

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDER - BATNA  
FACULTE DES SCIENCES

*Thèse*

Présentée pour l'obtention du diplôme de :

*Doctorat en Sciences*

*Option : Chimie*

Thème

*Etude théorique des complexes organométalliques à  
base de Ru (II) et Os(II)*

Présentée par :

*Zeroual Samira*

Soutenue à Batna, le : 14/06/2012

Devant le jury composé de :

Professeur	Dibi Ammar	Université	Batna	Président
Professeur	Ouddai Nadia	Université	Batna	Rapporteur
Professeur	Hammoutene Dalila	USTHB	Alger	Examineur
Professeur	Belloum Mohamed	Université	Batna	Examineur
Professeur	Khatmi Djameleddine	Université	Batna	Examineur

# *Remerciements*

Je tiens en premier lieu, à remercier le Professeur Carlo Adamo de l'école nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP), de m'avoir accueillie dans son groupe, et le Docteur Ilaria Ciofini de l'ENSCP, qui a bien voulu diriger ce travail. Elle m'a toujours fait profiter de ses conseils, de son soutien constant et de son indéfectible bonne humeur.

Je remercie ma Directrice de Thèse Mme Ounissi Ouddai Nadia, Professeur de chimie à l'université de Batna.

Je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury; tout d'abord Monsieur Dibi Ammar Professeur de chimie à l'université de Batna, qui m'a fait l'honneur d'accepter le rôle de président de ce jury, je remercie également le Professeur Hammoutene Dalila de l'USTHB, le Professeur Khatmi Djameleddine de l'université de Guelma, et le Professeur Belloum Mohamed de l'université de Batna, qui ont bien voulu en être les examinateurs.

Je voudrais remercier vivement le Docteur Cyril Peltier, (ENSCP Paris), qui s'est intéressé à mon travail durant toutes les années de recherche.

C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle, d'avoir pu bénéficier de ses conseils. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement mon mari, pour son aide et sa compréhension.

Enfin je n'oublie pas de faire part de ma gratitude envers Guillaum fayet, Frédéric, Salima, Dounia et Hafida pour leurs nombreux témoignages de sympathie et le soutien qu'ils m'ont apporté lors des passages parfois difficiles que j'ai traversés, et envers tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette Thèse de Doctorat.

# *Dédicace*

*A la mémoire de mon frère Mohammed que Dieu paix à son  
âme*

*A mes parents,*

*A mon mari et mes enfants*

*A mes frères et sœurs,*

*Je dédie ce modeste travail.*

# *Abbreviations*

**HF:** Hartree-Fock

**SCF:** Self Consistent Field

**LCAO:** Linear Combination of Atomic Orbitals

**AM1:** Austin Model 1

**PM<sub>3</sub>:** Parametric Method 3

**MNDO:** Modified Neglect of Diatomic Overlap

**GTO:** Gaussian Type Orbital

**STO:** Slater Type Orbital

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**OF:** Orbitales Frontières

**PES :** Potential Energy Surface

**DFT :** Density Functional Theory

**TDDFT:** Time-Dependent Density Functional Theory

**LDA:** Local Density Approximation

**GGA:** Generalized Gradient Approximation

**LC :** Ligand Centered

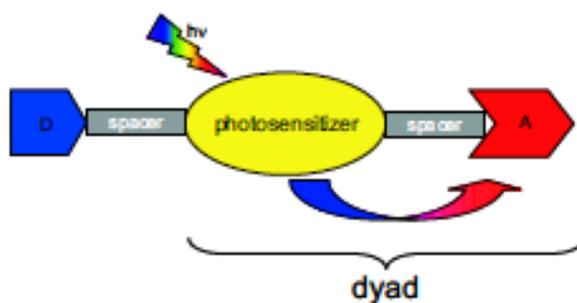
**MLCT :** Metal to Ligand Charge Transfer

**MC:** Metal Centered

**PCM :** Polarizable Continuum Model

# **Introduction générale**

Dans le domaine de l'électronique moléculaire [1], la synthèse de molécules hautement conjuguées [2] est un objectif très important. Un intérêt tout particulier a été porté aux architectures moléculaires pour lesquelles les transferts d'électron ou d'énergie ont lieu sur de longues distances [3]. Dans ce but, de nombreux édifices photosensibles (chromophores reliés par un espaceur) ont été étudiés. Les chromophores peuvent être des entités organiques (telle que la rhodamine B) [4] ou inorganiques et organométalliques (complexes de Ru(II) et Os(II) [5]. Ces systèmes peuvent être simples telles que les diades (Figure-I) ou plus complexes, (les polyades). Ces dernières peuvent être un enchaînement de sous-unités identiques où le transfert d'électron ou d'énergie se ferait par saut entre les sites. L'efficacité du transfert énergétique dans ce type de système dépend de la nature du donneur et de l'accepteur, mais également de la capacité de l'espaceur à assurer la communication entre les centres photo-actifs.



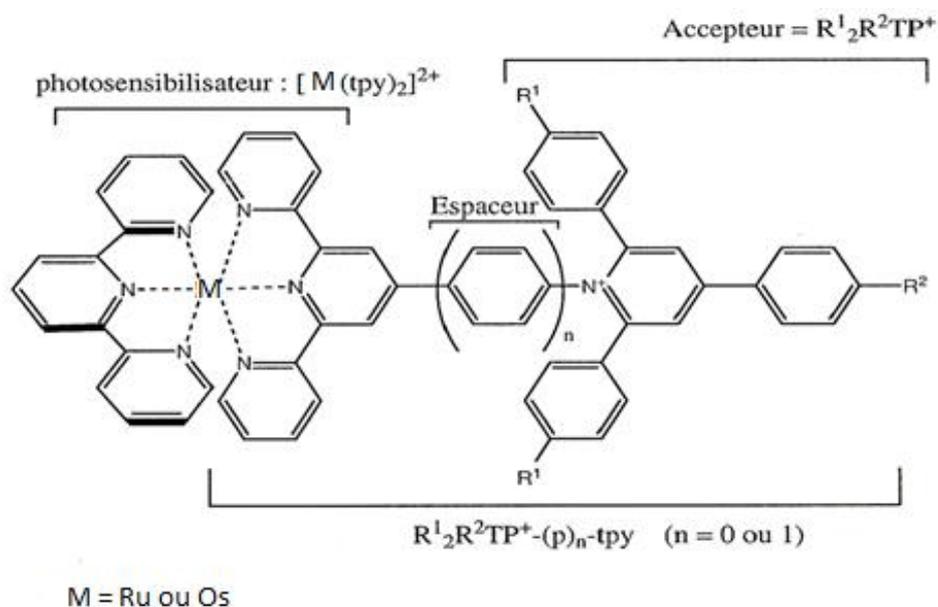
**Figure-I. Transferts électroniques dans une triade Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur**

les chromophores aromatiques sont très utilisés pour la construction d'édifices supramoléculaires photosensibles. Les complexes de métaux de transition peuvent se révéler très avantageux du fait de leurs caractéristiques photophysique (absorption et émission de luminescence dans le visible, états excités de longues durées de vie, propriétés modulables suivant la nature des ligands), photochimiques (grande stabilité) ou électrochimiques (pouvoirs d'oxydoréduction exaltés à l'état excité). Ces caractéristiques en font de bons candidats pour de nombreuses autres applications pratiques comme la collection et conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique (effet photovoltaïque), le dosage de l'oxygène par photoluminescence [6], la conception de matériaux électroluminescents (OLED) [7] ou possédant des propriétés optiques non linéaires remarquables et comme marqueurs luminescents en biologie.

Les complexes de Ru (II) et Os (II) polypyridiniques font actuellement partie des photosensibilisateurs les plus utilisés, depuis que leur réactivité à l'état excité a été mise en évidence. Ils présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables [8]. Le champ d'application en chimie supramoléculaire des complexes de Ru (II), ainsi que de l'Os (II), est très vaste et leurs applications sont très nombreuses, notamment dans les domaines de la chimioluminescence, l'électroluminescence et la photocatalyse.

La famille des molécules étudiées dans ce travail (figure II) a initialement été conçue en vue de réaliser un processus de séparation de charges photoinduit utilisable pour la photosynthèse artificielle.

Quatre ligands différents ont été retenus pour l'étude théorique. Le premier ( $L_{flex}$ ) comporte un accepteur triarylpyridinium non substitué ( $H_3TP^+$ ) avec un phényle en position terminale. Le deuxième ( $L_{fus}$ ) est son homologue avec un accepteur fusionné ( $H_3Qph^+$ ) dont on désire prédire les propriétés électroniques nouvelles qu'il est susceptible d'apporter.



**Figure-II. Triades comportant un accepteur triarylpyridinium**

L'analyse théorique de ces entités supramoléculaires a été menée au cours de ce travail. Les études théoriques s'avèrent en effet très utiles pour décrire ce type de système supramoléculaire. Leur rôle ne se limite pas à une simple rationalisation des résultats expérimentaux, mais elles permettent également de mieux comprendre les propriétés électroniques de la supermolécule par la mise en évidence des couplages électroniques entre les différentes entités moléculaires. La théorie contribue par conséquent à une meilleure interprétation des résultats expérimentaux en fournissant des informations sur la nature des états excités. A ce rôle descriptif des calculs théoriques peut aussi s'ajouter un moyen de

prédiction. Les analyses théoriques peuvent ainsi être déterminantes pour orienter la synthèse et l'assemblage des composantes moléculaires de la supermolécule.

Dans le cas des systèmes étudiés ici, le rôle prédictif de la théorie est tout particulièrement exploité étant donné que des calculs sont déjà disponibles sur des systèmes similaires. La synthèse moléculaire a été effectuée par Philippe Lainé de l'Université Paris V. Le développement de l'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a permis de calculer des propriétés de l'état excité, en particulier les spectres d'excitation électroniques, de ce type d'édifices moléculaires.

La rhodamine B est un colorant organique industriel [9] et analytique habituellement utilisé comme marqueur et traceur fluorescent. Récemment, il a trouvé une large application en tant que matrices solides pour lasers à colorants ou comme lames collectrices pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire [10], et c'est pour cette raison qu'on en a préoccupé par la suite.

Ce travail est présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour l'essentiel à de brefs rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisés. Après avoir évoqué les différentes méthodes de la résolution de l'équation de Schrödinger (approximation de Born-Oppenheimer, la méthode de Hartree-Fock et la procédure itérative SCF) ainsi que le principe des méthodes de calcul (semi-empiriques et *ab initio*), nous revenons sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition.

L'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a été ensuite présentée dans ce chapitre elle a été choisie ici grâce à son très bon traitement des excitations de valence.

Puis nous nous intéressons, dans le deuxième chapitre, à l'analyse théorique des complexes du ruthénium(II) et Os(II), en détaillant le raisonnement en deux parties. Après une brève analyse structurale, en expliquant les propriétés à l'état fondamental des différents ligands et des complexes de Ru(II) par une étude orbitale.

Nous poursuivons, par la description des complexes de Ru (II) et leurs propriétés à l'état excité grâce aux spectres d'excitation électronique simulés.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la rhodamine B avec ses trois formes ( lactone, quinone protonée et non protonée) et leurs propriétés à l'état excité, en détaillant toutes les transitions électroniques. Nous montrons aussi dans ce chapitre, les spectres d'absorption calculés pour les trois formes en état gazeux et en acétonitrile.

Lors de la réalisation de ce travail nous avons utilisé le logiciel de calcul : Gaussian development version , et Origin 6.0 pour les spectres.

# **Chapitre I**

## **Méthodologie théorique**

L'utilisation des méthodes de chimie quantique permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes.

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail

## **I-1. L'équation de Schrödinger**

La mécanique quantique est une technique mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger.

On considère un système de  $P$  noyaux de masse  $M_I$  ( $I = 1 \dots P$ ), situés en  $R_I$ , de charge  $Z_I$  et de  $N$  électrons de spin  $\sigma_i$  ( $i = 1 \dots N$ ), situés en  $r_i$ . Une description de ce système requiert le calcul de la fonction d'onde totale correspondante :  $\psi_T(R_I, r_i, \sigma_i)$ . En absence de potentiels dépendants du temps et des effets relativistes, celle-ci peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger :  $H_T \psi_T = E_T \psi_T$ . [11] [12] [13]

L'hamiltonien total  $H_T$  exprimé en unités atomiques comprend les termes suivants :

$$\begin{aligned}
H_T = & \underbrace{-\sum_{I=1}^P \frac{\nabla_I^2}{2M_I}}_{\text{Energie cinétique des noyau}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\text{énergie cinétique des électrons}} + \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{\text{pot d'interaction noyau-noyau}} \\
& + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\text{Pot d'interaction électron-électron}} - \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}}_{\text{pot d'interaction noyau-électron}}
\end{aligned}
\tag{I-1}$$

Malheureusement, l'équation de Schrödinger est insolvable directement. Le potentiel subi par chaque électron ou noyau est en effet imposé par le mouvement de l'ensemble des électrons et des noyaux du système. Par conséquent, le recours à des approximations s'impose.

### I-1.1. L'approximation Born-Oppenheimer et l'hamiltonien électronique

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, nous pouvons raisonnablement considérer les noyaux comme fixes par rapport au mouvement des électrons. [14]

Les coordonnées nucléaires  $R$  apparaissent comme des paramètres et les coordonnées électroniques sont les variables de l'équation de Schrödinger électronique.

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R) \tag{I-2}$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien en unités atomiques :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \tag{I-3}$$

$n$  : le nombre d'électrons,  $N$  : le nombre de noyaux.

La répulsion noyau-noyau est ajoutée comme un terme classique constant à la fin du calcul, et n'intervient pas dans l'opérateur hamiltonien électronique. [15]

## I-2. La méthode Hartree-Fock [16]

### I-2.1. Formulation de l'approche

Le problème principal des calculs de structures électroniques est l'interaction électron-électron qui dépend de  $r_{ij}$  dans l'équation (I-3).

Dans un premier temps, on effectue le calcul de la fonction d'onde  $\Psi^{(0)}$  qui est une estimation de la fonction d'onde  $\Psi$  où le potentiel électron-électron est négligé.

$\Psi^{(0)}$  est une solution de l'équation de Schrödinger (I-1) où l'opérateur hamiltonien est simplifié :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{I-4})$$

$\hat{h}_i$  Est appelé hamiltonien de cœur pour l'électron  $i$ . Cette équation à  $n$  électrons peut être séparée en  $n$  équations à un électron.

On peut alors exprimer  $\Psi^{(0)}$  comme un produit de fonctions monoélectroniques (orbitales) sous la forme  $\Psi_a^{(0)}(r_i, R)$  que l'on notera  $\Psi_a^{(0)}(i)$  afin d'alléger les notations :

$$\Psi^{(0)} = \Psi_1^{(0)}(1) \Psi_2^{(0)}(2) \dots \Psi_n^{(0)}(n) \quad (\text{I-5})$$

On a donc :

$$\hat{h}_i \Psi_a^{(0)}(i) = E_a^{(0)} \Psi_a^{(0)}(i) \quad (\text{I-6})$$

Où  $E_a^{(0)}$  est l'énergie d'un électron dans l'orbitale « a » dans ce modèle d'électrons indépendants.

### I-2.2. L'approche Hartree-Fock

Si l'on veut bien décrire la structure électronique, les répulsions électron-électron ne doivent pas être négligées.

La méthode Hartree-Fock (H.F) en tient compte : chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux.

Les spins-orbitales qui donnent la fonction d'onde optimale sont trouvées en minimisant le rapport de « Rayleigh ».

$$E = \frac{\int \Psi^*(x, R) \hat{H} \Psi(x, R) dx}{\int \Psi^*(x, R) \Psi(x, R)} \quad (\text{I-7})$$

L'application de cette procédure amène aux équations de Hartree-Fock pour les spins-orbitales :

$$\hat{f}_1 \Phi_a(x_1) = \varepsilon_a \Phi_a(x_1) \quad (\text{I-8})$$

Où  $\varepsilon_a$  : est l'énergie de la spin-orbitale  $\Phi_a$  et  $\hat{f}_1$  est l'opérateur monoélectronique de Fock pour l'électron 1 qui a pour expression :

$$f = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{j=1}^N J_j - K_j \quad (\text{I-9})$$

$J_j$  et  $K_j$  sont les opérateurs coulombien et d'échange. Ces opérateurs sont définis à partir de leur action sur une spinorbitale quelconque  $\phi(1)$  :

$$J_j(1)\phi(1) = \left( \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \right) \phi(1) \quad (\text{I-10})$$

$$K_j(1)\phi(1) = \left( \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi(2) \right) \phi_j(1) \quad (\text{I-11})$$

La résolution de l'équation de Hartree-Fock (I-8) se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF « Self Consistent Field » [17].

Un ensemble de spins-orbitales d'essai est utilisé pour construire l'opérateur de Fock, puis les équations de Hartree-Fock sont résolues afin d'obtenir de nouvelles spins-orbitales.

On réitère ce processus jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait. [18]

#### I-2.4. Approximation LCAO[19]

Cette méthode a été établie par Lennard-Jones en 1929.

Elle a été appelée « méthode LCAO ou (Linear Combination of Atomic Orbitals) par Mulliken en 1935.

Cette méthode est utilisée pour la détermination des formes analytiques des orbitales moléculaires, à partir de celles des orbitales atomiques.

$$\Psi_i = \sum_{u=1}^N C_{iu} \Phi_u \quad (\text{I-12})$$

$\Psi_i$ : L'orbitale moléculaire

Les  $\Phi_u$  sont les orbitales atomiques au nombre de N.

Le produit  $C_{iu} \Phi_u$  présente le pourcentage des orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire et  $C_{iu}$  le coefficient correspondant.

#### I-3. Les méthodes semi-empiriques [20]

Le plus souvent, les méthodes semi-empiriques ont recours à l'approximation valentielle, selon laquelle, lorsque les orbitales moléculaires sont décomposées en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, on ne prend en considération que les électrons (et les orbitales correspondantes) de la couche de valence.

Elles négligent la plupart (ou la totalité) des intégrales moléculaires de répulsion coulombienne.

En outre les intégrales de cœur ne sont pas, normalement, calculées en toute rigueur, mais on les considère comme des paramètres ajustables de façon à obtenir la meilleure concordance des propriétés calculées et expérimentales ou la coïncidence avec les calculs ab-initio lorsque les valeurs des grandeurs physiques calculées par cette méthode sont suffisamment bonnes.

La base d'orbitales utilisée dans ces méthodes est constituée par des orbitales de Slater de la couche de valence.

Si les méthodes semi-empiriques perdent de précision par rapport aux méthodes ab-initio, elles nécessitent des temps de calculs plus courts (souvent de l'ordre de quelques minutes), ce qui permet leur application à des systèmes pouvant comporter un nombre important d'atomes.

## I-4.théorie de la fonctionnelle de la densité

### I-4.1. Fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur l'idée principale qui dite que les propriétés électroniques peuvent être décrites en connaissant la densité électronique. [21] En effet, si l'on connaissait la densité électronique exacte, on pourrait alors déterminer la position des noyaux par analyse des singularités et les charges nucléaires par un calcul de densité électronique au voisinage des noyaux. l'Hamiltonien complet de Schrödinger serai alors connu, et donc la fonction d'onde, l'énergie ainsi que toutes les propriétés qui en découlent également déterminées.

La variable de base en DFT est donc la densité d'état qui est une observable définie par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I} - 13)$$

Avec  $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_n)$ .

### I-4.2 Approche de Thomas-Fermi

La théorie de Thomas et Fermi (1927) [22] [23] [24] est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité dans ce sens où toutes les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en terme de la densité électronique.

L'énergie cinétique est calculée en divisant l'espace inhomogène en plusieurs petits cubes élémentaire dans lesquelles les électrons ont un comportement de gaz homogène de densité constante. L'expression obtenue est :

$$\mathbf{T}_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 14)$$

$C_F$  est une constante

Cette fonctionnelles est construite à partir d'une distribution électronique qui présente une densité constante non nulle (distribution encore appelée gaz uniforme d'électrons). Dans le modèle de Thomas et Fermi l'énergie au point  $r_1$  s'écrit comme :

$$\mathbf{E}_{TF}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \mathbf{T}_{TF}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \mathbf{V}_{ne}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \mathbf{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] \quad (\text{I} - 15)$$

### I-4.3. Introduction du terme d'échange par Bloch et Dirac

En 1930, [25] Bloch et Dirac affinent l'expression de l'énergie en y ajoutant le terme d'échange :

$$\mathbf{K}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \mathbf{E}_x[\rho(\mathbf{r}_1)] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r}_1)] d(\mathbf{r}_1) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (\text{I-16})$$

Où  $\epsilon_x$ , qui représente l'énergie d'échange par électron, est une fonction de la densité qui a été obtenue pour le gaz uniforme d'électrons. Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac est défini par la combinaison de l'expression de Bloch et Dirac avec les équations (I-14).

L'hypothèse d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas applicable aux systèmes moléculaires et atomiques pour lesquels une erreur de l'ordre de 15 à 50 % sur l'énergie totale exacte est observée. De surcroît, ni la théorie de Thomas-Fermi, ni celle de Thomas-Fermi-Dirac ne rendent compte de l'existence des liaisons chimiques. Pour ces deux modèles, les molécules sont instables et n'existent pas.

#### I-4.4. Le modèle de Slater

Au début des années 50 [26], dans le but de réduire le coût calculatoire de la méthode HF, Slater proposa de reprendre l'expression de l'énergie d'échange définie par Bloch et Dirac. Dans ce modèle, la correction sur la corrélation est ignorée et cette approximation repose sur le fait qu'une des conséquences du principe de Pauli et que l'énergie d'échange est supérieure à l'énergie de corrélation.

L'échange de Slater (ou de Bloch-Dirac) utilisé dans le formalisme HF peut être généralisé en introduisant le paramètre  $\alpha$  :

$$\mathbf{E}_x[\rho(\mathbf{r}_1)] = \frac{-9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (\text{I-17})$$

L'expression de Bloch et Dirac correspond à un  $\alpha$  de  $\frac{2}{3}$ . Des analyses empiriques de différents systèmes ont été réalisées et ont suggéré que pour les systèmes moléculaires et atomiques, une valeur de  $\frac{3}{4}$  pour  $\alpha$  fournissait des résultats plus précis que les valeurs originelles.

#### I-4.5 Les fondements de la DFT : les analogies entre HF et DFT

On définit la densité de particules d'ordre  $p$  aux points  $r_1, r_2, r_p$  comme étant la probabilité de trouver  $p$  particules en ces points, et ce, quelque soit la position des autres particules. Soit  $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ , la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système de  $n$  particules avec  $r_i$ , les coordonnées d'espace et de spin. Pour ce système, la densité du premier ordre est donnée par :

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = n \int_{n-1} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{I} - 18)$$

La densité du deuxième ordre est donnée par :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(n-1) \int_{n-2} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{I} - 19)$$

Si la fonction d'onde totale est exprimée sous forme d'un déterminant de Slater construit à partir de spin-orbitales orthonormées, les matrices densité de premier et deuxième ordre deviennent respectivement :

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1) = \sum_i^n |\Phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (\text{I} - 20)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\Phi_i(\mathbf{r}_1)\Phi_i^*(\mathbf{r}_1)\Phi_j(\mathbf{r}_2)\Phi_j^*(\mathbf{r}_2) - \Phi_i(\mathbf{r}_1)\Phi_i^*(\mathbf{r}_2)\Phi_j(\mathbf{r}_2)\Phi_j^*(\mathbf{r}_1)] \quad (\text{I} - 21)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho_1(\mathbf{r}_1) & \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) & \rho_1(\mathbf{r}_2) \end{bmatrix} \quad (\text{I} - 22)$$

Cette dernière pouvant être réécrite sous le formalisme :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I} - 23)$$

Où

$$\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[ \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} - \rho(\mathbf{r}_2) \right] \quad (\text{I} - 24)$$

De cette manière, nous voyons apparaître dans l'expression (I-23) le produit des densités électroniques  $\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$  qui, dans le formalisme monodéterminantal de Slater, décrit la probabilité de trouver simultanément un électron de spin  $\omega_1$  dans l'élément de volume autour de  $\mathbf{r}_1$  et un électron de spin  $\omega_2$  dans l'élément de volume autour de  $\mathbf{r}_2$ . Le terme  $\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  introduit les effets dus au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde électronique. Pour cette raison, le terme porte le nom de densité de charge d'échange et crée un trou autour de l'électron, empêchant l'interaction de deux électrons de même spin.

L'expression de l'énergie totale électronique, de n électrons, associée à la fonction d'onde orthonormée est donnée par :

$$\mathbf{E}^{\text{elec}} = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (\text{I} - 25)$$

$$= \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \left[ \sum_i^n \mathbf{H}^N(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{I} - 26)$$

Où

$$\sum_i^n \mathbf{H}^N(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{I} - 27)$$

Où  $\mathbf{H}^N(\mathbf{r}_i)$  est le Hamiltonien nucléaire. En tenant compte du fait que le Hamiltonien ne contient

#### **I-4.6. La méthode de Kohn et Sham (KS) [26] [27]**

##### **I-4.6.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn (1964)**

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1965 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 1964.

##### **Premier théorème**

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $\mathbf{H}$ , le potentiel externe  $V(\mathbf{r})$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système. Celle-ci détermine donc la fonction d'onde et par conséquent toutes les propriétés du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Étant donné que  $\rho(\mathbf{r})$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{I} - 28)$$

Connaissant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_V[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E}_V[\rho] = \mathbf{T}[\rho] + \int \rho \mathbf{V}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{V}_{ee}[\rho] = \int \rho \mathbf{V}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{F}_{HK}[\rho] \quad (\text{I} - 29)$$

Où  $F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_V[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , telle que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} = N$ , on a toujours  $E_V[\rho] < E_V[\tilde{\rho}]$ .

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_V[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} \mathbf{d}\rho \mathbf{d}\mathbf{r} = 0 \quad (\text{I} - 30)$$

La relation  $dE_V = 0$  est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_V}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_V[\rho]$  avec la contrainte  $\int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} = N$ . On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange.

$$\mathbf{G}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} - N \quad (\text{I} - 31)$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$\mathbf{A}[\rho] = \mathbf{E}_V[\rho] - \mu \mathbf{G}\pi[\rho] \quad (\text{I} - 32)$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\rho = 0 \quad (\text{I} - 33)$$

Soit

$$\delta \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{I} - 34)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (\text{I} - 35)$$

$$= \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \quad (\text{I} - 36)$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{I} - 37)$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\mathbf{r} = \int \mu \delta \rho d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 38)$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\mathbf{r} = \mu \quad (\text{I} - 39)$$

Et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_V[\rho]$ . d'après les équations .....et (I-29) il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I} - 40)$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (I-39) on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I} - 41)$$

Où la quantité  $\mu$  est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

#### I-4.7. Formulation de la recherche par contrainte

Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème trivial. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité. Dès lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy..... qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$\mathbf{E} = \min_{\Psi} \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (\text{I} - 42)$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$\mathbf{E} = \min_{\rho} [\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle] \quad (\text{I} - 43)$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électronique. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$\mathbf{E} = \min_{\rho} \left[ \int \mathbf{V}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mathbf{F}[\rho] \right] \quad (\text{I} - 44)$$

$$\mathbf{F}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{I} - 45)$$

Où  $V_{ee}$  est l'énergie d'interaction interélectronique. La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité . Par conséquent, la fonctionnelle F minimise la valeur moyenne des opérateurs d'énergie  $T + V_{ee}$  pour toutes les fonctions d'essai décrivant la densité  $\rho$  .

#### I-4.8. La méthodologie de Kohn-Sham [28] [29]

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique  $T[\rho]$  et une composante d'énergie potentiel  $V_{ee}[\rho]$  . Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée  $J[\rho]$  , et

une partie d'origine quantique,  $K[\rho]$ . Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de  $[\rho]$ , mais celle-ci s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. L'idée de Kohn et Sham (1965) était de remplacer le système électronique dont les particules sont en interaction (ce qui crée un couplage responsable des difficultés de résolution) par un système équivalent (c'est-à-dire ayant la même densité électronique dans l'état fondamental) où les particules ne sont plus en interaction (la fonction d'onde est découplée et s'écrit simplement comme un produit d'orbitales). Ils ont donc proposé de calculer une énergie cinétique approchée  $T_S[\rho]$  en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I} - 46)$$

Où les  $\psi_i$  sont les spin-orbitales naturelles du système et  $n_i$  est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition  $0 \neq n_i \neq 1$  et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique  $T$  est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 \quad (\text{I} - 47)$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de  $T$  et de  $\rho$ .

Ces équations correspondent en fait au cas où  $n_i = 1$  pour  $N$  orbitales, et  $n_i = 0$  pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à  $N$  électrons sans interaction. Afin d'avoir une unique décomposition en termanalogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I} - 48)$$

Pour les N orbitales La quantité  $T[\rho] - T_S[\rho]$  étant cependant faible.

A priori  $T_S[\rho]$  n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle  $F[\rho]$  de la manière suivante :

$$\mathbf{F}[\rho] = \mathbf{T}_S[\rho] + \mathbf{J}[\rho] + \mathbf{E}_{XC}[\rho] \quad (\text{I} - 49)$$

Avec :

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho] = \mathbf{T}[\rho] - \mathbf{T}_S[\rho] + \mathbf{V}_{ee}[\rho] - \mathbf{J}[\rho] \quad (\text{I} - 50)$$

La quantité  $E_{XC}[\rho]$  est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (I-41) devient alors :

$$\mu = V_{\text{eff}} + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I} - 51)$$

Avec le potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$  :

$$V_{\text{eff}} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 52)$$

Où  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{XC}[\rho]$  par rapport à  $\rho(\mathbf{r})$ .

L'équation (I-52) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ .

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{I} - 53)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_S |\psi_i(\mathbf{r}, S)|^2 \quad (\text{I} - 54)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . En injectant  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  dans l'expression (I-53) on obtient une nouvelle densité électronique (I-54).

La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Les théories quantiques vues dans ce chapitre (Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour  $\psi_i$  est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(\mathbf{r}) & \alpha(\mathbf{S}) \\ \chi_i(\mathbf{r}) & \beta(\mathbf{S}) \end{cases} \quad (\text{I} - 55)$$

Pour le cas « closed-shell », on aura :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\rho^\alpha(\mathbf{r}) = 2\rho^\beta(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I} - 56)$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (\text{I} - 57)$$

Où  $\rho(\mathbf{r})^\alpha \neq \rho(\mathbf{r})^\beta$

Cette condition de restriction découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière auto-cohérente. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation, sur la base du théorème de Janak.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

## I-5. Les méthodes ab-initio

Les principales méthodes de calcul ab-initio actuelles sont basées sur le schéma de Hartree-Fock avec différentes séries de bases.

Elles prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome.

Les méthodes ab-initio donnent une information rigoureuse et de haute qualité sur les propriétés de la molécule, mais elles sont très exigeantes en temps de calcul et demande de gros ordinateurs ; aussi ne sont-elles valables que pour des systèmes comportant un nombre limité d'atomes.

### I-5.1. Bases des méthodes de calcul ab-initio

Les premières bases utilisées dans les calculs intensifs relatifs à des molécules polyatomiques étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater, notées STO. [30]

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{I-58})$$

Les exposants des orbitales  $\xi$  (Zeta) doivent être choisis de telle sorte qu'ils correspondent à un minimum de l'énergie, mais cette sélection reste une tâche difficile même avec des ordinateurs ; car elle conduit à des intégrales difficiles à calculer (intégrales multicentriques).

Cependant, si à la place des orbitales de Slater nous utilisons des bases en fonctions gaussiennes, primitivement suggérées par Boys en 1950[31], toutes les intégrales multicentriques sont très faciles à calculer. D'où le principe est le remplacement de  $e^{-\xi r}$  par  $e^{-\alpha r^2}$ , cette dernière est appelée une fonction gaussienne atomique (GTO) ou Gaussian Type Orbital. Elle présente une propriété très avantageuse; le produit de deux gaussiennes centrées en deux point différents est équivalent à une gaussienne unique.

L'usage est fait actuellement des bases suivantes : STO-nG (n = 2-6) base minimale où chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussien.

Ainsi, dans la base STO-3G chaque OA de Slater est représentée par trois fonctions gaussiennes :

$$\mathbf{1s}(\mathbf{r})^{\text{STO-3G}} \propto \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp(-\beta_i r^2) \quad (\text{I - 59})$$

Dans une base STO-6G, chaque orbitale atomique est décrite par une somme de six fonctions gaussiennes.

La base est dite étendue ou à valence découplée (split-valence), si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions.

Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de cœur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences, l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau, l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées.

Par exemple, une base split-valence à la mode, largement utilisée dans les calculs en chimie théorique, est la base 6-31G.

Considérer un atome de carbone dans la base 6-31G ; le 6 indique que l'orbitale 1S de l'atome de carbone (l'orbitale représentant la couche interne) est décrite par une somme de six fonctions gaussiennes, les orbitales 2S et 2P décrites par trois fonctions gaussiennes fixées (internes) et une libre (externe) [12].

Les bases polarisées prennent en compte des orbitales atomiques plus externes non occupées à l'état fondamental des atomes. Ces orbitales atomiques sont aussi décrites par des fonctions gaussiennes.

L'addition d'un astérisque \* en exposant (par exemple 6-31G\* ou 6-31G (d)) indique que l'on ajoute un seul jeu de fonctions gaussiennes 3d à la base split-valence pour la description des atomes lourds.

Un double astérisque \*\* (par exemple 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d)) signifie qu'en plus des OA 3d, on ajoute à la base split-valence un seul jeu de fonctions gaussiennes 2p pour la description des atomes d'hydrogènes. [21]

## I-6. L'approximation locale LDA [32]

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 60)$$

Où  $\epsilon_{XC}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange  $\epsilon_X$  et énergie de corrélation  $\epsilon_C$ ) telle que :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (\text{I} - 61)$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac.....comme approximation de  $\epsilon_X$  :

$$K_D[\rho(\mathbf{r})] = C_X \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 62)$$

Avec 
$$C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [33] Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

## I-7. L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{I} - 63)$$

Où  $\epsilon_{XC}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de  $E_{XC}^{GGA}$ .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke(B88) [34], Yang et Parr(LYP) [35] et de Perdew et Wang (PW91) [36]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que les barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

## I-8. Fonctionnelles hybride

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybride », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), qui s'est montrée

très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

### I-9. Corrélation électronique

Si la base est bien choisie, la méthode SCF-LCAO fournit une très bonne approximation de la méthode de Hartree-Fock ; cette dernière permettant d'évaluer l'énergie totale des atomes et molécules à 0,3 % près [19]. Mais les énergies totales présentant des valeurs très élevées et les divers problèmes physiques et chimiques que l'on a usuellement à résoudre demandant plutôt la connaissance des différences d'énergie entre systèmes considérés et non des énergies totales, cette erreur de la méthode de Hartree-Fock ne peut être négligée.

L'erreur de la méthode de Hartree-Fock s'explique en grande partie par une mauvaise description des effets « instantanés » entre les électrons, on dit que ceux-ci ne sont pas corrélés, et que l'erreur d'énergie inhérente à la méthode est « l'énergie de corrélation ».

La description Hartree-Fock permet aux électrons de se rapprocher trop facilement les uns des autres, ce qui augmente la part de l'énergie due à la répulsion, celle-ci est donc trop haute.

Löwdin [20] a alors défini l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock.

$$E_{corr} = E_{Exacte} - E_{HF} \quad (\text{I-64})$$

### I-10. Interaction de configuration

Le procédé le plus usuel et efficace de la prise en compte de l'énergie de corrélation est la méthode de l'interaction de configuration (notée CI).

Elle supprime les défauts principaux de la fonction d'onde à un seul déterminant.

La fonction d'onde totale est alors écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à un certain nombre de configurations électroniques.

Si l'on note par exemple  $\Phi_{ab}^{pq}$  la configuration dans laquelle deux électrons ont été promus des spin-orbitales  $X_a$  vers  $X_p$  et  $X_b$  vers  $X_q$  alors la fonction d'onde CI s'écrit :

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a<b<c \\ p<q<r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (\text{I-65})$$

## I-11. De la DFT à la TDDFT [37] [38] [39] [40]

Jusque là, les méthodes présentées concernent le cas d'un potentiel externe statique. Mais que se passe-t-il lorsqu'on applique un potentiel qui dépend du temps comme dans une expérience d'absorption optique par exemple ? La situation change de façon importante puisque le système passe de l'état fondamental à l'état excité.

La théorie de la perturbation dépendante du temps est une méthode qui permet d'étudier la dépendance temporelle de diverses propriétés à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Plus particulièrement, cette méthode perturbative est utilisée dans notre thèse pour calculer les énergies d'excitation électronique.

### I-11.1 Principe de l'approche perturbative

A titre explicatif, nous proposons ici une illustration de la théorie de la perturbation dépendante du temps sur un système à deux niveaux électronique.

