



## THESIS / THÈSE

### DOCTEUR EN SCIENCES

#### Elaboration of a theoretical procedure for the evaluation and prediction of the carbonyl dyes colour

Preat, Julien

*Award date:*  
2008

*Awarding institution:*  
Universite de Namur

[Link to publication](#)

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

---

**Elaboration d'une méthode théorique pour la détermination  
et la prédiction des couleurs de colorants carbonylés**

par Julien Preat

**Résumé :**

Pour notre travail de thèse, nous avons établi une méthodologie, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et sa variante dépendante du temps, qui permet l'évaluation efficace et la prédiction rapide des couleurs de différentes familles de colorants carbonylés dans différents environnements. Ainsi, nous sommes capables de fournir des valeurs théoriques très précises pour les énergies de transition des dérivés de l'anthraquinone, de la coumarine et de l'indigo ainsi que du thioindigo. Notre stratégie prend en compte aussi bien les effets de solvation, dans le cadre d'une modélisation en continuum, que les effets du pH, sur la position de la bande d'absorption maximale du spectre UV/VIS. Plus précisément, notre étude méthodologique a montré que parmi toutes les fonctionnelles testées, les hybrides B3LYP et PBE0 sont les plus fiables pour le calcul des longueurs d'onde d'absorption maximale des dérivés carbonylés et les bases de fonctions atomiques nécessaires à l'obtention de valeurs convergées sont significativement étendues. De plus, nous avons démontré que les effets de solvant sur la longueur d'onde d'absorption maximale sont très importants et doivent donc être systématiquement pris en compte. Enfin, pour les coumarines et les anthraquinones, un traitement des résultats par régression linéaire simple ou multiple permet d'augmenter sensiblement la capacité prédictive de notre outil.

**Elaboration of a theoretical procedure for the evaluation  
and prediction of the carbonyl dyes colour**

by Julien Preat

**Abstract :**

The aim of our Ph. D. work was to elaborate a theoretical procedure that allows the fast evaluation and prediction of the colour of carbonyl derivated dyes. Quantum chemistry approaches and in particular the density functional and the time dependent density functional theories have been used for that purpose in order to take into account both the solvation and the pH effects on the position of the absorption band of maximal intensity in the UV/VIS region of the electromagnetic spectrum. Our procedure allows a accurate evaluation of the transitions energies of anthraquinone, coumarin and thio(indigo) derivatives. More precisely, our methodological study has shown that : (i) B3LYP and PBE0 are the more reliable hybrid for the transition energies calculations, (ii) the basis set required in order to reach converged values of excitation energies are significantly large, (iii) the solvent effects are huge and have to be taken into account, (iv) for anthraquinone and coumarin derivatives, a statistical treatment of our results via a simple or multi-linear regression allows to improve the accuracy of our procedure.

Dissertation doctorale en Sciences Chimiques (Ph. D. thesis in chemistry)

14 mars 2008 (March 14<sup>th</sup> 2008)

Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée (Prof. Jean-Marie André)

Promoteur (Advisor) : Dr. Eric A. Perpète

Co-Promoteur (Co-Advisor) : Dr. Denis Jacquemin

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>6</b>
1.1	Bref historique . . . . .	6
1.2	Classification des colorants . . . . .	7
1.2.1	Classification selon le processus de teinture . . . . .	7
1.2.2	Colorants et pigments à applications particulières . . . . .	7
1.2.3	Le <i>Colour Index</i> . . . . .	8
1.3	Le colorant organique . . . . .	8
1.3.1	Les colorants azoïques . . . . .	9
1.3.2	Les dérivés de l'ion triphényléméthane . . . . .	9
1.3.3	Les phtalocyanines . . . . .	10
1.3.4	Les colorants carbonylés . . . . .	11
1.3.4.1	Les anthraquinones . . . . .	11
1.3.4.2	Les pyranones . . . . .	12
1.3.4.3	Les indigoïdes . . . . .	12
1.4	Production industrielle . . . . .	13
1.5	Objectifs et organisation du travail . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Eléments de chimie théorique et outils utilisés dans notre procédure</b>	<b>15</b>
2.1	L'équation de Schrödinger . . . . .	15
2.1.1	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	16
2.1.2	La spin-orbitale et le déterminant de Slater . . . . .	17
2.2	La méthode SCF-LCAO-MO . . . . .	18
2.2.1	Les équations de Hartree et Fock (HF) . . . . .	18
2.2.2	Le développement LCAO . . . . .	19
2.3	La théorie de la fonctionnelle densité (DFT) . . . . .	20
2.3.1	Considérations historiques . . . . .	20
2.3.1.1	1927 : Le modèle de Thomas-Fermi . . . . .	20
2.3.1.2	1930 : Introduction du terme d'échange par Bloch et Dirac . . . . .	21
2.3.1.3	1951 : Le modèle de Slater . . . . .	21
2.3.2	Les fondements de la DFT : les analogies entre HF et DFT . . . . .	21
2.3.3	La méthode de Kohn et Sham (KS) . . . . .	22
2.3.3.1	Le théorème de Hohenberg et Kohn (1965) . . . . .	22
2.3.3.2	La résolution itérative du problème de Kohn et Sham (KS) . . . . .	24
2.3.4	L'approximation SCF-LCAO pour la résolution des équations de Kohn et Sham . . . . .	25
2.4	Prise en compte des effets de solvant : le modèle de continuum polarisable . . . . .	25
2.4.1	Principe . . . . .	25
2.4.2	Description de la cavité . . . . .	26
2.4.3	La résolution du problème électrostatique . . . . .	27
2.4.3.1	La résolution numérique, ACS . . . . .	28

2.4.3.2	La résolution analytique, MPE . . . . .	29
2.4.4	Les termes non-électrostatiques . . . . .	29
2.4.4.1	Le terme de cavitation . . . . .	29
2.4.4.2	Le terme de dispersion . . . . .	30
2.4.4.3	Le terme de répulsion . . . . .	31
2.4.5	La polarisation dépendante du temps . . . . .	31
2.4.6	Molécules en solution : excitation électronique . . . . .	31
2.5	Calcul des énergies d'excitation électronique : la TDDFT . . . . .	32
2.5.1	Principe de l'approche perturbative . . . . .	32
2.5.2	Le calcul des énergies d'excitation . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Calculs des propriétés moléculaires et électroniques</b>	<b>37</b>
3.1	Optimisation de la géométrie . . . . .	37
3.2	Calcul des modes de vibration . . . . .	37
3.3	Spectre électronique et règles de sélections . . . . .	39
3.4	La relation de Lambert-Beer . . . . .	41
3.5	Modélisation de l'allure du spectre d'absorption UV/VIS . . . . .	41
3.6	Les bases de fonctions atomiques . . . . .	42
3.7	Les fonctionnelles . . . . .	43
3.7.1	L'approximation de la densité locale . . . . .	43
3.7.2	L'approximation de la densité locale de spin . . . . .	44
3.7.3	L'approximation du gradient généralisé . . . . .	45
3.7.4	La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides . . . . .	45
3.8	Traitement postérieur : analyse statistique des données . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Evaluation de l'efficacité des modèles</b>	<b>49</b>
4.1	Comparaison des modèles : calcul du spectre électronique . . . . .	50
4.1.1	Les thiocarbonyles : TDDFT and ZINDO <i>vs</i> SAC-CI . . . . .	50
4.1.1.1	Construction de la méthodologie pour les calculs SAC-CI . . . . .	50
4.1.1.2	Comparaison des $\lambda_{\max}$ ZINDO, TDB3LYP et SAC-CI . . . . .	51
4.1.2	ZINDO et CIS <i>vs</i> TDDFT . . . . .	53
4.2	Comparaison des modèles PCM et NCM . . . . .	57
4.3	Conclusions . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Etablissement du niveau théorique pour le calcul des spectres UV/VIS</b>	<b>60</b>
5.1	Description globale . . . . .	60
5.2	Construction du modèle prédictif . . . . .	60
5.2.1	Les dérivés de l'anthraquinone . . . . .	60
5.2.2	Les composés pyranoïdiques : la coumarine et la chromone . . . . .	61
5.2.2.1	Choix du schéma théorique . . . . .	61
5.2.2.2	Choix de la base de fonctions atomiques . . . . .	62
5.2.2.3	Choix de la fonctionnelle . . . . .	63
5.2.2.4	Effets du solvant . . . . .	64
5.2.3	Les composés indigoïdes . . . . .	66
5.2.3.1	Choix de la base de fonctions atomiques . . . . .	66
5.2.3.2	Choix de la fonctionnelle . . . . .	69
5.2.3.3	Effets du solvant . . . . .	71
5.3	Conclusions . . . . .	71

<b>6</b>	<b>Evaluation des spectres UV/VIS en phase liquide</b>	<b>73</b>
6.1	Les dérivés de l'antraquinone . . . . .	73
6.1.1	Evaluation des spectres UV/VIS dans différents solvants . . . . .	73
6.1.1.1	En milieu aprotique : le dichlorométhane . . . . .	73
6.1.1.2	En milieu protique : le méthanol et l'éthanol . . . . .	77
6.1.1.3	Unification des modèles . . . . .	81
6.1.2	Application pratique (1/2) : les fluoro-antraquinones . . . . .	82
6.1.2.1	Optimisation de la géométrie . . . . .	84
6.1.2.2	Spectres d'absorption en phase liquide . . . . .	84
6.1.2.3	Effets des auxochromes . . . . .	88
6.1.2.4	Conclusions . . . . .	88
6.1.3	Application pratique (2/2) : APAQ, prototype de AB80 . . . . .	89
6.1.3.1	La substitution par des hydroxydes et des amines . . . . .	91
6.1.3.2	La série des méthyles et des chlorés . . . . .	92
6.1.3.3	La série des pyridines et les cycles condensés . . . . .	93
6.1.3.4	Conclusions . . . . .	93
6.2	Les composés pyranoïdiques : la coumarine et la chromone . . . . .	94
6.2.1	Evaluation des spectres électroniques . . . . .	94
6.2.2	Validation du modèle : application aux dérivés de la <i>trans</i> -azométhine . . . . .	99
6.3	Les indigoïdes et thioindigoïdes . . . . .	101
6.3.1	Les indigoïdes . . . . .	101
6.3.1.1	Le solvatochromisme . . . . .	101
6.3.1.2	Rationalisation des effets auxochromiques . . . . .	102
6.3.1.3	Evaluation des spectres UV/VIS de composés apparentés à l'indigo . . . . .	106
6.3.2	Les thioindigoïdes . . . . .	109
6.3.2.1	L'isomérisation des thioindigoïdes . . . . .	109
6.3.2.2	Substitution du thioindigo . . . . .	110
6.3.2.3	Evaluation des spectres UV/VIS de composés apparentés au thioindigo . . . . .	113
6.3.3	Utilisation de descripteurs moléculaires . . . . .	117
6.3.4	Prédictions des spectres UV/VIS d'espèces inconnues . . . . .	118
6.4	Conclusions . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Effets du pH sur le spectre UV/VIS de l'alizarine et de la quinizarine</b>	<b>121</b>
7.1	L'acidochromisme . . . . .	121
7.2	Méthodologie . . . . .	122
7.3	Modélisation du spectre UV/VIS de l'alizarine . . . . .	122
7.4	Modélisation du spectre UV/VIS de la quinizarine . . . . .	128
7.5	Conclusions . . . . .	130
<b>8</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Appendices</b>	<b>135</b>
9.1	Appendice 1 : Effets du formalisme SCRF sur le spectre de vibration . . . . .	135
9.1.1	Méthodologie suivie . . . . .	135
9.1.2	Comparaison PCM <i>vs</i> NCM . . . . .	135
9.2	Appendice 2 : Approches ZINDO, TDDFT et SAC-CI en phase gazeuse . . . . .	140
9.3	Appendice 3 : Les dérivés mixtes de l'indigo et du thioindigo . . . . .	141
9.4	Appendice 4 : Les fluoro-antraquinones . . . . .	144
9.5	Topologie des orbitales moléculaires de l'alizarine et de la quinizarine . . . . .	145
9.5.1	L'alizarine : forme neutre . . . . .	145

---

9.5.2	L'alizarine : formes monoanioniques . . . . .	145
9.5.3	L'alizarine : forme dianionique . . . . .	146
9.5.4	La quinizarine : forme neutre . . . . .	147
9.5.5	La quinizarine : forme anionique . . . . .	147
9.5.6	La quinizarine : forme dianionique . . . . .	148
9.6	Appendice 6 : Lexique . . . . .	149
9.7	Appendice 7 : Caractérisation d'un spectre d'absorption UV/VIS . . . . .	153
9.8	Appendice 8 : Publications liées au travail de thèse . . . . .	154
9.8.1	Premier, Co-Premier Auteur . . . . .	154
9.8.1.1	Articles . . . . .	154
9.8.1.2	Lettres . . . . .	154
9.8.2	Coauteur . . . . .	154
9.8.2.1	Articles . . . . .	154
9.8.2.2	Lettres . . . . .	155
	<b>Bibliographie</b>	<b>156</b>

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Bref historique

Les premiers colorants connus, utilisés dans les grottes de Lascaux (France) et datant du paléolithique (vers 15000 avant J-C), étaient notamment des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Plus tard, dès 1500 avant notre ère, 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. Parmi les colorants rouges, on retrouve le kermès et la cochenille, qui sont tous deux obtenus à partir d'insectes, alors que le plus important, la garance, est un extrait de plante. Le pourpre, dont l'industrie est née à Tyr sur les bords de la Méditerranée, était extrait du murex. Les Romains les plus fortunés en assurèrent le succès pendant plusieurs siècles, si bien que l'on retrouvera de véritables montagnes de résidus de coquillages.<sup>1-5</sup>

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.<sup>6</sup> 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. Ainsi sont apparus des colorants du même type que l'aniline, comme la fuchisine, découverte en 1858 par François Emmanuel Vergues.<sup>1</sup> Cependant, malgré de réelles évolutions dans le domaine de la chimie, les colorants naturels restaient les plus utilisés, ce qui stimula encore plus vivement les chimistes de synthèse. Les résultats les plus retentissants furent successivement : la synthèse de l'alizarine, principe colorant de la garance (Graebe et Liebermann, 1868)<sup>7</sup> et celle de l'indigo (Bayer et Heumann, 1890).<sup>1</sup> Même si les colorants naturels et synthétiques peuvent présenter des stabilités équivalentes (à la lumière, à l'eau, ...) ces derniers ont l'avantage d'être moins onéreux. La structure de la pourpre (extraite du murex) fut déterminée en 1909 par Friedländer : il s'agit du dérivé bromé de l'indigo.<sup>8</sup>

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 anthraquinoidiques (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, ce qui entraîna la disparition de certaines cultures comme, celle de la garance. Le 19<sup>ème</sup> siècle voit donc l'expansion des industries de la teinture, en parallèle avec l'émergence de colorants synthétiques. La période qui suivit la seconde guerre mondiale est caractérisée par le développement industriel des pigments et des colorants réactifs, en 1951 sur la laine et en 1956 sur le coton.<sup>1,2</sup>

## 1.2 Classification des colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), 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 substrats (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.

Plus particulièrement, dans cette section, nous détaillons le principe de classification "commerciale" qui se base sur l'application des différents colorants synthétiques (sections 1.2.1 et 1.2.2).

### 1.2.1 Classification selon le processus de teinture

La spécificité des interactions molécule colorante-substrat permet une classification réservée exclusivement aux colorants et qui dépend de la méthode utilisée pour réaliser la teinture. Dès lors, les colorants sont répertoriés comme colorants ioniques [soit anioniques (*Acid Dyes*), soit cationiques (*Basic Dyes*)], comme colorants de type "*Direct Dyes*", de type "*Disperse Dyes*" ou encore "*Reactive Dyes*". Les colorants anioniques sont utilisés dans la teinture des polyamides (tel que le nylon 6,6 ou le nylon 6) alors que les colorants cationiques sont appliqués sur les fibres acryliques.

Les colorants dits directs, *Direct Dyes*, sont principalement utilisés pour la coloration des fibres dérivées de la cellulose. La terminologie *Direct* s'explique car cette classe de colorants fut la première dont l'application sur le substrat s'effectuait en une seule étape, sans avoir recours à un processus plus complexe de fixation qui nécessiterait, par exemple, l'utilisation de réactifs mordants (comme les complexes métalliques).

Les colorants dispersifs, *Disperse Dyes*, ont été développés pour colorer les fibres hydrophobes telles que les polyesters. Le processus de coloration (en phase aqueuse) nécessite une fine dispersion de ce colorant dans l'eau ; la pénétration entre les chaînes du polymère (jusqu'au coeur de la fibre) implique alors un mécanisme de diffusion à haute pression et haute température. Dans le cadre d'une teinture par dispersion, la complexation colorant-substrat résulte généralement de la combinaison d'interactions de type forces de van der Waals, dipolaires et la formation de ponts hydrogène.

La dernière famille de colorants, *Reactive Dyes*, implique la formation de liens covalents entre le substrat et l'espèce colorante. Ce processus de teinture est principalement utilisé sur le coton, la molécule colorante se fixant par une réaction de substitution nucléophile.

### 1.2.2 Colorants et pigments à applications particulières

Il est important de souligner qu'il existe encore d'autres critères (plus techniques) qui s'appliquent à un nombre restreint de colorants et pigments : parmi ceux-ci, nous citerons la classe des *Vat Dyes* qui rassemble les colorants totalement insolubles 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 1.3) est le groupement -S-S-, qui forment un groupe de colorants bon marché utilisés intensivement dans la coloration des fibres de cellulose (principalement le papier). Ces colorants, même s'ils sont produits en grande quantité, montrent une diversité assez faible. Ils fournissent généralement des couleurs ternes aux tons variant du noir au vert olive en passant par le bleu marine. Dans le cas des pigments, on

notera les *Metallic Pigments* (pigments inorganiques qui rendent un effet métallique à la peinture) et les *Pearlescent Pigments* (particules à base de dioxyde de titane donnant un effet chatoyant).

### 1.2.3 Le *Colour Index*

L'ensemble de ces colorants (et pigments) sont répertoriés dans le *Colour Index*. Mis à jour continuellement sur le site <http://www.colour-index.org>, cet annuaire regroupe plus de 12 000 produits dans sa quatrième édition. Dans le C.I., chaque colorant ou pigment est défini par : (i) un nom générique qui est associé à la méthode de coloration (ou au domaine d'application de la molécule). Par exemple, pour la molécule d'indanthrone, la dénomination générique C.I. est *Vat Blue 4*, (ii) un *C.I. Constitution Number* (numéro associé à la formule chimique du colorant), il est de 69800 pour l'indanthrone. Lorsqu'une molécule peut être utilisée, soit sous sa forme solide (en tant que pigment), soit en solution (colorant), le colorant et le pigment reçoivent le même *Constitution Number* mais les noms génériques diffèrent. Pour garder l'exemple de l'indanthrone, si cette dernière est conditionnée sous forme d'un pigment, on parlera, entre autres, de la *Pigment Blue 60*. Le C.I. est publié conjointement par la *Society of Dyers and Colourists* de Grande-Bretagne et l'*American Association of Textile Chemists and Colorists* des USA.<sup>9</sup> Notons que vers la fin des années 90, les chimistes Japonais ont entamé une classification similaire basée sur les applications électro-optiques des colorants/pigments. Cependant, l'ouvrage, constitué de près de 3 000 composés, n'a jamais été actualisé.<sup>10</sup>

## 1.3 Le colorant organique

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'ondes 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'oeil (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'oeil.

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 ( $-N=N-$ ), les aryles (tels que l'ion triphénylcarbonium, le naphène, ...), les phthalocyanines et les carbonyles ( $C=O$ ). 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, ...<sup>1,2</sup>

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. Naturellement, il existe une large panoplie d'auxochromes plus ou moins puissants, dont les fonctions alcool, amine, nitro, vinyloxy, mais aussi les alkyles, qui possèdent chacun leurs propres caractéristiques chimiques et interagiront différemment avec la structure électronique du chromophore. 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.<sup>11</sup>

Prenons comme exemple AB80 (Figure 1.1).<sup>9,12</sup> Pour cette molécule, les fonctions NHPH sont considérées comme étant les auxochromes greffés sur la structure électronique du chromophore (noyau anthraquinoïdique). Pour ce colorant, c'est une partie de la matrice (groupements sulfonates) qui permet de greffer le colorant sur la fibre de polyamide.

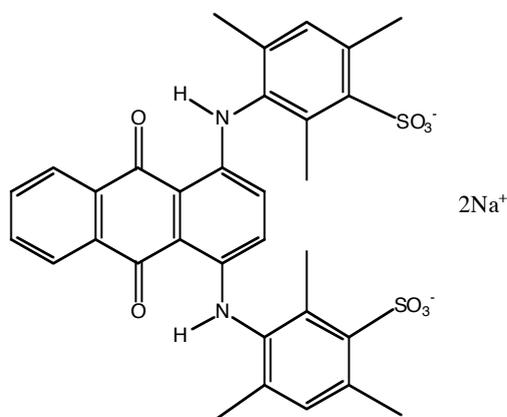


FIGURE 1.1: Structure développée plane de AB80.

### 1.3.1 Les colorants azoïques

C'est en 1859 que Johann Peter Griess découvrait la réaction de diazotation, puis la réaction de couplage des diazoïques pour produire l'azobenzène (Figure 1.2). Un peu plus tard, en 1876, Heinrich Caro a, par la synthèse de la chrysoïdine, fondé avec Otto Nikolaus Witt, l'industrie des colorants diazoïques. La diazotation, qui correspond à la première étape dans la synthèse des colorants diazoïques, produit un intermédiaire cationique : le sel de diazonium (généralement, il s'agit d'une structure du type : aryle-N=N<sup>+</sup>) utilisé dans la teinture des fibres acryliques (*Basic Dye*). Pour les autres fibres textiles (coton, polyamide, laine,...), la coloration par le dérivé diazoïque est réalisée en phase aqueuse à partir du couplage *in situ* du sel de diazonium avec le phénol (ou le naphтол).<sup>1,2</sup>

Les colorants azoïques constituent, du point de vue commercial, une classe importante de molécules organiques : elle représente 60 à 70 % des colorants utilisés dans les applications textiles. En terme de propriétés colorantes, les colorants azoïques sont capables de fournir une gamme complète de teintes. Ils profitent également de propriétés leur prodiguant une haute résistance à la lumière, à la chaleur, à l'eau et à d'autres solvants. La raison principale de l'importance commerciale de ces composés est sans nul doute leur synthèse à faible coût. En effet, la voie de synthèse, diazotation et couplage diazoïque, de ces composés reste simple tout en permettant une fonctionnalisation aisée des groupements phényles : il est alors possible de créer, à moindre coût, une grande série de dérivés qui fournissent une large gamme de coloris couvrant l'entièreté du spectre électromagnétique visible.

### 1.3.2 Les dérivés de l'ion triphényléméthane

Ces colorants, principalement utilisés dans le domaine textile, ont été synthétisés fin du 19<sup>ème</sup>-début du 20<sup>ème</sup> siècle et servent encore comme colorants cationiques (*Basic Dyes*) pour la teinture des fibres acryliques. Cette classe regroupe une grande variété de dérivés parmi lesquelles on retrouve l'auramine (*Basic Yellow 2*) ou la *Malachite Green* (encore nommée *Basic Green 4* dans le C.I.). La structure commune à ces deux composés est constituée d'un atome de carbone central (chargé positivement) sur lequel deux ou trois cycles aromatiques sont attachés (Figure 1.3). Ces groupements phényles peuvent être aisément fonctionnalisés et il est alors possible, en changeant la nature chimique

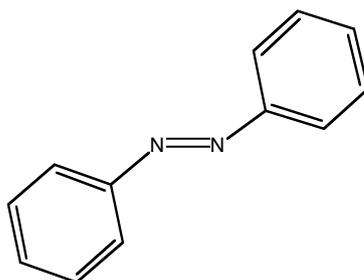


FIGURE 1.2: Structure développée plane de l'azobenzène

et la position des substituants, de moduler les propriétés spectroscopiques des molécules afin d'obtenir de nouvelles couleurs et nuances. Certains dérivés de l'ion tyriphénylémthane (TPM) sont utilisés dans les approches d'analyse spectrophotométrique comme, par exemple, le titrage de la vitamine B<sub>1</sub> dans les compositions pharmaceutiques. Pour ce titrage, on utilise diverses formes de TPM (comme le *Thymol Blue*, *Bromophenol Blue*, *Phenol Red*).<sup>13</sup> De même, l'*Ethyl Violet* permet de déceler l'arsenic dans l'eau.<sup>14</sup>

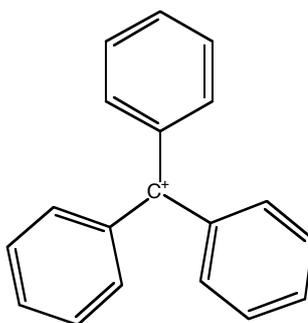


FIGURE 1.3: Structure développée plane de l'ion triphénylémthane.

### 1.3.3 Les phtalocyanines

Selon la légende, les phtalocyanines (Pc, Figure 1.4) furent découvertes accidentellement vers 1928 en Ecosse chez *Scottish Dyes*. Dans cette entreprise qui synthétisait les phtalimides en faisant réagir dans des réacteurs l'anhydride phtalique fondu avec de l'ammoniac, on constata que certains bains étaient contaminés par une impureté insoluble de teinte bleue vive. Cette impureté fut identifiée comme étant le système Fe-Pc, le fer provenant certainement d'un défaut dans la cuve de certains réacteurs. Une synthèse, qui consistait à faire passer de l'ammoniac dans un bain d'acide phtalique en présence de fer, confirma la découverte. L'entreprise prit rapidement conscience de l'impact sur le marché des colorants que pouvait avoir ces nouvelles structures qui produisent une couleur vive, montrent une grande stabilité et dont la synthèse est peu coûteuse. Cette dernière raison explique sans aucun doute le grand succès de ces colorants au cours du 20<sup>ème</sup> siècle.

Plus vraisemblablement, des recherches antérieures avaient abouti à la synthèse de molécules similaires aux Pc. Ainsi en 1907, Braun et Tcherniac s'engagèrent dans l'étude de la réactivité de la *o*-cyanobenzamide et découvrirent que le chauffage de ce composé résulte en une substance bleue (en trace) en solution : la synthèse de la phtalocyanine était bel et bien réalisée. Plus tard, en 1927, de Diesbach et ses collaborateurs ont observé que la réaction du 1,2-dibromobenzène avec le cuivre (I) dans un bain bouillant de quinoline fournissait un produit bleu en quantité significative : il s'agissait, plus que probablement, de la première préparation du complexe Cu-Pc. Si l'analyse élémentaire de

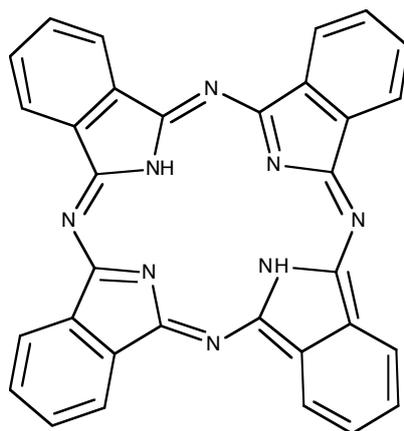


FIGURE 1.4: Structure développée plane de la phtalocyanine.

ce produit de réaction, qui révéla son extrême stabilité à la chaleur et en milieu alcalin ou acide, permit aux expérimentateurs de fournir une formule chimique, aucune structure n'avait cependant été proposée.<sup>1,2</sup>

### 1.3.4 Les colorants carbonylés

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes essentiellement intéressés à trois familles chimiques de colorants appartenant à la classe des carbonyles : les dérivés de l'antraquinone (Figure 1.5), les dérivés pyranoïdiques (Figure 1.6) et enfin, les indigoïdes et thioindigoïdes (Figure 1.7).

L'intérêt porté aux dérivés carbonylés est principalement lié à leur capacité à fournir efficacement une large gamme de coloris couvrant l'entièreté du spectre électromagnétique visible. Pour ce type de colorants, la structure chimique se compose souvent d'un système de cycles aromatiques sur lesquels il est aisé de greffer des groupements fonctionnels qui différencient les membres de chaque famille. Il est alors possible, en changeant les substituants, de moduler les propriétés chimiques et spectroscopiques des molécules afin d'obtenir de nouvelles couleurs ou de nouvelles fonctionnalités physico-chimiques.

#### 1.3.4.1 Les anthraquinones

Il existe une grande diversité de molécules dérivées de l'antraquinone, la plupart d'origine naturelle. Un colorant naturel très célèbre comme l'alizarine, extraite des racines de guarance, correspond à la 1,2-diOH-AQ. L'alizarine devint le premier pigment naturel à être produit synthétiquement quand les chimistes allemands Carl Graebe et Carl Liebermann, employés chez *BASF*, trouvèrent un moyen de l'obtenir à partir de l'anthracène.<sup>7</sup> Au même moment, le chimiste anglais William Henry Perkin découvrit la même synthèse, indépendamment de l'équipe allemande.<sup>6</sup> Le groupe *BASF* déposa le brevet une journée avant Perkin. Actuellement, l'alizarine synthétique peut être produite pour moins de la moitié du coût d'une production naturelle. De nos jours, l'alizarine a été remplacée par la quinacridone dont l'éclat est plus intense.

La plupart des anthraquinones synthétiques que l'on retrouve sur le marché (cette famille de colorants couvre 30 % de la production mondiale) sont des formes dont les substitutions restent simples.<sup>1,2</sup> En effet, un grand nombre de *Disperse Dyes* utilisés pour la coloration des polyesters, sont constitués d'un noyau anthraquinoidique sur lequel de petits substituants (tels que les groupements amine, méthoxy, alcool,...) ont été greffés. Les AQ sont largement utilisées dans la teinture des fibres protéiques et parmi les nombreuses molécules disponibles sur le marché, nous citerons AB80 (Figure 1.1), qui est couramment utilisé dans l'impression et la coloration des laines et du nylon.

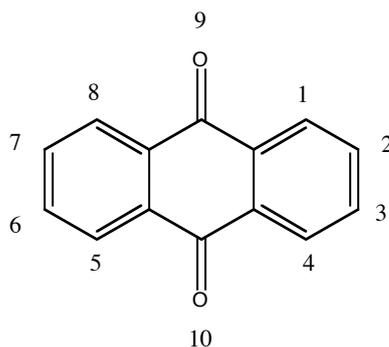


FIGURE 1.5: Structure développée plane de la 9,10-anthraquinone (AQ).

### 1.3.4.2 Les pyranones

Les composés de la famille des pyranones et plus spécialement les dérivés de la coumarine et de la chromone, constituent l'un des groupes de molécules organiques carbonylées le plus étudié et le plus vendu. Les dérivés pyranoïdiques résultent de la fusion de deux cycles aromatiques (à 6 pièces) qui peuvent être facilement fonctionnalisés par plusieurs auxochromes (Figure 1.6).

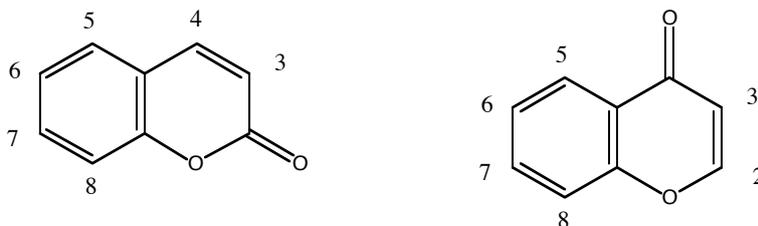


FIGURE 1.6: Structure développée plane de la coumarine (COUM) (à gauche) et de la chromone (à droite).

Ces composés doivent leur succès à leurs diverses propriétés et à leur haute stabilité. Ainsi, la capacité des coumarines à émettre de la lumière en fait un agent blanchissant très efficace : ces colorants absorbent généralement dans le domaine UV et émettent de la lumière bleue. Le premier agent blanchissant de synthèse industrielle est la méthylumbelliférone (4-Me,7-OH-COUM), qui est le produit de la réaction entre le résorcinol (benzène 1,3-diol) et le 3-oxabutanoate. En 1999, la production mondiale en agents blanchissants dérivés de la coumarine avoisinait les 40 000 tonnes. Actuellement, certains de ces agents sont appliqués en industrie dans les technologies L.A.S.E.R, car la conception de nouveaux colorants capables d'émettre dans les tons jaune et rouge reste d'actualité.<sup>1,2</sup>

### 1.3.4.3 Les indigoïdes

Une version de l'histoire veut que, au Moyen-Age, l'indigo (IN, Figure 1.7), ce colorant naturel (extrait des feuilles d'indigotier) importé en Europe depuis les colonies des Indes, ait supplanté le pastel et ainsi ruiné les économies européennes qui en dépendaient (sud-ouest de la France notamment). En vérité, la ruine des "pieds bleus", ces teinturiers qui teignaient les vêtements en les foulant, est simplement venue de la mode de la dentelle blanche qui avait remplacé celle des tissus aux couleurs vives.

Notons que la teinture d'indigo, laquelle, supposée plus écologique que les teintures synthétiques (et donc très à la mode), se vend encore de nos jours. Pour obtenir ce colorant, les feuilles de l'indigotier sont d'abord trempées dans de l'eau. Lors du processus de fermentation en phase aqueuse, l'indoxyle ("précurseur" contenu dans les feuilles de l'indigotier) s'oxyde en indigotine (*Vat Dye*), ce principe

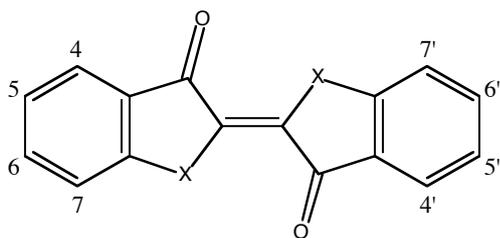


FIGURE 1.7: Structure développée plane du *trans*-indigo (X=NH) et du *trans*-thioindigo (X=S).

colorant donnant le bleu. Au précipité résultant de la fermentation est alors mélangée une base forte (par exemple l'hydroxyde de sodium). Le tout est comprimé, séché puis transformé en poudre.<sup>1,2</sup>

Aux balbutiements de la chimie organique, la première synthèse de l'indigo fût réalisée par le laboratoire de von Bayer et Heumann.<sup>1</sup> La production mondiale actuelle en indigo est estimée à 15 000 tonnes par an et les *blue jean's* en consomment une grande partie. Il existe une grande variété de molécules dérivées de l'indigo. Les différentes modifications chimiques apportées à la structure de cette molécule peuvent être classées en deux groupes distincts : d'un côté, il y a les modifications sur les cycles phényles externes de la molécule (aux positions 4,5,6,7 et 4',5',6',7'), de l'autre côté, les modifications de l'unité chromophorique (section 5.2.3) en remplaçant, par exemple, un ou deux groupements NH de l'indigo. Un bon exemple de cette seconde modification est sans nul doute le thioindigo pour lequel les NH ont été remplacés par des atomes de soufre. Les dérivés du thioindigo servent principalement dans la technologie des cristaux liquides.<sup>15-17</sup>

## 1.4 Production industrielle

Pendant une longue période, la production mondiale de colorants et pigments se concentrait sur quelques firmes. Avant que la Première Guerre Mondiale n'éclate, la plupart des colorants synthétiques étaient produit en Allemagne et en Suisse. De nos jours, la production de colorants/pigments s'est étendue sur un grand nombre de pays. Les producteurs mondiaux forment deux groupes distincts concurrents. D'un côté, nous retrouvons quatre producteurs importants : *DyStar* (en 2001, *DyStar* a racheté la filière textile de *BASF*), *Ciba Specialty Chemicals*, *Clariant*, et *Yorkshire*. Les sièges sociaux de ces producteurs sont basés en Europe ; de l'autre côté, pour la région Asie-Pacifique, les producteurs Japonais *Sumimoto Chemicals* et *Nippon Kayaku*. Aujourd'hui, dans l'industrie des pigments organiques, les acteurs majeurs sont *Ciba Specialty Chemicals*, *Dainippon Ink*, *Clariant*, *BASF*, et le groupe DIC (*Dainippon Ink & Chemicals*) qui est constitué, entre autres, de *Sun Chemical* et *Reichold*.<sup>18</sup> Le marché global actuel pour les colorants/pigments organiques est estimé à près de 1 million de tonnes par an. Un peu plus de 50 % de la production sont consacrés aux applications textiles et 15 % sont utilisés dans la coloration de substrats non-textiles. Les agents blanchissants, ainsi que les colorants utilisés pour des applications de pointe, L.A.S.E.R, cristaux liquides,..., se partagent 7 % du marché. Enfin, les pigments organiques représentent 25 % de cette production globale. Il est intéressant de souligner que les pigments inorganiques sont actuellement produits en plus grande quantité (5 millions de tonnes) et environ 66 % de la production est ciblée sur le dioxyde de titane ; suivent ensuite les oxydes de fer, 15 %, et les pigments organiques : *Sulfur Dyes* et *Carbon Black* (forme amorphe du carbone). Le marché global en colorants et pigments est estimé à 13 milliards de dollars, partagés équitablement en trois parts : les colorants organiques, les pigments organiques et les pigments inorganiques. La demande en colorants augmente de 3 à 4 % chaque année et cette augmentation peut être expliquée par, d'un côté, l'extension du marché "traditionnel", encres d'impression, la teinture textile, la peinture,..., et d'un autre côté, par le fait que la recrudescence de nouvelles niches industrielles

nécessite l'utilisation de colorants possédant de nouvelles fonctionnalités, utilisés dans les technologies de pointe comme la télécommunication.<sup>1,18</sup>

## 1.5 Objectifs et organisation du travail

Depuis une vingtaine d'années, les méthodes modernes de modélisation basée sur la chimie quantique ont démontré toute leur efficacité dans la résolution de problèmes de chimie appliquée. C'est dans ce cadre que des grandes entreprises développant des activités tant tinctoriales qu'agroalimentaires sont aujourd'hui désireuses de les utiliser dans leurs programmes R&D. Plus particulièrement, l'émergence actuelle de nouvelles fibres artificielles amène à un objectif industriel crucial qui réside dans l'optimisation des différents facteurs entrant en compte dans la chimie de la teinture. En d'autres mots, la compréhension des interactions fibres-colorants requiert une description précise des deux partenaires. L'objectif de notre travail de thèse est en prise directe avec cette réalité puisqu'il consiste en l'élaboration d'une méthodologie permettant l'évaluation et la prédiction des couleurs de trois familles de colorants carbonylés : l'antraquinone, la pyranone et l'indigo (et thioindigo). Cette stratégie prendra en compte les effets du solvant et du pH sur la position de la bande d'absorption dans le spectre UV/VIS ( $\lambda_{\max}$  d'absorption).

Outre ce chapitre introductif, notre travail de thèse de doctorat se compose de dix chapitres. Nous débutons ce travail par un résumé des aspects fondamentaux de la chimie quantique. Plus précisément, en partant de l'équation de Schrödinger, nous montrons comment nous aboutissons aux équations de Hartree-Fock. De plus, nous détaillons leur résolution dans le cadre de l'approximation LCAO-MO (chapitre 2). Aux chapitres 2 et 3, nous décrivons les aspects essentiels des techniques de simulation que nous avons utilisées, à savoir, (i) les théories de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour l'optimisation de la géométrie et le calcul des spectres de vibration, et de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT), pour le calcul des spectres UV/VIS ainsi que (ii) le modèle de continuum polarisable pour la modélisation du colorant en solution. Nous fournissons dans le chapitre 4 une comparaison des performances associées aux méthodes ZINDO, SAC-CI et TDDFT utilisées dans le calcul des énergies d'excitation de molécules organiques conjuguées. Plus précisément, nous confirmons que l'outil TDDFT est une méthode de choix dans l'évaluation des spectres UV/VIS de composés organiques. Le chapitre 5 est consacré à la procédure méthodologique suivie lors de la construction de notre modèle. Plus précisément, nous détaillons les choix adéquats de la base de fonctions atomiques et de la fonctionnelle à utiliser tant pour l'optimisation de la géométrie que pour les calculs TDDFT. Au chapitre 6, nous présentons et discutons les résultats des simulations des spectres UV/VIS des dérivés de l'antraquinone, des pyranones et de l'indigo en phase liquide. Dans le chapitre 7, nous présentons une simulation des effets du pH sur la position de la bande d'absorption du spectre UV/VIS de l'alizarine et la quinizarine, deux isomères de la dihydroxy anthraquinone. Quant au chapitre 8, il présente les conclusions et perspectives qui se dégagent de ce travail. Nous invitons le lecteur à consulter le lexique (appendice 6) pour trouver la signification des abréviations utilisées dans cet ouvrage.

En outre, en appendice 7, nous présentons la définition l'étymologie des différents termes utilisés pour caractériser les effets des substitutions et du milieu extérieur sur le spectre d'absorption UV/VIS des colorants.

La liste complète des articles et lettres scientifiques qui ont été produits lors de notre travail de thèse de doctorat est fournie en appendice 8.

## Chapitre 2

# Eléments de chimie théorique et outils utilisés dans notre procédure

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux de la chimie quantique qui permettent de déterminer, à l'aide de différentes approximations, la fonction d'onde d'une molécule et l'énergie qui lui est associée. Le principe de la mécanique quantique peut être formulé comme suit : l'état d'un système est entièrement décrit par une fonction d'onde dépendant des coordonnées des particules (et du temps) et cette fonction d'onde contient toutes les propriétés qui peuvent être déterminées expérimentalement.

### 2.1 L'équation de Schrödinger

En chimie quantique, la mécanique ondulatoire remplace la notion de trajectoire de la mécanique classique par la notion de fonction d'onde  $\Psi$  qui n'a pas de signification physique. Cependant, l'élevation au carré de son module représente la probabilité de densité de particules. La description non-relativiste d'un système de particules et son évolution dans le temps nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\Psi = i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (2.1)$$

Dans cette équation,  $H$  est un opérateur qui agit sur les fonctions d'onde  $\Psi$  et qui prend en compte toutes les interactions entre les particules qui définissent le système.

La description en mécanique quantique des états stationnaires s'obtient par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Celle-ci se résume mathématiquement à une équation aux valeurs propres :<sup>19</sup>

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

où, l'on retrouve le Hamiltonien  $H$  et les valeurs propres  $E$  représentent l'énergie des états. Pour un système non soumis à une perturbation externe, on divise le Hamiltonien en ses composantes cinétique  $T$  et potentielle  $V$  :

$$H = T + V \quad (2.3)$$

Plus précisément, pour une molécule isolée, le Hamiltonien total s'écrit dans le système d'unités atomiques :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i^n \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.4)$$

$n$  étant le nombre d'électrons. Dans cet Hamiltonien, on retrouve (i) les termes cinétiques :

$$-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (2.5)$$

où  $M_A$  est la masse du noyau  $A$ , (ii) le potentiel d'attraction entre les électrons et les noyaux :

$$- \sum_i^n \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.6)$$

où  $Z_A$  est la charge du noyau  $A$  et  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|$ , la distance électron-noyau ; (iii) le potentiel de répulsion entre les électrons :

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

où  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  est la distance séparant les deux électrons considérés ; (iv) le potentiel de répulsion entre les noyaux :

$$+ \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.8)$$

où  $r_{AB} = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$  est la distance séparant le noyau  $A$  du noyau  $B$ . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes contenant au plus deux particules, comme l'atome d'hydrogène ou les atomes hydrogénoïdes. Néanmoins, certaines techniques ont été élaborées pour permettre une résolution approchée des cas plus complexes. Les plus importantes restent l'approximation de Born-Oppenheimer et la théorie des orbitales moléculaires.

### 2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on découple le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette hypothèse repose sur le simple fait que l'électron est 1836 fois plus léger que le proton. Dans cette hypothèse d'une délocalisation importante des électrons par rapport aux noyaux, l'énergie cinétique de ces derniers peut être négligée et la répulsion entre ceux-ci devient constante. Celle-ci n'intervient donc dans le problème aux valeurs propres qu'en s'ajoutant à l'énergie. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le Hamiltonien se compose de trois termes :

$$H^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

La fonction d'onde électronique  $\Psi^{\text{élec}}$  et les énergies électroniques associées  $\epsilon^{\text{élec}}$  sont respectivement les vecteurs et valeurs propres de l'équation de Schrödinger résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H^{\text{élec}} \Psi^{\text{élec}} = \epsilon^{\text{élec}} \Psi^{\text{élec}} \quad (2.10)$$

Ainsi en élevant au carré  $\Psi^{\text{élec}}$ , on obtient une description du nuage électronique pour une configuration nucléaire fixée  $\mathbf{r}_N$  (qui représente le jeu de  $3N$  coordonnées  $(x,y,z)$  des atomes de la molécule), c'est-à-dire pour un champ fixe de noyaux. Dès lors,  $\epsilon^{\text{élec}}$  dépend paramétriquement de la géométrie de la

molécule. L'énergie totale dans le cas de noyaux "gelés" inclut en plus de l'énergie électronique, la répulsion nucléaire, constante que nous avons retirée du Hamiltonien :

$$E^{\text{tot}}(\mathbf{r}_N) = E^{\text{élec}}(\mathbf{r}_N) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.11)$$

L'équation de Schrödinger associée aux noyaux est décrite comme :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{\nabla_A^2}{M_A} + E^{\text{tot}}(\mathbf{r}_N) \right] \Phi^{\text{noyaux}}(\mathbf{r}_N) = E \Phi^{\text{noyaux}}(\mathbf{r}_N) \quad (2.12)$$

L'interprétation de l'équation (2.12) est la suivante : dans un premier temps, le mouvement du système électronique est déterminé dans le champ créé par l'ensemble des noyaux figés dans une position fixe (qui peut être d'équilibre ou non), ensuite, dans un second temps, la distribution électronique est à l'origine du potentiel qui détermine les mouvements nucléaires. Dans ce contexte, la fonction d'onde nucléaire  $\Phi^{\text{noyaux}}(\mathbf{r}_N)$  fournit une description des modes normaux de vibration, de rotation et de translation. La fonction d'onde totale se réécrit comme le produit des fonctions d'onde électronique et nucléaire :

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N) = \Psi^{\text{élec}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N) \Phi^{\text{noyaux}}(\mathbf{r}_N) \quad (2.13)$$

### 2.1.2 La spin-orbitale et le déterminant de Slater

La notion de (spin)-orbitale, qui découle naturellement du modèle indépendant, permet de simplifier encore la résolution de l'équation de Schrödinger. Une orbitale est une fonction d'onde décrivant donc le mouvement d'un seul électron. Dans la théorie des orbitales, chaque électron se meut à l'intérieur de son orbitale. La fonction d'onde du système électronique résulte d'une combinaison des orbitales. Slater a proposé l'emploi du déterminant pour assurer l'antisymétrisation de la fonction d'onde de systèmes polyélectroniques. Pour un système à  $n$  électrons, le déterminant  $n \times n$  prend la forme :

$$\Psi^{\text{élec}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Theta_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \Theta_n(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \Theta_1(\mathbf{x}_n) & \dots & \Theta_n(\mathbf{x}_n) \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

où  $\Theta_i(\mathbf{x}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_i(\omega_i)$  sont les spin-orbitales monoélectroniques et la coordonnée  $\mathbf{x}_i$  résulte de la prise en compte de la coordonnée de spin  $\omega_i$  [ $\alpha$  (up) et  $\beta$  (down)] associée à la coordonnée spatiale  $\mathbf{r}_i$ . On remarque que le principe de Pauli est automatiquement respecté car les déterminants sont antisymétriques vis-à-vis de la permutation des coordonnées des deux électrons, soit l'inversion de deux lignes du déterminant. De plus, on constate que deux électrons ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques. Mathématiquement, cela reviendrait à égaliser deux colonnes du déterminant et donc à l'annuler. Deux électrons de même spin ne peuvent se trouver au même endroit de l'espace, c'est le principe d'exclusion de Pauli. On dit qu'un électron véhicule un trou de Pauli dans son entourage immédiat. Cependant, cette représentation monodéterminantale n'autorise que la description de la configuration électronique dominante du système : elle faut à décrire des systèmes où plusieurs configurations électroniques coexistent (états "dégénérés"). De plus, une telle représentation permet aux électrons de spins opposés de cohabiter au même endroit de l'espace, ce qui conduit à l'existence de situations énergétiquement défavorables.

## 2.2 La méthode SCF-LCAO-MO

### 2.2.1 Les équations de Hartree et Fock (HF)

Dans la méthode Hartree-Fock,<sup>19</sup> chaque électron se déplace dans le champ moyen généré par les autres électrons. Ainsi, le Hamiltonien polyélectronique de Schrödinger devient un Hamiltonien monoélectronique qui, pour un système à couches fermées, s'écrit :

$$h_i = h^N(\mathbf{r}_i) + \sum_j^{n/2} 2J_j(\mathbf{r}_i) - K_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

Dans ce contexte,  $h^N(\mathbf{r}_i)$  vaut :

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.16)$$

Les deuxième et troisième termes de l'expression (2.15) sont associés au potentiel moyen que subit l'électron de la part de ses congénères. Ce terme est constitué, d'une part, de l'opérateur local de Coulomb  $J_j(\mathbf{r}_i)$ , qui représente la valeur du potentiel coulombien entre l'électron  $i$  et l'électron décrit par l'orbitale  $\phi_j(\mathbf{r}_j)$  :

$$J_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\phi_j^2(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_j \quad (2.17)$$

et d'autre part, de l'opérateur non-local d'échange  $K_j(\mathbf{r}_i)$ , qui équivaut au trou de Pauli pour des électrons de même spin. Son expression analytique est donnée par :

$$K_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \int \frac{\phi_j(\mathbf{r}_j)\phi_i(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \phi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_j \quad (2.18)$$

Dans ce contexte, l'énergie totale de Hartree-Fock s'obtient comme la somme des énergies des orbitales monoélectroniques à laquelle on soustrait l'interaction répulsive électronique comptée deux fois :

$$E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{n/2} H_i^N + \sum_{i,j}^{n/2} 2J_{ij} - K_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^{\text{noyaux}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.19)$$

où :

$$H_i^N = \int \phi_i(\mathbf{r}_i) h^N(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (2.20)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^2(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j^2(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.21)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.22)$$

La résolution des équations HF requiert la connaissance des fonctions d'onde monoélectroniques pour calculer les opérateurs de Coulomb et d'échange. Dès lors, l'opérateur monoélectronique dépend de ses propres solutions. On a affaire à un processus de résolution itératif.

### 2.2.2 Le développement LCAO

Une approximation supplémentaire est souvent utilisée pour résoudre plus facilement les équations HF. Il s'agit de la construction des orbitales moléculaires  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  à partir du jeu des fonctions atomiques  $\chi(\mathbf{r}_i)$ , soit le développement LCAO-MO. Le nombre d'orbitales moléculaires final est égal au nombre de fonctions atomiques mises en jeu dans ces différentes combinaisons linéaires :

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_k^{\text{fonctions}} C_{ki} \chi_k(\mathbf{r}_i) \quad (2.23)$$

La résolution de l'équation de Hartree-Fock dans cette approximation consiste en la détermination des coefficients LCAO  $C_{ki}$ , minimisant l'énergie électronique et dès lors représentant la "meilleure" fonction d'onde au sens du théorème des variations. L'introduction de (2.23) dans l'expression de l'équation de Hartree-Fock mène à une équation matricielle dont la solution pratique est possible pour la plupart des molécules :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.24)$$

Les éléments de la matrice de Fock  $\mathbf{F}$  sont composés des intégrales mono- et biélectroniques entre fonctions atomiques et dépendent également des coefficients LCAO via la matrice densité tandis que  $\mathbf{S}$  est la matrice des intégrales de recouvrement entre fonctions atomiques. Les éléments de la matrice de Fock sont définis comme :

$$F_{pq} = \langle \chi_p | f(\mathbf{r}_i) | \chi_q \rangle \quad (2.25)$$

$$= \left\langle \chi_p \left| h^N(\mathbf{r}_i) + \sum_j^{n/2} 2J_j(\mathbf{r}_i) - K_j(\mathbf{r}_i) \right| \chi_q \right\rangle \quad (2.26)$$

$$= H_{pq}^N + \frac{1}{2} \sum_{r,s}^{\text{fonctions}} D_{rs} [2\langle pr | qs \rangle] - [\langle pr | sq \rangle] \quad (2.27)$$

la partie monoélectronique étant :

$$H_{pq}^N = \langle \chi_p | h^N(\mathbf{r}_i) | \chi_q \rangle \quad (2.28)$$

et les éléments de la matrice densité sont définis à partir des coefficients LCAO :

$$D_{rs} = 2 \sum_j^{n/2} C_{rj} C_{sj} \quad (2.29)$$

La notation contractée pour définir les intégrales biélectroniques prend la forme :<sup>20</sup>

$$\langle pr | qs \rangle = \int \int \chi_p(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(\mathbf{r}_1) \chi_s^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.30)$$

tandis que l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques est donnée par :

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (2.31)$$

et les énergies associées aux orbitales moléculaires sont fournies par la matrice diagonale  $\epsilon$  :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (2.32)$$

La résolution de l'équation (2.24) nécessite la connaissance des fonctions  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  afin d'évaluer les opérateurs d'échange et de Coulomb, le processus de résolution itératif restant toujours de mise.

Les éléments fondamentaux de la chimie quantique étant maintenant bien établis, nous développons dans les sections suivantes une description des différents outils théoriques utilisés pour prendre en compte (i) la corrélation dynamique via la théorie de la fonctionnelle densité et (ii) les effets de solvant grâce au modèle de continuum polarisable. Dans le chapitre 3, nous détaillons la procédure suivie pour optimiser la géométrie, en DFT, et pour calculer des spectres d'excitation électronique, à l'aide de la TDDFT, des colorants.

## 2.3 La théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

### 2.3.1 Considérations historiques

Dans la méthode HF (section 2.2.1), le Hamiltonien polyélectronique de Schrödinger est réécrit sous forme d'un Hamiltonien monoélectronique (2.15). Dans cet Hamiltonien, les troisième et quatrième termes représentent le potentiel moyen que subit l'électron de la part de ses congénères. Malheureusement, seules sont considérées les interactions répulsives et d'échange "moyennes" entre la particule et le champ de ses congénères. Ainsi, rien n'interdit à deux électrons de spin opposés de se trouver au même endroit de l'espace (au même moment), ce qui reste énergétiquement défavorable. Ce défaut dans la méthode HF est aussi connu sous le nom d'erreur de corrélation "dynamique". Plusieurs méthodes tentent de corriger cette limitation. La théorie de la fonctionnelle densité est la méthode *ab initio* la moins onéreuse pour inclure la corrélation électronique.<sup>21-24</sup> L'axiome fondateur de la DFT s'énonce simplement : la description de l'état fondamental d'un système à  $n$  particules ne nécessite pas la connaissance explicite de la fonction d'onde, la connaissance de la densité des particules est suffisante. La machinerie pratique mise en place *in fine* reste néanmoins proche de celle de HF.

Dans ce contexte, l'énergie moléculaire totale peut être divisée en trois parties, l'énergie cinétique  $T$ , l'attraction entre les noyaux et les électrons  $V_{ne}$ , et la répulsion électrons-électrons  $V_{ee}$ . Similairement à la théorie HF, la répulsion électrons-électrons est séparée en deux termes : le terme de Coulomb  $J[\rho(\mathbf{r}_1)]$  et le terme d'échange  $K[\rho(\mathbf{r}_1)]$ . De manière générale, l'énergie d'attraction entre les électrons et le noyau peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r}_1)$  au point  $\mathbf{r}_1$  :

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r}_1)] = - \sum_A^{\text{noyaux}} \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.33)$$

et de la même manière, le terme de répulsion coulombienne entre deux électrons devient :

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] = \iint J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.34)$$

#### 2.3.1.1 1927 : Le modèle de Thomas-Fermi

Dans cette même approche, le calcul des énergies cinétique et d'échange est moins évident. C'est en 1927 que Thomas et Fermi ont été les premiers à définir le terme d'énergie cinétique comme une fonction de la densité :

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.35)$$

Cette fonctionnelle 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  $\mathbf{r}_1$  s'écrit comme :

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r}_1)] = T_{TF}[\rho(\mathbf{r}_1)] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r}_1)] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] \quad (2.36)$$

### 2.3.1.2 1930 : Introduction du terme d'échange par Bloch et Dirac

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

$$K[\rho(\mathbf{r}_1)] = E_x[\rho(\mathbf{r}_1)] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.37)$$

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 Eqs. (2.33) et (2.35).

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.

### 2.3.1.3 1951 : Le modèle de Slater

Au début des années 50, 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 est 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  $\alpha$  :

$$E_x[\rho(\mathbf{r}_1)] = \frac{-9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.38)$$

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.

## 2.3.2 Les fondements de la DFT : les analogies entre HF et DFT

On définit la densité de particules d'ordre  $p$  aux points  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_p$  comme étant la probabilité de trouver  $p$  particules en ces points, et ce, quelque soit la position des autres particules. Soit  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$ , la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système de  $n$  particules avec  $\mathbf{r}_i$ , les coordonnées d'espace et de spin. Pour ce système, la densité du premier ordre est donnée par :

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = n \int_{n-1} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.39)$$

La densité du deuxième ordre est donnée par :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(n-1) \int_{n-2} |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.40)$$

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 :

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1) = \sum_i^n |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (2.41)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) - \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_1)] \quad (2.42)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \rho_1(\mathbf{r}_1) & \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) & \rho_1(\mathbf{r}_2) \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

cette dernière pouvant être réécrite sous le formalisme :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.44)$$

où :

$$\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[ \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} - \rho(\mathbf{r}_2) \right] \quad (2.45)$$

De cette manière, nous voyons apparaître dans l'expression (2.44) le produit des densités électroniques  $\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$  qui, pour rappel, 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 :

$$E^{\text{élec}} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.46)$$

$$= \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \left[ \sum_i^n H^N(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.47)$$

où :

$$\sum_i^n H^N(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^{\text{noyaux}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.48)$$

où  $H^N(\mathbf{r}_i)$  est le Hamiltonien nucléaire. En tenant compte du fait que le Hamiltonien ne contient que des termes à une ou deux particules, l'expression de l'énergie totale  $E^{\text{élec}}$  s'écrit :

$$E^{\text{élec}} = \int H^N(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \left[ \iint \left( \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \quad (2.49)$$

où on retrouve consécutivement le terme monoélectronique, le terme de répulsion de Coulomb et un terme qui correspond au terme d'échange dans la théorie HF. Notons que le terme  $\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  permet aussi d'annuler l'interaction de n'importe quel électron avec lui-même.

### 2.3.3 La méthode de Kohn et Sham (KS)

#### 2.3.3.1 Le théorème de Hohenberg et Kohn (1965)

Ce théorème stipule que la connaissance de la densité de particules suffit pour évaluer la valeur moyenne, dans l'état fondamental, de l'énergie potentielle résultant de forces extérieures.<sup>24</sup> Si, par exemple, le système de particules subit l'influence d'un champ coulombien conférant à la particule  $i$

une énergie potentielle  $V(\mathbf{r}_i)$ , l'énergie totale correspondante dans l'état fondamental, s'écrit :

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_i^n V(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \quad (2.50)$$

$$= \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \left[ \sum_i^n V(\mathbf{r}_i) \right] \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.51)$$

$$= \int V(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.52)$$

La valeur moyenne de l'énergie potentielle dépend donc uniquement de la densité de particules et le système de particules est remplacé, dans cette expression, par un nuage continu dont la distribution spatiale est donnée par la densité électronique. En considérant un système de  $n$  électrons soumis à un potentiel extérieur, Hohenberg et Kohn ont démontré que, pour un système non-dégénéré, il n'existait qu'un seul potentiel  $V(\mathbf{r}_1)$  correspondant à la densité  $\rho(\mathbf{r}_1)$ . Ainsi, l'énergie électronique du système peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité au point  $\mathbf{r}_1$  :

$$E[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] = V_{ne}[\rho(\mathbf{r}_1)] + T[\rho(\mathbf{r}_1)] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] \quad (2.53)$$

où  $V_{ne}[\rho(\mathbf{r}_1)]$  représente les interactions noyaux-électrons,  $T[\rho(\mathbf{r}_1)]$ , le terme cinétique électronique et  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]$ , les interactions biélectroniques au point  $\mathbf{r}_1$  correspondant à l'opérateur  $J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie comme :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] = T_s[\rho(\mathbf{r}_1)] + \iint J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] \quad (2.54)$$

où  $T_s[\rho(\mathbf{r}_1)]$  est l'énergie cinétique d'un système sans interaction,  $J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , la répulsion électronique et le troisième terme tient compte de l'échange et de la corrélation. Formellement, ce dernier évalue d'une part, la correction sur l'énergie cinétique dérivant des interactions entre électrons et d'autre part, toutes les corrections sur l'énergie de répulsion électrons-électrons, de telle sorte que l'on ait au point  $\mathbf{r}_1$  :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \Delta T[\rho(\mathbf{r}_1)] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r}_1)] \quad (2.55)$$

On peut réécrire l'énergie totale électronique sous l'expression de la fonctionnelle densité :

$$E[\rho(\mathbf{r}_1)] = \int V_{ne}(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + F_{HK}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] \quad (2.56)$$

A partir de (2.56), Hohenberg et Kohn ont établi un principe variationnel :  $E[\rho'(\mathbf{r}_1)] \geq E[\rho_0(\mathbf{r}_1)]$  où  $\rho_0(\mathbf{r}_1)$  est la densité exacte de l'état fondamental et  $\rho'(\mathbf{r}_1)$ , n'importe quelle autre densité. Dans cette équation, à une densité d'essai  $\rho'(\mathbf{r}_1)$  (avec  $\rho'(\mathbf{r}_1) \geq 0$  et  $\int \rho'(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = n$ ), correspond une énergie potentielle  $\int V'(\mathbf{r}_1) \rho'(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ , une seule fonction d'onde  $\Psi'$  et un seul Hamiltonien. On doit donc chercher, parmi toutes les densités, celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie. Notons que si la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]$  est bien définie, il n'y a pas de manière simple de l'expliquer. Comme nous le verrons plus loin (section 3.7), il y a différentes manières de construire une expression explicite pour l'énergie d'échange-corrélation en terme de densité. Dès lors, il est important de souligner que le principe variationnel établi par Hohenberg et Kohn n'est plus vérifiable lorsqu'une description approchée de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]$  est utilisée. Plus fondamentalement, lorsqu'un certain type de fonctionnelles est utilisé (typiquement les fonctionnelles hybrides, section 3.7.4) la nature *ab initio* de la DFT peut être remise en cause. En effet, afin d'en améliorer les qualités prédictives, certaines fonctionnelles sont directement calibrées sur l'expérience. Dès lors, l'inclusion de termes paramétrisés dans (2.54) donne, par définition, un caractère semi-empirique à la DFT.

