yufanyi D.M., Foba N.J., Atambe M.A., Paboudam A.G., Galinda A. and Alvarez E. (2010). Synthesis characterization and crystal structure of three dimensional Network at H-Bonded Ni (II), Hexamethylenetetramine complex. *Rasayan J Chemistry*, vol.3(2), 207-213.

Agwara M.O., Yufanyi D.M., Foba-Tendo N.J., Atambe M.A. and Ndinteh D. (2011). Synthesis characterization and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) Complexes of HMTA. *J Chemical and Pharmaceutical research*, vol.3(3), 196-204.

Ahuja I.S. and Yadana C.L. (1982). Structural information on manganese (II), cobalt (II), Nickel (II) and Cadmium(II) sulphate complexes with HMTA (A potentially tetradentate ligand) form their magnetic moments electronic and infrared spectra. *J of Molecular Structure*, vol.81, 229-234. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(82\)85335-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(82)85335-0).

Arthur L., Pierre L., Benjamin G. and Servane G. (2023). Cluster-Specific Predictions with Multi-Task Gaussian Processes. *J of Machine Learning Research*, vol.24(5), 1-438. <https://dl.acm.org/doi/10.5555/3648699.3648704>

Atkins W.P. (1982). *Chimie-physique* (vol.1+vol.2). Technique et Documentation-Lavoisier.

Bahmid F. et Boukheira S. (2017). *Complexation et activité antibactérienne des dérivés de l'acide cinnamique* [Mémoire de master]. Université d'Adrar. Adrar, Algérie. 60 pages.

Belkhelfa C. M. (2016). *Synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II) et*

Ni(II) avec l'hexaméthylènetétramine et une série d'acides aminés [Mémoire de master]. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Tizi Ouzou en grande Kabylie, Algérie. 47 pages.

Binkley J. S., Pople J. A. and Hehre W. J. (1980). Self-consistent molecular orbital method. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J of the American Chemical Society*, vol.102(3), 939 - 947. <https://doi.org/10.1021/ja00523a008>.

Bishop M. (1998). Molecular vibration and nonlinear optics. *Advanced Chemistry and Physics*, vol.104(130), 1-40. <https://doi.org/10.1002/9780470141632.ch1>.

Born M. und Oppenheimer R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, vol.389(20), 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.

Borschevsky A., Eliav E., Pašteka L., Schwerdtfeger. P. and Kaldor. U. (2017). Relativistic Coupled Cluster Calculations with Vibrational Quantum Electrodynamics Resolve the Discrepancy between Experiment and Theory Concerning the Electron Affinity and Ionization Potential of Gold. *Physical Review Letters*, vol.118(2), 023002-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.023002>.

Boukebbous K. M. (2009). *Étude de complexes métalliques des ligands soufrés, Azotés et d'autres molécules Halogénés* [Mémoire de master]. Université Mentouri Constantine, Constantine, Algérie. 55 pages. <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/8295>.

Boulekroune A. (2013). *Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse, caractérisation et Activité Antibactérienne* [Mémoire de Master]. Université A. Mira – Bejaia. Béjaïa, Algérie. 79 pages.

Carey A. and Sundberg J. (2007). *Chemical Bond and molecular Structure in Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms* (5th ed., vol.5). Springer science + Business Media.

Chaquin P. (2009). *Cours d'atomistique, liaison chimique et spectroscopie Physique et Chimie L3*. Pratique de la chimie Théorique, cours de master 2 LCT-UPMC.

Chevary A., Vosko H., Perdew. J. and Jackson. K. (1992). Implementation Strategies for Orbital-dependent Density Functional. *J Physics Review* vol.46(6), 636-642. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.

Cossi M. and Barone V. (1998). Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J Physics Chemistry, A*, vol.102(11), 1995-2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>.

Defranceschi M., Fripiat J., Dewindt L. et Delhalle J. (1992). L'espace des impulsions : un espace pour le calcul et l'analyse de la structure électronique. *J Molecular Structure. Theochem*, vol.18(258),179-196.

Windt L., Fischer P., Defranceschi M., Delhalle J. and Fripiat J.G. (1994). A Combined Analytical and Numerical Strategy to Solve the Atomic Hartree -Fock Equations in Momentum space. *J of Computational Physics*, vol.111,266-274. <https://doi.org/10.1006/jcph.1994.1062>.

Devito D. A. (2003). *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : Adsorption du méthanol sur une surface de -alumine ; Échange de molécules d'eau dans des complexes hexa aqua de rhodium(III) et iridium(III)* [Thèse de Doctorat]. Université De Genève. Genève, Suisse. 164 pages.

Devlieghere F., Vermeiren L., Jacobs M. and Debevere J. (2000). The effectiveness of hexamethylenetetramine-incorporated plastic for the active packaging of foods. *Packaging Technology and Science*, vol.13(3), 117-121. [https://doi.org/10.1002/1099-1522\(200005\)13:3<117: AID-PTS500>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1099-1522(200005)13:3<117: AID-PTS500>3.0.CO;2-B).

Elsasser W. (1934). Sur le principe de Pauli dans les noyaux-II. *J de Physique et le Radium*, vol.5(8),389-397. <http://doi.org/10.1051/jphysrad:019340050803890>.

Fischer P. and Defranceschi. M. (1994). Iterative process for solving Hartree-Fock Equations by Means of a Wavelet Transform., *Applied. Computational. Harmonic. Analysis*, vol.1,232-241. <https://doi.org/10.1006/acha.1994.1010>.

Guichaoua D. (2018). *Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand iminopyridine azobenzène* [Thèse de doctorat]. Université D'Angers. Angers, France. 170 pages.