Soit un système défini par deux états électroniques, l'état fondamental  $\psi_1$  et un état excité  $\psi_2$ . Une fois perturbé, le Hamiltonien de ce système peut s'écrire comme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{t}) \quad (\text{I} - 66)$$

Et l'état du système perturbé peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état électronique excité :

$$\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{t}) = \mathbf{a}_1(\mathbf{t})\boldsymbol{\psi}_1(\mathbf{t}) + \mathbf{a}_2(\mathbf{t})\boldsymbol{\psi}_2(\mathbf{t}) \quad (\text{I} - 67)$$

Considérons comme perturbation un champ électrique oscillant à une fréquence angulaire  $\omega$  :

$$\mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{t}) = \mathbf{V}_{\text{pert}}\mathbf{cos}(\omega\mathbf{t}) \quad (\text{I} - 68)$$

En appliquant cette perturbation sur  $\boldsymbol{\psi}(\mathbf{t})$ , on obtient l'expression :

$$\mathbf{a}_1(\mathbf{t})\mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{t})\boldsymbol{\psi}_1 + \mathbf{a}_2(\mathbf{t})\mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{t})\boldsymbol{\psi}_2 = i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{d\mathbf{a}_1}{d\mathbf{t}}\boldsymbol{\psi}_1 + i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{d\mathbf{a}_2}{d\mathbf{t}}\boldsymbol{\psi}_2 \quad (\text{I} - 69)$$

Qui relie la perturbation à la variation des coefficients  $a_1$  et  $a_2$  lorsque cette perturbation est appliquée sur  $\boldsymbol{\psi}$ . Notons que cette expression décrit le passage de  $\boldsymbol{\psi}(\mathbf{t})$  d'un état stationnaire  $\boldsymbol{\psi}_1$  vers l'autre état stationnaire  $\boldsymbol{\psi}_2$ . L'équation (I-69) peut être réécrite sous la forme différentielle :

$$\mathbf{a}_1(t)\mathbf{V}_{\text{pert}}^{11}(t) + \mathbf{a}_2(t)\mathbf{V}_{\text{pert}}^{12}(t)e^{-i\omega_{21}t} = i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{d\mathbf{a}_1}{dt} \quad (\text{I} - 70)$$

Où

$$\frac{\hbar\omega_{21}}{2\pi} = E_2 - E_1 \quad (\text{I} - 71)$$

Correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental, alors que :

$$\mathbf{V}_{\text{pert}}^{12}(t) = \langle \Psi_1 | \mathbf{V}_{\text{pert}}(t) | \Psi_2 \rangle \quad (\text{I} - 72)$$

Décrit le couplage entre l'état fondamental et l'état excité. En posant que les éléments diagonaux  $V_{\text{pert}}^{11}(t)$  et  $V_{\text{pert}}^{22}(t)$  sont nuls, on arrive à un couple d'équations différentielles :

$$\frac{d\mathbf{a}_1}{dt} = -i\frac{2\pi}{\hbar} \mathbf{V}_{\text{pert}}^{12}(t)\mathbf{a}_2 e^{-i\omega_{21}t} \quad (\text{I} - 73)$$

$$\frac{d\mathbf{a}_2}{dt} = -i\frac{2\pi}{\hbar} \mathbf{V}_{\text{pert}}^{21}(t)\mathbf{a}_1 e^{-i\omega_{21}t} \quad (\text{I} - 74)$$

A partir de ce couple, on aboutit à l'équation de second ordre :

$$\frac{d^2\mathbf{a}_1}{dt^2} = -\mathbf{a}_2 \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \mathbf{V}_{\text{pert}}^{12}(t)\mathbf{V}_{\text{pert}}^{21}(t) + i\omega_{21} \frac{d\mathbf{a}_2}{dt} \quad (\text{I} - 75)$$

Qui comprend comme solutions :

$$\mathbf{a}_1(t) = \left[ \cos(\alpha t) + \frac{i\omega_{21}}{2\alpha} \sin(\alpha t) \right] e^{-i\omega_{21}t/2} \quad (\text{I} - 86)$$

$$\mathbf{a}_2(t) = \left[ \frac{i\mathbf{V}_{\text{pert}}}{2\alpha} \right] \sin(\alpha t) e^{-i\omega_{21}t/2} \quad (\text{I} - 77)$$

Où

$$\alpha = \frac{1}{2} (\omega_{21}^2 + 4\mathbf{V}_{\text{pert}})^{1/2} \quad (\text{I} - 78)$$

A partir de l'expression (I-77), il est possible de calculer la probabilité de transition de l'état fondamental à l'état excité. En effet, la probabilité de trouver le système dans l'état excité est calculée en élevant au carré le coefficient  $\mathbf{a}_2(t)$  . En considérant que la différence d'énergie

entre les niveaux 1 et 2 est bien plus importante que l'énergie associée à l'amplitude  $V_{\text{pert}}$  de la perturbation, nous obtenons la probabilité de trouver le système dans l'état excité :

$$P_2(t) = \frac{2V_{\text{pert}}}{(\omega_{21} - \omega)} \sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t\right) \quad (\text{I} - 79)$$

La différence  $\omega_{21} - \omega$  est définie comme le facteur de fréquence. Lorsque ce dernier vaut zéro, le système entre en résonance. Au niveau moléculaire, lorsque la fréquence du champ électromagnétique atteint la valeur  $\omega_{21}$ , fréquence à laquelle la molécule passe de l'état fondamental à l'état excité,  $P_2(t)$  prend une allure asymptotique et vaut :

$$P_2(t) = (V_{\text{pert}})^2 \quad (\text{I} - 80)$$

La probabilité augmente quadratiquement avec  $t$ . Notons aussi que cette dernière expression n'est valable que si le  $(V_{\text{pert}})^2 \ll 1$ , c'est-à-dire si l'amplitude de la perturbation est faible. Notons que si l'expression (I-84) nous permet de calculer la probabilité de transition de l'état fondamental vers un ou plusieurs états excités, il est essentiel de déterminer les fréquences caractéristiques pour lesquelles la transition électronique est observée. Dans la section suivante, nous montrons comment, à partir de la TDDFT, il est possible de calculer les valeurs de  $\omega_{21}$ .

### **I-11.2 Transitions électroniques**

La mécanique quantique nous enseigne que l'énergie des molécules est généralement quantifiée, ce qui suppose l'existence de niveaux séparés en énergie les uns des autres. La caractérisation d'une transition entre deux niveaux est donc constituée de deux parties distinctes : (i) l'écart énergétique entre ces deux niveaux, donnée par la relation de Planck-Einstein  $\Delta E = h\nu$  ; (ii) l'intensité de la transition laquelle dépend des fonctions d'onde impliquées dans la transition. Ce dernier point est fondamental à la compréhension des systèmes à l'étude.

### **I-11.3 Le calcul des énergies d'excitation**

Dans la théorie de la fonctionnelle dépendante du temps (TDDFT), on se base sur l'équation de Kohn-Sham indépendante du temps dont le potentiel effectif est donné par (I-52) et la densité par (I-54) L'introduction du paramètre temporel se traduit par une

perturbation extérieure au point  $r_1$  et au temps  $t$  qui entraîne une modification du potentiel effectif. Ainsi, (I-52) devient :

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{t})}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathbf{V}_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})] \quad (\text{I} - 81)$$

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \mathbf{V}_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{t})}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathbf{V}_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})] \quad (\text{I} - 82)$$

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \mathbf{V}_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \mathbf{V}_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})] \quad (\text{I} - 83)$$

Où l'on pose que  $\mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \partial \mathbf{V}_{\text{pert}}$  est la perturbation, les termes de répulsion électronique et d'échange-corrélation sont regroupés dans le potentiel  $\mathbf{V}_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})]$  tandis que  $\mathbf{V}_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})$  représente le potentiel d'interaction électrons-noyaux. On définit la susceptibilité  $\chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{t}, \mathbf{t}')$  comme étant la réponse de l'état fondamental à une faible perturbation  $\partial \mathbf{V}_{\text{pert}}$  du potentiel :

$$\partial \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \int \int \chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{t}, \mathbf{t}') \partial \mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{t}') d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{t}' \quad (\text{I} - 84)$$

En d'autres termes, si on perturbe légèrement le potentiel au point  $r_1$  et au temps  $t$ ,  $\chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{t}, \mathbf{t}')$  donne le changement de la densité en  $r'_1$  et au temps  $t'$  ( $t' > t$ ). Formellement, sa valeur est donnée par :

$$\chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, \mathbf{t}, \mathbf{t}') = \frac{\partial \rho(\mathbf{r}'_1, \mathbf{t}')}{\partial \mathbf{V}_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})} \quad (\text{I} - 85)$$

Avec comme référentiel :  $\chi = 0$  pour  $t=0$ . Considérant (I-84) et une perturbation oscillante de faible amplitude,  $\partial \mathbf{V}_{\text{pert}}(\omega)$ , de fréquence  $\omega$ , la réponse linéaire de la densité électronique  $[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t})]$  à la perturbation est reliée à la modification du potentiel effectif par :

$$\partial \rho(\mathbf{r}_1, \omega) = \sum_{a,i} \partial \mathbf{P}_{ai}(\omega) \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) + \partial \mathbf{P}_{ia}(\omega) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \quad (\text{I} - 86)$$

Où

$$\partial \mathbf{P}_{ai}(\omega) = \frac{\Delta n_{ai}}{(\epsilon_a - \epsilon_i) - \omega} \partial \mathbf{V}_{\text{eff}}^{ai}(\omega) \quad (\text{I} - 87)$$

$\Delta n_{ai}$  Donnant la différence de population entre  $\phi_a(r_1)$  et  $\phi_i(r_1)$  alors que  $(\epsilon_a - \epsilon_i)$  mesure la différence d'énergie entre ces deux spin-orbitales. Si on considère que  $\phi_a(r_1)$  et  $\phi_i(r_1)$  sont respectivement des spin-orbitales occupée(s) et virtuelle(s), on a typiquement affaire au phénomène d'excitation électronique par absorption d'un champ électromagnétique de fréquence  $\omega$ . Le champ à l'origine de la modification du potentiel effectif  $\partial V_{\text{eff}}^{\text{ia}}$  amène au peuplement des spin-orbitales virtuelles  $\phi_i(r_1)$ , de plus haute énergie.  $\partial V_{\text{eff}}^{\text{ia}}$  Mesure l'amplitude de la perturbation sur le potentiel effectif total et est donné par :

$$\partial V_{\text{eff}}^{\text{ai}}(\omega) = \partial V_{\text{pert}}^{\text{ai}}(\omega) + \partial V_{\text{scf}}^{\text{ai}}(\omega) \quad (\text{I} - 88)$$

Où on considère que la variation du potentiel d'attraction nucléaire reste nulle pour des petites perturbations. La relation (I-88) peut être traduite comme suit : si  $\partial V_{\text{pert}}$  agit sur  $\rho(r_1)$  selon (I-88), et comme  $V_{\text{scf}}[\rho(r_1)]$  reste une fonctionnelle de  $\rho(r_1)$ , il en résulte que  $V_{\text{scf}}[\rho(r_1)]$  est modifié d'une valeur  $V_{\text{scf}}[\rho(r_1)] + \partial V_{\text{scf}}$ . Ainsi, la variation du potentiel effectif  $\partial V_{\text{eff}}^{\text{eff}}[\rho(r_1)]$  est liée à la perturbation extérieure et à la variation du potentiel SCF résultante. La relation (I-88) peut se réécrire sous la forme :

$$\partial V_{\text{eff}}^{\text{ai}}(\omega) = \partial V_{\text{pert}}^{\text{ai}}(\omega) + \sum_{a,i} \mathbf{K}_{ai,uv}(\omega) \partial \mathbf{P}_{uv}(\omega) \quad (\text{I} - 89)$$

Qui, sous forme matricielle, nous donne les équations de Cassida pour les physiciens ou RPA pour les chimistes :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}^*(\omega) & \mathbf{A}^*(\omega) \end{bmatrix} - \omega \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Re \partial \mathbf{P}(\omega) \\ -\Im \partial \mathbf{P}^*(\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Re \partial V_{\text{pert}}(\omega) \\ -\Im \partial V_{\text{pert}}^*(\omega) \end{bmatrix} \quad (\text{I} - 90)$$

Où

$$\mathbf{A}_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} + \mathbf{K}_{ai,bj}(\omega) \quad (\text{I} - 91)$$

$$\mathbf{B}_{ai,bj} = \mathbf{K}_{ai,bj}(\omega) \quad (\text{I} - 92)$$

Enfin, en tirant profit de l'approximation adiabatique pour exprimer le potentiel d'échange-corrélation :

$$\mathbf{V}_{\text{XC}}[\rho(r_1, t)] = \frac{\partial \mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho(r_1, t)]}{\partial \rho(r_1, t)} = \frac{\partial \mathbf{E}_{\text{XC}}[\rho_t(r_1)]}{\partial \rho_t(r_1)} = \mathbf{V}_{\text{XC}}[\rho_t(r_1)] \quad (\text{I} - 93)$$

$$\mathbf{K}_{ai,uv}(\omega) = \frac{\partial \mathbf{V}_{scf}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial \mathbf{P}_{uv}} = \frac{\partial \mathbf{V}_{ee}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial \mathbf{P}_{uv}} + \frac{\partial \mathbf{V}_{xc}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial \mathbf{P}_{uv}} \quad (\text{I} - 94)$$

La relation (I-94) s'écrit selon :

$$\int \int \left( \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{u\tau}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{v\tau}^*(\mathbf{r}_2) + \phi_{a\sigma} \phi_{i\sigma} \frac{\partial^2 E_{xc}(\mathbf{r}_1)}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) \partial \rho_\tau(\mathbf{r}_2)} \phi_{u\tau}^* \phi_{v\tau}^* \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{I} - 95)$$

Où  $\sigma$  et  $\tau$  sont les fonctions de spin, et  $\frac{\partial^2 E_{xc}(\mathbf{r}_1)}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) \partial \rho_\tau(\mathbf{r}_2)}$  est appelé le noyau d'échange-corrélation. En résolvant (I-95), puis (I-90), on obtient les énergies de transition qui prennent en compte la relaxation électronique. En effet, les différents pôles de  $\partial \rho(\mathbf{r}_1)$  peuvent fournir les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur  $f$  correspondantes. En pratique, il suffit de résoudre le déterminant de la matrice (I-90) en utilisant :

$$\mathbf{S} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} \quad (\text{I} - 96)$$

Et :

$$\Omega(\omega) = -\mathbf{S}^{-1/2} [\mathbf{A}(\omega) + \mathbf{B}(\omega)] \mathbf{S}^{-1/2} \quad (\text{I} - 97)$$

Pour aboutir à :

$$\Omega(\omega) \Psi_n = (h\nu_n)^2 \Psi_n \quad (\text{I} - 98)$$

Où  $h\nu_n$  sont les différentes énergies d'excitation, et la détermination des forces d'oscillateur résultantes pour l'ensemble des états  $I$  excités est obtenue par :

$$\frac{1}{3} \Delta E_n \frac{S}{|e|^2} \quad (\text{I} - 99)$$

Où

$$S = \left[ \left( \int \Psi_0(\mathbf{r}) |\mu_x| \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^2 + \left( \int \Psi_0(\mathbf{r}) |\mu_y| \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^2 + \left( \int \Psi_0(\mathbf{r}) |\mu_z| \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^2 \right] \quad (\text{I} - 100)$$

$\Delta E_n$  est l'énergie de transition (en Rydberg) vers l'état excité  $n$ ,  $\mu$  représente l'opérateur moment dipolaire et l'intégrale  $\int \Psi_0(r) |\mu_i| \Psi_n(r) dr$  correspond à la projection du moment dipolaire de transition sur l'axe  $i$  ( $i = X, Y, Z$ ).  $S$  est la force de raie et  $e$  la charge de l'électron (ces deux derniers paramètres sont définis en unité atomique).

## **I-12. Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)**

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

Tomasi et Persico [41] ont proposé de diviser les différentes approches possibles du traitement des effets de solvant en quatre catégories :

- Equation d'état virielle, fonctions de corrélation
- Simulation de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire
- Traitements de type continuum
- Traitements moléculaires

Le modèle PCM apparaît attractif pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié.

### **I-12.1. Principe et description de la cavité**

Dans le modèle de continuum, le système considéré est une solution infiniment diluée à l'équilibre représenté par la constante diélectrique du solvant réel. Grâce à ce modèle, qui est basé sur le principe du champ de réaction auto-cohérent (SCRF), on calcule l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique. Cette approximation n'est valable que si aucune interaction spécifique n'existe entre le soluté et le solvant (ponts hydrogène, interactions  $\pi - \pi$ ,  $\pi -$  cation, .....). Si tel est le cas nous procéderons à un calibrage, sur des mesures expérimentales, des propriétés moléculaires calculées via le modèle de solvation. Une cavité pouvant contenir le soluté est construite dans le solvant, ce travail dépensé correspond à l'enthalpie libre de formation de cavité  $\Delta G_{cav}$  (elle

est positive et on parle dès lors d'une étape endergonique). Cette quantité dépend de la nature du solvant ainsi que de la topologie de la cavité.

Ensuite le soluté, qui est placé dans la cavité, interagit avec le continuum. Les interactions moyennes entre le soluté et le solvant sont calculées à l'équilibre thermique sur le principe SRCF, on peut distinguer trois types d'interactions soluté-continuum : électrostatiques, répulsives et dispersives ; le champ électrique créé par le soluté polarise le continuum et une distribution de charge apparaît à l'interface soluté-continuum. Ces charges induisent un potentiel de réaction, dès lors le continuum s'adapte et modifie la distribution de charge à l'interface qui, à son tour, influence la densité électronique du soluté (la distribution des charges du soluté) et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de l'équilibre électrostatique,  $\Delta G_{el}$ . L'enthalpie libre de solvation du soluté est donc décomposée dans le modèle PCM en différentes contributions :

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{rep} + \Delta G_{disp} \quad (I - 101)$$

La contribution du terme électrostatique est la plus importante, d'autres termes sont habituellement négligeables (par exemple les contributions liées aux mouvements moléculaires, non représentées dans l'équation (I-101)) tandis que les termes de répulsion et de dispersion ne sont pas disponibles pour l'astate. En fait, la somme des termes non-électrostatiques est généralement petite en comparaison au terme électrostatique, particulièrement pour les espèces chargées, en raison d'annulation mutuelle de différentes contributions.

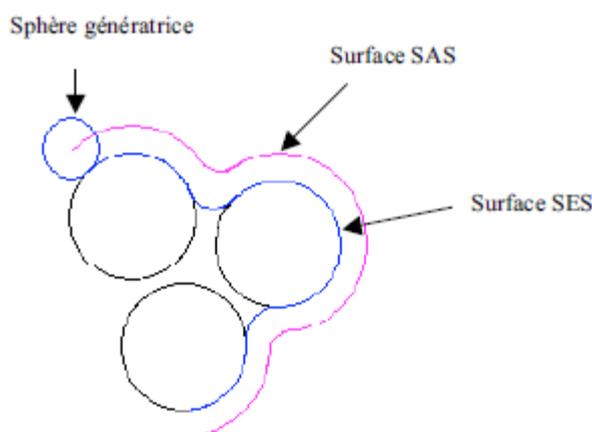
Dans l'approche PCM, le champ de réaction du solvant est exprimé en fonction de densités de charges situées sur la surface de la cavité. La densité de charges de surface est obtenue par une méthode numérique en résolvant l'équation de Poisson. Le calcul de ces charges permet la détermination de la contribution électrostatique à l'énergie de solvation. Le traitement de la contribution non-électrostatique, comprenant les termes de dispersion/répulsion et de cavitation, est réalisé à l'aide de relations empiriques. La fonction d'onde de soluté dans le PCM est optimisée en prenant uniquement en compte les effets électrostatiques du continuum.

### **I-12.2. Description de la cavité [42]**

Le choix pour la construction de la cavité reste une étape cruciale dans le traitement des effets de solvant. En effet, même si la forme de la cavité doit ressembler au mieux à la

forme de la molécule de soluté, les calculs seront simplifiés (et donc plus rapides) si la topologie de la cavité reste simple (sphère ou ellipsoïde). Pratiquement, la cavité est construite à partir d'un ensemble de sphères centrées sur les noyaux et ayant un rayon de type Van der Waals (distance mesurée entre deux atomes voisins dans une structure cristalline).

On distingue principalement la surface accessible au solvant (SAS) et la surface excluant le solvant (SES). La SAS est défini par le centre d'une sphère génératrice de solvant qui « roule » sur la surface de Van der Waals du soluté ; La même sphère est utilisée pour définir la SES mais c'est la surface de contact avec le soluté qui la caractérise. Les molécules de soluté ont souvent des formes irrégulières, c'est pourquoi les molécules de solvant ne savent pas « combler » tous les interstices du soluté ; de petites sphères peuvent alors être introduites dans ces interstices afin de rendre la surface plus uniforme.



**Figure I-2. Représentation des deux différentes topologies de la cavité (SES et SAS)**

Les options utilisées par défaut dans le modèle PCM sont :

La surface utilisée est de type SES et est générée à partir des rayons

Dans ce modèle, une sphère est placée autour de chaque atome, les atomes d'hydrogène étant inclus dans la sphère de l'hétéro atome vicinal. Parfois, pour faciliter la convergence des calculs PCM (notamment l'optimisation de géométrie), l'option NoAddSph (qui annule l'ajout de sphères supplémentaires utilisées par défaut pour affiner la surface de la cavité) ainsi que l'option Radii=UAKS, qui utilise les rayons optimisés pour les calcul DFT :PBE0/6-31G(d), peuvent être activées.

## I-13. Calcul des propriétés moléculaires et électroniques [43] [44]

### I-13.1 L'optimisation de la géométrie

L'optimisation de la géométrie constitue souvent la première étape de l'étude d'une molécule à l'aide de méthodes de calcul. Cette opération vise en générale à repérer un minimum sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibres de systèmes moléculaires (toutefois, elle peut également servir à localiser des structures de transitions).

Pour cette raison, les optimisations de la géométrie en vue d'obtenir un minimum sont appelées aussi des minimisations.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie totale dépend paramétriquement de la géométrie moléculaire  $r_N$ . Proche de la géométrie d'équilibre  $r_0$ , l'énergie totale  $E(r_N)$  peut être exprimée en une série de Taylor, qui en se limitant au premier ordre, donne, sous la forme matricielle :

$$E(r_N) = E(r_0) + (r_N - r_0) \dots \dots \dots$$

Où la force  $f_N(r_0)$  représente le gradient :

$$f_N(r_0) = \left[ \frac{\partial E(r)}{\partial r_N} \right]_{r_N=r_0} \quad (\text{I} - 103)$$

Et la Hessienne  $H_N(r_0)$  est la matrice carrée des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des noyaux. L'équilibre géométrique est obtenu lorsque toutes les forces sont (en principe) nulles :

$$-\frac{\partial E(r_N)}{\partial r_N} = 0 \quad (\text{I} - 104)$$

En tenant compte des équations KS-LCAO-MO, l'expression de la force pour une conformation donnée peut être obtenue comme suit :

$$\frac{\partial E(r_N)}{\partial r_N} = \frac{1}{2} \sum_{p,q}^{\text{fonctions}} D_{pq} \left( \frac{\partial H_{pq}}{\partial r_N} + \frac{\partial F_{pq}^{HK}}{\partial r_N} \right) + \frac{\partial E^{N,N}}{\partial r_N} \quad (\text{I} - 105)$$

Les deux premiers et le dernier terme (à droite de l'égalité) définissent respectivement la contribution des interactions électrons-noyaux (H), électrons-électrons ( $F^{HK}$ ) et noyaux-

noyaux ( $E^{N,N}$ ), au calcul de la force. En pratique, à partir d'une géométrie d'essai, on évalue les gradients. On obtient une nouvelle géométrie sur base de ces forces et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention de forces négligeables.

### **I-13.2. Surfaces d'énergie potentielle [45] [46] [47]**

Les surfaces d'énergie potentielle sont fréquemment représentées sous la forme graphique (Figure I-1).

Elles traduisent l'effet que produit sur l'énergie d'un système moléculaire la moindre modification apportée à sa structure.

Une surface d'énergie potentielle constitue ainsi une relation mathématique entre la structure moléculaire et l'énergie résultante.

Il est clair que, si l'on trace la variation de l'énergie en fonction d'un paramètre géométrique donné (une distance interatomique, par exemple) on obtient une courbe continue de l'énergie, appelée courbe d'énergie potentielle.

Fort logiquement, si l'on fait varier deux paramètres, ce n'est plus une courbe que l'on trace, mais une surface en trois dimensions; et si l'on étend encore la variation à un plus grand nombre de paramètres( $n$ ), on obtient une hypersurface de dimension ( $n + 1$ ).

Le nombre de dimensions de la surface d'énergie potentielle est égal au nombre de degrés de liberté à l'intérieur de la molécule.

L'illustration ci-après de la surface d'énergie potentielle tient seulement compte de deux des degrés de liberté et représente l'énergie au-dessus du plans que ceux-ci définissent, créant ainsi une surface.

Chaque point correspond à une structure moléculaire particulière, et la hauteur de la surface en chaque point exprime l'énergie de cette structure.

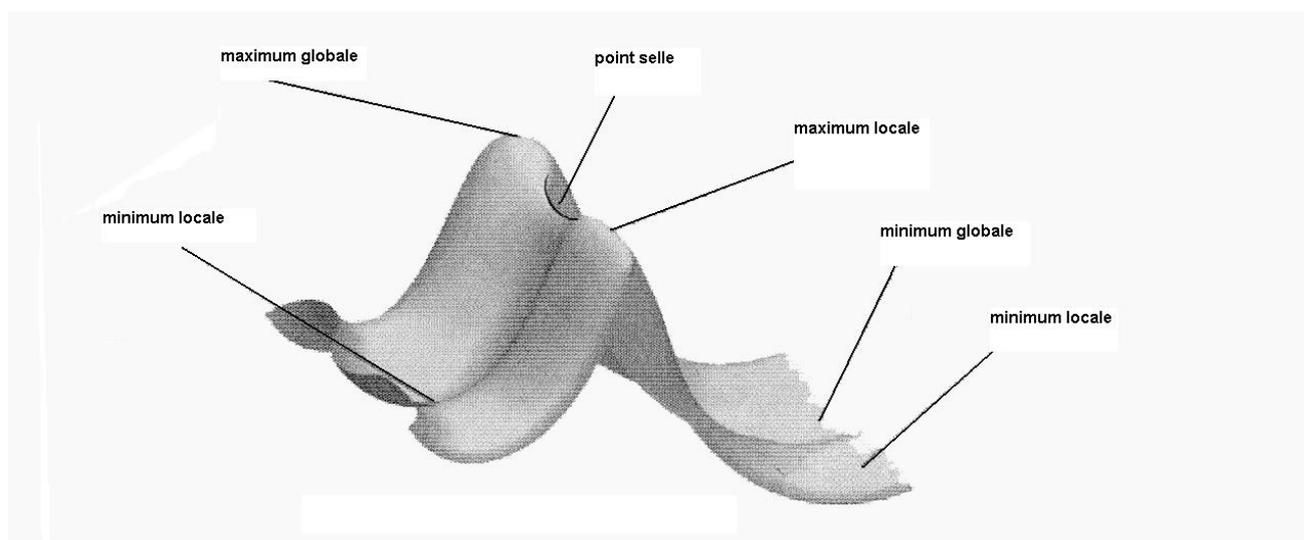
La surface illustrée dans notre exemple possède trois minima.

Un minimum est un point situé au fond d'une « vallée », d'où un mouvement dans une direction quelconque produit une énergie plus élevée.

Deux des minima sont locaux ; ils correspondent au point le plus bas d'une zone limitée de la surface potentielle. L'autre minimum est global ; il représente le point d'énergie le plus bas de l'ensemble de la surface potentielle.

Des minima différents correspondent à des conformations distinctes de la molécule observée.

L'illustration montre également deux maxima et un point de selle (ce dernier équivaut à une structure d'état de transition).



**Figure I-3. Surface d'énergie potentielle idéale**

Aux points minima comme au point de selle, la première dérivée de l'énergie, appelée gradient, est nulle.

Le gradient étant la négativité des forces, celles-ci présentent également la valeur zéro en ces points.

Un point de la surface d'énergie potentielle où les forces sont nulles est désigné en tant que « point stationnaire ».

Toute optimisation réussie doit trouver un point stationnaire, celui-ci pouvant parfois différer du point visé.

Les optimisations géométriques déterminent en général le point stationnaire le plus près de la géométrie traitée.

<Une minimisation recherchant la structure de plus basse énergie peut aboutir à trois découvertes possibles : le minimum global, un minimum local ou un point de selle.

### **I-13.3. Description d'un point stationnaire**

Une optimisation ne révèle pas en soi la nature du point stationnaire découvert.

Pour décrire celui-ci, il faut calculer la fréquence de la géométrie optimisée (calcul de la matrice Hessienne ; la deuxième dérivée de l'énergie).

Ce calcul est rendu possible grâce aux programmes de structures électroniques comme Gaussian 98Wet l' Hyperchem, qui est le logiciel employé au cours de cette étude.

Pour distinguer un minimum local du minimum global, il faut procéder à une recherche conformationnelle.

A cet effet, on peut modifier légèrement la géométrie initiale, puis réaliser une autre minimisation.

Notons qu'il est souvent pratique d'entamer la procédure en modifiant les angles dièdres.

Nous nous efforcerons surtout de faire la distinction entre les points minima et le point de selle à l'aide des calculs de fréquences.

Ces opérations permettront de dégager tout un ensemble d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie point zéro de la structure et diverses propriétés thermochimiques.

Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires.

Le nombre de fréquences imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée.

Par définition, une structure comptant  $n$  fréquences imaginaires est un point de selle d' $n$ ème ordre. Ainsi, le minimum n'aura aucune fréquence imaginaire, et une structure de transition ordinaire aura une seule fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point de selle de premier ordre.

#### **I-13.4. Calcul des modes de vibration [48]**

Afin de vérifier que le système se situe dans un minimum d'énergie, après l'optimisation de la géométrie suit de calcul de  $H_N$ . Si toutes les valeurs propres de la Hessienne sont positives (absence de fréquence imaginaire), on a atteint un minimum de la surface d'énergie potentielle.

L'hypothèse la plus utilisée pour décrire les forces de liaison entre atomes d'une molécule biatomique est l'approximation quadratique classique :

$$\mathbf{f}_N(\mathbf{r}_N) = -\mathbf{k}(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0) = \frac{\partial V(\mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_N} \quad (\text{I} - 106)$$

$$V(\mathbf{r}_N) = \frac{\mathbf{k}}{2} (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \quad (\text{I} - 107)$$

Où  $V(\mathbf{r}_N)$  est le potentiel associé à un oscillateur harmonique.

Dans ce formalisme, la constante de force  $k$  est définie comme étant la dérivée seconde de la courbe d'énergie potentielle, éléments constituant la matrice  $H_N$ . En mécanique classique, les déplacements nucléaires sont obtenus en solutionnant l'équation de Lagrange pour le système.

Les solutions sont exprimées sous forme d'onde stationnaires dont la fréquence est reliée à  $k$  et à la masse réduite de l'oscillateur  $\mu$  par :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \omega_0 \quad (\text{I} - 108)$$

Alors qu'en mécanique classique, toutes les énergies de vibration sont possibles puisqu'elles ne dépendent que des conditions initiales imposées (valeurs de  $k$  et  $\mu$ ), en mécanique quantique, l'énergie est quantifiée comme

$$E_n = \left[ n + \frac{1}{2} \right] h\nu_0 \quad (\text{I} - 109)$$

Où  $\nu_0$  a la même définition qu'en mécanique classique. Notons qu'une énergie résiduelle du point zéro est rencontrée. En effet, par suite du principe d'incertitude d'Heisenberg, dans l'état d'énergie la plus basse ( $n = 0$ ), la molécule vibre à 0 Kelvin.

Pour les molécules qui ont plus de deux atomes, l'équation de Schrödinger peut être formulée sous la forme de  $3N-6$  ( $3N-5$ , pour les molécules linéaires) équations vibrationnelles découplées pour lesquelles on associe un mouvement harmonique linéaire correspondant à un mode normale de vibration suivant une coordonnée vibrationnelle  $r_v$  de pulsation  $\omega_v$ . En d'autres mots, dans l'espace des modes normaux de vibration, le traitement du spectre IR d'une molécule constituée de  $N$  atomes revient à traiter  $3N-6$  oscillateurs indépendants. Pour chaque oscillateur, le Hamiltonien vibrationnel « découplé » du système est donné par :

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_v^2} + \frac{1}{2} \omega_v^2 r_v^2 \quad (\text{I} - 110)$$

Une autre version, plus simple, de l'équation de Schrödinger permet une résolution plus aisée :

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial q^2} + (\epsilon_n - q^2) \right] \Phi^{\text{vib}}(q) = 0 \quad (\text{I} - 111)$$

Où  $q = \alpha r_v$ ,  $\alpha = \sqrt{h\nu_{0v}}$  et  $\epsilon_n = \frac{2E_n}{h\nu_{0v}}$  sont des quantités sans dimension. On obtient l'équation :

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}^2} \Phi^{\text{vib}}(\mathbf{q}) + (\epsilon_n - \mathbf{q}^2) \Phi^{\text{vib}}(\mathbf{q}) = 0 \quad (\text{I} - 112)$$

Dont les solutions ont une forme exponentielle :  $\Phi^{\text{vib}}(\mathbf{q}) = H(\mathbf{q})e^{\pm \frac{\mathbf{q}^2}{2}}$ . Comme la densité de probabilité à l'infini doit être finie, nous ne retiendrons que la solution décroissante. Dès lors, en substituant cette solution dans l'équation (I-112), on obtient :

$$\mathbf{H}''(\mathbf{q}) - 2\mathbf{q}\mathbf{H}' + (\epsilon_n - 1)\mathbf{H}(\mathbf{q}) = 0 \quad (\text{I} - 113)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'Hermite et ses solutions nécessitent une quantification de  $\epsilon$  qui ne prend que des valeurs entières, positives et impaires ( $2n+1$ ). Les solutions de (I-113) sont des polynômes d'Hermite qui décrivent la distribution du vibreur qui fournit, dans le cas d'une molécule biatomique, la distribution des longueurs de liaison. Pour une molécule possédant  $3N-6$  degrés de liberté, la fonction d'onde totale de vibration est construite en multipliant les fonctions d'onde normales associées à chaque oscillateur :

$$\Phi^{\text{tot}}(\mathbf{q}) = \prod_{\mathbf{v}}^{3N-6} \Phi_{\mathbf{v}}^{\text{vib}}(\mathbf{q}) \quad (\text{I} - 114)$$

Et l'énergie totale, pour une conformation donnée, s'exprime comme une somme des énergies des différents oscillateurs :

$$\mathbf{E}^{\text{tot}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{v}}^{3N-6} h\nu_{0\mathbf{v}} \left( \mathbf{n}_{\mathbf{v}} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I} - 115)$$

Notons que des développements anharmoniques permettent des approximations d'ordre supérieur. Le spectre énergétique est alors modélisé par des relations plus complexes dont la forme analytique la plus connue est la courbe de Morse. Cette courbe autorise, contrairement à la description harmonique classique, la dissociation en entités atomiques séparées.

#### **I-14. La relation de Beer-Lamber**

Pratiquement, la relation de Beer-Lamber relie l'absorbance à la concentration en produit actif sur l'ensemble du spectre électromagnétique (colorant actif dans le visible par exemple) par l'équation :

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon bc \quad (\text{I} - 116)$$

Où, A est l'absorbance,  $\epsilon$ , le coefficient d'absorption molaire ( $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), c, la concentration molaire, b, le chemin optique (cm),  $I_0$ , l'intensité du faisceau incident ( $\text{W m}^{-2}$ ) et I est l'intensité du faisceau après absorption ( $\text{W m}^{-2}$ ). Le coefficient d'absorption molaire n'est en fait rien d'autre qu'une mesure de la probabilité de transition entre l'état initial et l'état final. En effet, Mulliken a démontré que cette probabilité d'absorption est donnée par :

$$P_{if} = \left( \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} \right) G_f D_{if} \quad (\text{I} - 117)$$

Où e est la charge d'un électron, h, la constante de Planck, c, la vitesse de la lumière,  $G_f$ , le poids statistique de l'état final ( le nombre de fonctions d'ondes dégénérées auxquelles l'absorption peut mener) et  $D_{if}$ , la force du dipôle de transition dont la racine carrée est définie par l'opérateur moment dipolaire et l'intégrale associée..... D'autre part, Mulliken a transformé la quantité  $P_{if}$  en une mesure de l'intensité qui est donnée par :

$$I - I_0 = \left( \frac{8\pi^2 mc}{3h} \right) G_f D_{if}^2(\nu) = 0.102 \left( \frac{mc^2}{N\pi^2} \right) \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (\text{I} - 118)$$

Où m est la masse d'un électron et N, le nombre d'Avogadro. Comme l'équation (I-118) le montre, l'intensité est directement liée à l'amplitude du dipôle de transition ( $f^2$ ) ; ainsi, pour les transitions dont le f est petit, nous aurons expérimentalement un  $\epsilon$  faible. Cependant, à une transition où un f nul est calculé, peut correspondre expérimentalement une intensité faible : c'est le cas, entre autres, des transitions vibroniques. Ce type de transition survient généralement lorsque la géométrie du colorant est altérée (par exemple, par l'activation des différents modes de vibration de la molécule). Dans ce cas de figure, des transitions électroniques interdites en théorie sont observées expérimentalement.

### **I-15. Modélisation de l'allure du spectre d'absorption UV/VIS**

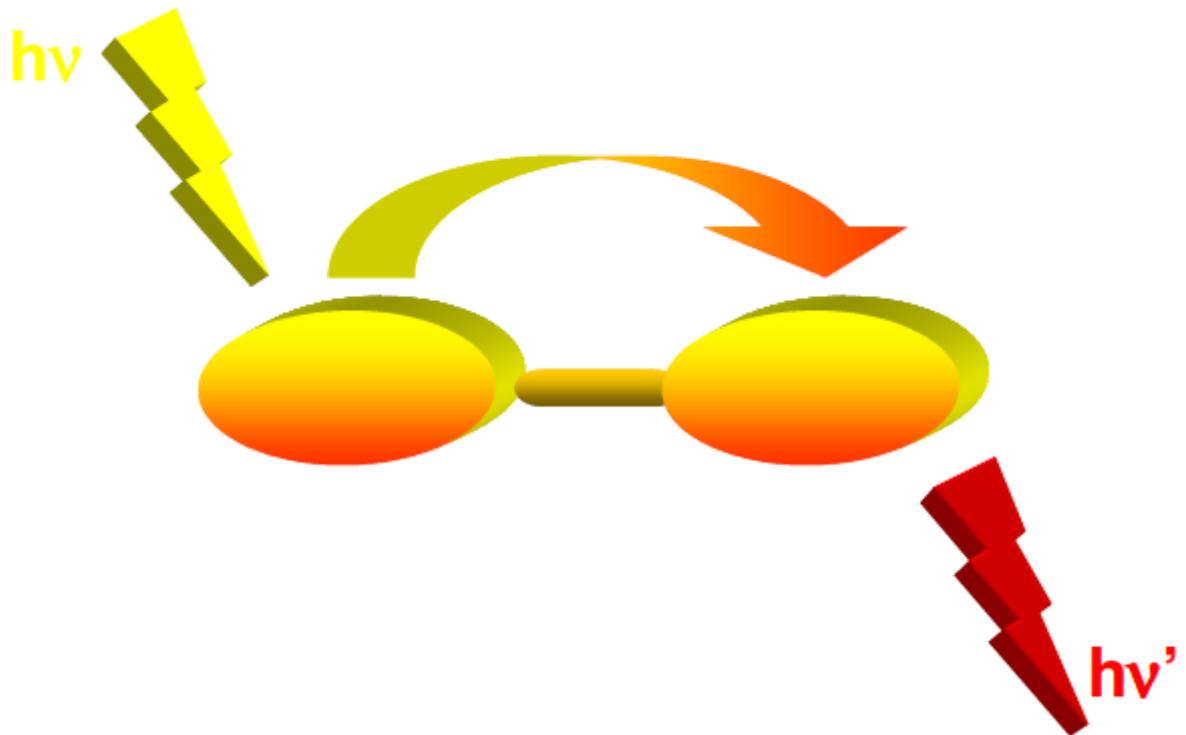
En théorie, le profil du spectre d'absorption d'une molécule est décrit par une fonction lorentzienne. Cette fonction est caractérisée par un profil très affûté dont la largeur à mi-hauteur renseigne sur la durée de vie associée à l'état électronique excité de la molécule. Cependant, les molécules en solution ne sont jamais statiques et un autre type d'élargissement vient s'ajouter au profil lorentzien du pic d'absorption. Plus précisément, les molécules

colorantes qui entrent en collision avec celles du solvant voient leur structure électronique s'altérer. Il en résulte une modification des énergies d'excitations électroniques des molécules colorantes et un élargissement du pic d'absorption qui est décrit à l'aide d'une fonction gaussienne. Généralement, ces effets sont importants et le profil gaussien définit dès lors l'allure générale du spectre d'absorption. Les équations des fonctions gaussiennes utilisées pour la simulation de l'allure d'un spectre d'absorption UV/IS prennent alors la forme générale :

$$A(\lambda) = fP_i e^{-4 \log 2 \left[ \frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{\gamma^2} \right]} \quad (\text{I} - 119)$$

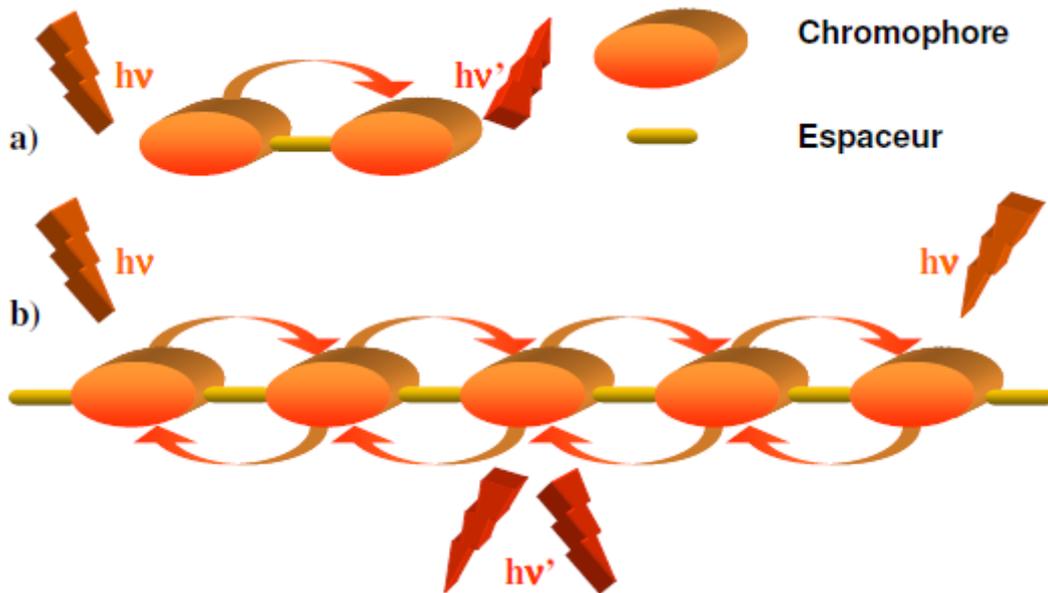
où A est l'absorbance, f, la force d'oscillateur associée au  $\lambda_{\max}$  et  $\gamma$ , la largeur (en nm) à mi-hauteur du pic d'absorption.  $P_i$  est la proportion en espèce i présente en solution.  $\gamma^2$ , qui représente la largeur de la courbe d'absorption à mi-hauteur (FWHM), est posé à  $4000 \text{ nm}^2$ .