### 2.3.3.2 La résolution itérative du problème de Kohn et Sham (KS)

Comme nous l'avons vu au point précédent, il convient de minimiser la fonctionnelle (2.54) pour s'approcher de l'énergie de l'état fondamental. Pour trouver le minimum de la fonctionnelle d'énergie sous contrainte d'une conservation du nombre de particules, on tire profit de la méthode des multiplicateurs  $\mu$  de Lagrange. Ainsi, la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r}_1)]$  reste stationnaire pour toute modification  $\partial\rho(\mathbf{r}_1)$  de la densité si :

$$V(\mathbf{r}_1) + \frac{\partial F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]}{\partial\rho(\mathbf{r}_1)} = \mu \quad (2.57)$$

La définition de la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]$  (2.54), permet de réécrire le problème aux variations sous la forme :

$$T_s[\rho(\mathbf{r}_1)] + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] = \mu \quad (2.58)$$

qui fait apparaître le potentiel effectif :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) = V_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) = V_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1)]}{\partial\rho(\mathbf{r}_1)} \quad (2.59)$$

où  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1)$  est le potentiel d'échange et de corrélation au point  $\mathbf{r}_1$  associé à l'énergie  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1)]$  valant :

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.60)$$

Notons que la forme analytique exacte de  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1)$  reste inconnue. Dans l'approche originelle de Kohn et Sham, l'énergie d'échange-corrélation par électron ou par particule  $\epsilon_{\text{xc}}$  est fonction de la densité  $\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  dans un gaz uniforme d'électrons. Par analogie à la relation (2.45), la densité  $\rho_{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  se limite juste à prendre en compte l'interaction d'échange du formalisme HF et à annuler l'interaction de n'importe quel électron avec lui-même. Dans une représentation moins réduite,  $\epsilon_{\text{xc}}$  est définie comme étant la somme des contributions d'échange et de termes individuels de corrélation :

$$\epsilon_{\text{xc}} = \epsilon_{\text{x}} + \epsilon_{\text{c}} \quad (2.61)$$

L'énergie d'échange-corrélation peut s'exprimer comme la somme des contributions des densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$  mais n'implique que des électrons de même spin :

$$E_{\text{x}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = E_{\text{x}}^{\alpha}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)] + E_{\text{x}}^{\beta}[\rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)] \quad (2.62)$$

$$E_{\text{c}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = E_{\text{c}}^{\alpha\alpha}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)] + E_{\text{c}}^{\beta\beta}[\rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)] + E_{\text{c}}^{\alpha\beta}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)] \quad (2.63)$$

où la densité totale est la somme des contributions,  $\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)$ . Les fonctionnelles peuvent être définies en fonction de la densité de spins. Cependant, elles sont souvent exprimées par des fonctions de polarisation de spin normalisées  $\zeta(\mathbf{r}_1)$  :

$$\zeta(\mathbf{r}_1) = \frac{\rho^{\alpha}(\mathbf{r}_1) - \rho^{\beta}(\mathbf{r}_1)}{\rho(\mathbf{r}_1)} \quad (2.64)$$

Donc, la densité de spins  $\rho^{\alpha}(\mathbf{r}_1)$  est simplement la moitié du produit de la densité totale  $\rho(\mathbf{r}_1)$  et  $(\zeta + 1)$ , et la densité de spins  $\rho^{\beta}(\mathbf{r}_1)$  est la différence entre cette valeur et la valeur totale  $\rho(\mathbf{r}_1)$ .

En pratique, la recherche variationnelle du minimum de la fonctionnelle de l'énergie s'effectue dans l'espace des orbitales monoélectroniques en maintenant leur orthogonalité. De cette manière, nous obtenons un jeu de  $n$  équations monoélectroniques de Kohn et Sham :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.65)$$

où, comme dans la méthode HF, ces équations sont résolues par un processus itératif auto-cohérent jusqu'à convergence de la densité de particules.

### 2.3.4 L'approximation SCF-LCAO pour la résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on peut écrire les orbitales moléculaires sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO), comme dans la théorie HF. Dans ce cadre, la densité de particule s'exprime comme une triple somme :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_i^n |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 = \sum_i^n \sum_{p,q}^{\text{fonctions}} C_{pi}^* C_{qi} \omega_p^*(\mathbf{r}_1) \omega_q(\mathbf{r}_1) \quad (2.66)$$

En introduisant ces expressions dans les  $n$  équations monoélectroniques de KS (2.65), on obtient une équation formellement équivalente à (2.24) :

$$\sum_{p,q}^{\text{fonctions}} C_{qi} [F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}] = 0 \quad (2.67)$$

où les éléments de la matrice de recouvrement s'écrivent :

$$S_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}_1) \chi_q^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.68)$$

tandis que les éléments de  $\mathbf{F}$  sont donnés par :

$$F_{pq} = \langle \chi_p(\mathbf{r}_1) | f^{\text{KS}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_1) | \chi_q(\mathbf{r}_1) \rangle = \left\langle \chi_p(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right| \chi_q(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (2.69)$$

où l'on reconnaît les énergies  $\epsilon_i$  des  $i$  orbitales monoélectroniques de KS. Ainsi, on retrouve le formalisme rencontré dans la méthode HF mais avec le potentiel effectif qui prend formellement en compte les effets de la corrélation électronique.

## 2.4 Prise en compte des effets de solvant : le modèle de continuum polarisable

La modélisation du solvant sous forme d'un continuum est particulièrement attractive, du fait de son coût réduit en temps de calcul comparé à d'autres méthodes utilisant un modèle supra-moléculaire pour représenter la 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.

### 2.4.1 Principe

Dans le modèle de continuum, le solvant est représenté comme un continuum présentant les propriétés macroscopiques (constante diélectrique, coefficient d'expansion thermique, ...) 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  $\pi - \pi$ ,  $\pi - \text{cation}$ , ...). Si tel est le cas nous procéderons à un calibrage, sur des mesures expérimentales, des propriétés moléculaires calculées via le modèle de solvation.

Dans un premier temps, nous décrivons dans cette section le bilan énergétique associé au modèle de continuum tenant compte de différents types d'interaction.

1. La première étape consiste en la création d'une cavité dans le continuum de solvant à laquelle on associe un  $\Delta G_{\text{cav}}$ , soit l'énergie libre de cavitation (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.
2. Dans la seconde étape, le soluté, qui est placé dans la cavité, interagit avec le continuum. On peut distinguer trois types d'interactions soluté-continuum : électrostatiques, répulsives et dispersives. La description du processus d'interaction est la suivante : le champ électrique créé par ce soluté polarise le continuum et une distribution de charges apparaît à l'interface soluté-continuum. Ces charges induisent un potentiel de réaction, qui à son tour, influence la densité électronique du soluté (la distribution des charges du soluté) : on parle de "*solvent reaction field*". Dès lors, le continuum s'adapte et modifie la distribution de charges à l'interface, . . . , et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de l'équilibre électrostatique. Le terme énergétique, toujours négatif, est défini comme étant la contribution électrostatique,  $\Delta G_{\text{élec}}$  (section 2.4.3). Les termes de dispersion/répulsion,  $\Delta G_{\text{dis}}/\Delta G_{\text{rep}}$ , donnent une contribution négative/positive à la variation d'énergie.
3. Au final, l'énergie totale d'interaction s'exprime en un terme électrostatique et en trois termes non-électrostatiques :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{élec}} + \Delta G_{\text{dis}} + \Delta G_{\text{rep}} \quad (2.70)$$

Ces différents termes seront définis plus en détail aux sections 2.4.4.1, 2.4.4.2 et 2.4.4.3.

Le modèle de continuum le plus utilisé actuellement est le PCM développé à Naples et Pise par Miertus, Scrocco et Tomasi.<sup>25,26</sup> A coté du PCM, le modèle NCM est développé à Nancy, à l'Université Henri Poincaré (UHP) par Rivail et Rinaldi.<sup>27-32</sup> Dans ce modèle, il est postulé que l'énergie de dispersion compense exactement l'énergie fournie durant le processus de cavitation. Ainsi, la contribution majeure à l'enthalpie de solvatation est d'origine coulombienne. Cette approximation reste valable pour autant que la polarisabilité du soluté soit proportionnelle à sa taille. Dans cette section, nous présentons une description détaillée de ces deux modèles de continuum.

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 (section 2.4.3.1) à l'énergie de solvatation. Le traitement de la contribution non-électrostatique, comprenant les termes de dispersion/répulsion et de cavitation, est réalisé à l'aide de relations empiriques (section 2.4.4). La fonction d'onde du soluté dans le PCM est optimisée en prenant uniquement en compte les effets électrostatiques du continuum. La densité est alors déterminée et utilisée pour obtenir les termes non-électrostatiques. Dans le formalisme NCM, l'obtention du potentiel électrostatique est réalisée via une approche analytique.

A titre illustratif, nous fournissons en appendice 1 une étude comparative des performances des modèles NCM et PCM. Dans cet appendice, nous précisons les conditions limites (polarité du solvant et du soluté, modes normaux de vibration,...) pour lesquelles les modèles SCRf restent équivalents, c'est-à-dire, délivrent des propriétés moléculaires identiques.

## 2.4.2 Description de la cavité

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 définie par le centre d'une sphère génératrice de solvant qui "roule" sur la surface

de van der Waals du soluté (Figure 2.1). 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 "comblent" tous les interstices du soluté ; de petites sphères peuvent alors être introduites dans ces interstices afin de rendre la surface plus uniforme.

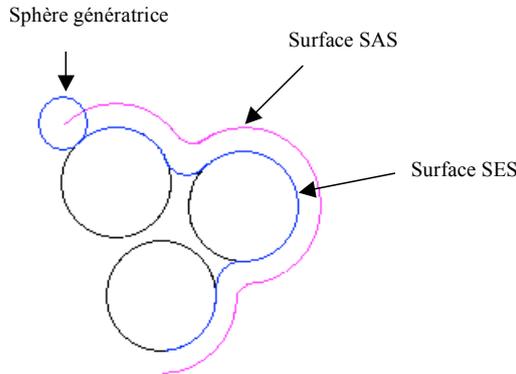


FIGURE 2.1: Représentation des deux différentes topologies de la cavité (SES et SAS).<sup>33</sup>

Les options utilisées par défaut dans chaque modèle sont :

1. Pour le modèle PCM, la surface utilisée est de type SES et est générée à partir des rayons UA0 multipliés par un facteur de 1.2. 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 calculs DFT : PBE0/6-31G(d),<sup>34</sup> peuvent être activées.
2. Pour le modèle NCM, la surface est de type van der Waals et les rayons atomiques qui la génèrent sont ceux de Bondi<sup>35</sup> et sont multipliés par un facteur 1.3084.

### 2.4.3 La résolution du problème électrostatique

Les modèles de continuum utilisent l'équation de Poisson de l'électrostatique classique pour solutionner le problème électrostatique :

$$-\nabla [\epsilon_r(\mathbf{r}) \nabla V(\mathbf{r})] = 4\pi\rho_m(\mathbf{r}) \quad (2.71)$$

où  $\epsilon_r$  est une fonction diélectrique du milieu et  $V(\mathbf{r})$ , la somme du potentiel électrostatique  $V_m$  généré par la distribution de charge  $\rho_m$  et du potentiel de réaction  $V_R$  créé par la polarisation du milieu diélectrique :

$$V(\mathbf{r}) = V_m(\mathbf{r}) + V_R(\mathbf{r}) \quad (2.72)$$

On impose que la constante diélectrique relative ( $\epsilon_r = \epsilon_s/\epsilon_0$ ) peut prendre deux valeurs :

$$\epsilon_r(\mathbf{r}) = 1, \quad \mathbf{r} \in V_{\text{int}} \quad (2.73)$$

$$\epsilon_r(\mathbf{r}) = \epsilon, \quad \mathbf{r} \in V_{\text{ext}} \quad (2.74)$$

où  $V_{\text{int}}$  ( $V_{\text{ext}}$ ) est le volume à l'intérieur (à l'extérieur) de la cavité. Pour les deux régions, l'Eq. (2.71) devient :

$$-\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho_m(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in V_{\text{int}} \quad (2.75)$$

$$-\epsilon\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0, \quad \mathbf{r} \in V_{\text{ext}} \quad (2.76)$$

Afin de garantir la continuité du potentiel sur l'ensemble de la surface de la cavité, les Eqs. (2.75) et (2.76) doivent être accompagnées d'une condition frontière :

$$|V_{\text{int}} - V_{\text{ext}}| = 0 \quad (2.77)$$

Les variantes SCRF se différencient par la manière dont sont définis la cavité et le champ de réaction. Différentes méthodes de résolution ont été proposées mais nous ne retiendrons que les plus couramment utilisées : l'approche de la charge de surface apparente (ACS) et la méthode d'expansion multipolaire (MPE).

### 2.4.3.1 La résolution numérique, ACS

Dans la méthode ACS, on introduit une quantité de charges de surface apparentes  $\sigma(\mathbf{s})$  qui constituent la réponse du diélectrique à la présence de la distribution de charges à l'intérieur de la cavité. Le potentiel de réaction de l'Eq. (2.72) vaut dans tout l'espace :

$$V_{\text{R}}(\mathbf{r}) = V_{\sigma}(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d\mathbf{s} \quad (2.78)$$

le symbole  $\mathbf{s}$  représentant le vecteur définissant un point sur la surface de la cavité  $\Gamma$ . Notons que cette dernière équation est exacte mais, en pratique, la surface  $\Gamma$  est découpée en aires élémentaires (appelées *tesserae*) suffisamment petites que pour considérer constant le  $\sigma(\mathbf{s})$  de chacun de ces *tesserae*. La composante  $i$  du vecteur de polarisation est donnée par le gradient du potentiel  $V(\mathbf{r})$  :

$$P_i(\mathbf{r}) = -\frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} \nabla V(\mathbf{r}) \quad (2.79)$$

où  $\epsilon_i$  est la constante diélectrique associée à la région  $i$ . Considérons un système composé de deux régions possédant leur propre permittivité isotrope. A la frontière de ces régions  $i$  (intérieur de la cavité) et  $j$  (extérieur de la cavité), la distribution ACS est donnée par :

$$\sigma_{ij} = -(P_j - P_i) \mathbf{n}_{ij} \quad (2.80)$$

où  $\mathbf{n}_{ij}$  est la normale reliant la région  $i$  à la région  $j$ . La définition classique du PCM est dérivée de l'expression (2.79) en prenant en compte l'Eq. (2.73) et on calcule la densité de charge à la surface :

$$\sigma(s) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla V_{\text{ext}} \mathbf{n} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (V_{\text{M}} + V_{\sigma_s})_{\text{int}} \quad (2.81)$$

L'expression (2.81) peut se traduire comme suit : les charges placées dans le vide (constante diélectrique,  $\epsilon_0$ ), créent un champ électrique  $\mathbf{E}_0$  au point  $\mathbf{r}$ . En présence d'un solvant, ayant une constante diélectrique  $\epsilon_s$ , ces charges créent un champ électrique supplémentaire  $\mathbf{E}$ . On peut dès lors calculer la variation d'énergie libre que subit le système lorsqu'il passe de la phase gazeuse (dans le vide) à la phase liquide :

$$\Delta G_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \left[ \iiint_{\text{espace}} \epsilon_s(\mathbf{r}) \mathbf{E}^2 d\tau - \iiint_{\text{espace}} \epsilon_0(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0^2 d\tau \right] \quad (2.82)$$

A partir des Eqs. (2.75) et (2.76), et en considérant que la densité de charges est nulle à l'extérieur de la cavité, on peut intégrer uniquement sur la densité de charges se trouvant à l'intérieur de la cavité. L'Eq. (2.82) devient alors :

$$\Delta G_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \iiint_{\text{cav}} [V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (2.83)$$

En présence d'un diélectrique, le potentiel à l'intérieur de la cavité  $V(\mathbf{r})$  correspond à la somme du potentiel  $V_0(\mathbf{r})$ , créé par les charges à l'intérieur de la cavité et du potentiel  $V_R(\mathbf{r})$  induit par la polarisation du diélectrique induite par les charges se trouvant à l'intérieur de la cavité. L'Eq. (2.83) est simplifiée :

$$\Delta G_{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \iiint_{\text{cav}} V_R(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (2.84)$$

La variation d'énergie libre est égale à la moitié de l'énergie d'interaction des charges avec le potentiel de réaction. Actuellement, dans Gaussian 03, le calcul de PCM se fait par défaut avec le formalisme IEF. Le IEF-PCM a été formulé en 1997 par Cancès et Mennucci.<sup>36-40</sup>

### 2.4.3.2 La résolution analytique, MPE

Dans le formalisme MPE, l'énergie d'interaction coulombienne entre le soluté et le continuum de solvant est évaluée à l'aide d'un développement multipolaire et multicentrique du potentiel électrostatique. Le gradient de ce potentiel au point  $I$ ,  $R_I^m(I)$  (le champ de réaction) est relié aux multipôles d'ordre  $l$  évalués aux différents centres  $J$  selon :<sup>27-29</sup>

$$R_I^m(I, J) = \sum_{l'} \sum_{m'} f_{ll'}^{mm'}(I, J) M_{l'}^{m'}(J) \quad (2.85)$$

A partir de l'Eq. (2.85), on calcule la variation de l'énergie libre comme :

$$\Delta G_{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_I \sum_J \sum_l \sum_m \sum_{l'} \sum_{m'} M_l^m(J) f_{ll'}^{mm'}(I, J) R_{l'}^{m'}(I) \quad (2.86)$$

Pour une cavité ellipsoïde (ou sphérique), les facteurs  $f_{ll'}^{mm'}$  ont une expression analytique et dépendent de la constante diélectrique du solvant et de la forme de la cavité, c'est-à-dire des paramètres de l'ellipsoïde. La méthode MPE de Nancy (NCM) utilise au maximum un  $l = 6$ . Le nombre de développements multipolaires  $J$  est égal au nombre d'atomes constituant le soluté, chaque multipôle étant centré sur les noyaux atomiques du soluté. La méthode des multipôles permet d'avoir, dans certaines limites, des résultats similaires à ceux obtenus avec les méthodes ACS. Nous présentons dans les sections 4.2 et 9.1 une analyse comparative des deux modèles de solvation, les propriétés étudiées étant le spectre UV/VIS et IR de molécules organiques.

## 2.4.4 Les termes non-électrostatiques

Ces termes sont de trois types : dispersion, répulsion et cavitation. Il est important de souligner que le traitement de ces trois contributions intervient après la résolution du problème électrostatique. En d'autres mots, elles découlent d'un traitement post-SCRF à partir de modèles déduits empiriquement.

### 2.4.4.1 Le terme de cavitation

Conceptuellement, on scinde en deux étapes le transfert d'une molécule de la phase gazeuse (molécule sans interaction) à la phase liquide (molécule en interaction avec le continuum de solvant). Dans un premier temps, il s'agit de former la cavité dans le continuum de solvant. Dans un second temps, la molécule de soluté est insérée à l'intérieur de la cavité. Le terme de cavitation correspond à la première étape et il est important de souligner qu'il n'a pas d'équivalence expérimentale. Il est donc difficile de comparer l'efficacité des différents modèles utilisés pour calculer le  $\Delta G_{\text{cav}}$ . Selon Uhlig,<sup>41</sup> le travail pour former une cavité macroscopique peut être exprimé comme une fonction de la tension de surface  $\gamma$  du liquide et de la surface de la cavité  $S_m$  :

$$\Delta G_{\text{cav}} = \gamma S_m \quad (2.87)$$

Cependant, cette relation ne reste valable que lorsque les molécules de soluté et de solvant sont de taille comparable. Sinanoglu a proposé de généraliser la relation de Uhlig en introduisant un facteur  $k_{ms}$  fonction de la nature du solvant et lié au rapport du volume molaire soluté/solvant :<sup>42-44</sup>

$$\Delta G_{cav} = k_{ms} \gamma S_m \quad (2.88)$$

Une autre approche a été proposée par Tunon et *al* pour améliorer la relation de Uhlig.<sup>45</sup> Elle consiste à introduire un terme correctif dans l'Eq. (2.87) :

$$\Delta G_{cav} = \gamma S_m - k_B T \ln(1 - V_s n_s) \quad (2.89)$$

où  $n_s$  est le nombre de particules de solvant par unité de volume,  $V_s$ , le volume moléculaire du solvant,  $k_B$ , la constante de Boltzmann et  $T$ , la température absolue. Cette dernière formule est utilisée dans le modèle PCM. Le modèle NCM utilise une autre approche pour évaluer le terme de cavitation. Ce modèle, élaboré par Pierotti, exprime l'énergie libre de cavitation selon le développement en série :<sup>46</sup>

$$\Delta G_{cav} = \sum_{i=0}^3 K_i (R_m + R_s)^i \quad (2.90)$$

où,

$$K_0 = RT \left[ -\ln(1 - y) + \frac{9}{2} \left( \frac{y}{1 - y} \right)^2 \right] - \frac{4\pi}{3} R_s^3 P \quad (2.91)$$

$$K_1 = \frac{3RT}{R_s} \left[ \frac{y}{1 - y} + 3 \left( \frac{y}{1 - y} \right)^2 \right] + 4\pi R_s^2 P \quad (2.92)$$

$$K_2 = \frac{3RT}{R_s^2} \left[ \frac{y}{1 - y} + \frac{3}{2} \left( \frac{y}{1 - y} \right)^2 \right] + 4\pi R_s P \quad (2.93)$$

$$K_3 = \frac{4\pi}{3} P \quad (2.94)$$

où  $P$  est la pression à la température absolue  $T$  et  $y = n_s V_s$ . Les paramètres  $R_m$  et  $R_s$  correspondent aux rayons moléculaires moyens (de type Bondi) du soluté et du solvant.

#### 2.4.4.2 Le terme de dispersion

On définit les forces de dispersion comme le résultat de l'interaction entre des molécules présentant une polarisation instantanée. Une première approximation de ce phénomène a été réalisée par Fritz London qui proposa une relation entre l'énergie de dispersion et les polarisabilités  $\alpha$  ainsi que les potentiels d'ionisation  $I$  de deux molécules (isotropiques)  $A$  et  $B$  situées à une distance  $R$  :<sup>47</sup>

$$\Delta G_{disp} = -\frac{3I_A I_B \alpha_A \alpha_B}{2R^6 (I_A + I_B)} \quad (2.95)$$

La méthode implémentée dans PCM est basée sur les formules de McWeeny<sup>48</sup> qui généralisent l'approche de London et utilisent la surface SAS. Plus précisément et par analogie à (2.95), l'énergie de dispersion est calculée par :

$$\Delta G_{disp} = -\frac{1}{8} \frac{I_A I_B}{(I_A + I_B)} \alpha_A f(\epsilon_\infty) \quad (2.96)$$

Dans cette expression,  $\alpha_A$  est la polarisabilité du soluté. Le terme  $f(\epsilon_\infty)$  est le même que celui décrit en (2.85) dont la valeur correspond à une constante diélectrique relative mesurée à fréquence infinie. Pour les modèles PCM et NCM, les potentiels d'ionisation à implémenter dans la relation (2.96) sont calculés, dans l'approximation du théorème de Koopmans, au niveau théorique MINDO/3 avec la base 6-31G.<sup>49</sup>

### 2.4.4.3 Le terme de répulsion

Dans PCM, le terme de répulsion est calculé via l'approche d'Amovilli et Mennucci.<sup>50</sup>

$$G_{\text{rep}} = \rho_s \int d\mathbf{r} U_{\text{ms}}^{\text{rep}}(\mathbf{r}) g_{\text{ms}}(\mathbf{r}) \quad (2.97)$$

où  $m$  indique le soluté,  $s$ , le solvant,  $\mathbf{r}$  constitue un ensemble de coordonnées définissant la géométrie du complexe  $m/s$ ,  $\rho_s$  est la densité du solvant et  $g_{\text{ms}}$ , une fonction de corrélation qui vaut 0 à l'intérieur de la cavité et 1 à l'extérieur. En pratique, on estime le potentiel de répulsion ( $U_{\text{rep}}$ ) suivant une approche de type Lennard-Jones. Tout comme pour le terme de dispersion, l'énergie libre de répulsion est déterminée en utilisant la surface SAS.

### 2.4.5 La polarisation dépendante du temps

Un composé soumis à un champ électromagnétique oscillant voit sa polarisation modifiée en fonction de la fréquence du champ. Lorsqu'un matériau est placé dans un champ électrique statique et uniforme  $\mathbf{E}$ , sa polarisation totale (macroscopique)  $\mathbf{P}$  prend la valeur :

$$\mathbf{P} = (\epsilon_\omega - \epsilon_0) \mathbf{E} \quad (2.98)$$

où  $\epsilon_\omega$  est la constante diélectrique du matériau (dans ce cas, du solvant) dépendante de la fréquence  $\omega$  et  $\epsilon_0$ , la constante diélectrique du vide.

Lorsque  $\omega$  augmente, on remarque différentes situations de non-équilibre : macroscopiquement, on note qu'il y a trois chutes successives de la polarisation (Figure 2.2). Du point de vue microscopique, la polarisation totale du matériau peut être divisée en trois composantes : la polarisation d'orientation (micro-ondes), de distorsion (IR) et électronique (UV).

A basse fréquence, les molécules s'alignent dans la direction du champ électrique extérieur appliqué (dans cette situation d'équilibre, la polarisation est maximale) et les trois contributions à la polarisation co-existent. Comme le montre la Figure 2.2, une première diminution de la polarisation se produit (généralement) dans les micro-ondes ( $10^{12}$  Hz) et s'explique par le fait que les molécules possédant un moment dipolaire permanent ne se réorientent plus suffisamment vite (en général, la contribution d'orientation est caractérisée par un temps de relaxation inférieur à 1 ps) que pour pouvoir s'aligner instantanément sur le champ électrique appliqué : nous sommes dans une situation de déséquilibre où la contribution d'orientation ne contribue donc plus à la polarisation totale. La seconde diminution de la polarisation totale (pour des fréquences supérieures à  $10^{14}$  Hz) s'explique par le fait que les noyaux sont à leur tour trop lents pour pouvoir répondre aux oscillations du champ électrique. Dans le visible, la seule contribution restante est la polarisation électronique mais à très haute fréquence ( $10^{16}$  Hz) le nuage électronique est incapable de réagir à la fréquence imposée par le champ électromagnétique.

### 2.4.6 Molécules en solution : excitation électronique

Lors de l'excitation du soluté, les molécules de solvant interagissant directement avec le soluté sont dans un état de déséquilibre. En effet, comme nous venons de le voir, durant la transition électronique, les changements qui s'opèrent sont trop rapides pour que la polarisation d'orientation/vibration du solvant ait lieu : on parle d'une transition électronique verticale. Dans le cadre d'une modélisation du solvant sous forme d'un continuum, le champ de réaction peut donc être formellement divisé en deux parties : une partie d'orientation/vibration dont la valeur de la constante diélectrique relative correspondante peut être approximée par l'indice de réfraction (à la fréquence souhaitée) élevé au carré, et une partie électronique, qui est obtenue en remplaçant la constante diélectrique statique  $\epsilon_s(\omega)$  par

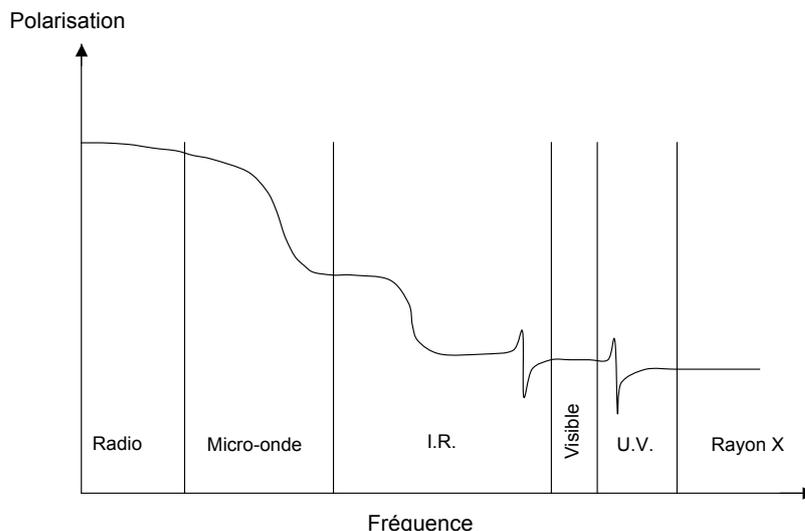


FIGURE 2.2: Polarisation d'un solvant en fonction de la fréquence. Dans le domaine des micro-ondes,  $\epsilon_s(\omega)$  diminue lentement lorsque la fréquence augmente. Puis dans les régions IR, visible et UV, la diminution s'accroît. A haute fréquence ( $10^{12} < \omega < 10^{14}$  Hz), la structure moléculaire à l'équilibre est toujours dépendante de la constante diélectrique statique.<sup>33</sup>

la valeur à haute fréquence  $\epsilon_\infty$ . La réponse du solvant peut s'exprimer formellement à partir de deux termes :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{\text{rapide}} + \mathbf{P}^{\text{lent}} \quad (2.99)$$

où  $\mathbf{P}^{\text{rapide}}$  est la réponse du solvant qui suit toujours la réponse dynamique et  $\mathbf{P}^{\text{lent}}$ , le terme qui reste en inertie. Dans des procédés très rapides, comme les transitions électroniques qui entraînent le changement de l'état électronique du soluté via des absorptions de photons,  $\mathbf{P}^{\text{rapide}}$  sera réduit à la réponse liée aux électrons du solvant et  $\mathbf{P}^{\text{lent}}$  comprendra tous les autres termes liés aux différents degrés de liberté du continuum. La réponse de polarisation du solvant est souvent remplacée par "inertiel" et "dynamique". Lors du calcul TDDFT de non-équilibre,  $\mathbf{P}^{\text{lent}}$  est nul.

## 2.5 Calcul des énergies d'excitation électronique : la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps

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. Dans cette section, nous explicitons le principe de la méthode perturbative dépendante du temps et nous l'appliquons au formalisme DFT.

### 2.5.1 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 électroniques.

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 :

$$H = H^0 + V_{\text{pert}}(t) \quad (2.100)$$

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

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) \quad (2.101)$$

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

$$V_{\text{pert}}(t) = V_{\text{pert}} \cos(\omega t) \quad (2.102)$$

en appliquant cette perturbation sur  $\Psi(t)$ , on obtient l'expression :

$$a_1(t)V_{\text{pert}}(t)\Psi_1 + a_2(t)V_{\text{pert}}(t)\Psi_2 = i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{da_1}{dt}\Psi_1 + i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{da_2}{dt}\Psi_2 \quad (2.103)$$

qui relie la perturbation à la variation des coefficients  $a_1$  et  $a_2$  lorsque cette perturbation est appliquée sur  $\Psi$ . Notons que cette expression décrit le passage de  $\Psi(t)$  d'un état stationnaire  $\Psi_1$  vers l'autre état stationnaire  $\Psi_2$ . L'équation (2.103) peut être réécrite sous la forme différentielle :

$$a_1(t)V_{\text{pert}}^{11}(t) + a_2(t)V_{\text{pert}}^{12}(t)e^{-i\omega_{21}t} = i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{da_1}{dt} \quad (2.104)$$

où :

$$\frac{\hbar\omega_{21}}{2\pi} = E_2 - E_1 \quad (2.105)$$

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

$$V_{\text{pert}}^{12}(t) = \langle \Psi_1 | V_{\text{pert}}(t) | \Psi_2 \rangle \quad (2.106)$$

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 :

$$\frac{da_1}{dt} = -i\frac{2\pi}{\hbar}V_{\text{pert}}^{12}(t)a_2e^{-i\omega_{21}t} \quad (2.107)$$

$$\frac{da_2}{dt} = -i\frac{2\pi}{\hbar}V_{\text{pert}}^{21}(t)a_1e^{-i\omega_{21}t} \quad (2.108)$$

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

$$\frac{d^2a_1}{dt^2} = -a_2\frac{4\pi^2}{\hbar^2}V_{\text{pert}}^{12}(t)V_{\text{pert}}^{21}(t) + i\omega_{21}\frac{da_2}{dt} \quad (2.109)$$

qui comprend comme solutions :

$$a_1(t) = \left[ \cos(\alpha t) + \frac{i\omega_{21}}{2\alpha} \sin(\alpha t) \right] e^{-i\omega_{21}t/2} \quad (2.110)$$

et :

$$a_2(t) = \left[ \frac{iV_{\text{pert}}}{2\alpha} \right] \sin(\alpha t) e^{-i\omega_{21}t/2} \quad (2.111)$$

où :

$$\alpha = \frac{1}{2}(\omega_{21}^2 + 4V_{\text{pert}})^{1/2} \quad (2.112)$$

A partir de l'expression (2.111), 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  $a_2(t)$ . 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 :

$$P_2(t) = \frac{2V_{\text{pert}}}{(\omega_{21} - \omega)} \sin^2 \left( \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \right) \quad (2.113)$$

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 :

$$P_2(t) = (V_{\text{pert}}t)^2 \quad (2.114)$$

La probabilité augmente quadratiquement avec  $t$ . Notons aussi que cette dernière expression n'est valable que si le  $(V_{\text{pert}}t)^2 \ll 1$ , c'est-à-dire si l'amplitude de la perturbation est faible. Notons que si l'expression (2.114) 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  $\omega_{21}$ .

### 2.5.2 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 (2.59) et la densité par (2.66).<sup>51</sup> L'introduction du paramètre temporel se traduit par une perturbation extérieure au point  $\mathbf{r}_1$  et au temps  $t$  qui entraîne une modification du potentiel effectif. Ainsi, (2.59) devient :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1, t)] \quad (2.115)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, t) = V_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, t) + V_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1, t)] \quad (2.116)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, t) = V_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, t) + V_{\text{ne}}(\mathbf{r}_1, t) + V_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1, t)] \quad (2.117)$$

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

$$\partial \rho(\mathbf{r}_1, t) = \iint \chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t, t') \partial V_{\text{pert}}(\mathbf{r}'_1, t') d\mathbf{r}'_1 dt' \quad (2.118)$$

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

$$\chi[\rho_0](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t, t') = \frac{\partial \rho(\mathbf{r}'_1, t')}{\partial V_{\text{pert}}(\mathbf{r}_1, t)} \quad (2.119)$$

avec comme référentiel :  $\chi = 0$  pour  $t = 0$ . Considérant (2.118) et une perturbation oscillante de faible amplitude,  $\partial V_{\text{pert}}(\omega)$ , de fréquence  $\omega$ , la réponse linéaire de la densité électronique  $[\rho(\mathbf{r}_1, t)]$  à la perturbation est reliée à la modification du potentiel effectif par :

$$\partial \rho(\mathbf{r}_1, \omega) = \sum_{a,i} \partial P_{ai}(\omega) \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) + \partial P_{ia}(\omega) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \quad (2.120)$$

où :

$$\partial P_{ai}(\omega) = \frac{\Delta n_{ai}}{(\epsilon_a - \epsilon_i) - \omega} \partial V_{\text{eff}}^{ai}(\omega) \quad (2.121)$$

$\Delta n_{ai}$  donnant la différence de population entre  $\phi_a(\mathbf{r}_1)$  et  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$  alors que  $(\epsilon_a - \epsilon_i)$  mesure la différence d'énergie entre ces deux spin-orbitales. Si on considère que  $\phi_a(\mathbf{r}_1)$  et  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$  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  $\partial V_{\text{eff}}^{ai}$  amène au peuplement des spin-orbitales virtuelles  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$ , de plus haute énergie.  $\partial V_{\text{eff}}^{ia}$  mesure l'amplitude de la perturbation sur le potentiel effectif total et est donné par :

$$\partial V_{\text{eff}}^{ai}(\omega) = \partial V_{\text{pert}}^{ai}(\omega) + \partial V_{\text{scf}}^{ai}(\omega) \quad (2.122)$$

où on considère que la variation du potentiel d'attraction nucléaire reste nulle pour des petites perturbations. La relation (2.122) peut être traduite comme suit : si  $\partial V_{\text{pert}}$  agit sur  $\rho(\mathbf{r}_1)$  selon (2.118), et comme  $V_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1)]$  reste une fonctionnelle de  $\rho(\mathbf{r}_1)$ , il en résulte que  $V_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1)]$  est modifié d'une valeur  $V_{\text{scf}}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \partial V_{\text{scf}}$ . Ainsi, la variation du potentiel effectif  $\partial V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r}_1)]$  est liée à la perturbation extérieure et à la variation du potentiel SCF résultante. La relation (2.122) peut se réécrire sous la forme :

$$\partial V_{\text{eff}}^{ai}(\omega) = \partial V_{\text{pert}}^{ai}(\omega) + \sum_{a,i} K_{ai,uv}(\omega) \partial P_{uv}(\omega) \quad (2.123)$$

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

$$\left[ \begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B^*(\omega) & A^*(\omega) \end{bmatrix} - \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right] \begin{bmatrix} \Re \partial P(\omega) \\ -\Im \partial P^*(\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Re \partial V_{\text{pert}}(\omega) \\ -\Im \partial V_{\text{pert}^*}(\omega) \end{bmatrix} \quad (2.124)$$

où :

$$A_{ai,bj} = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} + K_{ai,bj}(\omega) \quad (2.125)$$

$$B_{ai,bj} = K_{ai,bj}(\omega) \quad (2.126)$$

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

$$V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1, t)] = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}_1, t)]}{\partial \rho(\mathbf{r}_1, t)} = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial \rho_t(\mathbf{r}_1)} = V_{\text{xc}}[\rho_t(\mathbf{r}_1)] \quad (2.127)$$

et :

$$K_{ai,uv}(\omega) = \frac{\partial V_{\text{scf}}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial P_{uv}} = \frac{\partial V_{\text{ee}}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial P_{uv}} + \frac{\partial V_{\text{xc}}^{ai}[\rho_t(\mathbf{r}_1)]}{\partial P_{uv}} \quad (2.128)$$

la relation (2.128) s'écrit selon :

$$\iint \left( \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{u\tau}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{v\tau}^*(\mathbf{r}_2) + \phi_{a\sigma} \phi_{i\sigma} \frac{\partial^2 E_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1)}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) \partial \rho_\tau(\mathbf{r}_2)} \phi_{u\tau}^* \phi_{v\tau}^* \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.129)$$

où  $\sigma$  et  $\tau$  sont des fonctions de spin, et

$$\frac{\partial^2 E_{xc}(\mathbf{r}_1)}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) \partial \rho_\tau(\mathbf{r}_2)} \quad (2.130)$$

est appelé le noyau d'échange-corrélation. En résolvant (2.129), puis (2.124), 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 (2.124) en utilisant  $S = (\epsilon_a - \epsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij}$  et  $\Omega(\omega) = -S^{-1/2}[A(\omega) + B(\omega)]S^{-1/2}$  pour aboutir à :

$$\Omega(\omega)\Psi_n = (h\nu_n)^2\Psi_n \quad (2.131)$$

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 :

$$\frac{1}{3}\Delta E_n \frac{S}{|e|^2} \quad (2.132)$$

où

$$S = \left[ \left( \int \Psi_0(\mathbf{r})|\mu_x|\Psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right)^2 + \left( \int \Psi_0(\mathbf{r})|\mu_y|\Psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right)^2 + \left( \int \Psi_0(\mathbf{r})|\mu_z|\Psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right)^2 \right] \quad (2.133)$$

$\Delta E_n$  est l'énergie de la transition (en Rydberg) vers l'état excité  $n$ ,  $\mu$  représente l'opérateur moment dipolaire et l'intégrale  $\int \Psi_0(\mathbf{r})|\mu_i|\Psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  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).

## Chapitre 3

# Calculs des propriétés moléculaires et électroniques

### 3.1 Optimisation de la géométrie

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie totale dépend paramétriquement de la géométrie moléculaire  $\mathbf{r}_N$ . Proche de la géométrie d'équilibre  $\mathbf{r}_0$ , l'énergie totale  $E(\mathbf{r}_N)$  peut être exprimée en une série de Taylor, qui en se limitant au premier ordre, donne, sous la forme matricielle :

$$E(\mathbf{r}_N) = E(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^\dagger \mathbf{f}_N(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^\dagger \mathbf{H}_N(\mathbf{r}_0)(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0) + \dots \quad (3.1)$$

où la force  $\mathbf{f}_N(\mathbf{r}_0)$  représente le gradient :

$$\mathbf{f}_N(\mathbf{r}_0) = \left[ \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_N} \right]_{\mathbf{r}_N=\mathbf{r}_0} \quad (3.2)$$

et la Hessienne  $\mathbf{H}_N(\mathbf{r}_0)$  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 :

$$-\frac{\partial E(\mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_N} = 0 \quad (3.3)$$

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

$$\frac{\partial E(\mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_N} = \frac{1}{2} \sum_{p,q}^{\text{fonctions}} D_{pq} \left( \frac{\partial H_{pq}}{\partial \mathbf{r}_N} + \frac{\partial F_{pq}^{\text{HK}}}{\partial \mathbf{r}_N} \right) + \frac{\partial E^{N,N}}{\partial \mathbf{r}_N} \quad (3.4)$$

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

### 3.2 Calcul des modes de vibration

Afin de vérifier que le système se situe dans un minimum d'énergie, après l'optimisation de la géométrie suit le calcul de  $\mathbf{H}_N$ . 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 :

$$\mathbf{f}_N(\mathbf{r}_N) = -k(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0) = \frac{\partial V(\mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_N} \quad (3.5)$$

$$V(\mathbf{r}_N) = \frac{k}{2}(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \quad (3.6)$$

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  $\mathbf{H}_N$ . En mécanique classique, les déplacements nucléaires sont obtenus en solutionnant l'équation de Lagrange pour le système. Les solutions sont exprimées sous forme d'ondes stationnaires dont la fréquence est reliée à  $k$  et à la masse réduite de l'oscillateur  $\mu$  par :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \omega_0 \quad (3.7)$$

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 :

$$E_n = \left[ n + \frac{1}{2} \right] h\nu_0 \quad (3.8)$$

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 normal de vibration suivant une coordonnée vibrationnelle  $\mathbf{r}_v$  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 :

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_v^2} + \frac{1}{2} \omega_v^2 \mathbf{r}_v^2 \quad (3.9)$$

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

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial q^2} + (\epsilon_n - q^2) \right] \Phi^{\text{vib}}(q) = 0 \quad (3.10)$$

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

$$\frac{\partial^2}{\partial q^2} \Phi^{\text{vib}}(q) + (\epsilon_n - q^2) \Phi^{\text{vib}}(q) = 0 \quad (3.11)$$

dont les solutions ont une forme exponentielle :  $\Phi^{\text{vib}}(q) = H(q)e^{\pm \frac{q^2}{2}}$ . 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 (3.11), on obtient :

$$H''(q) - 2qH'(q) + (\epsilon_n - 1)H(q) = 0 \quad (3.12)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'Hermite et ses solutions nécessitent une quantification de  $\epsilon$  qui ne peut prendre que des valeurs entières, positives et impaires ( $2n+1$ ). Les solutions

de (3.12) 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 contruite en multipliant les fonctions d'onde normales associées à chaque oscillateur :

$$\Phi^{\text{tot}}(q) = \prod_v^{3N-6} \Phi_v^{\text{vib}}(q) \quad (3.13)$$

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

$$E^{\text{tot}}(q) = \sum_v^{3N-6} h\nu_{0v}(n_v + \frac{1}{2}) \quad (3.14)$$

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.

### 3.3 Spectre électronique et règles de sélections

Pour peu que la molécule bénéficie d'une certaine symétrie, la théorie des groupes permet d'attribuer aux orbitales moléculaires différentes étiquettes, traduisant leur comportement vis-à-vis des différents opérateurs du groupe de symétrie auquel appartient la molécule. Le mécanisme par lequel une radiation électromagnétique induit des transitions entre les niveaux d'énergie électronique implique une interaction avec le moment dipolaire de transition de la molécule. La probabilité d'une transition de l'état initial  $\Psi_i$  vers l'état final  $\Psi_f$  est proportionnelle au dipôle de transition  $D_{if}$  qui est décrit (en tenant compte de l'état de spin) en mécanique quantique par l'intégrale :

$$\left( \iint \Psi_i(\mathbf{r}) |\mu| \Psi_f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\omega \right)^2 \quad (3.15)$$

L'interprétation classique du phénomène de transition électronique est la suivante : pour que la molécule soit capable d'interagir avec le champ électromagnétique et ainsi absorber ou émettre un photon de fréquence  $\nu$ , elle doit posséder, au moins transitoirement, un dipôle oscillant à cette même fréquence. Le module de l'opérateur moment dipolaire peut être interprété comme une mesure de la redistribution de charge qui accompagne la transition. Une transition sera active (générant ou absorbant un photon) seulement si la redistribution résultante est dipolaire, sans quoi, l'intégrale (3.15) est nulle. Cette redistribution est à l'origine des règles de sélection et permet de prévoir si une transition électronique est permise ou pas lors de l'interaction onde-matière.<sup>52,53</sup>

La première règle de sélection est facilement compréhensible en terme d'intégrale. En effet, on sait qu'une transition est permise si l'intégrale (3.15) contient la représentation totalement symétrique  $A_g$  (s'il y a un centre d'inversion  $i$ ) ou  $A_1$  du groupe de symétrie de la molécule. Mathématiquement, la symétrie du dipôle de transition est donnée par le produit direct P :

$$P = \Gamma_{\Psi_i} \otimes \Gamma_{\mu} \otimes \Gamma_{\Psi_f} \quad (3.16)$$

où  $\Gamma_{\mu}$  est la représentation irréductible du vecteur  $\mu$ , de symétrie  $[\Gamma_{T_x}, \Gamma_{T_y}, \Gamma_{T_z}]$  où  $T_x, T_y, T_z$  sont les opérateurs de translation dont la combinaison linéaire rend :

$$\mu = aT_x + bT_y + cT_z \quad (3.17)$$

La connaissance de la symétrie des états électroniques de la molécule reste donc importante pour prévoir le comportement de cette dernière vis-à-vis du rayonnement électromagnétique. La seconde règle traite du rapport de multiplicité entre deux états électroniques. En effet, la règle prévoit la conservation de l'état de spin de la molécule. Prenons un système diatomique à couche fermée et dont la multiplicité de l'état fondamental est singulet S. Excitons un électron du système; l'état résultant peut avoir deux multiplicités. Tantôt, il est singulet S, tantôt il devient triplet T. Analysons maintenant le moment dipolaire de transition  $D_{if}$ . Sachant que les fonctions d'ondes totales respectives des systèmes fondamental et excité peuvent être réécrites en termes de partie d'espace et de propriété de spin (chapitre 2), l'intégrale (3.15) devient alors, pour une transition singulet-singulet (SS) :

$$\iint \Psi_i(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\mu\Psi_f(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]d\mathbf{r}d\omega \quad (3.18)$$

où  $\Psi_i(\mathbf{r})$  est décrit par le produit des orbitales moléculaires  $\phi_{11}\phi_{12}$  et  $\Psi_f(\mathbf{r})$  est égale à  $[\phi_{11}\phi_{22} + \phi_{12}\phi_{21}]$ . Pour une transition singulet-triplet, l'intégrale (3.15) s'écrit :

$$\iint \Psi_i(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\mu\Psi_f(\mathbf{r})[\alpha(1)\alpha(2)]d\mathbf{r}d\omega \quad (3.19)$$

$$\iint \Psi_i(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\mu\Psi_f(\mathbf{r})[\beta(1)\beta(2)]d\mathbf{r}d\omega \quad (3.20)$$

$$\iint \Psi_i(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\mu\Psi_f(\mathbf{r})[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]d\mathbf{r}d\omega \quad (3.21)$$

cette troisième composante représentant l'état mixte. Pour ces trois composantes,  $\Psi_i(\mathbf{r})$  est décrit par le produit des orbitales moléculaires  $\phi_{11}(\mathbf{r})\phi_{12}(\mathbf{r})$  et  $\Psi_f(\mathbf{r})$  est égale à  $[\phi_{11}(\mathbf{r})\phi_{22}(\mathbf{r}) - \phi_{12}(\mathbf{r})\phi_{21}(\mathbf{r})]$ . L'orthogonalité des fonctions de spin,  $\alpha(1)\beta(1)=0$ , exclut la possibilité d'une transition ST.

La troisième règle traite de la parité de la symétrie des états électroniques. Elle n'est donc applicable qu'aux systèmes de groupe de symétrie possédant un centre d'inversion. Dans le cas d'un groupe où intervient l'opérateur d'inversion  $i$ , l'opérateur moment dipolaire  $\mu$  peut être soit symétrique soit antisymétrique face à l'inversion. Cela correspond respectivement à une intégration paire  $g$  (*gerade*) ou impaire  $u$  (*ungerade*). Pour que l'intégrale contienne la représentation totalement symétrique, satisfaisant ainsi à la première règle de sélection, les transitions de même parité  $\psi_{ig}-\psi_{fg}$  ou  $\psi_{iu}-\psi_{fu}$ , sont formellement interdites. Une autre manière d'énoncer cette loi particulière est de dire que l'opérateur moment dipolaire de transition fait obligatoirement changer la parité de la symétrie globale de la fonction d'onde. Cette règle n'est finalement qu'une conséquence de celle qui traite de la symétrie globale. En effet, ce principe d'inversion de parité est nécessaire pour certains types de groupes de symétrie mais n'est pas suffisant pour savoir si une transition est permise. Ainsi, il nous faudra tout de même analyser le changement de la symétrie globale avec celui des configurations pour savoir si une transition est permise ou non.

Enfin, c'est l'ensemble de ces trois règles qui détermine si la transition électronique a lieu ou pas. De telles lois sont appelées règles additives en ce sens où, lorsqu'une seule de ces trois obligations n'est pas respectée, la transition est théoriquement interdite. Naturellement, le résultat du respect ou du non-respect des règles de sélection a un effet immédiat. Toutefois, une transition permise peut présenter un moment dipolaire de transition faible et la transition passe inaperçue dans un spectre. A l'inverse, des transitions théoriquement interdites peuvent être observées.

### 3.4 La relation de Lambert-Beer

Pratiquement, la relation de Lambert-Beer 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 :

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon bc \quad (3.22)$$

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 :

$$P_{if} = \left( \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} \right) G_f D_{if} \quad (3.23)$$

où  $e$  est la charge d'un électron ( $4.8 \cdot 10^{-10}$  esu),  $h$ , la constante de Planck ( $6.6 \cdot 10^{-27}$  erg sec),  $c$ , la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^{10}$  cm sec $^{-1}$ ),  $G_f$ , 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 (3.15). D'autre part, Mulliken a transformé la quantité  $P_{if}$  en une mesure de l'intensité qui est donnée par :

$$I - I_0 = \left( \frac{8\pi^2 mc}{3h} \right) G_f D_{if}(\nu) = 0.102 \left( \frac{mc^2}{N\pi^2} \right) \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (3.24)$$

où  $m$  est la masse d'un électron ( $9 \cdot 10^{-18}$  g) et  $N$ , le nombre d'Avogadro. Comme l'Eq. (3.24) 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.

### 3.5 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. Dans le huitième chapitre de notre travail, c'est ce profil que nous avons utilisé pour modéliser le spectre d'absorption des formes déprotonées de l'alizarine. Les équations des fonctions gaussiennes utilisées pour la simulation de l'allure d'un spectre d'absorption UV/VIS prennent alors la forme générale :

$$A(\lambda) = f P_i e^{-4 \log 2 \left[ \frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{\gamma^2} \right]} \quad (3.25)$$

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 (FWHH), est posé à  $4000 \text{ nm}^2$ .

### 3.6 Les bases de fonctions atomiques

Le développement des orbitales moléculaires en orbitales atomiques (fonctions de base) serait exact si on utilisait une base atomique complète. En pratique, on limite le développement à un nombre fini d'orbitales atomiques. Même dans ces conditions, le calcul analytique des intégrales biélectroniques nécessaire pour les méthodes *ab initio* reste ardu. Pour la méthode HF, le nombre d'intégrales à calculer est proportionnel à la quatrième puissance du nombre de fonctions de base. Une limitation du nombre de fonctions de base est donc bienvenu! A priori, il semblerait logique de choisir comme base, les orbitales résultant des calculs atomiques. Etant les fonctions propres d'un opérateur hermitique, elles ont donc l'avantage d'être orthogonales entre elles. Malheureusement, elles comprennent une partie radiale dépendant simultanément des nombres quantiques principal ( $n$ ) et azimutal ( $l$ ), ce qui rend impossible l'évaluation analytique des intégrales biélectroniques pour les molécules. Les orbitales de Slater (STO) remédient en partie à cet inconvénient.<sup>54</sup> En effet, leur partie radiale ne dépend plus que du nombre quantique principal  $n$  tout en gardant la dépendance exponentielle, par exemple :

$$2p \propto r \exp(-\zeta r) \quad (3.26)$$

où l'exposant  $\zeta$  correspond à la charge nucléaire "effective" optimisée de manière à minimiser l'énergie atomique. En effet, dans une interprétation semi-classique, cet exposant tient compte de la présence des électrons qui, par effet d'écran, diminuent la charge nucléaire effective. Les STO ne sont pas orthogonales et malheureusement, la solution analytique des intégrales biélectroniques se limitent aux cas mono- et bicentriques. Elles ne peuvent donc servir aisément que pour la description de molécules diatomiques. Actuellement, on utilise les orbitales gaussiennes (GTO).<sup>55</sup> Au lieu d'une dépendance radiale exponentielle, elles présentent une décroissance gaussienne. Toutes les intégrales nécessaires sont solubles analytiquement, mais une fonction gaussienne ne reproduit pas l'effet de pointe ("cusp") des orbitales de Slater. En pratique, on approche donc une fonction de Slater par plusieurs gaussiennes. Ainsi, dans la base STO-3G,<sup>56</sup> une orbitale de Slater est approximée à l'aide d'une contraction de trois fonctions gaussiennes :

$$1s(r)^{\text{STO-3G}} \propto \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp(-\beta_i r^2) \quad (3.27)$$

où les coefficients  $\alpha_i$  donnent les poids respectifs des différentes gaussiennes et les exposants  $\beta_i$  mesurent la décroissance radiale de chaque gaussienne. La base STO-3G est dite base minimale : on utilise pour chaque orbitale occupée dans les atomes isolés une seule fonction atomique. Par exemple, on aura une orbitale atomique  $1s$  pour l'hydrogène et les orbitales  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  ( $2p_x$   $2p_y$   $2p_z$ ) pour le carbone. Dans une base "double- $\zeta$ ", chaque orbitale occupée dans l'atome isolé est dédoublée.<sup>57</sup> Dans les bases "split-valence", seules les orbitales de valence sont dédoublées. Par exemple, pour la base 6-31G, on

a pour l'atome de carbone .<sup>58-60</sup>

$$1s(r) \propto \sum_{i=1}^6 \alpha_i \exp(-\beta_i r^2) \quad (3.28)$$

$$2s(r) \propto \sum_{i=1}^3 \chi_i \exp(-\gamma_i r^2) \quad (3.29)$$

$$2p(r) \propto \sum_{i=1}^3 \nu_i \exp(-\gamma_i r^2) \quad (3.30)$$

$$2s'(r) \propto \omega \exp(-\delta r^2) \quad (3.31)$$

$$2p'(r) \propto \omega \exp(-\delta r^2) \quad (3.32)$$

On peut évidemment construire des bases triples, quadruples,...  $\zeta$ . Pour les bases polarisées,<sup>61</sup> une fonction de nombre quantique supérieur à celle de plus haute énergie (associée au nombre quantique le plus élevé) occupée dans l'atome isolé est ajoutée à chaque orbitale de valence. Ainsi, la base 6-31G(d,p) est équivalente à la base 6-31G où l'on a ajouté des fonctions d sur les atomes à l'exception des hydrogènes, où l'on ajoute des fonctions p. On pourra encore ajouter des fonctions diffuses<sup>62</sup> pour étendre spatialement la base. Il s'agit de fonctions de même moment angulaire que celles de valence mais plus diffuses : l'exposant  $\delta$  est moins élevé. Les fonctions diffuses servent surtout à traiter les molécules dont les électrons peuvent se trouver loin de leur noyau. Pour les bases de Pople, les conventions d'écriture sont les suivantes :

1. 6-31+G, on ajoute à 6-31G des fonctions diffuses sur tous les atomes de la molécule, sauf sur les atomes d'hydrogène.
2. 6-31++G, on ajoute à 6-31G des fonctions diffuses sur tous les atomes. Notons qu'il est possible de combiner fonctions diffuses et plusieurs jeux de fonctions de polarisation. Cela donne par exemple, 6-311++G (3df, 3dp)

Outre ces bases de Pople, d'autres bases ont été développées. D'une part, on citera les bases "*correlation consistent*" de Dunning, où les  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  ont été optimisés en tenant compte de l'effet de corrélation électronique. Le formalisme pour définir ces bases est de type cc-PVxZ, où cc : *correlation consistent*, P : *polarized*, V : valence, x : duplication de la base, double  $\zeta$  (x=d), triple  $\zeta$  (x=t),..., Z :  $\zeta$ . Ces bases contiennent comme leur nom l'indique des fonctions de polarisation. L'ajout de fonctions diffuses est indiqué par le préfixe aug-.<sup>57</sup> Notons également que Salahub a optimisé des bases dans le cadre de calculs DFT. Ces bases sont écrites comme DGxZVP où x indique la duplication de la base.<sup>63</sup> Naturellement, un des défis du chimiste théoricien est de trouver, pour une méthode de calcul, un bon compromis entre la taille de la base (et donc du temps de calcul) et la performance dans l'évaluation des propriétés des composés étudiés.

## 3.7 Les fonctionnelles

La DFT, tout comme la méthode Hartree-Fock, est une méthode exacte de résolution de l'équation de Schrödinger. Néanmoins, en pratique, on approche l'énergie d'échange-corrélation par différentes fonctionnelles que nous allons expliciter dans cette section.<sup>24</sup>

### 3.7.1 L'approximation de la densité locale

La méthode de la LDA est considérée comme une fonctionnelle de première "génération". Cette méthode se base sur l'utilisation du modèle du gaz uniforme d'électrons où la densité électronique est

constante dans tout l'espace et l'énergie d'échange qui en résulte est donnée par la formule de Dirac, Eq. (2.37). Par particule, elle vaut donc :

$$\epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}_1) = -C_x \rho^{1/3}(\mathbf{r}_1) \quad (3.33)$$

Notez que la forme de l'énergie de corrélation sera présentée dans la section suivante [Eq. (3.39)]. Parmi les fonctionnelles de première "génération", on retrouve la méthode  $X_\alpha$  de Slater dans laquelle l'énergie de corrélation a été négligée et où l'énergie d'échange est donnée par l'Eq. (2.38) :

$$\epsilon_{X_\alpha}[\rho(\mathbf{r}_1)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}_1) \quad (3.34)$$

En pratique, le paramètre  $\alpha$  peut prendre plusieurs valeurs :  $\frac{2}{3}$  (LDA), 1 (Slater, section 2.3.1.3) ou encore  $\frac{3}{4}$  (Gáspár). Par convention, la densité électronique sera exprimée en terme du rayon effectif de Slater  $r_s$ , associé à une enveloppe sphérique contenant un électron :

$$r_s(\mathbf{r}_1) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r}_1)}\right)^{1/3} \quad (3.35)$$

La méthode LDA modélise les molécules par un nuage d'électrons uniforme et surestime logiquement la délocalisation électronique. Son utilisation se justifie pour deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement ou lorsque la densité est très élevée. Néanmoins, ses performances restent limitées : par exemple, les résultats d'un test effectué récemment par Augyan *et al.* (test effectué sur 56 molécules diatomiques) montrent que la LDA évalue les enthalpies libres de formation avec une déviation moyenne à l'expérience de 32 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>64</sup>

### 3.7.2 L'approximation de la densité locale de spin

La LSDA correspond à la LDA dans laquelle la polarisation de spin a été prise en compte. En effet, les densités de  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être inégales. Pour l'échange, on a ainsi :

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = -2^{1/3} C_x \int \left[ \rho_\alpha^{4/3}(\mathbf{r}_1) + \rho_\beta^{4/3}(\mathbf{r}_1) \right] d\mathbf{r}_1 \quad (3.36)$$

$$\epsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = -2^{1/3} C_x \left[ \rho_\alpha^{1/3}(\mathbf{r}_1) + \rho_\beta^{1/3}(\mathbf{r}_1) \right] \quad (3.37)$$

On peut également décrire la LSDA en termes de densité totale et de polarisation de spin [Eq. (2.64)] :

$$\epsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3}(\mathbf{r}_1) \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \quad (3.38)$$

Afin d'utiliser cette expression dans les calculs de DFT, Vosko, Wilk et Nusair (VWN)<sup>65</sup> ont construit une forme analytique d'interpolation entre les limites de spins non-polarisés ( $\zeta = 0$ ) et polarisés ( $\zeta = 1$ ) :

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{\text{VWN}}(r_s, \zeta) &= \epsilon_c(r_s, 0) + \epsilon_a(r_s) \left[ \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \\ f(\zeta) &= \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{2/3} - 1)} \end{aligned} \quad (3.39)$$

les fonctions  $\epsilon_c(r_s, \zeta)$  et  $\epsilon_a(r_s)$  étant paramétrisées.