Hargittai I. and Hargittai B. (2023). R. Stephen Berry and the Berry pseudorotation. *Structural Chemistry*, vol.34,341–344. <https://doi.org/10.1007/s11224-022-02009-8>.

Hatfield G. R. and Maciel G. E. (1987). Solid-state NMR study of the hexamethylenetetramine curing of phenolic resins. *Macromolecules*, vol.20(3), 608-615. <https://doi.org/10.1021/ma00169a024>.

Hinze J. and Roothaan J. (1967). Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, vol.40, 37–51. <https://doi.org/10.1143/PTPS.40.37>.

Hohenberg P. and Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review J*, vol.136, 864-871. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

Hollas M.J. (2004). *Modern spectroscopy*, (4eme ed). New York: John Willey et Sons.

Kaihua J. and Shuhong B. (2018). Coordination Compounds of Hexamethylenetetramine with Metal Salts: A Review. *Johnson Matthey Technology Review*, vol.62(1), 89–106. <https://doi.org/10.1595/205651317X696621>.

Kherrouba A. (2010). *Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition* [Mémoire de master]. Université Mentouri de Constantine. Constantine, Algérie. 113 pages.

Kim H. and Popov B. N. (2003). Synthesis and characterization of MnO₂ -based mixed oxides as supercapacitors. *J of The Electrochemical Society*, vol.150(3), 56–62.

Kirillov M. A. (2011). Hexamethylenetetramine: An old new building block for design of coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, vol.255(15), 1603-1622. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.023>.

Kirkwood J. (1934). Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions. *J of Chemical Physics*, vol.2, 351-361. <https://doi.org/10.1063/1.1749489>.

Klamt A. and Baldrige K. (1997). first principles implementation of solvent effects without outlying charge error. *J of Chemical Physics*, vol.106, 6622-6633. <https://doi.org/10.1063/1.473662>.

Kruszynski R., Sieranski T., Bilinska A., Bernat T. and Czubacka E. (2012). Alkali metal halogenides coordination compounds with hexamethylenetetramine. *Structural Chemistry*, vol.23(5), 1643-1656. <http://doi.org/10.1007/s11224-012-9961>.

Lee C., Boucekkine G. et Yang W. (1988). Méthodes de la chimie quantique. *J Physcal Review*, Vol.37, 9-22.

Lowdin P. (1958). Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics. *Advances in Chemical Physics*, vol.2, 207-209. <https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch7>.

Mennucci B., Pitarch J., Tomasi J. and Cossi M. (1998). The Correction of Cavity-Induced Errors in the Polarization Charges of Continuum Solvation Models. *J of Computational Chemistry*, Vol.19(8), 833-846. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199806\)19:8<833:AID-JCC3>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199806)19:8<833:AID-JCC3>3.0.CO;2-Q).

Moller C. and Plesset M. (1927). Note on Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review J*, vol.46 ,542-548.

Murugavel S., Vetri velan V., Kannan D. and Bakthadoss M. (2017). Synthesis of a novel methyl(2E)-2- {[N-(2-formylphenyl) (4-methylbenzene) sulfonamido] methyl}-3-(2-methoxyphenyl) prop-2-enoate: Molecular structure, spectral, antimicrobial, molecular docking and DFT computational approaches. *J of Molecular Structure*, vol.1127, 457-475. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.001>.

Noudem P. (2023). *Etude HF et DFT des propriétés électroniques et optiques non-linéaires de la 2-styrylquinoléine fonctionnalisée au méthacrylate de méthyle* [thèse de doctorat]. Université de Yaoundé 1. Yaoundé, Cameroun. 152 pages.

O'Boyle M.N., Tenderholt A. L. and Langner K.M. (2008). Cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms, *J of Computational Chemistry*, vol.29, 839-845. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20823>.

Onsager L. (1936). Electric Moments of Molecules in Liquids. *J of the American Chemical Society*, vol.58(8), 1486-1493. <https://doi.org/10.1021/ja01299a050>.

Ouannassi F. (2018). *Etude théorique des complexes dimères des métaux de transition avec des ponts d'allyle, de cyclopentadiényle ; Structure électronique et modes de coordination* [Mémoire de master]. Université Larbi Ben M'hidi de Oum El Bouaghi. Oum El Bouaghi 04000, Algérie. 51 pages.

Pauli W. (1925). uber den Zusammenhang des Abschluses der Elektronengruppen im Atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift fur Physik*, vol.31(1),765-778. <http://doi.org/10.1007/BF02980631>.

Reddy P.R., Reddy M. (2000). Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of bio-metals with pyrimidine nucleoside (uridine) and amino acids. *J of Chemical Sciences*, vol.112(6), 6, 593-600. <http://doi.org/10.1007/BF02704366>.

Schrodinger E. (1926). Quantisierung also Eigenwert problem. *Annalen der Physik*, vol.384(4), 361-376. <https://doi.org/10.1002/andp.1926384040>.

Scrocco E., Tomasi J. et Miertus S. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *J Chemical Physics*, vol.55(1), 117-129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2).

Sham J. and Kohn W. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review Journal*, vol.140, 1133- 1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

Silberberg M. S. (2006). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (4th ed.). McGraw Hill Company.

Slater J. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids*. (vol.4) McGraw-Hill company.

Yi W. B., Cai C. and Hazardous J. (2008). Synthesis of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in fluorous media, *Journal of Hazardous Materials*, vol.150(3), 42-839. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.040>.

ETUDE EN METHODE DFT DES COMPLEXES DE METAUX DIVALENTS AVEC
L'HEXAMETHYLENETETRAMINE

Zeineb B. (2021). *Préparation, caractérisation structurale et physico-chimique de nouveaux composés de coordination des métaux zinc et cuivre* [Thèse de doctorat]. Université de Tunis El-Manar. Tunis, Tunisie. 173 pages.