**Chapitre II**  
**Etude théorique des**  
**complexes de Ru(II)**



## II-1. Processus de transfert d'électron et d'énergie

Le transfert d'électron ou d'énergie, au sein des systèmes simples, telles que les diades (Figure III-1 (a)) ou plus complexes, les polyades (Figure III-1 (b)) [49] se ferait par saut entre les sites. L'efficacité du transfert énergétique dans ce type de système dépend de la nature du donneur et de l'accepteur, mais également de la capacité de l'espaceur à assurer la communication entre les centres photo-actifs.



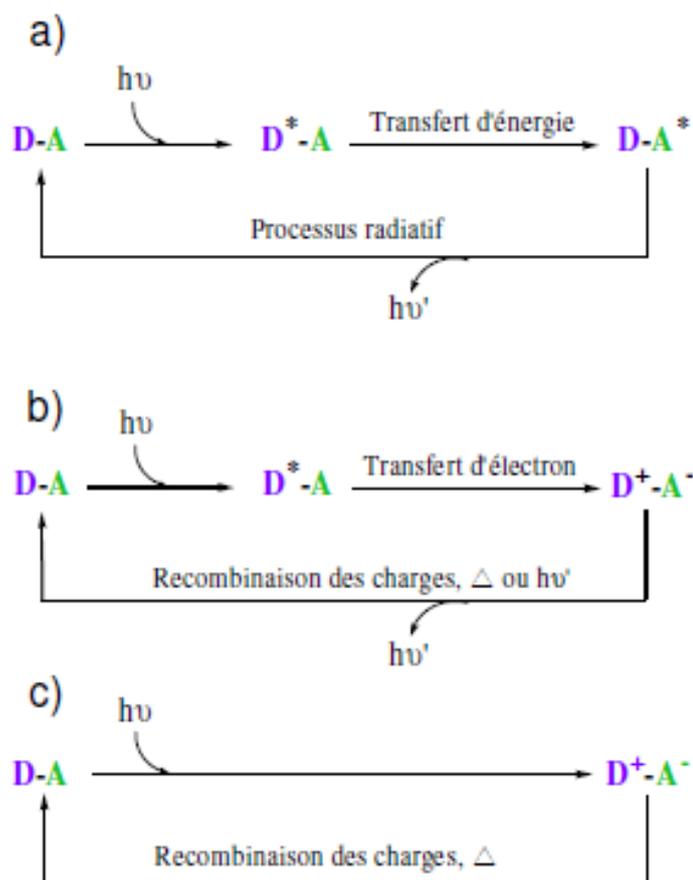
**Figure II-1. Représentation schématique d'une diade (a) et d'une polyade (b) [4]**

### II-1.1. Les processus de transfert

Pour observer un transfert d'énergie ou d'électron photoinduit entre deux entités, elles doivent posséder des orbitales d'énergie différentes. L'excitation lumineuse de l'entité de plus haute énergie (donneur) pourra, sous certaines conditions, entraîner un transfert énergétique vers la seconde entité (accepteur).

Depuis les années 1970, les phénomènes de désactivation des états excités sont d'un intérêt majeur pour les scientifiques. Les processus de désactivation de ces états peuvent être liés à (voir Figure II-2 [50]).

- Un transfert d'énergie de D (donneur) vers A (accepteur) passant par un état  $A^*$  électroniquement excité (Figure II-2(a)) [51]
- Un transfert d'électron photoinduit passant par état transitoire électroniquement excité  $D^*$  (Figure II-2(b)) [52]
- Un transfert d'électron, appelé transfert d'intervallence, avec passage direct d'un électron de D vers A à travers un état transitoire vibroniquement excité. Ce transfert est effectif dans les systèmes à valence mixte (Figure II-2(c)) [53]



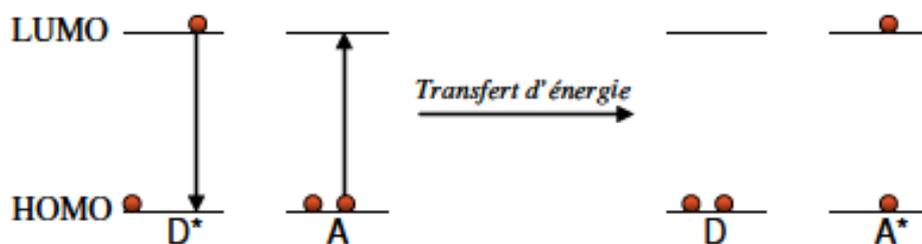
**Figure II-2. Représentation des processus de transfert d'énergie ou d'électron dans des systèmes donneur-accepteur.**

## II-1.2. Les mécanismes de transfert d'énergie

Le transfert d'énergie intramoléculaire entre un donneur et un accepteur peut avoir lieu selon certaines conditions. Des travaux préliminaires sur ce phénomène ont été effectués par T.H. Förster en 1948[54]. Ce n'est que dans les années cinquante que deux théories virent le jour. Tout d'abord en 1953, D. C. Dexter proposa un mécanisme selon lequel le transfert était basé sur un double échange d'électron favorisé par le recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie [55]. Six années plus tard, T. H. Förster proposa un autre mécanisme où le transfert d'énergie reposait sur les interactions dipolaires. Ce mécanisme de résonance nécessite un recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur [56].

### II-1.2.1. Le mécanisme de Förster

Ce mécanisme, appelé mécanisme coulombique ou de résonance, définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas d'interaction orbitaire spécifique entre le donneur et l'accepteur.



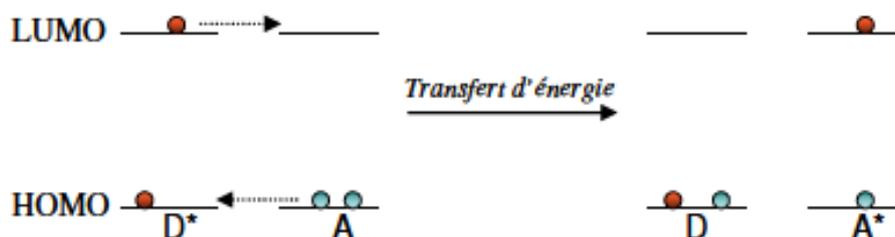
**Figure II-3. Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster.**

L'interaction coulombique est une « action à distance ». Le donneur à l'état excité ( $D^*$ ), induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité ( $A^*$ ).

Il s'agit d'un mécanisme de résonance qui a lieu à travers l'espace, sans échange d'électron entre le donneur dans son état excité  $D^*$  et l'accepteur  $A$ .

### II-1.2.2. Le mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est décrit comme un double échange d'électron. Il nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur.



**Figure II-4. Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter**

Dans certains cas, ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Il reste tout de même possible, grâce à la nature des transitions impliquées et à la distance entre le donneur et l'accepteur, de déterminer quelle composante, et donc quel mécanisme, est prédominant. La principale différence entre ces deux modèles est la distance sur laquelle ces interactions peuvent avoir lieu. Le mécanisme de Dexter n'est efficace que pour des distances très courtes ( $< 10 \text{ \AA}$ ) car un fort recouvrement orbitalaire est requis, alors que le mécanisme de Förster s'applique à des distances beaucoup plus longues (jusqu'à  $100 \text{ \AA}$ ) et est fortement dépendant du recouvrement spectral du spectre d'émission du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur.

Les systèmes moléculaires de type donneur accepteur nécessitent l'association de deux chromophores énergétiquement différents. Ces derniers peuvent être des complexes organométalliques ou des composés organiques.

## **II-2. Systèmes photochimiques supramoléculaires**

Des interactions des systèmes supramoléculaires avec la lumière découlent une grande diversité de phénomènes [57] qui peuvent être mis à profit pour de multiples applications. Ainsi, on peut tout aussi bien envisager de mimer les processus biologiques photoinduits, en vue de leur meilleure compréhension, que de réaliser des systèmes artificiels doués de propriétés photoinduites utiles pour la reconnaissance moléculaire, la conception de composants électroniques photoactifs ou encore la conversion de la lumière. C'est ce que nous nous proposons d'illustrer à présent au travers de quelques exemples de systèmes supramoléculaires photoactifs.

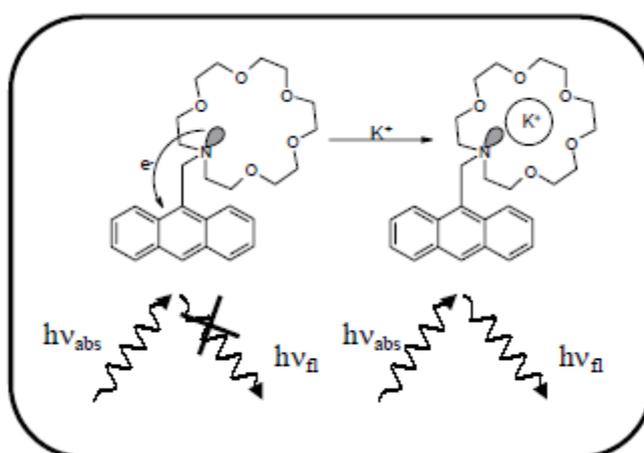
### **II-2.1. Sondes supramoléculaires fluorescentes**

L'étude des phénomènes de reconnaissance moléculaire d'espèces chimiques constitue le thème central de la chimie supramoléculaire, initiée par Pedersen, Cram et Lehn [58], et représente un intérêt considérable dans plusieurs domaines tels que la chimie, la biologie, la médecine et l'environnement. De nombreuses familles de récepteurs (chélatants, podants, coronands, cryptands etc.) ont été développées [57]. Cependant, même le plus sophistiqué des systèmes récepteurs est inutile, pour la détection, s'il est incapable de signaler l'association substrat-récepteur. Il est donc nécessaire que le récepteur soit lié à une sous-unité dont les propriétés (potentiels redox, spectre d'absorption ou d'émission) varient sous l'effet de l'interaction avec le substrat. Un tel édifice moléculaire, composé d'un récepteur et d'une unité active, capable de se lier sélectivement et réversiblement à une espèce chimique donnée, forme une sonde chimique [59]. Parmi les multiples types de sondes chimiques existants, ceux dont le mode de détection est basé sur des techniques optiques offrent de nombreux avantages, à savoir sensibilité, sélectivité, rapidité de la réponse et facilité de mise en oeuvre.

Nous nous intéresserons principalement à ce type de sondes et plus particulièrement à celles basées sur une variation de l'émission de fluorescence en réponse à la complexation d'un ion métallique (Ru (II) et Os(II)).

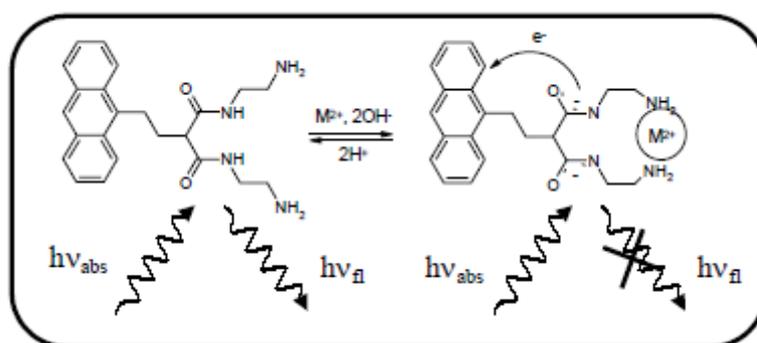
#### **II-2.1.1. Modulation de l'efficacité d'un transfert d'électron ou de charge photoinduit**

De nombreuses sondes reposent sur un transfert d'électron photoinduit (TEP), processus dont nous discuterons le principe général plus en détail ultérieurement, modifié par la complexation. Ainsi dans le système décrit en 1992 par de Silva [60] (Figure III-5), la fluorescence de l'antracène est éteinte du fait d'un TEP du doublet libre de l'azote vers le fluorophore à l'état excité. Suite à la complexation, ce processus n'est plus possible, le doublet libre de l'azote étant impliqué dans la coordination du cation métallique. Par conséquent, la fluorescence est restaurée.



**Figure II-5. Sonde détectant le potassium par suppression de transfert d'électron photoinduit [60]**

Dans le cas des métaux de transition, Fabbrizzi et Poggia[59a] ont décrit un système capable de détecter  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  suivant le pH grâce là aussi à un processus de TEP mais qui, contrairement à l'exemple précédent, est rendu possible par la complexation du cation métallique. La détection correspond donc, dans ce cas, à une diminution de l'intensité de fluorescence.



**Figure II-6. Sonde pour les métaux de transition divalents (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) décrite par Fabbrizzi et Poggia [59a]**

De très nombreux exemples de sondes fluorescentes à transfert de charge pour la détection des cations ont été décrits, certaines sondes étant même commercialisées.

**II-2.2. Application à l'électronique moléculaire : exemple des interrupteurs moléculaires et portes logiques**

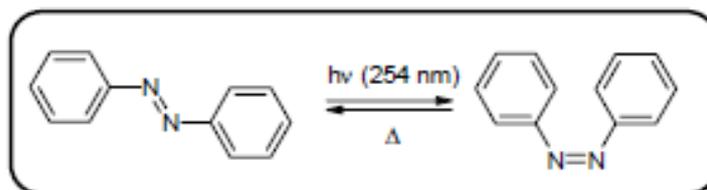
Un autre domaine d'application des systèmes supramoléculaires photoactifs est la conception de composants électroniques photoactifs et le traitement de l'information.

L'électronique moléculaire est définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques ou magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules [61].

C'est en 1974 qu'Aviram et Ratner [62].ont démontré, par des considérations théoriques, qu'une seule molécule de type donneur - espaceur saturé de type  $\sigma$  - accepteur pouvait avoir l'effet redresseur d'une diode. Le domaine de l'électronique moléculaire est aujourd'hui très vaste et nous nous limiterons donc aux fonctions élémentaires de l'électronique (fil, interrupteur ...) que peuvent remplir des systèmes moléculaires photoactifs.

Le photochromisme, par exemple, correspondant à un changement de structure moléculaire (ou commutation optique) de certains édifices existant sous deux formes stables différenciables, peut être utilisé dans le but de créer des commutateurs moléculaires.

L'absorption d'un photon se traduit, dans le cas de l'azobenzène et de ses dérivés, par une isomérisation *cis-trans*[63]., les deux isomères n'absorbant pas à la même longueur d'onde (Figure II-7).



## Figure II-7. Isomérisation cis-trans de l'azobenzène

De même, on est en mesure de réaliser la photo-modulation de la conduction électronique dans un composé subissant une inter-conversion réversible entre un état non conjugué et un état conjugué [64]. (Figure II-8). En fait ce système se comporte, dans sa forme « fermée » conjuguée, comme un fil moléculaire couplé à un commutateur, ce qui permet un véritable contrôle du flux électronique.

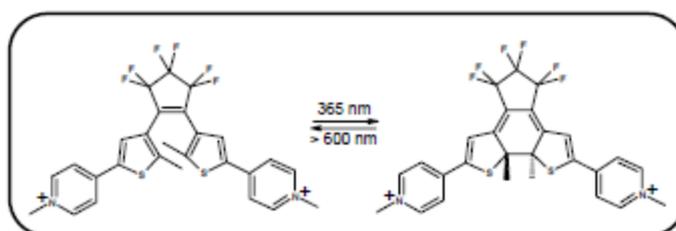


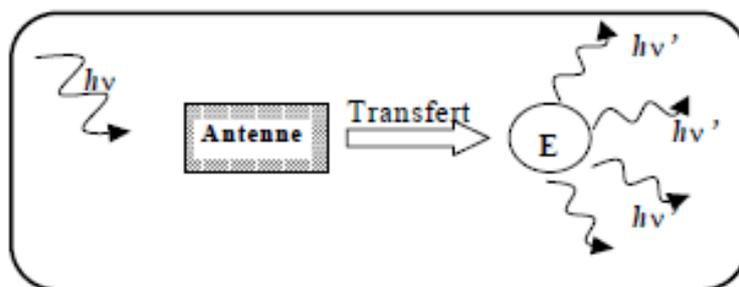
Figure II-8. Exemple de photo-modulation de la conjugaison

### II-2.3. Transfert d'énergie électronique et applications potentielles

Comme nous venons de le voir, un photon peut tout aussi bien être considéré comme un quantum d'énergie ou un bit d'information, l'interaction lumière-matière pouvant être utilisée à des fins informatives [8]. L'interaction lumière-matière peut également être utilisée pour :

- Collecter et convertir la lumière en énergie chimique ou électrique, ce qui, dans la nature, est le cas pour la photosynthèse et la vision.
- Convertir la lumière en fréquence, ce qui intervient dans les systèmes luminescents.

L'énergie solaire y est concentrée par des antennes collectrices avant d'être acheminée vers le centre réactionnel. L'énergie est alors utilisée par ce dernier pour produire une séparation de charge ayant pour conséquence de convertir l'énergie électronique en énergie électrochimique. Aujourd'hui, les réactions de transfert d'énergie et/ou d'électron sont très étudiées pour des raisons aussi bien fondamentales (compréhension et contrôle des processus intramoléculaires photoinduits) que pratiques (intervention dans les processus de séparation de charge, les systèmes de collecte de lumière, les sondes, les interrupteurs moléculaires, etc.). Dans l'optique de concevoir des édifices artificiels, il serait particulièrement intéressant de savoir en contrôler les divers paramètres (longueur d'onde de la lumière absorbée, émise, durée d'émission, etc.) afin de les optimiser pour un objectif donné [7]. La conception d'un dispositif artificiel, pouvant remplir des fonctions spécifiques, va donc reposer sur trois types fondamentaux de composants [8] (Figure II-9):



**Schéma II-9. Dispositif moléculaire de conversion de la lumière**

- Des composants actifs de type collecteur de lumière, ou antenne (donneurs), permettant l'absorption de la lumière ou de type émetteur (accepteurs).
- Des composants adressables (par le biais de la protonation, complexation de métaux etc.) utilisés pour moduler les propriétés des composants actifs.
- Des connecteurs pouvant jouer un rôle tout aussi bien structural (rigidité, contrôle de la distance entre composants actifs, etc.) qu'électronique. Ces derniers sont très importants dans la mesure où un transfert d'énergie et/ou d'électron est le principe de fonctionnement des dispositifs.

### **II-3. Systèmes supramoléculaires photoactifs basés sur les complexes luminescents de métaux de transition**

Les quelques exemples précédents, ainsi que l'ensemble de la littérature, montre que les chromophores aromatiques sont très utilisés pour la construction d'édifices supramoléculaires photosensibles. Une approche alternative consiste en l'utilisation de complexe de coordination comme unités fluorophores. En effet, suivant la nature du métal et des ligands, les complexes de métaux de transition peuvent se révéler très avantageux du fait de leurs caractéristiques photophysique (absorption et émission de luminescence dans le visible, états excités de longues durées de vie, propriétés modulables suivant la nature des ligands), photochimiques (grande stabilité) ou électrochimiques (pouvoirs d'oxydo-réduction exaltés à l'état excité). Ces caractéristiques en font de bons candidats pour de nombreuses autres applications pratiques comme la collection et conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique (effet photovoltaïque), le dosage de l'oxygène par photoluminescence [6], la conception de matériaux électroluminescents (OLED) [7] ou possédant des propriétés optiques non linéaires remarquables et comme marqueurs luminescents en biologie.

Dans la partie suivante, nous décrivons les complexes de Ru (II) et Os (II) polypyridiniques comme exemple de ce type d'édifices.

### **II-3.1. Applications**

Les complexes polypyridines de Ruthénium (II) présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables [8]. Leurs applications sont très nombreuses, notamment dans les domaines de la chimioluminescence, l'électroluminescence et la photocatalyse. Sont composés sont également très utilisés pour l'étude de processus de transfert d'énergie et de transferts électroniques photoinduits à travers un espaceur. [65-70].

Par exemple, le greffage de ces complexes sur les protéines, comme le cytochrome aide à la compréhension et à l'étude des transferts d'électrons et d'énergie au sein de ce dernier.

Un second exemple d'application est l'interaction des complexes Ru-polypyridines dans les bases nucléiques de l'ADN. L'intercalation des complexes permet d'étudier les différents processus de transfert électronique au sein de l'ADN, dans le but de développer de nouvelles méthodes chimiothérapeutiques, et pour la compréhension des mécanismes de réparation de l'ADN in vivo.

Enfin, les complexes Ru (II) polypyridines sont également utilisés pour la construction de diodes électroluminescentes et de cellules photovoltaïque, car ils possèdent des propriétés redox adéquates, et ils sont thermiquement et photochimiquement stables. C'est pour ces raisons que nous avons sélectionné ces complexes pour notre travail.

## **II-4. Nature et propriétés photophysiques des complexes Ru (II) et Os (II) polypyridiniques**

Comme nous venons de le voir, le champ d'applications en chimie supramoléculaire des complexes de Ru (II), ainsi que de l'Os (II), est très vaste, nous allons donc, dans un premier temps, décrire les propriétés du chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , les complexes Ru(II) polypyridine sont le centre de coordination chromophorique de loin le plus utilisé. Puis nous verrons dans la partie suivante comment la variation de la nature des ligands coordonnés au centre métallique permet de moduler les propriétés photophysique du complexe.

### **II-4.1. Le chromophore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$**

C'est à la fin des années 60 que Crosby et coll [71]. Ont caractérisé les propriétés de luminescence du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . En 1972, Gafiney et Adamson [72] décrivent un

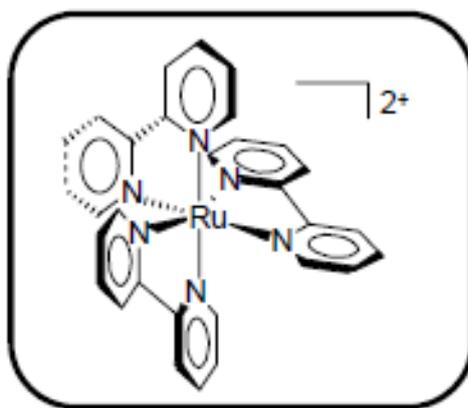
transfert d'électron entre l'état excité triplet de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  résultant en l'extinction de la luminescence de l'état triplet de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Suite à cet article, alors qu'à cette époque les réactions de transfert d'électron à l'état excité sont encore peu étudiées, plusieurs laboratoires se sont intéressés à l'utilisation de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  comme réactif. En quelques années, il devient clair que ce complexe présente une combinaison unique de stabilité chimique, propriétés redox, réactivité à l'état excité et de durée de vie de ces états excités. En 1975,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est proposé comme photo-catalyseur dans la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène [73] [74]. Depuis lors, l'intérêt porté à l'étude des complexes de Ru(II) polypyridine n'a cessé de croître. Aujourd'hui,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  peut jouer un rôle clef en :

- Photochimie
- Photophysique
- Photocatalyse
- Electrochimie
- Electro-luminescence
- Transfert d'énergie et d'électron
- Conversion de l'énergie solaire et antennes collectrices d'énergie
- Sondes luminescentes et électroluminescentes
- Optique non-linéaire
- Fils moléculaires et interrupteurs photo-induits
- Formation d'oxygène singulet

Toutefois, nous n'aborderons ici que la structure du complexe ainsi que ses propriétés générales. Une plus grande attention sera apportée à sa photophysique.

#### **II-4.2. Structure et stabilité chimique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [75]**

A l'état fondamental,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (Figure II-10) est un complexe octaédrique diamagnétique possédant une symétrie  $D_3$ . Le cation  $\text{Ru}^{2+}$  est un ion  $d^6$ ; les ligands poly-



**Figure II-10. Structure de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$**

pyridine, quant à eux, sont généralement des molécules possédant des orbitales  $\sigma$  localisées sur les atomes d'azote et des orbitales de type  $\pi$ -donneur et  $\pi^*$ -accepteur plus ou moins délocalisées sur les noyaux aromatiques. La 2,2'-bipyridine étant un bon  $\pi$  accepteur pour le Ru(II). Comme en témoigne la longueur de la liaison Ru-N (2.056 Å) sensiblement plus courte que dans le cas du complexe  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (2.104 Å), il s'ensuit que le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  montre une très grande stabilité chimique. Ainsi, il peut être stocké en solution aqueuse pendant plusieurs mois. De même, des solutions bouillantes d'acide chlorhydrique concentré ou de soude aqueuse à 50% sont sans effet sur lui. Toutefois ; il convient de ne pas négliger les réactions de photosubstitution, notamment en présence d'ions chlorure, et photoracémisation qui peuvent être une source de dégradation du complexe.

#### II-4.3. Propriétés d'oxydo-réduction à l'état fondamental

Par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile, à température ambiante,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  présente une vague d'oxydation et trois vagues de réduction, ces processus étant tous mono-électroniques et réversibles. L'oxydation de complexe de type Ru(II)-polypyridine (équation II-1) implique en général une orbitale centrée sur le métal et a pour conséquence la création d'un complexe de Ru(III), inerte en ce qui concerne la substitution des ligands.



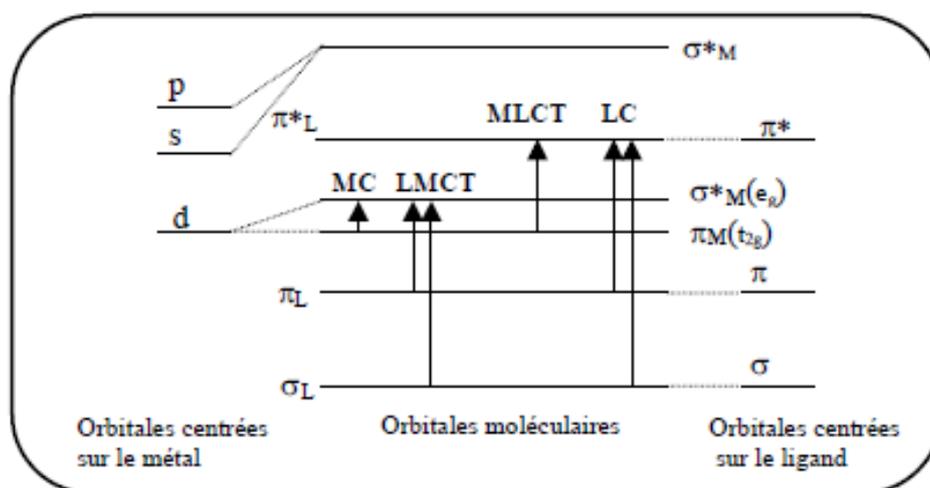
Dans le cas de la réduction (équation II-2), le champ de ligand étant suffisamment fort, celle-ci est localisée sur une orbitale  $\pi^*$  du ligand. La forme réduite est là aussi relativement inerte.



A basse température on peut ainsi injecter jusqu'à 6 électrons dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ , ceci résultant en un complexe fortement réduit pouvant être décrit par la formule  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy}^{2\cdot-})_3]^{4+}$ .

#### II-4.4. Propriétés photophysiques

L'état fondamental et les différents états excités, ainsi que les propriétés d'oxydo-réduction d'ailleurs, sont suffisamment bien décrits par une configuration simple pour laquelle le passage à l'état excité correspond à un processus monoélectronique suivant l'approximation des orbitales moléculaires localisées [76]. On peut ainsi représenter les différentes transitions pouvant être impliquées dans le processus photophysique par un diagramme simplifié des niveaux d'énergie. (Figure II-11)



**Figure II-11. Diagramme simplifié des niveaux d'énergie dans  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$**

L'indice L ou M signifie que l'orbitale moléculaire est principalement localisée sur le ligand ou le métal. Les différentes transitions peuvent ainsi être décrites comme suit :

A l'état fondamental, il n'y a que les orbitales liantes  $\pi$  et les orbitales  $t_{2g}$  qui sont peuplées. Lorsque ces composés sont excités par de la lumière, nous pouvons observer trois transitions principales :

- (1) Transitions entre orbitales moléculaires localisées sur le métal (MC : Metal Centred) ou transitions d-d.
- (2) Transitions entre orbitales moléculaires localisées sur le ligand (LC : ligand Centred) ou transitions  $\pi-\pi^*$ .
- (3) Transitions entre orbitales moléculaires localisées dans différentes zones se faisant par un déplacement de la charge électronique du ligand vers le métal ou vice versa. Ces transitions sont appelées transitions à transfert de charge (CT : Charge

Transfer). Deux types de transitions peuvent être distingués : le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) et le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT).

- (4) Ces complexes présentent une bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) très intense dans la partie visible du spectre d'absorption. Cette dernière est responsable de la coloration de ces complexes.

## II-5. Les états électroniques des complexes ruthéniums (II) et osmium (II) polypyridines

### II-5.1. Absorption des complexes ruthénium (II) et osmium (II) polypyridines

L'état fondamental, tout comme les états excités des complexes Ru (II) et Os (II) polypyridines font appel aux orbitales liantes  $\pi$  et antiliantes  $\pi^*$  localisées sur les ligands, ainsi qu'aux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ , provenant des orbitales d centrées sur le métal (figure II-12).

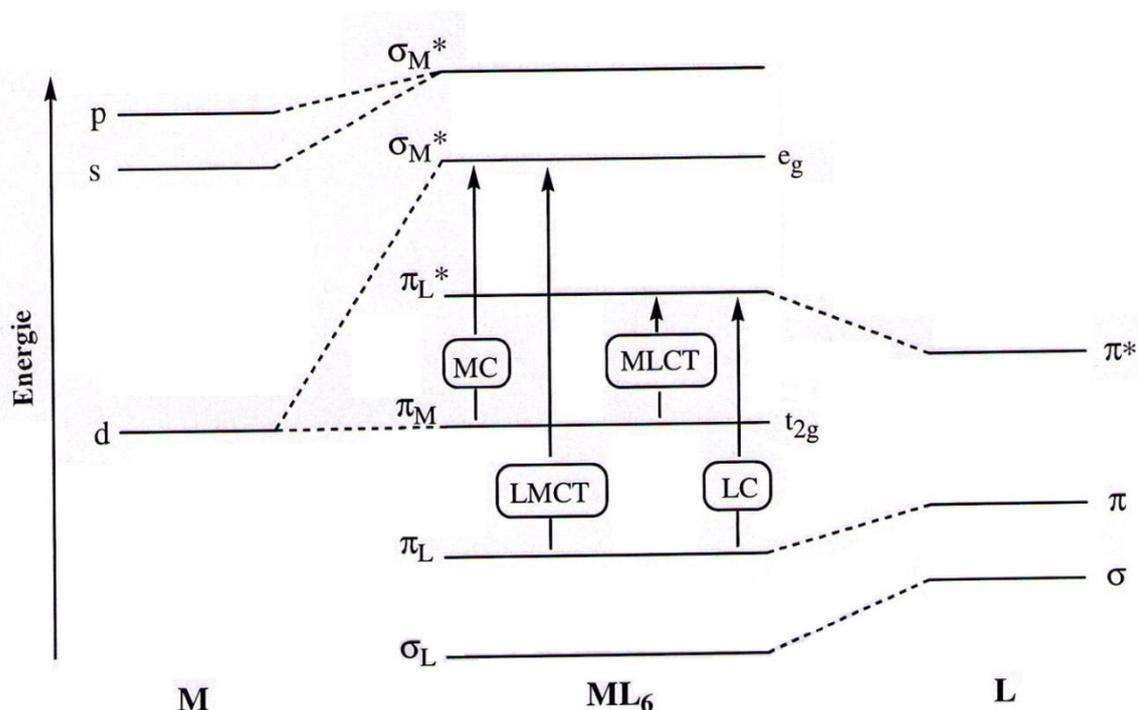
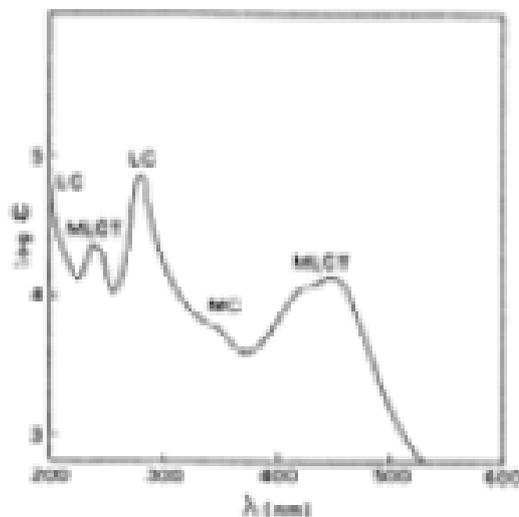


Figure II-12. Transitions électroniques dans un complexe octaédrique  $ML_6$  [77].

Le spectre d'absorption et d'émission du  $[Ru(bipy)_3]^{+2}$  ont été choisis comme exemples (Figures II-13 et II-14)

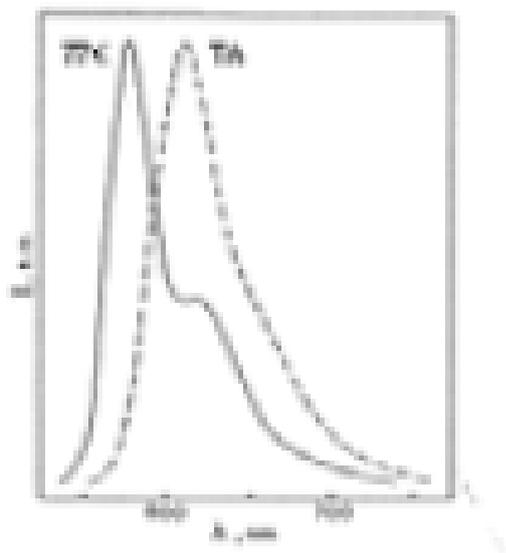


**Figure II-13. Spectre d'absorption de  $[Ru(bipy)_3]^{+2}$ [70].**

Le spectre d'absorption présente plusieurs bandes qui peuvent être attribuées comme suit :

- Les bandes à 185 et 285 nm correspondent à des transitions LC centrées sur le ligand ( $\pi, \pi^*$ ).
- Les deux autres bandes intenses à 240 et 450 nm sont attribuées à des transitions MLCT de transfert de charge métal-ligand ( $d, \pi^*$ )
- Les épaulements à 322 et 344 nm correspondraient à des transitions MC centrées sur le métal.

Enfin en matrice rigide, à basse température (éthanol-méthanol à 77K), on voit apparaître vers 550 nm une bande de très faible intensité attribuée à l'absorption du triplet MLCT de plus basse énergie.

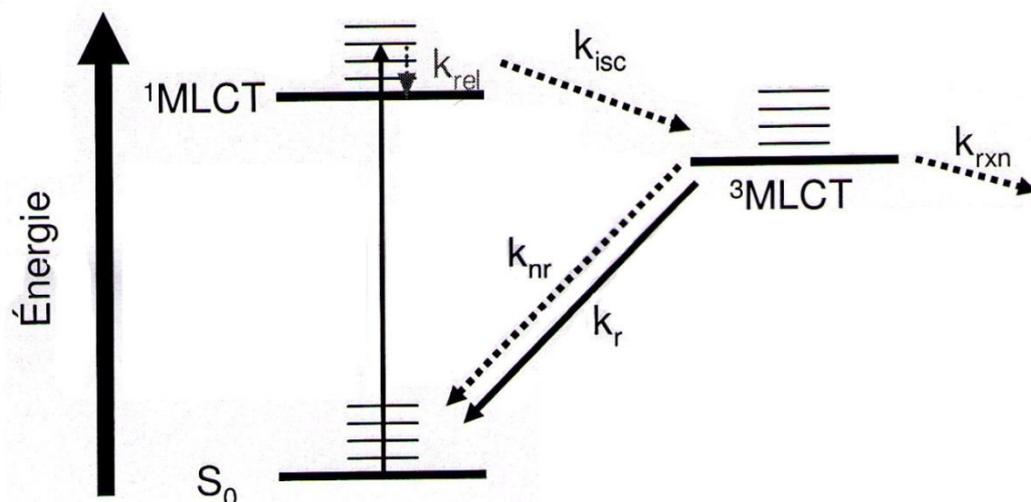


**Figure II-14. Spectre d'émission de  $[Ru(bipy)_3]^{+2}$**

L'excitation de  $[Ru(bipy)_3]^{+2}$  dans n'importe laquelle de ses bandes d'absorption donne lieu à une émission sensible à l'oxygène et la température. La luminescence de  $[Ru(bipy)_3]^{+2}$  provient de l'état triplet  $^3MLCT$ , état de plus basse énergie.

### **II-5.2. Etats excités des complexes Ru (II) et Os(II) polypyridines**

L'excitation de ces complexes dans la MLCT entraîne une transition électronique de l'état fondamental vers les niveaux d'énergie vibrationnels excités de l'état MLCT. Par un phénomène complexe de relaxation entre les niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron relaxe rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité MLCT ( $K_{rel} = 10^{11}$  à  $10^{14} s^{-1}$ ). Le ruthénium ou l'osmium (atome lourd) sont responsables d'un croisement intersystème quantitatif très rapide ( $\sim 100$  fs) vers l'état excité MLCT. A partir de ce niveau, le retour à l'état fondamental du complexe peut être radiatif ( $k_r$ ), ou non-radiatif ( $k_{nr}$ ). La désactivation radiative est appelée phosphorescence (Figure II-15).



**Figure II-15. Diagramme simplifié de Jablonski.**

$k_{rel}$ ,  $k_{isc}$ ,  $k_r$ ,  $k_{nr}$ ,  $k_{rxn}$ , représentent respectivement les constantes de vitesse de relaxation vers l'état MLCT ( $k_{rel}$ ), de croisement intersystème ( $k_{isc}$ ), de désactivation radiative ( $k_r$ ), de désactivation non-radiative ( $k_{nr}$ ), et de transfert d'énergie ou d'électron ( $k_{rxn}$ ).