### 3.7.3 L'approximation du gradient généralisé

Dans un système moléculaire, la densité électronique n'est pas spatialement uniforme, ce qui rend évidemment caduc l'usage de la LDA (et de la LSDA). Un moyen de corriger cet effet est de définir les fonctionnelles d'échange et de corrélation comme des fonctions du gradient de la densité locale : on obtient dès lors des fonctionnelles de seconde "génération" GGA qui rendent compte d'une certaine anisotropie de l'enveloppe de Slater. Généralement, ces fonctionnelles GGA sont construites comme une version corrigée de la fonctionnelle LDA :

$$\epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] = \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \Delta\epsilon_{xc} \left[ \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}_1)|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r}_1)} \right] \quad (3.40)$$

Les corrections les plus répandues sont celles de A. D. Becke en 1988<sup>66</sup> pour l'échange et celle de J. P. Perdew ou de Lee-Yang-Parr<sup>67</sup> pour la corrélation.

Dans la pratique, les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA, mais ne conduisent pas à une description précise de toutes les propriétés des molécules. C'est notamment le cas pour les calculs TDDFT, pour lesquels les énergies de transition restent sous-estimées (comme nous le verrons ultérieurement). Il existe également des fonctionnelles *meta*-GGA, où la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend, en plus de la densité et de son gradient, de la dérivée seconde de la densité électronique (notamment). Un exemple de ce type de *meta*-GGA est celle mise au point par van Voorhis et Scuseria : la fonctionnelle VSXC.<sup>68</sup>

### 3.7.4 La connexion adiabatique et les fonctionnelles hybrides

Depuis les années 90, une nouvelle génération de fonctionnelles est apparue, fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires en meilleur accord avec l'expérience que les LDA et les GGA (ou les *meta*-GGA). Cette approche hybride combine les traitements HF et ceux de la DFT sur les effets d'échange (et de corrélation). Elle repose sur le principe de la connexion adiabatique qui décrit le processus qui convertit un système de référence "sans interaction" en un système avec interactions. Dès lors, l'énergie d'échange et de corrélation peut être déterminée comme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (3.41)$$

où  $\lambda$  décrit la force du couplage électronique qui varie entre les deux cas limites. Lorsque  $\lambda = 0$ , l'équation correspond à la valeur de l'énergie d'échange HF du système calculée avec les orbitales de Kohn-Sham (c'est ce que l'on nomme souvent l'échange exact). Pour  $\lambda = 1$ , nous avons un système réel en interaction complète. La totalité de l'échange-corrélation est décrite par une fonctionnelle DFT. L'intégration revient à introduire une part de l'échange exact dans la fonctionnelle de l'énergie afin de remédier au défaut de la correction GGA du modèle du gaz uniforme d'électrons. Schématiquement, nous avons donc deux systèmes limites pour  $\Psi(\lambda)$  :

1. ( $\langle \Psi(0) | K | \Psi(0) \rangle$ ) où l'énergie électronique correspond à  $E_x^{\text{HF}}$  (+  $E_c^{\text{DFT}}$ ) évaluée avec les orbitales de Kohn et Sham,
2. ( $\langle \Psi(1) | V_{xc} | \Psi(1) \rangle$ ) où l'énergie électronique correspond à  $E_x^{\text{DFT}} + E_c^{\text{DFT}}$ .

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration électronique fixe, ce qui est à l'origine du terme de connexion adiabatique. L'Eq. (3.41) est le fondement des fonctionnelles dites hybrides de type ACM*i*, où *i* est le nombre de paramètres (parfois empiriques) introduits. Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA :

$$E_{xc}^{\text{ACM1}} = \lambda_1 E_x^{\text{DFT}} + (1 - \lambda_1) E_x^{\text{HF}} + E_c^{\text{DFT}} \quad (3.42)$$

Le paramètre  $\lambda_1$  est souvent semi-empirique : il est ajusté par les auteurs des différentes hybrides pour que ces dernières s'accordent au mieux avec l'expérience. On citera comme exemple B1PW91, B1LYP,

PBE0.<sup>69,70</sup> Dans cette dernière, le pourcentage d'échange exact de 25% est fixé uniquement par des considérations théoriques : on parle d'ACM0 :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PBE} \quad (3.43)$$

En effet, Perdew, Burke et Ernzerhof ont montré que, pour ce pourcentage, les valeurs des énergies délivrées par PBE0 étaient en accord avec celles obtenues au niveau théorique MP4.<sup>71</sup> Les résultats du test G2 étendu aux petites molécules organiques donnent un écart moyen absolu de 4.8 kcal mol<sup>-1</sup> par rapport aux données expérimentales.<sup>70</sup> Les énergies de liaison calculées par la méthode de la LSDA (VWN) sont trop importantes : 84 kcal mol<sup>-1</sup>. Pour les hybrides ACM3, les corrections GGA sur l'échange et sur la corrélation de fonctionnelles LDA apparaissent clairement. Ainsi pour déterminer la valeur de l'énergie d'échange-corrélation, on ajoute une correction GGA,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , aux énergies d'échange et de corrélation LDA et un certain pourcentage d'énergie d'échange exacte,  $\lambda_1$ , ces paramètres empiriques étant choisis pour optimiser la méthode :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \lambda_1 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + \lambda_2 \Delta E_x^{GGA} + \lambda_3 \Delta E_c^{GGA} \quad (3.44)$$

Becke, en 1993,<sup>72</sup> a été le premier à inclure trois paramètres et à définir une fonctionnelle du type ACM3. Il a utilisé sa fonctionnelle GGA de 1988, pour la partie d'échange et la fonctionnelle de Perdew-Wang<sup>73</sup> pour la partie de corrélation (PW). Les valeurs de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  valent respectivement 0.20, 0.72 et 0.81. Ces paramètres sont optimisés par la méthode des moindres carrés sur base de résultats expérimentaux : chaleur d'atomisation, électroaffinité, potentiel d'ionisation, . . . La fonctionnelle la plus utilisée actuellement est une autre ACM3 nommée B3LYP où la fonctionnelle PW, introduite dans l'ACM3 de Becke en 1993, est remplacée par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr (LYP) pour la partie de corrélation. Généralement, le paramètre essentiel pour nos applications reste celui qui indique le pourcentage d'échange exact HF dans la fonctionnelle, c'est-à-dire  $\lambda_1$ .

### 3.8 Traitement postérieur : analyse statistique des données

Alors que la régression linéaire simple (SLR) permet de calibrer nos résultats théoriques à l'expérience, la régression linéaire multiple (MLR) ajoute à la régression plusieurs degrés de liberté supplémentaires. Elle permet, en effet, de combiner les valeurs théoriques issues de différents niveaux d'approximation de la chimie quantique pour mieux estimer les valeurs expérimentales. Concrètement, la régression linéaire se base sur une technique numérique des moindres carrés et permet de développer une relation entre une ou plusieurs variables explicatives  $x_i$ , les descripteurs, et une propriété cible  $Y$  par une équation linéaire :<sup>74,75</sup>

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i \quad (3.45)$$

Mathématiquement, il est toujours possible de déterminer une relation de régression multilinéaire même s'il n'existe aucune relation intrinsèque entre les variables explicatives et la variable dépendante. Pour tester la validité de l'Eq. (3.45), la somme des carrés des écarts (SCE) est scindée en deux contributions : la somme des carrés des écarts de la régression SCEReg et la somme des carrés des écarts résiduelle SCER :

$$SCE = SCEReg + SCER \quad (3.46)$$

$$\sum_{i=1}^n [y_i - \bar{y}]^2 = \sum_{i=1}^n [y(x_i) - \bar{y}]^2 + \sum_{i=1}^n [y_i - y(x_i)]^2 \quad (3.47)$$

où  $y_i$  est la valeur expérimentale,  $y(x_i)$ , la valeur délivrée par la régression,  $\bar{y}$ , la moyenne expérimentale, et  $n$ , le nombre de points considérés (il s'agit du nombre de  $\lambda_{\max}$  traités). Dans le cas d'une régression

linéaire parfaite, la somme des carrés des écarts (SCE) est égale à la somme des carrés des écarts de la régression (SCEReg) et la somme des carrés des écarts résiduelle est nulle. La variabilité de la propriété cible est alors totalement expliquée par le modèle. Une valeur intéressante pour mesurer la validité de la régression est le carré du coefficient de corrélation  $R^2$ , appelé coefficient de détermination. Il s'exprime sous la forme :

$$R^2 = 1 - \left[ \frac{\text{SCER}}{\text{SCE}} \right] \quad (3.48)$$

Si ce paramètre est proche de l'unité, SCER est petit et les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont faibles. Le coefficient de détermination peut être anormalement élevé si le modèle comprend un grand nombre de variables explicatives  $p$  et un petit nombre  $n$  de propriétés cibles. Le tableau de l'analyse de la variance (ANOVA) permet de mesurer globalement la pertinence du modèle en calculant les carrés moyens, CMReg et CM. Ces derniers sont estimés en divisant le SCEReg par le nombre de variables explicatives ( $p$ ) et SCER par  $(n - p - 1)$ . Si le rapport  $\frac{\text{CMReg}}{\text{CM}}$  est grand, la régression est significative. De manière plus formelle, ceci se traduit par le test d'hypothèse nulle  $H_0 : \beta_i = 0$ , et son alternative revient à  $H_1 : \beta_i \neq 0$ . Dans le second cas, la régression est significative et l'hypothèse nulle peut être rejetée. La limite de confiance pour les coefficients de la régression mesure la pertinence de chaque variable dans le modèle. Le rapport entre  $\beta_i$  et l'erreur qui lui est associée peut être comparé à des valeurs critiques tabulées pour lesquelles la probabilité de rejeter l'hypothèse nulle a été déterminée. La probabilité d'observer un coefficient de régression par hasard peut alors être évaluée. Ce traitement permet d'éliminer pas à pas les variables indépendantes les moins significatives. Dès lors, on utilise à la place du coefficient de corrélation  $R$ , le coefficient de corrélation ajusté  $R_{\text{ajust}}$  :

$$R_{\text{ajust}}^2 = 1 - \left[ \frac{n-1}{n-p-1} \right] \left[ \frac{\text{SCER}}{\text{SCE}} \right] \quad (3.49)$$

La régression linéaire fournit différents paramètres qui permettent de juger de la pertinence et de la précision de la régression :

1. la déviation standard  $d_R$  :

$$d_R = \sqrt{\frac{\text{SCER}}{n-p-1}} \quad (3.50)$$

qui donne la précision, la tolérance, sur les prédictions fournies par le modèle statistique.

2. l'écart moyen absolu MAE qui est fourni par :

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y(x_i) - y_i| \quad (3.51)$$

3. l'écart moyen MSE, calculé comme :

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y(x_i) - y_i)^2 \quad (3.52)$$

4. l'écart absolu à la médiane ME, calculé comme :

$$\text{ME} = \sum_{i=1}^n \frac{y(x_i) - y_M}{y(x_i)} \quad (3.53)$$

où  $y_M$  est la médiane. La ME fournit la distribution des valeurs théoriques par rapport à la médiane,

5. la moyenne des carrés des résidus RMS :

$$\text{RMS} = \frac{\text{SCER}}{n} \quad (3.54)$$

D'autres paramètres (secondaires) sont utilisés pour affiner l'analyse statistique : la plus grande déviation positive (LPD), la plus grande déviation négative (LND) la déviation absolue (AD),... . Dans notre thèse, les régressions linéaires ont été réalisées avec le logiciel Statgraphics Plus 5.1.<sup>76</sup>

## Chapitre 4

# Evaluation de l'efficacité des modèles

Afin de prédire la couleur, ou plus précisément, d'évaluer le  $\lambda_{\max}$  des colorants, le chimiste théoricien peut choisir parmi plusieurs approches théoriques.

Dans un premier temps, il est important de déterminer quelle procédure, parmi toutes celles disponibles, va être utilisée pour le calcul des énergies d'excitation électronique. La plus simple d'entre elles, basée sur des incréments empiriques, utilise le modèle de contributions de groupe pour prévoir les effets des auxochromes sur le  $\lambda_{\max}$ .<sup>77</sup> Cette approche n'est généralement pas transférable entre différents chromophores et ses qualités prédictives pour de nouveaux colorants sont nulles. Dans une deuxième catégorie, on trouve les méthodes semi-empiriques, plus adaptées à de nouvelles structures, mais souvent incapables de prédire de manière cohérente le  $\lambda_{\max}$  des colorants. La méthode semi-empirique la plus adéquate pour les colorants, et donc la plus utilisée, est ZINDO.<sup>78-80</sup> Les paramètres de cette méthode ont été spécialement optimisés pour prédire les énergies d'excitation électronique et fournir (parfois) un rendement fiabilité/temps CPU "optimal". Enfin, dans la troisième et dernière classe, on retrouve les méthodes *ab initio* qui sont réputées pour être fiables mais très coûteuses. Si les méthodes de pointes telles que CAS-PT2,<sup>81</sup> MR-CI<sup>82</sup> ainsi que SAC-CI<sup>83-89</sup> sont capables de fournir des énergies d'excitation très précises, elles sont généralement inapplicables (car très coûteuses en temps) sur de grands systèmes conjugués et incompatibles avec un modèle de solvation. En effet, il n'y a actuellement aucune implémentation disponible qui rend compatible les calculs SAC-CI avec un modèle de solvation. Reste enfin les approches *ab initio* plus légères comme l'approche CIS qui correspond à l'utilisation de la méthode HF pour le calcul des états excités et la TDDFT, réputée être très efficace pour évaluer les spectres UV/VIS de molécules conjuguées. Généralement, la précision délivrée par la TDDFT se situe entre 0.2 et 0.5 eV.<sup>90-94</sup> Néanmoins, si cette dernière reste efficace pour décrire les excitations centrées sur quelques atomes, elle est incapable de traiter les excitations à transfert de charge (CT) telles que les structures dérivées de la cyanine ou de la polyméthine.<sup>95,96</sup>

Pour un panel significatif de composés organiques conjugués, comprenant entre autres, l'anthraquinone, l'indigo et la coumarine, Guillaumont et Nakamura ont évalué les énergies d'excitation en TDB3LYP/6-31G avec une précision moyenne de 0.21 eV et une différence maximale entre la théorie et l'expérience de 0.56 eV.<sup>97</sup> Pour les coumarines, Cave *et al.* ont estimé en B3LYP/6-311G(d,p) des énergies d'excitation verticale des coumarines 102, 152, 153 et 343 avec une précision comprise entre 0.10 et 0.43 eV,<sup>98</sup> alors que pour la coumarine 151, les mêmes auteurs fournissent des énergies d'excitation avec une précision remarquable de 0.08 eV, dans différents solvants.<sup>99</sup> Dans leurs travaux, Xue *et al.* évaluèrent l'énergie d'excitation de l'indigo, en phase gazeuse au niveau TDB3LYP/6-31G, avec une précision de 60 nm en moyenne.<sup>100</sup> D'autre part, les travaux de Fabian *et al.* sont plus prometteurs puisqu'ils sont parvenus à obtenir un accord parfait entre la théorie en TDB3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/3-21G et l'expérience pour le thioindigo ( $\lambda_{\max}$  mesuré en phase gazeuse).<sup>101,102</sup> Bien que ces approches fournissent un accord qualitativement satisfaisant, elles n'autorisent cependant pas une évaluation quantitative des spectres d'absorption. En effet, à notre connaissance, aucune approche qui permet une évaluation systématique et précise du  $\lambda_{\max}$  de colorants organiques n'a été

mise au point à ce jour.

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, en section 4.1 une étude comparative de l'efficacité des différentes méthodes citées ci-dessus.

Deuxièmement, les spectres UV/VIS étant généralement mesurés en solution, il est très important de pouvoir modéliser au mieux les effets du milieu. Les méthodes de chimie théorique fournissent de très puissants outils pour la compréhension des interactions soluté-solvant et pour la prédiction des structures, des spectres, ainsi que pour la description de la réactivité en phase liquide. Nous proposons donc en section 4.2 une comparaison des spectres UV/VIS issus du PCM et du NCM (section 2.4), deux méthodes qui modélisent le solvant sous forme d'un continuum.

## 4.1 Comparaison des modèles : calcul du spectre électronique

### 4.1.1 Les thiocarbonyles : TDDFT and ZINDO *vs* SAC-CI

Dans cette partie, nous comparons les performances des procédures ZINDO, SAC-CI et TDDFT utilisées dans le calcul des énergies d'excitation associées aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour un jeu de 6 composés dérivés du thiocarbonyle (Figure 4.1). En effet, pour ce type de colorant, le pic d'absorption de la région visible du spectre électromagnétique correspond à une transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Cette transition, bien qu'interdite par symétrie (la première règle de sélection est mise en défaut ; section 3.3), possède un coefficient d'absorption molaire suffisamment élevé pour rendre le colorant "actif". En effet, selon Griffiths, les dérivés thiocarbonylés constituent une des familles les plus importantes que l'on retrouve dans la classe des colorants  $n \rightarrow \pi^*$ .<sup>103</sup>

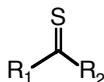


FIGURE 4.1: Structure développée plane du thiocarbonyle.

Cette étude est organisée comme suit : dans le point 4.1.1.1, nous détaillons la démarche méthodologique qui a été suivie afin d'aboutir à une procédure SAC-CI dont le rapport entre la précision et le temps CPU nécessaire est maximal. Dans la section 4.1.1.2 nous comparons les performances des méthodes ZINDO, TDB3LYP et SAC-CI. Plus précisément, nous fournissons une indication de la précision associée à chaque méthode en comparant à l'expérience les  $\lambda_{\max}$  issus des trois méthodes.

L'ensemble des calculs ont été réalisés à l'aide de Gaussian 03.<sup>34</sup> La méthodologie suivie comprend deux étapes :<sup>104</sup> (i) l'optimisation de l'état fondamental est réalisée au niveau théorique B3LYP/6-311G(2df,p) avec un seuil de convergence sur les forces de  $1 \times 10^{-5}$  u.a., (ii) la détermination des énergies d'excitation verticale à l'aide de la base 6-311+G(2df,p). Notons que le formalisme PCM de non-équilibre est utilisé en section 4.1.1.2.

#### 4.1.1.1 Construction de la méthodologie pour les calculs SAC-CI

D'abord, nous avons ajusté les paramètres SAC-CI nécessaires afin d'obtenir des résultats cohérents et convergés. Cet aspect de la méthodologie peut sembler assez technique, cependant, à notre connaissance, aucune étude de ce type n'a traité ce problème en détail récemment. La molécule cible est le difluoro-thiocarbonyle, et la procédure de départ est : SAC-CI/6-311+G(2df,p) //B3LYP/6-311G(2df,p). Dans le cadre de la méthode SAC-CI, il est possible de choisir le seuil de convergence associé aux opérateurs de double excitation du plus précis (L3) au moins précis (L1). En utilisant l'option L1 au lieu de la L3 (active par défaut), on induit une diminution des énergies d'excitation de 3.64 eV à 3.51 eV pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  et de 6.34 eV à 6.15 eV pour la  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Le calcul L2 (niveau intermédiaire de précision) ne réduit que très faiblement la différence avec les valeurs L3 de référence ;

nous calculons des énergies de transition de 3.56 eV pour la  $n \rightarrow \pi^*$  et de 6.23 eV pour la  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Puisque les différences entre les niveaux L1/L2 et le niveau L3 restent importantes, nous avons choisi de conserver le niveau le plus précis pour tous nos calculs.

En gelant les électrons de coeur lors des calculs SAC-CI (option FC active), les valeurs des énergies d'excitation sont faiblement modifiées : nous calculons une énergie d'excitation de 3.70 eV pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  et de 6.38 eV pour la  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ce qui correspond à une différence de 0.05 eV, en moyenne, par rapport aux résultats obtenus avec la méthode "standard" dans laquelle l'entière des électrons dans le calcul des énergies d'excitation restent actifs (option Full). Cependant, si les intégrales de type R2S2 sont négligées lors du calcul SAC-CI, c'est-à-dire si nous négligeons les quadruples excitations du formalisme SD-R (formalisme par défaut) lors de la description des états excités singulets, on remarque que les différences entre les résultats à coeur gelé ou non deviennent bien plus importantes : 0.27 eV pour la  $n \rightarrow \pi^*$  et 0.23 eV pour la  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Dès lors, la contribution des quadruples excitations reste indispensable pour obtenir une bonne description des états excités.

Afin de conserver une bonne balance précision/temps CPU, nous avons donc opté pour l'approche SAC-CI(FC,R2S2,L3) pour le calcul des  $\lambda_{\max}$ .

En ce qui concerne le choix de la procédure à utiliser pour l'optimisation de la géométrie à l'état fondamental, les structures B3LYP restent valables puisqu'elles fournissent des  $\lambda_{\max}$  qui sont très proches de ceux calculés sur les géométries CCSD(T). En effet, au niveau de théorie SAC-CI//CCSD(T), nous obtenons pour le difluoro-thiocarbonyle des  $\lambda_{\max}$  de 3.70 eV et 6.37 eV, presque équivalents aux valeurs obtenues avec la géométrie DFT.

#### 4.1.1.2 Comparaison des $\lambda_{\max}$ ZINDO, TDB3LYP et SAC-CI

Dans la Table 4.1, nous comparons les résultats issus des méthodes PCM-ZINDO, PCM-TDDFT et PCM-SAC-CI avec les données expérimentales. Une version graphique des résultats est présentée à la Figure 4.2, pour, respectivement, les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Actuellement, avec Gaussian 03,<sup>34</sup> il est impossible de combiner les approches PCM et SAC-CI. Néanmoins, nous avons approché les effets de solvant sur les  $\lambda_{\max}$  en utilisant un schéma additif : par exemple, pour le dérivé -diNH<sub>2</sub>, nous calculons un déplacement de + 0.29 eV pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  lorsque l'on passe de la phase gazeuse [TDB3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(2df,p), Table 9.4 en appendice 2] à la phase solvatée [PCM-TDB3LYP/6-311+G(2df,p)//PCM-B3LYP/6-311G(2df,p), Table 4.1]. Ce déplacement vaut + 0.05 eV pour la  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En conséquence, les valeurs SAC-CI, pour le dérivé -diNH<sub>2</sub> (Table 9.4) ont été déplacées de + 0.29 eV et de + 0.05 eV, pour la  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , respectivement. La même procédure a été appliquée pour les quatre autres dérivés de la Table 4.1.

En ce qui concerne le second pic d'absorption ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), nous montrons que les deux méthodes *ab initio* surestiment systématiquement les énergies de transition de 0.56 eV pour SAC-CI et 0.49 eV pour TDB3LYP. La méthode ZINDO, quant à elle, fournit une MAE intermédiaire évaluée à 0.52 eV. Les méthodes *ab initio* fournissent des valeurs plus précises pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  : les MAE sont de 0.20 eV et 0.09 eV pour SAC-CI et TDB3LYP, respectivement, alors que ZINDO sous-estime presque systématiquement de 0.38 eV les énergies d'excitation (la MAE calculée pour ZINDO vaut 0.38 eV et la MSE est de -0.32 eV). Les corrections statistiques pourraient aider à améliorer les qualités évaluatives et prédictives des trois méthodes. La SLR réalisée sur les énergies d'excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  fournit des MAE de 0.18 eV, 0.27 eV et 0.43 eV pour SAC-CI, TDB3LYP et ZINDO, respectivement. Comparé aux valeurs brutes, on remarque une nette amélioration des résultats SAC-CI, la MAE brute est de 0.36 eV pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ , alors que les erreurs TDB3LYP et ZINDO restent inchangées.

Dans une seconde approche, en guise de comparaison, nous avons réalisé un calibrage du pourcentage d'échange HF ( $\alpha$ ) inclu dans B3LYP afin que cette dernière fournissent des énergies d'excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  similaires à celles obtenues avec SA-CI. Les valeurs "optimales" de  $\alpha$  pour lesquelles les calculs TDB3LYP reproduisent au mieux les valeurs SAC-CI sont répertoriées en Table 4.2. Cette

TABLE 4.1: Comparaison entre les énergies de transition (en eV) PCM-SAC-CI(FC,R2S2,L3)/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(2df,p), PCM-TDB3LYP/6-311+G(2df,p)//PCM-B3LYP/6-311G(2df,p), PCM-ZINDO//PCM-B3LYP/6-311G(2df,p), et les valeurs expérimentales pour les dérivés du thio-carbonyle.<sup>105</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM SPRINGER, COPYRIGHTS 2008.

Substituant(s)			SAC-CI		TD-B3LYP		ZINDO		Exp./Ref. 106	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Solvant <sup>107</sup>	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$						
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	DEE <sup>108</sup>	4.65	5.28	4.38	5.13	3.58	4.69	4.28	4.90
NH <sub>2</sub>	Me	Hpt	3.43	4.92	3.42	5.05	2.95	4.72	3.38	4.64
Me	Me	CH	2.38	-	2.55	-	2.49	-	2.48	-
Me	Cl	CH	2.54	5.32	2.71	5.81	2.66	5.15	2.84	4.11
Cl	Cl	CH	2.81	5.39	2.74	4.84	2.78	5.36	2.63	4.78
F	F	Gaz	3.70	6.38	3.63	6.15	2.74	5.38	3.52	6.08

dernière montre que pour les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ , il est impossible d'obtenir une valeur unique de  $\alpha$ . En effet, pour la transition de basse énergie, nous avons un groupe de trois dérivés pour lesquels le  $\alpha$  optimal se situe entre 0.2 et 0.4. Plus précisément, pour les dérivés -Cl,F, -diF, -diCl et -diNH<sub>2</sub>, ces  $\alpha$  valent 0.233, 0.328, 0.388 et 0.402. Nous pouvons construire un second groupe de molécules qui est constitué de dérivés comprenant un groupement méthyle pour lesquels  $\alpha \leq 0.2$ . Notons que pour la -diMe et la -Me,Cl il n'y a pas de valeur optimale de  $\alpha$ . En ce qui concerne la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la plupart des valeurs optimales de  $\alpha$  se situe hors de la fenêtre [0.0-1.0].

TABLE 4.2: Liste des  $\alpha$  pour lesquels les calculs TDB3LYP fournissent des énergies d'excitation des dérivés thio-carbonylés similaires à celles issues des calculs SAC-CI. Les calculs ont été réalisés au niveau théorique TDB3LYP( $\alpha$ )/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(2df,p), en phase gazeuse.<sup>105</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM SPRINGER, COPYRIGHTS 2008.

Substituant(s)		$\alpha$ optimal	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	0.388	0.329
NH <sub>2</sub>	Me	0.210	< 0.0
Me	Me	< 0.0	> 1.0
Me	Cl	< 0.0	< 0.0
H	H	0.550	< 0.0
Cl	Cl	0.402	> 1.0
F	F	0.328	> 1.0
Cl	F	0.233	= 1.0

En conclusion, l'outil TDDFT pour le calcul des énergies d'excitation est une méthode aussi fiable et précise que l'approche SAC-CI, plus élaborée. En effet, la MAE brute issue des calculs TDB3LYP, 0.27 eV, est plus faible que celle de SAC-CI, 0.36 eV. En outre, pour le thio-carbonyle et ses dérivés, nous avons montré qu'il est impossible de calibrer le pourcentage d'échange exact B3LYP aux résultats SAC-CI.

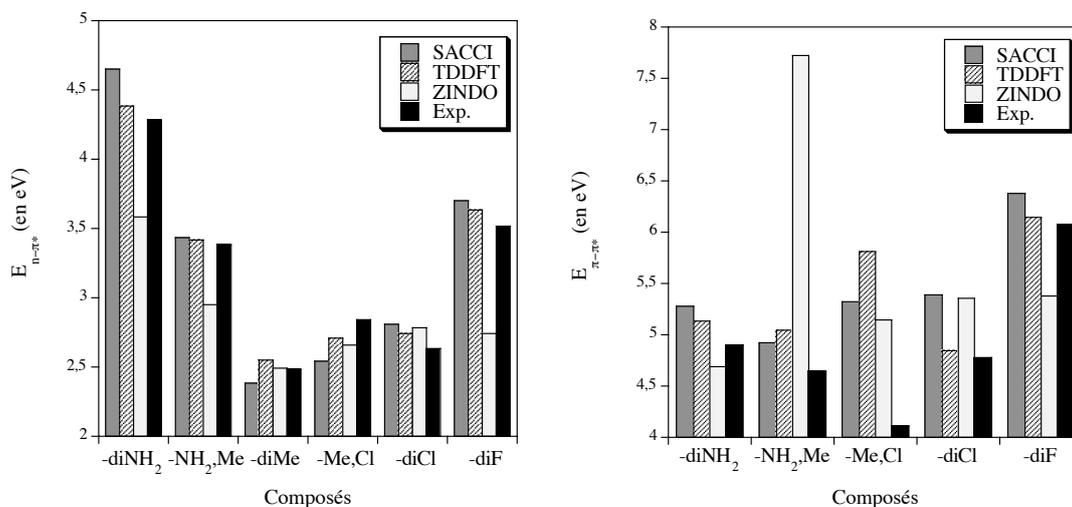


FIGURE 4.2: Comparaison entre les énergies d'excitation (en eV) PCM-SAC-CI, PCM-TDB3LYP, PCM-ZINDO et les valeurs expérimentales pour la transition  $n \rightarrow \pi^*$  (en haut) et  $\pi \rightarrow \pi^*$  (en bas) des dérivés du thiocarbonyle.<sup>105</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM SPRINGER, COPYRIGHTS 2008.

#### 4.1.2 ZINDO et CIS *vs* TDDFT

Dans la section précédente, nous avons montré que, pour de petits systèmes, la TDDFT est capable de reproduire des énergies d'excitation avec une précision similaire (voire meilleure) que celle obtenue pour des méthodes *ab initio* plus raffinées, tel SAC-CI. Cependant, cette conclusion n'est valable que pour une étude sur de petits systèmes réalisée uniquement en phase gazeuse. Afin de compléter notre étude comparative, il est indispensable de confirmer la validité de la TDDFT pour le traitement de molécules de plus grande taille en phase liquide. Plus précisément, nous comparons dans cette section les performances de méthodes semi-empirique, ZINDO//AM1, et *ab initio*, CIS//HF, avec celles de notre méthodologie basée sur le calcul TDDFT//DFT des spectres UV/VIS. Ces calculs sont effectués sur les dérivés de l'antraquinone (Figure 1.5).<sup>109</sup> Les quatre méthodes utilisées, de la moins coûteuse (M-A) à la plus coûteuse (M-D), sont :

1. **M-A** correspond à la très populaire approche semi-empirique ZINDO//AM1. Dans ce schéma, la géométrie est optimisée avec AM1<sup>110</sup> et les énergies d'excitation sont fournies à l'aide de ZINDO.
2. **M-B** est une méthode *ab initio* "non-corrélée" : CIS/6-31G(d)//HF/6-31G(d).
3. **M-C** correspond à une approche standard en DFT. Les calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP : PCM-TDB3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p).
4. **M-D**, PCM-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p), peut être considérée comme une technique de pointe pour l'évaluation des spectres UV/VIS.

Les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques sont répertoriés et comparés à l'expérience dans la Table 4.3 pour un ensemble de 45 colorants en solution dans l'éthanol (EtOH).

Comme nous pouvons le voir à la Table 4.3, les valeurs expérimentales peuvent varier sensiblement selon la référence expérimentale choisie ; on note des différences allant jusqu' à 5 nm. Dans certains cas, plusieurs pics d'absorption sont notés et sont souvent associés à des couplages vibroniques (l'effet Franck-Condon), typiques des colorants anthraquinoidiques et en particulier de la 1,4-diamino-antraquinone (et de ses dérivés). Pour ces cas, nous avons choisi comme référence le pic expérimental possédant le coefficient d'extinction molaire le plus élevé.

TABLE 4.3: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques et expérimentaux pour les AQ.<sup>109</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM TAYLOR and FRANCIS, COPYRIGHTS 2007.

	Théorie				Exp. (EtOH)	
_111	308	224	328	321	322	112
2-Me	331	224	330	324	324	112
1-Me	326	229	342	338	331	112
2,6-diOH	318	225	352	344	349	113
2-OMe	341	246	400	391	363	112
1,2-diOMe	337	240	396	386	374	112
2-OH	339	244	397	389	378	112
1-OMe	338	241	395	387	378	112
1,7-diOH,3-OMe,6-Me	338	238	387	375	384	112
1-OMe,2-OH,3-Me	337	230	397	396	386	112
1,3,7-triOH,2,8-diOMe,6-Me	346	244	411	392	388	112
1-OH	345	250	410	398	402	112
1-OH,3-Me	350	251	410	399	403	112
1,6-diOH,2-Me	352	252	421	410	411	112
1,2,3-triOH	350	245	404	395	414	112
1,3-diOH	354	254	417	408	420/415	112/ 113
1,3-diOH,2-CHO	359	258	426	417	421	112
1,8-diOH	353	259	434	419	429	112
1,2,6,8-tétraOH,3-Me	356	254	443	428	430	112
1,8-diOH,3-CH <sub>2</sub> OH	357	259	437	422	430	112
1,5-diOH	352	256	432	415	432	112
1,5-diOH,3-OMe,7-Me	354	254	427	413	432	114
1,5-diOH,3-Me	354	256	430	416	433	114
1,2-diOH	357	254	439	425	434/435	112/ 113
1,3,8-triOH,6-Me	364	263	445	433	436	112
1,3,8-triOH,2-CH <sub>2</sub> OH	358	262	441	433	437	112
1,3,8-triOH	359	260	441	429	438	113
1,6,8-triOH,2-COOH,3- <i>n</i> Pr <sup>111, 115</sup>	367	265	455	437	444	116
1,5,6-triOH,2-Me	361	260	455	440	448	112
2-NH <sub>2</sub>	356	252	459	459	449	117
1,2,3,5,6,7-OH	359	248	439	423	450	113
1,3,6,8-quadraOH	369	268	461	451	452	112
1,3,8-triOH,6-OMe,4-CO- <i>n</i> Pr	367	265	470	448	456	112
1,2,5,7-tétraOH,4-Me	374	268	471	456	466	112
1-NH <sub>2</sub>	368	268	477	462	476	117
1,4-diOH	376	275	471	455	480	112
1,2,4-triOH	380	272	469	456	483	112
1,4-diOH,2-Me	383	275	470	456	488	112
1,4,5-triOH	378	280	486	469	489	112
1,2,4,7,8-OH,3-Me	383	278	494	477	495	112
1,4,6,8-tétraOH,3-Me	383	280	485	470	503	112
1,4,5,8-tétraOH,3-Me	389	292	522	503	552	112
1,4,5,8-tétraOH	388	293	523	504	560	112
1,4-NH <sub>2</sub>	403	299	538	523	592	113
1,4-NHEt	411	326	583	568	642	2

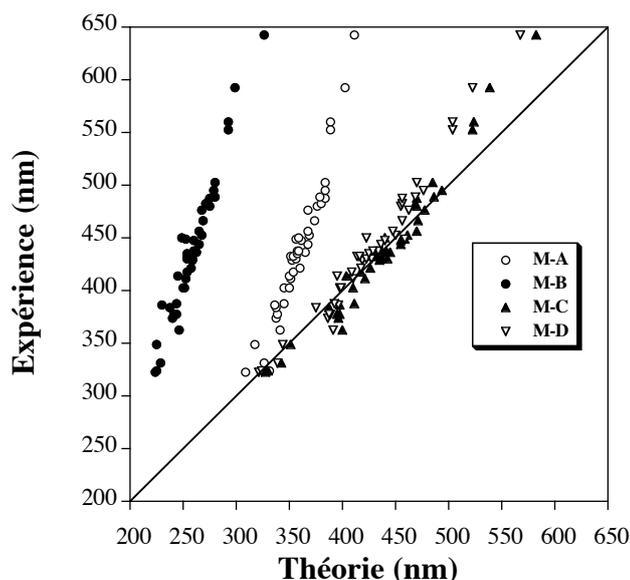


FIGURE 4.3: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$ , des dérivés de AQ répertoriés en Table 4.3, fournis par les méthodes **M-A**, **M-B**, **M-C** et **M-D**, et l'expérience.<sup>109</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM TAYLOR and FRANCIS, COPYRIGHTS 2007.

Nous comparons à la Figure 4.3 les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux à ceux issus des méthodes **M-A**, **M-B**, **M-C** et **M-D**. Cette Figure montre très clairement que la méthode non-corrélée **M-B** fournit des énergies d'excitation trop élevées, et ce, quelle que soit la nature des auxochromes greffés sur la matrice anthraquinoidique. Pour la 1,4-diamino-AQ, CIS sous-estime la longueur d'onde d'absorption d'un facteur 2 (l'énergie d'excitation est surestimée d'un facteur 2 : **M-B** calcule une énergie à 4.15 eV alors qu'elle est mesurée à 2.09 eV). L'approche semi-empirique (**M-A**), plus rapide, fonctionne mieux et fournit des valeurs précises pour les  $\lambda_{\max}$  situés dans la région du spectre électromagnétique allant de 300 à 350 nm. Cependant, ZINDO sous-estime fortement les effets des auxochromes plus actifs. Les approches TDDFT (**M-C** et **M-D**) fournissent des résultats similaires qui sont en bien meilleur accord avec l'expérience, plus particulièrement, les méthodes TDDFT sont très efficaces pour évaluer le  $\lambda_{\max}$  des colorants actifs entre 300 et 500 nm. Pour les méthodes **M-A**, **M-B**, **M-C** et **M-D**, la MSE est de respectivement -80 nm, -179 nm, 1 nm et -12 nm. Sur l'échelle énergétique, ces erreurs correspondent respectivement à : 0.58 eV, 1.93 eV, -0.02 eV et 0.06 eV pour **M-A**, **M-B**, **M-C** et **M-D**. Les MAE respectives sont calculées à 89 nm (0.58 eV), 179 nm (1.93 eV), 13 nm (0.08 eV) et 16 nm (0.09 eV). Ces résultats confirment la supériorité de la TDDFT pour l'évaluation des  $\lambda_{\max}$  des AQ. En ciblant un accord optimal avec l'expérience, M. Khan et Z. Khan ont modifié certains paramètres de la méthode ZINDO qui fournit ainsi de meilleurs résultats.<sup>118</sup> Par exemple, pour la 1,4-diamino-AQ, ils obtiennent un  $\lambda_{\max}$  de 521 nm, très proche de celui calculé à l'aide de la TDDFT. Une telle procédure souffre cependant d'un manque de transférabilité. En effet, les auteurs définissent un OWF pour ZINDO de 0.55 pour la 1,2-NH<sub>2</sub>-AQ, la 1,4-NH<sub>2</sub>-AQ et la 1,5-NH<sub>2</sub>-AQ alors qu'ils le fixent à 0.50 pour la 2,6-NH<sub>2</sub>-AQ : ce paramètre n'a pas la même valeur "optimale" même au sein d'une famille de colorants. **M-C** et **M-D** fournissent des résultats similaires et cela montre que d'un point de vue pratique, il n'est pas nécessaire d'utiliser un jeu de base de fonctions atomiques très étendu et/ou de réaliser une optimisation de la géométrie avec PCM. Cette conclusion ne s'applique toutefois qu'aux AQ. Par ailleurs, il y a probablement quelques compensations d'erreurs entre les effets de base, de fonctionnelle et de solvant expliquant partiellement la bonne performance de **M-C**.

Dans la Figure 4.4, nous illustrons une comparaison entre les géométries de la 1,4-NHEt-AQ optimisée en AM1 et en PCM-PBE0/6-311G(d,p). Les différences entre ces deux géométries sont frappantes : d'une part, la DFT donne une géométrie parfaitement plane pour le centre anthraquinoidique où la paire libre d'électrons de l'azote est entièrement délocalisée dans l'antraquinone. D'autre part, AM1 fournit une géométrie non-plane. En effet, avec cette méthode semi-empirique, la géométrie de la 1,4-NHEt-AQ présente des atomes d'azote pyramidaux, un noyau anthracénique brisé (en forme de V) et des atomes d'oxygène hors du plan de la molécule. Clairement, nous montrons là les limites du modèle semi-empirique : même pour une approche qualitative, les structures AM1 se révèlent non fiables.

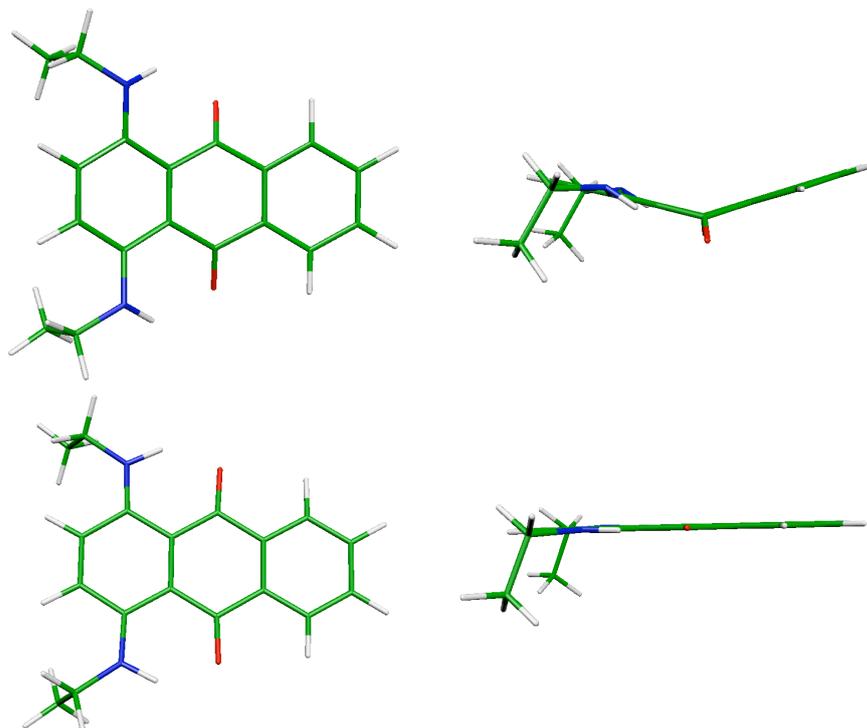


FIGURE 4.4: Comparaison entre les géométries optimisées avec AM1 (au haut) et avec la DFT (en bas) de la 1,4-NHEt-AQ.<sup>109</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM TAYLOR and FRANCIS, COPYRIGHTS 2007.

Les corrections statistiques peuvent aider à améliorer les qualités prédictives des quatre modèles. Nous avons donc réalisé une régression linéaire simple sur le jeu de molécules de la Table 4.3. Cette régression fournit, à l'échelle des nm, les équations :

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -640.32 + 3.008 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{M-A}} \quad (4.1)$$

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -368.67 + 3.118 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{M-B}} \quad (4.2)$$

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -106.15 + 1.241 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{M-C}} \quad (4.3)$$

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -120.08 + 1.310 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{M-D}} \quad (4.4)$$

Les coefficients de corrélation R respectifs sont de 0.96, 0.97, 0.98 et 0.98. La MAE des Eqs. (4.1), (4.2), (4.3) et (4.4) sont respectivement de 13, 12, 11 et 11 nm. En Figure 4.5, nous comparons les  $\lambda_{\max}$  fournis par les Eqs. (4.1) à (4.4) avec l'expérience.

On peut observer une nette amélioration des prédictions, surtout pour les méthodes SLR-M-A et SLR-M-B, qui sont maintenant capables d'évaluer les énergies d'excitation avec une précision comparable à celle de l'approche TDDFT brute. Cependant, pour atteindre ce degré de précision, il est

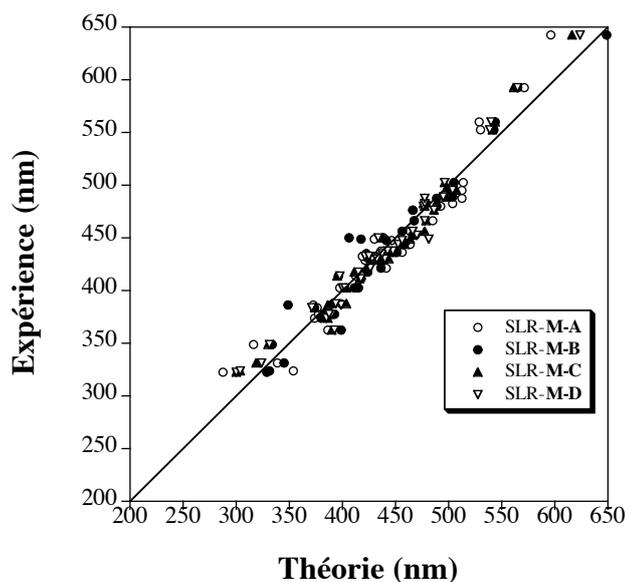


FIGURE 4.5: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  des dérivés de AQ fournis par les méthodes SLR-M-A, SLR-M-B, SLR-M-C et SLR-M-D, et l'expérience.<sup>109</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM TAYLOR and FRANCIS, COPYRIGHTS 2007.

impératif d'utiliser l'outil statistique et plus fondamentalement, de fermer les yeux sur les faiblesses inhérentes aux méthodes semi-empiriques, notamment sur les géométries "originales" fournies par AM1. En conclusion, nous pouvons dire que la TDDFT est un outil fiable et précis ; en effet, contrairement à l'approche ZINDO//AM1, le post-traitement statistique n'est pas une nécessité pour atteindre un niveau de précision acceptable. Cet outil reste donc une méthode de choix dans l'évaluation des spectres UV/VIS de composés organiques.

## 4.2 Comparaison des modèles PCM et NCM : effets du formalisme SCRF sur le spectre électronique

Nous présentons dans cette section une analyse comparative des deux modèles de solvation : le PCM et le NCM. Plus précisément, nous comparons les énergies d'excitation électronique, calculées en PCM et NCM pour les dérivés de la coumarine (Figure 1.6).

D'un point de vue technique, il faut souligner que les calculs PCM ont été réalisés à l'aide de Gaussian 03<sup>34</sup> ; pour les calculs NCM, nous avons utilisé la version SCRFAC développée par Rinaldi et Pappalardo.<sup>119</sup> La méthodologie suivie est construite en deux étapes.<sup>104</sup> (i) L'optimisation de l'état fondamental est réalisée au niveau théorique B3LYP/6-311G(2d,2p) avec un seuil de convergence sur les forces de  $1 \times 10^{-5}$  u.a. (ii) La détermination des énergies d'excitation verticale est réalisée grâce à l'approche TDDFT/6-311G(2d,2p) couplée aux fonctionnelles O3LYP, B3LYP et PBE0.

D'un point de vue théorique, les effets du solvant sur le spectre électronique peuvent être scindés en deux composantes : (i) les modifications de la géométrie à l'état fondamental (composante indirecte), (ii) les effets sur le calcul TDDFT (composante directe). La Table 4.4, qui donne le poids relatif de ces deux composantes calculé pour chaque modèle, reprend les  $\lambda_{\max}$  issus des versions "standard" pour les deux formalismes SCRF. A titre explicatif, nous fournissons dans la section 9.1 une analyse comparative des performances des deux modèles de solvation pour l'optimisation des géométries de molécules organiques. Plus précisément, dans cette étude, nous précisons les conditions limites (polarité du solvant et du soluté) pour lesquelles les modèles SCRF restent équivalents, c'est-à-dire, délivrent des

propriétés moléculaires identiques (modes normaux de vibration, paramètres géométriques, moments dipolaires, ...).

TABLE 4.4: Effet du modèle SCRF sur le calcul des  $\lambda_{\max}$  (en nm) des coumarines. Toutes les géométries sont minimisées avec B3LYP/6-311G(2d,2p) ; les spectres UV ont été réalisés en TDDFT avec la même base.<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

Substituant(s)	Géométrie : phase gazeuse								
	UV : phase gazeuse			UV : PCM(EtOH)			UV : NCM(EtOH)		
	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0
5-Me	313	304	296	314	304	296	315	303	295
6-Cl	324	313	305	319	309	301	320	308	300
7,8-diOH	325	301	294	351	331	320	346	326	321
6,7-diOH	341	329	320	349	336	326	345	330	321
6-NH <sub>2</sub>	380	362	351	402	381	367	398	373	360
	Géométrie : PCM(EtOH)								
	UV : phase gazeuse			UV : PCM(EtOH)			UV : NCM(EtOH)		
	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0
5-Me	313	304	296	314	304	296	315	304	296
6-Cl	319	309	301	319	309	301	321	309	300
7,8-diOH	339	321	309	351	332	320	346	326	315
6,7-diOH	341	329	320	349	336	326	347	333	323
6-NH <sub>2</sub>	380	363	351	403	381	367	402	378	364
	Géométrie : NCM(EtOH)								
	UV : phase gazeuse			UV : PCM(EtOH)			UV : NCM(EtOH)		
	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0
5-Me	313	305	297	314	305	297	315	304	295
6-Cl	324	314	305	320	310	302	321	309	300
7,8-diOH	337	320	309	351	332	321	346	325	314
6,7-diOH	342	330	321	350	337	328	346	331	322
6-NH <sub>2</sub>	382	364	352	406	381	370	401	376	363

A partir des résultats répertoriés en Table 4.4, il apparaît que les modifications de la géométrie provoquées par un passage du PCM au NCM n'ont aucun impact majeur sur le  $\lambda_{\max}$  d'absorption : on note une différence moyenne d'environ 4 nm. Au contraire, le spectre d'excitation est plus sensiblement influencé par ce changement de formalisme, et on peut scinder le jeu de molécules tests en deux groupes : (i) la 5-Me et la 6-Cl-coumarine, pour lesquelles le  $\lambda_{\max}$  ne varie pas d'un modèle à l'autre, et (ii) les dérivés plus polaires ; la 7,8-diOH, 6,7-diOH et la 6-NH<sub>2</sub>, pour lesquelles on note un déplacement sensible du  $\lambda_{\max}$  de 6 nm. Cette différence est systématique pour chaque composé et reste indépendante de la fonctionnelle utilisée, ce qui laisse penser que ce déplacement du  $\lambda_{\max}$  est lié au fait que les cavités utilisées dans chaque modèle ne sont pas identiques. Plus précisément, les cavités NCM sont systématiquement plus grandes que celles fournies par PCM : par exemple, pour la 6-Cl coumarine, NCM fournit un volume de cavité de 236 Å<sup>3</sup> alors que celle de PCM est de 193 Å<sup>3</sup>. La composante électrostatique à l'énergie de solvation est donc plus faible avec le NCM, cette différence PCM-NCM croissant logiquement avec la polarité du soluté.

D'un point de vue plus technique, nous comparons dans la Figure 4.6 le temps de calcul nécessaire à chaque méthode pour accomplir un cycle SCF lors du calcul TDDFT. Il apparaît que le temps écoulé pour boucler un cycle avec NCM est sensiblement plus faible que celui enregistré avec PCM. Le gain

moyen correspond à une économie de temps de 13 %.

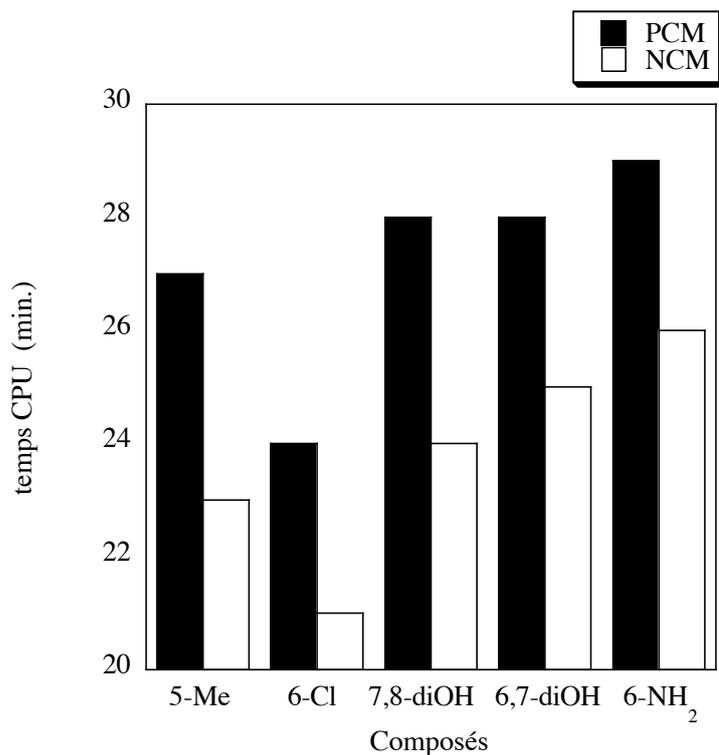


FIGURE 4.6: Comparaison entre le temps CPU (en minute) nécessaire pour réaliser un cycle SCF du calcul TDDFT. Les calculs TDDFT ont été réalisés sur les dérivés de la coumarine à l'aide de B3LYP ; le solvant utilisé est l'éthanol et la base, 6-311G(2d,2p). Il faut noter que la comparaison a été réalisée sur base de calculs sur processeur IBM RS6000.<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

### 4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que : (i) la TDDFT fournit des énergies d'excitation avec une précision égale à celle de méthodes *ab initio* plus raffinées. Plus précisément, pour la classe des colorants thiocarbonylés, TDB3LYP et SAC-CI évaluent le spectre électronique d'absorption avec des écarts à l'expérience similaires ; (ii) les procédures semi-empirique ZINDO et *ab initio* non-corrélée CIS produisent des énergies d'excitation d'une qualité exécrable ; ces deux points confirment que l'outil TDDFT reste donc une méthode de choix dans l'évaluation des spectres UV/VIS de composés organiques ; (iii) les formalismes NCM et PCM fournissent des énergies d'excitation identiques. Cependant, nous constatons que, comparé au PCM, le modèle de Nancy permet de réaliser des calculs TDDFT avec un coût calculatoire amoindri.

## Chapitre 5

# Etablissement du niveau théorique pour le calcul des spectres UV/VIS

### 5.1 Description globale

Notre démarche calculatoire se déroule en trois étapes consécutives. L'ensemble des calculs a été réalisé avec le programme Gaussian 03 :<sup>34</sup>

1. Nous avons optimisé la géométrie de chaque colorant en DFT et nous avons calculé la Hessienne afin de s'assurer que la géométrie optimisée correspond à un minimum de la surface d'énergie potentielle. Si la géométrie est convergée (et est donc valide), on passe au calcul des énergies d'excitation électronique.
2. La TDDFT nous a permis d'évaluer les énergies de transition vers les états électroniques excités. Nous avons calculé les états excités singulets de plus basse énergie. L'excitation électronique responsable de la couleur des colorants carbonyles présente généralement un fort caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$  avec une importante force d'oscillateur.
3. Le troisième et dernier niveau de notre approche, que l'on peut assimiler à un post-traitement des données, passe par l'application d'une technique de régression linéaire simple ou multiple. Ce traitement, qui permet une évaluation systématique des  $\lambda_{\max}$ , a été appliqué aux dérivés de l'anthraquinone et de la coumarine (et de la chromone).

Ce processus doit prendre en compte les effets du solvant et du pH sur la position de la bande d'absorption UV/VIS. La description des molécules neutres ou chargées (protonées et/ou déprotonées) en solution a été réalisée à l'aide du modèle de continuum polarisable que nous avons décrit au chapitre 2. Pour rappel, le PCM fournit une approximation raisonnable de l'effet du solvant s'il n'y pas d'interactions spécifiques soluté-solvant (pont H, paire d'ions, ...).<sup>94,120-122</sup>

Naturellement, l'efficacité de notre méthodologie repose sur les choix adéquats de la base de fonctions atomiques et de la fonctionnelle à utiliser tant pour l'optimisation de la géométrie que pour les calculs des énergies d'excitation à l'aide de la TDDFT. Pour le traitement des molécules en phase liquide, il s'agira d'évaluer les effets du solvant sur : (i) les modifications de la géométrie à l'état fondamental, (ii) les modifications du spectre UV/VIS (évaluées lors des calculs TDDFT).

### 5.2 Construction du modèle prédictif

#### 5.2.1 Les dérivés de l'anthraquinone

Les composés dérivés de l'anthraquinone (Figure 1.5) ont fait l'objet d'une étude méthodologique complète lors du travail de mémoire en 2003-2004.<sup>123,124</sup> Nous citons ici les principales conclusions de ces travaux initiaux :

1. B3LYP fournit des géométries de qualité. Les géométries peuvent être optimisées en phase gazeuse sans perte de précision, ceci est probablement dû à la rigidité du système aromatique.
2. Les effets du solvant sur le spectre UV/VIS sont importants (déplacements bathochromiques) et doivent être évalués. Cependant, la différence entre les isomères de position est mieux reproduite si on combine les résultats de plusieurs fonctionnelles. En effet, en fonction de la molécule considérée, c'est B3LYP ou PBE0 qui donne le  $\lambda_{\max}$  le plus proche de la valeur expérimentale.
3. La 6-31G(d,p) est une base satisfaisante ; elle donne des résultats similaires à ceux obtenus avec des bases plus étendues.
4. En combinant par MLR les résultats B3LYP et PBE0, on obtient des  $\lambda_{\max}$  qui sont en meilleur accord avec l'expérience que ceux donnés par deux fonctionnelles prises séparément tout en réduisant largement les différences extrêmes entre la théorie et l'expérience. De plus, il est possible de mieux distinguer les isomères de position.

### 5.2.2 Les composés pyranoïdiques : la coumarine et la chromone

La grande majorité des études précédentes de la structure électronique des coumarines (Figure 1.6) sont réalisées en utilisant les approches théoriques semi-empiriques, telles que ZINDO//AM1 et PPP/AM1, combinées à deux approches expérimentales : UPS et la spectroscopie UV/VIS.<sup>125-127</sup> Comme attendu, l'ensemble de ces méthodes fournit un accord qualitativement satisfaisant bien qu'il n'autorise pas une évaluation quantitative des spectres d'absorption. Cave *et al.* ont calculé, à l'aide d'approches totalement *ab initio* le spectre UV/VIS de dérivés de la coumarine avec une précision allant de 0.08 à 0.40 eV (section 4). Néanmoins, même si ces études ont été réalisées avec des outils théoriques plus performants que les approches semi-empiriques, elles ne ciblent qu'un nombre restreint de molécules et ne correspondent donc pas à l'approche généraliste que l'on souhaite. Plus récemment, Jacquemin *et al.* se sont intéressés au calcul des  $\lambda_{\max}$  de fluorescence de quatre dérivés de la coumarine : 3-OH, 4-OH et 7-OH, cette dernière molécule étant étudiée sous sa forme neutre, anionique et cationique.<sup>128</sup> Dans leurs travaux, les auteurs ont comparé les performances de deux méthodes *ab initio*, CIS et TDDFT couplées au PCM, et ont montré que, même si CIS reproduit qualitativement bien les déplacements des  $\lambda_{\max}$  de fluorescence entre les différentes molécules, la TDDFT offre une description quantitative supérieure.

Pour la construction de notre méthodologie, nous avons utilisé un jeu de cinq molécules cibles dérivées de la coumarine et pour lesquelles les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux, en solution dans l'éthanol, sont connus. Les molécules sont dérivées de la coumarine : la 5-Me, la 6-Cl, la 7,8-diOH, la 6,7-diOH et la 6-NH<sub>2</sub>, les  $\lambda_{\max}$  associés valent : 315, 321, 335, 354 et 370 nm.<sup>129</sup> Le niveau théorique de départ qui a été choisi, PCM(EtOH)-TDB3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p), est celui utilisé pour l'évaluation des spectres électroniques de l'anthraquinone et ses dérivés (section 5.2.1).<sup>130</sup>

#### 5.2.2.1 Choix du schéma théorique

La Table 5.1 montre l'évolution du  $\lambda_{\max}$  en fonction de la méthode utilisée pour l'optimisation de la géométrie de l'état électronique fondamental. Les  $\lambda_{\max}$  associés aux géométries HF sont, comparés aux  $\lambda_{\max}$  issus des géométries MP2, sous-estimés : on calcule une différence d'environ 18 nm. Concernant les géométries déterminées à l'aide des fonctionnelles DFT pures, nous montrons que les  $\lambda_{\max}$  sont surestimés d'environ 10 nm en moyenne. Les fonctionnelles hybrides, quant à elles, fournissent des  $\lambda_{\max}$  qui sont en meilleurs accords avec les résultats MP2 : la différence MP2-hybride la plus élevée est de 3 nm. Ainsi, nous avons choisi B3LYP pour l'optimisation de la géométrie des dérivés de la coumarine car cette fonctionnelle délivre des  $\lambda_{\max}$  identiques à ceux issus des géométries MP2 pour un coût calculatoire moindre.

TABLE 5.1: Choix de la méthode pour l'optimisation de la géométrie des dérivés de la coumarine. Les spectres UV ( $\lambda_{\max}$  en nm) sont obtenus au niveau théorique : PCM(EtOH)-TDB3LYP/6-31G(d,p)//X/6-31G(d,p). La base pour l'optimisation de l'état fondamental est identique à celle utilisée pour les calculs TDDFT.<sup>130</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

Substituant(s)	X					
	HF	BLYP	PBE	B3LYP	PBE0	MP2
5-Me	287	295	310	302	300	302
6-Cl	292	316	315	307	305	308
7,8-diOH	315	344	342	333	331	333
6,7-diOH	317	345	343	335	332	335
6-NH <sub>2</sub>	354	392	391	379	377	376

### 5.2.2.2 Choix de la base de fonctions atomiques

Dans la Table 5.2, nous montrons l'évolution du  $\lambda_{\max}$  en fonction de la base utilisée pour l'optimisation de la géométrie. Excepté pour la base non-polarisée 6-31G, toutes les autres bases de fonctions atomiques fournissent des résultats relativement similaires. Le bon accord entre les résultats issus des bases 6-311G(2d,2p) et 6-311G(3df,3pd) (à l'exception du cas -diNH<sub>2</sub>) laisse suggérer que seuls deux jeux de fonctions de polarisation sont nécessaires pour une optimisation précise de l'état fondamental. Nous avons donc choisi la base 6-311G(2d,2p) pour décrire les structures des coumarines. Notons que cette base fournit des résultats similaires à ceux obtenus avec la base de Salahub DGTZVP (plus étendue) mais réclame moins de temps CPU.

TABLE 5.2: Choix de la base pour l'optimisation de la géométrie de l'état électronique fondamental des dérivés de la coumarine. Les spectres UV ( $\lambda_{\max}$  en nm) sont obtenus au niveau théorique : PCM(EtOH)-TDB3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/X.<sup>130</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

X	Substituant(s)				
	5-Me	6-Cl	7,8-diOH	6,7-diOH	6-NH <sub>2</sub>
6-31G	309	309	339	341	412
6-31G(d,p)	302	307	333	335	379
6-311G(d,p)	301	305	331	333	378
6-311G(2d,2p)	300	304	329	331	373
6-311G(3df,3pd)	299	304	329	331	376
DGTZVP	301	305	331	333	378
6-31+G(d,p)	303	307	333	335	382
6-31++G(d,p)	303	307	333	335	382
6-311+G(d,p)	301	305	332	333	379
6-311+++G(d,p)	301	305	332	333	379

La base généralement recommandée pour le calcul des états excités de molécules organiques conjuguées est 6-311++G(d,p).<sup>130</sup> Dans la Table 5.3, nous comparons les  $\lambda_{\max}$  calculés à l'aide de cette base avec les résultats issus de bases plus petites et plus étendues. Les résultats présentés en Table 5.3 montrent que les effets de la base sur le calcul du spectre électronique restent limités : la différence entre les  $\lambda_{\max}$  issus de 6-31G et 6-311++G(2d,2p) ne dépasse pas 15 nm. A première vue, la

base 6-311G(d,p) pourrait convenir pour les calculs TDDFT ; elle représente, en effet, un bon compromis entre la précision des  $\lambda_{\max}$  d'un côté, et le temps CPU nécessaire, de l'autre. Cependant, la Table 5.3 montre que, en additionnant un jeu de fonctions diffuses, on déplace systématiquement le  $\lambda_{\max}$  de +1 à +4 nm. On note également un accord parfait entre les  $\lambda_{\max}$  calculés en 6-311+G(2d,2p) et en 6-311++G(2d,2p) ; un seul jeu de fonctions diffuses est nécessaire. Enfin, pour la plupart des composés conjugués, le processus d'excitation électronique s'accompagne d'une séparation des charges au niveau de l'unité chromophorique. Pour les molécules polaires, comme la coumarine, le poids de ces structures ioniques est généralement plus élevé dans l'état électronique excité que dans l'état fondamental. Afin d'assurer une description fiable des états excités, nous avons logiquement choisi d'utiliser un jeu de fonctions atomiques plus étendu pour les calculs TDDFT que celui utilisé pour l'optimisation de la géométrie. Notre choix se porte donc sur la 6-311+G(2d,2p).

TABLE 5.3: Choix de la base pour les calculs TDDFT. Les spectres UV ( $\lambda_{\max}$  en nm) des dérivés de la coumarine sont obtenus au niveau théorique : PCM(EtOH)-TDB3LYP/X. La géométrie est optimisée en B3LYP/6-31G(d,p).<sup>130</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

X	Substituant(s)				
	5-Me	6-Cl	7,8-diOH	6,7-diOH	6-NH <sub>2</sub>
6-31G	296	299	329	328	376
6-31G(d,p)	300	304	329	331	373
6-311G(d,p)	303	308	332	335	380
6-311G(2d,2p)	304	309	331	336	381
6-311G(3df,3pd)	306	311	332	336	381
6-31+G(d,p)	307	312	332	336	382
6-31++G(d,p)	307	312	333	336	382
6-311+G(2d,2p)	308	314	334	337	383
6-311++G(2d,2p)	308	314	334	337	383

### 5.2.2.3 Choix de la fonctionnelle

Les  $\lambda_{\max}$  issus des différentes formes de fonctionnelles d'échange et/ou de corrélation sont présentés en Table 5.4. Les résultats montrent que les fonctionnelles pures, comme BLYP, PBE et la VSXC, sous-estiment l'énergie d'excitation des coumarines. Les hydrides (à l'exception de BH&HLYP) fournissent, quant à elles, des  $\lambda_{\max}$  en bien meilleur accord avec l'expérience. En comparant les résultats issus des fonctionnelles B3LYP, B3PW91 et B3P86, ainsi que ceux issus des fonctionnelles B1LYP, *m*PW1PW91 ou PBE0, nous montrons que la nature des fonctionnelles de corrélation et d'échange a peu d'impact sur le  $\lambda_{\max}$ . Le pourcentage d'échange exact incorporé dans l'hybride reste le facteur prépondérant : plus le pourcentage d'échange HF est élevé, plus la valeur du  $\lambda_{\max}$  sera petite. En effet, pour les hydrides suivantes : O3LYP (11.61 % d'échange HF), B3LYP (20 %), B97-1 (21 %), B98 (21.98 %), PBE0 (25 %) et BH&HLYP (50 %), le  $\lambda_{\max}$  de la 6-Cl-coumarine progressent régulièrement : 326, 314, 311, 310, 305 et 281 nm. Une explication de cette dépendance linéaire serait la suivante : plus le pourcentage en échange HF est élevé, plus la structure électronique du colorant peut être assimilée à celle d'un semi-conducteur. Au contraire, si ce pourcentage décroît, la structure électronique s'apparente à celle d'un conducteur (métal). Ainsi, le caractère métallique de la structure électronique du colorant est directement lié à la fraction d'échange exact incluse dans le potentiel d'échange-corrélation de l'hybride. A ce stade de l'étude, nous pouvons clairement écarter les fonctionnelles pures, ainsi que l'hybride BH&HLYP. Si nous nous basons sur l'accord entre la théorie et l'expérience, nous devons conserver l'hybride O3LYP (elle

fournit le meilleur  $\lambda_{\max}$  pour la 6-7-diOH-coumarine), B3LYP (7,8-diOH-coumarine) ainsi que PBE0 (6-NH<sub>2</sub>-coumarine). La méthodologie adoptée pour l'évaluation des  $\lambda_{\max}$  est donc PCM-TDDFT/6-311+G(2d,2p)//PCM-B3LYP/6-311G(2d,2p) et les fonctionnelles utilisées pour les calculs TDDFT sont O3LYP, B3LYP et PBE0.

Afin de déterminer laquelle de ces trois fonctionnelles est la plus performante et la plus fiable (en espérant qu'une hybride sorte du lot), nous proposons d'élargir notre jeu de molécules tests. Une évaluation systématique et une analyse statistique des résultats théoriques sont fournies en section 6.2.

TABLE 5.4: Choix de la fonctionnelle pour les calculs TDDFT. Les spectres UV ( $\lambda_{\max}$  en nm) des dérivés de la coumarine sont obtenus au niveau théorique : PCM(EtOH)TDX/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-311G(2d,2p).<sup>130</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

X	Substituant(s)				
	5-Me	6-Cl	7,8-diOH	6,7-diOH	6-NH <sub>2</sub>
BLYP	346	354	392	382	456
PBE	343	352	391	381	456
VSXC	332	336	371	364	433
O3LYP	320	326	354	352	408
B3LYP	308	314	334	337	383
B3P86	306	312	332	336	382
B3PW91	306	312	332	336	382
B97-1	305	311	330	335	379
B98	304	310	328	333	377
B1LYP	302	307	323	329	370
<i>m</i> PW1PW91	300	305	322	328	369
PBE0	300	305	322	328	369
BH&HLYP	279	281	299	299	323
Exp.	315	321	335	354	370

#### 5.2.2.4 Effets du solvant

Les valeurs expérimentales des coumarines ont été mesurées dans l'éthanol. La Table 5.5 montre que les changements induits sur la géométrie de l'état fondamental ont un impact faible mais systématique sur le  $\lambda_{\max}$  des coumarines; on calcule un déplacement bathochromique moyen de 2 nm. Par souci de précision, ces effets doivent être pris en compte dans notre modèle. Concernant les effets directs du solvant, la Table 5.5 montre que le spectre d'excitation est en général fortement sensible au continuum de solvant, et il en résulte un déplacement moyen du  $\lambda_{\max}$  de 12 nm.

TABLE 5.5: Effets du solvant sur le  $\lambda_{\max}$  (en nm) des dérivés de la coumarine. Les spectres sont obtenu au niveau théorique : TDDFT/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-311G(2d,2p).<sup>130</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

Substituant(s)	Géométrie : phase gazeuse						Géométrie : phase liquide						Expérience		
	UV : phase gazeuse			UV : phase liquide			UV : phase gazeuse			UV : phase liquide					
	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0	O3LYP	B3LYP	PBE0
5-Me	318	307	299	320	308	300	318	308	300	321	309	300	321	309	300
6-Cl	330	317	309	326	314	305	331	318	309	327	315	306	327	315	306
7,8-diOH	341	321	310	354	334	322	339	320	310	355	335	324	355	335	324
6,7-diOH	344	331	322	352	337	328	346	332	323	355	340	331	355	340	331
6-NH <sub>2</sub>	385	365	353	408	383	369	388	368	356	414	388	374	414	388	374

### 5.2.3 Les composés indigoïdes

La première rationalisation complète de la couleur des dérivés de l'indigo et du thioindigo (Figure 1.7) a été réalisée dans les années 60 par Lüttke et ses collaborateurs à l'aide de plusieurs approches (semi-)empiriques. Ils calculèrent les spectres UV/VIS de nouveaux composés et réussirent à isoler la structure chimique du chromophore de l'indigo et du thioindigo. Ils étudièrent dès lors l'impact des modifications chimiques sur le  $\lambda_{\max}$  de ces colorants.<sup>131-140</sup>

Comme le montre la Figure 5.1, l'unité chromophorique se présente sous une forme en H et est constituée de deux groupes carbonylés, d'une double liaison centrale et de deux amines pour les indigos. Pour les thioindigos, les NH sont remplacés par des atomes de soufre.

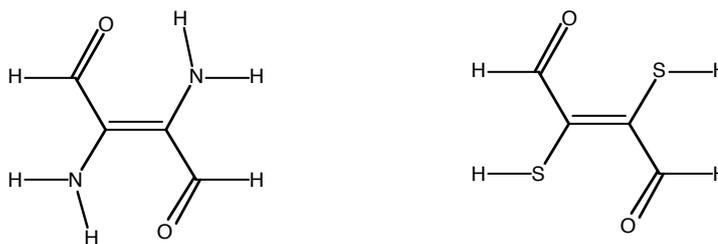


FIGURE 5.1: Structure développée plane de l'unité chromophorique de l'indigo (gauche) et du thioindigo (droite).

Dans le cas du thioindigo, l'isomérisation *cis-trans* peut se produire avec un rendement important (80 %) lorsque la molécule, en solution aprotique, est exposée à une lumière jaune (pour une longueur d'onde supérieure à 520 nm). Le conformère *cis* est métastable en solution à température ambiante : la réaction d'isomérisation vers la conformation *trans* prend près de 10 minutes, ce temps variant en fonction de la température et de la nature du solvant. Pour l'indigo, par contre, on remarque que la structure unique correspond à la conformation *trans*, qui est la plus stable. En effet, pour cette conformation, on note la formation de deux ponts H intramoléculaires au niveau du chromophore (Figure 5.1).<sup>141-149</sup>

Dans cette section, nous définissons le niveau de théorie nécessaire pour obtenir un accord satisfaisant entre les  $\lambda_{\max}$  théoriques et les valeurs expérimentales correspondantes.<sup>150-152</sup> Puisque l'unité chromophorique de l'indigo ou du thioindigo (Figure 5.1) ne comprend pas les groupements phényles externes, il est raisonnable de postuler que l'addition d'auxochromes sur ces cycles n'affectera pas le choix du niveau théorique optimal pour l'évaluation des  $\lambda_{\max}$  des (thio)indigoïdes.

#### 5.2.3.1 Choix de la base de fonctions atomiques

L'ensemble des résultats est répertorié dans la Table 5.6. Cette Table montre que les effets de la base sur la géométrie et sur le calcul du spectre d'absorption sont indépendants les uns des autres. Par exemple, le déplacement du pic d'absorption induit par l'utilisation de 6-311G(d,p) au lieu de 6-31G(d,p) pour le calcul des états excités est systématiquement de +10 ou +11 nm pour l'indigo et de +14 ou +15 nm pour le thioindigo quelle que soit la géométrie choisie. De même, l'augmentation de la taille de la base de 6-31G(d,p) à 6-311G(2d,2p) pour l'optimisation de la géométrie induit un déplacement du  $\lambda_{\max}$  de -6 à -8 nm de l'ensemble des spectres de l'indigo ; dans le cas du thioindigo, le déplacement est de -4 nm (Table 5.6).

Le niveau 6-311G(d,p) fournit des géométries valides. En effet, le  $\lambda_{\max}$  demeure inchangé lorsque l'on ajoute de nouvelles fonctions diffuses ou de polarisation. Cette base a donc été retenue pour l'optimisation de l'état électronique fondamental. En ce qui concerne les calculs TDDFT, les effets de base sont moins/plus importants pour l'indigo/le thioindigo. En effet, en ajoutant des fonctions de polarisation à 6-31G, on augmente la valeur du  $\lambda_{\max}$  de 2/10 nm, tandis que le déplacement induit

par l'utilisation d'une base triple- $\zeta$  est de +14/+20 nm. De manière générale, pour l'indigo et le thioindigo, en ajoutant des fonctions de polarisation/de diffusion supplémentaires à 6-311G(d,p), on déplace le spectre de +7/+14 nm. Ce déplacement bathochromique est de 45 nm pour l'indigo et le thioindigo lorsque l'on passe de la base 6-31G à 6-311++G(2d,2p). A partir des valeurs rapportées dans la Table 5.6, il est impossible de confirmer la validité de 6-311++G(2d,2p) pour l'évaluation du spectre UV/VIS des (thio)indigoïdes. En conséquent, un jeu de bases supplémentaires a été testé. Les résultats présentés dans la Table 5.7 montrent que l'utilisation d'un troisième jeu de fonctions d ne modifie pas le  $\lambda_{\max}$ . De plus, il n'est pas nécessaire d'ajouter à 6-311+G(2d,p) un jeu supplémentaire de fonctions diffuses et un second jeu de fonctions p. Finalement, 6-311G+(2d,p) a été choisie pour réaliser les calculs TDDFT : elle donne des résultats particulièrement convergés, c'est-à-dire que le  $\lambda_{\max}$  ne varie plus significativement lorsqu'une base plus étendue est utilisée.

TABLE 5.6: Choix de la base sur le  $\lambda_{\max}$  (en nm) de l'indigo et du thioindigo. Les effets de base sont séparés en deux composantes : effets sur la géométrie et effets sur le calcul TDDFT (UV). Les calculs ont été réalisés à l'aide de B3LYP en utilisant le PCM(benzène) pour évaluer les effets de solvant.<sup>150,152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005 AND THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

UV	Géométrie						
	6-31G	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)	6-31+G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-311++G(2d,2p)
6-31G	584	569	564	563	570	565	563
6-31G(d,p)	586	571	566	564	572	566	565
6-311G(d,p)	597	582	576	575	583	577	576
6-311G(2d,2p)	602	587	581	579	588	582	580
6-31+G(d,p)	607	591	585	583	592	586	584
6-311++G(d,p)	609	593	587	586	594	588	587
6-311++G(2d,2p)	613	596	591	590	598	592	591
					thioindigo		
6-31G	523	518	515	514	521	516	516
6-31G(d,p)	531	529	525	525	532	527	527
6-311G(d,p)	546	543	539	539	546	541	541
6-311G(2d,2p)	551	550	546	546	553	548	548
6-31+G(d,p)	555	551	548	547	554	549	549
6-311++G(d,p)	561	557	553	553	560	555	554
6-311++G(2d,2p)	567	564	560	560	567	562	562

TABLE 5.7: Effet de la base sur le  $\lambda_{\max}$  (en nm) de l'indigo et du thioindigo. Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride B3LYP en utilisant la méthode PCM(benzène) pour prendre en compte les effets du solvant. La géométrie est optimisée en PCM(benzène)-B3LYP/6-311G(d,p).<sup>150,152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005 AND THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

UV	indigo	thioindigo
6-311++G(d,p)	587	553
6-311++G(2d,2p)	591	560
6-311++G(d,2p)	587	553
6-311++G(2d)	594	560
6-311++G(2d,p)	591	560
6-311+G(2d,2p)	591	560
6-311+G(2d,p)	591	560
6-311+G(3d,p)	592	560

### 5.2.3.2 Choix de la fonctionnelle

La seconde étape de cette étude méthodologique vise à choisir la fonctionnelle la plus précise : c'est-à-dire celle qui fournira l'accord le plus satisfaisant entre les  $\lambda_{\max}$  théoriques et les valeurs expérimentales correspondantes. Les  $\lambda_{\max}$  ont été calculés en milieu aprotique ; le solvant utilisé est le benzène. En effet, en choisissant ce type de solvant, on minimise, au niveau expérimental, les chances que des interactions spécifiques soluté-solvant se forment et on augmente ainsi le degré de validité du modèle PCM. A notre connaissance, pour l'indigo, la littérature fournit trois valeurs expérimentales différentes : 595,<sup>153</sup> 600<sup>145</sup> et 598 nm.<sup>154</sup> Dans le *p*-xylène, trois valeurs expérimentales différentes sont disponibles : 591,<sup>8,155,156</sup> 595<sup>153</sup> et 597 nm.<sup>157</sup> La tolérance sur les mesures expérimentales s'élève donc à 5 nm. Concernant le thioindigo, la valeur expérimentale du  $\lambda_{\max}$  est de 543 nm dans le benzène.<sup>142,143,145</sup>

Nos précédentes études réalisées sur l'anthraquinone et la coumarine ont démontré que les fonctionnelles pures sous-estiment largement les énergies d'excitation pour la plupart des composés organiques conjugués. C'est pourquoi seules les fonctionnelles de type hybrides ont été testées dans cette section. De plus, comme les états électroniques excités qui sont traités dans ce chapitre présentent un caractère de type  $\pi^*$ , il est attendu que le choix de la forme de la fonctionnelle de corrélation ait un impact négligeable sur le  $\lambda_{\max}$  ; seule la forme de l'échange et son poids jouent un rôle crucial dans le choix de la fonctionnelle. Plus précisément, les études méthodologiques réalisées précédemment (sections 5.2.1 et 5.2.2) montrent qu'afin d'évaluer correctement les spectres électroniques des composés conjugués, le pourcentage optimal d'échange doit s'élever à 20-25%. Dans cette étude, trois fonctionnelles ont été choisies : O3LYP, B3LYP et PBE0. Les résultats montrent que le  $\lambda_{\max}$  estimé diminue lorsque l'on augmente la proportion d'échange HF inclus dans la fonctionnelle. Ainsi, les  $\lambda_{\max}$  suivent étroitement ce pourcentage : 11.67 % avec O3LYP, 20 % avec B3LYP et 25 % avec PBE0. Les effets sur la géométrie sont moins importants mais suivent la même tendance.

L'estimation du  $\lambda_{\max}$  varie significativement d'une fonctionnelle à l'autre. Ainsi, comme le montre la Table 5.8, le  $\lambda_{\max}$  calculé en O3LYP//O3LYP est de 621 (601) nm pour l'indigo (thioindigo), mais de 574 (542) nm avec PBE0//PBE0. Pour le calcul du spectre d'absorption, les fonctionnelles à utiliser sont clairement B3LYP pour l'indigo et PBE0 pour le thioindigo. Concernant l'optimisation de l'état fondamental, aucune des trois fonctionnelles ne se distingue, néanmoins, afin de conserver une méthodologie simple et uniforme, nous garderons les mêmes fonctionnelles qui ont été choisies pour les calculs TDDFT, soit B3LYP et PBE0 pour l'indigo et le thioindigo, respectivement.

TABLE 5.8: Choix de la fonctionnelle pour l'indigo et le thioindigo. Les géométries sont optimisées en 6-311G(d,p) alors que le spectre UV/VIS est calculé en 6-311+G(2d,p). L'optimisation des géométries et les calculs TDDFT ont été réalisés en phase liquide au niveau PCM(benzène). Les  $\lambda_{\max}$  sont fournis en nm.<sup>150, 152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005 AND THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

UV	Géométrie			
	O3LYP	B3LYP	PBE0	HF
	indigo			
O3LYP	621	620	617	585
B3LYP	593	591	588	556
PBE0	579	576	574	541
HF	407	400	401	368
	thioindigo			
O3LYP	601	597	596	569
B3LYP	566	560	561	533
PBE0	548	541	542	514
HF	360	350	354	330

L'étude théorique des spectres UV/VIS réalisée sur les dérivés de l'indirubine et de l'isoindigo (Figure 9.3), dont nous présentons ici un bref résumé, a permis d'isoler les différents facteurs qui régissent le choix de B3LYP ou PBE0 pour un calcul optimal des  $\lambda_{\max}$  des (thio)indigoïdes.<sup>158</sup> Du point de vue méthodologique, les calculs des  $\lambda_{\max}$  ont été réalisés au niveau théorique : PCM-TDDFT/6-311+G(2d,p)//PCM-DFT/6-311G(d,p) en utilisant les hybrides B3LYP et PBE0. La plupart des solvants qui ont été utilisés sont de nature aprotique. Les  $\lambda_{\max}$  issus des deux hybrides sont comparés à l'expérience dans la Table 9.5 (appendice 3).

A partir des résultats présentés en section 9.1, nous montrons que le choix de l'hybride pour le calcul des  $\lambda_{\max}$  des (thio)indigoïdes dépend de deux facteurs : (i) l'existence ou pas de pont H intramoléculaire et (ii), la présence ou pas d'atome de soufre dans la molécule. Nous fournissons en Table 5.9 un résumé des MAE associées à B3LYP et PBE0 pour les différentes situations décrites ci-dessus.

TABLE 5.9: MAE (nm et eV) associées aux composés mixtes de l'indigo et du thioindigo de la Table 9.5.<sup>158</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

	nm		eV	
	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
Total	19	19	0.09	0.10
avec pont H	9	19	0.03	0.09
sans pont H	36	19	0.17	0.10
avec atome de soufre	15	10	0.06	0.04
sans atome de soufre	21	25	0.11	0.13

Cette Table montre que pour les composés possédant au moins un pont H intramoléculaire, c'est B3LYP qui est l'hybride la plus précise. Au contraire, PBE0 se montre plus efficace pour le calcul des  $\lambda_{\max}$  de composés ne possédant pas de pont H intramoléculaire.

### 5.2.3.3 Effets du solvant

Dans la Table 5.10, nous comparons les  $\lambda_{\max}$  de l'indigo à l'aide de deux méthodes. La première correspond à PCM-TDDFT/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p) (Méthode 1) alors que les résultats issus de la seconde ont été calculés avec une géométrie optimisée en phase liquide (Méthode 2). Comme le montrent ces résultats, la structure de l'indigo étant assez rigide, les effets du solvant sur la géométrie de l'indigo à l'état électronique fondamental sont négligeables. Néanmoins, dans l'éventualité où la structure électronique de certains groupes auxochromiques, greffés sur les groupements phényles externes de la molécule, seraient plus sensibles à la polarité du milieu, nous optimiserons systématiquement la géométrie des différents dérivés de l'indigo en tenant compte des effets du solvant.

Concernant le traitement des dérivés du thioindigo, tout comme pour l'indigo, les effets sur la géométrie restent négligeables; le  $\lambda_{\max}$  passe de 542 à 541 nm lorsque la géométrie est optimisée dans le vide. Cependant, il est essentiel de prendre en compte des effets de solvant dans les calculs TDDFT pour estimer correctement les  $\lambda_{\max}$  des thioindigoïdes. En effet, le calcul TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PBE0/6-311G(d,p) en phase gazeuse fournit un  $\lambda_{\max}$  de 520 nm, contre 542 nm pour un calcul en phase liquide.

## 5.3 Conclusions

Lors de notre étude méthodologique préliminaire réalisée sur quelques dérivés cibles de l'anthraquinone, de la coumarine, de l'indigo et du thioindigo, nous avons montré que (i) parmi toutes les fonctionnelles testées, les hybrides B3LYP et PBE0 sont les plus fiables pour le calcul des  $\lambda_{\max}$  des dérivés carbonylés; (ii) contrairement aux bases de fonctions atomiques utilisées dans les études précédentes, celles utilisées dans notre procédure sont significativement plus étendues; (iii) les effets de solvant sur le  $\lambda_{\max}$  sont très importants et doivent donc systématiquement être pris en compte.

TABLE 5.10: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques et expérimentaux de l'indigo dans différents solvants. La Méthode 1 correspond à un calcul PCM-TDDFT/6-311+G(2d,p) réalisé sur la géométrie B3LYP/6-311G(d,p) optimisée en phase gazeuse. La Méthode 2 correspond à PCM-TDB3LYP/6-311+G(2d,p)//PCM-B3LYP/6-311G(d,p).<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Solvant	Méthode 1		Méthode 2		Expérience	valeur moyenne
	O3LYP	B3LYP	PBE0	B3LYP		
Gaz	579	552	538	552	539 (658 K), <sup>154</sup> 539, <sup>159</sup> 540, <sup>133</sup> 546 (593 K), <sup>156</sup> 546 <sup>153</sup>	543 ± 4
Benzène ( $\epsilon_r=2.2$ )	621	592	577	591	595, <sup>153</sup> 598, <sup>154</sup> 600 <sup>145</sup>	595 ± 5
CCl <sub>4</sub> ( $\epsilon_r=2.2$ )	619	590	575	589	588, <sup>131,133</sup> 590, <sup>160</sup> 600 <sup>153</sup>	594 ± 6
CHCl <sub>3</sub> ( $\epsilon_r=4.9$ )	627	597	582	597	602, <sup>161</sup> 603, <sup>129,162</sup> 604, <sup>157,160,163,164</sup> 605, <sup>156</sup> 607, <sup>165</sup> 608 <sup>166</sup>	605 ± 3
TCE <sup>167</sup> ( $\epsilon_r=8.2$ )	630	600	585	600	605, <sup>154,159</sup> 620 <sup>132,133</sup>	613 ± 8
Ethanol ( $\epsilon_r=24.6$ )	630	601	585	601	606, <sup>131,168,169</sup> 610 <sup>132,133,160</sup>	608 ± 2
DMSO <sup>170</sup> ( $\epsilon_r=46.7$ )	637	607	592	607	619, <sup>154</sup> 620 <sup>133</sup>	620 ± 1

## Chapitre 6

# Evaluation des spectres UV/VIS en phase liquide

### 6.1 Les dérivés de l'anthraquinone

#### 6.1.1 Evaluation des spectres UV/VIS dans différents solvants

Le niveau de théorie étant maintenant défini en section 5.2.1, nous évaluons systématiquement le spectre UV/VIS de l'anthraquinone et de ses nombreux dérivés. L'évaluation des spectres a été réalisée dans deux types de solvant : d'une part, un solvant aprotique, le dichlorométhane dont la constante diélectrique relative est de 8.93, d'autre part, deux solvants protiques, le méthanol pour lequel  $\epsilon_r = 32.63$  et l'éthanol, pour lequel  $\epsilon_r = 24.55$ , pour aboutir en suite à la construction d'un modèle prédictif unique, applicable quelle que soit la nature du solvant utilisé (section 6.1.1.3). Enfin, nous illustrons deux applications pratiques de notre modèle. Il s'agit de rationaliser les effets des différents auxochromes sur le  $\lambda_{\max}$  d'absorption de deux types de sous-groupes d'intérêt : les fluoro-anthraquinones et la 1,4-diNHPH-9,10-anthraquinone.

##### 6.1.1.1 En milieu aprotique : le dichlorométhane

Les substituants qui modifient significativement le spectre UV/VIS de l'anthraquinone sont, d'un côté, les hydroxydes et les formes -O-R correspondantes, dérivés naturels que l'on trouve en abondance dans la famille des quinones et, de l'autre côté, les dérivés aminés, ainsi que les formes apparentées NHMe, NMe<sub>2</sub>, NHPH, NHCOPH, ..., qui sont généralement rencontrés dans la chimie de synthèse. Ces deux groupes sont de puissants électroactifs formant des ponts hydrogène avec le chromophore C=O de AQ lors de substitutions en positions 1, 4, 5 et 8 (Figure 1.5). Il est important de souligner qu'une substitution de type NH<sub>2</sub> sur ces positions induit un déplacement bathochromique très important du spectre UV/VIS de AQ. En effet, en plus de former des ponts H avec le chromophore, l'amine est un groupement électro-donneur plus puissant que l'oxygène (il délocalise partiellement son doublet libre dans le noyau anthracénique) ; l'addition de ces deux effets font de ce substituant un auxochrome très "actif".

Les  $\lambda_{\max}$  de 66 AQ sont comparés à l'expérience dans la Table 6.1.<sup>171</sup> Dans cette Table, les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux ainsi que les numéros des molécules sont issus du travail de Labhart.<sup>77</sup>

TABLE 6.1: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques et expérimentaux pour les dérivés de l'anthraquinone en solution dans le dichlorométhane. Les calculs ont été réalisés au niveau PCM-TDDFT/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p).<sup>171</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Numéro	Théorie			Exp.
		B3LYP	PBE0	Eq. (6.5)	
-	47	327	316	323	327
2-F	13	328	316	324	325
2-Cl	8	331	319	326	330
2,3-diCl	12	335	324	330	330
2,3-diBr	15	337	325	329	330
2,6-diCl	72	334	322	326	330
2,7-diCl	73	323	312	319	330
1-NO <sub>2</sub> ,4-Cl	44	352	338	338	335
1-Cl	7	347	334	338	337
1,8-diCl	11	354	341	343	344
1,5-diCl	9	358	344	343	347
1,4-diCl	10	360	346	350	350
2-OMe	69	399	383	380	363
2-OH	68	396	380	377	365
1-OMe	6	394	380	384	380
1,8-diOMe	35	406	390	390	385
1-OH	1	411	396	402	405
1-Cl,2-NH <sub>2</sub>	61	450	431	421	405
2-NH <sub>2</sub> ,3-Br	63	446	427	413	406
1-NO <sub>2</sub> ,2-NH <sub>2</sub>	55	462	440	416	410
1-NHCOMe	65	431	415	418	410
2-NH <sub>2</sub>	17	455	435	423	410
2-NH <sub>2</sub> ,3-Cl	62	444	425	413	414
1-NHCOPh	48	434	417	415	415
1,2-diOH	5	440	423	421	416
2-NH <sub>2</sub> ,3-NO <sub>2</sub>	56	434	417	418	420
1,5-diOH	3	433	418	423	428
1,8-diOH	4	435	420	426	430
1-SMe	36	450	431	422	438
2,3-diNH <sub>2</sub>	19	498	475	454	442
1-NH <sub>2</sub> ,4-NO <sub>2</sub>	57	482	462	454	460
1-NH <sub>2</sub> ,5-OMe	59	478	461	465	460
1-NH <sub>2</sub>	16	476	459	464	465
1-NH <sub>2</sub> ,2-Me	40	473	457	464	465
1-NH <sub>2</sub> ,4-Cl	37	476	460	469	466
1-NH <sub>2</sub> ,6-Cl	38	488	470	474	470
2-NMe <sub>2</sub>	74	496	475	463	470
1-NH <sub>2</sub> ,2-Me,4-Br	46	476	460	469	473
1-NH <sub>2</sub> ,2-NHCOPh	64	477	459	460	475
1,4-diOH	2	473	459	479	476
1-NH <sub>2</sub> ,6,7-Cl	39	493	476	480	477
1,2-diNH <sub>2</sub>	21	487	470	472	480

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Numéro	Théorie			Exp.
		B3LYP	PBE0	Eq. (6.5)	
1,5-diNH <sub>2</sub>	20	485	469	475	480
1,4-diNHCOPh	49	508	489	494	490
1,8-diNH <sub>2</sub>	22	513	494	495	492
1-NH <sub>2</sub> ,4-OMe	41	506	491	511	500
1-NMe <sub>2</sub>	24	517	498	500	504
1-NHMe	23	501	483	489	508
1-NHPh	26	545	519	491	508
1-NHMe,4-Br	66	504	487	496	510
1-NO <sub>2</sub> ,4,5,8-triOH	33	508	492	505	510
1-OH,4-NH <sub>2</sub>	25	520	506	532	520
1-OH,2,4-diNH <sub>2</sub>	43	529	513	529	530
1-NH <sub>2</sub> ,4-NHCOPh	50	530	514	532	532
1-NHMe,4-OMe	32	530	515	537	540
1,4-diNH <sub>2</sub>	18	540	527	562	550
1,4-diNH <sub>2</sub> ,2-OMe	60	532	519	550	550
1-OH,4-NHPh	28	581	560	563	566
1-NH <sub>2</sub> ,4-NHPh	29	585	568	59	590
1,5-diNH <sub>2</sub> ,4,8-diOH	45	578	563	594	590
1-NH <sub>2</sub> ,4-NHMe	31	562	549	587	590
1,4,5,8-tétraNH <sub>2</sub>	67	603	588	621	610
1,4-diNHMe	34	583	571	612	620
1,4-diNHPh	27	621	602	617	620
1-NHMe,4-NHPh	30	606	589	614	625
1,4-diNH <sub>2</sub> ,2-NO <sub>2</sub>	58	683	657	654	645

Considérons dans un premier temps les résultats bruts issus des deux hybrides B3LYP et PBE0. Les erreurs associées aux  $\lambda_{\max}$  calculés avec PBE0 sont de 13 nm (0.08 eV) pour la MAE et la RMS est de 17 nm (0.09 eV). Pour B3LYP, la MAE est de 16 nm (0.09 eV) et la RMS est calculée à 20 nm (0.13 eV).

L'outil statistique permet d'améliorer les estimations des  $\lambda_{\max}$ . Dans un premier temps, les régressions linéaires simples fournissent les quatre équations :

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -28.80 + 1.040 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{B3LYP}} \quad (6.1)$$

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -24.18 + 1.067 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{PBE0}} \quad (6.2)$$

$$\lambda_{\max,\text{eV}} = -0.051 + 1.045 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{B3LYP}} \quad (6.3)$$

$$\lambda_{\max,\text{eV}} = -0.036 + 1.003 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{PBE0}} \quad (6.4)$$

La Table 6.2 qui détaille les résultats de l'analyse statistique complète pour ces quatre équations montre clairement que les équations (6.2) et (6.4) sont plus efficaces que celles issues des calculs B3LYP. En effet, les équations (6.2) et (6.4) fournissent systématiquement des  $R^2$  plus élevés ainsi que des MAE et  $d_R$  plus faibles, tout en réduisant les déviations maximales à l'expérience. Si nous limitons notre modèle à une régression linéaire simple, PBE0 se révèle être la fonctionnelle optimale : après régression, elle offre une précision de 15 nm (0.092 eV) pour les prédictions de  $\lambda_{\max}$  de nouveaux composés.

Dans un second temps, nous ajoutons un degré de liberté supplémentaire, à savoir, les valeurs calculées en B3LYP, à notre modèle [équations (6.2) et (6.4)] en traitant nos résultats par une régression linéaire multiple qui fournit un jeu de deux équations (en nm et en eV) :

TABLE 6.2: Comparaison des paramètres statistiques obtenus pour la SLR-B3LYP, la SLR-PBE0 et la MLR. Ces valeurs sont fournies à partir des régressions des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de AQ réalisées en nm. Les valeurs correspondantes exprimée à l'échelle énergétique sont fournies entre parenthèse [eV].<sup>171</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Propriétés	SLR-B3LYP	SLR-PBE0	MLR
R <sup>2</sup> en %	96 [96]	97 [97]	99 [99]
R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> en %	96 [96]	97 [97]	99 [99]
MAE en nm	13 [0.079]	11 [0.069]	6 [0.037]
$d_R$ en nm	18 [0.105]	15 [0.092]	8 [0.051]
LPD en nm	47 (2,3-diNH <sub>2</sub> )	41 (2,3-diNH <sub>2</sub> )	16 (2-OMe)
LND en nm	-42 (1,4-diNHMe)	-35 (1,4-diNHMe)	-19 (1-NHMe)
LPD en eV	0.21 (2,7-diCl)	0.20 (2,7-diCl)	0.12 (2,7-diCl)
LND en eV	-0.28 (1-NO <sub>2</sub> ,2-NH <sub>2</sub> )	-0.23 (1-NO <sub>2</sub> ,2-NH <sub>2</sub> )	-0.14 (2-OMe)
Cas où la AD > 10 nm	34 (52%)	28 (42%)	16 (24%)
Cas où la AD > 25 nm	10 (15%)	7 (11%)	0 (0%)
Cas où la AD > 0.1 eV	15 (23%)	12 (18%)	6 (9%)

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = 9.54 - 4.604 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{B3LYP}} + 5.762 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{PBE0}} \quad (6.5)$$

$$\lambda_{\max,\text{eV}} = 0.112 - 5.599 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{B3LYP}} + 6.350 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{PBE0}} \quad (6.6)$$

Pour l'ensemble de ces deux équations, les paramètres des deux fonctionnelles sont statistiquement significatifs avec une certitude dépassant les 99 %. La Figure 6.1 fournit une comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  calculés à l'aide de l'équation (6.5) et les valeurs expérimentales correspondantes.

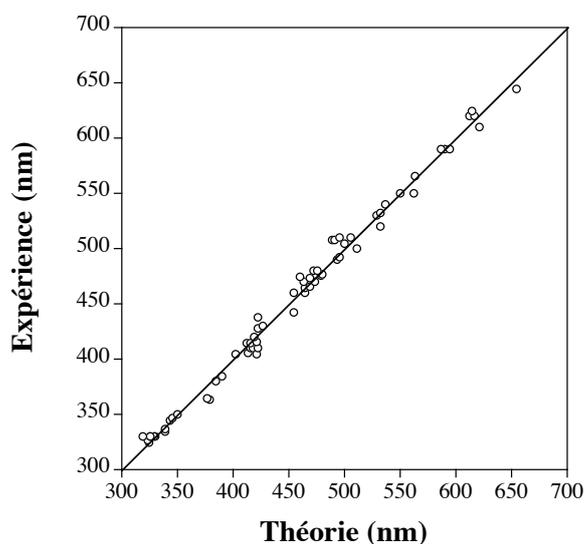


FIGURE 6.1: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) des AQ de la Table 6.1 fournis par l'équation (6.5) et l'expérience.<sup>171</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Cette Figure démontre l'excellent accord entre la théorie et l'expérience, confirmant la nécessité et les avantages d'un tel traitement des données brutes. Nous comparons aussi dans la Table 6.2 les données statistiques de la MLR et des SLR. La MAE de notre modèle est réduite à 6 nm (soit 0.04 eV), la  $d_R$  est de seulement 8 nm (0.05 eV) ; comparée aux résultats issus des équations (6.1)-(6.4), la proportion de déviations "inacceptables" a été réduite de moitié. Ainsi, soulignons que pour l'ensemble des 66 dérivés, on ne calcule aucune déviation supérieure à 25 nm, et seulement 9 % des cas traités présentent une erreur excédant 0.1 eV.

### 6.1.1.2 En milieu protique : le méthanol et l'éthanol

Les  $\lambda_{\max}$  de plus de 100 cas différents (molécules/solvants) sont répertoriés dans la Table 6.3 où ils sont confrontés à l'expérience.<sup>172</sup>

TABLE 6.3: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux et théoriques pour les anthraquinones en solution dans l'éthanol ou le méthanol. Toutes les valeurs sont en nm. Les pics d'absorption secondaire, résultat du couplage vibronique, sont donnés entre parenthèses (par exemple, pour la 1,4-NH<sub>2</sub>-AQ et la 1,2,4-OH-AQ).<sup>172</sup> Les calculs ont été réalisés au niveau PCM-TDDFT/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p). RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant	Théorie			Exp.	
		B3LYP	PBE0	Eq. (6.7)		Ref.
-	EtOH	328	316	314	322	112
2-NO <sub>2</sub>	MeOH	352	336	327	323	113, 117
2-Me	EtOH	330	319	320	324	112
2-CN	MeOH	341	329	329	325	173
1-CN	MeOH	339	327	327	325	173
2-Cl	MeOH	331	320	321	325	113
2-Me	MeOH	330	319	320	327	129
1-Me	MeOH	342	331	334	331	173
1-Me	EtOH	342	330	330	331	112
1-Cl	MeOH	346	334	335	333	113
1,5-diCl	EtOH	358	344	342	344	113
2,6-diOH	EtOH	352	339	339	349	113
2-OMe	EtOH	400	384	385	363	112
2-OMe	MeOH	400	384	385	363	1, 173
2-NHCOMe	MeOH	405	388	388	367	173
2-OH	MeOH	398	382	383	368	1, 2
1-OMe,2-COOMe,3-OH	MeOH	385	371	375	370	174
1,2-diOMe	EtOH	396	381	384	374	112
2-OH	EtOH	398	382	383	378	112
1-OMe	EtOH	395	380	383	378	112
1-OMe	MeOH	395	380	383	378	1, 173
1,6,7-triOH,3-OMe	MeOH	388	374	378	381	175
1-OMe,2-CH <sub>2</sub> OH,3,6-OH	MeOH	427	411	418	383	174
2-COOMe,3,6-OH	MeOH	423	405	406	384	174
1,7-diOH,3-OMe,6-Me	EtOH	387	373	377	384	112
1-OMe,2-OH,3-Me	EtOH	397	381	382	386	112
1,3,7-triOH,2,8-diOMe,6-Me	EtOH	411	396	402	388	112
1,8-diOMe,4-Me	MeOH	392	377	379	389	176
1-NHCOMe	MeOH	429	413	420	400	173

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Solvant	Théorie			Exp.	
		B3LYP	PBE0	Eq. (6.7)		Ref.
1-OH,3-Me	MeOH	410	396	405	402	177
1-OH	MeOH	409	395	404	402	1, 2
1-OH	EtOH	410	395	401	402	112
1-OH,3-Me	EtOH	410	396	405	403	112
1,6-diOH,2-Me	EtOH	421	406	414	411	112
1,2,3-triOH	EtOH	404	389	394	414	112
1,3-diOH	EtOH	417	403	413	415/420	113/ 112
1-OH,3,6,7-triOMe	MeOH	393	379	384	418	175
1,4,6-triCOMe,7-COOMe,8-Me	MeOH	400	376	356	419	178
1,3-diOH,2-CHO	EtOH	426	411	420	421	112
1,3,6-triOH,2-CH <sub>2</sub> OMe	MeOH	445	427	432	428	174
1,8-diOH	MeOH	434	419	430	428	129
1,8-diOH	EtOH	434	419	430	429	112
1,2,6,8-tétraOH,3-Me	EtOH	443	426	433	430	112
1,8-diOH,3-CH <sub>2</sub> OH	EtOH	437	422	434	430	112
1,8-diOH,3-OMe	MeOH	442	426	436	430	113
1,8-diOH,3-Me	MeOH	434	419	430	430	177
1,5-diOH	EtOH	432	417	428	432	112
1,5-diOH,3-OMe,7-Me	EtOH	427	412	422	432	114
1,5-diOH,3-Me	EtOH	430	415	425	433	114
1,2-diOH	EtOH	439	422	429	434/435	112/ 113
1,3,8-triOH,6-Me	EtOH	445	429	440	436	112
1,3,8-triOH,2-CH <sub>2</sub> OH	EtOH	441	426	439	437	112
1,3,8-triOH	EtOH	441	426	439	438	113
2-NH <sub>2</sub>	MeOH	460	440	443	440	1, 2
1,3,8-triOH,6-Me	MeOH	445	429	440	440	113
1,6,8-triOH,3-Me,2-Carbo-R <sup>179</sup>	MeOH	453	436	446	440	180
1,8-diOH,4-Me	MeOH	441	427	442	442	176
1,6,8-triOH,4-benzoyloxy,3-Me <sup>181</sup>	MeOH	457	441	454	443	180
1,6,8-triOH,2-COOH,3- <i>n</i> Pr	EtOH	455	439	452	444	116
1,5,6-triOH,2-Me	EtOH	455	439	452	448	112
2-NH <sub>2</sub>	EtOH	459	439	441	449	117
1,2,3,5,6,7-OH	EtOH	439	423	432	450	113
1,3,6,8-tétraOH	EtOH	461	444	455	452	112
1,3,6,8-tétraOH,2-CHCH- <i>n</i> Pent	EtOH	461	444	455	453	112
1,3,8-triOH,6-OMe,4-CO- <i>n</i> Pr	EtOH	470	451	458	456	112
2-NHMe	MeOH	485	463	465	462	1, 173
1,3,6,8-tétraOH,2-COMe	MeOH	460	444	458	464	182
1,2,5,7-tétraOH,4-Me	EtOH	471	454	467	466	112
1-NH <sub>2</sub> ,3-Br	EtOH	472	455	468	471	113
2-NMe <sub>2</sub>	MeOH	500	480	491	472	1, 173
1-NH <sub>2</sub>	MeOH	477	460	474	472/475	183/ 1, 2
1-NH <sub>2</sub>	EtOH	477	460	474	476	117
2,7-diNH <sub>2</sub>	MeOH	488	466	469	477	183
1,4-diOH	MeOH	470	456	477	479	183
1,4-diOH	EtOH	471	457	479	480 (465, 452)	112
1,2,4-triOH	EtOH	469	455	476	483 (518, 452)	112

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Solvant	Théorie			Exp.	
		B3LYP	PBE0	Eq. (6.7)		Ref.
1,2,4-triOH	MeOH	469	454	472	485 (521)	12
1,5-diNH <sub>2</sub>	MeOH	485	469	488	487	1
1,4-diOH,2-Me	EtOH	470	457	481	488	112
1,4,5-triOH	EtOH	486	472	497	489 (523)	112
1,2,5,8-tétraOH	MeOH	489	474	496	490(512)/495(517)	12/ 183
1,2,4,7,8-tétraOH,3-Me	EtOH	494	478	499	495	112
1,2,4,7-tétraOH,5-Me,6-CO <sub>2</sub> H	EtOH	489	473	493	498 (538)	112
1-NHPh	MeOH	546	520	524	500	2
1-NHMe	MeOH	501	484	503	503	1, 173
1-NMe <sub>2</sub>	MeOH	518	499	516	503	1, 173
1,4,6,8-tétraOH,3-Me	EtOH	485	471	495	503 (483)	112
1,8-diNH <sub>2</sub>	MeOH	514	497	519	507	1
1,3,4,6,8-tétraOH,2-COMe	MeOH	497	480	499	512	182
1,5-diNHEt	MeOH	515	510	566	514	184
1,5-diNHPr	MeOH	517	500	523	524	184
1,5-diNHCyclopentyl	MeOH	524	505	524	527	184
1,4,5,8-tétraOH,3-Me	EtOH	522	507	536	552 (539)	112
1,4,5,8-tétraOH	EtOH	523	509	541	560 (546, 521, 509)	112
1,4-diNH <sub>2</sub>	MeOH	537	524	562	590 (550)	1, 2
1,4-diNH <sub>2</sub>	EtOH	538	526	567	592	113
1,4,5,8-tétraNH <sub>2</sub>	MeOH	598	583	628	610	2
1-NH <sub>2</sub> ,4-NHPh-CH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	MeOH	587	570	607	610	12
1,4-diNHPh	MeOH	618	599	637	620	2
1,4-diNHEt	EtOH	583	570	617	642	2
1,4-diNHMe	MeOH	580	567	614	644 (550)	183

Les AQ de la Table 6.3 constituent un large panel de molécules qui est divisé en deux groupes de tailles équivalentes : il y a 52 AQ dans le méthanol, et 49 dans l’éthanol. Notons que les valeurs expérimentales ne sont pas systématiquement définies au nm près, les expérimentateurs fournissent certains  $\lambda_{\max}$  avec des différences qui peuvent atteindre 5 nm.

Avec B3LYP, l’écart moyen est de -0.04 eV (4 nm), la théorie sous-estimant faiblement les énergies d’excitation, la MAE vaut 0.09 eV (14 nm). PBE0 fournit des déviations similaires mais avec un écart moyen de signe opposé : 0.06 eV (-12 nm) et une MAE de 0.09 eV (16 nm). En milieu aprotique (section 6.1.1.1), les  $\lambda_{\max}$  calculés avec PBE0 et/ou B3LYP étaient plus précis, soulignant l’importance des interactions spécifiques colorant-solvant. Le succès de notre méthodologie est donc en partie dû à la compensation d’erreurs. Plus généralement, en utilisant PBE0 à la place de B3LYP, on diminue (de -15 nm en moyenne) les  $\lambda_{\max}$  des AQ. Pour les transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , il est courant que les  $\lambda_{\max}$  soient plus grands lorsqu’un pourcentage plus élevé d’échange HF est inclus dans une fonctionnelle hybride (section 5.2.3.2). Traitons séparément les colorants en solution dans le méthanol d’une part, et dans l’éthanol, d’autre part. Nous constatons des erreurs contrastées pour les deux fonctionnelles. En effet, dans le méthanol, la MAE vaut 16 nm (0.11 eV) et 16 nm (0.09 eV) pour B3LYP et PBE0, respectivement, alors que dans l’éthanol, les MAE de B3LYP et PBE0 diffèrent de 4 nm : 12 nm (0.08 eV) pour B3LYP et 16 nm (0.09 eV) pour PBE0. Si ces MAE (autour de 0.1 eV) restent dans le même ordre de grandeur que les MAE calculées pour la série des AQ en solution dans le dichlorométhane, elles sont significativement plus faibles que les erreurs typiquement rencontrées dans les précédents calculs TDDFT réalisés sur des molécules organiques conjuguées (section 4).

Encouragé par les résultats de la section 6.1.1.1, nous avons réalisé des régressions linéaires simple et multiple sur l’ensemble des 101 cas traités et sur les groupes MeOH et EtOH. Les régressions

ont été réalisées tant à l'échelle des eV qu'à celle des nm. Une analyse statistique de l'efficacité de ces régressions est présentée en Table 6.4. Pour l'ensemble des 101 cas traités, la MLR conduit aux équations :

$$\lambda_{\max,\text{nm}} = -36.74 - 2.562 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{B3LYP}} + 3.768 \lambda_{\max,\text{nm}}^{\text{PBE0}} \quad (6.7)$$

$$\lambda_{\max,\text{eV}} = -0.237 - 1.849 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{B3LYP}} + 2.843 \lambda_{\max,\text{eV}}^{\text{PBE0}} \quad (6.8)$$

Les  $R^2_{\text{ajust}}$  sont équivalentes : 96 %. La MAE est réduite à 9 nm (soit 0.06 eV). La déviation standard est de 14 nm (soit 0.09 eV). Les résultats obtenus à l'aide de l'équation (6.7) sont comparés à l'expérience en Figure 6.2 où l'on montre la très bonne corrélation entre la théorie et l'expérience. Plus

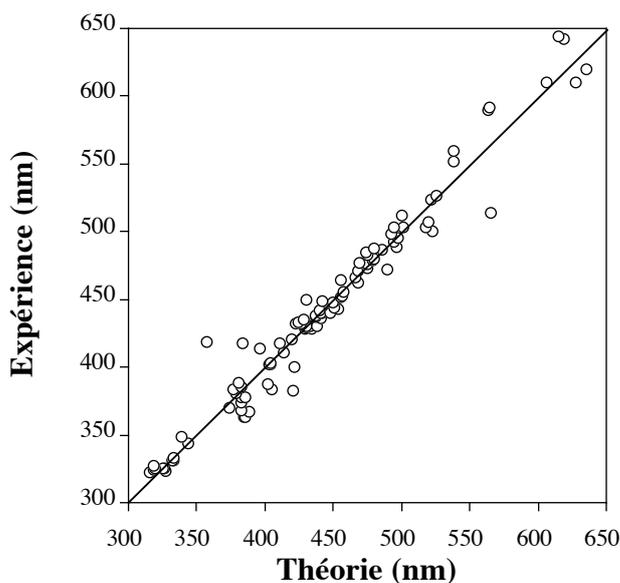


FIGURE 6.2: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) des AQ de la Table 6.3 fournis par l'équation (6.7) et l'expérience.<sup>172</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2007.

précisément, l'accord est quasiment parfait pour les molécules qui absorbent à des longueurs d'onde moyennes (de 450 à 550 nm), les écarts augmentant progressivement lorsque l'on s'éloigne vers les transitions de plus basse ou plus haute énergie. Comparé aux résultats bruts, le traitement statistique permet de réduire significativement les écarts élevés à l'expérience. En effet, avec B3LYP (ou PBE0) 21 % des  $\lambda_{\max}$  sont à plus de 0.15 eV de l'expérience alors qu'avec l'équation (6.8), ce pourcentage, comme dans le cas aprotique, s'écroule à 8 % (Table 6.4). L'équation obtenue dans l'éthanol est bien plus précise que celle relative au méthanol. En effet, pour le jeu de 49 molécules dans ce solvant, la MAE est de 0.04 eV (6 nm), la  $d_R$  vaut 0.06 eV (8 nm) et un seul  $\lambda_{\max}$  ne peut être reproduit avec une erreur inférieure à 20 nm (0.15 eV). Concernant la série dans le méthanol, les déviations sont en général doublées mais restent raisonnablement faibles : la MAE est de 0.08 eV (soit 11 nm) et la  $d_R$  est de 0.11 eV (17 nm). Les AQ présentant les erreurs les plus importantes entre les  $\lambda_{\max}$  théoriques et l'expérience appartiennent à deux groupes de dérivés. Le premier groupe est essentiellement constitué de dérivés comprenant des groupements méthoxys et/ou esters. Il s'agit plus précisément des composés : 2-OMe-AQ, 2-COOMe,3,6-diOH-AQ, 1-OH,3,6,7-triOMe-AQ, 1,4,6-triCOMe, et le 7-COOMe,8-Me-AQ, alors que le second groupe comprend les dérivés de la 1,4-diNH<sub>2</sub>-AQ, molécules présentant des couplages électron-phonon. Les deux plus grandes déviations entre la théorie [Eq. (6.8)] sont enregistrées pour la 1-OMe,2-CH<sub>2</sub>OH,3,6-diOH-AQ (37 nm) et la 1,5-diNEt-AQ (52 nm).

TABLE 6.4: Comparaison des paramètres statistiques obtenus pour les résultats bruts, la SLR-B3LYP, la SLR-PBE0 et la MLR. Ces valeurs sont issues des régressions des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de AQ réalisées en nm et en eV. Le PLD fournit le pourcentage de cas traités dont la différence entre les  $\lambda_{\max}$  théoriques et expérimentaux est supérieure à la limite fixée à 20 nm (0.15 eV). Le  $R^2_{\text{ajust}}$  est exprimé en %.<sup>172</sup>  
RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2006.

Unité		MAE	$d_R$	$R^2_{\text{ajust}}$	LPD	LND	PLD	
Série Complète : 101 colorants								
B3LYP	nm	14			+46	-64	21	
PBE0	nm	16			+28	-77	29	
SLR-B3LYP	nm	-70.5 + 1.15 B3LYP	12	17	95	+57	-47	19
SLR-PBE0	nm	-62.0 + 1.17 PBE0	11	16	96	+47	-41	16
MLR	nm	-36.7 - 2.56 B3LYP + 3.77 PBE0	9	14	96	+52	-62	15
B3LYP	eV		0.09		+0.21	-0.33	21	
PBE0	eV		0.10		+0.33	-0.22	21	
SLR-B3LYP	eV	-0.4 + 1.14 B3LYP	0.07	0.10	95	+0.28	-0.28	15
SLR-PBE0	eV	-0.3 + 1.09 PBE0	0.07	0.10	96	+0.30	-0.28	11
MLR	eV	-0.2 - 1.85 B3LYP + 2.84 PBE0	0.06	0.09	96	+0.43	-0.28	8
Série Méthanol : 52 colorants								
B3LYP	nm	16			+46	-64	27	
PBE0	nm	16			+28	-77	33	
SLR-B3LYP	nm	-59.6 + 1.11 B3LYP	14	19	94	+55	-51	23
SLR-PBE0	nm	-51.4 + 1.14 PBE0	13	18	95	+49	-41	19
MLR	nm	-34.8 - 1.75 B3LYP + 2.91 PBE0	11	17	95	+37	-56	19
B3LYP	eV		0.11		+0.21	-0.33	25	
PBE0	eV		0.10		+0.33	-0.22	19	
SLR-B3LYP	eV	-0.3 + 1.13 B3LYP	0.09	0.12	95	+0.29	-0.26	21
SLR-PBE0	eV	-0.3 + 1.07 PBE0	0.08	0.11	95	+0.32	-0.26	17
MLR	eV	-0.2 - 0.96 B3LYP + 1.98 PBE0	0.08	0.11	95	+0.38	-0.26	13
Série Ethanol : 49 colorants								
B3LYP	nm	12			+37	-59	14	
PBE0	nm	16			+21	-72	24	
SLR-B3LYP	nm	-102.4 + 1.23 B3LYP	10	13	96	+27	-32	10
SLR-PBE0	nm	-91.5 + 1.25 PBE0	9	11	97	+25	-27	6
MLR	nm	-38.6 - 4.74 B3LYP + 6.03 PBE0	6	8	98	+19	-21	2
B3LYP	eV		0.08		+0.21	-0.31	14	
PBE0	eV		0.10		+0.26	-0.19	20	
SLR-B3LYP	eV	-0.5 + 1.17 B3LYP	0.06	0.08	97	+0.14	-0.25	2
SLR-PBE0	eV	-0.4 + 1.12 PBE0	0.05	0.07	97	+0.13	-0.23	2
MLR	eV	-0.2 - 4.39 B3LYP + 5.28 PBE0	0.04	0.06	98	+0.14	-0.18	2

### 6.1.1.3 Unification des modèles

La dernière étape consiste en l'élaboration d'un modèle prédictif unique, qui autorise un calcul précis des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de l'anthraquinone, quelle que soit la nature du solvant. Les calculs ont été réalisés sur un jeu de près de 170 cas différents (molécules/solvants) issus des Tables 6.1 et 6.3. Le traitement statistique par MLR aboutit à l'équation :

$$\lambda_{\max, \text{nm}} = -7.47 - 3.625 \lambda_{\max, \text{nm}}^{\text{B3LYP}} + 4.795 \lambda_{\max, \text{nm}}^{\text{PBE0}} \quad (6.9)$$

Le  $R_{\text{ajust}}^2$  de la régression vaut 97 %. La MAE est de 9 nm, le modèle prédit les  $\lambda_{\text{max}}$  avec une précision de 13 nm. La Figure 6.3 montre l'excellente corrélation entre les résultats issus de l'équation (6.9) et les valeurs expérimentales : la précision est donc nettement meilleure que celles typiquement rencontrées dans les précédents calculs TDDFT sur les AQ, et plus généralement sur les espèces organiques conjuguées. La comparaison entre les Figures 6.2, 6.1 et 6.3 montre que, de manière générale, pour l'ensemble des données traitées, comparé aux études précédentes réalisées sur ce type de composé, il n'y a pas de nette détérioration lorsque l'on passe des modèles séparés [Eqs. (6.5) et (6.7)] à la version unifiée de notre méthodologie. En témoignent les paramètres des trois équations, qui restent très similaires : pour l'équation (6.7), le  $R_{\text{ajust}}^2$  est de 96%, la MAE, de 9 nm et la  $d_R$ , de 14 nm, pour l'équation (6.5) les mêmes paramètres statistiques sont évalués à 99%, 6 et 8 nm, respectivement. Même si la tolérance de notre modèle est doublée lors de l'unification, elle reste néanmoins très en dessous de celles fournies dans les travaux précédents (section 4). L'avantage de cette unification est de créer un modèle prédictif simple et transférable à n'importe quel solvant. Les deux plus grandes déviations entre la théorie [Eq. (6.8)] et l'expérience sont enregistrées pour la 1-OMe,2-CH<sub>2</sub>OH,3,6-diOH-AQ (30 nm) et la 1,5-diNEt-AQ (50 nm).