## **II-6. Importance de la nature des ligands L sur les propriétés d'émission de luminescence des complexes de ruthénium(II)-polypyridine**

Comme nous venons de le montrer, le complexe  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$  (ainsi que la plupart des complexes de coordination luminescents) est caractérisé par une émission de luminescence à grande longueur d'onde dans le visible, voire le proche IR, provenant d'états excités de longue durée de vie. Ces propriétés sont particulièrement attrayantes et justifient l'intérêt d'incorporer ce chromophore au sein d'assemblages supramoléculaires. Toutefois, cela suppose d'en maintenir, si ce n'est d'en améliorer, les propriétés photophysiques et pour ce faire de limiter l'efficacité des processus de désactivation non radiative de l'état MLCT en compétition avec l'émission de luminescence.

### **II-6.1. Importance de la nature du plus bas état excité**

Les propriétés de luminescence dépendent fortement de la nature du plus bas état excité. En effet, si dans la majorité des cas, il s'agit d'un état <sup>3</sup>MLCT luminescent, ceci n'est pas toujours vérifié. Le triplet de plus basse énergie à l'état excité peut être centré sur le ligand. Cet état <sup>3</sup>LC, moins affecté par le couplage spin-orbite que l'état <sup>3</sup>MLCT, présente un

caractère triplet plus marqué. Par conséquent sa durée de vie est beaucoup plus importante et sa luminescence n'est en général détectable qu'à basse température, en matrice rigide [78].

Lorsque le plus bas état excité est le triplet  $^3\text{MC}$ , le complexe est non luminescent. La nature du plus bas état excité peut être modifiée par simple substitution des ligands. Ainsi, si le plus bas état triplet pour le complexe de ruthénium tris-(3,3'-biisoquinoléine) est un état  $^3\text{LC}$ , la substitution d'un des ligands par une 2,2'-bipyridine change la nature de ce dernier en  $^3\text{MLCT}$  et en  $^3\text{MC}$  dans le cas d'une substitution par deux ions chlorures.

L'énergie d'un état excité MC dépend du champ de ligand qui dépend à son tour des propriétés  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur des ligands, de l'encombrement stérique autour du métal et de l'angle de chélation du ligand. L'énergie de l'état  $^3\text{MLCT}$  dépend, en partie, du potentiel de réduction du ligand impliqué dans la transition. L'énergie de l'état  $^3\text{LC}$ , quant à elle, dépend directement des propriétés intrinsèques du ligand concerné. Il apparaît donc possible de changer la nature du plus bas niveau excité et la valeur des écarts énergétiques entre les différents états par le choix des ligands.

## **II-7. Influence de la nature du pont espaceur**

L'incorporation du chromophore  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  dans un édifice supramoléculaire peut être réalisée par l'ancrage covalent d'un des ligands bipyridine au reste de la structure par l'intermédiaire d'un pont espaceur. La nature de ce dernier est très importante puisqu'elle conditionne les propriétés photophysiques de l'unité terminale photosensible.

De nombreux types de ponts ont été décrits (ponts flexibles de type alcane [79] [80], ponts rigides de type polyphénylène [81], polyacéthylène [82] ou encore de structures plus complexes...) mais l'avantage des ponts rigides sur les ponts flexibles est multiple. En effet, ils permettent tout d'abord de contrôler plus finement la distance entre les deux unités terminales mais, ils peuvent également faciliter un transfert d'énergie intramoléculaire et directionnel.

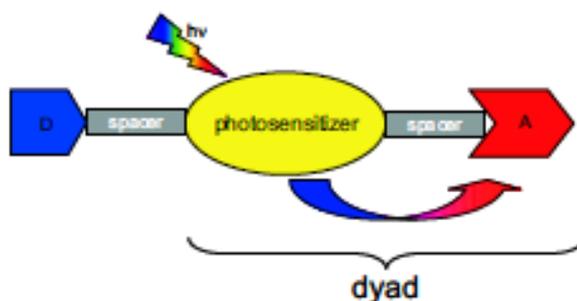
## **II-8. Objectifs du travail de ce chapitre**

Comme nous l'avons vu dans la précédente partie, il existe de nombreux exemples de complexes de ruthénium associés à des ligands polypyridine, font partie des photosensibilisateurs les plus utilisés.[74]

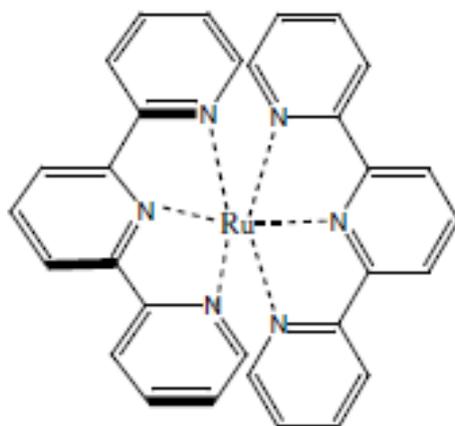
La famille des molécules étudiées ici a initialement été conçue en vue de réaliser un processus de séparation de charges photoinduit utilisable pour la photosynthèse artificielle. Les systèmes synthétisés dans cette optique comportent en générale deux (diades) ou trois (triades) composantes nécessaires à la production d'un transfert électronique photoinduit : un photosensibilisateur (P), un accepteur (A) et /ou un donneur d'électrons (D) généralement assemblés linéairement (D-P-A). L'état excité à charge séparées (CS)  $D^+P^-A^-$  s'obtient grâce à des transferts d'électrons intramoléculaires séquentiels et dirigés.

Le photosensibilisateur activé sous l'effet du rayonnement lumineux réduit d'abord l'accepteur, puis le donneur transfère à son tour un électron au photosensibilisateur oxydé (Figure II-16). L'efficacité de la recombinaison des charges dépend entre autres du couplage électronique entre les différentes sous-unités. Un découplage électronique est donc nécessaire pour favoriser l'obtention d'états à CS de longue durée de vie.

La difficulté pour concevoir de tels systèmes est donc d'imaginer des assemblages moléculaires qui conduisent à un certain équilibre entre le découplage électronique et la communication entre les différentes sous-unités.



**Figure II-16. Transferts électroniques dans une triade Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur**



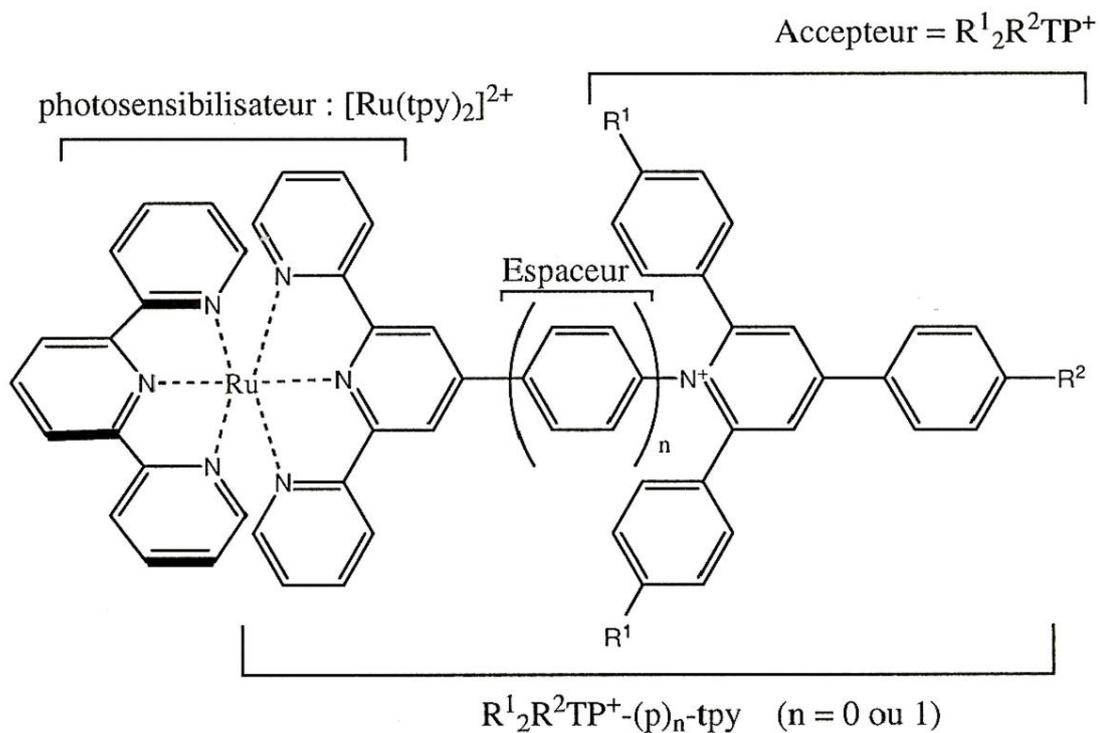
**Figure II-17. Photosensibilisateur  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$**

Les composants donneurs et accepteurs d'électrons doivent respecter un certain nombre de contraintes. Ils ne doivent pas absorber aux longueurs d'onde utilisées pour exciter le photosensibilisateur. Il est également nécessaire qu'ils présentent des potentiels redox appropriés, ainsi qu'un comportement redox réversible. De plus, l'oxydation du donneur et la réduction de l'accepteur doivent idéalement s'accompagner de changements détectables de leur spectre d'absorption afin de pouvoir mettre en évidence l'apparition du transfert électronique par spectroscopie. La simulation des spectres d'absorption UV-visible-PIR s'avère à cette étape utile pour interpréter les spectres expérimentaux dans lesquels les bandes se recouvrent et des contributions (LC, MLCT et MC) diverses se mélangent.

Dans ce cadre, les donneurs d'électrons les plus utilisés sont les amines substituées, les phenothiazines, les polyènes caroténoïdes. Les fragments de naphthalène diimide, les groupes dicyanovinyl, les fullerènes, les quinones et les espèces bipyridinium (viologènes) jouent en général le rôle d'entités acceptrices d'électrons.

L'utilisation d'un triarylpyridinium substitué a conduit à une nouvelle famille de triades susceptibles d'effectuer un processus de séparation de charges [83] [84]. Les principales caractéristiques de ce nouvel accepteur sont sa géométrie bien définie (structure rigide) et sa flexibilité chimique. Les propriétés redox peuvent en effet être modifiées grâce aux substituants  $R^1$  et  $R^2$ .

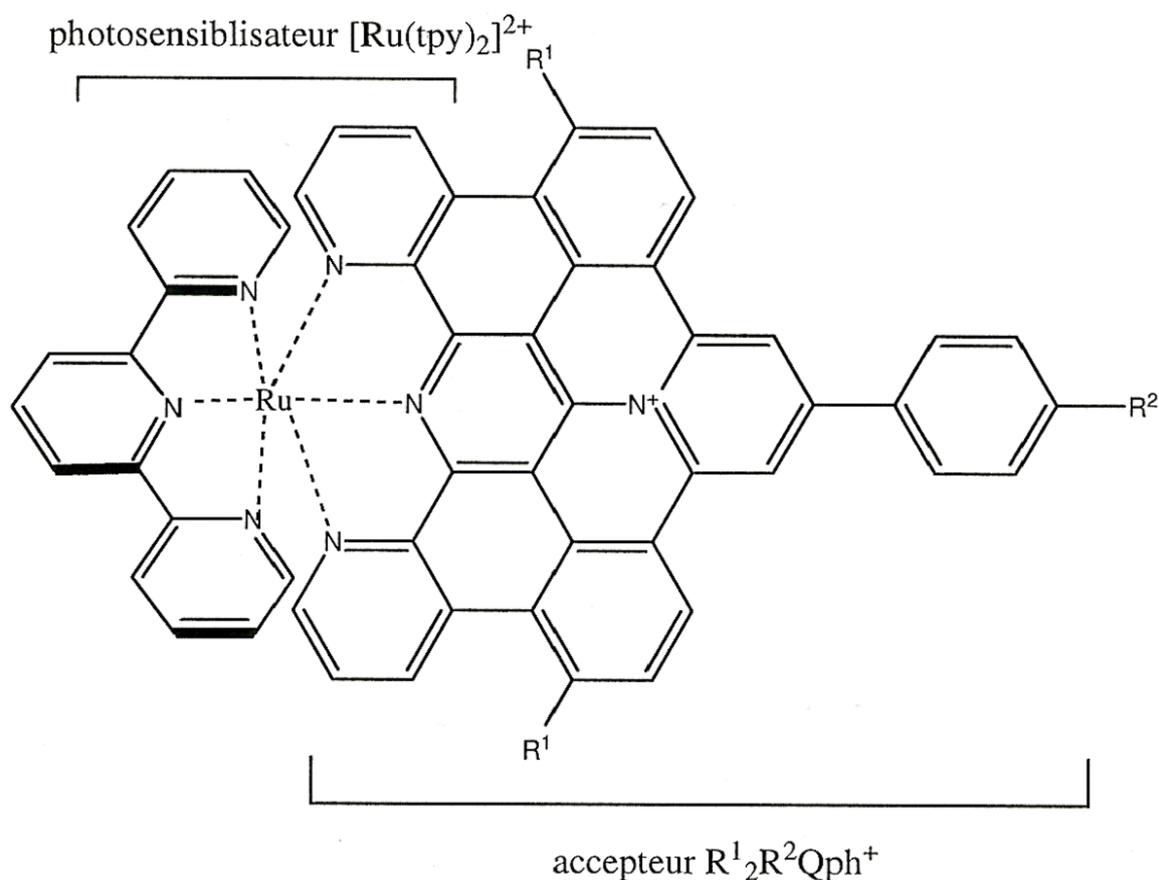
Les complexes synthétisés ont été classés en deux familles P0 ( $n=0$ ) et P1 ( $n=1$ ) différenciées par la présence d'un phenyl ( $n=1$ ) qui joue le rôle d'espaceur retardant la recombinaison des charges (Figure II-18)



**Figure II-18. Triades comportant un accepteur triarylpyridinium**

Les études théoriques ont confirmé les résultats expérimentaux montrant que même en présence de l'espaceur phenyl, l'accepteur et le photosensibilisateur restent couplés, ce qui conduit à l'accélération de la recombinaison de charges et diminue la durée de vie de l'état de charges séparées [85].

En parallèle d'une activité d'ingénierie moléculaire visant à diminuer le couplage électronique entre les composantes polyades, les expérimentateurs ont cherché à rendre leur accepteur d'électrons plus efficace.



**Figure II-19. Triades comportant un accepteur  $R^1_2R^2Qph^+$**

Une nouvelle famille d'accepteurs modulaires polycycliques et cationiques a ainsi été conçue, du type 2-arylbenz[8,9]quinolizino[4,5,6,7,8]phenanthridinium,  $R^1_2R^2Qph^+$  (figure II-19) [86]. Cette nouvelle classe d'accepteur peut être adaptée à la conception d'une nouvelle famille de photosensibilisateurs photoactifs que nous nous proposons d'étudier d'un point de vue théorique lors de ce travail. Les propriétés attendues pour ces complexes de Ru (II) sont entre autres celles d'un chromophore panchromatique, c'est-à-dire d'un « corps noir moléculaire » capable d'absorber fortement la lumière sur toute une région spectrale visible et PIR[87] [88]. De telles molécules sont susceptibles de trouver des applications dans des domaines aussi divers que le photovoltaïque (photosensibilisation de semi-conducteurs et photoinjection de charges) et la photobiologie (agent intercalant d'acide nucléique et photothérapie dynamique, [89] [90])

L'analyse théorique de ces entités supramoléculaires a été menée au cours de ce travail. Les études théoriques s'avèrent en effet très utiles pour décrire ce type de système supramoléculaire. Leur rôle ne se limite pas à une simple rationalisation des résultats expérimentaux, mais elles permettent également de mieux comprendre les propriétés

électroniques de la supermolécule par la mise en évidence des couplages électroniques entre les différentes entités moléculaires. La théorie contribue par conséquent à une meilleure interprétation des résultats expérimentaux en fournissant des informations sur la nature des états excités. A ce rôle descriptif des calculs théoriques peut aussi s'ajouter un moyen de prédiction. Les analyses théoriques peuvent ainsi être déterminantes pour orienter la synthèse et l'assemblage des composantes moléculaires de la supermolécule.

Dans le cas des systèmes étudiés ici, le rôle prédictif de la théorie est tout particulièrement exploité étant donné que des calculs sont déjà disponibles sur des systèmes similaires. La synthèse moléculaire a été effectuée par Philippe Lainé de l'Université Paris V.

Le choix de la méthode utilisée est crucial quant à la précision des résultats obtenus et au coût en temps de calcul (dû à la grande taille du système). Cette méthode devra fournir une description correcte non seulement de l'état fondamental mais aussi de l'état excité. Plusieurs approches peuvent alors être proposées. Tout d'abord, les approches semi-empiriques encore très souvent évoquées se basent sur l'utilisation de paramètres expérimentaux ou obtenus par des simulations *ab-initio* dont la qualité oriente la justesse du résultat final obtenu. Cette paramétrisation empêche l'application systématique de ce type de méthode, notamment pour un système contenant des métaux de transition pour lesquels les paramètres sont mal connus. On peut penser dans un deuxième temps à la théorie Hartree-Fock qui a longtemps été la plus utilisée, mais l'absence intrinsèque de tout traitement de la corrélation électronique rend cette méthode inapplicable pour nos systèmes. Les approches post-HF avec la méthode des interactions de configuration qui permettent de réintroduire une partie de la corrélation peuvent ensuite être envisagées. La grande taille du système limiterait cependant le traitement aux simples excitations (CIS : interactions de configuration simples).

Durant les dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est progressivement imposée dans la communauté scientifique. Sa popularité est certainement due à son rapport optimal entre l'effort de calcul et la qualité des résultats obtenus. La DFT a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition.

Plus récemment, le développement de l'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a permis de calculer des propriétés de l'état excité qui ne sont pas accessibles en DFT conventionnelle, en particulier le spectre d'excitation électronique.

Le coût de la TDDFT est équivalent à celui de la méthode CIS. Mais son développement théorique nécessite d'avoir recours à deux approximations : l'hypothèse

adiabatique et la réponse linéaire. En pratique, les propriétés peuvent la plupart du temps être calculées en considérant la réponse linéaire de la matrice densité à une perturbation extérieure. Au niveau des performances techniques, la TDDFT est meilleure que la méthode CIS pour traiter les excitations des électrons de valence. En revanche, pour les énergies les plus élevées, les approximations utilisées ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation deviennent de moins en moins correctes. Le traitement des interactions à longue portée est aussi souvent très mal décrit. Il a de plus été démontré que les doubles excitations, tout comme CIS, ne sont pas prises en compte par la TDDFT. Malgré ses limitations, qui sont partiellement comblées grâce à l'utilisation d'une fonctionnelle hybride, la TDDFT a été choisie ici grâce à son très bon traitement des excitations de valence.

Afin d'étudier les propriétés des états excités, on peut, penser que les propriétés du système à l'état excité peuvent être simulées par celle du même système réduit. En d'autres termes, on peut penser que, si la relaxation électronique est négligeable, les propriétés électroniques de l'état fondamental du système réduit ( $A^-$  à  $N+1$  électrons) reproduisent bien celles de l'état excité du système natif à  $N$  électrons ( $A^*$ ).

## II-9. Résultats de l'étude théorique

### II-9.1. Procédure de calcul

L'ensemble des calculs a été réalisé pour l'essentiel à l'aide du programme *Gaussian* 98 et GDV (Gaussian version development sous LINUX en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la TDDFT. la base de gaussiennes utilisée est une base double zeta (LANL2DZ) associée avec un pseudo-potentiel sur l'atome de ruthénium, qui a déjà démontré ses qualités dans le traitement de ce type de système. [91]

La fonctionnelle adoptée dans ce travail est la fonctionnelle hybride non paramétrée dite PBE0. L'échange et la corrélation DFT sont traités grâce aux fonctionnelles GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). [92] [93]

Les optimisations de géométrie peuvent ainsi être réalisées sous contrainte de symétrie  $C_2$ , ce qui permet de réduire le temps de calcul. La nature du point stationnaire est ensuite

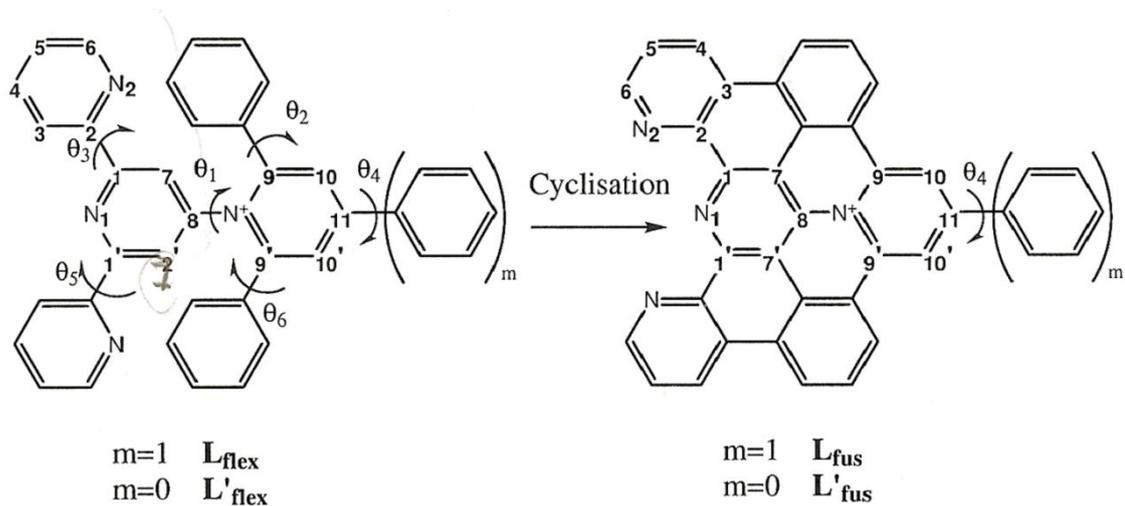
déterminée par un calcul de fréquences, qui doivent toutes être positives afin de s'assurer que l'on se situe bien sur un minimum de la surface d'énergie potentielle.

Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT comme il est implémenté dans le programme Gaussian sur une gamme de longueurs d'onde allant environ jusqu'à 200/230 nm pour les accepteurs modèles et les ligands et 290 nm pour les complexes.

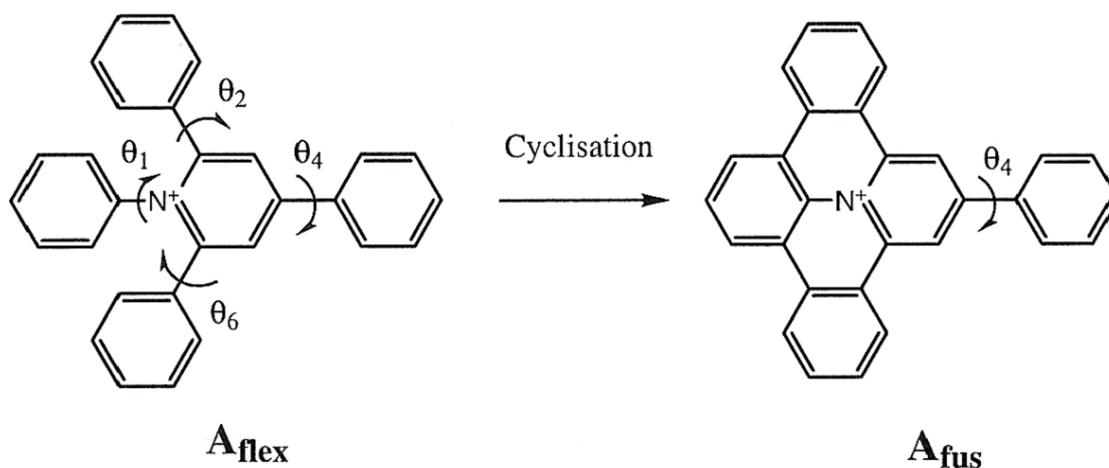
## II-9.2. Présentation des espèces étudiées

Quatre ligands différents ont été retenus pour l'étude théorique. Le premier ( $L_{flex}$ ) comporte un accepteur triarylpyridinium non substitué ( $H_3TP^+$ ) avec un phenyl en position terminale. Le deuxième ( $L_{fus}$ ) est son homologue avec un accepteur fusionné ( $H_3Qph^+$ ) dont on désire prédire les propriétés électroniques nouvelles qu'il est susceptible d'apporter. Les deux autres ligands ( $L'_{flex}$  et  $L'_{fus}$ ) sont identiques aux deux premiers, excepté le phenyl terminal qui a été supprimé. Ce dernier pourrait en effet gêner l'intercalation entre les brins d'ADN. Les ligands flexibles ont été étudiés dans leur conformation la plus stable pour laquelle les atomes d'azotes de la terpyridine se positionnent de façon transoïde.

Il faut dire que la forme fusionnée peut être virtuellement obtenues par cyclisation, mais elle n'est pas été réalisée expérimentalement.



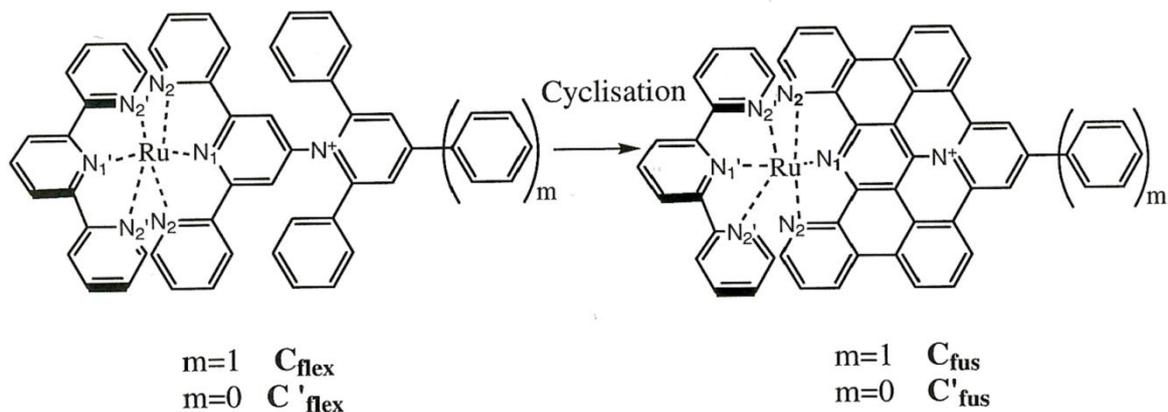
**Figure II-20. Ligands**



**Figure II-21. Accepteurs modèles**

Les accepteurs modèles isolés  $A_{flex}$  et  $A_{fus}$  ont également été étudiés afin d'être en mesure de connaître leurs propres caractéristiques structurales et électroniques et de comparer les résultats obtenus avec des données expérimentales disponibles sur des systèmes similaires.

L'étude des ligands libres ( $L_{flex}$ ,  $L_{fus}$ ,  $L'_{flex}$  et  $L'_{fus}$ ) a été suivie de celle des complexes du Ru (II) entouré d'un de ces ligands et d'une autre terpyridine afin de former l'unité photosensible de la diade. Les complexes correspondants sont nommés par analogie  $C_{flex}$ ,  $C_{fus}$ , ( $C'_{flex}$  et  $C'_{fus}$ ).



**Figure II-22. Complexes**

## II-9.3. Etude théorique structurale

### II-9.3.1. Résultats de calculs (accepteur modèles et ligands natifs)

Les différents paramètres géométriques (distances, angles et dièdres), calculés en phase gazeuse et en acétonitrile, sont reportés dans les tableaux suivants. Les données expérimentales disponibles sont également rassemblées afin de pouvoir les comparer aux valeurs calculées.

( ) données RX de [93] [94] [82]

Paramètre géométrique	Etat gazeux			Acétonitrile	
	$A_{flex}$	$L_{flex}$	$L'_{flex}$	$L_{flex}$	$L'_{flex}$
$N_1 - C_1$	1.403	1.352 (1.3342)	1.352	1.352	1.353
$C_1 - C_7$	1.401	1.408 (1.3945)	1.408	1.406	1.407
$C_7 - C_8$	1.399	1.392 (1.3676)	1.391	1.394	1.393
$C_8 - N^+$	1.463	1.462 (1.4659)	1.465	1.460	1.461
$N^+ - C_9$	1.386	1.384 (1.3717)	1.384	1.382	1.382
$C_9 - C_{10}$	1.392	1.391 (1.3703)	1.399	1.390	1.396
$C_{10} - C_{11}$	1.410	1.410 (1.3967)	1.397	1.410	1.398
$C_1 - C_2$	-	1.482 (1.4843)	1.482	1.484	1.484
$C_2 - C_3$	-	1.404 (1.3942)	1.404	1.406	1.406
$C_2 - N_2$	-	1.358 (1.3310)	1.358	1.358	1.359
$C_1 - N_1 - C_1'$	120.1	119.4 (119.58)	119.5	119.7	119.7
$C_7 - C_8 - C_7'$	121.7	121.2 (121.88)	121.4	121.4	121.4
$C_9 - N^+ - C_9'$	120.9	121.2 (121.17)	122.3	121.3	122.3
$\theta_1$	67.9	70.7 (78.1)	70.4	72.4	67.9
$\frac{\theta_2 + \theta_6}{2}$	55.5	57.1 (63.55)	55.7	60.3	59.5
$\theta_4$	27.8	28.4 (24.14)	-	27.9	-
$\frac{\theta_3 + \theta_5}{2}$	-	3.1	2.6	6.6	10.3

**Tableau II-1. Caractéristiques structurales des accepteurs modèles et ligands flexibles natifs : distances (en Å), angles (en degrés), dièdres (en degrés)**

Paramètre géométrique	Etat gazeux			Acétonitrile	
	$A_{fus}$	$L_{fus}$	$L'_{fus}$	$L_{fus}$	$L'_{fus}$
$N_1 - C_1$	1.392	1.343 (1.328)	1.343	1.345	1.346
$C_1 - C_7$	1.405	1.427 (1.399)	1.428	1.426	1.426
$C_7 - C_8$	1.422	1.411 (1.398)	1.412	1.411	1.411
$C_8 - N^+$	1.429	1.421 (1.426)	1.423	1.419	1.419
$N^+ - C_9$	1.405	1.405 (1.403)	1.406	1.403	1.403
$C_9 - C_{10}$	1.393	1.393 (1.375)	1.340	1.393	1.493
$C_{10} - C_{11}$	1.400	1.401 (1.391)	1.389	1.400	1.400
$C_1 - C_2$		1.476	1.476	1.470	1.470
$C_2 - C_3$		1.426	1.420	1.419	1.419
$C_2 - N_2$		1.359	1.359	1.362	1.362
$C_1 - N_1 - C_{1'}$	119.7	119.2 (117.1)	119.3	119.3	119.3
$C_7 - C_8 - C_{7'}$	120.4	120.0 (120.0)	119.8	119.7	119.7
$C_9 - N^+ - C_{9'}$	119.3	120.0 (120.0)	120.7	119.9	119.9
$\theta_1$	0	0	0	0	0
$\frac{\theta_2 + \theta_6}{2}$	0	0	0	0	0
$\theta_4$	32.0	32.0	-	35.2	-
$\frac{\theta_3 + \theta_5}{2}$	-	0	0	0	0

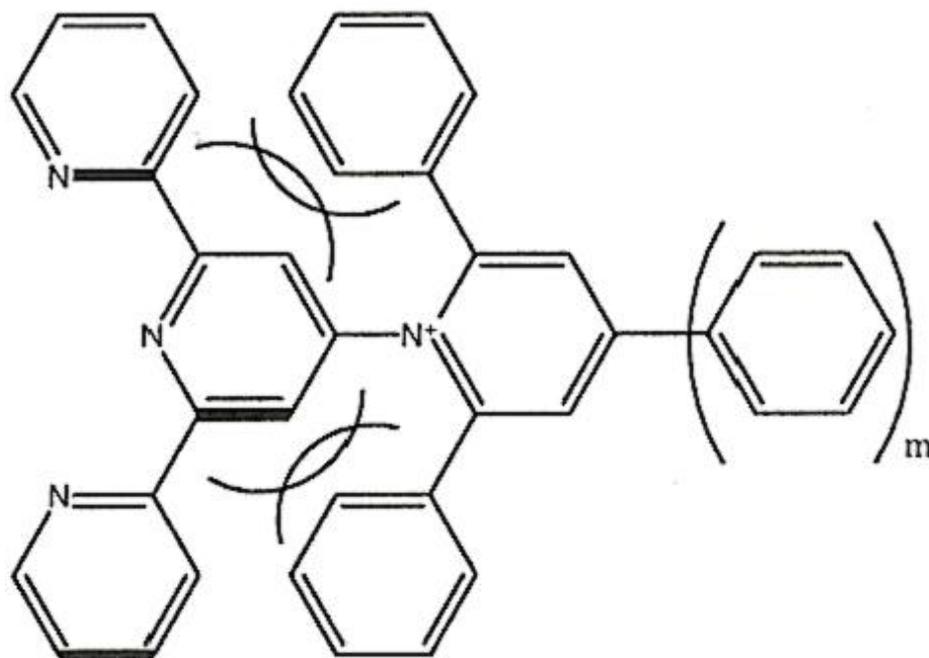
Entre parenthèses des données RX de la base de Cambridge

**Tableau II-2. Caractéristiques structurales des accepteurs modèles et ligands fusionnées natifs : distances (en Å), angles (en degrés), dièdres (en degrés).**

### Discussion

La confrontation des résultats expérimentaux et théoriques montre qu'il existe un bon accord entre les deux, étant donné que

- la plupart des distances calculées diffèrent de moins de  $0.02 \text{ \AA}$  avec les distances expérimentales.
- Les valeurs des angles sont également très bien reproduites.
- Les écarts sont en revanche un peu plus importants sur les angles de dièdre entre les substituants aromatiques et le cycle pyridinium auquel ils sont attachés. Mais les tendances générales se retrouvent :
- Les deux phenyls en ortho (position 2 et 6 du cycle pyridinium) sont inclinés d'environ  $60^\circ$  par rapport au cycle pyridinium.
- Le cycle pyridine attaché à l'azote du pyridinium se rapproche de la position perpendiculaire à l'accepteur. Cette conformation peut s'expliquer par la répulsion stérique qui existe entre les deux atomes d'hydrogène faces au pyridino et les deux phenyls en ortho du pyridinium (Figure III-23).
- L'inclinaison du phenyl en para est moins importante car celui-ci subit moins de contraintes stériques.
- Les petits écarts entre les valeurs calculées et expérimentales de ces angles de dièdre sont tout à fait raisonnables à ce niveau d'approximation, d'autant plus que ce type de paramètre structural (surtout  $\theta_4$ ) est fortement affecté par les forces de cohésion du cristal.



**Figure II-23. Répulsion stérique entre la terpyridine et l'accepteur pyridinium**

Si on compare les paramètres calculés pour les deux structures, avec et sans phenyl terminal, dans les deux cas (absence et présence du solvant) on peut déduire que l'ajout du phenyl a très peu d'effet sur la géométrie du ligand en présence du solvant. En effet, la distance  $C_9 - C_{10}$  pour le ligand fusionné varie de  $\sim 0.05 \text{ \AA}$  en état gazeux et quasiment identique en solvant.

Les angles de dièdre sont également peut affectés par la suppression du phenyl terminal (variation  $< 2^\circ$ ).

Les changements structuraux attendus lors de la cyclisation des phenyls en ortho avec la terpyridine sont également bien reproduits par le calcul. Les longueurs des liaisons C-C augmentent au niveau du rapprochement entre deux cycles (par exemple les distances  $C_1 - C_7$  et  $C_7 - C_8$ ). Les liaisons à proximité sont alors modifiées en conséquence (étirement ou compression) afin d'optimiser l'énergie du système conjugué. Les liaisons simples dans le ligand flexible comme par exemple la liaison  $C_8 - N^+$  ont un certain caractère de double liaison dans le ligand complètement délocalisé, donc leur longueur est plus faible (diminution de  $0.04 \text{ \AA}$  pour la liaison  $C_8 - N^+$ ). Les angles et le dièdre  $\theta_4$  ne varient que très peu lors de la cyclisation qui ne crée donc pas de grosses contraintes structurales.

### II-9-3.2. Accepteurs modèles et ligands réduits

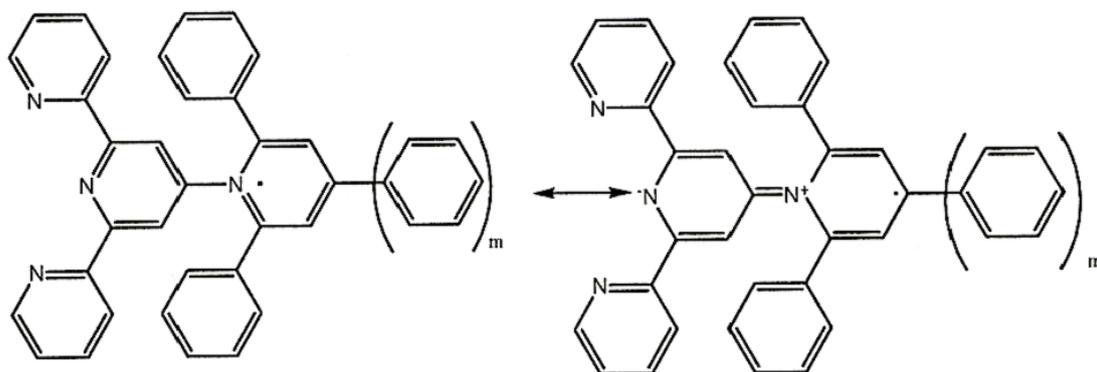
Une réduction à un électron a ensuite été effectuée afin de déterminer les changements structuraux induits par l'ajout d'un électron sur l'accepteur. Les géométries des molécules réduites sont considérées comme de bonnes approximations de celles de l'état excité à charges séparées dans lequel l'accepteur reçoit un électron du photosensibilisateur. Les caractéristiques structurales des accepteurs et ligands réduits sont reportés dans le tableau II-3.

Paramètre	$A_{flex}$	$A_{fus}$	$L_{flex}$	$L'_{flex}$
$N_1 - C_1$	1.404	1.395	1.354	1.355
$C_1 - C_7$	1.400	1.404	1.403	1.402
$C_7 - C_8$	1.405	1.423	1.402	1.404
$C_8 - N^+$	1.435	1.406	1.427	1.424
$N^+ - C_9$	1.422	1.431	1.421	1.428
$C_9 - C_{10}$	1.378	1.380	1.378	1.385
$C_{10} - C_{11}$	1.427	1.418	1.426	1.412
$C_1 - C_2$	-	-	1.484	1.484
$C_2 - C_3$	-	-	1.407	1.407
$C_2 - N_2$	-	-	1.357	1.358

$C_1 - N_1 - C_{1'}$	119.6	119.3	118.4	118.2
$C_7 - C_8 - C_{7'}$	119.8	119.9	118.9	118.6
$C_9 - N^+ - C_{9'}$	118.4	117.8	118.5	119.3
$\theta_1$	58.5	22.3	55.0	52.0
$\frac{\theta_2 + \theta_6}{2}$	51.3	-	52.0	49.5
$\theta_4$	13.9	-	15.7	-
$\frac{\theta_3 + \theta_5}{2}$	-	-	4.1	3.5

**Tableau II-3. Caractéristiques structurales des accepteurs modèles et ligands flexibles réduits : distance (en Å°), angles (en degrés), dièdres (en degré).**

Dans le cas des ligands flexibles, la réduction à un électron des ligands conduit à un certain aplatissement des molécules. Tous les angles de dièdre sont en effet plus faibles que dans les ligands non réduits. Ceci est particulièrement visible pour les dièdres  $\theta_1$  et  $\theta_4$  qui diminuent respectivement de  $15.7^\circ$  et de  $12.7^\circ$  dans le ligand  $L_{flex}$ . On observe également un net raccourcissement de la liaison  $C_8 - N^+$  ainsi que des liaisons alternativement courtes et longues dans le cycle pyridinium. Ces constatations permettent de postuler l'existence d'une contribution quinoïdale dont les formes limites les plus probables sont :



**Figure II-24. Formes limites des ligands**

### II-9.3.3. Complexes natifs

Alors que les atomes d'azote latéraux  $N_2$  et  $N_{2'}$  des terpyridines sont en configuration transoïde dans les ligands flexibles en l'absence de métal, ils se positionnent de façon cisoïde dans les complexes de ruthénium afin d'assurer la coordination.