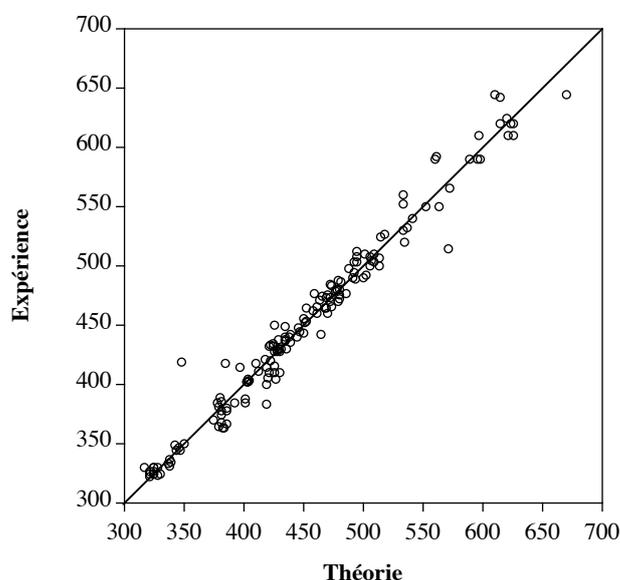
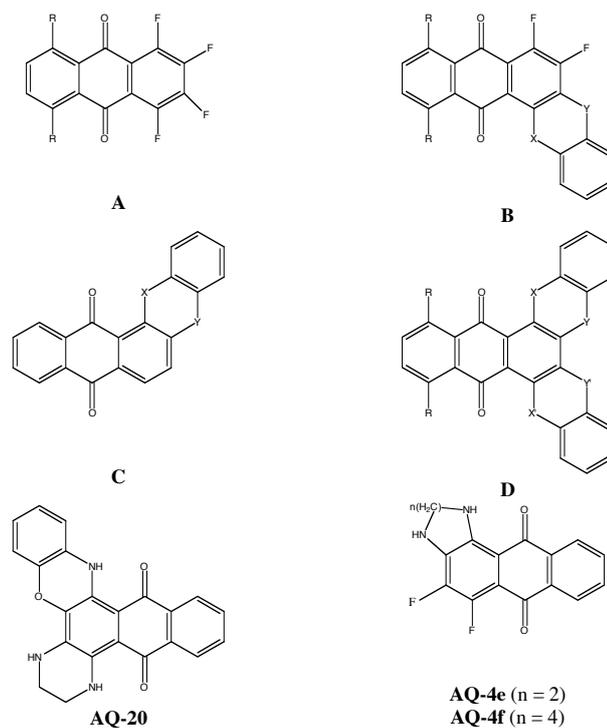


FIGURE 6.3: Comparaison entre les  $\lambda_{\text{max}}$  (en nm) des AQ des Tables 6.1 et 6.3, fournis par l'équation (6.9), et l'expérience.

### 6.1.2 Application pratique (1/2) : les fluoro-anthraquinones

Certains dérivés de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-9,10-anthraquinone (Table 6.5 et Figure 6.4) ont la propriété d'absorber les grandes longueurs d'onde du spectre UV/VIS, situées à la frontière des zones UV/VIS et IR du spectre électromagnétique. Ces composés (encore connus comme *Near Infrared Dyes*) sont principalement utilisés dans les techniques de gravage et de lecture des CD-R et DVD-R.<sup>2</sup>

De nouveaux dérivés de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-AQ ont été récemment synthétisés par Matsui et ses collaborateurs.<sup>185</sup> Ces derniers proposent une première approche théorique afin d'analyser le spectre UV/VIS des fluoro-AQ, qui se compose de deux étapes : (i) l'optimisation de la géométrie des dérivés étudiés en B3LYP avec la base 3-21G, en phase gazeuse, (ii) la reproduction des spectres d'absorption à l'aide de la méthode semi-empirique INDO. L'erreur moyenne entre la théorie et l'expérience est évaluée à 160 nm ! Dans cette section, nous montrons que l'utilisation de notre modèle aide à améliorer très significativement la fiabilité et la précision des prédictions des  $\lambda_{\text{max}}$  pour les dérivés de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-AQ.<sup>186</sup>

FIGURE 6.4: Structures développées planes des composés AQ-1 à AQ-23.<sup>186</sup>TABLE 6.5: Récapitulatif des dérivés de la 1,2,3,4-tétrafluoro-9,10-anthraquinone.<sup>186</sup>

Composés	Série	R	X	Y	X'	Y'
AQ-1	A	H				
AQ-2	A	OH				
AQ-3	A	Cl				
AQ-4a	B	H	NH	O		
AQ-4b	B	H	O	O		
AQ-4c	B	H	NH	S		
AQ-4d	C	H	NH	S		
AQ-5a	B	OH	NH	O		
AQ-5b	B	OH	O	O		
AQ-5c	B	OH	NH	S		
AQ-6	B	Cl	NH	S		
AQ-7	D	H	NH	O	NH	O
AQ-8	D	H	NH	O	O	O
AQ-9	D	H	NH	O	NH	S
AQ-10	D	H	O	O	O	O
AQ-11	D	H	O	O	NH	S
AQ-12	D	H	NH	S	NH	S
AQ-13	D	Cl	NH	S	NH	S
AQ-14	B	H	O	NH		
AQ-15	D	H	S	S	S	S
AQ-16	B	H	O	S		
AQ-17	D	SH	NH	S	NH	S
AQ-18	D	OH	NH	S	NH	S
AQ-19	D	NH <sub>2</sub>	NH	S	NH	S

### 6.1.2.1 Optimisation de la géométrie

Afin de tester si, pour les structures **B**, **C**, **D** ainsi que pour **AQ-20**, le noyau anthraquinoïdique et les cycles voisins sont plans (sans substitution, la structure **AQ-1** est plane), nous avons effectué l’optimisation de la géométrie à partir d’une structure hors du plan, puis calculé le spectre IR afin de confirmer l’absence de fréquence(s) imaginaire(s).

Les composés **AQ-1**, **AQ-2** et **AQ-3**, et ceux dont les cycles insaturés externes possèdent les hétéroatomes [O,O] et [O,NH] (les dérivés **AQ-4a**, **AQ-4b**, **AQ-5a**, **AQ-5b**, **AQ-7**, **AQ-8**, **AQ-10**, **AQ-14** et **AQ-20**) appartiennent systématiquement au moins au groupe de symétrie  $C_s$ , alors que pour les dérivés soufrés (**AQ-4c**, **AQ-4d**, **AQ-5c**, **AQ-6**, **AQ-9**, **AQ-11**, **AQ-12**, **AQ-13**, et **AQ-15** à **AQ-19**), la géométrie à l’état fondamental ne présente pas de groupe de symétrie correspondant à celui du noyau **AQ** ( $C_s$ ). Par exemple, pour les composés **AQ-12**, **AQ-13** et **AQ-6**, les déformations correspondent à une distortion antisymétrique (groupe de symétrie  $C_2$ ) des cycles externes [NH,S]-[NH,S] et les angles formés entre le plan incluant le noyau **AQ** et celui incluant le cycle externe valent respectivement  $5.5^\circ$ ,  $5.2^\circ$ , et  $6.6^\circ$ . Si on contraint de tels systèmes à rester plans, la matrice Hessienne correspondante possède des valeurs propres imaginaires mais la différence d’énergie entre les structures  $C_2$  et  $C_s$  reste limitée à  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Il est aussi important de souligner que pour les composés soufrés, les structures  $C_s$  fournissent des  $\lambda_{\text{max}}$  qui sont plus élevés. En effet, à une configuration distordue correspond une délocalisation électronique réduite (par rapport à celle rencontrée dans une structure “totalement” conjuguée  $C_s$ ) et une transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  où le caractère d’excitation à transfert de charge est plus faible.

### 6.1.2.2 Spectres d’absorption en phase liquide

Les calculs PCM-TDDFT montrent que, pour l’ensemble des dérivés de la Table 6.6, la première transition électronique permise correspond schématiquement à la promotion d’un électron de la HOMO vers la LUMO. Cette transition est associée au premier pic d’absorption de longueur d’onde maximale apparaissant sur le spectre visible. La Table 6.6 montre qu’en phase gazeuse, l’énergie de la LUMO reste en général assez stable lorsque l’on passe de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-AQ (**AQ-1**) aux autres molécules. A l’inverse, l’énergie de la HOMO fluctue sensiblement en fonction des auxochromes. Ces fluctuations, dont la représentation graphique est présentée en Figure 6.5, expliquent la variabilité des énergies d’excitation et amènent à une large gamme de couleurs couvrant la quasi-entière du spectre électromagnétique visible, puisque les  $\lambda_{\text{max}}$  s’étalent de 342 à 600 nm. Dans la Table 6.7, nous fournissons les  $\lambda_{\text{max}}$  calculés à l’aide de INDO,<sup>185</sup> TDB3LYP/PBE0 et PCM(DCM)-TDB3LYP/PBE0 ainsi que les valeurs issues de l’équation (6.9) de la section 6.1.1.3. Le verdict est sans appel : la Table 6.7 montre que notre approche TDDFT fonctionne beaucoup mieux que INDO : la déviation la plus élevée est de 100 nm pour B3LYP (**AQ-4b**) et PBE0 (**AQ-13**) en phase gazeuse, alors que pour INDO, cette valeur est de 254 nm (**AQ-7**). La différence moyenne entre la théorie et l’expérience s’améliore aussi nettement : on passe d’une déviation moyenne de près de 160 nm pour INDO vers des MAE de 50 et 40 nm pour PBE0 et B3LYP, en phase gazeuse. L’introduction des effets de solvant dans notre méthodologie induit un déplacement bathochromique important des  $\lambda_{\text{max}}$ , typiquement de 20-40 nm, et réduit la MAE à 20 nm pour les deux hybrides. La précision fournie par l’équation (6.9) est de 21 nm.

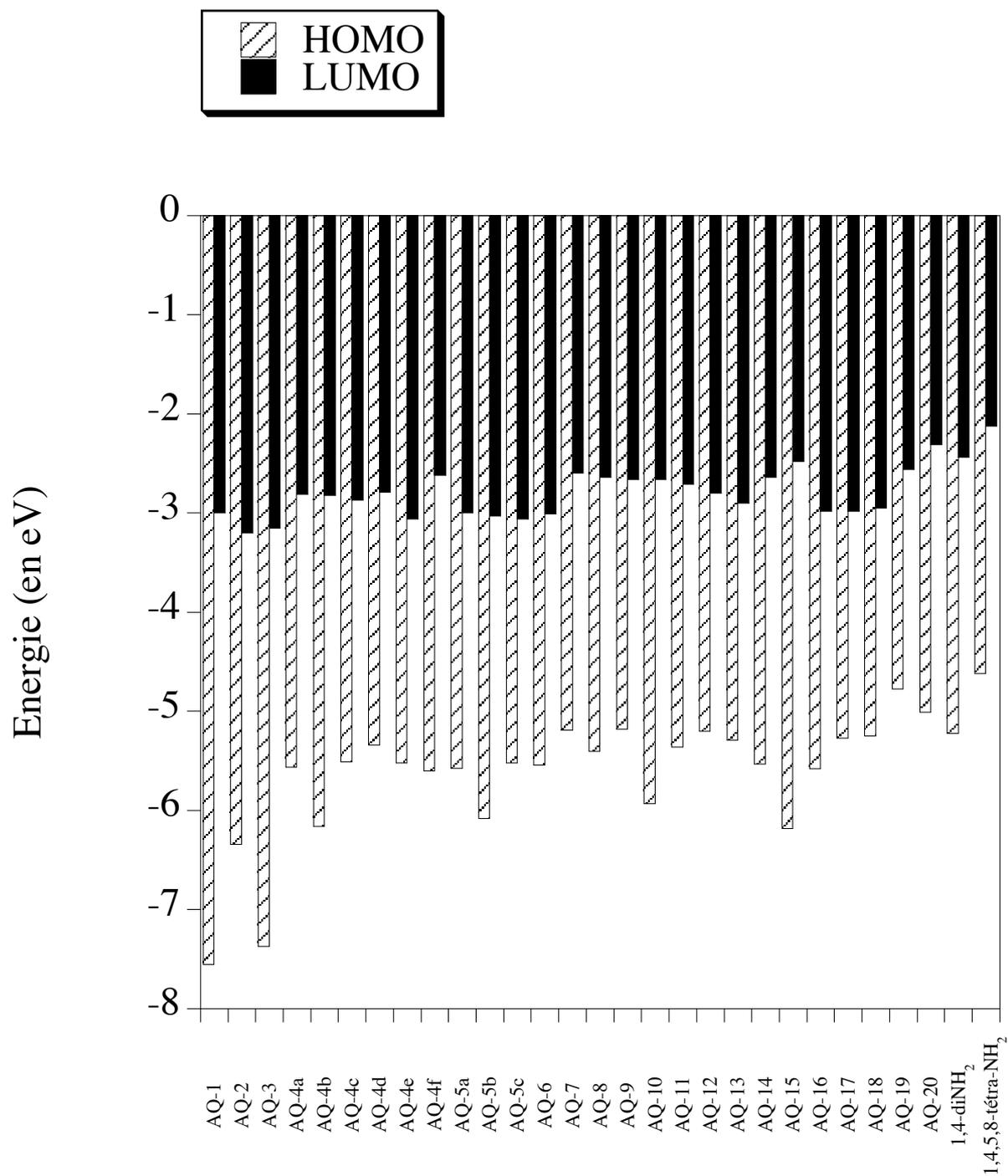


FIGURE 6.5: Variation de l'énergie (en eV) de la HOMO et de LUMO pour l'ensemble des dérivés de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-AQ répertoriés en Table 6.5.

TABLE 6.6: Longueur moyenne des liaisons C=O ( $d_{C=O}$  en Å) du chromophore, charge moyenne de Mulliken ( $q^O$  en  $|e|$ ) portée par les atomes d'oxygène de C=O et énergie des orbitales frontières (en eV) pour l'ensemble des dérivés de la 1,2,3,4-tétra-fluoro-AQ répertoriés en Table 6.5. La géométrie (et donc la distance C=O) est optimisée en B3LYP/6-31G(d,p) en phase gazeuse. Dans cette Table, le solvant est le DCM et est modélisé à l'aide du PCM.<sup>186</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF ELSEVIER, COPYRIGHTS 2007.

Composés	HOMO		LUMO		$d_{C=O}$		$q^O$	
	Gaz	DCM	Gaz	DCM	Gaz	Gaz	DCM	
AQ	-	-	-	-	1.230	-0.480	-0.510	
AQ-1	-7.24	-7.55	-3.10	-3.00	1.223	-0.458	-0.497	
AQ-2	-6.46	-6.34	-3.35	-3.20	1.246	-0.557	-0.582	
AQ-3	-7.48	-7.37	-3.30	-3.15	1.219	-0.436	-0.474	
AQ-4a	-5.62	-5.56	-2.77	-2.81	1.235	-0.520	-0.540	
AQ-4b	-6.23	-6.16	-2.76	-2.82	1.224	-0.465	-0.502	
AQ-4c	-5.55	-5.51	-2.85	-2.87	1.236	-0.520	-0.540	
AQ-4d	-5.31	-5.34	-2.73	-2.79	1.237	-0.530	-0.560	
AQ-4e	-5.63	-5.52	-3.10	-3.06	1.247	-0.562	-0.587	
AQ-4f	-5.62	-5.60	-2.50	-2.62	1.235	-0.516	-0.530	
AQ-5a	-5.71	-5.57	-3.04	-3.00	1.258	-0.620	-0.630	
AQ-5b	-6.13	-6.08	-3.05	-3.03	1.248	-0.563	-0.585	
AQ-5c	-5.63	-5.52	-3.10	-3.06	1.259	-0.616	-0.632	
AQ-6	-5.63	-5.54	-3.04	-3.01	1.230	-0.499	-0.529	
AQ-7	-5.13	-5.19	-2.45	-2.60	1.251	-0.550	-0.612	
AQ-8	-5.35	-5.40	-2.52	-2.64	1.237	-0.525	-0.554	
AQ-9	-5.11	-5.18	-2.55	-2.66	1.252	-0.586	-0.608	
AQ-10	-5.87	-5.93	-2.50	-2.66	1.226	-0.472	-0.506	
AQ-11	-5.31	-5.36	-2.59	-2.71	1.238	-0.526	-0.553	
AQ-12	-5.15	-5.20	-2.70	-2.80	1.252	-0.585	-0.605	
AQ-13	-5.26	-5.29	-2.85	-2.90	1.247	-0.565	-0.585	
AQ-14	-5.64	-5.53	-2.57	-2.64	1.226	-0.473	-0.513	
AQ-15	-6.04	-6.18	-2.85	-2.48	1.228	-0.468	-0.497	
AQ-16	-5.54	-5.58	-2.70	-2.98	1.226	-0.485	-0.522	
AQ-17	-5.27	-5.27	-2.94	-2.98	1.264	-0.643	-0.650	
AQ-18	-5.23	-5.25	-2.92	-2.95	1.275	-0.685	-0.691	
AQ-19	-4.75	-4.77	-2.45	-2.56	1.267	-0.659	-0.667	
AQ-20	-4.86	-5.01	-2.12	-2.31	1.251	-0.550	-0.612	
1,4-diNH <sub>2</sub> -AQ	-5.18	-5.22	-2.31	-2.44	1.247	-0.568	-0.597	
1,4,5,8-tétraNH <sub>2</sub> -AQ	-7.20	-4.62	-1.98	-2.12	1.265	-0.647	-0.660	

TABLE 6.7: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques, fournis par INDO, PCM(DCM)-TDPBE0-B3LYP/6-31G(d,p), MLR et l'expérience (travail de Matsui *et al.*<sup>185</sup>). La géométrie est optimisée en B3LYP/6-31G(d,p) en phase gazeuse. Pour les composés AQ-14 à AQ-19, nous ne disposons pas de valeur expérimentale. Les pics d'absorption secondaire, résultat du couplage vibronique, sont donnés entre parenthèses.<sup>186</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF ELSEVIER, COPYRIGHTS 2007.

Composés	Gaz			DCM			
	$\lambda_{\max}^{\text{INDO}}$	$\lambda_{\max}^{\text{PBE0}}$	$\lambda_{\max}^{\text{B3LYP}}$	$\lambda_{\max}^{\text{PBE0}}$	$\lambda_{\max}^{\text{B3LYP}}$	Eq. (6.9)	Exp.
AQ	-	306	318	316	327	322	325
AQ-1	-	323	334	330	342	335	329
AQ-2	-	470	485	476	491	495	499
AQ-3	-	357	372	360	374	363	355
AQ-4a	453	523	546	554	579	550	550
AQ-4b	351	432	455	455	481	431	353
AQ-4c	458	549	574	576	604	565	579
AQ-4d	456	566	593	587	617	571	588
AQ-4e	426	459	474	489	505	507	516
AQ-4f	418	481	498	511	529	525	535
AQ-5a	490	556	593	587	617	571	588
AQ-5b	423	483	502	503	526	498	490
AQ-5c	496	582	607	618	646	614	619
AQ-6	470	566	594	590	621	571	582
AQ-7	388	550	567	577	594	607	642
AQ-8	334	525	546	553	576	556	567
AQ-9	388	569	586	596	613	628	664 (611)
AQ-10	370	446	467	468	491	457	414
AQ-11	330	550	572	574	599	574	592
AQ-12	393	592	610	621	639	654	689 (633)
AQ-13	402	610	630	640	660	669	712 (656)
AQ-14	-	497	524	526	552	514	-
AQ-15	-	501	528	497	524	476	-
AQ-16	-	529	553	564	591	555	-
AQ-17	-	636	655	671	691	705	-
AQ-18	-	628	646	667	689	693	-
AQ-19	-	640	660	675	696	706	-
AQ-20	429	534	552	560	578	582	620
1,4-diNH <sub>2</sub> -AQ	-	506	518	527	540	562	582
1,4,5,8-tétraNH <sub>2</sub> -AQ	-	568	582	588	602	630	619

### 6.1.2.3 Effets des auxochromes

En phase gazeuse, la différence d'énergie entre la LUMO et la HOMO donne une indication (qualitative) de l'ampleur des déplacements auxochromiques. En effet, plus la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est faible, plus important est le déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Cette description est encore meilleure lorsque que l'on ajoute les effets de solvant dans le modèle. En effet, en phase gazeuse, la corrélation linéaire qui relie la différence d'énergie HOMO-LUMO à la position sur le spectre UV/VIS du premier pic d'absorption est faible; la régression linéaire fournit un R de 0.62. Toutefois, lorsque les effets du solvant sont inclus dans notre modèle, une corrélation satisfaisante est établie : on calcule un R de 0.91 (Figure 9.4, appendice 4).

Pour les substituants qui n'autorisent pas la formation de ponts H avec le groupe C=O, AQ-4b, AQ-10, AQ-14, AQ-15, AQ-16, le  $\lambda_{\max}$  dépend du caractère délocalisable du nuage électronique  $\pi$  des hétérocycles externes : plus ces noyaux possèdent un caractère électro-donneur marqué, plus les électrons se délocalisent dans le noyau anthraquinoïdique, plus le  $\lambda_{\max}$  augmente. Par exemple, le critère électro-donneur pour les hétéroatomes des dérivés 1,2-dicyclisés, est défini comme suit : (1) S (+124 nm), (2) N (+83 nm), (3) O (+55 nm).<sup>187</sup> Ces résultats montrent que même si la substitution des hétérocycles par des atomes de soufre brise la géométrie plane de la molécule, le déplacement bathochromique demeure important et s'explique par la polarisation élevée de l'atome de soufre.

Pour les substituants qui forment des ponts H avec le chromophore, la distance  $d_{C=O}$  ainsi que la charge  $q^O$  (Table 6.6) se révèlent être des descripteurs moléculaires efficaces : ces propriétés autorisent une description de la physique associée au processus d'excitation électronique en cernant les similarités entre l'état fondamental et l'état électronique excité. Le  $\lambda_{\max}$  dépend de deux facteurs : (i) l'augmentation du nombre de ponts H intramoléculaires formés avec le chromophore qui induit des déplacements bathochromiques plus importants et (ii) plus le caractère acide de l'auxochrome est fort, plus grand est le  $\lambda_{\max}$  : (1) -NH (+120 nm), (2) -OH (+87 nm) pour la 1,4-diNH<sub>2</sub>-AQ et AQ-2, respectivement.<sup>188</sup> Dans ce cas, c'est le groupement amine qui est le meilleur groupement "acide" (donneur de proton), suivi par le -OH, qui induit les plus grands changements de  $d_{C=O}$  et de  $q^O$ . Notons que ces changements deviennent insignifiants pour des substitutions de la 1,2-3,4-dicyclés-AQ : on ne note aucune modification drastique de  $d_{C=O}/q^O$  lorsque l'on passe de AQ-17 à AQ-19. Par exemple, en greffant des groupements NH<sub>2</sub> aux positions 1 et 4 sur AQ, on induit un déplacement de +226 nm du spectre d'absorption. Ce déplacement chute à +54 nm pour une substitution similaire, aux positions 5 et 8, sur la 1,2-3,4-dicyclés-AQ (AQ-19). L'hétérocycle [NH,NH] reste un auxochrome puissant lorsqu'il est greffé en positions 1,2 et 3,4 sur la 9,10-anthraquinone et ces substitutions entraînent un déplacement bathochromique "saturé".

### 6.1.2.4 Conclusions

En comparant les effets sur le spectre électronique du caractère électro-donneur et acide (qui donne son proton) des auxochromes, nous aboutissons aux conclusions suivantes : (i) même si les composés soufrés sont non-plans, le caractère électro-donneur de l'atome de soufre (l'effet inductif donneur est plus marqué que pour la substitution NH dans les cycles externes) entraîne un déplacement bathochromique non-négligeable du spectre UV/VIS de AQ-1, (ii) un déplacement bathochromique plus important est observé pour les colorants possédant des atomes qui favorisent la délocalisation électronique et qui forment au moins un pont H intramoléculaire avec l'unité chromophorique. Plus précisément, il s'agit des composés AQ-5a, AQ-5c, AQ-12, AQ-13, AQ-17, AQ-18, AQ-19 et AQ-20, pour lesquels on retrouve l'atome de soufre et/ou la fonction amine greffés en position 1, 4, 5 ou 8, ces fonctions formant un pont H avec l'unité C=O. En effet, la Table 6.6 montre de fortes variations de  $d_{C=O}$  ( $\pm 4\%$ ) et  $q^O$  ( $\pm 50\%$ ) lorsque l'on passe de AQ-1 aux structures AQ-5a, AQ-5c, AQ-20, AQ-12, AQ-13, AQ-17, AQ-18 et AQ-19. Plus particulièrement, dans le cadre d'une application des fluoro-anthraquinones comme *Near Infrared Dyes*, les composés AQ-17, AQ-18 et AQ-19 possèdent les caractéristiques requises : ils absorbent à une longueur d'onde proche du domaine IR du spectre

électromagnétique.

### 6.1.3 Application pratique (2/2) : APAQ, prototype de AB80

AB80 (Figure 1.1) est principalement utilisé dans la coloration et l'impression des laines, du coton et du polyamide.<sup>2,12</sup> Bien que AB80 soit un colorant anionique présentant deux sulfonates déprotonés, nous avons allégé notre modèle en faisant abstraction de ces deux groupements, difficiles à traiter en (TD)DFT. Cette simplification se justifie comme suit : d'une part, les effets chromiques des sulfonates peuvent être considérés comme systématiques et, d'autre part, les modifications chimiques apportées à APAQ sont réalisées sur les positions 5,6,7 et 8 du colorant, à une distance respectable des sulfonates. En effet, le greffage des différents substituants est réalisé par plusieurs réactions (successives) de substitution nucléophile opérées sur un précurseur halogéné : les groupements halogènes (le plus souvent, il s'agit du fluor, un excellent groupe partant) sont greffés sur les positions 5,6,7 et 8 de APAQ. De fait, l'encombrement stérique engendré par les groupements NHPH en 1 et 4 rend difficile une substitution sur les positions 2 et 3 de APAQ.

Dans l'optique d'une optimisation des qualités colorantes de AB80, nous avons donc, à l'aide du modèle MLR similaire à l'équation (6.7),<sup>189</sup> calculé le  $\lambda_{\max}$  de 28 dérivés (Figure 6.6) de APAQ, molécule cible prototype de AB80, solubilisée dans le méthanol. APAQ est la 1,4-diNHPH-9,10-anthraquinone dont la plus grande longueur d'onde d'absorption maximale est calculée à 625 nm, associée à une force d'oscillateur  $f$  de 0.31.

Les  $\lambda_{\max}$  théoriques ainsi que les forces d'oscillateur correspondantes sont présentés dans la Table 6.8. Nous avons aussi utilisé trois descripteurs moléculaires, dont la plupart ont déjà été sélectionnés en Table 6.6 : la longueur moyenne des liens C=O du chromophore et la charge moyenne portée par les atomes d'oxygène de la quinone.

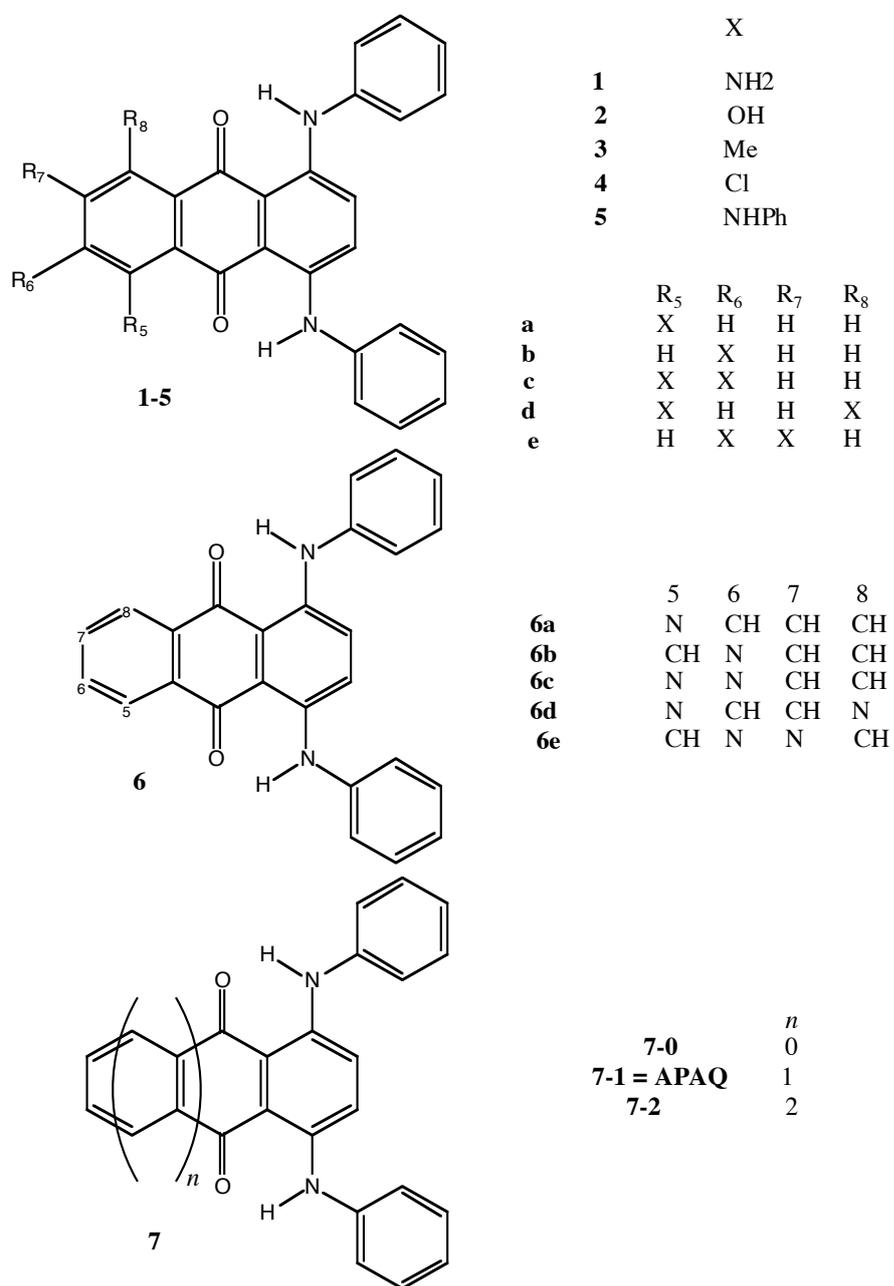


FIGURE 6.6: Structure développée plane de la 1,4-diNHPH-9,10-antraquinone (APAQ) et de ses formes dérivées.<sup>189</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPY-RIGHTS 2005.

TABLE 6.8:  $\lambda_{\max}$  (en nm), force d'oscillateur ( $f$ ), moment dipolaire  $|\mu|$  (en Debye), longueur moyenne de la liaison C=O (en Å) et charge de Mulliken moyenne portée par l'atome d'oxygène (en  $|e|$ ) pour la série de composés dérivés de APAQ (Figure 6.6). Les géométries (et donc la distance C=O) ont été calculées en phase gazeuse avec B3LYP/6-31G(d,p). Les forces d'oscillateur ainsi que les moments dipolaires sont obtenus en utilisant l'approche PCM(MeOH)/PBE0/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p).<sup>189</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

Composés	Substituant(s)	$\lambda_{\max}$	$f$	$ \mu $	$d_{C=O}$	$q^O$
APAQ	-	625	0.31	2.80	1.249	-0.60
APAQ-1a	5-NH <sub>2</sub>	639	0.39	2.54	1.256	-0.62
APAQ-1b	6-NH <sub>2</sub>	616	0.34	2.06	1.249	-0.60
APAQ-1c	5,6-diNH <sub>2</sub>	629	0.43	3.16	1.256	-0.63
APAQ-1d	5,8-diNH <sub>2</sub>	683	0.47	3.98	1.265	-0.66
APAQ-1e	6,7-diNH <sub>2</sub>	612	0.34	2.12	1.250	-0.61
APAQ-2a	5-OH	642	0.37	5.19	1.260	-0.64
APAQ-2b	6-OH	621	0.32	3.51	1.250	-0.60
APAQ-2c	5,6-diOH	638	0.38	5.77	1.261	-0.64
APAQ-2d	5,8-diOH	671	0.44	6.53	1.272	-0.68
APAQ-2e	6,7-diOH	617	0.32	2.77	1.250	-0.60
APAQ-3a	5-Me	624	0.32	2.41	1.249	-0.60
APAQ-3b	6-Me	625	0.32	2.15	1.248	-0.60
APAQ-3c	5,6-diMe	622	0.32	1.89	1.249	-0.59
APAQ-3d	5,8-diMe	621	0.32	1.96	1.248	-0.59
APAQ-3e	6,7-diMe	624	0.33	1.49	1.249	-0.60
APAQ-4a	5-Cl	635	0.32	4.15	1.246	-0.59
APAQ-4b	6-Cl	641	0.33	5.82	1.249	-0.60
APAQ-4c	5,6-diCl	646	0.34	6.45	1.246	-0.59
APAQ-4d	5,8-diCl	647	0.31	3.83	1.241	-0.57
APAQ-4e	6,7-diCl	646	0.35	7.88	1.241	-0.60
APAQ-5d	5,8-diNHPH	748	0.63	0.00	1.269	-0.67
APAQ-6a	5-pyr.	632	0.29	4.70	1.246	-0.59
APAQ-6b	6-pyr.	645	0.30	7.30	1.249	-0.60
APAQ-6c	5,6-dipyr.	648	0.29	9.57	1.245	-0.59
APAQ-6d	5,8-dipyr.	641	0.29	4.77	1.243	-0.58
APAQ-6e	6,7-dipyr.	687	0.30	12.34	1.249	-0.60
APAQ-7-0	2 cycles	666	0.22	4.97	1.251	-0.60
APAQ-7-1	3 cycles	625	0.31	2.80	1.249	-0.60
APAQ-7-2	4 cycles	615	0.42	1.20	1.249	-0.60

### 6.1.3.1 La substitution par des hydroxydes et des amines

Pour ces auxochromes, les trois composés montrant les plus grands déplacements bathochromiques du  $\lambda_{\max}$ , par rapport au spectre d'absorption de APAQ, sont ceux qui sont substitués en positions 5 et 8 par des groupements qui forment des ponts hydrogène : la 5,8-diNHPH, la 5,8-diNH<sub>2</sub> et la 5,8-diOH. Le déplacement le plus important, +120 nm, du spectre de APAQ est obtenu pour une substitution 5,8-diNHPH qui a aussi pour effet de doubler la valeur de la force d'oscillateur. Pour les dérivés APAQ-1d et APAQ-2d, nous calculons un déplacement bathochromique de 50 nm et une augmentation de la force d'oscillateur de 30 %. Notons que ces trois dérivés à fort déplacement bathochromique et hyperchromique présentent à l'état fondamental les liaisons C=O les plus longues et possèdent les atomes d'oxygène les plus négativement chargés. Cela signifie que pour ces dérivés, la topologie du

chromophore à l'état fondamental se rapproche de la forme modèle de l'état excité ( $C^+-O^-$ ) et il en résulte une énergie d'excitation réduite ainsi qu'une probabilité de transition accrue. Notons que pour une substitution "mixte" 5-NH<sub>2</sub>,8-OH de APAQ, nous calculons un  $\lambda_{\max}$  de 679 nm et une force d'oscillateur de 0.46, ces données se situant entre celles de APAQ-1d et de APAQ-2d. Pour les séries **a** et **c**, pour lesquelles un seul pont H entre l'auxochrome et le chromophore est formé, les déplacements batho/hyperchromiques deviennent plus faibles, de 5 à 15 nm avec une augmentation de  $f$  de 20 %, et apparaissent presque insensibles à la nature des auxochromes, OH ou NH<sub>2</sub>. Pour ces deux séries, les variations de  $d_{C=O}$  et  $q^O$  (par rapport aux paramètres APAQ) sont similaires à celles de la série **d**, mais avec une amplitude qui est réduite.

Pour les séries **b** et **e**, pour lesquelles il est impossible de construire des ponts H entre les groupements OH/NH<sub>2</sub> et le groupement C=O, nous calculons un faible déplacement hypsochromique de 5 à 10 nm,  $f$  restant constant. Pour ces séries, nous notons logiquement les variations les plus faibles de  $d_{C=O}$  et  $q^O$ . La comparaison des  $\lambda_{\max}$  des séries **b** - **e** et **a** - **c** nous permettent de quantifier l'effet d'un pont H intramoléculaire sur le spectre UV/VIS : la création d'un pont H entre l'auxochrome et le chromophore amène un déplacement de +20 nm du pic principal d'absorption. Comparé à AQ, les déplacements du spectre de APAQ induit par des groupes acides aux positions 5 et/ou 8 sont plus faibles et moins dépendants de la nature des auxochromes. En effet, greffer à la position 1 le groupement NH<sub>2</sub>/OH entraîne un déplacement de +150/+80 nm du spectre d'absorption de AQ alors qu'une substitution 1,4-diNH<sub>2</sub> induit un déplacement du  $\lambda_{\max}$  de +265 nm (Table 6.8). En comparaison, on prédit pour APAQ : +14/+17 (pour NH<sub>2</sub>/OH greffé en position 5 ou 8) et + 58 nm (pour une substitution par NH<sub>2</sub> aux positions 5 et 8), respectivement.<sup>190</sup> Un autre exemple : pour les groupes en position 2 sur AQ, on obtient des déplacements de +120/+40 nm pour NH<sub>2</sub>/OH, contre -9/-4 nm pour une substitution NH<sub>2</sub>/OH en position 7 sur APAQ. En conséquence, les substitutions des positions 5 à 8 par des groupements OH et/ou NH<sub>2</sub> n'apportent que de faibles modifications du spectre de APAQ. Le groupement NPh, qui se révèle un auxochrome particulièrement puissant lorsqu'il est greffé aux positions 1 et 4 de l'AQ (pour former APAQ), induit donc un déplacement bathochromique "saturé" du spectre UV/VIS de AQ.

### 6.1.3.2 La série des méthyles et des chlorés

Tout comme pour AQ, la présence de groupements méthyles (série **3**) ne modifie pas significativement le spectre d'absorption de APAQ : on note de faibles déplacements hypso et hyperchromiques ainsi que des variations négligeables de  $d_{C=O}$  et  $q^O$ . En effet, le groupe Me est un faible donneur d'électrons et il ne forme aucun pont H avec le chromophore, même pour la structure APAQ-3d. Pour les dérivés chlorés (série **4**), des déplacements batho(+20 nm)/hyper( $f+10$  %) significatifs sont observés bien que  $d_{C=O}$  et  $q^O$  demeurent constants, sauf pour les dérivés APAQ-4d et APAQ-4e pour lesquels une diminution significative de la longueur du lien C=O est prédite par le modèle. Le paramètre qui diffère le plus entre les séries **3** et **4** est le moment dipolaire qui est beaucoup plus élevé pour les dérivés chlorés. Plus précisément, pour les combinaisons qui entravent la formation de ponts H, il existe une corrélation qualitative entre  $|\mu|$  et le  $\lambda_{\max}$ . En effet, un groupement méthyle (déplacement hypsochromique) tendra à diminuer le  $|\mu|$  alors que les atomes de chlore (déplacement bathochromique) induisent une variation en sens opposé. Si nous regardons de plus près les composés sans pont H intramoléculaire des séries **1** et **2**, on retrouve une relation qualitative similaire : les trois plus grands déplacements hypsochromiques sont prédits pour les trois molécules les moins polaires : APAQ-1e, APAQ-1b et APAQ-2b. Cependant, cette relation n'est plus valable pour la force d'oscillateur : un déplacement bathochromique du spectre ne s'accompagne pas systématiquement d'un déplacement hyperchromique. En fait, il apparaît que  $f$  est plus dépendant du caractère électro-donneur de l'auxochrome : plus l'auxochrome est électro-donneur, plus les électrons  $\pi$  sont délocalisés sur les cycles aromatiques, plus  $f$  est élevé. En effet,  $f$  suit qualitativement l'ordre : (1) NPh, (2) NH<sub>2</sub>, (3) OH, (4) Cl, (5) Me.

### 6.1.3.3 La série des pyridines et les cycles condensés

Si le cycle benzénique de gauche (Figure 1.5) est remplacé par un cycle azoté (pyridazine, pyrazine, ...) pour donner les structures APAQ-**6**, des déplacements batho/hypochromiques sont observés. La plus grande variation du pic d'absorption de APAQ, +62 nm, est obtenue pour une substitution 6,7-pyridine, APAQ-**6e**, et cette modification dépasse même celle induite par la substitution 5,8-diNH<sub>2</sub>. Ce phénomène peut être relié à la forte polarité de APAQ-**6e** à l'état fondamental :  $|\mu| = 12.34$  Debye. En effet, pour les composés de la série **6**, l'ordre des  $\lambda_{\max}$  suit qualitativement celui des moments dipolaires. Pour cette série, les forces d'oscillateur sont plus faibles que celle de APAQ, probablement à cause de la mobilité réduite des électrons lorsque des atomes plus électronégatifs sont introduits dans les cycles à six pièces. APAQ-**7-2** montre un déplacement hypso(-10 nm)/hyper(+35 %) justifié par un moment dipolaire plus faible et une structure électronique plus délocalisée. L'inverse est observé avec APAQ-**7-0** : on calcule un déplacement batho(+41 nm)/hypo(-30 %). En effet, ce colorant qui est plus polaire et plus petit, limite la mobilité électronique.

### 6.1.3.4 Conclusions

Nous résumons dans la Table 6.9 les différentes évolutions du spectre UV/VIS de APAQ en fonction des modifications chimiques apportées.

TABLE 6.9: Classification générale des différents substituants selon leurs effets sur le spectre visible de APAQ.<sup>189</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF ELSEVIER, COPYRIGHTS 2005.

Déplacements	Bathochromique	Hypsochromique
Hyperchromique	NH <sub>2</sub> /OH/NHPh avec ponts H Chlorés	NH <sub>2</sub> /OH sans pont H Méthyles 4-cycles
Hypochromique	Pyridine, 2-cycles	

Si la substitution de type 1,4-diNHPh modifie largement le spectre de AQ ; on calcule un déplacement bathochromique de  $\sim 300$  nm, ce qui correspond à un changement de couleur du jaune pâle au bleu vif, les variations supplémentaires sur APAQ donnent des nuances plus subtiles pour une couleur donnée. Seul un système 1,4,5,8-tétraNHPh-AQ amène un changement radical du spectre UV/VIS ; on prédit, en effet, un déplacement bathochromique de  $\sim 120$  nm et une augmentation de 100 % de la force d'oscillateur et donc de l'activité colorante de APAQ. Une corrélation entre le dipôle de la molécule calculé à l'état fondamental et l'évolution du  $\lambda_{\max}$  montre que l'effet bathochromique d'une substitution est renforcé pour les molécules les plus polaires. D'autre part, nous montrons que la force d'oscillateur du colorant augmente lorsque des structures plus délocalisables sont combinées avec le noyau anthraquinoidique, particulièrement pour les systèmes à quatre cycles.

## 6.2 Les composés pyranoïdiques : la coumarine et la chromone

Pour la plupart des dérivés pyranoïdiques, il existe deux transitions électroniques, proches en énergie, actives dans la région visible du spectre électromagnétique. Ces deux transitions sont caractérisées par une force d'oscillateur élevée. La première bande d'absorption,  $\lambda_{\max}^{(1)}$ , d'intensité moyenne, apparaît autour de 290 nm pour la chromone et de 330 nm pour la coumarine. Les calculs TDDFT montrent que le  $\lambda_{\max}^{(1)}$  est associé à une excitation de type : HOMO  $\rightarrow$  LUMO. La seconde bande d'absorption,  $\lambda_{\max}^{(2)}$ , d'intensité comparable à la première, implique la promotion d'un électron de la HOMO-1 vers la LUMO. Elle s'observe à 200 nm pour la chromone et à 300 nm pour la coumarine. Comme le montre la Figure 6.7, les processus d'excitation électronique pour les composés pyranoïdiques impliquent des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  typiques, qui peuvent être associées à un transfert de charge du cycle benzénique vers le noyau pyranoïdique. Notons que la redistribution du nuage électronique est plus élevée pour le second pic d'absorption que pour le premier.

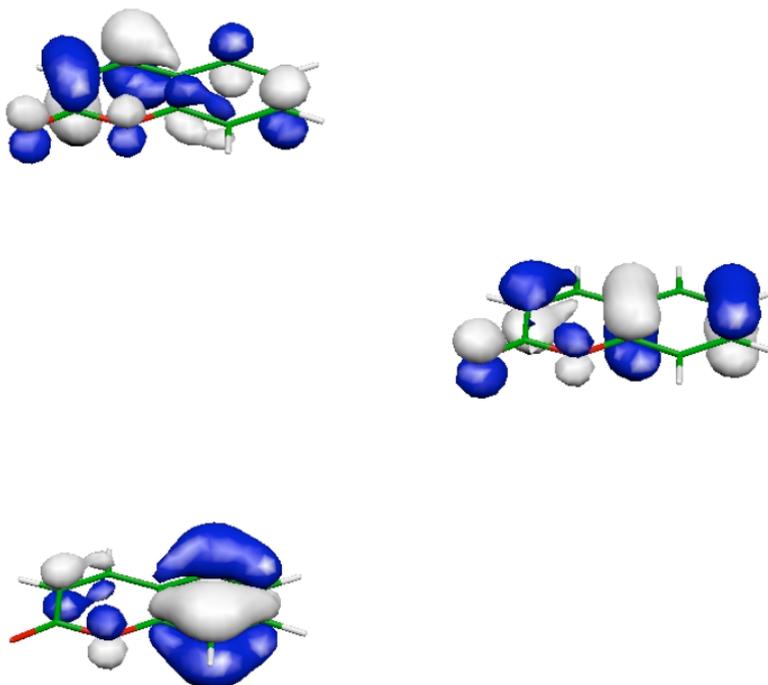


FIGURE 6.7: Topologie de la HOMO-1 (en bas), de la HOMO (au milieu), et de la LUMO (en haut) pour la coumarine. Ces orbitales moléculaires sont obtenues en PCM(EtOH)-TDB3LYP/6-311G+(2d,2p)//PCM(EtOH)-B3LYP/6-311G(2d,2p). Pour la coumarine, le processus de première excitation correspond à une transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO alors que pour la seconde excitation, il implique une transition HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO.<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

### 6.2.1 Evaluation des spectres électroniques

Les résultats de nos évaluations théoriques sont présentés en Table 6.10 pour les dérivés en solution dans l'éthanol et dans le méthanol.<sup>191</sup>

TABLE 6.10: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}^{(2)}-\lambda_{\max}^{(1)}$  (en nm) expérimentaux et ceux fournis avec PCM-TDO3LYP, PCM-TDB3LYP et PCM-TDPBE0/6-311G+(2d,2p), ainsi que ceux calculés par l'équation (6.10) dans l'éthanol et le méthanol pour les dérivés de la coumarine et de la chromone. La géométrie est optimisée en PCM-B3LYP/6-311G(2d,2p).<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Théorie								Exp.		Ref.
	O3LYP		B3LYP		PBE0		Eq. (6.10)		$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	
	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$			
	Ethanol										
coumarine	287	310	280	301	272	294	283	308	274	311	192
3-Me	290	305	281	298	273	291	284	305	275	308	192
4-Me	284	307	276	298	269	291	280	305	271	307	192
5-Me	301	321	295	309	288	300	301	315	275	315	193
6-Me	288	324	282	313	274	306	286	322	278	320	193
7-Me	294	311	285	303	276	297	288	312	283	313	193
8-Me	294	319	288	307	280	299	292	314	281	310	193
3,4-diMe	289	307	280	300	272	294	283	308	273	308	192
4,6-diMe	285	320	278	310	270	302	281	317	273	318	192
4,7-diMe	290	308	280	301	272	294	283	308	278	314	192
4,8-diMe	291	315	284	304	276	296	288	310	277	311	192
3-OH	240	314	232	308	225	301	230	316	230	311	193
4-OH	276	297	269	291	262	284	272	297	268	303	193
5-OH	247	299	239	294	233	288	239	301	250	298	193
6-OH	286	363	280	346	273	336	284	356	280	345	193
7-OH	254	321	247	313	240	306	247	322	240	325	194
8-OH	263	299	250	293	246	286	254	299	253	292	193
7,6-diOH	-	355	-	340	-	331	-	350	-	348	193
4-Me,5-OH	251	294	243	289	236	283	242	296	250	294	194
4-Me,6-OH	250	284	242	277	235	266	241	276	227	275	194
4-Me,7-NEt <sub>2</sub>	285	380	248	361	244	350	252	372	243	375	193
6-Me,4-OH	-	307	-	300	-	293	-	307	-	314	193
3,6-diCl,4-MeO	294	319	283	308	276	300	288	315	280	320	193
7-Cl	-	310	-	303	-	296	-	310	-	313	193
4-Br	291	317	284	308	277	300	289	315	277	318	193
4-MeO,3-Me	287	303	278	296	270	289	281	303	272	310	193
4-MeO,7-OH,5-Me	249	301	240	293	233	286	239	399	225	290	193
4,6-diMeO	276	340	269	326	262	316	272	333	270	327	193
5-MeO	-	301	-	296	-	290	-	304	-	298	193
5-MeO,7-OH	254	344	246	330	240	320	247	338	247	330	193
5,7-diMeO	254	317	246	304	239	295	246	309	245	325	193
6,7,8-triMeO	259	359	238	346	229	334	235	353	228	343	193
7-MeO,8-OH	-	314	-	305	-	298	-	313	-	325	193
7-MeO	255	324	246	315	240	308	247	324	242	325	193
7-MeO,4-OH,5-Me	255	307	246	298	240	291	247	305	242	309	193
7-MeO,6-OH	262	358	252	343	246	333	254	352	257	351	193
4-NMe <sub>2</sub>	-	310	-	301	-	294	-	308	-	306	193
chromone	-	292	-	283	-	276	-	288	-	298	192
2-Me	260	290	254	282	222	275	227	287	225	295	192

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Théorie								Exp.		Ref.
	O3LYP		B3LYP		PBE0		Eq. (6.10)		$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	
	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$			
2,3-diMe	264	298	258	288	227	281	232	293	225	299	192
2,6-diMe	264	299	257	290	226	283	231	296	225	303	192
2,7-diMe	270	288	263	280	223	273	228	283	225	294	192
2,8-diMe	265	298	240	288	235	280	241	292	225	299	192
3-Me	262	298	256	289	223	281	228	293	225	304	192
5-OH,2-Me	242	343	229	326	229	316	235	333	226	326	194
6-OH,2-Me	245	331	238	318	232	309	238	325	226	326	194
7-OH,2-Me	243	293	235	282	220	274	224	286	226	302	194
	Méthanol										
3,4,6-triMe	287	315	279	306	271	299	282	314	275	318	195
3,4,7-triMe	292	311	282	304	273	298	284	313	281	313	195
4-OH	276	297	269	291	262	284	272	297	268	302	195
4,5-diOH	-	289	-	283	-	277	-	289	-	292	195
4,6-diOH	281	339	273	327	267	319	278	336	276	320	195
4-Me,5-OH	251	294	243	289	236	283	242	296	250	294	195
4-Me,5,7-diOH	308	332	298	318	289	309	303	325	294	320	193
4-Me,6-OH	284	357	276	341	270	331	281	350	274	342	195
4-Me,6,7-diOH	299	351	288	337	279	328	291	347	294	345	195
4-Me,7-OH	251	319	244	310	238	303	245	318	252	322	195
5-Me,7-OH	-	327	-	319	-	312	-	329	-	328	193
8-Me,7-OH	256	326	248	315	242	308	249	324	258	327	193
4-MeO,7-Me	276	294	268	288	261	281	271	293	267	303	193
4-MeO,8-Me	279	2989	272	290	265	283	275	296	268	306	195
4,6-diMeO	276	340	269	326	262	316	272	333	280	326	195
4,7-diMeO	280	305	271	296	263	289	273	303	280	305	193
4,7,8-triMeO	-	296	-	288	-	282	-	295	-	304	195
5-MeO,4-OH	-	291	-	284	-	278	-	290	-	294	193
7-MeO,8-Me	252	330	248	318	240	310	247	326	256	323	193
6-MeO,7-OH	301	332	247	322	242	314	249	331	252	344	193
6-MeO,4-Me	284	361	277	343	270	333	281	352	273	340	193
7-MeO,4-Me	252	306	241	299	234	292	240	306	249	321	193

Pour rappel, dans la section 5.2.2.3, il nous était difficile de choisir la meilleure fonctionnelle hybride entre O3LYP, B3LYP et PBE0. Dans le but de trancher, nous proposons donc d'élargir notre jeu de molécules tests, le choix de l'hybride optimale sera supporté par une évaluation systématique ainsi qu'une analyse statistique des  $\lambda_{\max}$ . Nous présentons en Table 6.11 les MAE (en nm et en eV) associées aux trois hybrides utilisées pour les calculs TDDFT. Si on se base sur le seul critère des MAE, il est difficile d'isoler la "meilleure" hybride à utiliser pour évaluer les  $\lambda_{\max}$ . En effet, pour les molécules en solution dans l'éthanol ou le méthanol, O3LYP fournit les  $\lambda_{\max}^{(1)}$  les plus proches de l'expérience alors que PBE0 et B3LYP paraissent plus adaptées au calcul des  $\lambda_{\max}^{(2)}$ .

Si l'on s'intéresse aux déplacements auxochromiques et pas seulement à l'évaluation des  $\lambda_{\max}$ , la comparaison entre ces déplacements théoriques et expérimentaux montre que, comparé à O3LYP ou B3LYP, les résultats issus de PBE0 sont en meilleur accord avec l'expérience. Par exemple, pour le jeu de molécules traitées dans l'éthanol (Table 6.10), la déviation moyenne est de 0.07 eV pour PBE0. Elle s'élève à respectivement 0.10 et 0.12 eV pour B3LYP et O3LYP. Notre choix se portera donc sur la fonctionnelle créée par Perdew-Becke-Ernzerhof pour le calcul des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de la coumarine

et de la chromone.

TABLE 6.11: MAE (calculées en nm et en eV) associées aux calculs TDO3LYP, TDB3LYP et TDPBE0 des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de la coumarine et de la chromone.<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Fonctionnelles	EtOH				MeOH			
	$\lambda_{\max}^{(2)}$		$\lambda_{\max}^{(1)}$		$\lambda_{\max}^{(2)}$		$\lambda_{\max}^{(1)}$	
	nm	eV	nm	eV	nm	eV	nm	eV
O3LYP	18	0.32	6	0.07	9	0.14	8	0.09
B3LYP	10	0.19	9	0.12	6	0.10	10	0.13
PBE0	5	0.10	17	0.23	10	0.19	16	0.22

La Figure 6.8 montre la bonne corrélation entre les résultats issus des calculs PCM(EtOH)-TDPBE0 et l'expérience, confirmant que les erreurs entre les  $\lambda_{\max}$  théoriques et expérimentaux sont indépendants de la nature des groupes greffés sur le noyau pyranoidique. En effet, le signe, batho/hypsochromique, du déplacement est évalué correctement pour l'ensemble des composés (excellent accord qualitatif) alors que seulement 7 déplacements (soit moins de 10 % des cas traités) présentent une erreur excédant 10 nm. D'autre part, aucun désaccord de plus de 15 nm n'existe. De plus, la Table 6.10 démontre que PBE0 évalue efficacement les différences de  $\lambda_{\max}$  entre les isomères de position. Par exemple, expérimentalement, les  $\lambda_{\max}^{(1)}$  de la 6-OH et de la 5-OH diffèrent de 47 nm, cet écart étant évalué à 48 nm par la théorie. De même, 19 nm séparent les  $\lambda_{\max}^{(1)}$  de la 4-Me,5-OH et de la 4-Me,6-OH ; la théorie reproduit bien cette différence : 15 nm.

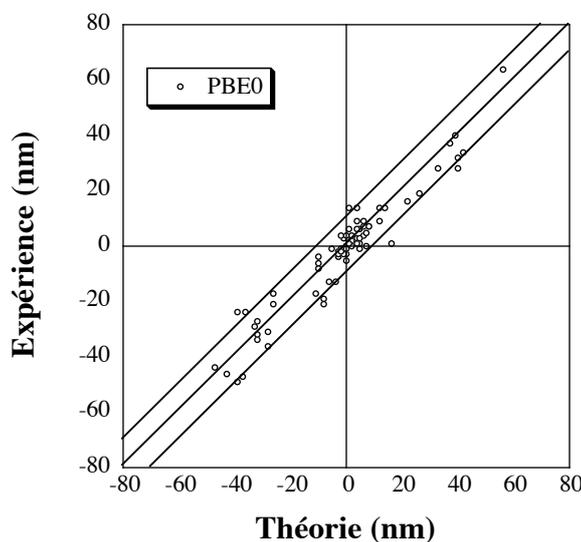


FIGURE 6.8: Comparaison entre les déplacements auxochromiques expérimentaux et théoriques (TDPBE0).

Les valeurs sont fournies en nm et correspondent aux  $\lambda_{\max}^{(1)} - \lambda_{\max}^{(2)}$  des dérivés de la pyranone en solution dans l'éthanol. La ligne centrale correspond à un accord parfait alors que les deux lignes latérales indiquent une déviation absolue de 10 nm.<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Dans le but d'améliorer les qualités prédictives de notre modèle, nous avons réalisé une régression simple sur l'ensemble des résultats TDPBE0 (Table 6.10). Le traitement statistique permet d'aboutir

aux équations :

$$\lambda_{\max, \text{nm}} = -24.84 + 1.133 \lambda_{\max, \text{nm}}^{\text{PBE0}} \quad (6.10)$$

$$\lambda_{\max, \text{nm}} = -0.104 + 1.029 \lambda_{\max, \text{eV}}^{\text{PBE0}} \quad (6.11)$$

Les équations (6.10) et (6.11) sont valables pour les  $\lambda_{\max}^{(1)}$ - $\lambda_{\max}^{(2)}$  calculés dans l'éthanol ou le méthanol. Bien sûr, puisque le premier et le second pics d'absorption sont associés à des excitations électroniques différentes, deux solvants différents ayant été utilisés, on pourrait fournir quatre régressions : deux pour chaque  $\lambda_{\max}$  et deux pour chaque solvant. Néanmoins, afin de créer un modèle prédictif simple et transférable à n'importe quel solvant, nous avons choisi de traiter toutes les données TDPBE0 de la Table 6.10 dans une seule équation. Le  $R^2$  ajusté de la régression est de 96 %. Pour l'équation (6.10), la MAE est de 6 nm, la précision prédictive atteint 7 nm. La Figure 6.9 montre l'excellente corrélation entre les résultats issus de l'équation (6.10) et les valeurs expérimentales.

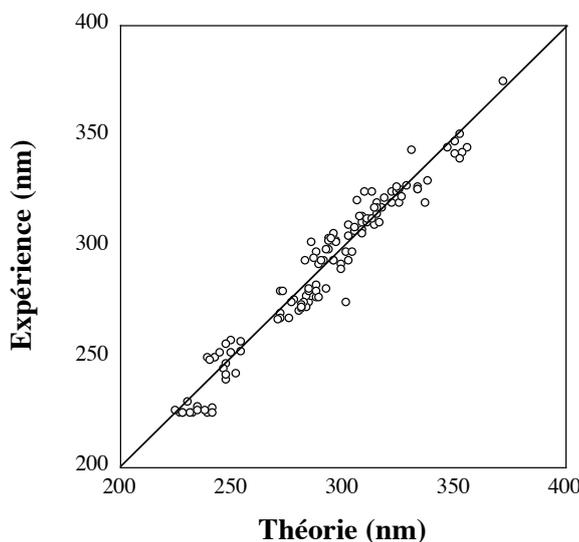


FIGURE 6.9: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}^{(1)}$ - $\lambda_{\max}^{(2)}$  (en nm) des dérivés de la coumarine et de la chromone, fournis par l'équation (6.10) (dans l'éthanol et le méthanol) et l'expérience.<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Ce traitement statistique ultérieur nous permet de fournir une évaluation plus précise des énergies d'excitation pour la plupart des isomères de position tout en diminuant les erreurs associées aux cas les plus difficiles à traiter, comme les dérivés méthoxy. Par exemple, pour le  $\lambda_{\max-\text{EtOH}}^{(1)}$  de la 5,7-diMeO et de la 7-MeO,8-OH, nous obtenons une erreur de 16 et 12 nm alors que les résultats bruts déviaient de 30 et 27 nm. Pour les dérivés aminés, comme le montrent les Tables 6.10 et 6.12 (section 6.2.2), les résultats TDPBE0 non-corrigés dévient plus significativement par rapport à l'expérience : 25 et 13 nm pour le  $\lambda_{\max-\text{EtOH}}^{(1)}$  de la 4-Me,7-NEt<sub>2</sub> et de la C440 : pour ces colorants la rotation du groupement amine est active en solution à température ambiante. En effet, pour la 4-CF<sub>3</sub>,7-NH<sub>2</sub>-coumarine, Cave *et al.*<sup>99</sup> ont calculé un angle dièdre, entre le groupement NH<sub>2</sub> et le noyau coumarinique de 60° (l'angle au minimum d'énergie étant optimisé à 20°), pour lequel le moment dipolaire théorique est égal à la valeur expérimentale mesurée, dans le chloroforme, par Moylan.<sup>196</sup> Selon les travaux de Cave *et*

*al.*, en partant d'une structure plane, la rotation de  $40^\circ$  du groupement  $\text{NH}_2$  induit un déplacement bathochromique du  $\lambda_{\text{max}}^{(1)}$  de 9 nm (-0.12 eV) et du  $\lambda_{\text{max}}^{(2)}$  de 17 nm (-0.18 eV). Evidemment, l'absence de ces structures "dynamiques" dans notre modèle justifie en partie la difficulté à décrire correctement le spectre UV/VIS des dérivés aminés de la coumarine. Cependant, les Tables 6.10 et 6.12 montrent que le traitement statistique autorise déjà une amélioration significative de ces  $\lambda_{\text{max}}$ . Par exemple, pour la 4-Me,7-NEt<sub>2</sub>, l'écart par rapport à l'expérience est réduit à 3 nm.

### 6.2.2 Validation du modèle : application aux dérivés de la *trans*-azométhine

Afin de confirmer la validité de notre modèle, nous avons construit deux nouveaux jeux de molécules pour lesquelles les  $\lambda_{\text{max}}$  ont été évalués à l'aide des équations (6.10) et (6.11) et comparés aux valeurs expérimentales correspondantes dans la Table 6.12. Ces composés "tests" appartiennent tant à la classe des dérivés hydroxylés et méthoxy testés précédemment qu'au jeu de coumarines d'intérêt industriel. En effet, pour la série dans l'éthanol, nous avons considéré la C540A et certains dérivés de la *trans*-azométhine (Figure 6.10), connus pour leurs applications comme *Laser Dyes*.<sup>127</sup>

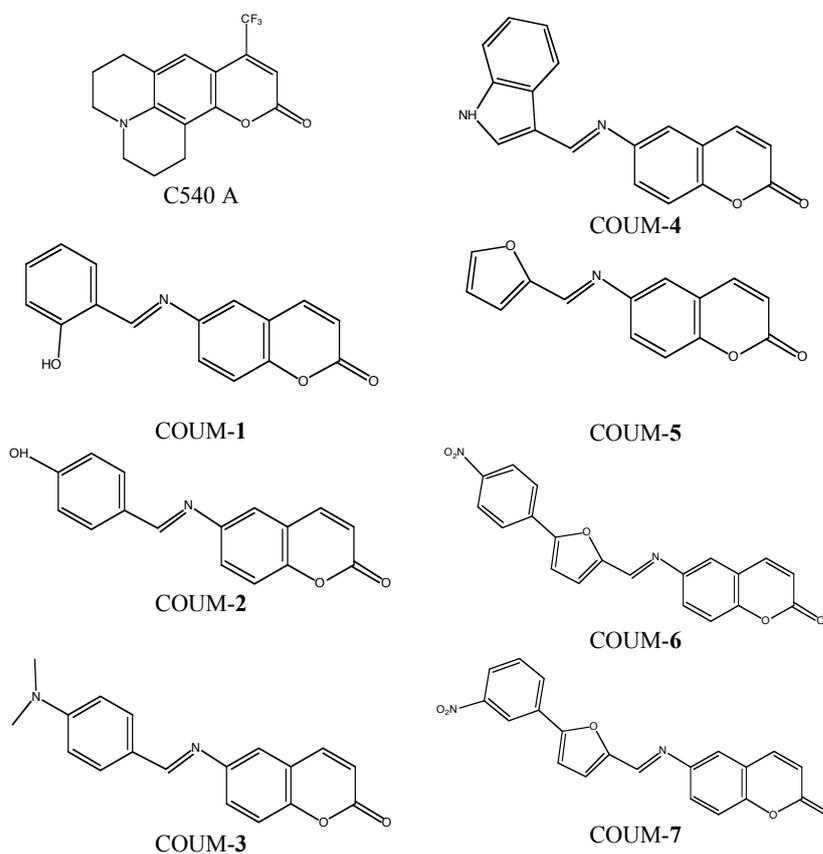


FIGURE 6.10: Structure développée plane de la C540A et des dérivés de la *trans*-azométhine (de COUM-1 à COUM-7).<sup>191</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

TABLE 6.12: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}^{(2)}-\lambda_{\max}^{(1)}$  (en nm) expérimentaux (éthanol et méthanol) des dérivés de la coumarine et de la *trans*-azométhine avec ceux fournis par l'équation (6.10).

composés	Théorie								Exp.		Ref.
	O3LYP		B3LYP		PBE0		Eq. (6.10)		Exp.		
	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\lambda_{\max}^{(1)}$									
	Ethanol										
7-Me,-NO <sub>2</sub>	296	366	287	246	280	329	292	348	264	316	195
7,8-diOH	-	355	-	335	-	324	-	342	-	335	193
7-Me,4-OH	280	300	272	293	265	287	275	300	245	304	193
7-NH <sub>2</sub> ,4-Me (C440)	-	351	-	338	-	329	-	347	-	354	197
C540A	-	444	-	420	-	406	-	435	-	422	197
COUM-1	329	370	288	352	289	348	303	369	278	344	127
COUM-2	304	354	290	342	281	332	293	351	293	321	127
COUM-3	303	385	293	368	286	358	299	381	278	365	127
COUM-4	303	341	290	331	282	321	295	339	274	328	127
COUM-5	303	361	293	348	287	339	300	359	287	339	127
COUM-6	375	527	357	484	342	454	363	489	279	385	127
COUM-7	410	402	374	396	355	384	377	410	269	356	127
	Méthanol										
4,7-diOH	-	304	-	298	-	291	-	305	-	309	193
7,5-diOH	254	319	247	309	240	300	247	315	263	329	193
3,4-diMe,7-OH	-	321	-	312	-	304	-	319	-	322	193
7-MeO,5-Me	252	333	245	323	239	314	246	331	256	327	193
4,7-diMeO,5-Me	-	305	-	296	-	289	-	303	-	306	193
5,7-diMeO,4-Me	256	340	247	325	241	316	248	333	252	320	193

Pour ces molécules supplémentaires, nous obtenons une MAE de 20 nm/0.28 eV. Plus précisément, la déviation moyenne est évaluée à 20 nm/0.18 eV pour le  $\lambda_{\max}^{(1)}$  alors que pour la seconde bande d'absorption, nous calculons une MAE deux fois plus élevée mais cependant acceptable : 20 nm/0.43 eV. Notons que seuls trois cas voient leurs  $\lambda_{\max}$  théoriques dévier de plus de 25 nm : la 7-Me,6-NO<sub>2</sub>-coumarine et les COUM-6 et COUM-7 (Figure 6.10). Ces molécules présentent des transitions à transfert de charge impliquant les groupements nitro. Comme le montre les orbitales frontières de la COUM-6 (Figure 6.11), le processus d'excitation peut être associé à un transfert de charge de la coumarine vers le groupement nitro.

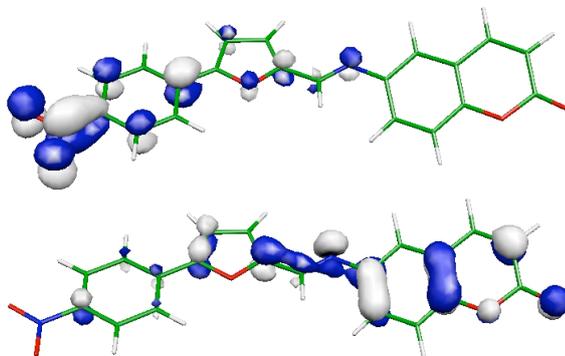


FIGURE 6.11: Topologie de la HOMO-1 (en bas) et de la LUMO (en haut) pour la COUM-6. Ces orbitales moléculaires sont obtenues en PCM(EtOH)-TDB3LYP/6-311G+(2d,2p)//PCM(EtOH)-B3LYP/6-311G(2d,2p). Pour ce composé, le processus d'excitation électronique correspond principalement à une transition HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO.

Ce type de transition est réputé difficile à traiter en TDDFT à l'aide des fonctionnelles hybrides conventionnelles.<sup>95,96</sup> Actuellement, l'utilisation d'un nouveau type d'hybride, LRCH, dont le pourcentage d'échange exact inclu dans le potentiel d'échange-corrélation n'est plus constant en chaque point de l'espace, permet de mieux décrire les interactions électroniques à longues distances, et en conséquent, les excitations à transfert de charge.<sup>198</sup>

## 6.3 Les indigoïdes et thioindigoïdes

### 6.3.1 Les indigoïdes

Nous présentons dans cette section une évaluation systématique des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de l'indigo, du thioindigo ainsi que de molécules apparentées comme l'indirubine et l'isoindigo.<sup>151,152,158</sup> Enfin, nous utiliserons notre méthode afin de prédire le(s)  $\lambda_{\max}$  de composés hypothétiques de cette famille.

#### 6.3.1.1 Le solvatochromisme

Depuis les années 40,<sup>153</sup> il est bien connu que l'indigo est très enclin au solvatochromisme positif. Plus précisément, cet effet, connu sous le nom d'“effet mérocyanine”, signifie que le spectre d'absorption de l'indigo subit un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la constante diélectrique du solvant augmente. L'interprétation de l'“effet mérocyanine” est la suivante : le déplacement bathochromique du spectre d'absorption résulte d'une stabilité accrue des formes zwitterioniques, par exemple, dans le cas de l'indigo,  $C^+-O^-$ , prédites par la théorie de la résonance quand des solvants plus polaires sont utilisés. Comme le poids de ces structures “ioniques” est plus élevé dans l'état excité, un milieu dont la constante diélectrique est élevée stabilisera proportionnellement plus les états excités du soluté. En conséquent, l'énergie d'excitation diminue et le  $\lambda_{\max}$  augmente.<sup>156</sup> Pour l'indigo, la première transition électronique correspond à une transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Ces orbitales frontières de type  $\pi$  sont centrées sur le chromophore H (Figure 5.1). Comme le montre la Figure 6.12, la HOMO est essentiellement centrée sur les atomes de soufre et sur la double liaison C=C centrale, la LUMO est centrée sur la simple liaison C-C et les groupements C=O.

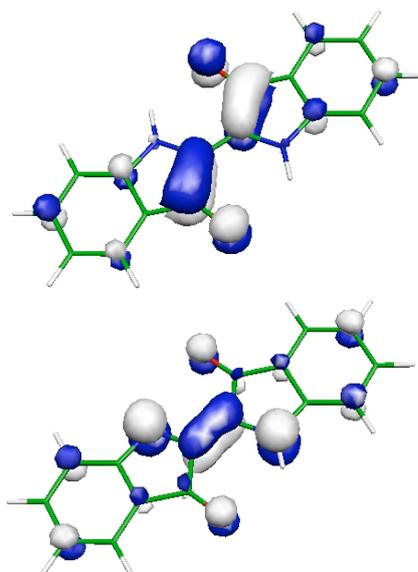


FIGURE 6.12: Topologie de la HOMO (en bas) et de la LUMO (en haut) de la molécule d'indigo. Ces orbitales moléculaires sont obtenues dans le benzène au niveau théorique : PCM-B3LYP/6-311+G(2d,p)//PCM-B3LYP/6-311G(d,p).<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

La Figure 6.13 illustre la comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux mesurés dans différents milieux diélectriques et les  $\lambda_{\max}$  calculés avec la Méthode 1 (section 5.2.3.3).

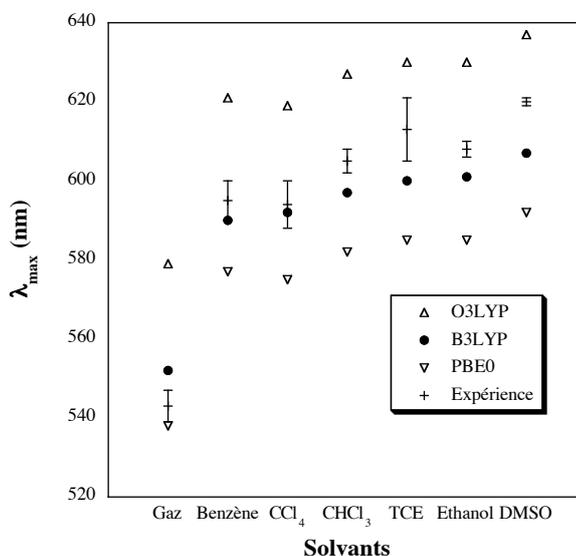


FIGURE 6.13: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) expérimentaux et théoriques (calculés à l'aide de la Méthode 1, Table 5.10) de l'indigo dans différents solvants.<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Cette Figure montre que, conformément aux conclusions tirées dans la section 5.2.3.2, O3LYP/PBE0 sous-estime/surestime les énergies d'excitation. Comparé à l'expérience, le  $\lambda_{\max}^{\text{B3LYP}}$  de l'indigo calculé en phase gazeuse est un peu plus élevé. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la vaporisation de l'indigo n'est atteinte qu'à partir de 600 K (sous 1 atmosphère); à cette température, la géométrie de l'indigo n'est probablement plus parfaitement plane et le spectre d'absorption résultant s'altère significativement. Dans le tétrachlorométhane et le benzène, les résultats fournis par B3LYP sont identiques à l'expérience alors que les  $\lambda_{\max}^{\text{B3LYP}}$  calculés dans les solvants plus polaires sont légèrement plus faibles que les valeurs expérimentales. Cette différence peut s'expliquer en partie par l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules de solvant et celles du colorant qui ne sont pas prises en compte dans notre modèle théorique. Plus précisément, les solvants tels que l'éthanol sont susceptibles de former des ponts hydrogène avec les groupements carbonyles, induisant un déplacement bathochromique supplémentaire à celui induit par l'augmentation de la constante diélectrique du milieu. Néanmoins, même si de telles interactions ne sont pas prises en compte dans notre approche, la Figure 6.13 montre clairement que B3LYP reproduit qualitativement bien les effets de solvatochromisme et évalue les  $\lambda_{\max}$  avec une précision de 13 nm, ce qui est quantitativement satisfaisant.

### 6.3.1.2 Rationalisation des effets auxochromiques

Nous comparons dans les Tables 6.13 et 6.14 les  $\lambda_{\max}$  calculés en PCM-TDB3LYP/6-311+G(2d, p)//PCM-B3LYP/6-311G(d, p) avec, d'une part, les valeurs expérimentales, et d'autre part, les valeurs théoriques obtenues par Xue *et al.* en combinant B3LYP à une base plus petite, 6-31G(d) et en négligeant complètement les effets de solvant.<sup>100</sup> Les composés répertoriés dans ces deux Tables constituent un jeu de 53 molécules en solution dans différents milieux, constituant un total de 86 cas traités.

Pour les composés dont plusieurs  $\lambda_{\max}$  expérimentaux sont disponibles dans la littérature, nous avons pris la valeur moyenne de ces différentes mesures. Pour l'ensemble des dérivés de l'indigo (Tables 6.13 et 6.14), l'accord entre la théorie et l'expérience s'avère être exceptionnel, en particulier pour les

TABLE 6.13: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques PCM-TDB3LYP/6-311+G(2d,p)//PCM-B3LYP/6-311G(d,p) et expérimentaux pour les dérivés de l'indigo symétriquement disubstitués.<sup>152</sup>  
RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s) <sup>167,199</sup>	Théorie		Exp.	
		Ce travail	Xue <sup>200</sup>		Ref.
4,4'-Cl	Xylène	592	540	600	201, 202
	CHCl <sub>3</sub>	598	540	605	163, 164
	TCE	601	540	616/610	132/ 156
	EtOH	602	540	612	132
4,4'-Br	TCE	603	543	610/613	156/ 203
4,4'-OMe	TCE	592	566	603	203
4,4'-COOMe	EtOH	606		612	162
4,4'-aza	EtOH	591		600	169
5,5'-NO <sub>2</sub>	TCE	566	519	580	156
5,5'-Me	CHCl <sub>3</sub>	617	556	617	162
	TCE	620	556	620	156
5,5'-F	CHCl <sub>3</sub>	622	565	618	163, 164
	TCE	624	565	615	156
5,5'-Cl	Xylène	613	559	604	201
	TCE	619	559	620	132, 156
	EtOH	619	559	615	132
5,5'-Br	Xylène	614	562	606/602	201/ 204
	CHCl <sub>3</sub>	618	562	611	163, 164
	TCE	620	562	620/621	132, 156/ 203
	EtOH	620	562	616	132
5,5'-OMe	TCE	671	602	645/644	156/ 203
5,5'-aza	EtOH	539		549	169
6,6'-NO <sub>2</sub>	Xylène	660	590	634	201
	TCE	686	590	635	156
6,6'-Me	Xylène	581	534	588	205
	TCE	590	534	595	156
6,6'-F	TCE	567	512	570	156
6,6'-Cl	Xylène	575	527	559	201
	TCE	584	527	590	132, 156
	EtOH	585	527	570	132
6,6'-Br	Xylène	578	529	591/592/588	201/ 206/ 8
	TCE	587	529	590/585	156/ 8, 203
6,6'-OMe	TCE	557	508	570/577	156/ 203
6,6'-aza	EtOH	631		629	169
7,7'-Me	Xylène	598	547	604	155, 201
	CHCl <sub>3</sub>	604	547	611/613	162/ 163
7,7'-F	CHCl <sub>3</sub>	601	549	619	163
	TCE	603	549	605/560	207/ 156
7,7'-Cl	TCE	600	543	606/600	132/ 156
	EtOH	600	543	590	132
7,7'-Br	TCE	601	545	605/606	156/ 203
7,7'-OMe	TCE	649	578	644	203
7,7'-aza	EtOH	556		556	169

TABLE 6.14: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques PCM-TDB3LYP/6-311+G(2d,p)//PCM-B3LYP/6-311G(d,p) et expérimentaux pour les indigos substitués.<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s) <sup>167,199</sup>	Théorie		Exp.	
		Ce travail		Ref.	
4-Br	TCE	602	610	208	
5-Br	Benzène	602	605	145	
	TCE	610	614	208	
6-Br	TCE	595	601	208	
7-Br	TCE	600	606	208	
5,5',7-Br	Xylène	616	613/609	201/ 204	
4,4',5,5'-Cl	TCE	616	623	209	
4,4'-Cl-5,5'-Br	Xylène	611	615/613	202/ 201, 206	
	CHCl <sub>3</sub>	614	611	163, 164	
	TCE	616	620	207	
4,4',5,5'-Br	Benzène	614	613	145	
4,4',6,6'-Cl	TCE	585	595	209	
4,4',6,6'-Me	Xylène	580	594	205	
4,4',7,7'-Cl	Xylène	598	597	206	
	TCE	604	610	209	
4,4',7,7'-Me	Xylène	599	602	205	
5,5',6,6'-Cl	TCE	606	605	209	
5,5',6,6'-Me	Xylène	599	605	205	
5,5',7,7'-Cl	Xylène	617	611	201, 206	
	TCE	621	620/618	132/ 209	
	EtOH	620	615	132	
5,5'-Cl-7,7'-Br	Xylène	618	612	201	
5,5',7,7'-Br	Benzène	620	614	145	
	Xylène	620	613/612	201/ 204	
	CHCl <sub>3</sub>	623	615	163, 164	
	TCE	624	621	132	
	EtOH	623	620	132	
6,6',7,7'-Cl	TCE	587	590	209	
6,6',7,7'-Me	Xylène	591	595	205	
4,5,5',7,7'-Br <sup>210</sup>	Xylène	621	616/615	201/ 211	
	CHCl <sub>3</sub>	623	620/621	164/ 211	
4,4',5,5',6,6'-Cl	TCE	604	610	209	
4,4',5,5',7,7'-Cl	Xylène	618	613	201	
	TCE	622	615	209	
4,4',5,5',7,7'-Br	Xylène	622	616	201, 211	
	CHCl <sub>3</sub>	624	624	211	
4,4',6,6',7,7'-Cl	TCE	591	595	209	
5,5',7,7'-Br-6,6'-NH <sub>2</sub>	Xylène	548	559	201	
5,5',6,6',7,7'-Cl	TCE	609	600	209	
4,4',5,5',6,6',7,7'-Cl <sup>210</sup>	Xylène	611	607	206	
	TCE	610	616/610	132/ 209	
	EtOH	610	606	132	
4,4',5,5',6,6',7,7'-Br <sup>210</sup>	Xylène	614	612	201	

dérivés halogénés et alkylés, alors que des différences légèrement plus significatives apparaissent pour certains composés nitro et méthoxy. Pour l'ensemble des composés traités, l'écart moyen est de 0 nm, l'écart moyen absolu vaut 7 nm, la ME est calculée à 6 nm, la moyenne des carrés des résidus est de 10 nm et seulement 15 % (13/86) des estimations diffèrent de l'expérience par un écart supérieur à 10 nm. A l'échelle énergétique les MAE, ME et RMS correspondantes valent respectivement : 0.02, 0.02 et 0.03 eV. Compte tenu des imprécisions expérimentales, nous pouvons affirmer que notre méthode délivre des valeurs de  $\lambda_{\max}$  qui sont en moyenne identiques à l'expérience. En effet, la Figure 6.14 démontre un accord parfait.

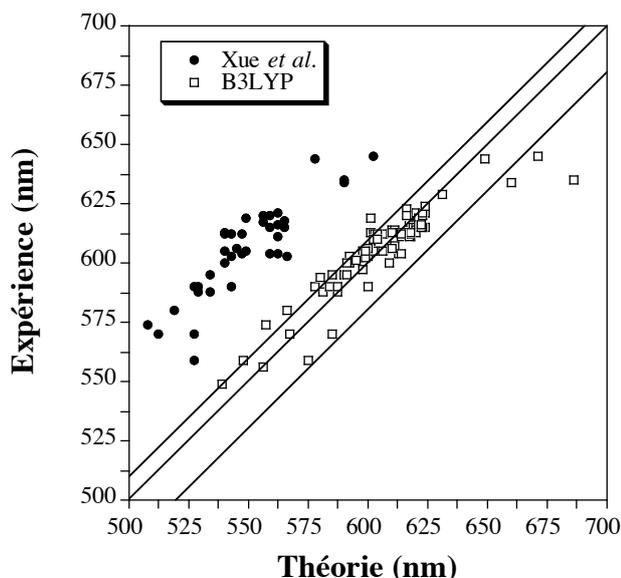


FIGURE 6.14: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) issus de cette thèse, des travaux de Xue *et al.*, et les  $\lambda_{\max}$  expérimentaux. La ligne centrale indique une adéquation parfaite, les deux lignes parallèles indiquent les erreurs absolues de 10 et 20 nm.<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Les discordances les plus remarquables entre la théorie et l'expérience se manifestent pour le 6,6'-NO<sub>2</sub>- et le 5,5'-OMe-indigo. Le premier dérivé possède des groupements très électro-attracteurs, cas problématique pour les fonctionnelles hybrides conventionnelles. De plus, la théorie prévoit un solvatochromisme de + 26 nm lorsque l'on passe du xylène au TCE alors que l'expérience fournit un déplacement bathochromique négligeable (+1 nm). Cette différence peut néanmoins s'expliquer en partie par l'existence d'interactions spécifiques entre le colorant et les molécules de solvant, interactions qui ne sont pas prises en compte dans le modèle PCM. Dans le cas du 5,5'-OMe-indigo, plusieurs conformères peuvent être construits (Figure 6.15) ; ils sont stables dans le TCE (on ne calcule aucune fréquence imaginaire) et possèdent des énergies relatives (en kcal mol<sup>-1</sup>) de : IN-12a (0.0), IN-12b (+1.5) et IN-12c (+4.4), qui, bien que supérieures à l'énergie thermique à température ambiante (298 K), restent relativement faibles.

Les  $\lambda_{\max}$ , calculés dans le TCE, associés à ces conformères diffèrent significativement : 671, 687 et 626 nm pour les conformères, IN-12a, IN-12b et IN-12c. Le  $\lambda_{\max}$  le plus petit correspond à la structure non-plane IN-12c, dont les angles dièdres CCOC sont proches de 80°. Ce  $\lambda_{\max}$  est inférieur à celui de IN-12a, la conformation la plus stable des trois. La rotation autour de la liaison C-O pourrait donc expliquer en partie la surestimation par notre modèle du  $\lambda_{\max}$  pour cette molécule. En effet, pour le conformère IN-12a, certains modes de vibration qui correspondent à une déformation hors du plan des groupes méthoxy existent. Ces modes sont de basses fréquences, de 60 à 100 cm<sup>-1</sup>, et sont donc actifs à température ambiante ( $k_B T = 200$  cm<sup>-1</sup>).

A titre de comparaison, Xue *et al.* ne reproduisent que qualitativement les effets des différents

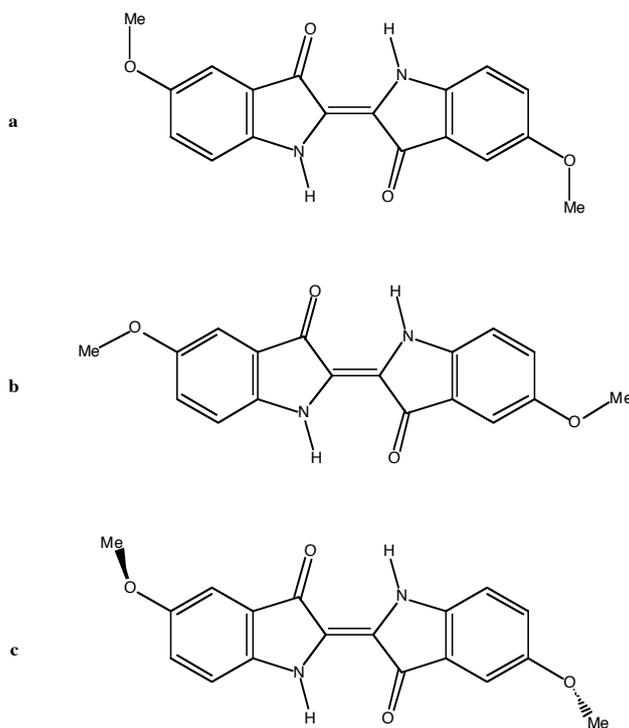


FIGURE 6.15: Structure développée des trois conformères du 5,5'-OMe-indigo (IN-12).<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

auxochromes.<sup>100</sup> En effet, pour le jeu d'indigos symétriquement substitués qu'ils ont choisi, on calcule une MSE et MAE de 56 nm et une RMS de 57 nm. De plus, puisque les erreurs associées aux calculs TDDFT se situent généralement dans un intervalle de 0.2 à 0.5 eV (section 4), il est clair que notre méthode convient parfaitement au calcul du spectre d'absorption des dérivés de l'indigo : les erreurs sont 10 fois moins élevées que celles issues des travaux précédents.

### 6.3.1.3 Evaluation des spectres UV/VIS de composés apparentés à l'indigo

En plus des indigos, nous avons simulé le spectre UV/VIS de composés apparentés (Figure 6.16 et Table 6.15, Figure 9.3 et Table 9.5).

Les composés IN-13, IN-14 et IN-15 correspondent à l'indigo amputé de 8 ou 12 électrons  $\pi$ , ces molécules se rapprochent donc plus de la structure chimique du chromophore H (Figure 5.1). Les composés IN-10 et IN-11 (voir Figure 9.3 et Table 9.5, appendice 3) présentent des structures similaires à celle de l'indigo, mais possèdent une symétrie différente avec les deux groupements C=O situés dans la même moitié de la molécule. Le composé IN-16, l'épindolidione, s'obtient en chauffant (fortement) l'indigo ; elle possède la même stoechiométrie que ce dernier, mais sa structure moléculaire est plus proche de celle de l'antraquinone. Lorsque l'on passe de l'indigo au composé IN-13 (IN-14), on peut mesurer un déplacement hypsochromique du spectre d'absorption de -85 nm (-77 nm), dans le  $\text{CHCl}_3$ , qui est parfaitement reproduit par les calculs TDB3LYP : -85 nm (-82 nm). L'alkylation des deux liaisons doubles C=C externes du composé IN-14 pour former le composé IN-15 induit une faible augmentation de l'énergie d'excitation, qui une fois encore, est très bien reproduite par notre modèle, 494 nm contre 487 nm dans le TCE. Les changements sur le spectre UV/VIS de l'indigo sont plus dramatiques lors du passage vers les structures synthétisées par Junek *et al.*, structures IN-10 et IN-11,<sup>212</sup> pour lesquelles notre méthode surestime le  $\lambda_{\text{max}}$  de 20 nm en moyenne. Enfin, en ce qui concerne

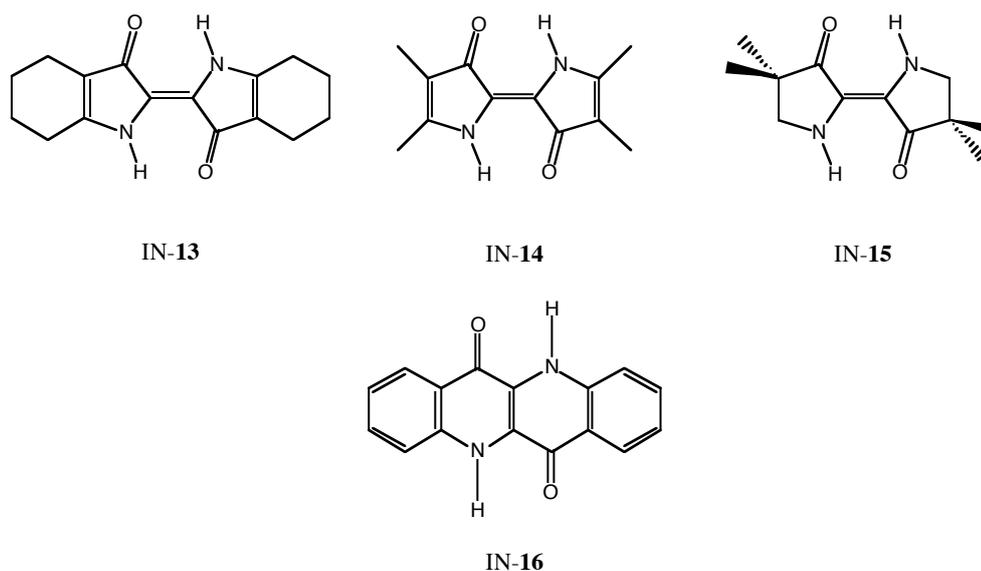


FIGURE 6.16: Structures développées des composés apparentés à l'indigo.

le composé **IN-11**, la théorie délivre des  $\lambda_{\max}$  qui sont quasiment identiques à l'expérience, malgré que la structure de l'unité chromophorique s'éloigne de celle de l'indigo. En résumé, pour l'ensemble des composés répertoriés en Table 6.15, on retrouve une MAE quasiment identique à celle calculée pour les indigos : 10 nm pour les 12 cas traités.

TABLE 6.15: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) expérimentaux et théoriques PCM-TDB3LYP/6-311+G(2d,p)//PCM-B3LYP/6-311G(d,p), pour les composés indigoïdes décrits en Figure 6.16.<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, COPYRIGHTS 2006.

Composés	Solvent(s)	Théorie			Exp.	
		$\lambda_{\max}$	MAE	Ref.	$\lambda_{\max}$	Ref.
<b>IN-10</b>	Méthanol	335	335	212	355	212
<b>IN-11</b>	Méthanol	294	294	212	318	212
<b>IN-13</b>	CHCl <sub>3</sub>	512	512	165	520	165
<b>IN-14</b>	Gaz	491	491	159	483	159
	CHCl <sub>3</sub>	515	515	213	528	213
	TCE	516	516	159	529	159
<b>IN-15</b>	Gaz	463	463	159	449	159
	TCE	494	494	159	487	159
<b>IN-16</b>	Ethanol	494	494	168	480	168
	Gaz	416	416	154	412	154
	Benzène	430	430	154	437	154
	DMF	438	438	214	444	214

Bien que très similaire à l'indigo (même stoechiométrie, même nombre de ponts hydrogène, d'électrons  $\pi$ , ...), le composé **IN-10** (Figure 9.3 et 9.5) présente une énergie d'excitation verticale qui est presque deux fois plus élevée. Une hypothèse est que, dans le cas de **IN-10**, la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO

est interdite par symétrie, ce qui explique cette différence d'énergie de transition. Plus précisément, le pic calculé en B3LYP à 335 nm correspond à une transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1. Cependant, nous calculons une énergie de transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO à seulement 416 nm, en B3LYP, contre près de 600 nm pour l'indigo, en milieu polaire. En Figure 6.17, nous représentons les orbitales moléculaires frontières du composé IN-10. Comme le montre cette Figure, contrairement à l'indigo, la HOMO du composé IN-10 n'est pas centrée sur la liaison C=C centrale, mais se situe essentiellement sur un des deux groupements phényles externes. Cependant, malgré la différence de symétrie, les LUMO de l'indigo et de IN-10 restent similaires ; la LUMO+1 de IN-10, quant à elle, est entièrement délocalisée sur la molécule. Apparemment, la LUMO de IN-10 est plus localisée que celle de l'indigo et l'énergie de transition est donc plus élevée.

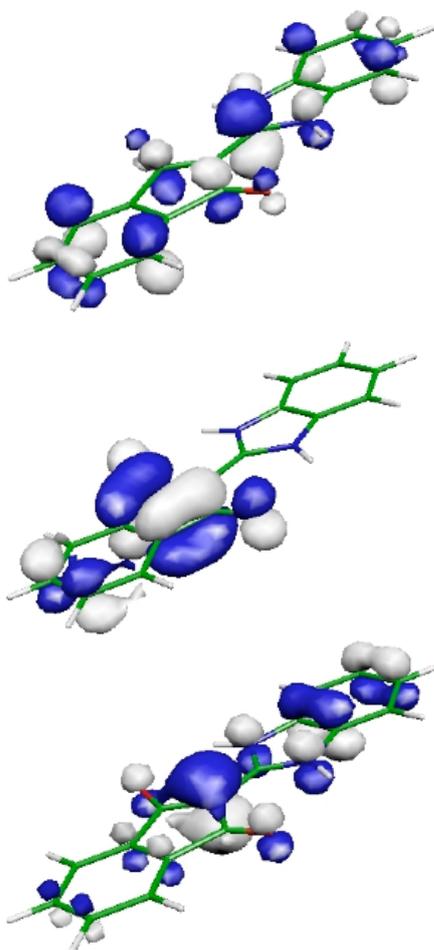


FIGURE 6.17: Topologie de la HOMO (en bas), de la LUMO (au centre) et de la LUMO+1 (en haut) du composé IN-10. Les orbitales moléculaires sont obtenues avec PCM(MeOH)-B3LYP/6-311+G(2d,p).<sup>152</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

### 6.3.2 Les thioindigoïdes

#### 6.3.2.1 L'isomérisation des thioindigoïdes

Le conformère *cis* du thioindigo absorbe à une longueur d'onde plus faible, 485 nm dans le toluène, que celle de la forme *trans*, 542 nm dans le même solvant. L'hypothèse selon laquelle ce déplacement hypsochromique serait dû à la conformation non-plane de l'isomère *cis* a longtemps été soutenue. Cette hypothèse n'est que partiellement vérifiée par nos résultats. En effet, la plupart des *cis*-thioindigos étudiés possèdent, à l'état fondamental, une géométrie plane. Sur l'ensemble des colorants étudiés, seule la substitution aux positions 4,4' rompt le caractère co-planaire de la molécule, et ce, indépendamment de la nature des groupements greffés aux autres positions. Les angle dièdres C-C=C-C des dérivés 4,4' sont présentés en Table 6.16.

TABLE 6.16: Angle dièdre CCC central calculé en PCM-PBE0/6-311G(d,p) sur les dérivés non-plans du *cis*-thioindigo.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s)	Angle (en degrés)
4,4'-Cl	Benzène	4.6
4,4',5,5',7,7'-Cl	Benzène	4.8
4,4'-Me-5,6,7-Cl	Benzène	4.9
4,4'-Me-6,6'-Cl	Benzène	4.0
	CHCl <sub>3</sub>	3.6
4-Me-6-Cl-6'-OMe	Benzène	2.6
4,4',7,7'-Me	Benzène	4.4
4,4',7,7'-Me-5,5'-Cl	Benzène	5.6
	CHCl <sub>3</sub>	5.4
4,5-benzo-4',5'-benzo	Benzène	5.0
	CHCl <sub>3</sub>	3.2

On note la faible amplitude des déformations induites par ce type de substitution ; de 4 à 5° ; elles sont plus faibles dans le CHCl<sub>3</sub> que dans le benzène et quasiment indépendantes de la nature des substituants greffés. La rupture de la symétrie engendrée par ce type de substitution a pour conséquence l'apparition de deux transitions électroniques permises proches en énergie, alors que l'expérience ne délivre qu'un seul pic d'absorption. Cependant, les probabilités de transitions varient d'une molécule à l'autre et, pour la grande majorité des cas traités, le plus petit des deux  $\lambda_{\max}$  est en bien meilleur accord avec l'expérience, et ce, quelles que soient les forces d'oscillateur calculées. Par expérience, nous savons que même si la TDDFT reste un outil performant pour les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur tendent à être moins en adéquation avec les tendances expérimentales. En conséquence, nous avons choisi le pic le plus hypsochrome. Nous représentons en Figure 6.18 la HOMO et la LUMO du thioindigo en conformation *trans* et *cis*. Pour les deux conformères, la première transition électronique permise présente un caractère HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Ces orbitales frontières semblables pour les deux isomères, de type  $\pi$ , se situent sur le chromophore H. La HOMO (LUMO) est essentiellement centrée sur les atomes de soufre et sur la double liaison C=C centrale (la simple liaison C-C et les groupements C=O). A partir de la topologie des orbitales frontières, on comprend que l'énergie de transition plus faible dans le *trans*-thioindigo résulte du fait que les atomes de soufre, qui perdent de la densité électronique lors de l'excitation (formellement, une charge positive peut être attribuée à l'atome de soufre, S<sup>+</sup>), sont stabilisés par les unités C=O voisines qui subissent un surplus de densité électronique (C<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>) lors de la transition vers l'état excité. Dans le cas du conformère *cis*, à l'état excité, les atomes de soufre sont côte à côte, et se déstabilisent mutuellement (on a deux charges positives partielles proches) : l'énergie

de l'état excité du thioindigo est plus élevée, le  $\lambda_{\max}$  est donc plus petit.

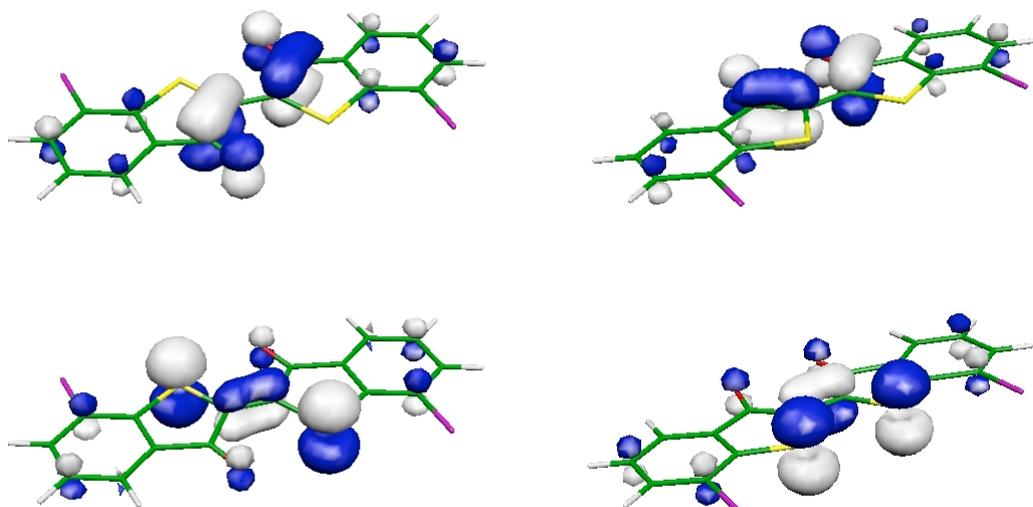


FIGURE 6.18: Topologie de la HOMO (en bas) et de la LUMO (en haut) du *trans* (gauche) et *cis* (droite) du 7,7'-Cl-thioindigo. Ces orbitales moléculaires sont obtenues en utilisant le niveau de théorie PCM(benzène)-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM(benzène)-PBE0/6-311G(d,p).<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

### 6.3.2.2 Substitution du thioindigo

Dans les Tables 6.17 et 6.18 et à la Figure 6.19, nous comparons les  $\lambda_{\max}$  calculés en PCM-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p) avec les données expérimentales pour des thioindigos substitués aux positions 4 à 7. Cela représente un jeu de 55 formes substituées, considérées dans différents solvants et, pour certaines, sous les conformations *trans* et *cis*, donnant au total, une centaine de cas différents. Ces Tables montrent que l'accord entre la théorie et l'expérience est excellent. Comme pour l'indigo, les prédictions s'avèrent plus précises pour les dérivés halogénés et alkylés que pour les colorants nitro et méthoxy/éthoxy. Plus particulièrement, pour ces composés, les plus grands écarts à l'expérience sont notés pour les substitutions 5,5'.

TABLE 6.17: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques PCM-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p) et expérimentaux pour les indigos symétriquement disubstitués.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s)	Théorie		Exp.		Ref.
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
4,4'-Cl	Benzène	546	491 (513)	548	486	143
	Xylène	546		545		201
4,4'-OMe	Xylène	553 <sup>215</sup>		540		216
	TCE	552 <sup>215</sup>		554		8
5,5'-F	Benzène	565		559		217
5,5'-Br	Benzène	564	508	559/555	-/496	218/ 145
	Xylène	564		556		201
5,5'-Cl	Benzène	563		559		218
	Xylène	563		548		201
5,5'-Me	Benzène	556		558		218
	Xylène	556		562/556		219/ 220
5,5'-CF <sub>3</sub>	Benzène	535		535		217
5,5'-Et	Cyclohexane	553		546		221
	Benzène	555		558		221
	Xylène	555		555		220
5,5'- <i>i</i> Pr	Xylène	556 <sup>215</sup>		556		220
5,5'- <i>t</i> Bu	Cyclohexane	551 <sup>215</sup>		548		221
	Benzène	553 <sup>215</sup>	497 <sup>222</sup>	554	492	143
	Xylène	554 <sup>215</sup>		556		220
5,5'-NO <sub>2</sub>	Benzène	531		513		223
5,5'-OMe	Xylène	605 <sup>215</sup>		588		216
	TCE	613 <sup>215</sup>		590		8
5,5'-OCF <sub>3</sub>	Benzène	549		549		217
5,5'-OEt	Benzène	605		588		224
5,5'-SCF <sub>3</sub>	Benzène	538		548		217
5,5'-SO <sub>2</sub> Me	Xylène	534		519		225
6,6'-Br	Xylène	534		540		201
6,6'-Cl	Benzène	532		535		143
	Xylène	532		539/538		201/ 201
6,6'-NO <sub>2</sub>	Benzène	585		567		223
6,6'-OEt	Benzène	507	462	515/515/515	459/458/-	226/ 227/ 224
				516/516/517		460/458/459
	Xylène	506		519		201
6,6'-SEt	CHCl <sub>3</sub>	508	468	521	467	226
	Xylène	522 <sup>215</sup>		535		201
6,6'-SO <sub>2</sub> Me	Xylène	559		558		225
7,7'-Br	Benzène	546		546		218
7,7'-Cl	Benzène	546	493	545/544	488	218/ 143
				551		218
7,7'-Me	Benzène	545		545		219/ 220
	Xylène	545		494/548		219/ 220
7,7'-Et	Xylène	543		549		220
7,7'- <i>i</i> Pr	Xylène	551 <sup>215</sup>		549		220

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Solvant(s)	Théorie		Exp.		Ref.
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
7,7'- <i>t</i> Bu	Xylène	550		549		220
7,7'-NO <sub>2</sub>	Benzène	519		524		223

TABLE 6.18: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques PCM-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p) et expérimentaux pour les indigos substitués.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s)	Théorie		Exp.		Ref.
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
4,4'-Cl-7,7'-Me	Xylène	549		554		202
4,4',5,5',7,7'-Cl	Benzène	569	528 (502)	564	493	227
4,4'-Me-5,5'-Cl-7,7'-OMe	Xylène	597		591		201
4,4'-Me-5,6,7-Cl	Benzène	549	514 (491)	551	493	227
4,4'-Me-6,6'-Cl	Benzène	530	481 (506)	538	483	226, 227
	CHCl <sub>3</sub>	530	483 (504)	541	490	161, 226
4,4'-Me-6,6'-Cl-7,7'-iPr	Xylène	542 <sup>215</sup>		549		228
4-Me-6-Cl-6'-OMe	Benzène	520	471 (496)	527	473	145
4,4'-Me-6,6'-Br	Xylène	532		543		201
4,4',7,7'-Me	Benzène	545	489 (512)	553	493	143
	Xylène	544		552		201
4,4',7,7'-Me-5,5'-Cl	Benzène	569	529 (492)	568	505	226, 227
	CHCl <sub>3</sub>	569	533 (490)	575	515	161, 226
4,4'-iPr-7,7'-Me	Xylène	554 <sup>215</sup>		559		229
4,5-benzo-4',5'-benzo	Benzène	558	509 (532)	562	500	226
	Chlorobenzène	559		558		230
	CHCl <sub>3</sub>	557	512 (527)	559	508	161, 226
5,5'-Cl-7,7'-Me	Benzène	565	510	565/563	500/499	226/ 143
	Xylène	565		566		201
	CHCl <sub>3</sub>	567	516	568/565	508/ -	226/ 161
5,5'-Br-6,6'-OEt	Benzène	524	479	526	467	226
	Xylène	524		529		201
	CHCl <sub>3</sub>	525	484	526	476	226
5,5'-Br-6,6'-NH <sub>2</sub>	Xylène	503		519		201
5,5',7,7'-Me	Benzène	560	504 <sup>222</sup>	564	491	227
	CHCl <sub>3</sub>	563		568		161
5-NO <sub>2</sub>	Benzène	541		540		231
5-OEt	Benzène	586		561		224
5-OEt,5'-NO <sub>2</sub>	Benzène	603		562		224
5-OEt,6'-NO <sub>2</sub>	Benzène	631		578		224
6,6'-Cl-7,7'-Me	Benzène	541	487	543	484	143
	Xylène	541		545		202
6-NO <sub>2</sub>	Benzène	572		561		231
6-OEt	Benzène	525		531		224
6-OEt,5'-NO <sub>2</sub>	Benzène	522		527		224
6-OEt,6'-NO <sub>2</sub>	Benzène	558		549		224
6-SO <sub>2</sub> Me	Xylène	553		552		232

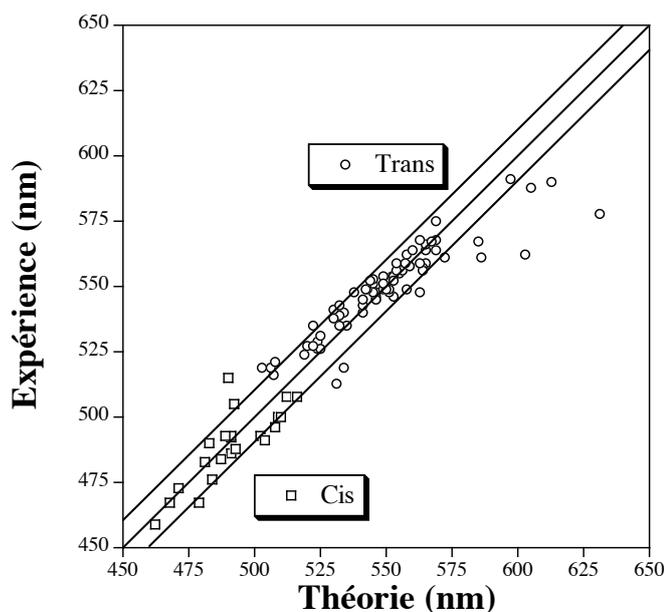


FIGURE 6.19: Confrontation entre  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques et expérimentaux des dérivés *trans* et *cis* du thioindigo (Tables 6.17 et 6.18). Les spectres sont évalués au niveau PCM-PBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p). La ligne centrale décrit un accord parfait entre la théorie et l'expérience alors que les deux lignes latérales décrivent la limite absolue de précision fixée à 10 nm.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

En considérant que l'ensemble des calculs TDDFT ont été réalisés dans différents solvants, en tenant compte de deux conformations, et sur une grande variété de dérivés, alkyls, halogènes,... nous pouvons affirmer que la précision de la TDDFT, dans ce contexte, reste très impressionnante. Pour les 78 *trans*-thioindigos, on calcule une MSE de -1 nm (la théorie surestime faiblement les  $\lambda_{\max}$ ), la MAE est de 7 nm, la ME vaut 5 nm, la RMS est de 11 nm et seulement 20 % (16/78) des  $\lambda_{\max}$  s'écartent de plus de 10 nm de l'expérience. Les valeurs correspondantes en eV sont de : MSE=0.001 eV, MAE=0.03 eV, ME=0.02 eV et RMS=0.04 eV. On dénombre seulement deux cas dont les déviations excèdent les 25 nm/0.10 eV : les substitutions 5-OEt,5'-NO<sub>2</sub> et 5-OEt,6'-NO<sub>2</sub>. Pour les dérivés *cis*, la statistique fournit des résultats similaires à ceux rencontrés pour les conformères *trans* : MSE=-2 nm (0.01 eV), MAE=7 nm (0.04 eV), ME=3 nm (0.031 eV), RMS=9.1 nm (0.04 eV), et on dénombre 23 % des colorants (5/22) pour lesquels l'erreur entre la théorie et l'expérience excède les 10 nm. Concernant les 99 déplacements auxochromiques, la précision atteint 7 nm et seulement 20 cas sont estimés avec une erreur dépassant 10 nm.

### 6.3.2.3 Evaluation des spectres UV/VIS de composés apparentés au thioindigo

Dans cette section, nous présentons la simulation des spectres UV/VIS de composés apparentés (Figures 6.20 et 6.21, Table 6.19) au thioindigo. Ces différents systèmes constituent un aperçu des modifications obtenues (i) en réduisant progressivement le nombre d'électrons  $\pi$  (ces molécules s'apparentent plus à la structure chimique du chromophore H), (ii) en modifiant l'hétéroatome dans le chromophore, (iii) en enlevant un atome de soufre, (iv) en additionnant un troisième soufre, et finalement (v) en gardant la même unité chromophorique tout en ajoutant des électrons  $\pi$ . De plus, nous avons aussi traité la thioépindolidione, IN-22, une molécule conjuguée qui possède la même formule moléculaire que le thioindigo, mais dont la structure est plus proche de celle de l'anthraquinone.

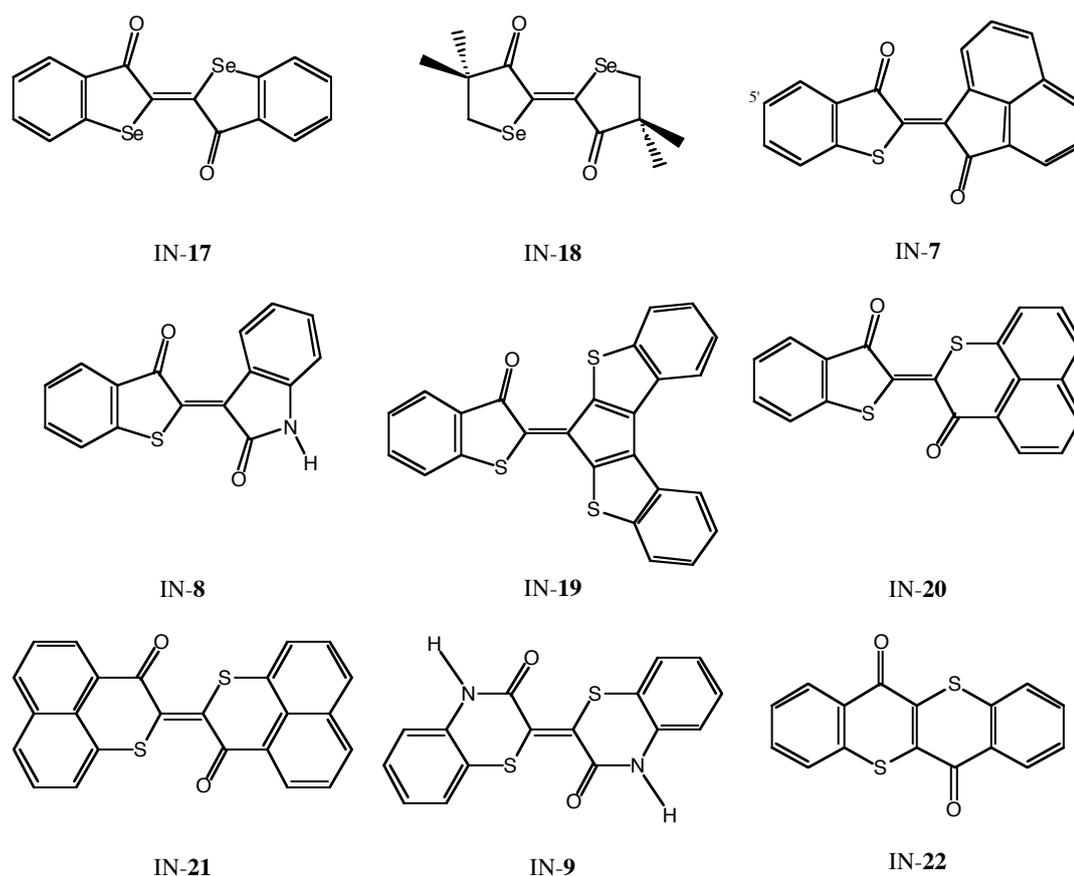


FIGURE 6.20: Structures développées de composés apparentés au thioindigo.

TABLE 6.19: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) théoriques PCM-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM-PBE0/6-311G(d,p) et expérimentaux pour la série de composés apparentés (Figure 6.20) au thioindigo.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Substituant(s)	Solvant(s)	Théorie		Exp.		Ref.
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
IN-17	Gaz	548		530/527		133/ 233
	Cyclohexane	566	512 (487)	555	473	233
	CCl <sub>4</sub>	567		558		131, 133
	Benzène	568	514 (487)	562	485	142, 233
	Toluène	568	515 (487)	562	485	234
	Xylène	568		563		133
	CHCl <sub>3</sub>	569	519 (484)	564	495	233
	TCE	569		570		132, 133
	EtOH	568	525 (481)	562/559/559	-/478/-	132, 133/ 233/ 168
IN-18	Gaz	464		455		233
	Cyclohexane	480		476		168, 233
	Benzène	482		480		168, 233
	CHCl <sub>3</sub>	481		482		139, 168, 233
	EtOH	481		478		168, 233
IN-7	Cyclohexane	513	466 (502)	508	457	145

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Solvant(s)	Théorie		Exp.		Ref.
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	
	Benzène	515	468 (502)	514/512	465/467	227/ 145
	Xylène	515		517/478		201/ 235
	EtOH	516		510		236
5'-Br-IN-7	Cyclohexane	528	476 (509)	517	464	145
	Benzène	529	476 (509)	517	462	145
	Xylène	529		521/524		201/ 235
IN-8	Benzène	517		505		145
	Xylène	517		545 (508)		201
IN-19	Acétonitrile	517		509		237
IN-20	Cyclohexane	592	497	580	474	145
	Benzène	595	499	591	483	145
IN-21	Cyclohexane	638		617		145
	Benzène	642		623		145
IN-9	DMSO	447		450		238
7,7'-Cl-IN-9	DMSO	444		450 (480)		239
IN-22	CHCl <sub>3</sub>	433		448		139

Tout comme pour les valeurs de la Table 6.15, les  $\lambda_{\max}$  des composés IN-17 et IN-18 calculés en phase gazeuse sont légèrement trop élevés. Néanmoins, les valeurs expérimentales et théoriques deviennent comparables pour les molécules solvatées. La substitution du soufre par le sélénium induit un déplacement bathochromique du spectre d'absorption, +18 nm dans le CHCl<sub>3</sub>, un peu surestimé par la théorie, + 25 nm. Tout comme pour le thioindigo, le déplacement du spectre UV/VIS lorsque l'on passe de la structure IN-17 à IN-18 est bien reproduit, -88 nm. Pour le *cis*-sélénoindigo (IN-17), Ross, Blanc et Matticoli ont mesuré un  $\lambda_{\max}$  de 485 nm dans le toluène.<sup>234</sup> Dans ce même solvant, la structure du *cis*-sélénoindigo est non-plane : l'angle dièdre C-C=C-C est calculé à 5.4° et le  $\lambda_{\max}$  associé est de 515 (487) nm. Tout comme pour les *cis*-thioindigos, l'ordre des forces d'oscillateur est inversé mais le second pic est en parfait accord avec l'expérience.

Les hemi-thioindigos (IN-7, IN-8 et IN-19) sont des colorants qui trouvent une application particulière dans le photochromisme *dual mode*.<sup>240</sup> Pour ces composés, on remarque un bon accord entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales, bien que l'effet bathochromique de la substitution 5'-Br sur le composé IN-7 soit sous-estimé. Pour le conformère *cis* du composé IN-8, Rogers *et al.* ainsi que Haucke et Paetzold ont mesuré un  $\lambda_{\max}$  de 465<sup>227</sup>/467 nm<sup>145</sup> dans le benzène ; la valeur fournie par PBE0 est très proche : 468 nm. Pour le composé IN-8, Haucke *et al.* ne rapportent qu'un seul pic mesuré à 505 nm<sup>145</sup> alors que Formanek, dans le même solvant, mesure deux pics d'absorption, à 508 et 545 nm.<sup>201</sup> Notre valeur théorique évaluée à 517 nm est plus en accord avec les résultats plus récents de Haucke *et al.* Pour le dérivé IN-19, Mizuguchi *et al.* évaluèrent, à l'aide de la méthode semi-empirique ZINDO//AM1, le  $\lambda_{\max}$  à 393 nm contre 509 nm dans l'expérience.<sup>237</sup> Notre méthode, quant à elle, prédit un  $\lambda_{\max}$  de 517 nm. Bien que possédant plus d'électrons  $\pi$  que le IN-17, tout en étant plane, la structure IN-19 absorbe à des longueurs d'onde plus courtes. Ce déplacement hypsochromique s'explique par le fait que la première transition, HOMO  $\rightarrow$  LUMO, à 805 nm présente une force d'oscillateur négligeable, 0.0002. Le premier pic apparaissant à 517 nm correspond principalement à une transition HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO avec une faible contribution de type HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO. En augmentant la taille du système  $\pi$ , composés IN-20 et IN-21, on remarque que le déplacement bathochromique induit lorsque l'on passe du composé IN-23  $\rightarrow$  thioindigo  $\rightarrow$  IN-20  $\rightarrow$  IN-21 est surestimé par la théorie. Le déplacement mesuré entre les composés IN-23 ( $\lambda_{\max}$  de 502 nm pour le conformère *trans* dans le CHCl<sub>3</sub>)<sup>135,136</sup> et IN-21 ( $\lambda_{\max}$  mesuré à 623 pour l'isomère *cis*, dans le benzène),<sup>145</sup> est de +121 nm alors que la théorie prédit une variation de +150 nm. Pour la thiazine-indigo, structure IN-9, la théorie est en parfait accord avec l'expérience. Concernant le

7,7'-Cl-IN-9, la diffraction par rayons X révèle une structure plane<sup>239</sup> alors que nos calculs montrent, en solution dans le DMSO, une structure légèrement tordue. Si on impose que ce composé soit plan, on déplace le spectre d'absorption de +14 nm. Comparées aux MO du thioindigo, la HOMO et la LUMO du *trans*-7,7'-Cl-thiazine-indigo sont topologiquement très proches (Figure 6.22). On notera néanmoins un faible excès de densité électronique sur les atomes de soufre au niveau de la LUMO qui, en interaction avec la densité électronique localisée sur les atomes d'oxygène, amène à l'augmentation de son énergie, expliquant en partie que le composé IN-9 possède un  $\lambda_{\max}$  plus petit que celui du *trans*-thioindigo. Le  $\lambda_{\max}$  de la thioépindolidione apparaît à des énergies plus élevées que celles du chromophore IN-24 correspondant, 467 nm dans le chloroforme.<sup>139</sup> Même si cet effet demeure assez contre-intuitif (comme le système  $\pi$  a été étendu, on peut s'attendre à ce que le spectre d'absorption de IN-22 soit déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde), il est néanmoins qualitativement bien rendu par la théorie, 39 nm contre 19 nm.



FIGURE 6.21: Structures développées planes des structures IN-23 et IN-24.