La géométrie autour du ruthénium est pseudo-octaédrique (symétrie  $D_{2d}$ ). Les longueurs caractéristiques de la sphère de coordination du métal ainsi que les données expérimentales disponibles sont reportées dans le tableau (II-4)

On remarque que les liaisons  $Ru-N$  sont quasiment identiques pour les ligands avec ou sans phényle terminal. Ce dernier ne provoque aucune perturbation au niveau des liaisons de coordination. Les liaisons  $Ru-N_1$  et  $Ru-N_1'$  situées le long de l'axe principal du complexe sont significativement plus courtes que les autres. Ce trait structural est également visible sur l'analyse RX du complexe  $C_{flex}$

Paramètres	$C_{flex}$	$C_{fus}$	$C'_{flex}$	$C'_{fus}$ (gaz)	$C'_{fus}$ (solvant)
$Ru - N_1$	1.983(1.986) <sup>a</sup>	1.968	1.982	1.965	1.785
$Ru - N_1'$	2.000(1.981) <sup>a</sup>	2.003	2.002	2.005	1.767
$Ru - N_2$	2.080(2.085) <sup>a</sup>	2.146	2.086	2.146	2.435
$Ru - N_2'$	2.086(2.087) <sup>a</sup>	2.087	2.087	2.088	1.950
$N_1 - N_2$	2.592	2.586(2.721) <sup>b</sup>	2.592	2.585(2.719) <sup>b</sup>	2.634
$N_2 - N_1 - N_2$	104.1	108.4(115.9) <sup>b</sup>	104.1	108.4(115.8) <sup>b</sup>	111.6

a : données RX de la réf [93] [82]

b : valeurs calculées pour le ligand libre

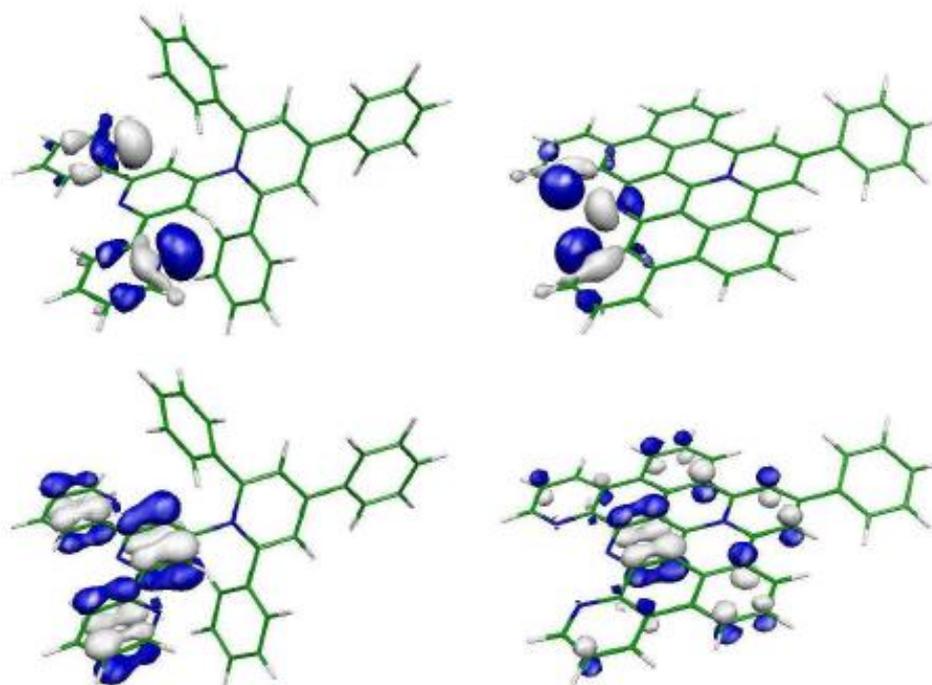
**Tableau II-4. Caractéristiques structurales des complexes natifs**

Les distances  $N_1 - N_2$  ainsi que les angles  $N_2 - N_1 - N_2$  diminuent nettement lors de la complexation. Mais le « pincement » du ligand nécessaire pour une meilleure coordination au métal se produit plus facilement pour les ligands flexibles que pour les ligands fusionnés. La distance  $Ru - N_1$  est en effet plus longue (2.146 Å) et l'angle  $N_2 - N_1 - N_2$  plus grand (108.4°) avec un ligand fusionné qu'avec un ligand flexible (2.080 Å, 104.1°). Cette observation peut s'expliquer car les atomes d'azote complexants des ligands fusionnés se rapprochent plus difficilement du métal à cause de la rigidité de la structure dans laquelle ils se trouvent. Cette différence de force de coordination pourrait éventuellement jouer un rôle par la suite sur la photostabilité du complexe photosensible, qui pourrait s'avérer amoindrie par une force de coordination trop faible.

## II-9.4. Etude orbitale (état fondamental)

### II-9.4.1. Ligands et modèles accepteurs natifs

Pour déterminer les orbitales occupées des ligands susceptibles d'interagir par liaison  $\sigma$  ou  $\pi$  le métal dans le complexe, nous avons étudié dans un premier temps la forme et la distribution des orbitales frontières (HOMO et LUMO) (figure II-25)



**Figure II-25. Exemples d'orbitales occupées n et  $\pi$  des ligands tracées avec une valeur d'isosurface de 0.05 au**

Nous avons trouvé que :

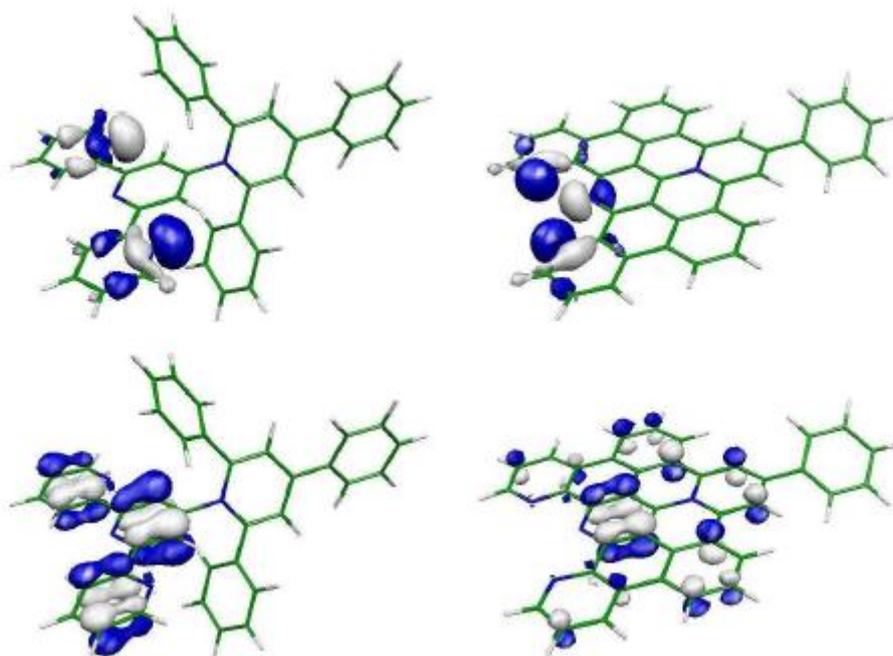
- Les orbitales de symétrie n sont assez diffuses sur les atomes d'azote de la terpyridine et permettent une interaction du type  $\sigma$  avec le métal, ce qui conduira à une forte stabilisation lors de la complexation. Ces orbitales restent centrées sur la partie terpyridine dans les ligands fusionnés car toute délocalisation  $\pi$  est exclue.
- Des orbitales  $\pi$  situées sur la partie terpyridine, qui seront stabilisées par interaction  $\pi$  avec le ruthénium dans les complexes. Ces orbitales sont uniquement localisées sur la terpyridine dans les ligands flexibles, mais donnent lieu à une délocalisation  $\pi$  dans les ligands fusionnés.

D'une manière générale, le découplage géométrique relativement important entre la terpyridine et l'accepteur ( $\theta_1 = 70^\circ$ ) dans les ligands flexibles conduit à un découplage électronique efficace entre les deux entités. La cyclisation du ligand rétablit au contraire le couplage géométrique entre l'accepteur et la terpyridine. Ainsi, les orbitales restent rarement

complètement localisées sur une des parties du ligand, mais se répartissent sur les cycles aromatiques à proximité.

Plus bas en énergie, on trouve des orbitales  $\pi$  situées sur les deux ou trois substituants phényle de l'accepteur, peu différentes de celles des accepteurs modèles. Dans le cas des ligands comportant un phényle terminal, certaines orbitales sont strictement localisées sur celui-ci.

Une analyse des orbitales vides est ensuite nécessaire pour caractériser les propriétés acceptrices des ligands. La présence d'un accepteur nous laisse en effet supposer qu'il y aura des orbitales vides basses en énergie centrées sur celui-ci. On trouve bien que les LUMO et LUMO+1 sont des orbitales  $\pi$  situées sur le cycle pyridinium exactement similaire aux LUMO et LUMO+1 des accepteurs modèles (Figure II-25). La localisation sur le cycle pyridinium restent relativement importante pour les ligands fusionnés. Mais des petits lobes sur le phényle terminal des ligands  $L_{flex}$  et  $L_{fus}$  sont visibles, ce qui s'explique par un découplage géométrique et donc électronique plus faible ( $\theta_4 \approx 30^\circ$ ) que pour les autres substituants du pyridinium ( $\theta_2, \theta_6, \theta_1 \geq 55^\circ$ ).



**Figure II-26. LUMOs des différents ligands tracées avec une valeur d'isosurface de 0.05**

Les énergies orbitales des LUMO et LUMO+1 (tableau II-5) sont nettement inférieures dans les ligands fusionnés. La cyclisation du ligand conduit donc à un abaissement énergétique des orbitales centrées sur la partie acceptrice d'électrons. Le gap, variable selon les ligands, reste assez grand (compris entre 3.3 et 3.7 eV).

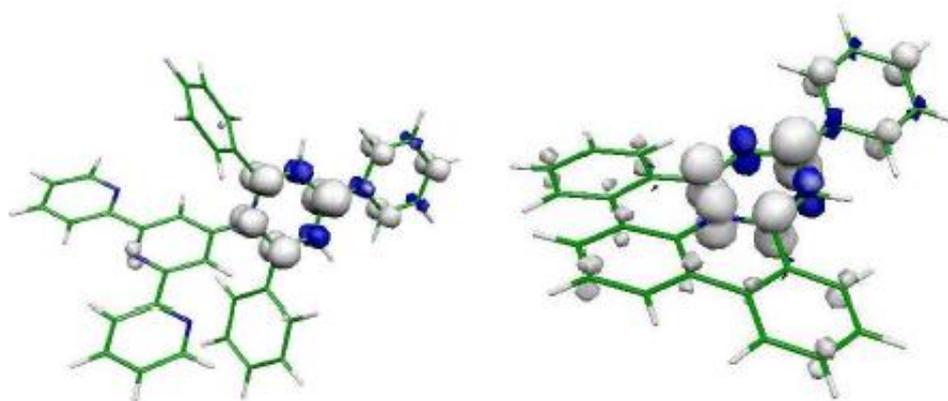
Energies orbitales (eV)	$L_{flex}$	$L_{fus}$	$L'_{flex}$	$L'_{fus}$
LUMO	-4.84	-5.72	-5.61	-5.89
LUMO+1	-3.93	-5.27	-4.70	-5.49

**Tableau II-5. Energies orbitales des LUMO et LUMO+1 des ligands**

Cette analyse orbitale montre que la partie terpyridine et l'accepteur d'électrons se comportent indépendamment dans les ligands flexibles, l'une assurant la liaison avec le métal, l'autre les propriétés acceptrices de l'état excité. De même, bien que le découplage géométrique soit rétabli avec la cyclisation du ligand, il semble que chacune des parties au sein de la supermolécule garde encore ses propres caractéristiques électroniques.

#### II-9.4.2. Ligands et modèles accepteurs réduits

Afin d'étudier les propriétés des états excités centrés sur l'accepteur, on peut, comme il est fait expérimentalement par des mesures de spectroélectrochimie, penser que les propriétés du système à l'état excité peuvent être simulées par celles du même système réduit. En d'autres termes, on peut penser que, si la relaxation électronique est négligeable, les propriétés électroniques de l'état fondamental du système réduit ( $A^-$  à  $N+1$  électrons) reproduisent bien celles de l'état excité du système natif à  $N$  électrons ( $A^*$ ).

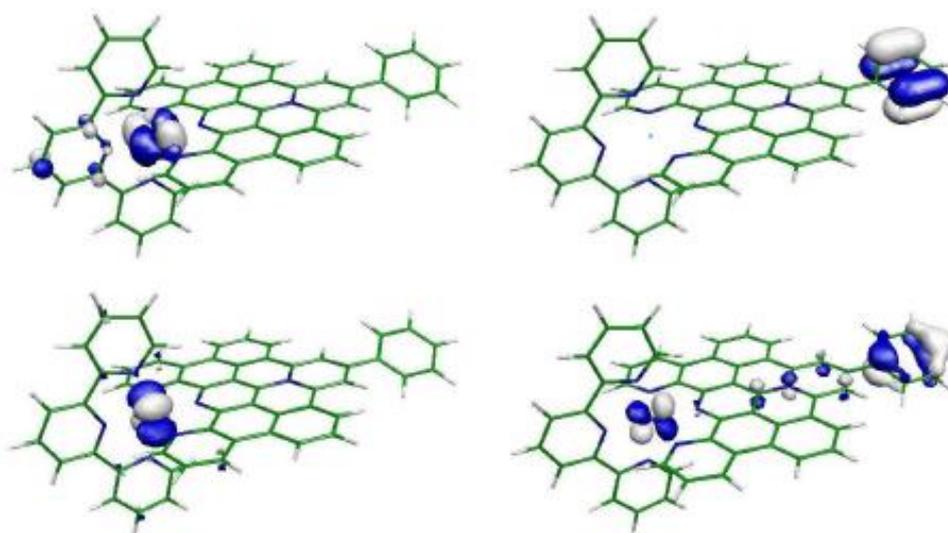


**Figure II-27. Densité de spin sur le ligand  $L_{flex}$  et l'accepteur modèle  $A_{fus}$  tracées avec une valeur d'isosurface de 0.005 au.**

Les cartes de densité de spin permettent d'analyser la localisation de la densité électronique à la suite de la réduction du ligand. Ainsi, nous pouvons connaître avec une bonne approximation les caractéristiques électroniques du ligand réduit et savoir si l'électron supplémentaire vient se localiser uniquement sur l'accepteur ou si le photosensibilisateur récupère une partie de la densité électronique.

On observe que celle-ci est strictement localisée sur l'accepteur pyridinium dans les ligands et accepteurs modèles flexibles. Le découplage géométrique empêche donc efficacement la délocalisation sur le reste du ligand. Dans l'accepteur fusionné qui comporte un cycle phenyl à la place du cycle pyridine central, la densité électronique reste également bien confinée sur le cycle pyridinium. La présence d'un azote dans les ligands fusionnés, qui stabilise des formes mésomères de type quinoïdal autorise en revanche probablement une délocalisation électronique plus importante sur la partie terpyridine.

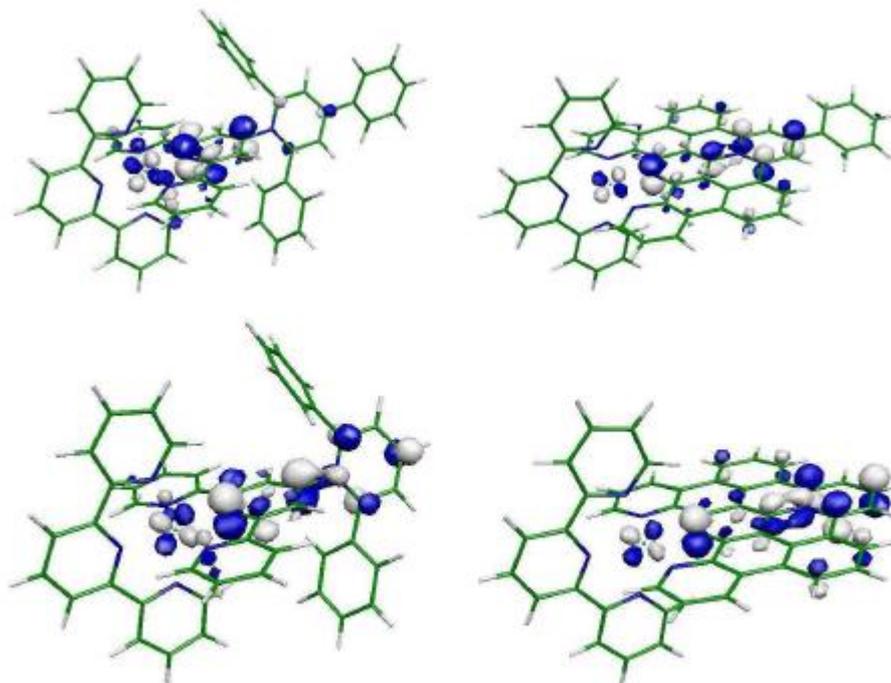
### II-9.4.3. Complexes natifs



**Figure II-28. Orbitales occupées centrées sur le métal et sur le phenyl terminal tracées avec une valeur d'isosurface de 0.05 au**

L'analyse orbitale des complexes de Ru(II) nous permet de retrouver les traits caractéristiques d'un complexe du type  $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ . On retrouve ainsi que les orbitales occupées les plus hautes en énergie sont les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du métal quasiment dégénérées (Figure II-28). Dans le cas des ligands possédant un phenyl terminal, les orbitales strictement localisées sur celui-ci qui ne sont pas stabilisées par complexation ont des énergies très proches de celles des orbitales  $d$  du métal. C'est pourquoi la HOMO de ces ligands possède une contribution majoritaire sur le phenyl terminal.

L'étude des orbitales vides permet ensuite de savoir si les caractéristiques acceptrices des ligands sont conservées dans les complexes. Pour cela, on regarde si les orbitales les plus basses en énergie, et plus particulièrement la LUMO, sont centrées sur l'accepteur pyridinium (Figure II-29)



**Figure II-29. LUMOs des différents complexes tracées avec une valeur d'isosurface de 0.05 au.**

Alors que la LUMO du complexe  $C_{flex}$  se situe essentiellement sur le cycle central de la terpyridine, la contribution sur le cycle pyridinium est nettement plus importante pour les complexes  $C_{fus}$  et  $C'_{fus}$ . De plus l'énergie de la LUMO est plus basse dans les complexes fusionnés que dans les complexes flexibles.

Complexe	$C_{flex}$	$C_{fus}$	$C'_{flex}$	$C'_{fus}$
Gap (eV)	3.31	3.69	3.41	3.37

**Tableau II-6. Gap (eV) des complexes de ruthénium**

Le gap HOMO-LUMO diminue en effet de 0.3 eV à la suite de la cyclisation. Le transfert direct des électrons entre le métal et l'accepteur pyridinium pourrait par conséquent être facilité avec les ligands fusionnés.

On s'attend donc à avoir de meilleures propriétés acceptrices dans les complexes fusionnés, où la cyclisation supprime la désolidarisation du photosensibilisateur et de l'accepteur autorisant le transfert d'électrons de l'un à l'autre.

## Conclusion

L'étude structurale permet de valider la méthode de calcul grâce aux très faibles écarts de structure entre les valeurs théoriques et les données RX. Un découplage géométrique entre le photosensibilisateur et l'accepteur qui résulte d'une valeur de l'angle  $\theta_1$  proche de  $70^\circ$  est également mis en évidence dans les ligands et complexes flexibles. Ce découplage géométrique introduit par la gêne stérique des phenyls en ortho du pyridinium sert à produire un découplage électronique entre le photosensibilisateur et l'accepteur. De faibles interactions électroniques entre ces deux entités permettent de conserver les propriétés électroniques de chacune au sein de la supermolécule et d'éviter une recombinaison immédiate des charges. La planéité de la structure imposée par la cyclisation supprime tout découplage géométrique. On remarque notamment que la géométrie de l'accepteur diffère plus de celle de l'accepteur isolé que pour les ligands flexibles.

Cependant, aucune variation structurale n'est observée sur le cycle pyridinium. On peut donc espérer que, bien qu'au sein d'un système complètement conjugué, le photosensibilisateur et l'accepteur conserveront une grande partie de leurs propriétés électroniques initiales.

## II.9.5. Propriétés à l'état excité

Nous étudierons dans un premier temps les spectres théoriques d'absorption UV-visible des modèles accepteurs natifs, pour lesquels on dispose des spectres expérimentaux. La comparaison entre les deux nous permettra ainsi d'évaluer l'erreur commise par le modèle théorique utilisé. Puis nous entrerons dans une démarche plus prédictive en passant à l'analyse des spectres UV-visible des ligands libres et des complexes de ruthénium à l'état natif.

### II.9.5.1. Modèles accepteurs

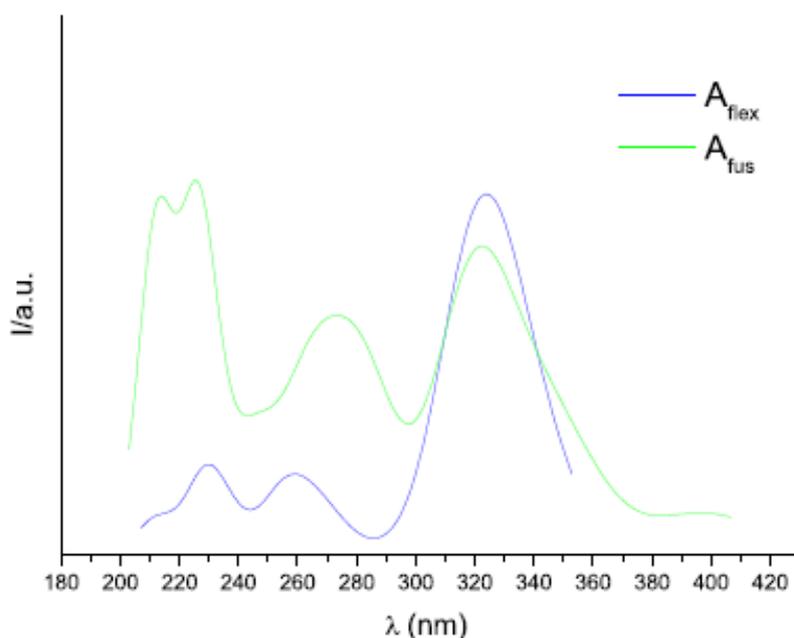
Les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres expérimentaux et simulés, ainsi que la comparaison des différentes bandes en termes de transitions de plus grosse force d'oscillateur sont reportées dans le tableau (II-7) Chaque transition comporte elle-même différentes contributions orbitales qui seront détaillées par la suite.

#### II.9.5.1.1. Accepteur modèle flexible : $A_{flex}$

Accepteur	$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$	$\lambda_{exp}$
$A_{flex}$	337(0.20) / 324(0.44) / 316(0.20)	324	310
	270(0.07) / 259(0.09) / 253(0.05)	259	
	238(0.05) / 229(0.15)	230	
$A_{fus}$	399(0.08)	397	431
	348(0.23)		408
	322(0.51)	322	345
	307(0.09) / 286(0.17)		324
	274(0.22) / 263(0.28)	273	304.5
	251(0.11) / 244(0.15)		280
	227(0.57) / 222(0.10)	226	238
	214(0.22)	214	226.5

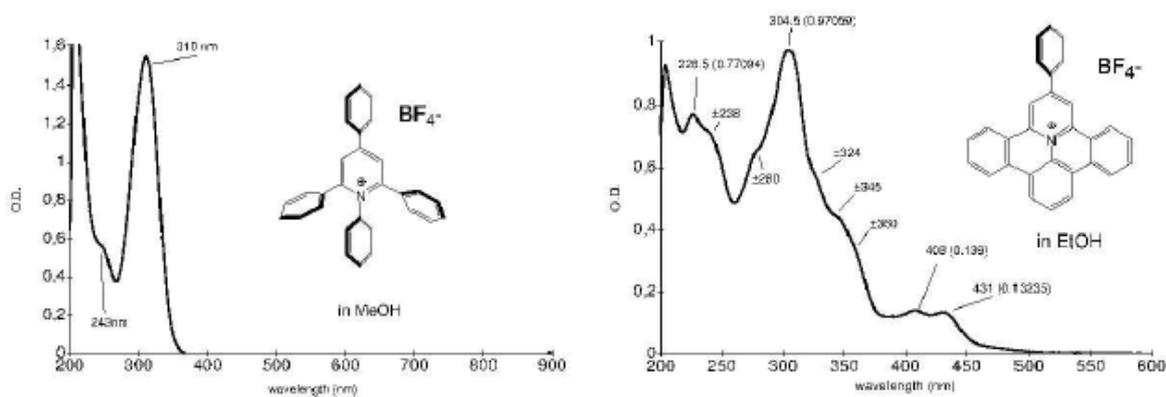
**Tableau II-7. Principales transitions électroniques calculées pour les modèles accepteurs (nm) et leur force d'oscillateur associée (f), ainsi que les maxima d'absorption des spectres simulés et expérimentaux.**

Trois bandes d'absorption distinctes sont visibles sur le spectre simulé (figure II-30).



**Figure II-30. Spectres simulés des accepteurs modèles natifs**

La première, qui se situe approximativement entre 300 et 350 nm est la plus intense et légèrement dissymétrique. Sa forme et son intensité reproduisent bien la bande expérimentale située à 310 nm (voir figure II-30). L'enveloppe de cette bande est formée par trois transitions de force d'oscillateur importante. Le maximum d'intensité se positionne au niveau de la transition à 324 nm de plus grande force d'oscillateur (0.44). Les deux autres transitions à 316 nm et 337 nm ont des forces d'oscillateur identiques, deux fois moins importantes que celle de la transition centrale. N'étant pas assez éloignées en énergie de la transition centrale, elles forment avec celle-ci une seule enveloppe dont la forme dissymétrique résulte des positions non symétriques des différentes gaussiennes qui la constituent (316, 324 et 337 nm). D'un point de vue électronique, les trois transitions correspondent à des transferts électroniques des phenyls en position 2, 4 et 6 sur le cycle pyridinium vers la LUMO de l'accepteur localisée sur le cycle pyridinium. Les substituants phenyls se comportent donc comme des donneurs d'électrons. La donation électronique par le phenyl en position 1 est plus difficile car celui-ci est fortement découplé géométriquement ( $\theta_1 \approx 70^\circ$ ) et donc électroniquement, du cycle pyridinium.



**Figure II.31. Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des accepteurs modèles réalisés par Philippe Lainé de l'Université Paris V**

La deuxième bande, qui s'étend d'environ 250 à 280 nm a une intensité bien moins élevée que la première. Elle résulte en effet de trois transitions de forces d'oscillateur nettement moins importantes (voir tableau II-7). De même que précédemment, le maximum d'intensité se situe vers 260 nm, au niveau de la transition de plus grosse force d'oscillateur. L'épaule sur la droite est causé par la transition à 270 nm de force d'oscillateur 0.07. La transition à 253 nm ( $f=0.05$ ) contribue à élargir la bande d'absorption du côté gauche de son maximum. Les excitations à cette énergie sont attribuées à des transferts électroniques des phenyls en position 2, 4 et 6 vers la LUMO+1 centrée sur le cycle pyridinium.

La troisième bande d'absorption, d'allure symétrique et d'intensité similaire à la précédente, qui se positionne à 230 nm peut être attribuée à une excitation des électrons entre deux orbitales situées sur le cycle pyridinium ( $f=0.15$ ). Les deux dernières bandes n'apparaissent pas totalement séparées sur le spectre simulé. Cette observation s'explique par la présence d'une transition intermédiaire à 238 nm de force d'oscillateur 0.05 qui correspond à une donation électronique du phenyl en position 1 vers le cycle pyridinium. Le découplage géométrique important empêche donc de transférer facilement les électrons et conduit ainsi à un déplacement de la transition vers des énergies plus hautes.

#### II.9.5.1.2. Accepteur modèle fusionné : $A_{fus}$

Le spectre UV-visible simulé de l'accepteur modèle cyclisé (figure III-1) peut être comparé au spectre expérimental (figure II-31). On retrouve globalement des allures de bande similaires, même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites. L'analyse précise (voir tableau) montre en effet que la plupart des maxima

d'absorption observés expérimentalement peuvent être retrouvés sur le spectre théorique. Seul le pic expérimental à 428.5 nm est totalement absent sur le spectre simulé.

En comparant les spectres des accepteurs flexibles et fusionnés, on remarque tout d'abord que l'absorption s'effectue de manière plus intense dans l'accepteur fusionné sur la gamme de longueurs d'onde de 200 à 360 nm. Cela est également visible sur les spectres expérimentaux et s'explique par l'importante augmentation du degré de conjugaison. La nature des excitations électroniques est de plus fortement modifiée par la cyclisation du ligand. En effet, alors que les transitions de plus grosse force d'oscillateur consistaient en une donation électronique des substituants phenyls vers le cycle pyridinium dans l'accepteur flexible, la cyclisation autorise une délocalisation de la densité électronique et abaisse ainsi les énergies des orbitales vides centrées sur les substituants phenyls cyclisées (position 1, 2 et 6). Plusieurs excitations ont par conséquent lieu entre des orbitales centrées sur ces substituants et contribuent à augmenter la force d'absorption de l'accepteur fusionné. La donation électronique du phenyl terminal est en revanche conservée et même renforcée par la cyclisation qui augmente la force de l'accepteur pyridinium.

Ainsi, la théorie apparaît comme un bon moyen de prédiction de l'allure des spectres UV-visible de ces systèmes et pourra indiquer les tendances générales de modification de la position et de l'intensité des bandes d'absorption entraînée par la cyclisation des ligands.

## II-9.5.2. Ligands

### II-9.5.2.1. Ligands $L_{flex}$ et $L'_{flex}$

$L_{flex}$		$L'_{flex}$	
$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$	$\lambda$ (f)	$\lambda_{sim}$

332 (0.19)	318	335 (0.26)	333
329 (0.15)		293 (0.11)	268
323.5 (0.12)		275 (0.21)	
311 (0.49)		273 (0.20)	
292 (0.13)		268 (0.09)	
271 (0.12)	264	261 (0.06)	
268 (0.29)		256 (0.28)	
257 (0.10)		253 (0.06)	
251 (0.14)		239 (0.05)	
236 (0.07)	235	237 (0.07)	
231 (0.06)			
228 (0.08)			

**Tableau II-8. Principales transitions électroniques calculées pour les ligands flexibles (en nm) et leur force d'oscillateur associée (f), ainsi que les maxima d'absorption des spectres simulés.**

Les spectres simulés des ligands  $L_{flex}$  et  $L'_{flex}$  (figure II-31) comportent chacun deux bandes larges. La plus haute en énergie (318 nm pour  $L_{flex}$  et 333 nm pour  $L'_{flex}$ ) résulte essentiellement d'excitations électroniques des orbitales situées sur les substituants phenyls vers la LUMO des ligands localisée sur le cycle pyridinium. La bande du ligand  $L_{flex}$  est quasiment superposable à celle de l'accepteur modèle  $A_{flex}$  située à 324 nm. Ce très faible écart montre que les propriétés électroniques de l'accepteur ne sont quasiment pas modifiées par l'ajout de la partie terpyridine.

On remarque également que l'intensité de cette bande est très inférieure pour le ligand ne possédant pas de phenyl terminal. Ce dernier est en effet le donneur le plus fort des trois substituants phenyls car c'est le moins découplé géométriquement. Sa suppression provoque une nette diminution de la donation vers le cycle pyridinium et donc un effondrement de l'intensité de la bande d'absorption correspondante.

Les maxima respectifs de la deuxième bande (264 nm pour  $L_{flex}$  et 268 pour  $L'_{flex}$ ) sont très proches en énergie et d'intensité similaire. Plusieurs transitions de nature différente la constituent. On retrouve notamment les transferts électroniques des phenyls en position 2 et 6 vers la LUMO+1 située sur le cycle pyridinium qui étaient déjà présents sur le modèle accepteur (bande à 259 nm). Mais les transitions de plus grande force d'oscillateur sont soit

des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  localisées sur la partie terpyridine du ligand, soit des excitations d'une orbitale occupée de la terpyridine vers une orbitale vide du cycle pyridinium. Ce dernier type de transfert électronique reste cependant assez faible car il est inhibé par le découplage électronique entre la terpyridine et l'accepteur.

Un épaulement à 235 nm est visible sur le spectre du ligand  $L_{flex}$ . Il est majoritairement formé par des excitations électroniques entre orbitales du cycle pyridinium, qui se produisent aux mêmes longueurs d'onde que dans l'accepteur modèle  $A_{flex}$  (bande à 230 nm).

Cette analyse montre bien par identification d'excitations localisées sur la terpyridine et sur l'accepteur que ces deux entités moléculaires conservent chacune leurs propriétés électroniques au sein des ligands flexibles. Seul un faible transfert électronique de la terpyridine vers l'accepteur rend compte du couplage électronique existant entre ces deux entités.

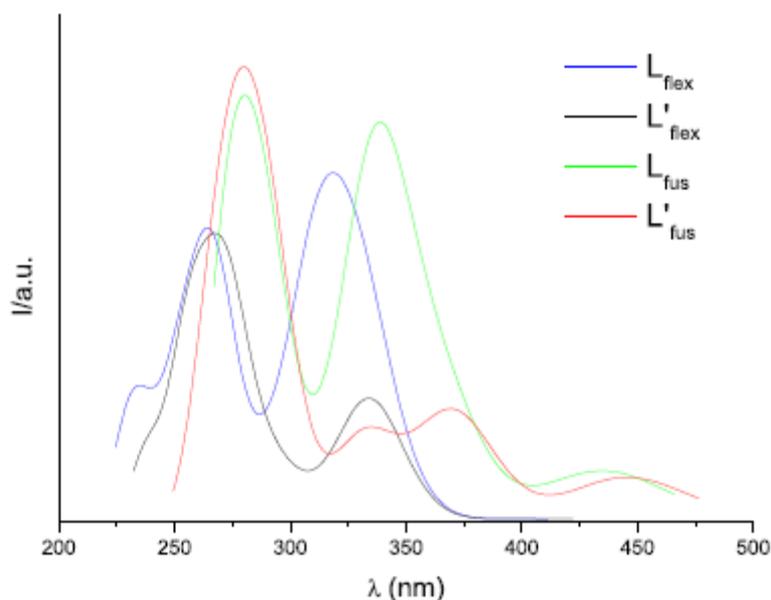


Figure II-32. Spectres simulés des ligands natifs

#### II-9.5.2.2. Ligands $L_{fus}$ et $L'_{fus}$

$L_{fus}$		$L'_{fus}$	
$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$	$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$

444 (0.08)	434	449 (0.09)	445
418 (0.05)		371 (0.09)	370
366 (0.08)	339.5	370 (0.14)	
365 (0.16)		333 (0.19)	335
340 (0.64)		296 (0.15)	280
332 (0.19)		291 (0.13)	
292 (0.11)	281	288 (0.33)	
291 (0.15)		277 (0.52)	
287 (0.32)		271 (0.11)	
275 (0.54)		264 (0.24)	
271 (0.11)			

**Tableau II-9. Principales transitions électroniques calculées pour les ligands fusionnés (en nm) et leur force d'oscillateur associée (f), ainsi que les maxima d'absorption des spectres simulés.**

La première bande d'absorption de ces deux ligands (figure II-32) est large et peu intense. Elle se situe aux alentours de 440 nm (434 nm pour  $L_{fus}$  et 445 nm pour  $L'_{fus}$ ), à une énergie bien inférieure de celle des premières transitions de force d'oscillateur significative des ligands flexibles. Les transitions qui la constituent correspondent à des transferts électroniques des orbitales à contribution majoritaire sur la terpyridine (HOMO-1 et HOMO-3) qui est relativement bien localisée sur le cycle pyridinium. L'abaissement énergétique de celle-ci autorise donc un transfert électronique à basse énergie entre la terpyridine et l'accepteur pyridinium.

L'allure des bandes entre 300 et 400 nm diffère selon les ligands. On observe en effet une unique bande d'intensité élevée sur le spectre d'absorption de  $L_{fus}$  alors que l'on distingue deux bandes larges d'intensité faible sur le spectre de  $L'_{fus}$ . Cette différence s'explique par la présence dans le spectre de  $L_{fus}$  d'une transition de très grande force d'oscillateur correspondant à une donation électronique du phenyl terminal sur le cycle pyridinium qui est absente sur le spectre du ligand sans phenyl terminal. Mis à part cette transition qui modifie totalement l'allure du spectre à cet endroit, les transitions de force d'oscillateur significative dans cette région sont exactement similaires dans les deux ligands.

On trouve en effet à 366 nm pour  $L_{fus}$  et 370 nm pour  $L'_{fus}$  des excitations à partir d'orbitales à contribution majoritaire sur la terpyridine vers le cycle pyridinium (orbitale

LUMO+1). Une transition principalement constituée d'excitations  $\pi_{tpy} \rightarrow \pi_{tpy}^*$  vers 332 nm se retrouve également dans les deux complexes.

La bande la plus haute en énergie dont le maximum se situe vers 280 nm est intense dans les deux ligands. Les différentes transitions qui la composent ont des contributions orbitales très variées. Les deux transitions de plus grosse force d'oscillateur, 287 (0.32) et 275 (0.54) pour  $L_{fus}$ , et 288 (0.33), 277 (0.52) pour  $L'_{fus}$  font en effet intervenir des transferts électroniques à partir d'orbitales occupées de la terpyridine vers les orbitales du cycle pyridinium, mais aussi vers des orbitales vides plutôt centrées sur la terpyridine ou encore vers des orbitales délocalisées sur les cycles périphériques du ligand.

Pour conclure cette analyse, il est important de souligner que la cyclisation des ligands conduit globalement à une importance augmentation de l'intensité des bandes d'absorption. L'absorption commence de plus à des énergies plus faibles que dans les ligands flexibles, bien que les forces d'oscillateur correspondant au transfert des électrons de la terpyridine au pyridinium soient peu élevées. Au niveau de la composition des transitions, alors que les propriétés électroniques à l'état excité de la terpyridine et de l'accepteur pyridinium semblaient quasiment pouvoir s'additionner dans les ligands flexibles, ce n'est plus le cas dans les ligands fusionnés, où la cyclisation permet une délocalisation des électrons et autorise par conséquent un mélange des propriétés d'absorption électronique.