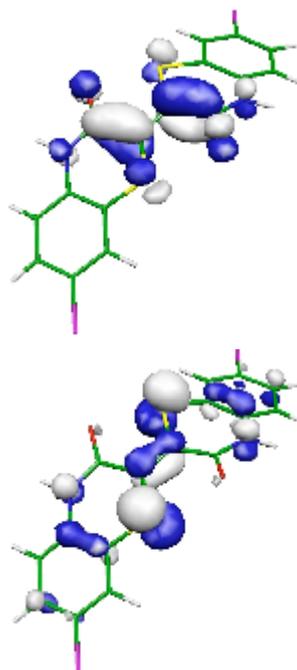


FIGURE 6.22: Topologie de la HOMO (en bas) et de la LUMO (en haut) de la 7,7'-Cl-thiazine-indigo. Ces orbitales sont obtenues au niveau théorique PCM(benzène)-TDPBE0/6-311+G(2d,p)//PCM(benzène)-PBE0/6-311G(d,p).<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

### 6.3.3 Utilisation de descripteurs moléculaires

Dans cette section, nous mettons en relation plusieurs descripteurs moléculaires (structuraux) et le spectre d'absorption du *trans*-thioindigo. Les descripteurs utilisés sont la longueur des doubles liaisons C=C et C=O du chromophore H optimisées en DFT. Il est important de souligner que la même démarche a été appliquée sur les dérivés de l'indigo et du *cis*-thioindigo sans donner pour autant des résultats probants. C'est pourquoi, dans cette section, nous n'exposons ici que l'analyse statistique issue des régressions réalisées sur les dérivés du *trans*-thioindigo.

Le *trans*-thioindigo étant une molécule rigide, la substitution des groupements phényles externes a peu d'impact sur le changement de longueur de ces liaisons. En effet, la longueur C=O la plus courte (longue) est de 1.211 Å (1.222 Å). Pour le lien C=C, on a des valeurs limites de 1.349 Å (1.354 Å). Alors qu'il n'existe aucune relation linéaire entre la longueur du lien C=O et la position sur le spectre UV/VIS du premier pic d'absorption (la régression linéaire fournit un coefficient de régression de 0.20), une corrélation satisfaisante est établie entre la longueur du lien C=C et le  $\lambda_{\max}$  théorique : on calcule un R de 0.78 (Figure 6.23). Un autre descripteur, la fréquence infra-rouge du mode d'élongation du lien C=O ( $\nu_{C=O}$ ), a été utilisé sur l'indigo par Weinstein et Wyman pour étudier l'effet de la force des ponts hydrogène intramoléculaires sur le  $\lambda_{\max}$ .<sup>163</sup> Cependant, l'absence de pont hydrogène au niveau du chromophore du thioindigo fait de  $\nu_{C=O}$  un piètre descripteur, le R est de 0.06. D'autres modes de vibration pourraient être des descripteurs moléculaires plus performants. Néanmoins, ils sont généralement difficiles à interpréter parce que, soit ils présentent des intensités trop faibles (par exemple pour le mode d'élongation du lien C=C central), soit ils se situent dans une région du spectre infra-rouge où plusieurs pics s'enchevêtrent et où il est donc difficile d'isoler les modes normaux d'intérêts.

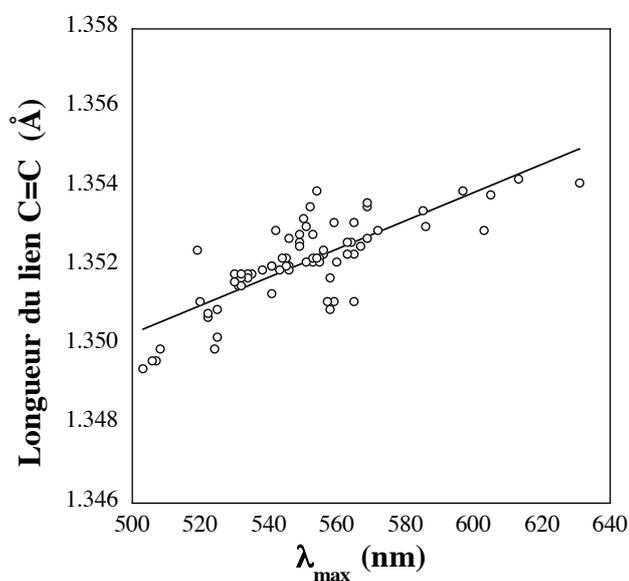


FIGURE 6.23: Corrélation entre la longueur du lien C=C central (en Å) et le  $\lambda_{\max}$  théorique (en nm).<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

## 6.3.4 Prédiction des spectres UV/VIS d'espèces inconnues

Dans la Table 6.20, nous fournissons une évaluation des  $\lambda_{\max}$  d'absorption de composés inconnus (représentés en Figure 6.24), c'est-à-dire, qui n'ont pas encore été synthétisés.

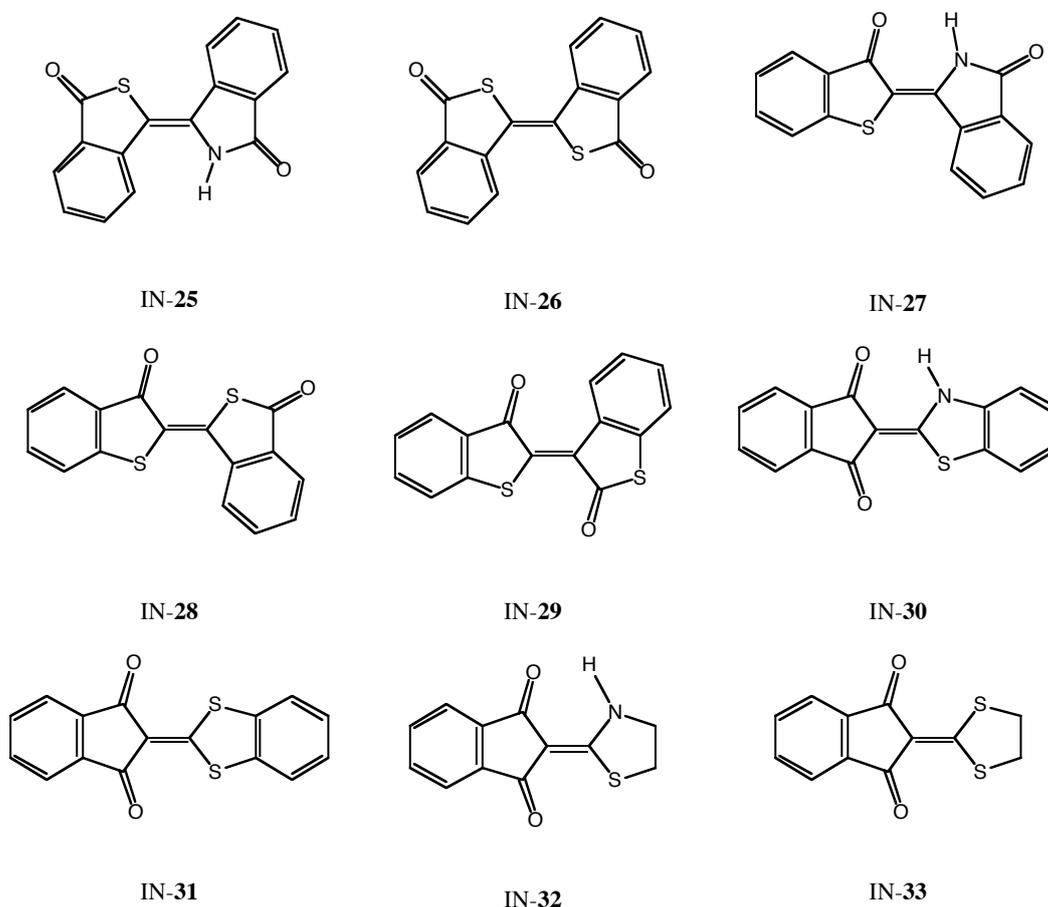


FIGURE 6.24: Structures développées planes des nouvelles structures dérivées de l'indigo et du thioindigo.

La procédure adoptée pour évaluer avec précision les  $\lambda_{\max}$  des “nouvelles” structures représentées en Figure 6.24 correspond à celle mise en place en section 5.2.3.2) :<sup>158</sup>

1. le niveau de théorie utilisé est : PCM-TDDFT/6-311+G(2d,p)//PCM-DFT/6-311G(d,p)
2. la fonctionnelle B3LYP a été utilisée pour simuler le spectre UV/VIS des composés présentant un pont hydrogène entre les groupements amine et carboxyle. PBE0 est utilisée pour les autres molécules : IN-25, IN-26, IN-28, IN-29, IN-31, IN-33.

Pour les composés IN-25 et IN-26, la déformation de l'angle dièdre S-C=C-N est similaire à celle rencontrée avec le composé IN-1 (170°, Figure 9.3) et nous évaluons à +10 nm le déplacement du spectre d'absorption du composé IN-1 lorsque les deux amines sont remplacées par des atomes de soufre. Pour les molécules qui, comme le composé IN-25, ne possèdent pas de pont hydrogène intramoléculaire, le remplacement du groupe -NH par un atome de soufre amène systématiquement à un déplacement bathochromique du spectre d'absorption, le soufre étant un atome plus “mou” que l'azote, cet effet était prévisible. Contrairement au composé IN-2 (Figure 9.3), les dérivés IN-27 et IN-28 possèdent une symétrie  $C_S$  à l'état fondamental. Pour ces deux composés, nous calculons un faible déplacement hypsochromique lorsque les atomes de soufre sont greffés à la molécule IN-2. Concernant la série des dérivés IN-10 → IN-30 → IN-31 (et la série : IN-11 → IN-32 → IN-33), on note un déplacement

TABLE 6.20: Prédiction des  $\lambda_{\max}$  (en nm) associés aux nouvelles structures dérivées de l'indigo et du thioindigo. (Figure 6.24.<sup>151</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

Composés	Solvant	fonctionnelle	$\lambda_{\max}$
IN-25	DMSO	PBE0	402
IN-26	DMSO	PBE0	405
IN-27	DMSO	B3LYP	491
IN-28	DMSO	PBE0	483
IN-29	Xylène	PBE0	527
IN-30	MeOH	B3LYP	354
IN-31	MeOH	PBE0	372
IN-32	MeOH	B3LYP	309
IN-33	MeOH	PBE0	330

bathochromique systématique du spectre d'absorption, +20 nm à chaque étape. Ce comportement est exactement l'opposé de celui rencontré lorsque l'on passe de l'indigo  $\rightarrow$  IN-6  $\rightarrow$  thioindigo.

## 6.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré la nécessité d'un traitement des résultats par régression linéaire simple ou multiple qui permet de réduire sensiblement la tolérance de notre outil prédictif. Par exemple, en ce qui concerne les dérivés d'origine anthraquinoïdique, nous avons appliqué notre méthodologie sur près de 200 cas différents (colorants/solvants) et il apparaît que, après traitement des résultats par régression linéaire multiple, les fonctionnelles B3LYP et PBE0 autorisent une prédiction de la longueur d'onde d'absorption maximale avec une erreur moyenne absolue limitée à 13 nm, cette précision étant valable pour tout solvant, polaire, apolaire, protique, aprotique. Une des applications pratiques de notre modèle prédictif a été l'optimisation des qualités colorantes de AB80. L'application du modèle a été réalisée sur une base de données composée de 28 dérivés d'une molécule prototype de AB80, APAQ ou 1,4-diNHPH-AQ. Plus précisément, nous avons montré que, même si la substitution de type 1,4-diNHPH modifie largement le spectre de l'anthraquinone (on calcule un déplacement bathochromique de environ 300 nm), les substitutions supplémentaires sur APAQ résultent très souvent en une modification faible de son spectre UV/VIS alors qu'une substitution 1,4,5,8-tétraNHPH-AQ amène un changement radical du spectre : on observe un déplacement bathochromique de environ 120 nm couplé à une augmentation de 100 % de la force d'oscillateur et donc de l'activité colorante de APAQ. Une corrélation entre le dipôle de la molécule calculé à l'état fondamental et l'évolution du  $\lambda_{\max}$  montre que l'effet bathochromique d'une substitution est renforcé pour les molécules à grand dipôle. D'autre part, nous montrons que la force d'oscillateur du colorant augmente lorsque des structures plus délocalisables sont combinées avec le noyau anthraquinoïdique ; cet effet est tout particulièrement observé pour le système anthraquinoïdique à 4-cycles. Ensuite, en ce qui concerne les dérivés pyranoïdiques, nous avons simulé les spectres d'absorption de plus de 80 formes substituées de la coumarine qui montrent, pour la plupart, deux états excités permis présentant une force d'oscillateur importante dans la région UV/VIS. Là encore, le traitement par régression linéaire simple des résultats PBE0 permet de réduire la précision de 12 à 7 nm. L'utilité de la SLR dans le cas des dérivés pyranoïdiques peut être justifiée par le fait que les transitions étudiées s'apparentent à des excitations à transfert de charge (CT) qui sont souvent difficiles à traiter avec la TDDFT. En effet, une application réalisée sur les *Laser Dyes* montre que la technique SLR est nécessaire puisqu'elle permet de réduire de moitié, 20 nm/ 0.28

eV, la tolérance de notre méthodologie. Enfin, dans le cas du traitement des dérivés du thioindigo, il s'avère que PBE0 fournit des  $\lambda_{\max}$  qui sont en très bon accord avec l'expérience : les effets de différents auxochromes sont prédits avec une précision de  $\pm 7$  nm (valeur moyennée sur l'ensemble des composés traités dans différents solvants). Plus précisément, sur 170 espèces étudiées, incluant d'autres chromophores similaires comme les dérivés des héli-thioindigos, des thiazine-indigos, et des sélénindigos, seuls six dérivés montrent une différence entre la théorie et l'expérience qui s'élève à plus 20 nm. D'un autre côté, le traitement des  $\lambda_{\max}$  des dérivés de l'indigo se fait préférentiellement avec la fonctionnelle B3LYP et a été appliqué au calcul des énergies d'excitation de 86 espèces différentes. Notre méthodologie est capable de prédire les  $\lambda_{\max}$  de dérivés de l'indigo avec une précision de 10 nm (précision valable dans n'importe quel solvant).

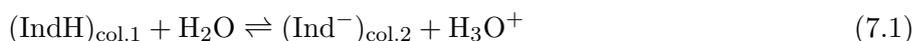
## Chapitre 7

# Effets du pH sur le spectre UV/VIS de l'alizarine et de la quinizarine

La troisième et dernière application illustrative de notre méthodologie consiste en l'évaluation des effets du pH sur le spectre UV/VIS de colorants organiques, c'est-à-dire la simulation de l'acidochromisme. A cette fin, nous avons calculé à l'aide de notre procédure PCM-TDDFT//DFT, maintenant bien établie, le spectre d'absorption de deux colorants : l'alizarine et la quinizarine, deux acides faibles. Dans ce chapitre, nous définirons tout d'abord ce que l'on entend par acidochromisme (section 7.1). Ensuite, nous présenterons en détail la procédure qui a été mise en place pour le calcul des  $\lambda_{\max}$  (section 7.2). Enfin, en sections 7.3 et 7.4, nous comparons les résultats théoriques à l'expérience.

### 7.1 L'acidochromisme

L'acidochromisme est le terme souvent utilisé pour décrire la capacité qu'a un colorant à changer de couleur lorsque le pH de son environnement varie. Généralement, les modifications de la structure chimique du colorant induite par le changement de l'acidité de son environnement sont réversibles. L'application la plus familière de l'acidochromisme réversible réside dans les indicateurs colorés de pH. Ces indicateurs sont utilisés dans les titrages acidimétriques qui permettent de déterminer la concentration d'une solution acide ou basique. En général, les indicateurs acidimétriques sont des acides faibles dont les formes ionisées ( $\text{Ind}^-$ ) et neutres ( $\text{IndH}$ ) présentent des colorations (col.) différentes. Pratiquement, l'équilibre de dissociation (d'ionisation) :



est caractérisé par une constante définie comme :

$$K = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{IndH}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{IndH}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 10^{-1.74} K_a \quad (7.2)$$

On définit le  $\text{p}K_a$  d'une réaction de dissociation d'un acide ou d'une base en milieu aqueux comme le cologarithme de la constante de dissociation :

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (7.3)$$

La raison pratique de ce choix est que les concentrations étant souvent très faibles, leur expression logarithmique est plus concise et "malléable".

Dans les conditions de titrage, l'indicateur est à trop faible concentration pour modifier le pH de la solution. Au contraire, c'est le pH de la solution qui détermine le déplacement de l'équilibre de dissociation de l'indicateur et par conséquent les concentrations relatives des deux formes colorées. La

couleur de la solution est imposée par la forme prédominante. On considère généralement que le virage s'obtient lorsque la concentration d'une des deux formes est 5 à 10 fois plus élevée que celle de l'autre forme. Ainsi, la zone de virage d'un indicateur recouvre un domaine approximatif de deux unités pH centré sur le  $\text{pK}_a$  de l'indicateur.

## 7.2 Méthodologie

Trois formes neutres et déprotonées des dérivés hydroxylés de AQ ont fait l'objet d'une étude méthodologique complète par Savko *et al.*<sup>241</sup> Plus précisément, les molécules d'intérêt sont l'alizarine, la quinizarine et le danthron (1,8-diOH-AQ). Dans cette étude, les auteurs ont démontré que : (i) comparé à B3LYP, PBE0 évalue plus efficacement le  $\lambda_{\text{max}}$  des formes neutres et déprotonées. De plus, les résultats délivrés par cette fonctionnelle semblent être moins sensibles à la taille de la base de fonctions atomiques utilisée ; (ii) l'inclusion du solvant, via le modèle PCM, améliore sensiblement la précision sur les prédictions des  $\lambda_{\text{max}}$ . Les effets du solvant sur le calcul des énergies d'excitation sont plus importants pour les espèces ioniques et l'erreur entre la théorie et l'expérience s'atténue significativement lorsque les effets du solvant sont pris en compte dans la procédure : la MAE passe de 0.43 eV à 0.17 eV.

Cependant, il est important de souligner que pour chaque composé, les auteurs ont réalisé les calculs TDDFT sur le tautomère le plus stable. Nous proposons dans notre approche d'évaluer l'impact du tautomérisme sur le spectre d'absorption de l'alizarine et de la quinizarine.

Compte tenu des conclusions exposées ci-dessus, la méthodologie que nous avons suivie dans ce travail pour le calcul des spectres UV/VIS des formes neutres et déprotonées de l'alizarine et la quinizarine est adoptée selon les points développés ci-dessous :

1. En accord avec la première conclusion des travaux de Savko et ses collaborateurs, nous avons choisi la fonctionnelle PBE0 pour optimiser la géométrie des colorants. Pour les calculs des énergies d'excitation électronique, en accord avec notre procédure établie précédemment (section 5.2.1), nous avons choisi les deux hybrides PBE0 et B3LYP. En effet, comme la procédure de Savko *et al.* ne tient pas compte des effets du tautomérisme, nous devons tester à nouveau la fiabilité de ces deux fonctionnelles pour le calcul des spectres électroniques.
2. La base de fonctions atomiques utilisée pour l'optimisation de la géométrie est 6-311G(d,p). Pour le calcul des états excités, nous avons opté pour une base bien plus étendue : 6-311++G(2d,2p). En effet, nos travaux réalisés sur les dérivés du sel de diazonium<sup>242</sup> montrent qu'une base similaire, 6-311+G(2d,2p), fournit des  $\lambda_{\text{max}}$  particulièrement convergés pour les espèces chargées. Dans le cadre de l'étude de structures chargées négativement, nous ajoutons une fonction diffuse supplémentaire afin d'assurer une caractérisation valable des états électroniques excités des anions.
3. Les effets du solvant (l'eau en l'occurrence) ont été pris en compte via le modèle PCM qui a été appliqué pour l'optimisation de la géométrie et les calculs TDDFT. Afin de faciliter la convergence des calculs PCM, nous avons utilisé l'option Radii=UAKS.

L'ensemble des valeurs expérimentales (obtenues en phase aqueuse) sont issues du travail de mémoire de L. Moineaux. Nous invitons le lecteur à consulter la référence 243 pour plus de détails sur la procédure expérimentale qui a été suivie lors de la détermination des spectres UV/VIS des formes neutre et anionique de l'alizarine et de la quinizarine.

## 7.3 Modélisation du spectre UV/VIS de l'alizarine

L'alizarine, AQ-21 (Figures 7.1 et 7.2), peut être considérée comme un acide faible mais ses  $\text{pK}_a$  expérimentaux varient sensiblement d'un auteur à l'autre : le  $\text{pK}_{a1}$  est calculé entre 6.6 et 7.5 alors que

le  $pK_{a2}$  varie entre 11.8 et 12.1 (ces valeurs sont obtenues par titrage spectrométrique d'absorption et de fluorescence).<sup>244,245</sup> Dans l'approche expérimentale définie par L. Moineaux, les gammes de pH adéquates sont : pH 1.2 pour la forme neutre, 8.6 pour l'anion et 11.9 pour le dianion.

En solution acide (pH = 1.2), le spectre d'absorption visible de l'alizarine présente une bande d'absorption centrée sur 432 nm, qui est attribuée à la forme neutre du colorant. Au fur et à mesure que le pH augmente, cette bande se déplace vers les longueurs d'onde plus élevées ; la solution jaune pâle virant progressivement au rose, pour atteindre 533 nm. Pour une solution tampon de pH = 8.6, la première dissociation est totale et la bande d'absorption est associée à la forme monoanion majoritaire (la forme neutre subsiste en trace, avec une concentration inférieure à  $10^{-8}$  mole par litre). Enfin pour un pH supérieur à 11.9, la solution devient violette et le spectre d'absorption montre l'apparition de plusieurs bandes d'absorption à 550 nm (épaulement), 570 nm et à 612 nm. Le phénomène à l'origine de ce dédoublement est probablement lié à l'existence de couplages vibroniques. En effet, la différence d'énergie entre le premier et le dernier pic d'absorption est de  $1841\text{ cm}^{-1}$ , elle est de  $1024\text{ cm}^{-1}$  entre le second et le troisième pic. Ces valeurs correspondent aux énergies associées aux modes d'élongation des groupements C=O et C=O<sup>-</sup> de l'alizarine : la théorie, PCM-PBE0/6-311G(d,p), délivre en effet des modes de vibration de moyenne intensité à  $1615$  et  $1633\text{ cm}^{-1}$  et de forte intensité à  $1461\text{ cm}^{-1}$  (pour C=O<sup>-</sup>).

La Figure 7.1 décrit les deux étapes **a** ou **b** puis **c** des déprotonations successives de l'alizarine. Dans le cas de l'hydroxyle en position  $\alpha$  du carbonyle (position 1, Figure 1.5), il y a manifestement possibilité de création d'un pont hydrogène intramoléculaire à six membres avec le groupement C=O. Pour le groupement hydroxyle en position  $\beta$  du carbonyle (en position 2), cette interaction avec le carbonyle devient impossible et la formation d'un pont H intramoléculaire ne peut avoir lieu qu'avec l'oxygène de la fonction alcool adjacente. Comparé à un hydroxyle en  $\alpha$ , dont la mobilité est réduite par le pont H créé avec le carbonyle, celui greffé en  $\beta$  peut former des interactions (ponts H, ...) intermoléculaires, soit avec une autre molécule de colorant (peu probable du fait que l'indicateur est utilisé en trace), soit avec le solvant (dans le cas où ce dernier présenterait des groupements protophiles et/ou protiques). Le groupement 2-OH étant plus accessible que le 1-OH, il se dissocie donc le premier. Cette hypothèse est confirmée par le calcul des énergies de point zéro  $U_0^0$  pour les deux situations : la différence d'énergie entre l'état électronique fondamental de la forme AQ-23 (-O<sup>-</sup> en  $\alpha$ ) et de la forme AQ-22 (-O<sup>-</sup> en  $\beta$ ) est calculée à  $1.09\text{ kcal mol}^{-1}$  (Figure 7.1). Naturellement, pour les espèces neutre (AQ-21) et monoanionique (AQ-22), on peut suspecter la présence de diverses formes de tautomères qui peuvent sensiblement modifier le spectre d'absorption de l'alizarine. Les structures des tautomères associés à AQ-21 et AQ-22 sont décrites dans les Figures 7.2 et 7.3.

En ce qui concerne le dianion, la seconde déprotonation conduirait à la proximité immédiate de deux charges négatives. Cette situation énergétiquement défavorable est stabilisée par résonance. En effet, l'hypothèse selon laquelle la seconde déprotonation entraînerait un transfert de charge, par exemple, de la position 1 vers la position 9 pour aboutir à la forme 1,10-cétone AQ-24a (Figure 7.4) semble tout à fait envisageable.

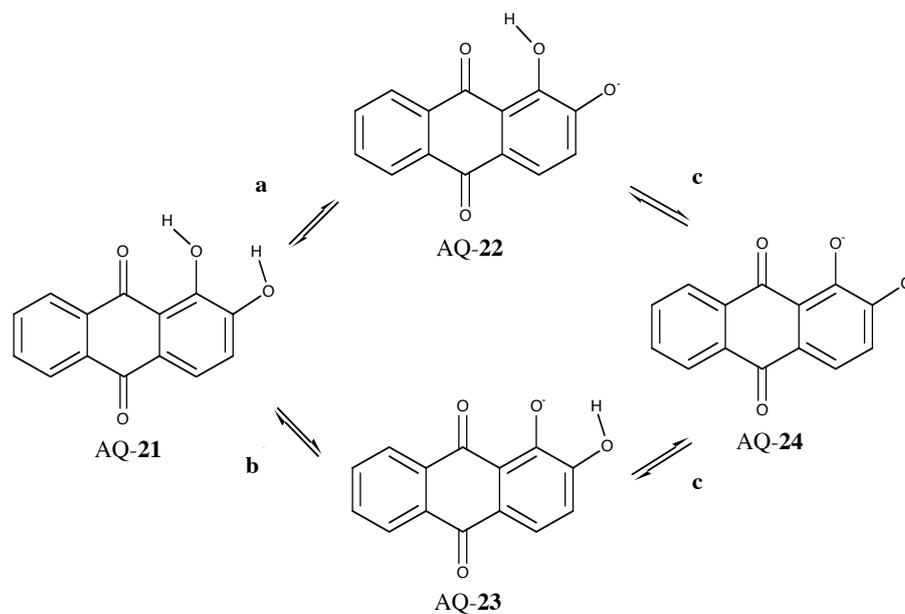


FIGURE 7.1: Schématisation des trois étapes de déprotonations successives de l'alizarine.

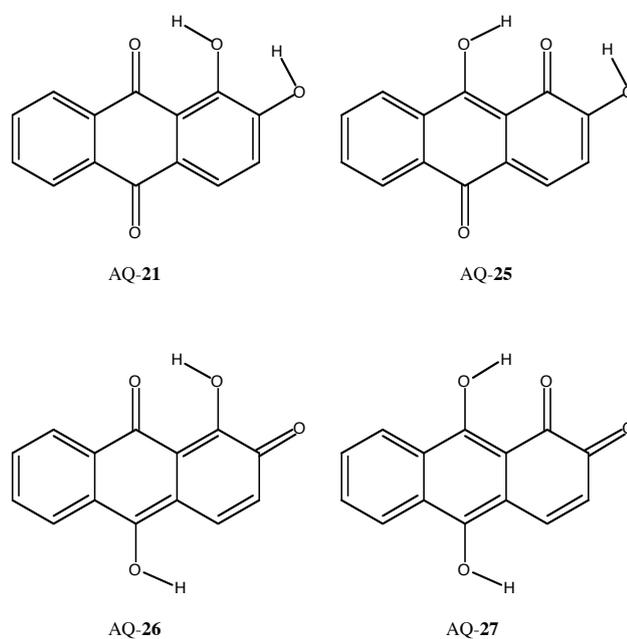


FIGURE 7.2: Structures développées planes des trois tautomères de AQ-21.

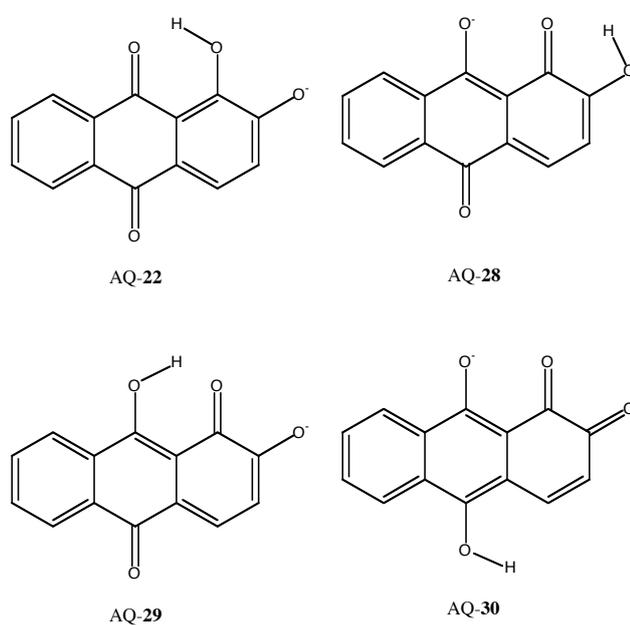


FIGURE 7.3: Structures développées planes des trois tautomères de AQ-22.

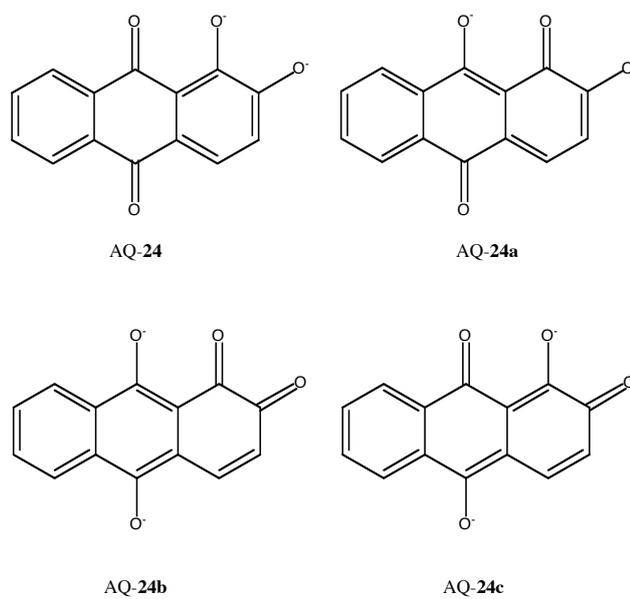


FIGURE 7.4: Structures développées planes des quatre formes mésomères de AQ-24.

Pour une population donnée d'un composé, la proportion,  $P_i$ , d'un de ces  $n$  tautomères est donnée par la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$P_i = e^{\frac{-\Delta G_i^{\text{taut}}}{Nk_B T}} \left( \sum_{j=1}^n e^{\frac{-\Delta G_j^{\text{taut}}}{Nk_B T}} \right)^{-1} \quad (7.4)$$

où  $Nk_B T$  vaut  $0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$ .  $\Delta G_{i(j)}^{\text{taut}}$  correspond à la différence d'énergie libre entre le tautomère  $i$  ( $j$ ) et le tautomère le plus stable, AQ-21 et AQ-22, pour la forme neutre et monoanionique, respectivement.

La Table 7.1 fournit les enthalpies libres standards associées aux équilibres de tautomérisation des formes neutre, AQ-21, et monoanioniques, AQ-22, de l'alizarine. Il est alors aisé, à partir de la relation (7.4), de calculer les différentes proportions de tautomères en équilibre à température ambiante. La Table 7.1 présente aussi, pour chaque tautomère, le  $\Delta G^{\text{taut}}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) et la proportion des espèces en solution ainsi que les  $\lambda_{\text{max}}$  (en nm) théoriques.

TABLE 7.1: Comparaison des  $\lambda_{\text{max}}$  (en nm) théoriques et expérimentaux pour les structures dérivées des formes neutres et déprotonées de l'alizarine. Pour chaque tautomère, nous fournissons le  $\Delta G^{\text{taut}}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) ainsi que la proportion  $P$  en solution et la différence absolue en nm (en eV) entre les  $\lambda_{\text{max}}$  théoriques et expérimentaux. Les calculs sont réalisés au niveau de théorie PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/B3LYP/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

Composés	$\Delta G^{\text{taut}}$	$P$	$\lambda_{\text{max}}$		Exp.	Erreur absolue	
			PBE0	B3LYP		PBE0	B3LYP
neutres (pH $\leq 1.2$ )							
AQ-21	0.0	1.0	432	443	432	0.0 (0.0)	11 (0.07)
AQ-26	14.00	0.0	499				
AQ-37	14.27	0.0	505				
monoanions (pH=8.6)							
AQ-22	0.0	0.712	573	593	533	40 (0.16)	60 (0.24)
AQ-28	0.53	0.288	495	512		38 (0.18)	21 (0.10)
AQ-29	4.31	0.0	634				
AQ-30	15.33	0.0	521				
dianions (pH $\geq 11.9$ )							
AQ-24	-	-	557	571	570	13 (0.05)	1 (0.001)
MAE						23 (0.10)	

Pour la forme neutre de l'alizarine (pH  $\leq 1.2$ ), seule la structure AQ-21 existe en solution. Les tautomères AQ-26 et AQ-27 se révèlent trop instables, les  $\Delta G^{\text{taut}}$  valent  $14.00 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $14.27 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivement, pour que l'isomérisation prenne place à température ambiante. Notons que le tautomère AQ-25 n'a pu être obtenu. En effet, lors de l'optimisation, l'oxygène 9 perd son proton au profit du carbonyle en position 1, on revient vers la forme AQ-21. Pour la forme monoanionique de l'alizarine, deux tautomères co-existent en solution. Plus précisément, il s'agit des structures AQ-22 (le plus stable) et AQ-28, dont le  $\Delta G^{\text{taut}}$  vaut  $0.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ , pour lesquelles nous calculons un rapport molaire de 2.5/1 en solution. Il est important de souligner que la structure AQ-28 est identique à AQ-23 (elles sont reliées par mésomérie); ceci signifie que le  $\text{pK}_{\text{a}1}$  de l'alizarine ne correspond pas tout à fait à la déprotonation exclusive de l'hydroxyle en position 2. En effet, après déprotonation, la probabilité de voir la charge négative migrer sur l'oxygène en position 1 est de 30 %.

Comme le montre la Table 7.1, les MAE associées aux hybrides PBE0 et B3LYP sont équivalen-

tes : alors que pour l'espèce neutre, c'est PBE0 qui fournit le meilleur accord, B3LYP quant à elle, fournit un  $\lambda_{\max}$  en parfait accord avec l'expérience, pour l'espèce totalement déprotonée. Pour l'espèce monoanionique, le  $\lambda_{\max}$  résultant du mélange de l'espèce AQ-22 et son tautomère AQ-28 a été approché en simulant, à l'aide de fonctions gaussiennes (selon le formalisme développé en section 3.5), le spectre expérimental. La Figure 7.5 montre l'allure de la courbe R résultant de la somme des courbes relatives à AQ-22 et AQ-28. Le pic d'absorption théorique est centré sur 554 nm et cette valeur est en bon accord avec l'expérience (533 nm). L'erreur sur le calcul du  $\lambda_{\max}$  pour l'espèce monoanionique est de 21 nm (0.09 eV), ce qui a pour conséquence de réduire de moitié la MAE calculée avec PBE0 : de 23 nm (0.10 eV) à 12 nm (0.05 eV). Notons que le déplacement du spectre d'absorption de l'alizarine lorsque l'on passe de la forme neutre AQ-21  $\rightarrow$  la forme monoanionique (AQ-22 + AQ-28)  $\rightarrow$  AQ-24 est maintenant bien rendu par la théorie : 432 nm (PBE0)  $\rightarrow$  554 nm (PBE0)  $\rightarrow$  571 nm (B3LYP) contre 432 nm  $\rightarrow$  533 nm  $\rightarrow$  570 nm expérimentalement.

Nous présentons en Figures 9.5, 9.6, 9.7 et 9.8 (appendice 5) les orbitales moléculaires frontières impliquées dans le processus d'excitation électronique de AQ-21, AQ-22, AQ-28 et AQ-24. Comme le montre la Figure 9.7, pour AQ-28, il y a proximité de deux charges négatives dans l'état excité (l'oxygène O10 et le  $-O^-$  en  $\alpha$  sont côte à côte et se déstabilisent mutuellement puisque l'on a deux charges négatives partielles proches) ; l'énergie de l'état excité de l'anion est plus élevée ; le  $\lambda_{\max}$  de AQ-28 est donc plus petit que celui de AQ-22. Pour ce dernier, le pont H intramoléculaire  $-C=O\dots H-O-$  stabilise les deux atomes d'oxygène qui gagnent de la densité électronique lors de l'excitation. Lors de la seconde déprotonation, le déplacement hypsochromique du pic d'absorption de AQ-22 s'explique dès lors par la rupture du pont H intramoléculaire.

La différence entre le  $\lambda_{\max}$  de AQ-24 et AQ-28 (ou la différence entre le  $\lambda_{\max}$  de AQ-28 et de AQ-21) nous permet d'évaluer la force de l'auxochrome alcoolate à + 62 nm (+ 63 nm). De la même manière, l'effet du pont H intramoléculaire est évalué à + 80 nm ( $\lambda_{\max}^{AQ-22} - \lambda_{\max}^{AQ-28}$ ).

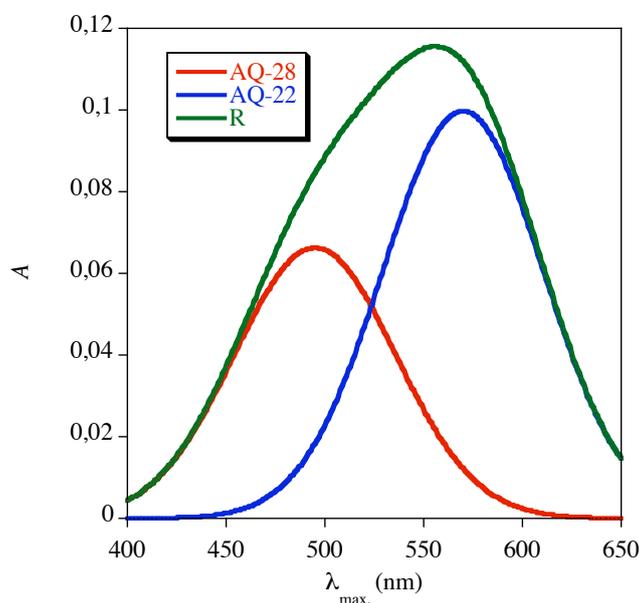


FIGURE 7.5: Spectre d'absorption UV/VIS (R) résultant d'un ajustement gaussien des pics d'absorption de AQ-22 et AQ-28 en proportion 2.5/1. Les  $\lambda_{\max}$  (en nm) sont issus des calculs PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p). Les forces d'oscillateurs  $f$  associées à AQ-22 et AQ-28 sont calculées à 0.14 et 0.23, respectivement, au niveau PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p).

## 7.4 Modélisation du spectre UV/VIS de la quinizarine

Selon la littérature, la valeur du  $pK_{a1}$  de la quinizarine (AQ-**32**, Figure 7.6) est de 9.90 et celle de son  $pK_{a2}$  est de 11.18 (ces valeurs sont obtenues par titrage fluorimétrique). La première bande ( $pH < 9$ ) centrée à 480 nm est attribuée à la forme neutre du colorant.<sup>244</sup> Le changement de coloration du jaune pâle à l'orange pâle (lorsque le  $pH$  varie de 9 à 11) indique un déplacement vers les longueurs d'onde plus élevées (560 nm) associées à la forme monoanion. Enfin, pour un  $pH > 11$ , la forme totalement déprotonée de couleur bleu-violet est caractérisée par un spectre présentant plusieurs maxima (560 et 600 nm) révélant vraisemblablement un couplage vibronique.

La molécule étant de symétrie  $C_{2v}$ , le 1-OH n'est pas discernable du 4-OH et inversement : la déprotonation ne sera donc pas favorisée sur un hydroxyle en particulier. La Figure 7.6 présente les mésomères pour la forme neutre, AQ-**32**, AQ-**33** et AQ-**34**, et monoanionique, AQ-**35** et AQ-**36**, de la quinizarine. La Table 7.2 fournit les enthalpies libres standards associées aux équilibres de tautomérisation des formes neutre, AQ-**32**, et monoanionique, AQ-**35**, de la quinizarine. L'analyse des enthalpies libres de tautomérisation indique que pour les formes neutre et monoanionique, aucun tautomère n'apparaît. Les  $\Delta G^{\text{taut}}$  sont, en effet, trop élevés : 6.14 et 2.26 kcal mol<sup>-1</sup> pour AQ-**34** et AQ-**36**, respectivement. Notez que le tautomère AQ-**33** ne se forme pas en solution : lors de l'optimisation, l'oxygène 10 perd son proton au profit du carbonyle en position 4 (et on a un retour vers la forme majoritaire AQ-**32**) : dans le formalisme DFT, la structure AQ-**33** n'est associée à aucun minimum d'énergie en solution.

TABLE 7.2: Comparaison des  $\lambda_{\text{max}}$  (en nm) théoriques et expérimentaux pour les structures dérivées des formes neutres et déprotonées de la quinizarine. Pour chaque tautomère, nous fournissons le  $\Delta G^{\text{taut}}$  (en kcal mol<sup>-1</sup>) ainsi que la proportion  $P$  en solution et la différence absolue en nm (en eV) entre les  $\lambda_{\text{max}}$  théoriques et expérimentaux. Les calculs sont réalisés au niveau de théorie PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0-TDB3LYP/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

Composés	$\Delta G^{\text{taut}}$	$P$	$\lambda_{\text{max}}$		Exp.	Erreur absolue	
			PBE0	B3LYP		PBE0	B3LYP
neutres ( $pH \leq 9.0$ )							
AQ- <b>32</b>	0.0	1.0	455	468	478	23 (0.13)	10 (0.06)
AQ- <b>34</b>	6.14	0.0	496				
monoanions ( $pH = 11.3$ )							
AQ- <b>35</b>	0.0	1.0	554	570	560	6 (0.02)	10 (0.04)
AQ- <b>36</b>	2.26	0.0	569				
dianions ( $pH \geq 12.2$ )							
AQ- <b>37</b>	-	-	550	564	563	13 (0.05)	1 (0.003)
MAE						14 (0.07)	7 (0.05)

Comme le montre la Table 7.2, la MAE de B3LYP, 7 nm ou 0.05 eV, est très similaire à celle calculée pour PBE0, 14 nm ou 0.07 eV. Si on observe l'évolution du spectre d'absorption lorsque l'on passe de la forme neutre aux deux formes anioniques, on remarque un déplacement bathochromique important du spectre de la quinizarine lors de la première déprotonation : lorsque l'on passe de AQ-**33** → AQ-**35**, nous calculons un déplacement de + 100 nm (PBE0), expérimentalement, il est mesuré à 102 nm. Cela confirme que la théorie est non seulement capable d'évaluer précisément les  $\lambda_{\text{max}}$  de la quinizarine sous ses formes neutre et chargées, mais est aussi capable de reproduire de manière précise les déplacements du  $\lambda_{\text{max}}$  lors de la déprotonation du colorant. A partir de la topologie des orbitales moléculaires frontières pour les formes neutre et déprotonées (Figures 9.9 à 9.11, appendice 5), nous montrons que si les LUMO des trois composés sont très proches, il n'en est pas de même pour

les HOMO. En effet, comparée aux autres composés, la HOMO de AQ-35 présente une distribution sensiblement plus délocalisée, ce qui justifie un déplacement bathochromique important lors de la première déprotonation de la quinizarine.

Expérimentalement, le passage de AQ-35  $\rightarrow$  AQ-37 n'induit pas de changement majeur sur la position du  $\lambda_{\max}$ , ce qui est confirmé par notre méthodologie. La Figure 9.11 illustre la topologie des orbitales frontières de AQ-37 et montre que pour cette structure, on a deux paires de charges négatives (chaque couple étant à l'opposé de la molécule) à l'état fondamental (ces charges se diluent dans le noyau anthracénique lors de l'excitation) ; l'énergie de l'état fondamental de AQ-37 est plus élevée que celle de AQ-35 et le  $\lambda_{\max}$  résultant de la seconde déprotonation est donc (un peu) plus petit que celui de AQ-35. Expérimentalement, c'est le contraire qui est constaté. Néanmoins, cette différence (très faible) entre la théorie et l'expérience peut être justifiée par le fait que, pour la quinizarine, l'existence de couplages électron-phonon fausse sans aucun doute la comparaison.

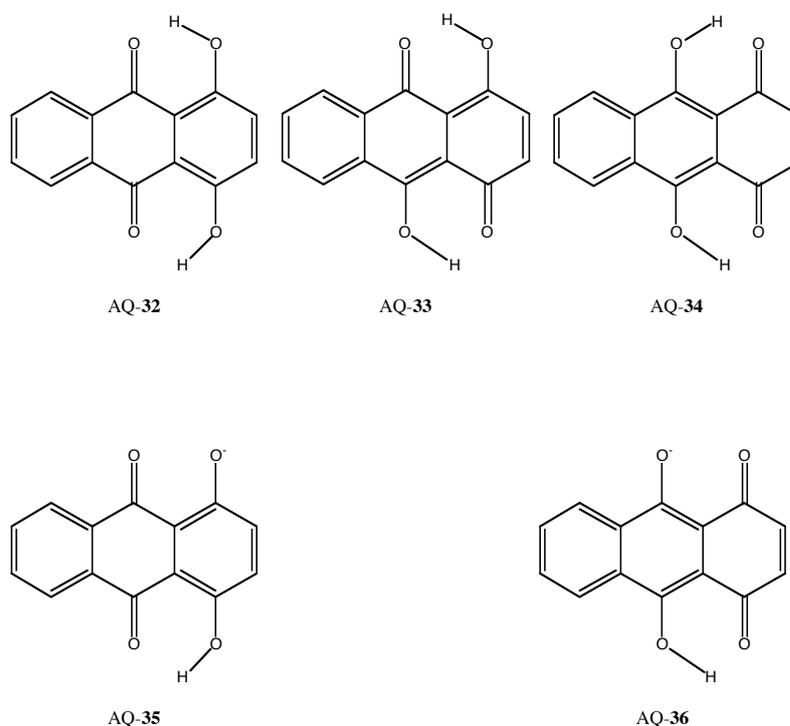


FIGURE 7.6: Structure développée plane des trois tautomères des formes neutre et monoanioniques de la quinizarine.

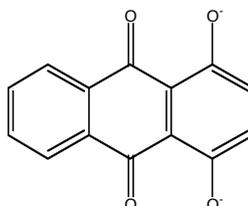


FIGURE 7.7: Structure développée plane d'un mésomère de la forme totalement déprotonée de la quinizarine.

## 7.5 Conclusions

Le formalisme PCM/TDDFT//DFT a été appliqué aux calculs du  $\lambda_{\max}$  des formes neutres et anioniques de l'alizarine et de la quinizarine (deux indicateurs acide-base dérivés de l'anthraquinone) pour lesquelles nous avons évalué l'impact du tautomérisme, en phase aqueuse, sur les spectres d'absorption UV/VIS. Dans cette section, nous avons montré que (i) dans le formalisme DFT, pour la forme monoanionique de l'alizarine, il existe deux tautomères en solution. Plus précisément, cela signifie que le  $\text{pK}_{a1}$  de ce colorant ne correspond pas tout à fait à une déprotonation exclusive de l'hydroxyle en position 2 : après déprotonation, la probabilité de voir le proton de l'hydroxyle en position 1 migrer sur l'alcoolate en position 2 est de 30 %. Dans ce contexte, le  $\lambda_{\max}$  résultant du mélange des deux espèces monoanioniques a été approché en simulant le spectre expérimental à l'aide de fonctions gaussiennes ; (ii) notre procédure prédit la longueur d'onde d'absorption maximale des formes neutres et anioniques de l'alizarine et de la quinizarine avec une précision de 9 nm (0.05 eV) en moyenne.

## Chapitre 8

# Conclusions et perspectives

Dans ce travail de thèse de doctorat, nous avons établi une stratégie théorique qui permet l'évaluation et la prédiction des couleurs de différentes familles de colorants carbonylés en tenant compte des effets de solvation. Actuellement, nous sommes capables d'évaluer et de prédire avec une bonne précision des valeurs théoriques convergentes pour des énergies d'excitation de ces colorants carbonylés.

L'intérêt porté à ce type de dérivés est principalement lié à leur capacité à fournir efficacement une large gamme de coloris couvrant l'entièreté du spectre électromagnétique visible. Leur structure chimique se compose souvent d'un système de cycles aromatiques sur lesquels il est aisé de greffer des groupements fonctionnels qui différencient les membres de chaque famille. Il est alors possible, en modifiant les substituants, de moduler les propriétés chimiques et spectroscopiques des molécules afin d'obtenir de nouvelles couleurs ou de nouvelles fonctionnalités physico-chimiques.

Notre méthode prend en compte (i) les effets de solvation sur la longueur d'onde d'absorption,  $\lambda_{\max}$ , dans le cadre d'une modélisation en continuum (PCM); (ii) les effets du pH sur la position de la bande d'absorption dans le spectre UV/VIS des molécules colorantes.

Dans un premier temps, nous avons précisé les conditions limites, polarité du solvant et du soluté, pour lesquelles deux modèles SCRF (NCM et PCM) restent équivalent, c'est-à-dire, délivrent des propriétés moléculaires identiques. Les résultats exposés e appendice 1 montrent que, pour une taille et une forme de cavité identique, l'équivalence entre PCM et NCM reste valable pour des valeurs "raisonnables" de  $\epsilon_r$  ( $\leq 5.0$ ). D'autre part, nous montrons aussi au chapitre 4 que les formalismes NCM et PCM fournissent des énergies d'excitation identiques. Cependant, nous constatons que, comparé au PCM, le modèle de Nancy permet de réaliser des calculs TDDFT avec un coût calculatoire amoindri.

Dans un second temps, nous avons comparé l'efficacité de quatre approches : ZINDO, CIS, TDDFT et SAC-CI pour la détermination des longueurs d'onde d'absorption maximale de colorants organiques. Il apparaît que, pour ces systèmes, la TDDFT est nettement plus adaptée que CIS et ZINDO, tout en fournissant des énergies d'excitation quasi-similaires à celles de techniques *ab initio* plus raffinées comme SAC-CI. Nos études ont confirmé la fiabilité et la robustesse du formalisme TDDFT dans le cadre d'une approche systématique et polyvalente. Sur cette base, nous avons évalué le spectre d'absorption de dérivés de l'antraquinone, des pyranones et de l'indigo en phase liquide. Notre étude méthodologique a montré que (i) parmi toutes les fonctionnelles testées, les hybrides B3LYP et PBE0 sont les plus fiables pour le calcul des longueurs d'onde d'absorption maximale des dérivés carbonylés; (ii) les bases de fonctions atomiques nécessaires à l'obtention de valeurs convergées sont significativement étendues; (iii) les effets de solvant sur la longueur d'onde d'absorption maximale sont très importants et doivent donc être systématiquement pris en compte; (iv) pour les coumarines et les anthraquinones, un traitement des résultats par régression linéaire simple (SLR) ou multiple (MLR) permet d'augmenter sensiblement la capacité prédictive de notre outil. Par exemple, en ce qui concerne les dérivés d'origine anthraquinoïdique, nous avons appliqué notre méthodologie sur près de 200 cas différents (colorants/solvants) et il apparaît qu'un traitement des résultats par MLR, basé sur les résultats des fonctionnelles B3LYP et PBE0, autorise une prédiction de la longueur d'onde d'absorp-

tion maximale avec une erreur moyenne absolue limitée à 13 nm, cette précision étant transposable à tout solvant (polaire, apolaire, protique, aprotique). La première application pratique de notre modèle prédictif a été l'optimisation des qualités colorantes de AB80 et de 28 de ses dérivés par le biais d'une molécule prototype APAQ (ou 1,4-diNHPH-9,10-anthraquinone). Plus précisément, nous avons montré que, même si la substitution de type 1,4-diNHPH modifie largement le spectre de l'anthraquinone (on calcule un déplacement bathochromique de 300 nm), les substitutions supplémentaires sur APAQ engendrent très souvent des fluctuations bien moins drastiques de son spectre UV/VIS, sauf pour la 1,4,5,8-tétraNHPH-AQ pour laquelle on observe un déplacement bathochromique de 120 nm couplé à une augmentation de 100% de la force d'oscillateur et donc de l'activité colorante. Une corrélation entre le dipôle de la molécule à l'état fondamental et l'évolution de la longueur d'onde d'absorption maximale montre que l'effet bathochromique d'une substitution est renforcé par une maximalisation du dipôle de la molécule. D'un autre côté, nous avons également montré que la force d'oscillateur du colorant augmente lorsque des structures plus délocalisables sont combinées avec le noyau anthraquinoidique. Ensuite, en ce qui concerne les dérivés pyranoïdiques, nous avons simulé les spectres d'absorption de plus de 80 formes substituées de la coumarine dont deux états excités permis présentent une force d'oscillateur importante dans la région UV/VIS. Là encore, le traitement par SLR des résultats PBE0 autorise une prédiction à 7 nm près. L'utilité de la SLR dans le cas des dérivés pyranoïdiques peut être justifiée par le fait que les transitions étudiées s'apparentent à des excitations à transfert de charge (CT) qui sont souvent difficiles à traiter avec la TDDFT mais restent cohérentes entre elles. En effet, une étude des *Laser Dyes* montre que la technique de régression simple est nécessaire puisqu'elle permet de réduire de moitié (20 nm/ 0.28 eV) la tolérance de notre méthodologie. Enfin, dans le cas du traitement des dérivés du thioindigo, il s'avère que PBE0 fournit des longueurs d'onde d'absorption maximale qui sont en très bon accord avec l'expérience : les effets de différents auxochromes sont en effet prédits avec une précision de 7 nm. Plus spectaculairement, sur 170 espèces étudiées, incluant d'autres chromophores similaires comme les dérivés des héli-thioindigos, des thiazine-indigos et des séléno-indigos, seuls 6 dérivés montrent une différence entre la théorie et l'expérience de plus de 20 nm. Un traitement similaire des longueurs d'onde d'absorption maximale des dérivés de l'indigo a été appliqué aux énergies d'excitation de 86 espèces différentes et nous avons obtenu une précision de 10 nm, quel que soit le solvant. L'extension de notre démarche à d'autres classes de colorants nous a permis d'élaborer rapidement une méthode prédictive unique et facilement adaptable pour différents types de colorants considérés. Plus précisément, l'application de l'ensemble de la démarche aux colorants de type diazo- et ceux qui dérivent du triphénylcarbonium passe par le même processus d'autovalidation amenant à un élargissement significatif de notre base de données prédictives permettant de décrire correctement un ensemble de classes de colorants. Ainsi, le traitement du spectre UV/VIS à l'aide de PBE0 d'une vingtaine de colorants dérivés de l'ion triphénylcarbonium (qui montrent, pour la plupart, deux états excités permis présentant une force d'oscillateur importante dans la région UV/VIS) a permis, après traitement des résultats par SLR, de mettre en place une procédure qui autorise une prédiction de la longueur d'onde d'absorption maximale avec une erreur moyenne absolue limitée à 19 nm (0.10 eV) et ce, en dépit du fait que les excitations électroniques traitées possèdent un caractère à transfert de charge prononcé, cas réputés difficiles à traiter en TDDFT.<sup>246</sup> En ce qui concerne les dérivés des sels de diazonium, notre méthodologie prédit les  $\lambda_{\max}$  avec une tolérance de 6 nm,<sup>242</sup> confirmant ainsi la robustesse du formalisme TDDFT pour le calcul des énergies d'excitation électronique de composés organiques, toutes classes confondues.

À côté des effets de substitution que nous pouvons rationaliser à l'intérieur d'une même famille de colorants, d'autres modifications physico-chimiques peuvent mener à un déplacement du spectre d'absorption. Une première approche visant à modéliser les effets du pH sur le spectre UV/VIS a été réalisée pour les molécules dérivées de l'anthraquinone. Le formalisme PCM/TDDFT//DFT a été appliqué avec succès aux calculs du  $\lambda_{\max}$  des formes neutres et anioniques de l'alizarine et de la quinizarine (deux indicateurs acide-base dérivés de l'anthraquinone) pour lesquelles nous avons évalué l'impact du tautomérisme, en phase aqueuse, sur les spectres d'absorption UV/VIS. Dans

cette section, nous avons montré que (i) dans le formalisme DFT, pour la forme monoanionique de l'alizarine, il existe deux tautomères en solution. Plus précisément, cela signifie que le  $pK_{a1}$  de ce colorant ne correspond pas tout à fait à une déprotonation exclusive de l'hydroxyle en position 2 : après déprotonation, la probabilité de voir le proton de l'hydroxyle en position 1 migrer sur l'alcoolate en position 2 est de 30 %. Dans ce contexte, le  $\lambda_{max}$  résultant du mélange des deux espèces monoanioniques a été approché en simulant le spectre expérimental à l'aide de fonctions gaussiennes ; (ii) la précision de notre procédure est excellente : elle prédit la longueur d'onde d'absorption maximale des formes neutres et anioniques de l'alizarine et de la quinizarine avec une précision de 9 nm (0.05 eV) en moyenne.

Enfin, dans ce travail de thèse, nous avons souligné que dans certains cas, alors que la théorie ne délivre qu'un seul pic d'absorption, plusieurs pics d'absorption sont enregistrés expérimentalement (dans la même zone du spectre UV/VIS). L'origine de ces pics est le couplage vibronique (l'effet Franck-Condon), typiquement rencontrés dans la famille des colorants anthraquinoidiques, en particulier pour les structures dérivées de la 1,4-diamino-antraquinone. Dans ce cas de figure, nous avons choisi comme référence le pic expérimental possédant le coefficient d'extinction molaire le plus élevé. En général, l'amplitude de ces couplages est importante, de 1200 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une séparation de 50 nm entre chaque pic d'absorption. La conséquence directe d'un tel dédoublement est importante : ce type d'interaction induit indéniablement un changement (important) de la teinte de la solution colorante. La modélisation de ce phénomène constituerait donc une première perspective importante et nécessaire à la finalisation de notre procédure.

Une seconde perspective suite au travail accompli serait de finaliser notre procédure en prenant en compte les effets de l'état d'agrégation sur le  $\lambda_{max}$  du colorant. Naturellement, l'appréhension de ces effets, typique de la problématique des pigments, implique certaines modifications de notre modèle prédictif et une adaptation du niveau de description théorique utilisé. Un pigment est un matériau solide qui est insoluble dans l'environnement chimique où il est utilisé. Ceci implique naturellement l'abandon de l'outil PCM. D'autre part, le calcul des  $\lambda_{max}$  d'absorption des colorants en phase solide passerait par la construction d'un modèle de supermolécule dans lequel le cristal est représenté sous forme d'un agglomérat de molécules (*cluster*). Pour des problèmes évidents de taille, le traitement du spectre UV/VIS de tels systèmes par une méthode *ab initio* devient difficile, voire impossible. De plus, les excitations électroniques de ces systèmes cristallins sont souvent associées à des transitions à transfert de charge, cas souvent difficiles à traiter à l'aide des fonctionnelles hybrides conventionnelles (section 5.2.2). Afin donc de conserver une bonne balance précision/temps CPU, il conviendrait d'opter pour une approche semi-empirique afin de calculer les effets d'agrégat sur le  $\lambda_{max}$ .

Enfin, une troisième perspective, qui s'inscrit dans le cadre de mon projet de chargé de recherches au FNRS, consiste en la conception de cellules photovoltaïques composées de colorants organiques à l'aide d'approches théoriques mixtes. En effet, la crise environnementale et énergétique actuelle a considérablement ravivé l'intérêt dans la conception de systèmes capables de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique (polyvalente).<sup>247</sup> L'objectif de notre projet est en prise directe avec cette réalité puisqu'il consiste en l'élaboration d'une méthodologie permettant l'évaluation et la prédiction des propriétés optiques et électroniques de systèmes organiques en vue de leur application dans la conception de nouvelles cellules photovoltaïques. Actuellement, la compréhension des mécanismes des cellules photovoltaïques organiques sont toujours l'objet de discussions. Dans ce projet, nous développons des cellules photovoltaïques plus efficaces constituée exclusivement d'éléments organiques. Le type de cellule photovoltaïque organique auquel nous nous intéressons se compose de quatre éléments distincts qui forment le système suivant : Donneur-Pont-Accepteur-Semiconducteur. Nous proposons, dans un premier temps, de déterminer l'influence de la taille et de la nature chimique du pont sur la mécanistique du transfert. Cette étude est réalisée sur deux niveaux de difficultés : d'abord en phase liquide à l'aide de l'outil PCM-TDDFT//DFT. Il est important de souligner que la dernière implémentation de la TDDFT autorise l'optimisation analytique des états électroniques excités.<sup>128</sup> Ce formalisme présente l'avantage de prendre en compte le croisement entre différents états excités de même multiplicité. Ensuite sur l'édifice complet à l'aide l'approche mixte QM/MM<sup>248</sup> où le semicon-

ducteur est traitée au niveau de la mécanique moléculaire et DPA est modélisé avec les outils de la mécanique quantique. Cette approche permet de prendre en compte les charges MM qui polarisent la fonction d'onde QM. Cette technique mixte sera mise en oeuvre en collaboration avec l'équipe du Prof. Carlos Llanso Aleman (l'Université polytechnique de Catalogne, Barcelone, Espagne), chez qui un séjour post-doctoral de quelque mois est prévu, pour la partie MM et avec l'équipe du Prof. Xavier Assfeld (Université Henri Poincaré, Nancy, France) pour la partie QM/MM. Le laboratoire Nancéen (Equipe de Chimie et Biochimie Théorique) a en effet développé une approche QM/MM adéquate.