### II-9.5.3. Complexes

#### II-9.5.3.1. Complexes $C_{flex}$ et $C'_{flex}$

$C_{flex}$		$C'_{flex}$	
$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$	$\lambda (f)$	$\lambda_{sim}$
422 (0.44)	422	422 (0.24)	423
354 (0.66)	354	357 (0.11)	356
313 (0.11)	312	323 (0.06)	
305 (0.05)		317 (0.05)	
		304 (0.07)	305
		304 (0.04)	
		296 (0.12)	

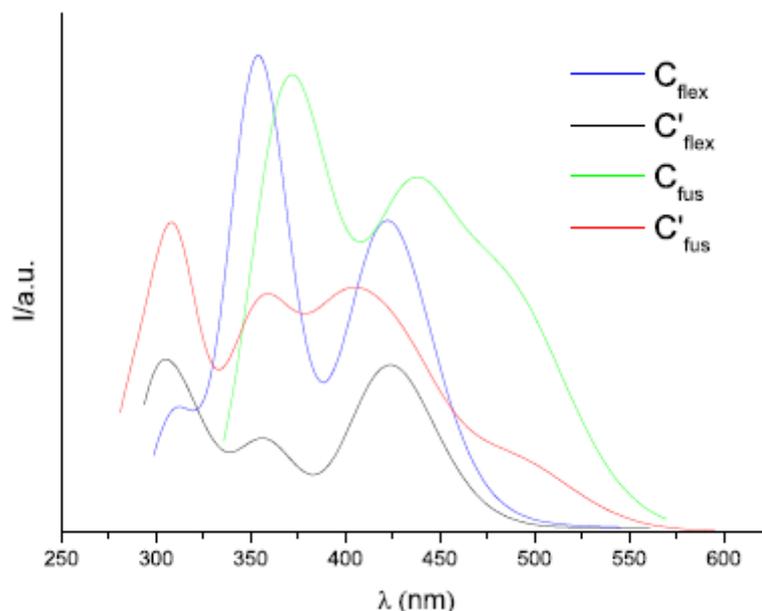
**Tableau II-10. Principales transitions électroniques calculées pour les complexes flexibles (en nm) et leur force d'oscillateur associée (f), ainsi que les maxima d'absorption des spectres simulés.**

Les spectres des complexes  $C_{flex}$  et  $C'_{flex}$  comportent chacun trois bandes, dont les deux premières sont beaucoup plus intenses quand le ligand possède un phenyl terminal. La bande la plus basse en énergie (maximum à 423 nm pour  $C'_{flex}$  et 422 nm pour  $C_{flex}$ ) est de nature MLCT. Les électrons sont en effet promus depuis les orbitales d occupées du métal essentiellement vers la LUMO du complexe, mais aussi vers deux autres orbitales vides centrées sur les deux terpyridines (seule et en association avec l'accepteur). Aucun transfert direct n'a donc lieu entre le métal et une orbitale strictement localisée sur le pyridinium.

Le découplage géométrique trop important empêche en effet ce transfert intramoléculaire de se produire. La différence d'intensité de cette bande de nature MLCT entre les deux complexes peut s'expliquer par une contribution de l'excitation de la HOMO localisée sur le phenyl terminal vers la LUMO dans  $C_{flex}$  absente dans  $C'_{flex}$  et qui conduit à une augmentation significative de la force d'oscillateur.

La deuxième bande dont le maximum d'intensité est situé 354 nm pour  $C_{flex}$  et 356 nm pour  $C'_{flex}$  est de nature LC. L'excitation qui se produit diffère cependant selon le complexe considéré, ce qui explique le grand écart d'intensité entre les deux bandes. Les électrons sont en effet transférés de la HOMO localisée sur la phenyl terminal vers la LUMO+3 centrée sur le pyridinium dans le cas du complexe  $C_{flex}$ , alors que l'excitation s'effectue à partir de l'orbitale HOMO-3 située sur les phenyls en position 2 et 6 vers la LUMO pour le complexe  $C'_{flex}$ . On remarque que ce type de transition est déplacé vers les basses énergies lors de la complexation. Les premières transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  avec une force d'oscillateur significative se produisaient en effet à des longueurs d'onde plus basses dans les ligands libres.

La dernière bande vers 310 nm résulte de la superposition de nombreuses transitions de force d'oscillateur beaucoup moins élevées que les précédentes. La nature des excitations est très variée : transfert ligand-ligand (sur les deux ligands), transfert métal-ligand sur les deux terpyridines.



**Figure II-33. Spectres simulés des complexes natifs**

Le transfert de charge métal- ligand dans les complexes avec des ligands flexibles ne permet donc pas de localiser les électrons sur l'accepteur pyridinium, car ce dernier est trop fortement découplé du photosensibilisateur. De plus, l'intensité des bandes d'absorption est relativement faible surtout dans le cas des complexes dont l'accepteur ne possède pas de phenyl terminal. L'absorption commence de surcroît seulement vers 450 nm alors que l'on aurait souhaité une capacité d'absorption à des énergies plus basses pour les applications envisagées. Nous allons voir dans le paragraphe suivant dans quelle mesure la cyclisation des ligands permet de palier à ces inconvénients.

#### II-9.5.3.2. Complexes $C_{fus}$ et $C'_{fus}$

$C_{fus}$		$C'_{fus}$	
$\lambda(f)$	$\lambda_{sim}$	$\lambda$ (f)	$\lambda_{sim}$

489 (0.34)	Epaulement	491 (0.11)	Epaulement
436 (0.48)	437	432 (0.22)	405
390 (0.26)		397 (0.26)	
368 (0.49)	372	362 (0.19)	359
347 (0.08)		348 (0.07)	
		344 (0.06)	
		336 (0.05)	
		312 (0.33)	308
		302 (0.10)	
		291.5 (0.08)	
		283 (0.12)	

**Tableau II-11. Principales transitions électroniques calculées pour les complexes fusionnés (en nm) et leur force d'oscillateur associée (f), ainsi que les maxima d'absorption des spectres simulés.**

L'allure des spectres d'absorption des complexes comportant des ligands fusionnés (figure II-32) se distingue de celle des complexes flexibles par 2 traits principaux.

On remarque tout d'abord que l'intensité des bandes d'absorption est globalement plus élevée. L'absorption s'étale de plus sur une gamme de longueurs d'onde plus large et commence à des énergies plus basses.

Du point de vue de la nature des transferts électroniques impliqués, la plupart sont des transferts du métal vers le ligand fusionné. La contribution plus importante de la LUMO et des autres orbitales vides sur le cycle pyridinium que dans les ligands flexibles permet un transfert électronique plus efficace vers l'accepteur.

Les transitions MLCT à basse énergie font ainsi intervenir des orbitales vides du ligands présentant un caractère délocalisé aussi bien sur la partie terpyridine que sur l'accepteur pyridinium ou sur les deux à la fois.

L'augmentation du nombre de transitions MLCT et de leur force d'oscillateur montre que le caractère accepteur du ligand est fortement renforcé par la cyclisation. La présence du phényl terminal et sa donation sur le pyridinium est encore une fois déterminante quant à l'intensité globale de la bande MLCT. On retrouve également à des longueurs d'onde un peu plus basses (deuxième bande d'absorption) des transferts MLCT plutôt dirigés sur les deux terpyridines, ainsi que des excitations LC. Cette diversité et grande densité de transition ayant

des forces d'oscillateur élevées permet de conserver une forte intensité d'absorption sur une très grande partie du spectre.

Loin de conduire à la superposition des propriétés électroniques de chacune des parties du ligand, la cyclisation provoque donc au contraire un mixage des propriétés électroniques de la terpyridine et de l'accepteur pyridinium pour créer ce que l'on pourrait appeler un « superaccepteur » capable d'absorber fortement sur une large gamme spectrale.

## II-9.6. Conclusion

Les apports de ce travail dans le cadre d'une démarche visant à prévoir les nouvelles propriétés que l'accepteur  $H_3Qph^+$  est susceptible d'apporter au sein de la diade supramoléculaire  $[Ru(tpy)_2]^{2+} - H_3Qph^+$  sont multiples.

Tout d'abord, il a été établi que la cyclisation du ligand  $tpy - H_3TP^+$  n'entraînait pas la conservation des propriétés d'absorption électronique de chacune des portions moléculaires d'origine, mais lui concédait des caractéristiques électroniques propres qui en faisaient bien un accepteur appartenant à une catégorie complètement nouvelle. Il a également été mis en évidence que la suppression du découplage géométrique avec la terpyridine et l'importante délocalisation électronique conférait à l'accepteur  $H_3Qph^+$  une force nettement supérieure à celle de son homologue  $H_3TP^+$ .

La simulation des spectres d'absorption UV-visible a permis de montrer que l'absorption des complexes de Ru(II) restait intense sur une grande fenêtre spectrale de 500 à 300 nm et commençait à des énergies clairement plus basses que dans les complexes comportant un accepteur  $H_3TP^+$ . L'analyse des calculs TDDFT a aussi fait ressortir que la présence d'un phényl en position terminale changeait beaucoup les propriétés d'absorption qui étaient visiblement rehaussées dans l'UV.

Les excellentes performances de l'accepteur  $H_3Qph^+$  entrevues lors cette étude théorique rendent donc son utilisation envisageable dans les domaines du photo-voltaïque ou de la photobiologie.

D'un point de vue de l'efficacité de la théorie, ce travail a demandé un gros effort de calcul. Les calculs TDDFT sur des systèmes de cette taille se situent en effet à la limite de la puissance actuelle de l'informatique.

**Chapitre III**  
**Etude théorique de la**  
**rhodamine B**

Les colorants sont des composés utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les produits alimentaires, etc....., ils sont apparus il y'a plus de 4000 ans . Ils peuvent être classés de différentes façons ; selon les processus tinctorial auquel ils participent, ou en fonction de la famille chimique à laquelle ils appartiennent. De plus ils peuvent être utilisés dans des différents domaines et pour beaucoup d'applications, y compris la recherche en sciences biologiques, applications médicales (Isoue diagnostique clinique de la maladie). Le colorant aussi constitue l'élément clé des cellules solaires, il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable, à l'état excité, d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.

### **III-1. Bref historique**

Les premiers colorants connus, vers 15000 avant J-C, était notamment des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns, plus tard, on réalisait des teintures à partir d'extraits de végétaux ou à l'aide de colorants d'origine animale. Ainsi, à cette époque, la couleur jaune était produite à partir du safran. On utilisait le pastel, cultivé dans les pays à climat tempéré, ou bien l'indigo, importé des Indes, pour le bleu. Notons que ces deux composés n'en forment en fait qu'un seul, puisqu'ils contiennent la même molécule colorante : l'indigo.

En 1856, William Perkin, alors qu'il tentait de synthétiser la quinine organique, obtint en oxydant de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) impure avec du bichromate ( $Cr_2O_7$ ), un colorant mauve, soluble dans l'eau et dans l'alcool, avec lequel il fut possible de teindre la soie. Le premier colorant de synthèse d'une nuance vive et simple d'application fut baptisé mauvéine. Ce premier succès encouragea les chercheurs, qui soumirent l'aniline et la mauvéine à diverses réactions dans le but de préparer de nouveaux colorants.

Par la suite, une multitude de nouveaux colorants est apparue et de nombreuses entreprises se sont créées et développées autour de découvertes comme celles des colorants au soufre (1893), des colorants anthraquinoïdiques (1901) et des phtalocyanines (1928). Au fil des années, les productions de colorants synthétiques augmentèrent tant que leur prix devint dérisoire par rapport à celui des colorants naturels.

La période qui suivit la seconde guerre mondiale est caractérisée par le développement industriel des pigments et des colorants réactifs.

## III-2. Classification des colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques, soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou bien inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique (artificielle).

Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigments* et *dyes*, respectivement. Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique où il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour être fixé à un substrat doit être mélangé à certains additifs. Les colorants (*dyes*) quant à eux sont appliqués sur de plus nombreux substrat (tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux,...). Le processus de coloration (*dyeing process*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat.

Il est important de souligner qu'il existe encore d'autres critères de classification qui s'appliquent à un nombre de colorants est pigments : parmi ceux-ci, nous citerons :

- la classification selon le processus de teinture (selon la spécificité des interactions molécule colorante-substrat).
- La classe des *Vat Dyes* qui rassemble les colorants totalement insoluble dans l'eau et qui donc, se retrouvent, pour la plupart, sous forme pigmentaire.
- Les *Sulfur Dyes* sont des molécules organiques dont le chromophore (section suivante) est le groupement-S-S-, qui forment un groupe de colorants bon marché utilisés intensivement dans la coloration des fibres de cellulose (particulièrement le papier).

## III-3. Descriptif des colorants organiques [95]

Une molécule organique est composée d'atomes de carbone C, d'azote N, d'oxygène O et d'hydrogène H. les molécules organique peuvent être divisées en deux groupes : les molécules saturées et insaturées. Les molécules organiques insaturées possèdent au moins une liaison double ( $-\text{C} = \text{C}-$ ) ou triple ( $-\text{C} \equiv \text{C}-$ ). En plus d'une liaison  $\sigma$  entre deux atomes, il y a une (ou deux dans le cas d'une liaison triple) liaison(s) de type  $\pi$ . Une liaison  $\sigma$  permet une symétrie de rotation autour de l'axe de liaison, mais l'adjonction d'une liaison  $\pi$  force une rigidité planaire du squelette de la molécule. De plus, les liaisons multiples engendrent une délocalisation des électrons au sein de la molécule. En effet, les électrons ont une probabilité

plus forte de se trouver au niveau des liaisons  $\pi$  (ce qui permet de les matérialiser), mais ils forment un nuage électronique tout autour de la molécule, qui peut être déformé sous l'action d'un champ électrique extérieur. Ils augmentent ainsi la réactivité de la molécule.

Les molécules organiques saturées, quant à elle, ne possèdent que des liaisons simples  $\sigma$  entre les atomes qui les composent. Elles absorbent en générale à une longueur d'onde inférieure à 160 nm. Or, l'énergie correspondante est supérieure aux énergies de liaison de la molécule, donc une décomposition photochimique est la conclusion la plus probable à l'absorption de lumière par un composé organique saturé.

La présence d'électrons de type  $\pi$  augmente considérablement la réactivité de la molécule organique. De plus, le spectre d'absorption de telles molécules insaturées se trouve décalé vers de plus grandes longueurs d'onde, supérieures à 200nm.

Un colorant organique est composé de trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le chromophore est le site actif du colorant. Il peut se résumer à l'ensemble des atomes qui absorbent l'énergie lumineuse provoquant l'excitation électronique qui amène un changement de la structure électronique du chromophore.

Les quatre grandes classes chimiques qui définissent une unité chromophorique sont les diazos ( $-\mathbf{N} = \mathbf{N}-$ ), les aryles (tels que l'ion triphénylécabonium, le naphène,...), les phtalocyanines et les carbonyles ( $\mathbf{C} = \mathbf{O}$ ). Naturellement, à une classe chimique peut correspondre plusieurs familles de colorants. Par exemple, pour la classe des colorants carbonylés, on peut distinguer les anthraquinones, les chromones, les coumarines, les indigos,...

Le greffage de différents substituants susceptibles de modifier la structure électronique du chromophore aboutit généralement à un déplacement du spectre d'absorption. On appelle auxochromes les substituants capables d'interagir de la sorte avec un chromophore. La nature des auxochromes, de même que la position relative de substitution, conditionnent largement les effets mésomères qui, modifiant la structure électronique du chromophore à l'état excité, génèrent la couleur du colorant. Ayant défini deux des trois parties du colorant, on attribue le reste des atomes de la molécule à la matrice. Cette dernière permet d'optimiser les fonctionnalités physico-chimiques du colorant appropriées à ses diverses applications.

### III-4. Absorption et fluorescence des colorants

Outre les différents phénomènes physiques (dispersion, diffusion ou diffraction), l'origine de la coloration de la matière qui nous intéresse est basée sur l'absorption de la lumière par le colorant. Plus précisément, la couleur du colorant provient de son absorption sélective centrée sur quelques longueurs d'onde situées dans la région visible du spectre électromagnétique. Le reste du spectre, qui n'a pas été absorbé par le colorant, est transmis à l'œil (récepteur), l'interprétation du signal est réalisée au niveau du cerveau qui produit la sensation de couleur. Dans ce contexte, la notion de couleur complémentaire correspond à la partie de la lumière qui est transmise (ou réfléchi, si le matériau est opaque) à l'œil.

L'absorption de la lumière par un colorant organique peut être qualitativement expliquée en regardant ce qui se passe en terme de niveaux d'énergie (voir figure II-1). En effet, d'après les postulats de Bohr (1913), l'énergie totale d'une particule (molécule, atome ...) ne peut prendre que certaines valeurs discrètes et qu'elle ne peut changer que lors de « sauts quantiques ». Les électrons de la molécule se répartissent dans des niveaux d'énergie en partant de la plus basse énergie vers la plus élevée. L'absorption d'un photon correspond au passage d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau plus élevé inoccupé. La plus grande longueur d'onde que la molécule peut absorber correspond à la transition d'un électron du niveau occupé le plus élevé, que nous appellerons l'état fondamental G, vers le niveau inoccupé le plus bas, le premier état singulet électronique excité,  $S_1$ .

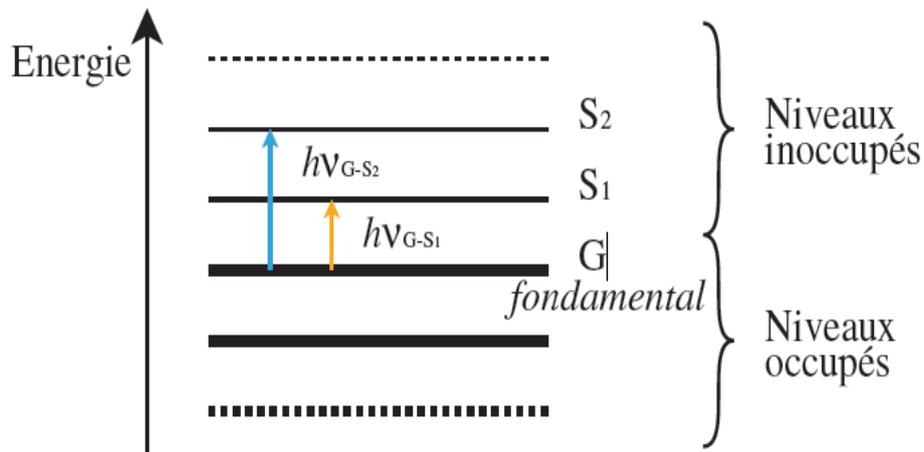


Figure III-1. Schéma des niveaux d'énergie occupés et inoccupés.

Contrairement aux atomes et aux ions, le spectre d'absorption d'un colorant est très large, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En effet, un colorant typique est composé d'une cinquantaine d'atome ou plus, ce qui engendre au moins 150 modes de

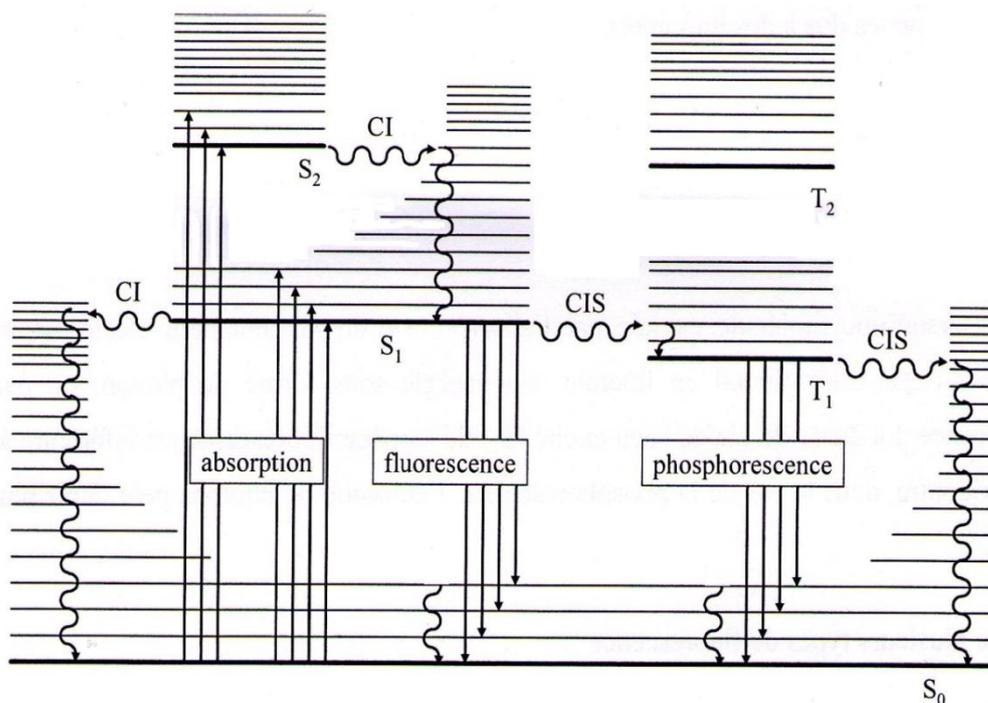
vibrations du squelette moléculaire [96]. Or, ces vibrations couvrent le spectre de manière dense. La plupart d'entre elles sont étroitement liées aux transitions électroniques de la molécule car au niveau des liaisons conjuguées, la densité d'électrons est variable. Les niveaux électroniques sont alors démultipliés en un grand nombre de niveaux vibrationnels. De plus, les perturbations collisionnelles et électrostatiques engendrées par l'environnement des molécules dédoublent encore chacun des niveaux vibrationnels. Les niveaux d'énergies rotationnels correspondants aux rotations de chaque liaison de la molécule s'ajoutent aux niveaux vibrationnels. Un quasi-continuum de niveaux d'énergie se superpose à chaque niveau électronique. Il est alors possible d'absorber un continuum de longueurs d'onde sur une grande plage spectrale.

### **III-5. La microscopie de fluorescence : définitions générales [97]**

#### **III-5.1. Le processus de photoluminescence**

La photoluminescence est un phénomène qui se traduit par l'émission de photons par une molécule qui a été irradiée par un faisceau lumineux. La photoluminescence englobe deux processus : la fluorescence et la phosphorescence, qui dépendent de la nature des états fondamentaux et excités de la molécule considérée. Le diagramme de Jablonski [98], représenté sur la figure (II-5) illustre l'absorption et l'émission de photons par une molécule.

Généralement, l'excitation de la plupart des molécules en solution s'effectue par absorption de photons dans une gamme de longueur d'onde s'échelonnant du visible à l'ultraviolet. La fluorescence est alors l'émission de photons qui se produit lors de la transition de la molécule de l'état électronique excité singulet  $S_1$  vers l'état fondamental  $S_0$ . Dans une telle transition, le spin électronique total des molécules ne change pas. La durée de vie de l'état excité  $S_1$  d'une molécule fluorescente autrement appelée fluorophore, varie typiquement de quelques dizaines de picosecondes à quelques nanosecondes. Dans le cas de la phosphorescence, la transition s'effectue entre deux états d'énergie de multiplicité de spin différente, par exemple  $T_1$  et  $S_0$ . Les durées de vie de la phosphorescence s'échelonnent typiquement d'une certaine de microsecondes à quelques secondes.



**Figure III-2. Diagramme de Jablonski.**

$S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  désignent respectivement l'état fondamental singulet, le premier et le deuxième états excités singulets.  $T_1$  est le premier état excité triplet. Pour chacun de ces états d'énergie plusieurs états vibrationnels notés 0, 1, 2, ... peuvent exister.

Plus précisément, le processus d'absorption d'un photon par une molécule amène un électron sur un niveau singulet  $S_1$  ou  $S_2$ . A température ambiante, la molécule retombe rapidement vers l'état de vibration le plus bas de  $S_1$  : ce processus est appelé conversion interne.

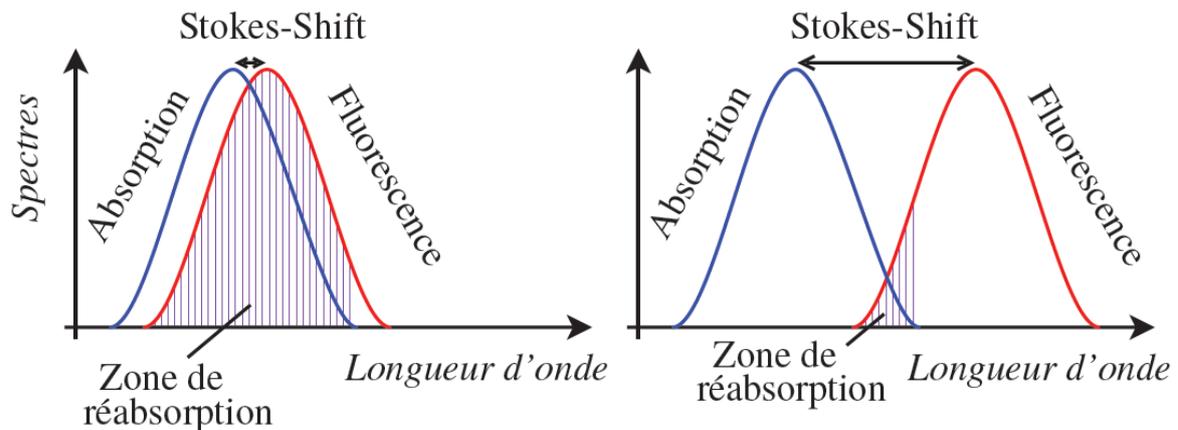
Plusieurs évolutions sont alors possibles :

- La molécule retombe vers l'état fondamental  $S_0$  et émet un photon de fluorescence,
- La molécule passe vers l'état triplet  $T_1$  par une transition non radiative. Le retour de  $T_1$  à  $S_0$  peut s'accompagner de l'émission d'un photon de phosphorescence. Signalons que la probabilité de passage de  $S_1$  vers  $T_1$  est nettement plus faible que la désexcitation radiative  $S_1$  vers  $S_0$ ,
- La molécule revient dans son état fondamental dans émission de photons. Ces transitions non radiatives sont plus ou moins fréquentes en fonction de divers paramètres liés à l'environnement direct de la molécule.

### III-5.2. Caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence d'une molécule [99]

Les conversions internes qui se produisent lors de la désexcitation d'une molécule, sont à l'origine de pertes d'énergie entre les photons d'excitation et les photons d'émission.

Ainsi, on remarque que la longueur d'onde centrale d'émission  $\lambda_E$  est toujours supérieure à la longueur d'onde centrale d'absorption  $\lambda_A$ . Ce phénomène est appelé déplacement de Stokes Figure (IV-3).



**Figure III-3. Profil caractéristique des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence d'une molécule.**

Généralement, le spectre d'émission de fluorescence est une image inversée (effet miroir) du spectre d'absorption. Ces spectres doivent être considérés en termes de distribution de probabilités de transition et sont caractéristiques de la structure énergétique des molécules.

Chaque molécule peut être définie par des spectres d'absorption et d'émission qui lui sont propres et qui reflètent les transitions énergétiques autorisées par le principe de Pauli.

Le déplacement de Stokes est une caractéristique importante : en effet, si ce déplacement est faible, il sera difficile de séparer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission au moyen de filtres. La détection efficace du signal de fluorescence sans bruit parasite provenant de l'excitation sera alors compromise. De plus si le recouvrement entre les deux spectres est important, une réabsorption des photons de fluorescence émis peut se produire et provoquer des distorsions dans le spectre d'émission.

L'effet « miroir » entre les deux spectres d'absorption et d'émission n'est pas toujours observé : des dissimilitudes entre les deux spectres peuvent révéler l'existence de plusieurs formes de la molécule considérée, caractérisées par des longueurs d'onde d'absorption et/ou d'émission différentes. Plus le Stokes-Shift est faible, plus les spectres se superposent et plus il y a de risque de réabsorption des longueurs d'onde émises par fluorescence.

## **III-6. Spectres d'absorption et d'émission de la rhodamine B [100] [101] [102] [103]**

### **III-6.1. La rhodamine B**

Les xanthènes sont les fluorophores les plus employés couramment. Leur popularité résulte de leurs longueurs d'onde d'émission et d'excitation élevées. Les colorants de xanthène incluent principalement ceux de la rhodamine, qui sont employés couramment en tant que colorants basiques, ils ont une forte stabilité et longue longueur d'onde.

En tant qu'un genre de xanthène, la rhodamine B est un colorant industriel et analytique habituellement utilisé comme marqueur et traceur fluorescent. Récemment, il a trouvé une large application en tant que matrices solides pour lasers à colorants ou comme lames collectrices pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Ce colorant est compatible avec beaucoup de produits chimiques organiques et inorganiques, et est fourni par la plupart des fournisseurs chimiques.

La rhodamine B a une structure chimique varie selon laquelle si elle est dans un environnement aqueux ou moins polaire. Dans ce dernier, la molécule de la rhodamine B subit une fermeture d'anneau heterocyclique qui la rend fluorescente sous certaines longueurs d'onde d'excitation. Donc elle présente dans le visible des spectres d'absorption dont les aspects diffèrent suivant le solvant employé. Par exemple la rhodamine B dans le chloroforme présente une forte bande d'absorption vers 554 Å. L'intensité de cette bande se trouve fortement diminuée en employant comme solvant le styrolène ou l'éthyl-benzène.

L'équilibre entre les deux formes de la rhodamine B (RB), du zwitterion coloré et de la lactone sans couleur, montrés dans la (figure III-4) a été connu depuis longtemps.

Bien que beaucoup de composés et de dérivés de rhodamine ont été obtenues, il y a moins d'articles, (Barra et al, Klein et al.....) [104] [105] [106], qui ont rapporté au sujet de la détermination de la structure cristalline pour des dérivés de rhodamine, notamment une étude analyse structurale de la forme lactone de la rhodamine B par diffraction monocristalline de X-ray .

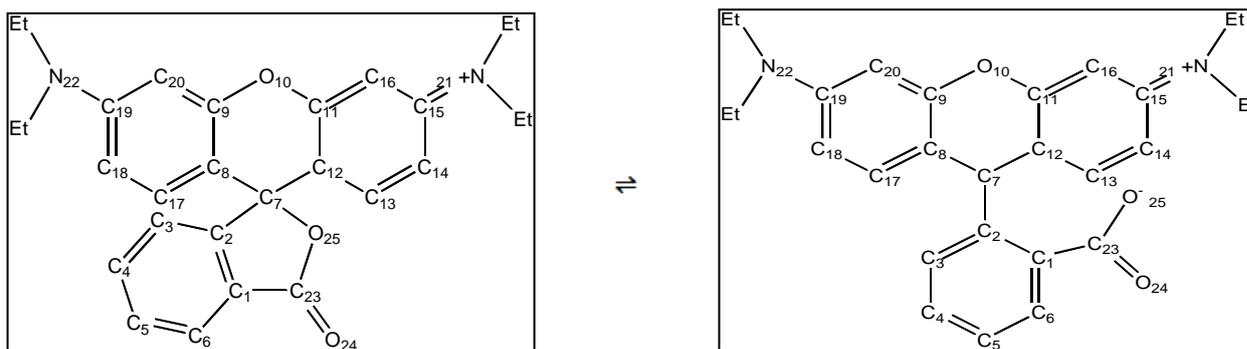


Figure III-4. Equilibre LQ de la rhodamine B

### III-6-2. Absorption et fluorescence de la rhodamine B

En 1976, Klein et Hafner ont publié une étude sur la fluorescence de la forme lactone de la rhodamine B dans différents solvants. Le principe est que la longueur d'onde de la fluorescence de la forme lactone de la rhodamine B est fortement dépend de la polarité du solvant.

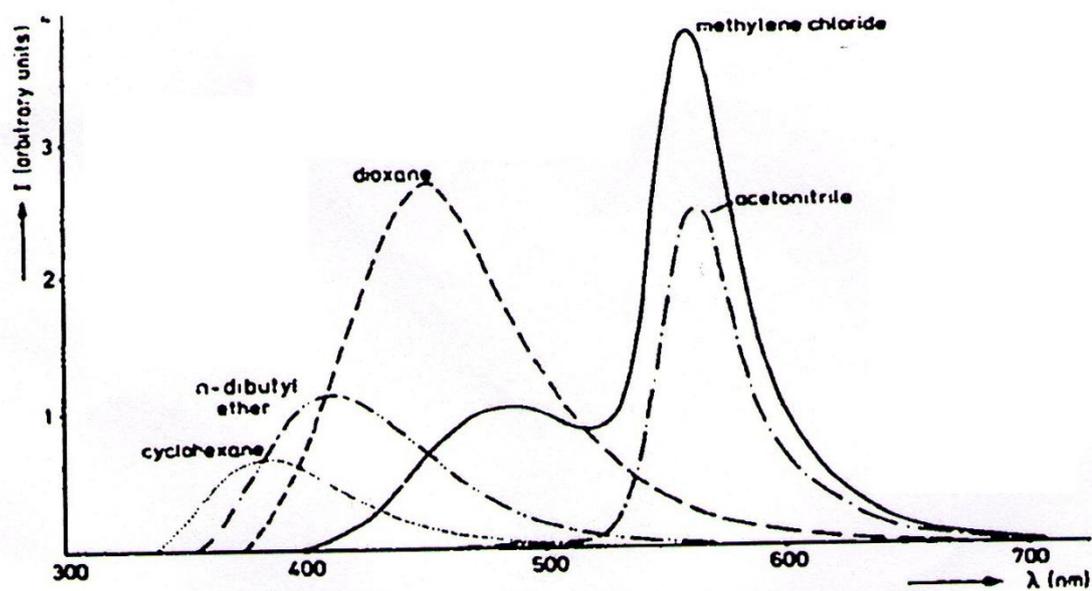


Figure III-5. Spectre de fluorescence de la rhodamine B dans différents solvants [107]

La figure (III-5) montre un effet de solvant très important sur le spectre de fluorescence de la rhodamine BL ; en augmentant la polarité de solvant la fluorescence de la rhodamine BL décale vers  $19000\text{ cm}^{-1}$ . En dichloromethane la fluorescence des deux formes lactone et quinone de la rhodamine B est clairement vu. En acetonitrile presque toute la fluorescence vient de la forme quinone de la rhodamine B, une petite fluorescence de la forme lactone peut observer.

Le maximum de fluorescence et l'absorption sont montrés dans le tableau suivant :

Solvant	Absorption $\bar{\nu}_{\text{abs}}(\text{cm}^{-1})$	Fluorescence	
		Forme lactone $\bar{\nu}_{\text{L}}(\text{cm}^{-1})$	Forme quinone $\bar{\nu}_{\text{Qu}}(\text{cm}^{-1})$
Cyclohexane	32300	25150	-
Benzène	31950	22350	-
chlorobenzène	31630	20950	-
dichloromethane	31700	19900	17500
acetonitrile	31700	19100	17500
methanol	18400	-	17480

**Tableau III-1. Absorption et fluorescence des deux forme lactone et quinone en différents solvants [108]. [109].**

Hinckley et Seybold (1988) [110] [111] ont examiné la solvatochromism ??? de la rhodamine B dans 16 et 14 solvants protiques et aprotiques respectivement, ils ont conclu l'absence la forme quinone de la rhodamine B en solvants aprotiques, et qu'elle présente en équilibre avec la forme lactone dans les solvants protiques. La position de l'équilibre  $\text{L} \rightleftharpoons \text{Q}$  donc semble être tributaire a la fois de la liaison d'hydrogène colorant-solvant (favorisant la quinone) et les propriétés diélectriques/ polarisabilité du solvant.

Dans les années suivantes, beaucoup d'exemples ont soutenu l'idée que l'absorption et la fluorescence de la rhodamine B dépendent fortement de la polarité du solvant, dont le plus récent c'est celui de Cavallo et Moore [56], qui ont réalisé une étude structurale et thermodynamique pour les deux formes (lactone et quinone) de la rhodamine B en introduisant l'effet de solvant.

## III-7. Propriétés électroniques des états excités de la rhodamine B calculées

### III-7.1. Procédure de calcul

Pour assurer une meilleure compréhension des facteurs électroniques qui influent sur le cours de l'équilibre  $L \rightleftharpoons Q$  de la rhodamine B, nous avons réalisé une étude théorique de ses deux formes non protonée (lactone et quinone) et protonée, reposant sur le calcul des spectres d'absorption et d'émission des différentes formes.

L'ensemble des calculs a été réalisé pour l'essentiel à l'aide du programme *Gaussian*...et GDV (Gaussian version développée sous LINUX en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la TDDFT. La base de gaussiennes utilisée 6-31+G(d) a été choisie, malgré son coût de temps de calcul, pour inclure des fonctions diffuses qui devraient stabiliser le groupe carboxyle anionique et pour déterminer une meilleure évaluation d'énergie [102].

Trois fonctionnelles ont été adoptées dans ce travail : la fonctionnelle hybride non paramétrée dite PBE0 [103] et deux fonctionnelles CAMB3LYP et LCWPBE [104].....

Toutes les structures, à l'état fondamental et l'état excité, ont été entièrement optimisées. La nature du point stationnaire est ensuite déterminée par un calcul de fréquences, qui doivent toutes être positives afin de s'assurer que l'on se situe bien sur un minimum de la surface d'énergie potentielle.

Les transitions électroniques verticales qui correspondent aux spectres UV-visible d'absorption ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT [105], comme il est implémenté dans le programme *Gaussian* avec la même base et les mêmes fonctionnelles, sur une gamme de longueurs d'onde allant environ jusqu'à 200/230 nm.

L'émission de l'état excité à l'état fondamental, correspondant au processus de fluorescence et phosphorescence a été calculé par la même procédure mais avec la structure optimisée à l'état excité singulet et triplet.

Lors de nos calculs nous avons utilisé les approches suivantes :

- Aucune contrainte géométrique n'a été utilisée.
- L'effet de solvant (acétonitrile  $CH_3CN$ ) a été pris en compte en utilisant le modèle PCM (Polarisable Continuum Model).

Le processus de l'étude est montré par la figure (III-6)

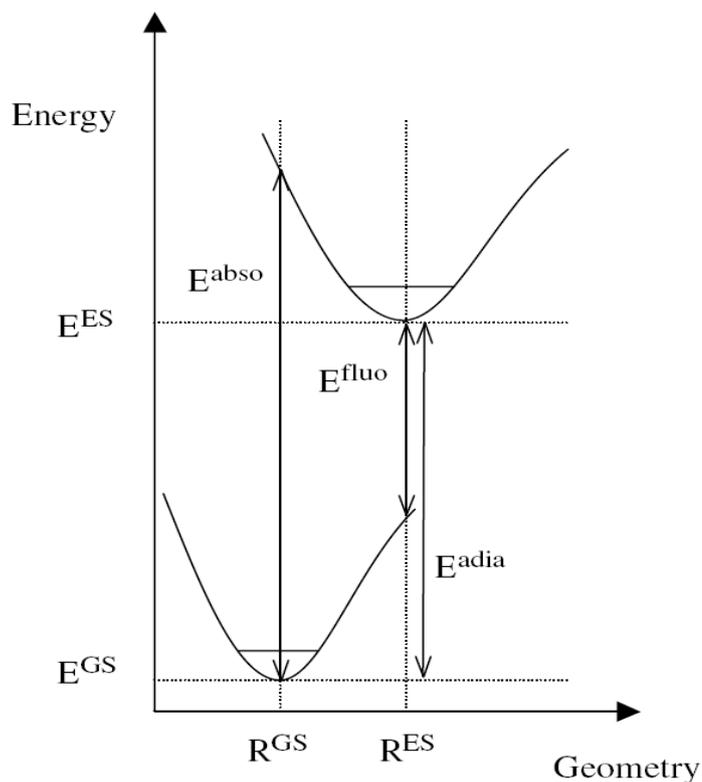
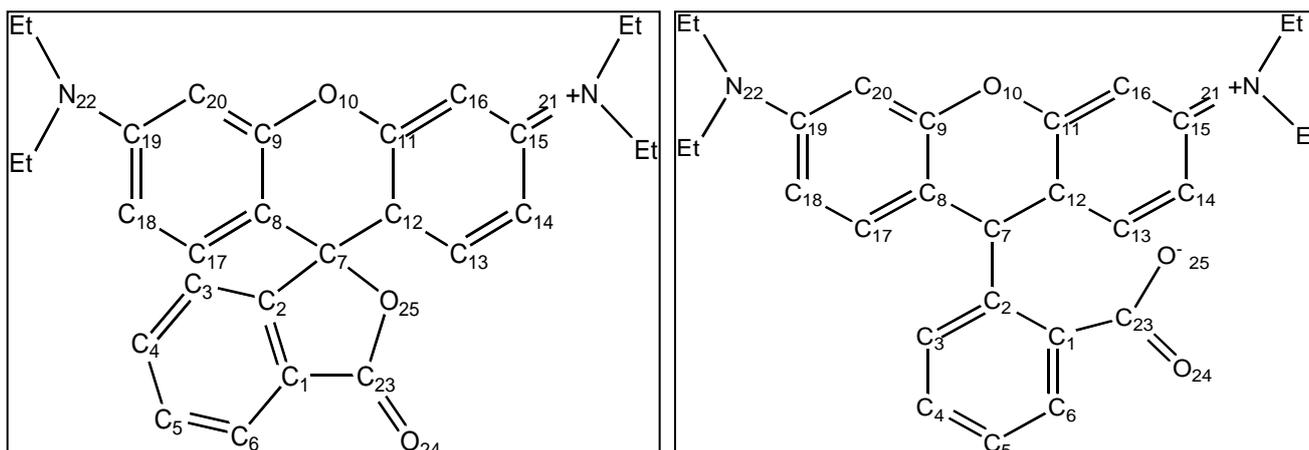


Figure III-6. Présentation de processus de l'étude [112]

### III-7.2. Présentation des espèces étudiées

Trois formes de la rhodamine B ont été retenues pour l'étude théorique. La première c'est la forme lactone, la forme quinone et la forme protonée.

Pour les trois formes, les azotes se trouvent en dehors du noyau benzénique (comme dans l'aniline) du xanthène, avec la présence d'un groupe carboxyle anionique pour la forme quinone, la cyclisation (ou lactonisation) de cette dernière, donne le cycle lactonique (un hétérocycle oxygéné). Et en fin la forme protonée qu'elle résulte de la protonation de la forme quinone, elle comporte donc le groupement hydroxyle.



(a) Forme lactone de la rhodamine B

(b) Forme quinone de la rhodamine

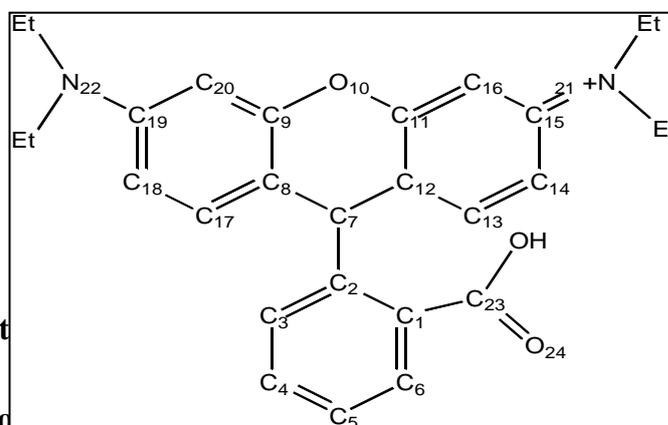


Figure III-7. Les t

B onée de la rhodamine

III-7.3. Etude théo

bdamine B

### Résultats

Les tableaux suivants montrent les paramètres géométriques (longueurs de liaisons, angles et dièdres) des structures optimisées, obtenues en utilisant les fonctionnelles PBE1PBE, CAMB3LYP et LCWPBE à l'état fondamental.

Les données de la littérature concernant la forme lactone, sont également récapitulées dans ces tableaux.

RhodamineBL				
Etat gazeux	(CH <sub>3</sub> CN) PBE1PBE	Exp	(CH <sub>3</sub> CN) CAMB3LYP	CH <sub>3</sub> CN LCWPBE

<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	1.385	1.387	-	1.384	1.379
<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub></b>	1.392	1.393	-	1.391	1.388
<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub></b>	1.479	1.473	-	1.474	1.476
<b>bC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></b>	1.390	1.390	-	1.388	1.386
<b>bC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub></b>	1.514	1.512	-	1.514	1.510
<b>bC<sub>7</sub>-C<sub>8</sub></b>	1.502	1.498	-	1.500	1.499
<b>bC<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	1.502	1.498	-	1.500	1.500
<b>bC<sub>7</sub>-O<sub>25</sub></b>	1.481	1.502	1.515	1.505	1.482
<b>bC<sub>9</sub>-O<sub>10</sub></b>	1.364	1.366	-	1.369	1.366
<b>bO<sub>10</sub>-C<sub>11</sub></b>	1.364	1.365	-	1.369	1.366
<b>bC<sub>15</sub>-N<sub>21</sub></b>	1.387	1.379	-	1.383	1.380
<b>bC<sub>19</sub>-N<sub>22</sub></b>	1.389	1.379	-	1.385	1.381
<b>bC<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	1.207	1.215	-	1.346	1.344
<b>bC<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	1.207	1.215	-	1.214	1.211
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></b>	120.7	120.6	-	120.6	120.7
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub></b>	109.4	109.9	-	110.0	109.7
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	107.8	108.5	-	108.4	108.3
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub>-O<sub>25</sub></b>	129.3	129.0	-	129.3	129.4
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub></b>	113.4	114.1	114.5	114.2	113.6
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	113.4	114.1	114.1	114.2	113.6
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-O<sub>25</sub></b>	102.2	101.5	100.6	101.3	101.9
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>23</sub></b>	108.3	108.2	-	108.3	108.0
<b>aC<sub>8</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	110.8	111.0	111.6	111.1	110.9
<b>aC<sub>8</sub>-C<sub>7</sub>-O<sub>25</sub></b>	108.2	107.7	107.3	107.6	108.1
<b>aC<sub>9</sub>-O<sub>10</sub>-C<sub>11</sub></b>	119.1	119.1	-	119.3	119.1
<b>aC<sub>12</sub>-C<sub>7</sub>-O<sub>25</sub></b>	108.3	107.7	107.7	107.5	108.0
<b>dC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	116.3	115.4	89.8	115.3	116.0

**Tableau III-2. Paramètres géométriques calculées (en Å et en °) en acétonitrile et expérimentales de la rhodamine BL**

<b>Rhodamine BQ</b>		
<b>(CH<sub>3</sub>CN)</b>	<b>(CH<sub>3</sub>CN)</b>	<b>(CH<sub>3</sub>CN)</b>
<b>PBE1PBE</b>	<b>CAMB3LYP</b>	<b>LCWPBE</b>

<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	1.402	1.400	1.395
<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub></b>	1.397	1.395	1.391
<b>bC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub></b>	1.522	1.525	1.523
<b>bC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></b>	1.400	1.398	1.395
<b>bC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub></b>	1.488	1.491	1.489
<b>bC<sub>7</sub>-C<sub>8</sub></b>	1.411	1.407	1.405
<b>bC<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	1.411	1.407	1.405
<b>bC<sub>9</sub>-O<sub>10</sub></b>	1.355	1.356	1.351
<b>bO<sub>10</sub>-C<sub>11</sub></b>	1.355	1.356	1.351
<b>bC<sub>15</sub>-N<sub>21</sub></b>	1.357	1.357	1.353
<b>bC<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	1.254	1.255	1.252
<b>bC<sub>23</sub>-O<sub>25</sub></b>	1.261	1.259	1.258
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></b>	119.9	119.9	120.1
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub></b>	122.5	123.0	122.8
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	115.2	115.7	115.3
<b>aC<sub>1</sub>-C<sub>23</sub>-O<sub>25</sub></b>	117.6	117.4	117.5
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub></b>	120.5	120.4	120.4
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	120.5	120.4	120.4
<b>aC<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>23</sub></b>	120.3	121.0	120.5
<b>aC<sub>9</sub>-O<sub>10</sub>-C<sub>11</sub></b>	120.8	121.1	121.0
<b>aO<sub>24</sub>-C<sub>23</sub>-O<sub>25</sub></b>	127.2	126.9	127.2
<b>dC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub></b>	95.7	94.9	95.3

**Tableau III-3. Paramètres géométriques calculées (en A° et en °) de la rhodamine BQ**

<b>RhodamineBH</b>				
	<b>Etat gazeux</b>	<b>(CH<sub>3</sub>CN) PBE1PBE</b>	<b>(CH<sub>3</sub>CN) CAMB3 LYP</b>	<b>(CH<sub>3</sub>CN) LCWPBE</b>
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	1.408	1.408	1.405	1.400
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub></b>	1.399	1.401	1.398	1.393

C <sub>1</sub> -C <sub>23</sub>	1.485	1.486	1.486	1.488
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.397	1.397	1.394	1.391
C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	1.489	1.488	1.493	1.490
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.405	1.405	1.403	1.399
C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub>	1.405	1.405	1.402	1.399
C <sub>9</sub> -O <sub>10</sub>	1.352	1.353	1.355	1.351
O <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.353	1.354	1.354	1.350
C <sub>15</sub> -N <sub>21</sub>	1.354	1.355	1.353	1.348
C <sub>19</sub> -N <sub>22</sub>	1.354	1.355	1.353	1.348
C <sub>23</sub> -O <sub>24</sub>	1.213	1.219	1.215	1.213
C <sub>23</sub> -O <sub>25</sub>	1.341	1.333	1.341	1.336
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.1	119.2	119.1	119.3
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	123.1	123.8	123.8	123.8
C <sub>1</sub> -C <sub>23</sub> -O <sub>24</sub>	124.4	124.0	124.6	124.4
C <sub>1</sub> -C <sub>23</sub> -O <sub>25</sub>	113.0	113.1	113.3	113.3
C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	120.4	120.4	120.3	120.3
C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub>	120.5	120.4	120.3	120.3
C <sub>9</sub> -O <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	121.2	121.2	121.4	121.3
O <sub>24</sub> -C <sub>23</sub> -O <sub>25</sub>	122.6	122.9	122.0	122.3
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	90.9	90.9	92.3	95.5

**Tableau III-4. Paramètres géométriques calculées (en A° et en °) de la rhodamine B protonée**

### Discussion

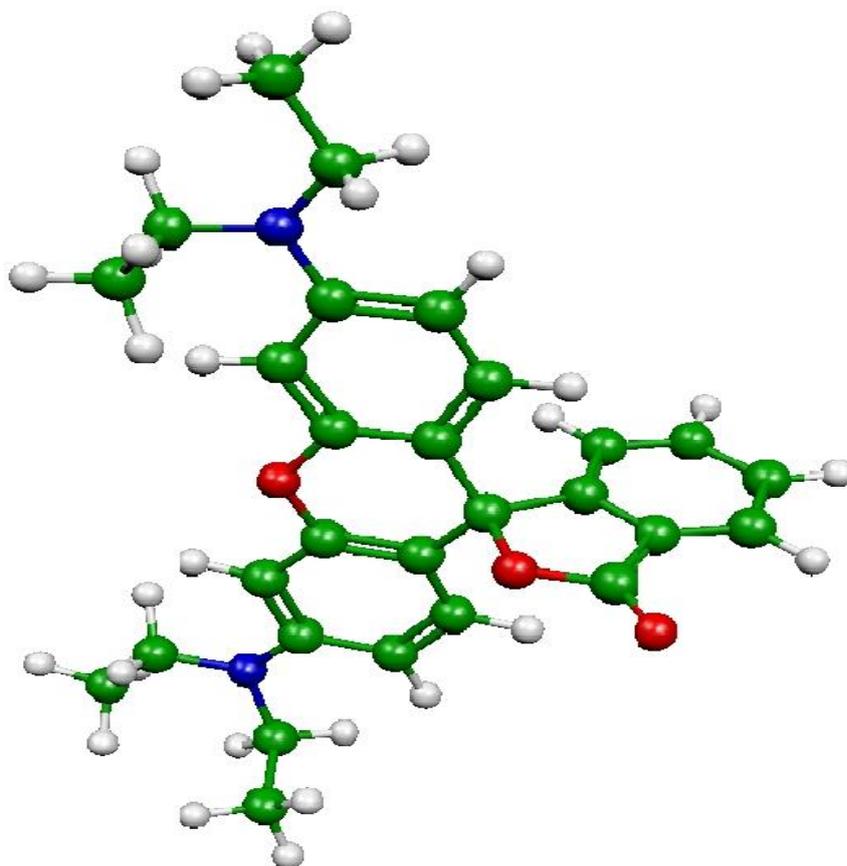
On constate que les changements des paramètres en passant d'une forme à une autre, à l'état gazeux et en solution, et en utilisant les trois fonctionnelles, sont très semblables.

Nos résultats de calcul pour la forme lactone, sont en bon accord avec les données de la littérature.

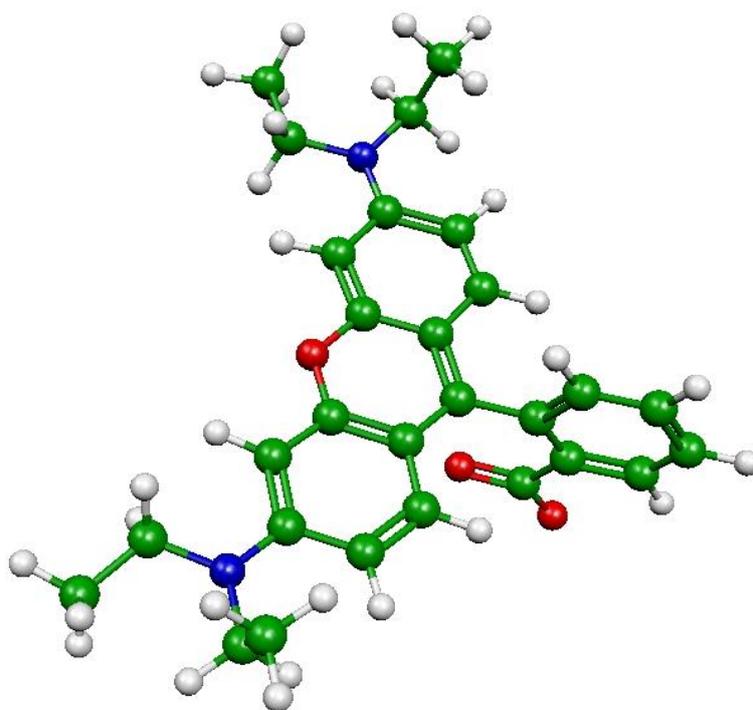
L'optimisation de la rhodamine B non protonée en phase gazeuse conduit toujours à la forme lactone. En effet, c'est que grâce à l'effet de solvant qui est possible d'obtenir la forme quinone.

Par contre, la protonation de la rhodamine B favorise toujours la forme quinone, ce qui rationalise la nécessité d'un solvant polaire aprotique pour l'obtention d'un équilibre entre les deux formes, et ce qui est en accord avec l'expérience.

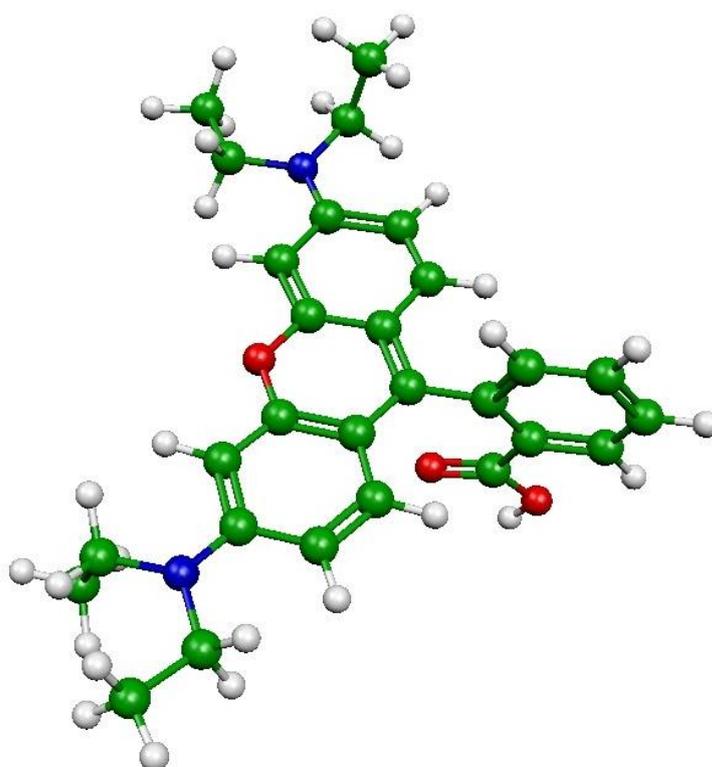
Les structures optimisées des trois formes lactone, quinone non protonée et protonée de la rhodamine B sont montrés dans les figures (IV-8), (IV-9) et (IV-10) respectivement.



**Figure III-8. Structures optimisées LCW3PBE de la forme lactone de la rhodamine B**



**Figure III-9. Structures optimisées LCW3PBE de la forme quinone non protonée de la rhodamine B**



**Figure III-10. Structures optimisées LCW3PBE de la forme quinone protonée de la rhodamine B**

La formation de la liaison C-O (conduisant au noyau lactonique) change naturellement l'hybridation du C<sub>7</sub> de sp<sup>2</sup> à sp<sup>3</sup>.

Le calcul indique que le conformère le plus stable pour les trois formes n'est pas plan.

Les trois formes sont composées d'une section planaire centrale et deux groupes planaires liés à l'atome central de carbone C<sub>7</sub> :

Le plan central principal, contient la partie xanthène (les atomes C<sub>9</sub>- C<sub>13</sub> et O<sub>10</sub>) et les deux atomes d'azote N<sub>21</sub> et N<sub>22</sub> des substituants diethylamino.

Le plan lactone pour la rhodamine BL, contient l'atome central de carbone C<sub>7</sub> et les atomes O<sub>24</sub>, O<sub>25</sub>, C<sub>23</sub> C<sub>1</sub> C<sub>2</sub>

Le groupe phényle, contient les atomes de carbone C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Le plan de xanthène et le plan lactonique sont perpendiculaires pour les deux formes quinone protonée et non protonée, et forment un angle de (~115°) pour la forme lactone.

On constate que pour la forme quinone la liaison (C<sub>7</sub>-O<sub>25</sub>) de longueur ~1.500Å est plus longue qu'une liaison normale simple (C-O) qui traduit l'équilibre L ⇌ Q de la rhodamine B. Toutes les autres liaisons sont normales.

Les valeurs des angles autour le carbone central C<sub>7</sub> pour les trois formes de la rhodamine B, sont (~120°) pour la forme quinone protonée et non protonée, et (~109.5°) pour la forme lactone, alors que autour de carbone du groupe carboxyle C<sub>23</sub> toutes les angles sont presque de valeur 114°.

Ces résultats sont tout à fait logiques et suggèrent d'un part, le changement de la géométrie de la forme quinone en particulier autour du carbone central favorisant la transformation de l'hybridation du carbone de sp<sup>2</sup> à sp<sup>3</sup> dans le processus de lactonisation. Et d'autre part la formation de la liaison (C<sub>7</sub>-O<sub>25</sub>) exige que le groupe carboxyle soit dirigé vers le carbone central électrophile C<sub>7</sub> pour une position approprié pour le déroulement de cyclisation.

Selon les résultats du calcul, on constate aussi que la liaison C<sub>23</sub>-O<sub>25</sub> est plus grande dans la forme quinone protonée que dans la forme quinone non protonée d'une valeur de ~0.1 Å, ce qui est expliqué probablement par l'effet stabilisant de la protonation sur le groupe carboxyle.

Si on compare la structure optimisée pour les deux forme lactone et quinone, on constate que les deux groupes diethylamino sont symétriques dans la forme quinone non protonée, et non symétriques dans la forme lactone et quinone protonée, ce qui due de la flexibilité de la liaison N-C (xanthène) ; en effet, la rotation autour de cette liaison est considérablement restreinte par la résonance le l'atome de l'azote avec le cycle xanthène dans la forme quinone non protonée, par contre, la forme lactone et la forme quinone protonée sont caractérisés par

une réduction de séparation de charge et donc par une rotation plus libre autour de la liaison N-C (xanthène).

Les écarts des énergies électroniques ainsi que des énergies libres des deux formes de la rhodamine B, rassemblées dans le tableau ci-dessous, montrent que la forme lactone est la plus stable.

	Forme lactone	Forme quinone
$\Delta E$ (KCAL/MOL)		
PBE0	-	5.83
CAMB3LYP	-	5.81
LCWPBE	-	13.23
	-	4.76
$\Delta G$ (KCAL/MOL)	-	5.17
PBE0	-	12.91
CAMB3LYP		
LCWPBE		

**Tableau III-5. Energies électroniques et libres calculées ( en Kcal/mol) en acétonitrile des deux formes lactone et quinone de la rhodamine B**

On dégage aussi du tableau III-5 que ; à l'acceptation de la LCWPBE qui prévoit des écarts un peu élevées (due probablement à l'inadaptation de cette méthode pour les calculs thermodynamique), les deux autres méthodologies (PBE0 et CAMB3LYP) ont donné des résultats moins élevés et presque identiques, ce qui est bien prévisible vu l'existence de la forme lactone et quinone en équilibre dans l'acétonitrile.

#### III-7.4. Transitions électroniques

Deux quantités en rapport avec le spectre UV-visible sont accessibles à partir des calculs TDDFT : l'énergie de chaque transition électronique et la force d'oscillateur correspondante. Grâce à ces deux données, les spectres UV-visible sont ensuite simulés en utilisant des fonctions gaussiennes pour simuler l'élargissement de chaque bande afin de pouvoir comparer directement les résultats avec les données expérimentales. Comme l'intégrale des fonctions gaussiennes est proportionnelle à la force d'oscillateur, le seul paramètre à ajuster reste la longueur de bande à mi hauteur

Toutes les transitions électroniques calculées, ayant une force d'oscillateur plus grande que 0.01, avec leurs énergies en (ev et nm) et avec les orbitales qui sont impliqués dans les transitions et le type de ces transitions sont montrés dans les tableaux ci-dessous suivies des figures représentant les orbitales moléculaires participants dans ces transitions

<b>PBE0</b>					
<b>état</b>	<b>Ev</b>	<b>nm</b>	<b>f</b>	<b>transition(%)</b>	<b>Type</b>
<b>1</b>	4.34	285	0.033	118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>2</b>	4.35	285	0.028	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

				118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>3</b>	4.40	285	0.234	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>4</b>	4.48	276	0.035	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>5</b>	4.78	259	0.034	113→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>6</b>	4.80	258	0.067	113→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>7</b>	4.84	256	0.052	117→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>8</b>	4.99	248	0.069	116→12	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>9</b>	5.05	245	0.029	116→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>10</b>	5.10	243	0.043	112→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

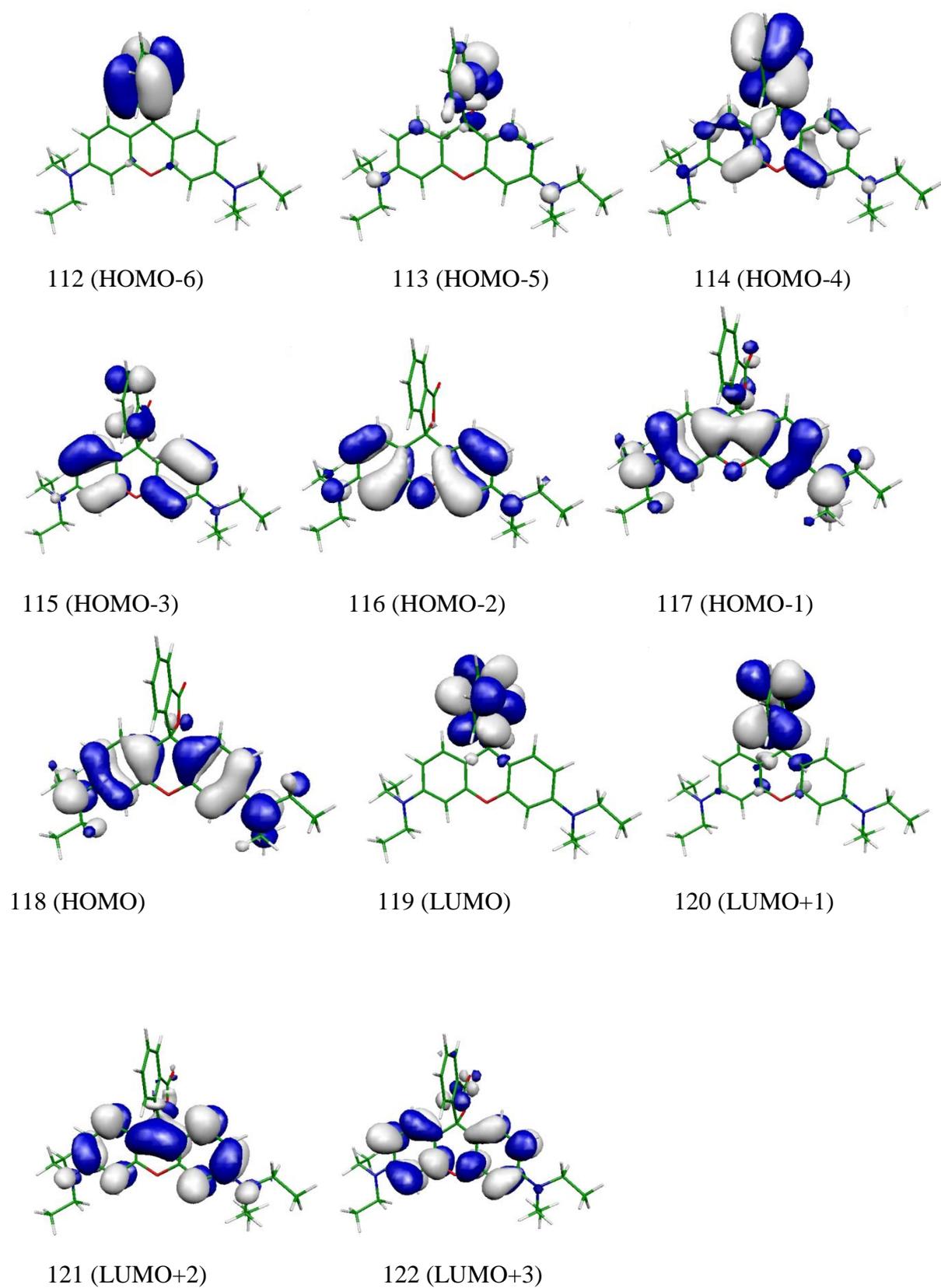
### CAMB3LYP

état	Ev	nm	f	transition(%)	Type
<b>1</b>	4.51	275	0.053	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>2</b>	4.57	271	0.274	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>3</b>	4.70	264	0.061	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>4</b>	4.73	262	0.088	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>5</b>	5.04	246	0.293	117→123	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>6</b>	5.10	243	0.273	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>7</b>	5.21	238	0.027	114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>8</b>	5.39	230	0.026	110→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

### LCWPBE

état	ev	nm	F	transition(%)	Type
<b>1</b>	4.82	257	0.241	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>2</b>	4.88	254	0.165	118→123	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>3</b>	5.24	236	0.140	115→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>4</b>	5.27	235	0.319	117→123	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>5</b>	5.37	231	0.273	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
<b>6</b>	5.39	230	0.027	110→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

**Tableau III-6. Transitions électroniques verticales (énergies) (en ev et nm) de la rhodamine B lactone en acétonitrile.**



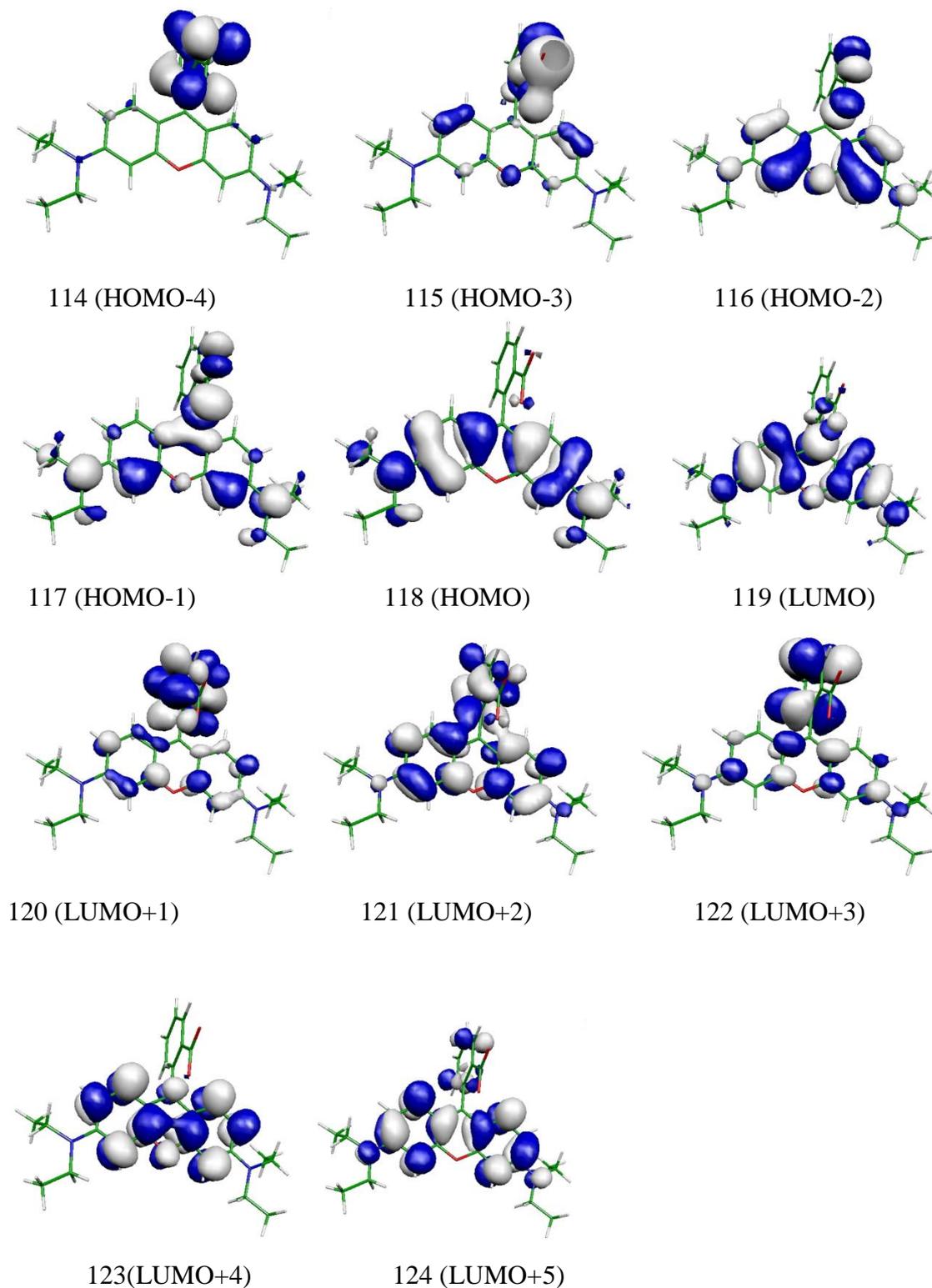
**Figure III-11. Orbitales moléculaires de la rhodamine B lactone impliquées dans les transitions électroniques tracées avec une valeur d'isosurface de 0.025 eV**

PBE0					
état	Ev	Nm	F	transition	Type
1	2.77	448	0.979	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	3.17	391	0.188	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	3.53	352	0.038	115→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	3.63	341	0.029	114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	4.33	286	0.115	118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	4.52	274	0.139	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	4.75	261	0.020	118→123	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	4.82	257	0.047	118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	4.95	250	0.034	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5.04	246	0.111	118→124	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	5.15	241	0.205	117→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	5.21	238	0.253	116→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→122	$\pi \rightarrow \pi^*$

CAMB3LYP					
état	Ev	Nm	F	transition	Type
1	2.96	419	1.119	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	3.75	331	0.188	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	3.82	324	0.066	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	5.41	229	0.023	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→125	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	5.71	217	0.943		□
					□
6	5.81	213	0.253	113→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→125	$\pi \rightarrow \pi^*$

LCWPBE					
état	Ev	Nm	F	transition	Type
1	3.1230	397.00	1.205	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	4.1872	296.10	0.095	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	4.2078	294.65	0.268	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	5.0214	246.91	0.025	110→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	5.1140	242.44	0.024	111→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	5.32	233	0.548	111→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	5.50	225	0.028	113→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

**Tableau III-7. Transitions électroniques verticales (énergies) (en ev et nm) de la rhodamine B quinone calculées en acétonitrile.**



**Figure III-12. Orbitales moléculaires de la rhodamine B quinone impliquées dans les transitions électroniques tracées avec une valeur d'isosurface de 0.025 eV**

<b>PBE0</b>					
état	ev	Nm	F	Transition	Type

1	2.67	465	1.039	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	3.20	387	0.020	117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	3.86	321	0.175	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	4.39	282	0.189	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	4.62	268	0.092	118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	4.93	251	0.136	115→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	5.01	248	0.046	115→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→123	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→124	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	5.13	242	0.625	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	5.20	238	0.038	111→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5.39	230	1.343	117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→122	$\pi \rightarrow \pi^*$

### CAMB3LYP

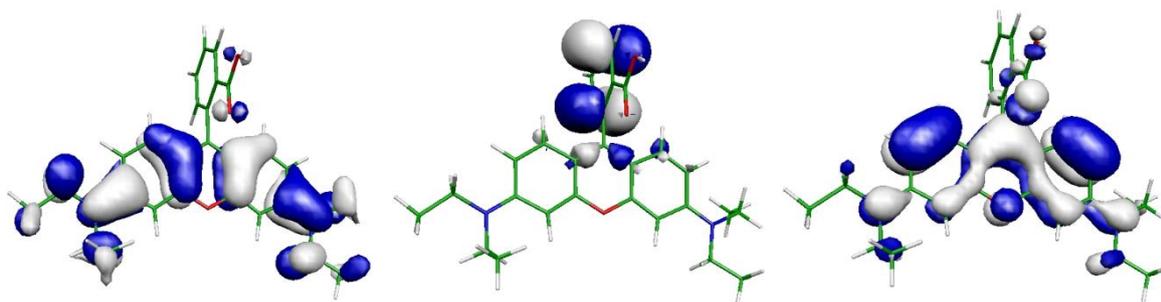
état	ev	Nm	F	transition	Type
1	2.84	437	1.163	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	4.34	286	0.204	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	4.45	279	0.060	118→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	4.84	256	0.464	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	5.35	232	0.030	118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	5.48	266	0.067	112→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	5.14	241	0.022	113→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→124	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	5.65	219	0.165	112→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	5.63	220	0.552	117→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5.85	212	0.035	118→126	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	5.68	218	0.270	117→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	5.95	208	0.220	111→119	$\pi \rightarrow \pi^*$

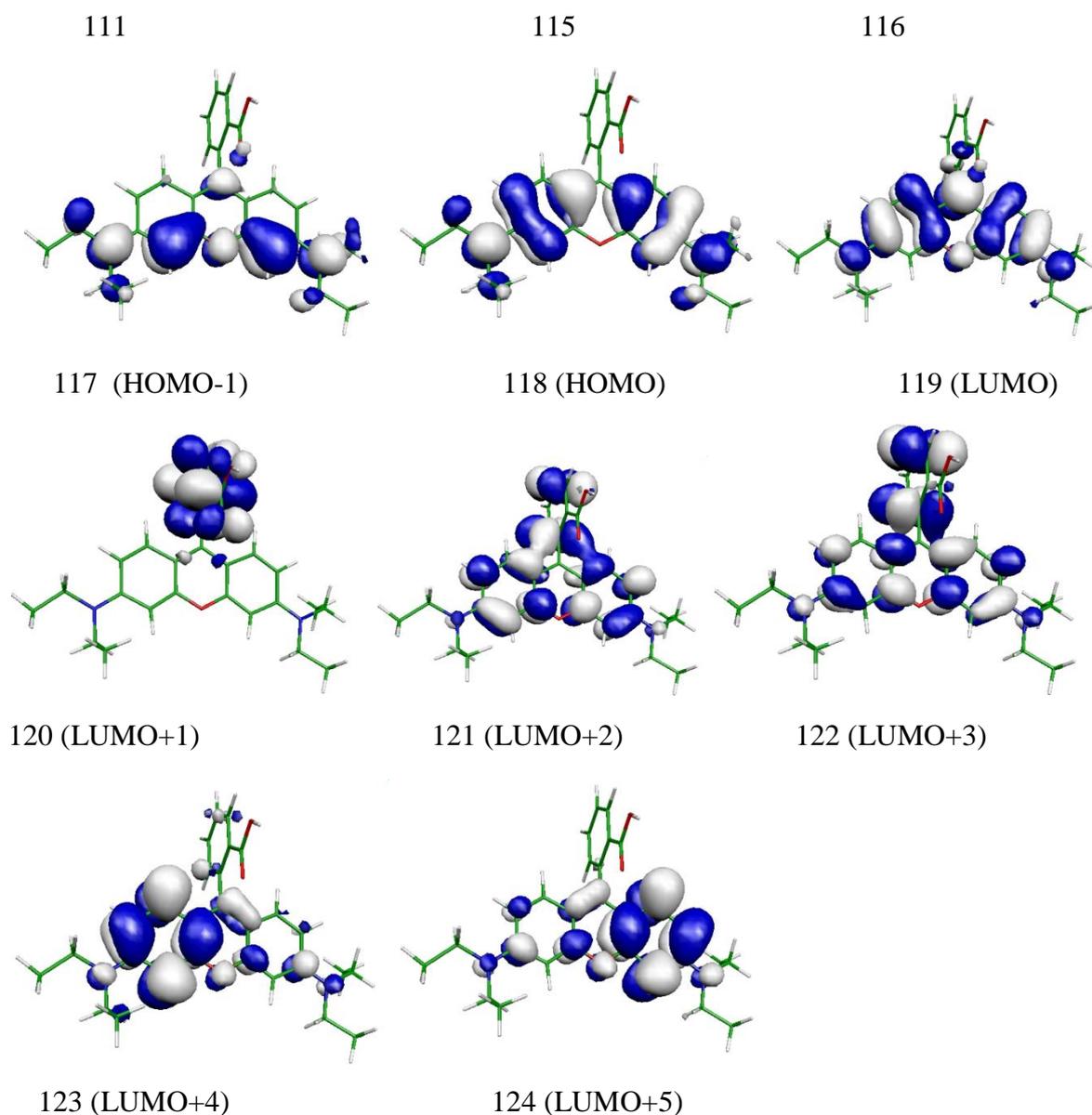
### LCWPBE

état	ev	Nm	F	transition	Type
------	----	----	---	------------	------

1	2.97	417.30	1.2510	118→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	4.74	262	0.333	116→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	5.17	240	0.472	118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	5.21	238.	0.080	115→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	5.30	234	0.027	115→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→121	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	5.77	215	0.063	114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	5.80	214	0.112	114→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	5.86	211	0.052	118→124	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118→122	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114→120	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	6.02	206	0.863	111→119	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117→121	$\pi \rightarrow \pi^*$

**Tableau III-8. Transitions électroniques verticales (énergies) (en ev et nm) de la rhodamine B protonée calculées en acétonitrile.**





**Figure III-13. Orbitales moléculaires de la rhodamine B protonée impliquées dans les transitions électroniques tracées avec une valeur d'isosurface de 0.025 eV.**

Les plus grandes longueurs d'onde d'absorption calculées et simulées des trois formes de la rhodamine B calculées avec les trois fonctionnelles en phase gazeuse et en acétonitrile en même temps que les forces d'oscillateurs respectifs sont montrées dans les deux tableaux suivants :

<b>Rhodamine B</b>	$\lambda(\text{gaz})$ (f)	$\lambda(\text{sol})$ (f)	<b><math>\lambda_{\text{sim}}</math></b>	<b><math>\lambda_{\text{exptl.}}</math></b>
	234.5 (0.06)	234.7 (0.21)	256.9(0.40)	

<b>Forme lactone</b>	237.2 (0.14)	238.0 (0.12)		
	258.2 (0.07)	259.7 (0.10)		
	281.4 (0.23)	282.7 (0.24)	283.52 (1.00)	
<b>Forme quinone</b>	-	238.0 (0.25)	278.4 (0.15)	
	-	240.9 (0.21)		304.8(0.17)
	-	246.1 (0.11)		
	-	286.3 (0.11)	344.8 (0.07)	358.0(0.09)
	-	391.6 (0.19)	392.8 (0.20)	504.1(0.35)
	-	448.1 (0.98)	448.1 (1.00)	542.6(1.17)
<b>Forme protoné</b>	226.8 (0.06)	230.1 (0.13)	249.8 (0.15)	
	239.4 (0.62)	241.6 (0.63)		
	248.2 (0.12)	251.5 (0.14)		
	280.2 (0.15)	282.4 (0.19)	280.5 (0.16)	
	320.1 (0.14)	321.1 (0.18)		
	445.1 (0.88)	465.0 (1.04)	464.7 (1.00)	

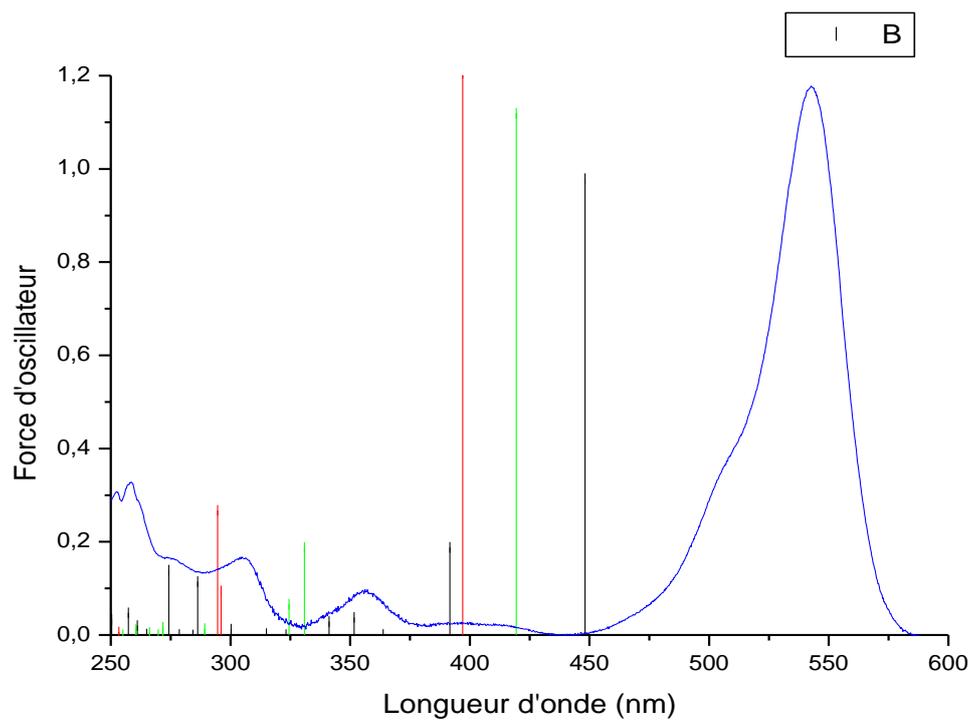
**Tableau III-9. Transitions électroniques verticales calculées en PBE0 pour les trois formes de rhodamine B en (nm)**

	<b>CAMB3LYP</b>		<b>LCWPBE</b>		<b>EXP</b>
<b>Rhodamine B</b>	$\lambda$ (f)	$\Lambda_{sim}$	$\lambda$ (f)	$\Lambda_{sim}$	$\lambda_{exptl.}$
<b>Forme lactone</b>	230.0(0.03)	250.7 (1.00)	230.1(0.03)	255.4 (1.00)	
	237.9(0.03)		230.8(0.27)		
	243.1(0.27)		235.3(0.32)		

<b>Forme quinone</b>	246.1(0.29)		236.4(0.14)		
	262.3(0.09)	269.5 (0.95)	254.0(0.16)		
	264.0(0.06)		256.9(0.24)		
	271.4(0.27)				
	275.0(0.05)				
	213.5(0.09)		225.2(0.03)	203.4 (0.47)	
	217.3(0.94)		233.2(0.55)	233.1 (0.48)	
	229.2(0.02)		242.4(0.02)		
	324.4(0.07)	269.1 (0.03)	294.6(0.27)		356.9(0.09)
	330.9(0.19)	329.1 (0.22)	296.1(0.09)	294.3 (0.30)	504.1(0.35)
419.4(1.12)	419.1 (1.00)	397.0(1.20)	397.5 (1.01)	542.6(1.17)	
<b>Forme protonée</b>	226.2(0.07)	219.8 (0.37)	214.9(0.06)	206.5 (0.45)	
	231.6(0.03)		233.7(0.03)		
	255.9(0.46)	255.7 (0.33)	238.0(0.08)		
	278.6(0.06)		240.0(0.47)	239.8 (0.44)	
	285.8(0.20)	283.8 (0.21)	261.6(0.33)	260.9 (0.27)	
	436.8(1.16)	436.6 (1.00)	417.3(1.25)	417.6 (1.00)	

**Tableau III-10. Transitions verticales calculées avec CAM-B3LYP et LC- $\omega$ PBE pour les trois formes de rhodamine B (en nm)**

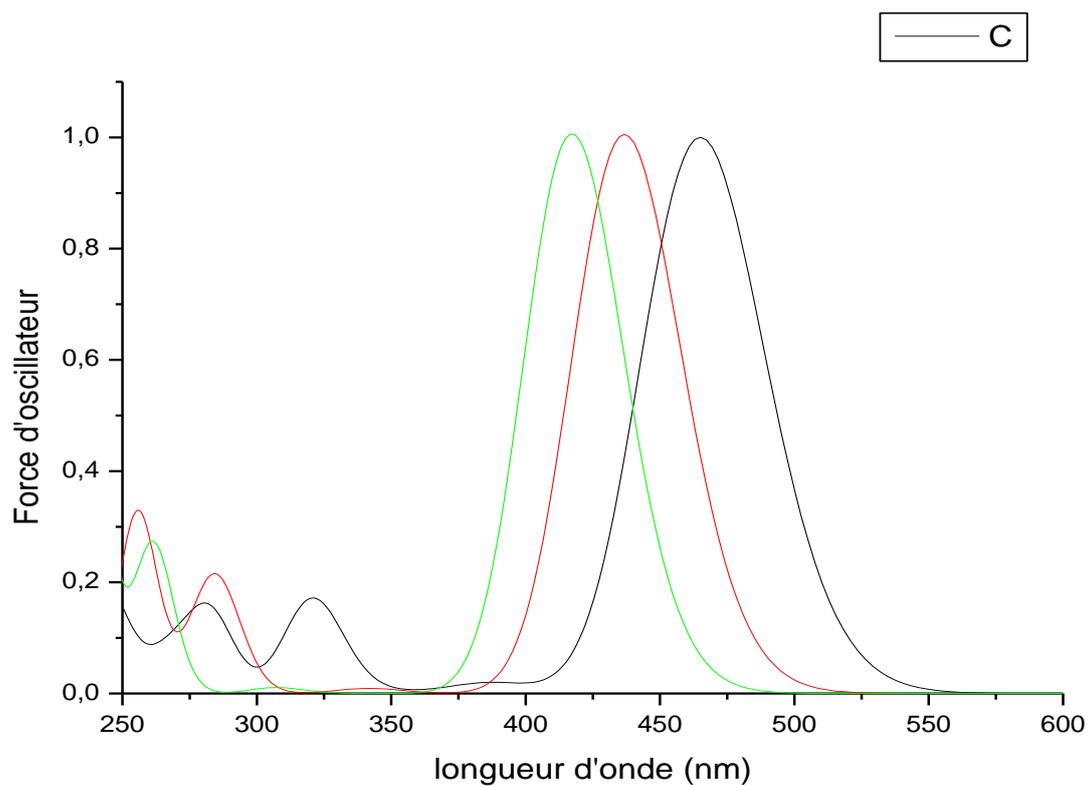
## **II-8. Spectres UV-VIS expérimentales simulés de la rhodamine BQ**



- PBE0
- CAMB3LYP
- LCWPBE

**Figure III-14. Spectre simulé (LCWPBE), (CAMB3LYP) et (PBE0) de la rhodamine B quinone**

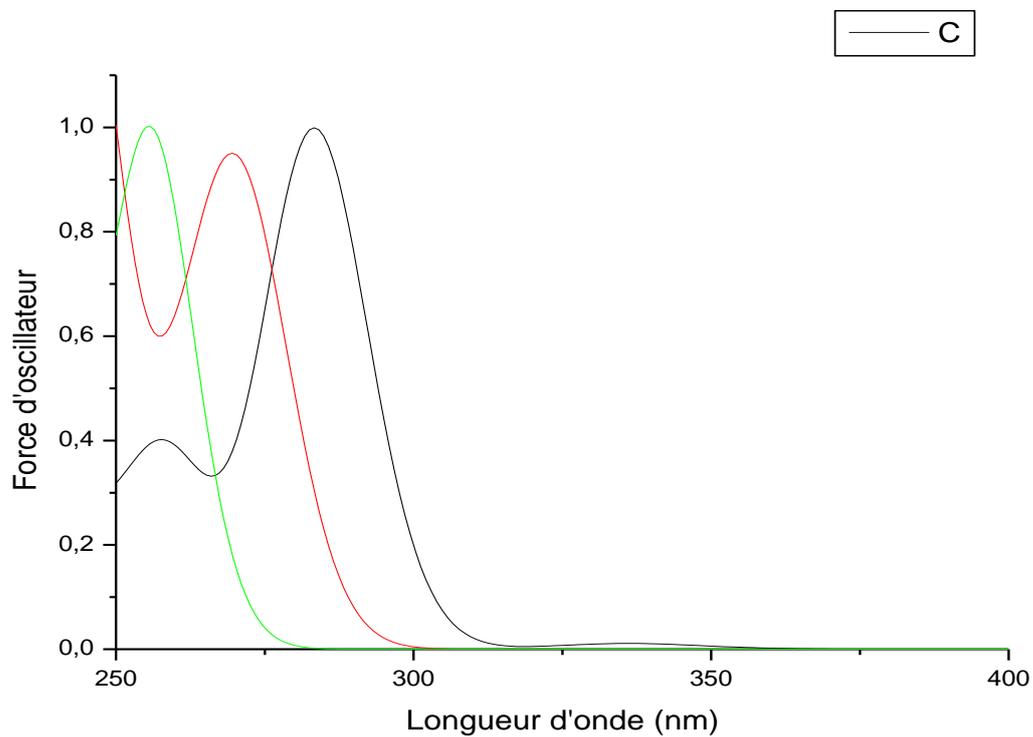
### **III-9. Spectres UV-VIS simulés de la rhodamine B protonée**



- PBE0
- LCWPBE
- CAMB3LYP

**Figure III-15. Spectre simulé (LCWPBE), (CAMB3LYP) et (PBE0) de la rhodamine B quinone proton**

### III-10. Spectres UV-VIS simulés de la rhodamine B lactone



- PBE0
- LCWPBE
- CAMB3LYP

Figure III-16. Spectre simulé (LCWPBE), (CAMB3LYP) et (PBE0) de la rhodamine B lactone

### Discussion

Nous étudierons dans un premier temps les spectres théoriques d'absorption UV-visible de la rhodamine B quinone non protonée.

La rhodamine B quinone en acétonitrile présente un fort pic d'absorption vers 450 nm ( $f \sim 1$ ) sur le spectre simulé, bien que, son intensité reproduit bien celle de la bande expérimentale située entre 450 et 550 nm (voir figure (III-14)); il y a un fort décalage au niveau de la longueur d'onde ( $\sim 100$  nm), c'est-à-dire un désaccord complet entre l'expérience et cette simulation théoriques.

D'un point de vue électronique, ce pic correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre la HOMO et la LUMO qui sont localisés sur la partie xanthène et les deux atomes d'azote de la molécule.

Il faut mentionner que, d'une part ; la contribution orbitalaire est la même sur les deux atomes d'azotes, c.-à-d. l'existence d'une délocalisation de la charge sur ces deux atomes, ce qui stabilise la HOMO, et d'autre part; la contribution orbitalaire sur le groupement carboxyle pour la LUMO (localisation de la charge sur ce groupe) qui peut s'expliquer par l'absence des molécules explicite du solvant qui peuvent liées à  $O^-$ , et ce qui déstabilise la LUMO.

Vu à ces interprétations on peut déduire que le gap énergétique est très important entre la HOMO et la LUMO de cette forme, ce qui explique probablement l'erreur entre l'expérience et la théorie.

Le spectre montre aussi la présence d'autres pics à  $\sim 250-350$  nm, qui sont en accord avec le spectre expérimental. L'intensité de ces pics se trouve fortement diminuée par rapport à celle de la transition principale. Ces transitions correspondent à des transferts électroniques des (HOMO  $-x$ ) (qui sont localisés, en passant vers les niveaux inférieures, sur le phényle et le groupe carboxyle) vers la LUMO.

On remarque aussi, qu'en passant d'une méthode à une autre, il y a des petits décalages des longueurs d'onde de ces transitions. Par exemple ; le pic principale calculé apparaît à 448.1nm en PBE0, à 419.4 nm en CAMB3LYP et à 397.0 en LCWPBE.

La protonation de cette forme (la forme quinone protonée) donne toujours un spectre d'absorption qui (red shifted) à  $\sim 500$  nm (due de l'ouverture du cycle lactonique), avec trois bandes distinctes.

La première, qui se situe approximativement entre 400 et 500 nm est la plus intense et légèrement dissymétrique. Le maximum d'intensité de cette bande se positionne au niveau de la transition à  $\sim 465$  nm de plus grande force d'oscillateur (1.04). De même que celle de la

forme quinone non protonée, elle correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre la HOMO et la LUMO qui se positionnent sur la partie xanthène et les deux atomes d'azote de la molécule. La deuxième bande qui s'étend d'environ 300 à 350 nm a une intensité bien moins élevée que la première, elle résulte en effet d'une transition à  $\sim 321.1$  nm. De même que précédemment, l'excitation à cette énergie est attribuée à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre la (HOMO-2) et la LUMO.

La troisième bande d'absorption, d'allure dissymétrique, et d'intensité presque similaire à la précédente, se positionne à environ 280 nm, elle résulte en effet de deux transitions à 251.5 et 282.4 nm de forces d'oscillateur nettement moins importantes (voir tableau III-10).

Les deux dernières bandes n'apparaissent pas totalement séparées sur le spectre simulé en CAMB3LYP ni en LCWPBE, et elles sont déplacées vers des longueurs d'onde moins élevées.

Et finalement, le spectre UV-visible de la forme lactone, qui s'étend dans la région UV, avec une bande intense et légèrement dissymétrique, se situe approximativement entre 230 et 300 nm. Sa forme et son intensité reproduisent bien la forme expérimentale.

L'enveloppe de cette bande est formée par trois transitions de force d'oscillateur importante (voir tableaux (III-9) et (III-10)). Le maximum d'intensité se positionne au niveau de la transition à  $\sim 300$  nm de plus grande force d'oscillateur. Différemment à la forme quinone cette transition correspond à un transfert de charge entre la HOMO qui est localisée sur la partie xanthène et la LUMO qui est positionnée sur les deux cycles lactone et phényle. Les deux autres transitions à  $\sim 240$  et 260 nm ont des forces d'oscillateur identiques, correspondent toujours à des transferts de charge entre les HOMO inférieures et les LUMO les plus élevées.

Le spectre montre en plus la présence d'une deuxième bande se situe environ de 230 nm elle n'est pas complètement séparée de la bande principale, elle correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre la HOMO-6 et la LUMO+1 qui sont uniquement localisées sur la partie lactone phényle de la molécule.

## Conclusion

En comparant les spectres des deux formes quinone protonée et non protonée, on remarque tout d'abord que l'absorption s'effectue de manière presque identique, sur la gamme de longueurs d'onde de 250 à 500 nm. On retrouve globalement des allures de bande similaires, même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites.

Le spectre UV-visible simulé de la forme lactone peut être comparé au spectre UV-visible de la forme quinone, on remarque tout d'abord que l'absorption s'effectue de manière plus intense dans la forme quinone sur une gamme de l'longueurs d'onde de 200 à 600 nm, cela est également visible sur les spectres expérimentaux et s'explique par l'ouverture du cycle lactone. La nature des excitations électroniques est de plus fortement modifiée par l'ouverture du cycle lactonique.

## III-11. Propriétés à l'état excité

Dans le tableau (III-11), on compare les géométries optimisées à l'état excité singulet et triplet pour les deux forme lactone et quinone de la rhodamine B en acetonitrile

Paramètres géométriques	S <sub>1</sub> forme lactone	T <sub>1</sub> forme lactone	S <sub>1</sub> forme quinone	T <sub>1</sub> forme quinone
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.422	1.424	1.407	1.410
C <sub>1</sub> C <sub>23</sub>	1.408	1.407	1.527	1.527
C <sub>2</sub> C <sub>7</sub>	1.513	1.523	1.482	1.480

C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	1.505/1.504	1.506/1.508	1.421/1.422	1.427/1.424
C <sub>7</sub> O <sub>25</sub>	1.456	1.431	-	-
C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	1.405/1.402	1.389/1.413	1.420/1.421	1.422/1.422
C <sub>9</sub> O <sub>10</sub>	1.363/1.368	1.381/1.354	1.368/1.368	1.365/1.366
C <sub>15</sub> N <sub>21</sub>	1.359/1.362	1.381/1.355	1.361/1.361	1.365/1.365
C <sub>23</sub> O <sub>24</sub>	1.246	1.244	1.258	1.260
C <sub>23</sub> O <sub>25</sub>	1.417	1.424	1.259	1.257
θ <sub>1</sub>	63.7	66.8	69.0	65.2
θ <sub>2</sub>	3.9	-6.2		-5.5
θ <sub>3</sub>	-3.3	2.4		7.4

**Tableau (III-11) Principaux paramètres géométriques (en Å et en °) du premier état singulet et triplet excité de la forme lactone et quinone non protonée de la rhodamine B.**

Nous pouvons constater à partir de ces résultats que les changements sont presque similaires pour tous les paramètres en S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub> pour les deux formes de la rhodamines B. exceptionnellement pour la liaison C<sub>23</sub> O<sub>25</sub> de la forme lactone qui a une valeur de 1.417 Å en S<sub>1</sub> et 1.424 Å en T<sub>1</sub>

Le tableau suivant rassemble les principaux paramètres géométriques du premier état excité singulet et triplet de la rhodamine B protonée dans l'acétonitrile.

<b>Paramètres géométriques</b>	<b>S<sub>1</sub> forme protonée</b>	<b>T<sub>1</sub> forme protonée</b>
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1.419	1.413
C <sub>1</sub> C <sub>23</sub>	1.478	1.486
C <sub>2</sub> C <sub>7</sub>	1.467	1.479
C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	1.434/1.426	1.426/1.423
C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	1.415/1.418	1.421/1.422

C <sub>9</sub> O <sub>10</sub>	1.360/1.359	1.364/1.366
C <sub>15</sub> N <sub>21</sub>	1.365/1.363	1.364/1.364
C <sub>23</sub> O <sub>24</sub>	1.345	1.344
C <sub>23</sub> O <sub>25</sub>	1.219	1.216
$\theta_1$	60.7	-69.0
$\theta_2$	-8.1	-5.5
$\theta_3$	-2.3	-2.6

**Tableau (III-12) Principaux paramètres géométriques (en Å° et en °) du premier état singulet et triplet excité de la forme quinone protonée de la rhodamine B.**

### **III-12. Conclusion**

Cette étude théorique, on peut dire, comparative des trois formes de la rhodamine B et consiste en :

- 1- La comparaison des différents paramètres géométriques notamment les angles dièdres et les énergies des différentes formes.

- 2- Le calcul des transitions électroniques verticales des trois formes avec trois différentes fonctionnelles
- 3- L'étude de l'absorption et la fluorescence de chaque formes et vérification de la corrélation avec les données expérimentales.

nous permet de conclure que, les résultats de l'étude géométrique sont en bon accord avec l'expérience, l'absorption s'effectue d'une manière presque identique pour la forme quinone protonée et non protonée, et plus intense que celle de la forme lactone.

On retrouve globalement des allures de bande similaires à celles des spectres expérimentaux même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites.

Concernant le spectre UV-visible de la forme quinone, il faut dire, qu'il un fort décalage de bande principale par rapport à celle du spectre expérimental, qui due, comme il est déjà dit, au gap énergétique important entre la HOMO et La LUMO.

# **Conclusion générale**

Rappelons que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que son adaptation pour le calcul des propriétés dépendantes du temps se sont progressivement imposées dans la communauté scientifique durant les dernières années. Leur popularité est certainement due à leur rapport optimal entre l'effort de calcul et la qualité des résultats obtenus.

Les apports de ce travail dans le cadre d'une démarche visant à prévoir les nouvelles propriétés que l'accepteur  $H_3Qph^+$  est susceptible d'apporter au sein de la diade supramoléculaire  $[Ru(tpy)_2]^{2+} - H_3Qph^+$  sont multiples.

Tout d'abord, il a été établi que la cyclisation du ligand  $tpy - H_3TP^+$  n'entraînait pas la conservation des propriétés d'absorption électronique de chacune des portions moléculaires d'origine, mais lui concédait des caractéristiques électroniques propres qui en faisaient bien un accepteur appartenant à une catégorie complètement nouvelle. Il a également été mis en évidence que la suppression du découplage géométrique avec la terpyridine et l'importante délocalisation électronique conférait à l'accepteur  $H_3Qph^+$  une force nettement supérieure à celle de son homologue  $H_3TP^+$ .

La simulation des spectres d'absorption UV-visible a permis de montrer que l'absorption des complexes de Ru(II) restait intense sur une grande fenêtre spectrale de 500 à 300 nm et commençait à des énergies clairement plus basses que dans les complexes comportant un accepteur  $H_3TP^+$ . L'analyse des calculs TDDFT a aussi fait ressortir que la présence d'un phényle en position terminale changeait beaucoup les propriétés d'absorption qui étaient visiblement rehaussées dans l'UV.

Les excellentes performances de l'accepteur  $H_3Qph^+$  entrevues lors de cette étude théorique rendent donc son utilisation envisageable dans les domaines du photo-voltaïque ou de la photobiologie.

Du point de vue de l'efficacité de la théorie, ce travail a nécessité de gros efforts. Les calculs TDDFT sur des systèmes de cette taille se situent en effet à la limite de la puissance actuelle de l'informatique.

Les calculs TDDFT ont permis d'établir les spectres électroniques théoriques des trois formes de la rhodamine B : l'absorption s'effectue d'une manière presque identique pour la forme quinone protonée et non protonée, et plus intense que celle de la forme lactone.

On retrouve globalement des allures de bande similaires à celles des spectres expérimentaux même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites.

Concernant le spectre UV-visible de la forme quinone, il faut dire, qu'il existe un fort décalage de bande principale par rapport à celle du spectre expérimental, qui est due, comme il est déjà dit, à l'écart énergétique important entre la HOMO et La LUMO.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. a) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier et Coll., J. Am. Chem. Soc., 120, 8150; **(1998)**;  
b) A. Harriman, R. Ziessel, Coord. Chem. Rev., 171, 331; **(1998)**;  
c) R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem 61, 6906; **(1996)**;  
d) K. S. Schanze, T. S. Bergstedt, B. T. Hauser, Adv. Mater., 8, 531; **(1996)**;  
e) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, Introduction to Molecular Electronics, Edward Arnold: London, **(1995)**.
- [2]. J. Roncali, Chem. Rev., 97, 173; **(1997)**.
- [3]. W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc., 123, 7877, **(2001)**.
- [4]. J. L. Wang, X. F. Duan, B. Jiang, L. B. Gan, J. Pei, J. Org. Chem, 71, 4400, **(2006)**.
- [5]. N. Aratani, H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. K. H. Sumi, A. Osuka, J. Am. Chem. Soc., **2003**, 125, 9668, **(2003)**
- [6]. a) K. Asai, H. Kanda, T. Kunimasu, T. Liu, J. P. Sullivan, J. Aircraft; 34, 34-42 , **(1997)**;  
b) H-F Ji, Y. Shen, J.- P. Hubner, B. F. Carrol, R. H. Schmehl, J. A. Simon, K. S. Schanze, Applied Spectroscopy, 54(6), 856-863, **(2000)**.
- [7]. a) C. H. Chen, J. Shi, Coord. Chem. Rev., 171, 161-174, **(1998)**;  
b) H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, J. Am. Chem. Soc, 4918-4921, **(2002)**.
- [8]. J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, Chem. Rev, 84-85, **(1988)**.
- [9]. D. G. Lindsey, Forestry Sciences Laboratory, 16 Northwest Science, Vol. 57, No. 1, **(1983)**
- [10]. N. Negishi, M. Fujino, H. Yamashita, M. A. Fox, et M. Anpo, Langmir, 10, 1772-1776, **(1994)**
- [11]. E. Schrödinger, Annal. Phys. 79, 489, **(1926)**.
- [12]. E. Schrödinger, Annal. Phys. 81, 109, **(1926)**.
- [13]. E. Schrödinger, Annal. Phys. Rev. 28, 1049, **(1926)**.
- [14]. D.A. Mcquarrie, J.D. Simon, *Chimie physique Approche moléculaire*, Dunod, France, 293-311, **(2000)**.
- [15]. A. Scemama, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, France, **(2004)**.
- [16]. A. Hinchcliff, *Modeling Molecular Structure*, Wiley & Sons, Chichester, p.57, **(1996)**.
- [17]. M. Patrick Chaquin, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6, France, **(2004)**.
- [18]. J.A. Pople, J.S. Binkley, J. Quant. Chem. Sump, 10, 1, **(1976)**
- [19]. B. Vidal, *Chimie quantique de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson Paris Milan

- Barcelon Bonn, p.104, (1993).
- [20]. M. Condat, O.Kahn, J.Livage, *Chimie théorique concepts et problèmes*, Herman, Paris, p.269, (1972).
- [21]. Gross, E. K. U.; C. A. Ullrich and U. J. E. K. U. Gross and R. M. Dreizler. ed. *Density Functional Theory*. B. 337. New York: Plenum Press, Gossman (1995).
- [22]. E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6, 602, (1927).
- [23]. E. Fermi, Z. Phys. 48, 73, (1928).
- [24]. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [25]. P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376, (1930).
- [26]. J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [27]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864, (1964).
- [28]. M. Levy, Porc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 6062, (1979).
- [29]. M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200, (1982).
- [30]. J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter Edition / CNRS, Paris, 316-389, (1989).
- [31]. A. Szabo, N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, New York, 180-189, (1989).
- [32]. B. G. Johnson, P. M. W. Gill, et J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612, (1993).
- [33]. S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, (1980).
- [34]. A. Becke, Phys. Rev. B38, 3098, (1988).
- [35]. J. P. Perdew et P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800, (1986).
- [36]. J. P. Perdew et P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [37]. ME. Casida, Recent Advances in Density Functionnal Teory I, p 155, publication de Delano P. World Scientific, Singapore, (1995).
- [38]. B. M. Deb and S. K. Ghosh, J. Chem. Phys. 77, 342, (1982).
- [39]. E. K. U. Gross and W. Kohn, adv. Quant. Chem. 21, 255, (1990).
- [40]. S. C. Ying, Nuovo Cimento. B23, 270, (1974).
- [41]. Peuckert, J. Phys. C 11, 4945, (1978).
- [42]. A. Bondi, J. Chem. Phys. 68, 441, (1964).
- [43]. R. Beaulac, thèse de doctorat de l'université de Montréal, P.6, (2006).
- [44]. J. Bossert, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur- Strasbourg I, (2004).
- [45]. K. Fukui, *Acc. Chem. Res*,14,363,(1981).
- [46]. L.Hui, H. Jan. Jensen, Theoretical Chemistry Accounts, 1-2, (2002).
- [47]. P.W. Atkins, *Chimie physique*, De Boeck Université S.a., Paris, 831-832, (2000).

- [48]. A. D. Laurent, thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, (2010).
- [49]. F. Chaignon, J. Torroba, E. Blart, M. Borgström, L. Hammarström, F. Odobel, *New J. Chem.*, 29, 1272, (2005).
- [50]. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, 76, 759, (1996).
- [51]. J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11848, (2002).
- K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz, *Angew. Chem, Int. Ed*, 45, 5462, (2006).
- [52]. P. D. W. Boyd, *J. Phys. Chem*, 100, 15926, (1996).
- [53]. C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8434, (1999)
- J. P. Launay, *Chem. Soc. Rev*, 30, 386. (2001).
- [54]. T. Förster, *Ann. Phys*, 2, 55, (1948).
- [55]. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys*, 21, 836, (1953).
- [56]. T. H. Förster, *Discuss. Faraday Soc*, 27, 7, (1959).
- [57]. B. Valeur, E. Amouyal, H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, R. Lapouyade, *Supplément à l'actualité chimique- la Photochimie*, 7, 182-207, (1994).
- [58]. a) C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed*, 27, 1021-1027, (1988);
- b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed*, 27, 1009-1020, (1988);
- c) J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 27, 89-112, (1988).
- [59]. a) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev*, 197-202, (1995);
- b) C. Bargosi, M. C. Fiorini, M. Montali, L. Prodi, N. Zaccherouni, *Coord. Chem. Rev.*, 208, 17-32, (2000).
- [60]. R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunarratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev*, 187, (1992).
- [61]. *L'Electronique Moléculaire, Rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées, Série Arago n° 7, Masson, Paris, (1988).*
- [62]. A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem, Phys. Letters*, 29(2), 277-283, (1974).
- [63]. a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron*, 49(37), 8267-83-10, (1993) ;
- b) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev*, 89, 1915-1925, (1989).
- [64]. J. M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire, Concepts et Perspectives, De Boeck Université, Bruxelles*, 128-129, (1997).
- [65]. V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res*, 31, 26, (1998).
- [66]. C. Houarner, E. Blart, P. Buvat, F. Odobel, *Photochem. Photobiol. Sci*, 4, 200, (2005);
- D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4146, (2006).

- P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 808, (2005).
- [67]. S. H. Bossmann, S. Jockusch, P. Schwarz, B. Baumeister, S. Göb, C. Schnabel, L. Payawan, M. R. Pokhrel, M. Wörner, A. M. Braun, N. J. Turro, *Photochem. Photobiol. Sci*, 2, 477, (2003).
- [68]. S. Aoki, M. Zulkefeli, M. Shiro, M. Kohsako, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9129, (2005).
- [69]. S. Leroy, thèse de Doctorat de l'université de Bordeaux I, (2002).
- [70]. J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruna, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun*, 2392, (2003).
- [71]. G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.*, 43, 1498-1503, (1965).
- [72]. H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8238-8239, (1972).
- [73]. V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, 211, 97-115, (2001).
- [74]. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, 96, 759-833, (1996).
- [75]. A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Compagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 84-85, 277, (1988).
- [76]. G. A. Grrobsy, *Acc. Chem. Res.*, 8, 231, (1975).
- [77]. a) A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.*, 171, 43-59, (1998);  
b) D. S. Tyson, C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 40, 4063-4071, (2001).
- [78]. a) P. Klan, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 2198-2199, (1998);  
b) C. Weinheimer, Y. Choi, T. Caldwell, P. Gresham, J. Olmsted, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 78, 119-126, (1994);  
c) S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7448-7454, (1989).
- [79]. W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, 96, 2917-2920, (1992).
- [80]. a) B. Sclicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4207-4214, (1999);  
b) F. Barigelletti, L. Flamingi, M. Guardigli, A. Juris, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, J.-P. sauvage. *Inorg. Chem.*, 35, 136-142, (1996);  
c) M. T. Indelli, F. Scandola, J.-P. Collin, J.-P. sauvage. *A. Sour, Inorg. Hem.*, 35, 303-312, (1996).

- [81]. R. Ziessel, A. Harriman, *Lettres des Départements Scientifiques du CNRS, Sciences Chimiques*, 55, 11-19, (1996).
- [82]. P. Lainé, F. Bedioui, P. Ochsenbein, V. Marvaud, M. Bonin, E. Amouyal, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 1364-1377, (2002).
- [83]. P. Lainé, F. Bedioui, E. Amouyal, V. Albin, F. Berruyer-Penaud, *J. Chem. Eur* 8, 3162-3376, (2002).
- [84]. I. Ciofini, P. Lainé, F. Bedioui, C. Adamo, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10763-10777, (2004).
- [85]. A. R. Katritzky, Z. Zakaria, E. Lunt, *J. C. S. Perkin I*, 1979 (1980).
- [86]. SM. Draper, DJ. Gregg, R. Madathil, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 3486-3487, (2002).
- [87]. SM. Draper, DJ. Gregg, ER. Schofield, WR. Braune, M. Duati, JG. Vos, P. Passaniti, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8694-8701, (2004).
- [88]. A. P. Castano, T. N. Demidova, M. R. Hamblin, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 1, 37-42, (2004).
- [89]. R. R. Allison, G. H. Downie, R. Cuenca, X-H. Hu, C. JH. Childs, C. H. Sibato, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 1, 27-42, (2004).
- [90]. Gaussian Development Version , revision A. 01; Gaussian, Inc: Pittsburg, PA, (2003).
- [91]. C. Adamo, V. Barone, Cheung, *Coord. Chem. Rev.* 249, 1434, (2005).
- [92]. J. P. Perdew, K. Burcke, M. Ernerrhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [93]. Fortage J, Tuyéras F, Ochsenbein P, Puntoriero F, Nastasi F, Campagna S, Griveau S, Bedioui F, Ciofini I, Lainé PP, *Chem Eur J* 16 : 11047-11063, (2010).
- [94]. Peltier C, Adamo C, Lainé PP, Campagna S, Puntoriero F, Ciofini I *J Phys Chem A* 114 :8434-8443, (2010).
- [95]. H. Goudket, thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay, (2004).
- [96]. F. Schäfer, *Dye Lasers*, chapter Principles of dye lasers, Springer-Verlag, (1990).
- [97]. E. Guiot, thèse de doctorat de l'université XI Orsay, (2001).
- [98]. J. R. Lakowicz, introduction to fluorescence. In *Principles of fluorescence* , Plenum Press New-York, Chap3, 52-93, (1983).
- [99]. K. W. Hausser, R. Kuhn, et E. Kuhn, *Z Physik. Chemie B*, 29 :417, (1935).
- [100]. D. Levy, D. Avnir, *J. Phys. Chem*, 94, 4167, (1990).
- [101]. A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, C-72, (1986).
- [102]. M. Barra, J. J. Cosa, et R. H. de Rossi, *J. Org. Chem*, 55, 5850-5853, (1990).
- [103]. M. Barra, Ph. D. Thesis, Universidad Nacional de Cordoba, July (1988).
- [104]. U. K. A. Klein, F. W. Hafner, *Chem. Phys. Lett*, 43, 141, (1976).

- [105]. D. Deutsch, Z. Physik. Chem. 136, 353, **(1928)**.
- [106]. J. B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley, New York, p. 164-168, 188, **(1970)**.
- [107]. D. A. Hinckley, P. G. Seybold, D. P. Borris, Spectrochim. Acta, 42, 747-754, Part A **(1986)**.
- [108]. D. A. Hinckley, P. G. Seybold, Spectrochim. Acta, 44, 1053-1059, Part A ; **(1988)**.
- [109]. L. Cavallo, M. H. Moore, J E. T. Corrie, et F. Fraternali, J. Phys. Chem. 108 (38), 7744-7751, A, DoI : 10. 1021/jp047863p, **(2004)**.
- [110]. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. J. Chem. Phys, 98, 5648-5652, **(1993)**.
- [111]. E. Runge, E. K. U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, Phys. Rev. Lett, 52, 997-1000, **(1984)**.
- [112]. C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110, 6158, **(1999)**.

## *Résumé :*

Dans le domaine de l'électronique moléculaire, la synthèse de molécules hautement conjuguées est un objectif très important. Un intérêt tout particulier a été porté aux architectures moléculaires pour lesquelles les transferts d'électrons ou d'énergie ont lieu sur de longues distances. Dans ce but, de nombreux édifices photosensibles (chromophores) ont été étudiés.

Les spectres électroniques théoriques des trois formes (lactone quinone protonée et quinone non protonée) de la rhodamine B, résultants d'un calcul TDDFT, montre que l'absorption s'effectue d'une manière presque identique pour la forme quinone protonée et non protonée, et plus intense que celle de la forme lactone.

Dans le but de concevoir de nouveaux photosensibilisateurs inorganiques pour des applications photovoltaïques, les propriétés structurales et électroniques des deux complexes de Ru (II) contenant des ligands comportent un accepteur triarylpuridinium non substitué ( $H_3TP^+$ ) avec un phenyl en position terminal, et son homologue avec un accepteur fusionné ( $H_3Qph^+$ ), ont été étudiés par la DFT et la TDDFT.

## *Abstract:*

In the field of molecular electronics, the synthesis of highly conjugated molecules is a very important objective. An interest all private was carried to molecular architectures for which transfers of electrons or energy take place on long distances. To this aim, many photosensitive edifices (chromophores) were studied.

Theoretical electronic spectra of the three forms (lactone form, protonic and non protonic quinone forms) of the rhodamine B, resulting from a TDDFT calculation, shows that, the absorption is carried out in an almost identical way for both protonated and non protonated quinone forms, and more intense for the lactone form.

With the aim of designing new inorganic photosensitizers for photovoltaic applications, the structural and electronic properties of two Ru(II) complexes containing terpyridine-based ligands derived from expanded puridiniums both branched-polyphenyl-and fused-polycyclic-, were investigated by the means of DFT et TDDFT.