Dans un second temps, le rendement global de la cellule est estimé en calculant le rapport des vitesses de réaction de transfert et d'extinction associées à chaque intermédiaire et/ou produit. L'étape d'éjection de l'électron dans le semiconducteur est appréhendée de manière totalement *ab initio* ou par une approche statistique. De manière générale, les systèmes étudiés résultent de la combinaison d'une molécule et d'un polymère.

# Chapitre 9

## Appendices

### 9.1 Appendice 1 : Effets du formalisme SCRF sur le spectre de vibration

Dans cette section, nous précisons les conditions limites, polarité du solvant et du soluté, pour lesquelles les modèles SCRF restent équivalent, c'est-à-dire, délivrent des propriétés moléculaires identiques. La molécule cible est la coumarine pour laquelle le spectre IR a été évalué à l'aide des formalismes PCM et NCM dans divers solvants.

#### 9.1.1 Méthodologie suivie

Les calculs PCM ont été réalisés à l'aide de Gaussian 03<sup>34</sup> ; pour les calculs NCM, nous avons utilisé la version SCRF-PAC développée par Rinaldi et Pappalardo.<sup>119</sup> L'optimisation de l'état fondamental est réalisée au niveau théorique B3LYP/6-311G(2d,2p) avec un seuil de convergence sur les forces de  $1 \times 10^{-5}$  u.a.<sup>104</sup>

Afin de comparer nos résultats à l'expérience, nous devons corriger les nombres d'onde harmoniques théoriques pour tenir compte des effets d'anharmonicité. Andersson et Udval ont démontré que, pour des nombres d'onde évalués à l'aide de B3LYP, l'ampleur de cette correction est fortement dépendante du jeu de fonctions atomiques utilisé.<sup>249</sup> Plus précisément, dans leur travail, ils montrent que, pour la base 6-311+G(d,p), les valeurs théoriques doivent être corrigées par un facteur de 0.9679.<sup>249</sup> Puisque cette base est proche (quasi-identique) à celle utilisée dans notre étude, nous avons choisi de multiplier nos nombres d'onde par cette valeur.

#### 9.1.2 Comparaison PCM *vs* NCM

Les Figures 9.1 et 9.2 comparent l'évolution des valeurs PCM et NCM de  $\nu_{C=O}$ , le nombre d'onde associé au mode d'élongation de la liaison C=O et de  $I_{C=O}$ , l'intensité absolue du pic d'absorption associée à  $\nu_{C=O}$ , de la coumarine (Figure 1.6) avec  $\epsilon_r$ . Les valeurs sont données à la Table 9.1. Nous fournissons en comparaison l'évolution expérimentale. Ces Figures montrent une bonne corrélation entre les trois évolutions pour lesquelles on peut constater une saturation de la réponse,  $\nu_{C=O}$  et  $I_{C=O}$ , pour une valeur de  $\epsilon_r > 5.0$ . De plus, les nombres d'onde calculés avec PCM,  $\nu_{C=O}^{PCM}$ , sont systématiquement plus petits que leur équivalent NCM,  $\nu_{C=O}^{NCM}$  ; pour  $I_{C=O}$ , c'est le contraire qui est observé. Cette différence entre les réponses PCM et NCM peut s'expliquer par le fait que le type de cavité standard (forme et taille) PCM et NCM n'est pas identique. En conséquence, les énergies d'interactions soluté-continuum ainsi que les fonctions d'onde résultantes diffèrent. Dans les Figures 9.1 et 9.2, on voit clairement que les différences :  $I_{C=O}^{PCM} - I_{C=O}^{NCM}$  et  $\nu_{C=O}^{PCM} - \nu_{C=O}^{NCM}$  sont plus petites dans un milieu moins polaire ( $\epsilon_r < 5.0$ ), c'est-à-dire dans un milieu diélectrique où les interactions électrostatiques sont faibles.

TABLE 9.1: Evolution du  $\nu_{C=O}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $I_{C=O}$  (en  $\text{Km.mol}^{-1}$ ) théoriques (PCM et NCM) et expérimentaux pour la coumarine avec la constante diélectrique relative du solvant. Les géométries ont été optimisées au niveau théorique B3LYP/6-311G(2d,2p) en utilisant l'implémentation standard des modèles PCM et NCM.<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

Solvants	$\epsilon_r^{\text{solvant}}$	PCM		NCM		$\nu_{C=O}^{\text{Exp. 250}}$
		$\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	$I_{C=O}$	
-	1	1759	580	1759	580	-
CCl <sub>4</sub>	2.24	1671	832	1675	826	1742
<i>p</i> -Xylène <sup>251</sup>	2.27	1670	837	1675	829	1740
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.29	1671	835	1675	826	1740
<i>m</i> -Xylène <sup>251</sup>	2.37	1669	850	1674	838	1740
<i>o</i> -Xylène <sup>251</sup>	2.57	1669	883	1673	854	1739
CHCl <sub>3</sub>	4.81	1648	1058	1666	956	1726
EtOH	24.30	1627	1238	1657	1066	1723
MeOH	32.60	1626	1251	1656	1077	1721

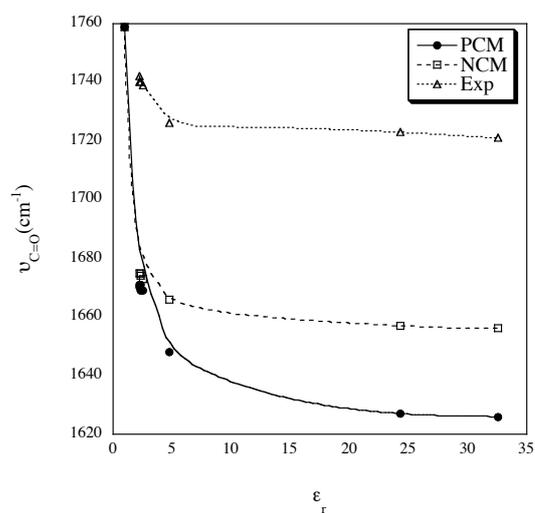


FIGURE 9.1: Comparaison entre la dépendance du nombre d'onde théorique (PCM et NCM) et expérimental, associé au mode d'élongation de la liaison C=O de la coumarine (en  $\text{cm}^{-1}$ ), à la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon_r$ ).<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

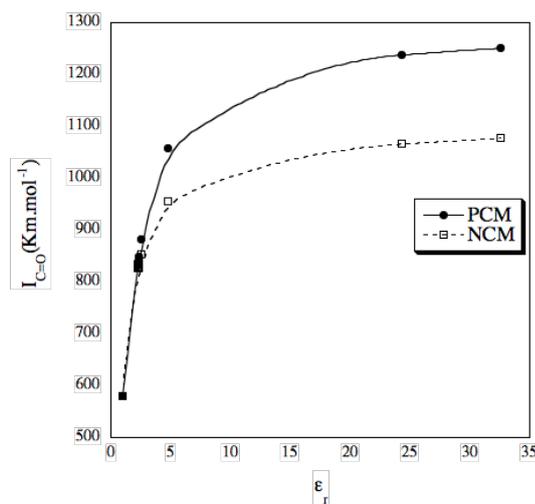


FIGURE 9.2: Relation entre les intensités PCM et NCM, associées au mode d'élongation de la liaison C=O de la coumarine (en  $\text{Km.mol}^{-1}$ ) et la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon_r$ ).<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

Afin de faciliter la comparaison dans la suite, nous avons choisi d'utiliser un seul type de cavité, commun à chaque modèle de solvation. La surface de type van der Waals est l'option commune aux deux modèles pour laquelle les rayons atomiques (en Å) de type Bondi sont implémentés à 1.70 pour l'atome de carbone, 1.52, pour l'atome d'oxygène, et à 1.20 pour l'atome d'hydrogène. A partir de ces paramètres, nous avons fait croître successivement la taille de la cavité de la coumarine par un facteur d'échelle ( $\alpha$ ) de 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 3.0 et 5.0. La Table 9.2 fournit l'évolution de  $\nu_{C=O}$ , dans l'éthanol et le benzène, en fonction de la taille de la cavité.

TABLE 9.2: Evolution du  $\nu_{C=O}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculé en PCM et NCM avec le facteur de croissance de la cavité  $\alpha$ . Nous fournissons les surfaces (S en Å<sup>2</sup>), et volumes (V en Å<sup>3</sup>) de cavité correspondants. Les géométries ont été optimisées au niveau théorique B3LYP/6-311G(2d,2p) en utilisant l'implémentation standard des modèles PCM et NCM. Les solvants utilisés sont le benzène et l'éthanol; pour les deux modèles SCRF, la surface est de type van der Waals/Bondi.<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

$\alpha$	V		S		benzène		éthanol	
	PCM	NCM	PCM	NCM	PCM	NCM	PCM	NCM
1.0	127.2	126.8	157.3	156.4	1713	1697	1650	1668
1.1	152.8	151.6	170.5	169.8	1716	1711	1658	1688
1.2	179.0	178.2	184.0	183.0	1718	1722	1664	1702
1.3	208.0	207.6	198.2	197.8	1718	1731	1668	1711
1.4	239.4	238.7	213.1	212.4	1721	1736	1671	1719
1.5	273.5	272.8	228.8	228.2	1720	1740	1674	1725
2.0	489.4	487.8	320.1	319.6	1725	1750	1680	1741
5.0	-	27054.9	-	4379.8	-	1758	-	1758

Notons que les limites de mémoire (2 Gb) rendent impossible le calcul PCM pour un  $\alpha > 3.0$ . Puisque la contribution électrostatique à l'énergie de solvation tend vers zéro pour une valeur infinie de  $\alpha$ , la limite de  $\nu_{C=O}^{NCM}$  lorsque  $\alpha \rightarrow \infty$  est calculée à  $1758 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond évidemment à la valeur calculée dans le vide. Dans le cas du PCM, la valeur extrapolée pour  $\alpha=\infty$  ne correspond pas à

celle calculée dans le vide. En d'autres termes, pour un volume de cavité,  $V$ , identique, nous obtenons  $v_{C=O}^{PCM} \neq v_{C=O}^{NCM}$ . De plus, pour la coumarine en solution dans l'éthanol, seul le NCM autorise une calibration du volume de la cavité en vue de reproduire la valeur expérimentale de  $1723 \text{ cm}^{-1}$ . Pour  $v_{C=O}$ , la valeur optimale de  $\alpha$  est proche de 1.5, ce qui correspond à un volume de cavité de  $\sim 270 \text{ \AA}^3$ , la surface correspondante est de  $\sim 230 \text{ \AA}^2$ .

A priori, on peut penser que la non-convergence des valeurs PCM vers les valeurs en phase gazeuse lorsque la cavité s'agrandit pourrait provenir des termes non-électrostatiques (qui, pour rappel, sont absents dans l'approche NCM). Toutefois, la suppression du calcul des contributions de cavitation, de dispersion et de répulsion à l'énergie de solvatation dans le formalisme PCM ne modifie pas l'évolution de  $v_{C=O}$  décrite en Table 9.2. L'hypothèse selon laquelle les termes non-électrostatiques influenceraient le calcul du spectre IR doit être mise de côté. L'origine principale des déviations entre les réponses PCM et NCM repose sur une défaillance du programme Gaussian. Plus précisément, dans le formalisme PCM, les valeurs de rayons atomiques Bondi "non-standard" que nous implémentons ne sont pas appliquées durant l'entièreté du processus d'optimisation de la géométrie. Après le premier pas d'optimisation, le programme poursuit l'optimisation en mode "standard". Le calcul du spectre IR (un calcul "Single Point") est donc réalisé avec une cavité non-standard sur une géométrie standard (de non-équilibre)!

Une fois ce problème résolu, et afin de vérifier l'équivalence entre PCM et NCM, nous fournissons en Table 9.3 les évolutions PCM et NCM de plusieurs propriétés, de l'état fondamental, d'un système plus petit que la coumarine : le trifluorométhane, en solution dans le tétrachlorométhane et dans l'eau, avec le facteur de croissance  $\alpha$ .

Les résultats montrent que, pour une taille et forme de cavité identiques, les fréquences IR sont quasi-équivalentes d'un modèle à l'autre, les erreurs les plus élevées étant enregistrées pour les modes normaux de haute énergie ( $A_1'''$  et  $E'''$ ). Les déviations constatées entre les spectres IR issus des modèles PCM et NCM sont probablement liées au fait que la polarisation de fonction d'onde du soluté varie sensiblement d'un modèle à l'autre. En effet, le modèle PCM optimise les charges à l'interface cavité-continuum en utilisant l'entièreté de la fonction d'onde électronique du soluté; dans le cas du NCM, la description des charges est tronquée, ces dernières étant exprimées par  $N$  expansions multipolaires distribuées sur les  $N$  atomes de la molécule (section 2.4.3.2). De plus, le modèle PCM employant l'entièreté de la densité électronique du soluté, une partie de cette densité peut se situer en dehors de la cavité, alors que le NCM traitant l'entièreté des effets de charges provenant des différents multipôles dans la cavité, n'expulse pas de densité hors de la cavité. Comme le montre la Table 9.3, les différences entre les énergies électrostatiques de solvatation calculées avec NCM et PCM sont d'autant plus élevées que : (i) la taille de la cavité du soluté est petite (pour des petites valeurs de  $\alpha$ ), (ii) la constante diélectrique du solvant utilisé est élevée. Pour le trifluorométhane dans l'eau ( $\epsilon_r=78.39$ ), l'énergie des modes de vibration  $A_1'''$  et  $E'''$  calculées en PCM et NCM s'écartent sensiblement pour un  $\alpha$  inférieur à 1.5 :  $40 \text{ cm}^{-1}$  au maximum pour  $\alpha = 1.0$ , ce qui correspond à une différence entre les énergies de solvatation de  $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  (dans l'eau). Néanmoins, cette différence reste inférieure à  $0.20 \text{ kcal mol}^{-1}$  en moyenne pour des solvants moins polaires. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés dans les travaux de Rinaldi *et al.* qui ont montré que, pour une taille et une forme de cavité identique, l'équivalence entre PCM et NCM reste valable pour des valeurs "raisonnables" de  $\epsilon_r$  ( $\leq 5.0$ ).<sup>32</sup>

TABLE 9.3: Evolutions des propriétés pour l'état électronique fondamental du trifluorométhane avec le facteur de croissance  $\alpha$ . Pour le trifluorométhane dans le tétrachlorométhane, nous fournissons : (i) le moment dipolaire  $|\mu|$  (en Debye), (ii) la surface de la cavité (S en Å<sup>2</sup>), (iii) le volume de la cavité (V en Å<sup>3</sup>), (iv) la longueur de la liaison C-H et C-F ( $d$  en Å), (v) l'énergie électrostatique de solvatation (en kcal mol<sup>-1</sup>), et (vi) les nombres d'onde (non-corrigés) IR (en cm<sup>-1</sup>) ainsi que leurs étiquettes de symétrie. Pour le trifluorométhane en solution aqueuse, nous fournissons les évolutions de l'énergie électrostatique de solvatation (en kcal mol<sup>-1</sup>) et des nombres d'onde (non-corrigés) IR (en cm<sup>-1</sup>) ainsi que leurs étiquettes de symétrie.<sup>104</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM WILEY InterScience, COPYRIGHTS 2007.

$\alpha$	PCM						NCM					
	1.0	1.1	1.2	1.5	3.0	$\infty$	1.0	1.1	1.2	1.5	3.0	$\infty$
	tétrachlorométhane ( $\epsilon_r = 4.81$ )											
$\mu$	1.74	1.70	1.67	1.61	1.54	1.52	1.75	1.70	1.67	1.61	1.54	1.52
S	66.6	75.3	84.5	115.6	355.1	-	66.6	75.4	84.6	115.6	355.3	-
V	42.5	52.8	64.6	108.6	621.9	-	42.6	52.9	64.6	108.5	622.3	-
d <sub>C-H</sub>	1.0864	1.0868	1.0872	1.0877	1.0883	1.0883	1.0857	1.0864	1.0869	1.0877	1.0883	1.0883
d <sub>C-F</sub>	1.3418	1.3413	1.3409	1.3402	1.3395	1.3394	1.3417	1.3412	1.3409	1.3403	1.3395	1.3395
E <sub>el</sub>	-2.10	-1.46	-1.07	-0.51	-0.06	-	-1.59	-1.15	-0.91	-0.47	-0.06	-
$\nu(E')$	497.8	498.7	499.2	499.6	499.8	499.8	497.4	498.0	498.4	499.0	499.7	499.8
$\nu(A'_1)$	683.9	685.6	686.9	688.8	690.7	690.8	685.7	686.9	687.6	689.0	690.5	690.8
$\nu(E'')$	114.3	1113.0	1126.1	1135.2	1143.9	1147.0	1116.6	1123.7	1128.4	1136.6	1145.3	1147.0
$\nu(A''_1)$	1120.8	1124.3	1126.5	1130.0	1134.0	1134.5	1124.2	1126.7	1128.5	1130.8	1133.9	1134.5
$\nu(E''')$	1376.0	1385.0	1389.2	1392.2	1394.9	1395.3	1367.2	1374.2	1381.8	1391.6	1395.0	1395.3
$\nu(A''_1)$	3179.8	3170.1	3162.4	3148.5	3132.4	3131.5	3173.0	3164.0	3155.0	3141.2	3131.6	3131.5
	eau ( $\epsilon_r = 78.39$ )											
E <sub>el</sub>	-5.59	-3.81	-2.74	-1.25	-0.23	-	-3.99	-2.92	-2.20	-1.10	-0.14	-
$\nu(E')$	495.4	497.5	498.6	499.56	499.6	499.8	496.2	497.6	498.3	499.2	499.7	499.8
$\nu(A'_1)$	674.3	678.9	682.0	686.4	690.1	690.8	675.5	679.9	682.7	686.8	690.2	690.8
$\nu(E'')$	1064.6	1083.3	1097.1	1120.2	1142.8	1147.0	1067.3	1085.3	1098.1	119.7	1142.6	1147.0
$\nu(A''_1)$	s 1099.0	1108.9	1114.9	1124.0	1133.1	1134.5	1098.9	1107.0	1112.7	1122.6	1132.8	1134.5
$\nu(E''')$	1359.9	1373.6	1383.2	1388.2	1394.6	1395.3	1378.7	1382.5	1385.1	1390.1	1394.4	1395.3
$\nu(A''_1)$	3234.5	3214.9	3199.0	3168.8	3133.9	3131.5	3194.7	3180.0	3169.3	3150.5	3132.8	3131.5

## 9.2 Appendice 2 : Approches ZINDO, TDDFT et SAC-CI en phase gazeuse

TABLE 9.4: Comparaison entre les énergies de transitions des dérivés du thiocarbonyle calculées en phase gazeuse à l'aide des outils SAC-CI(FC,R2S2,L3)/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(2df,p), TDB3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-311G(2df,p) et ZINDO//AM1. Toutes les valeurs sont en eV.<sup>105</sup> REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM SPRINGER, COPYRIGHTS 2008.

Substituant(s)		SAC-CI		TD-B3LYP		ZINDO	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	4.36	5.23	4.09	5.08	3.15	4.51
NH <sub>2</sub>	Me	3.32	4.97	3.31	5.10	2.75	5.01
Me	Me	2.35	6.19	2.52	5.53	2.34	5.53
Me	Cl	2.52	5.36	2.69	5.85	2.40	5.41
Cl	Cl	2.81	5.49	2.74	4.94	2.74	5.39

## 9.3 Appendice 3 : Les dérivés mixtes de l'indigo et du thioindigo

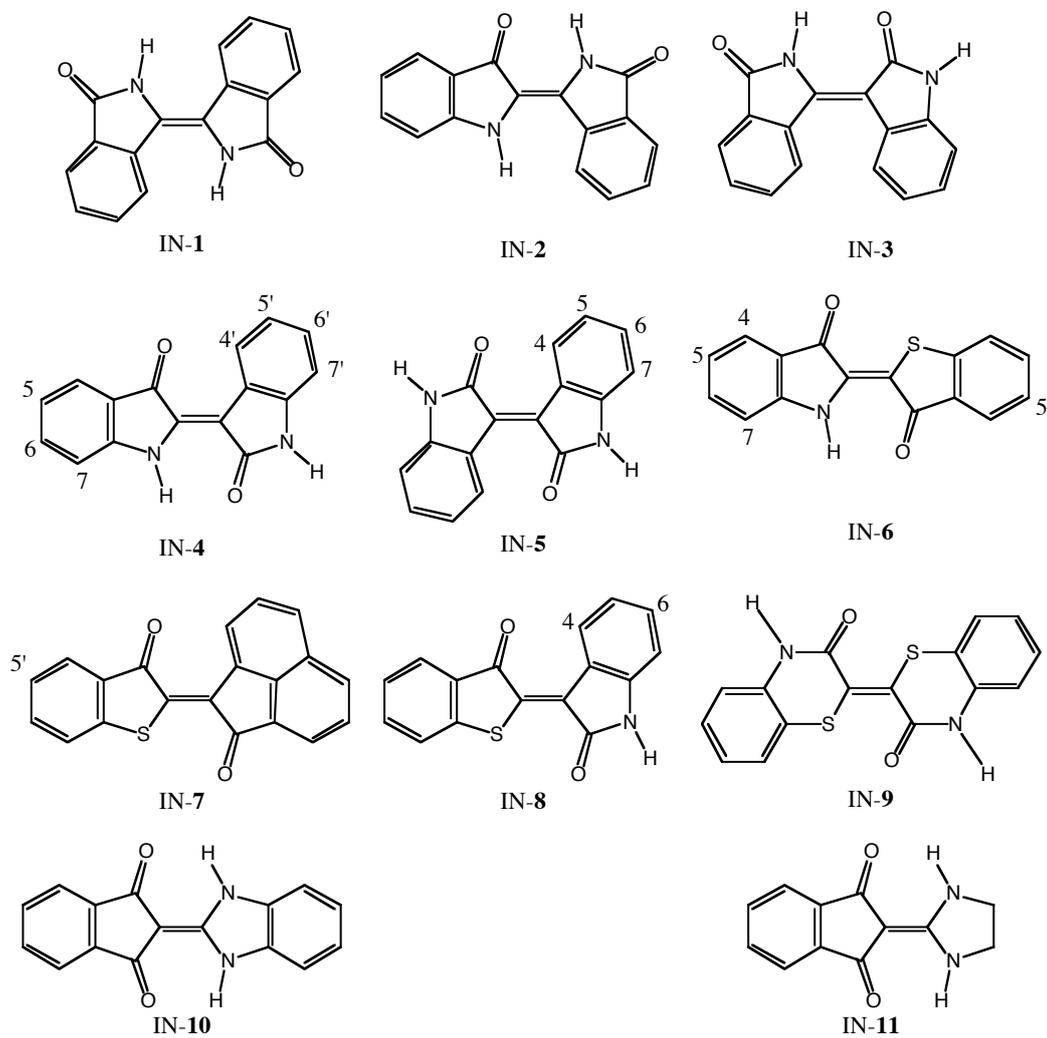


FIGURE 9.3: Structure développée plane des dérivés mixtes de l'indigo et du thioindigo.<sup>158</sup> RESULTS REPRODUCED WITH THE PERMISSION FROM THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COPYRIGHTS 2006.

TABLE 9.5: Comparaison entre les  $\lambda_{\max}$  (en nm) calculés en PCM-X/6-311+G(2d,p)//PCM-X/6-311G(d,p) et les valeurs expérimentales, pour l'ensemble des indigoïdes dérivés des structures décrites à la Figure 9.3.

Substituant(s)	Solvant	Théorie		Exp.	
		X=B3LYP	X=PBE0		Ref.
IN-1	DMSO	405	395	413	252
IN-2	DMSO	506	490	516	252
IN-3	DMSO	464	444	455	252
IN-4	Xylène	546	528	561	201
	TCE	551	532	550/540	253/ 254
	DMSO	556	536	551	252
	Benzène	546	528	551	145
	DMF	555	536	546	255
5-Br,7-Me-IN-4	Xylène	569	551	582	201
5,5',7,7'-Br-IN-4	Xylène	574	554	579	201
4'-Me-IN-4	TCE	550	530	552	253
4'-CF <sub>3</sub> -IN-4	TCE	551	532	548	253
5'-Me-IN-4	TCE	560	539	552	253
6-Br-IN-4	TCE	548	528	558	254
6,6'-Br-IN-4	Xylène	547	529	567	8
	TCE	549	532	552	254
6'-Me-IN-4	TCE	557	539	550	253
6'-Cl-IN-4	TCE	554	536	568	253
6'-Br-IN-4	TCE	555	537	538	254
7'-Me-IN-4	TCE	554	534	555	253
IN-5	TCE	533	515	485	253
	DMSO	537	519	491	252
	Benzène	525	507	478	145
4-Me-IN-5	TCE	542	523	455	253
6-Me-IN-5	TCE	533	516	495	253
6-Cl-IN-5	TCE	535	517	485	253
6-OMe-IN-5	TCE	532	515	505	253
7-F-IN-5	TCE	534	515	485	253
7-Me-IN-5	TCE	539	520	480	253
IN-6	CHCl <sub>3</sub>	576	558	579	256
	Xylène	574	556	575	201
	Benzène	574	556	574	145
5-Br-IN-6	Xylène	589	570	583	201
	Benzène	589	570	584	145
5,5'-Br-IN-6	Xylène	597	578	589	201
	Benzène	597	578	590	145
5,7-Br-IN-6	Xylène	594	575	584	201
5,5',7-Br-IN-6	Xylène	603	584	590	201
4,5,7-Br-IN-6	Xylène	595	576	586	201
IN-7	Xylène	534	515	517	201
	Cyclohexane	532	513	508	145
	Benzène	534	515	514/512	227/ 145
	EtOH	536	516	510	236

Suite à la page suivante

Substituant(s)	Solvant	Théorie		Exp.	
		X=B3LYP	X=PBE0		Ref.
5'-Br-IN-7	Xylène	549	529	521	201
	Cyclohexane	547	528	517	145
	Benzène	549	529	517	145
IN-8	Xylène	536	517	545	201
	Benzène	536	517	505	145
4,6-Br-IN-8	Xylène	540	522	544	201
IN-9	DMSO	463	447	450	238
IN-10	Méthanol	335	325	355	212
IN-11	Méthanol	294	285	318	212

## 9.4 Appendice 4 : Les fluoro-anthraquinones

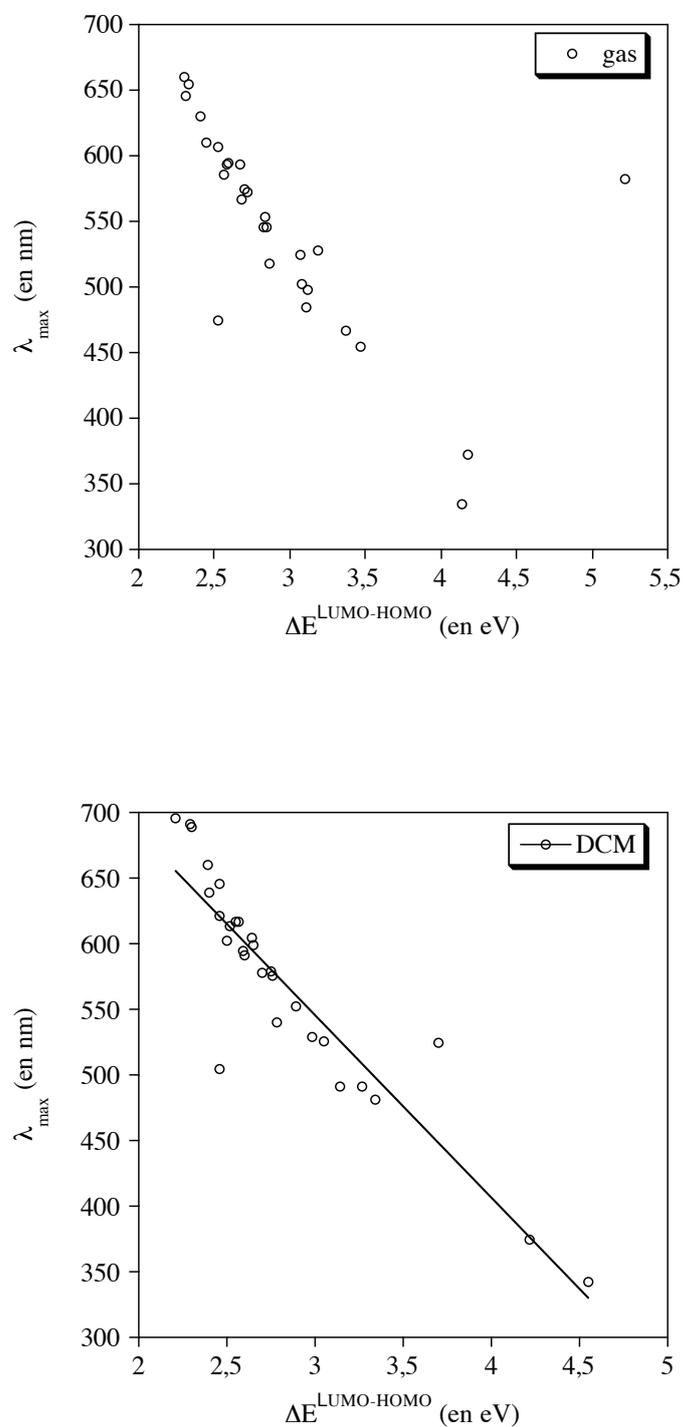


FIGURE 9.4: Evolution du  $\lambda_{\text{max}}$  (en nm) en phase gazeuse (en haut) et liquide (en bas) avec la différence d'énergie HOMO-LUMO (en eV). Ces résultats sont issus des calculs TDB3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p). Les effets du solvant (DCM) sont pris en compte via le PCM.

## 9.5 Appendice 5 : Topologie des orbitales moléculaires des formes neutre et anioniques de l'alizarine et de la quinizarine

### 9.5.1 L'alizarine : forme neutre

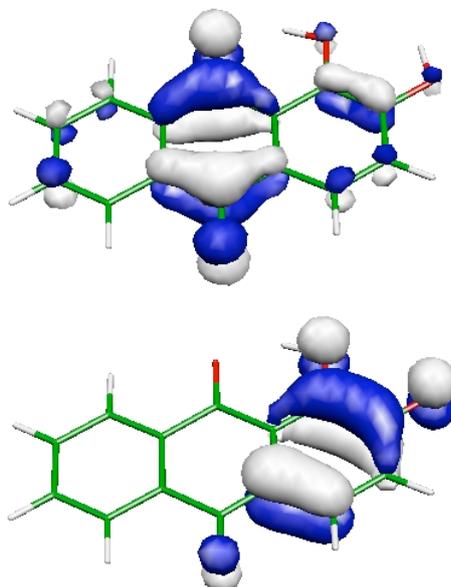


FIGURE 9.5: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-**21** calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

### 9.5.2 L'alizarine : formes monoanioniques

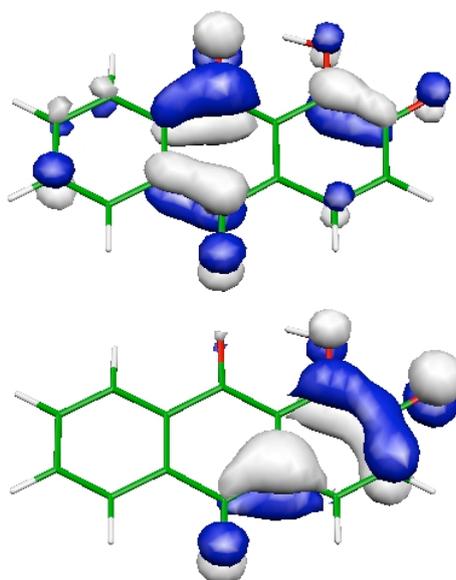


FIGURE 9.6: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-**22** calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

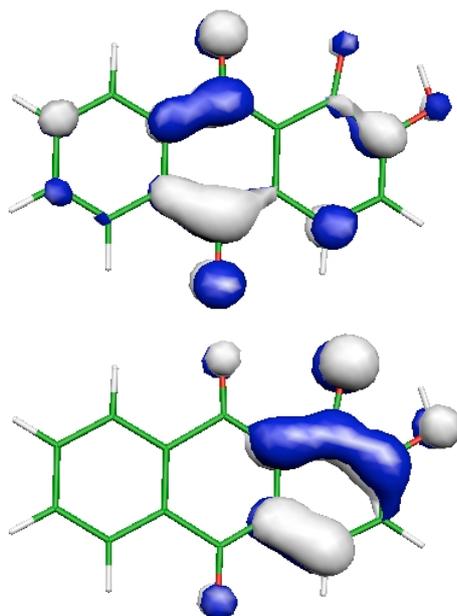


FIGURE 9.7: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-28 calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

### 9.5.3 L'alizarine : forme dianionique

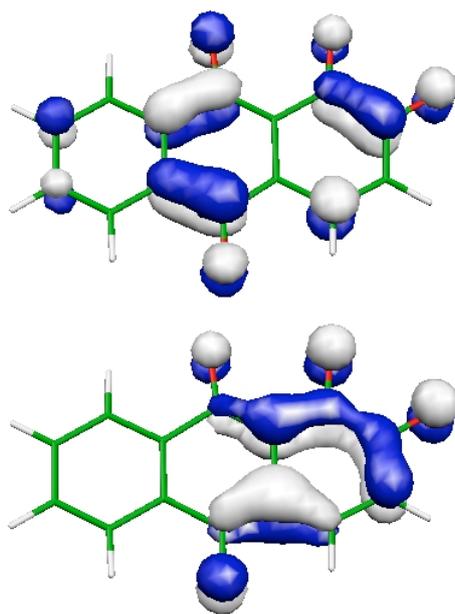


FIGURE 9.8: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-24 calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

## 9.5.4 La quinizarine : forme neutre

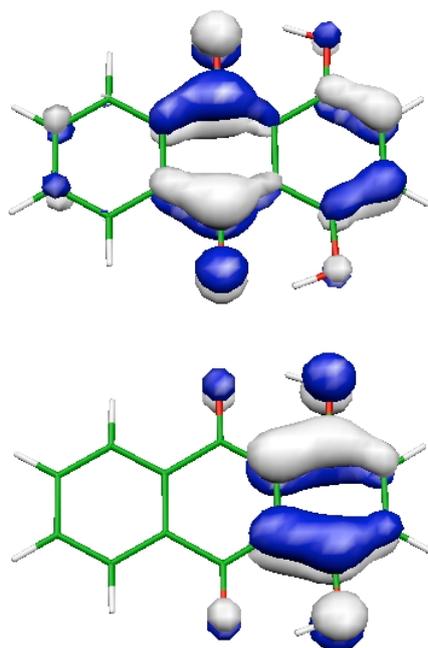


FIGURE 9.9: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-**32** calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

## 9.5.5 La quinizarine : forme anionique

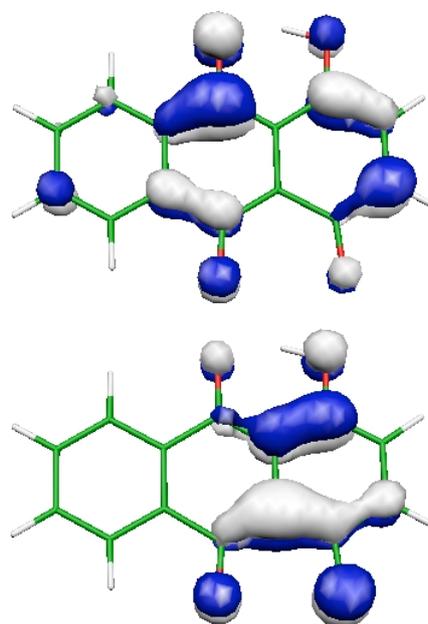


FIGURE 9.10: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-**33** calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

## 9.5.6 La quinizarine : forme dianionique

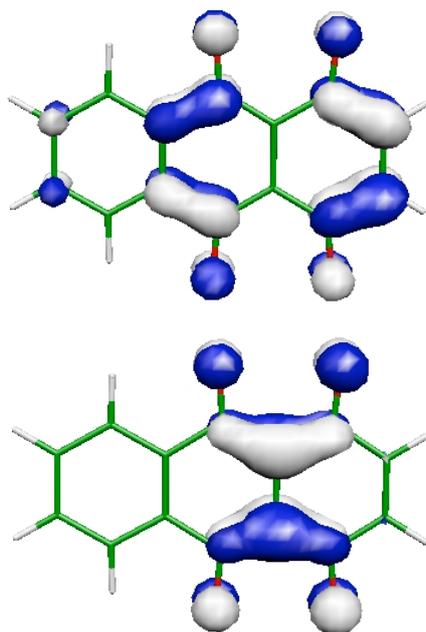


FIGURE 9.11: Topologies de la LUMO (en haut) et de la HOMO (en bas) de AQ-37 calculées au niveau théorique PCM(H<sub>2</sub>O)-TDPBE0/6-311++G(2d,2p)//PCM(H<sub>2</sub>O)-PBE0/6-311G(d,p).

## 9.6 Appendice 6 : Lexique

### A.

AB80 : *Acidic Blue 80*.  
ACM : *Adiabatic Connexion Model*.  
ACS : *Apparent Charge Surface*.  
AD : *Absolute Deviation*.  
AM1 : *Austin Model 1*.  
ANOVA : *ANalysis Of the VAriance*.  
APAQ : *Amine Phenyl AnthraQuinone*.  
AQ : 9,10-anthraquinone.

### B.

B3P86 : Hybride où la fraction d'échange GGA Becke<sup>66</sup> est de 0.80 (0.20 d'échange HF) et où la partie de corrélation est décrite par la fonctionnelle GGA de Perdew de 1986.<sup>257</sup>  
B3PW91 : Hybride où la fraction d'échange GGA Becke<sup>66</sup> est de 0.80 (0.20 d'échange HF) et où la partie de corrélation est décrite par la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang de 1991.<sup>258</sup>  
B97-1 : Fonctionnelle d'échange qui contient 21 % d'échange HF.<sup>259</sup>  
B98 : Fonctionnelle d'échange qui contient 22 % d'échange HF.<sup>260</sup>  
BH&HLYP : Hybride qui contient 50 % d'échange HF. La partie d'échange est décrite par la GGA de Becke et celle de corrélation par la fonctionnelle LYP.  
B1LYP : Hybride où l'on retrouve la correction GGA de Becke<sup>66</sup> pour l'échange (fraction de 0.80 et 0.20 d'échange HF) et celle de J. P. Perdew ou de Lee-Yang-Parr<sup>67</sup> pour la corrélation.  
BLYP : Correction GGA de Becke<sup>66</sup> pour l'échange et celle de J. P. Perdew ou de Lee-Yang-Parr<sup>67</sup> pour la corrélation.

### C.

CAS-PT2 : *Complete Active Space - Perturbation Theory 2*.  
cc : *correlation consistent*.  
CCSDT : Méthode *Coupled Cluster* qui comprend les excitations simples (S), doubles (D), et triples (T).  
CH : Cyclohexane.  
CI : *Configuration Interaction*.  
C.I. : *Colour Index*.  
CIS : *Single-States Configuration Interaction*.  
CM : Carré Moyen (ou encore variance totale).  
CMReg : Carré Moyen de la Régression (ou encore variance totale de la régression).  
COUM : coumarine.  
CPU : *Central Processing Unit*.  
CSD : *Cambridge Structural Database*.  
CT : *Charge Transfer*.

### D.

DCM : Dichlorométhane.  
DEE : Diéthyléther.  
DFT : *Density Functional Theory*.  
DMF : Diméthyleformamide.  
DMSO : Diméthylesulfoxyde.

### E.

ESP : *ElectroStatic Potential derivated charges*. Cette option permet de calculer les charges dérivées du potentiel électrostatique.

EtOH : Ethanol.

eV : Electron-Volt. C'est une unité de mesure dont la valeur est définie comme étant l'énergie cinétique d'un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt. Un électron-volt est donc égal à environ  $1.602\ 176\ 53\ 10^{-19}$  joule.

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative.

erg : Unité d'énergie de base du système d'unités cgs (centimètre-gramme-seconde).

esu : *electrostatic unit*.

## F.

FC : *Freezing Core*.

FWHH : *Full Width at the Half-Height*.

## G.

G2 (test) : Test *Gaussian-2* qui consiste en le calcul des enthalpies libres de formation en MP2 sur des géométries QCISD(T). Les molécules test sont généralement petites et résultent de la combinaison des atomes des deux premières lignes du tableau de Mendéléev.

GGA : *Generalized Gradient Approximation*

GTO : *Gaussian Type Orbital*

## H.

HF : Hartree-Fock.

HK : Hohenberg-Kohn.

HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital*.

Hpt : Heptane.

## I.

IEF : *Integral Equation Formalism*.

IN : Indigoïde.

INDO : Méthode semi-empirique *Intermediate Neglected Differential Overlap*.

IR : Infra-rouge.

## K.

kcal : Kilo calorie

Km : Kilomètre.

## L.

L1, L2, L3 : *Level 1, 2, 3*.

L.A.S.E.R : *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

LDA : *Local Density Approximation*.

LCAO-MO : *Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals*.

LND : *Largest Negative Deviation*.

LPD : *Largest Positive Deviation*.

LRCH : *Long Range Corrected Hybrid*.

LSDA : *Local Spin Density Approximation*.

LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

LYP : Fonctionnelle de Lee-Yang-Parr.<sup>67</sup>

## M.

m : mètre.

MAE : *Mean Absolute Error*.

ME : *Median absolute Error*.

MeOH : Méthanol.

MINDO : Méthode semi-empirique *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*.

Mol : Mole.

MLR : *Multi-Linear Regression*.

MP2 : *Möller Plesset 2*. Méthode perturbative qui permet d'évaluer l'énergie de corrélation d'un système.

MPE : *Multipole Expansion Method*.

mPW1PW91 : Hybride qui combine l'échange modifié (*m*) de Perdew-Wang<sup>261,262</sup> avec 0.25 d'échange HF et utilise la fonctionnelle PW91 pour la corrélation.

MR-CI : *Multiple Referential - Configuration Interaction*.

MSE : *Mean Signed Error*.

## N.

NCM : *Nancy Continuum Model*.

nm : Le nanomètre est une unité de longueur. 1 nm correspond à  $10^{-9}$  mètre.

## O.

O3LYP : La fonctionnelle OPT<sup>263</sup> est utilisée pour l'échange et la corrélation est décrite en LYP.<sup>67</sup>

OWF : *Overlap Weighting Factor*. Ce facteur règle le couplage entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ . C'est le paramètre optimisé en ZINDO pour le calcul des spectres UV/VIS de composés organiques conjugués.

## P.

PBE : Fonctionnelle de Perdew-Burke-Erzerhof pour l'échange et la corrélation.<sup>71</sup>

Pc : Phtalocyanine.

PCM : *Polarizable Continuum Model*.

PLD : *Pourcentage of Large absolute Deviation*.

PPP : *Pariser-Parr-Pople*.

PW : Fonctionnelle de Perdew-Wang pour la partie de corrélation.<sup>73</sup>

## Q.

QCI : *Quadratic Configuration Interaction*.

## R.

R&D : *Research & Development*.

R-factor : *Residual Factor*.

RMS : *Residual Mean Square deviation*.

RPA : *Random Phase Approximation*.

## S.

SAC-CI : *Symmetry Adapted Cluster - Configuration Interaction*.

SAS : *Solvent Accessible Surface*.

SCE : Somme des Carrés des Ecart.

SCER : Somme des Carrés des Ecart Résiduelle.

SCEReg : Somme des Carrés des Ecart de la Régression.

SCF : *Self Consistent Field*.

SCRf : *Self Consistent Reaction Field*.

SCRFPAC : *Self Consistent Reaction Field PACkage*.

SD-R : Les opérateurs de simples (S) et doubles (D) excitations sont pris en compte dans le calcul

(Run) SAC-CI.

SES : *Solvent Excluding Surface*.

SF : *Shift Factor*.

SLR : *Simple Linear Regression*.

STO : *Slater Type Orbital*.

### T.

TCE : Tétrachloroéthane (1,1',2,2'-tétrachloroéthane).

TDDFT : *Time Dependent Density Functional Theory*.

TF : Thomas-Fermi.

TPM : TriPhényléméthane.

### U., V. et W.

u.a. : unité atomique. Dans ce système d'unité, les quantités physiques sont exprimées comme des multiples de constantes fondamentales.

UA0 : Rayons atomiques issus du modèle UATM appliqué en mécanique moléculaire

UAKS : *United Atom Kohn Sham*.

UATM : *United Atom Topological Model*.

UPS : *UV Photoelectron Spectroscopy*.

UV/VIS : Ultra-violet/Visible.

VSXC : meta-GGA mise au point par van Voochris et Scuseria : la fonctionnelle VSXC.<sup>68</sup>

VWN : Vosko, Wilk et Nusair (VWN)<sup>65</sup> ont construit, pour la LSDA, une forme analytique d'interpolation entre les limites de spins non-polarisés et polarisés.

W : Watt.

### Z.

ZINDO : Méthode semi-empirique *Zerner Intermediate Neglected Differential Overlap* paramétrisée avec les coefficients de Zerner pour le calcul des spectres UV/VIS de composés organiques conjugués.

## 9.7 Appendice 7 : Caractérisation d'un spectre d'absorption UV/VIS

Dans cet appendice, nous présentons la définition et l'étymologie des différents termes utilisés pour caractériser les effets des substitutions et du milieu extérieur sur le profil du spectre d'absorption UV/VIS des colorants.

1. Auxochrome : (du gr. *auxein* accroître, *chrôma* couleur) Un auxochrome est, dans une molécule, un groupement d'atomes qui est susceptible de modifier la structure électronique du chromophore, ce qui induit généralement une altération du spectre d'absorption. Les modifications sont de deux types : (i) soit bathochromique ou hypsochromique, et (ii) hyperchromique ou hypochromique.
2. Chromophore : (du gr. *chrôma* couleur, *pherein* porter) Un chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule colorante qui est responsable de sa couleur. Cette propriété optique résulte d'une capacité à absorber l'énergie de photons dans une gamme du spectre visible tandis que les autres longueurs d'onde sont transmises ou diffusées.
3. Bathochromique : (du gr. *bathos* profondeurs, *chrôma* couleur) L'effet bathochromique est le déplacement du maximum d'absorbance vers les grandes longueurs d'onde.
4. Hypsochromique : (du gr. *hupsos* hauteurs, *chrôma* couleur) L'effet hypsochromique est l'augmentation de la fréquence d'absorption d'une molécule de colorant.
5. Hypochromique : (du gr. *hupo* au-dessous, *chrôma* couleur) L'effet hyperchromique est la diminution de l'absorbance d'une molécule de colorant.
6. Hyperchromique : (du gr. *hyper* au-dessus, *chrôma* couleur) L'effet hyperchromique est l'augmentation de l'absorbance d'une molécule de colorant.
7. Solvatochromisme : Ensemble des modifications de l'allure du spectre d'absorption UV/VIS avec le changement de la constante diélectrique relative du solvant.
8. Acidochromisme : Définit la capacité qu'a un colorant à changer de couleur lorsque le pH de son environnement varie.

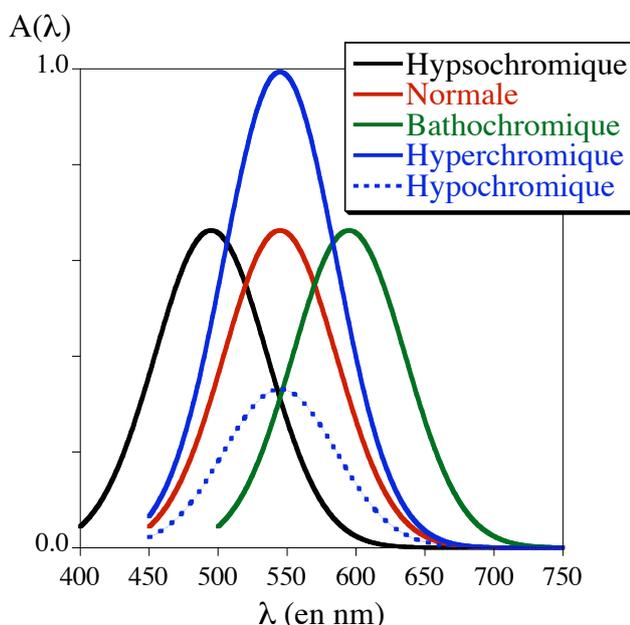


FIGURE 9.12: Illustration des effets Batho-, Hypso-, Hyper- et Hypochromique que peut subir un spectre d'absorption UV/VIS (Normale) d'une molécule colorante lorsque son milieu est modifié (changement de solvant,...) et/ou lorsqu'un (ou plusieurs) auxochromes sont greffés sur sa matrice. Dans cette Figure,  $A(\lambda)$  est l'absorbance qui est une fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm). Le profil utilisés dans cette illustration est de type gaussien.

## 9.8 Appendice 8 : Publications liées au travail de thèse

En annexe à ce travail, nous fournissons la liste complète des articles et lettres scientifiques qui ont été produits lors de notre travail de thèse de doctorat :

### 9.8.1 Premier, Co-Premier Auteur

#### 9.8.1.1 Articles

1. *A quantitative prediction of the electronic spectra of thiocarbonyl chromophore : TDDFT vs SACI*, J. Preat, D. Jacquemin, D. P. Vercauteren et E. A. Perpète, *Theor. Chem. Acc.*, Accepted pour publication.
2. *Tayloring standard TDDFT approaches for computing U/VIS transitions in thiocarbonyl chromophores*, J. Preat, D. Jacquemin et E. A. Perpète, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 762 (2008).
3. *Towards the understanding of the chromatic behaviour of triphenylmethane derivatives*, J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathélet, J. M. André et E. A. Perpète, *Chem. Phys.* **325**, 177 (2007).
4. *A TDDFT investigation of UV spectra of pyranoidic dyes : A NCM vs PCM comparison*, J. Preat, P. F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin et E. A. Perpète, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **808**, 85 (2007).
5. *DFT and TDDFT investigation of IR and UV spectra of solvated molecules : Comparison of two SCRF continuum models*, J. Preat, P. F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin et E. A. Perpète, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 574 (2007).
6. *A TDDFT investigation of the visible spectra of fluoro-anthraquinones*, J. Preat, D. Jacquemin et E. A. Perpète, *Dyes Pigm.* **72**, 185 (2007).
7. *2,6-dihydroxyanthraquinone, an isomer of well-known alizarin dye*, J. de Ruyck, J. Preat, E. A. Perpète, D. Jacquemin et J. Wouters, *Acta Cryst. E* **62**, o4503 (2006).
8. *TDDFT investigation of the UV spectra of pyranone derivatives*, J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathélet, J.M. André et E. A. Perpète, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8144 (2006).

#### 9.8.1.2 Lettres

1. *Delocalisation in conjugated triazene chromophores : insights from theory*, J. Preat, C. Michaux, A. Lewalle, E. A. Perpète et D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* **451**, 37 (2008).
2. *Theoretical investigation of the UV spectra of coumarin derivatives*, J. Preat, D. Jacquemin et E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 20 (2005).

### 9.8.2 Coauteur

#### 9.8.2.1 Articles

1. *Comparison of theoretical approaches for predicting the UV/VIS spectra of anthraquinones*, D. Jacquemin, X. Assfeld, J. Preat et E. A. Perpète, *Mol. Phys.* **105**, 325 (2007).
2. *Ab initio tools for the accurate prediction of the visible spectra of anthraquinone*, D. Jacquemin, V. Wathélet, J. Preat et E. A. Perpète, *Spectrochim. Acta A* **67**, 334 (2007).
3. *Ab initio studies of the  $\lambda_{\max}$  of naphthoquinones dyes*, E. A. Perpète, C. Lambert, V. Wathélet, J. Preat et D. Jacquemin, *Spectrochim. Acta A* **68**, 1326 (2007).
4. *An ab initio study of the absorption spectra of indirubin, isoindigo and related compounds*, E. A. Perpète, J. Preat, J. M. André et D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5629 (2006).

5. *Assesment of PBE0 for evaluating the absorption spectra of carbonyl molecules*, V. Wathelet, J. Preat, M. Bouhy, M. Fontaine, E. A. Perpète, J. M. André et D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 1853 (2006).
6. *Toward a theoretical quantitative estimation of the  $\lambda_{\max}$  of anthraquinone-based dyes*, E. A. Perpète, V. Wathelet, J. Preat, C. Lambert et D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 434 (2006).
7. *Substitution and chemical environment effects on the absorption spectrum of indigo*, D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet et E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **124** 0741024 (2006).
8. *Thioindigo dyes : highly accurate visible spectra with TDDFT*, D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, M. Fontaine et E. A. Perpète, *J. Am. Chem. Soc.* **1285**, 2072 (2006).
9. *Time-dependent density functional theory determination of the absorption spectra of naphthoquinones*, D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet et E.A. Perpète, *Chem. Phys.* **328**, 324 (2006).
10. *Theoretical investigation of the absorption spectrum of thioindigo dyes*, D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet et E. A. Perpète, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **731**, 67 (2005).
11. *Theoretical investigation of substituted anthraquinone dyes*, D. Jacquemin, J. Preat, M. Charlot, V. Wathelet, J. M. André et E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **121**, 1736 (2004).

#### 9.8.2.2 Lettres

1. *Toward the understanding of the absorption spectra of NAD(P)H/NAD(P)<sup>+</sup> as a common indicator of dehydrogenase enzymatic activity*, J. de Ruyck, M. Famerée, J. Wouters, E. A. Perpète, J. Preat et D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* **450**, 119 (2007).
2. *A TDDFT study of the absorption spectra of fast dye salts*, D. Jacquemin, J. Preat et E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 254 (2005).
3. *Substitution effects on the visible spectra of 1,4-diNHPH-9,10-anthraquinone*, D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, J. M. André et E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 429 (2005).

# Bibliographie

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [2] R. M. Christie, *Colour Chemistry* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1991).
- [3] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, A. M. Daniels, and R. Withmall, *Endeavour* **17**, 191 (1993).
- [4] C. J. Cooksey, *Molecules* **6**, 736 (2001).
- [5] E. S. B. Ferreira, A. N. Hulme, H. McNab, and A. Quye, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 329 (2004).
- [6] A. S. Travis, *Technology and Culture* **31**, 51 (1990).
- [7] H. Caro, C. Graebe, and C. Liebermann, *Chem. Ber.* **3**, 359 (1870).
- [8] L. Ettinger and P. A. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 2074 (1912).
- [9] *Colour Index, 4<sup>th</sup> edition* (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, Bradford and Research Triangle Park, NC, 2002).
- [10] M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, and M. Matsuoka, *Organic Colorants. A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications* (Kodansha, Tokyo, 1988).
- [11] A. Jonhson, B. C. Burdett, C. H. Giles, W. C. Ingamells, and F. Jones, *The Theory of Coloration of Textiles* (Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, Cambridge, CB1 6AH, England, 1989).
- [12] F. J. Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators* (Aldrich Chemical Company, Inc, Milwaukee, Wisconsin, 1990).
- [13] S. Liu, Z. Zhang, Q. Liu, H. Luo, and W. Zheng, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **30**, 685 (2002).
- [14] K. Morita and E. Kaneko, *Anal. Chem.* **78**, 7682 (2006).
- [15] J. Vlahakis, M. Wand, and R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6862 (2003).
- [16] J. Vlahakis, M. Wand, and R. P. Lemieux, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 637 (2004).
- [17] K. Maly, P. Zhang, M. Wand, E. Buncel, and R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.* **14**, 2806 (2004).
- [18] P. Bamfield, *Rev. Prog. Coloration* **31**, 1 (2001).
- [19] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, New York, 1996).
- [20] Il est important de souligner que nous travaillons ici avec la seule partie réelle de la fonction-complexe conjugué  $\chi(\mathbf{r})$  ce qui signifie formellement que :  $\chi(\mathbf{r}) = \chi^*(\mathbf{r})$ .
- [21] E. Kryachko and E. Luneda, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron System* (Kluwer Academic Publishers, London, 1990).
- [22] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, Chichester, 1999).
- [23] M. Sringborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations : From Molecules to Solids* (Wiley, Chichester, 2000).
- [24] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models* (Wiley, Chichester, 2002).

- [25] J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027 (1994).
- [26] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).
- [27] D. Rinaldi and J.-L. Rivail, *Theor. Chim. Acta.* **32**, 57 (1973).
- [28] J.-L. Rivail and D. Rinaldi, *Chem. Phys.* **18**, 233 (1976).
- [29] D. Rinaldi, M. F. Ruiz-Lopez, and J.-L. Rivail, *J. Chem. Phys.* **78**, 834 (1983).
- [30] V. Dillet, D. Rinaldi, and J.-L. Rival, *J. Phys. Chem.* **98**, 5034 (1994).
- [31] D. Rinaldi, A. Bouchy, and J.-L. Rivail, *J. Chem. Phys.* **120**, 2343 (2004).
- [32] D. Rinaldi, A. Bouchy, and J.-L. Rivail, *Theor. Chim. Acta.* **116**, 664 (2006).
- [33] A. Laurent, *Calculs ab initio des propriétés de photochromes hémi-indigos et de diaryléthènes* (Mémoire de Licence, FUNDP/BUMP, Namur, 2007).
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [35] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* **68**, 441 (1964).
- [36] E. Cancès, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **107**, 3032 (1997).
- [37] E. Cancès and B. Mennucci, *J. Math. Chem.* **23**, 309 (1998).
- [38] M. Mennucci, E. Cancès, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem.* **101**, 10506 (1997).
- [39] M. Mennucci, R. Cammi, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem.* **110**, 6858 (1999).
- [40] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **464**, 2999 (1999).
- [41] H. H. J. Uhlig, *Phys. Chem.* **41**, 1215 (1937).
- [42] O. Sinanoglu, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 340 (1967).
- [43] O. Sinanoglu, *Theor. Chim. Acta* **33**, 279 (1974).
- [44] O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.* **75**, 463 (1981).
- [45] I. Tunon, E. Silla, and J. L. Pascual-Ahuir, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 289 (1993).
- [46] R. A. Pierotti, *Chem. Rev.* **76**, 717 (1976).
- [47] F. London, *Z. Phys.* **60**, 245 (1930).
- [48] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1992).
- [49] D. Rinaldi, B. J. Costa-Cabral, and J.-L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 495 (1986).
- [50] C. Amovilli and B. Mennucci, *J. Phys. Chem.* **101**, 1051 (1997).
- [51] M. E. Casida, in *Accurate Description of Low-Lying Molecular States and Potential Energy Surfaces*, Vol. 828 of *ACS Symposium Series*, edited by M. R. Hoffmann and K. G. Dyall (ACS, Washington DC, 2002), pp. 199–220.

- [52] H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy* (Wiley, New York, 1962).
- [53] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* (Dover, New York, 1998).
- [54] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [55] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **200**, 542 (1950).
- [56] W. J. Hehre, R. F. Steward, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [57] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [58] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Steward, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [59] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [60] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [61] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta* **28**, 213 (1973).
- [62] T. Clark, J. Chandrasekhar, and P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983).
- [63] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [64] I. C. Gerber and J. G. Angyan, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 100 (2005).
- [65] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [66] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [67] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [68] T. Van Hoochris and G. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [69] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [70] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
- [71] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [72] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [73] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [74] P. Dagnelie, *Statistique théorique et appliquée. Tome 1. Statistique descriptive et bases de l'inférence statistique.* (De Boeck and Larcier, Bruxelles and Paris, 1998).
- [75] P. Dagnelie, *Statistique théorique et appliquée. Tome 2. Inférence statistique à une et à deux dimensions.* (De Boeck and Larcier, Bruxelles and Paris, 1998).
- [76] *Statgraphics Plus 5.1.*, Manugistics Inc., Herndon, Virginia, USA, 2000.
- [77] H. Labhart, *Helv. Chim. Acta* **152**, 1410 (1957).
- [78] J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
- [79] M. C. Zerner, G. H. Lowe, R. F. Kirchner, and U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589 (1980).
- [80] M. C. Zerner, *Rev. Comp. Chem.* **2**, 313 (1991).
- [81] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [82] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 278 (1980).
- [83] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 331 (1991).
- [84] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **94**, 6716 (1991).
- [85] H. Nakatsuji and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **98**, 7179 (1993).
- [86] K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 1 (2002).
- [87] S. Yokojima, K. Matsuda, M. Irie, A. Murakami, T. Kobayashi, and S. Nakamura, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8137 (2006).

- [88] B. Saha, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **101**, 101021 (2007).
- [89] Y. J. Li, J. Wan, and X. Xu, *J. Comput. Chem.* **28**, 1658 (2007).
- [90] J. Danielsson, J. Ulicny, and A. Laaksonen, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9817 (2001).
- [91] M. K. Shukla and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10367 (2004).
- [92] C. Jamorski-Jödicke and M. E. Casida, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7132 (2004).
- [93] A. Masunov and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. B* **108**, 899 (2004).
- [94] L. Petit, P. Maldivi, and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 953 (2005).
- [95] D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **119**, 12697 (2003).
- [96] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4007 (2004).
- [97] D. Guillaumont and S. Nakamura, *Dyes Pigm.* **46**, 85 (2000).
- [98] R. J. Cave and E. W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. A* **106**, 12117 (2002).
- [99] R. J. Cave, K. Burke, and E. W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. A* **106**, 9294 (2002).
- [100] Y. S. Xue, X. D. Gong, H. M. Xiao, and T. He, *Acta Sinica Chimica* **62**, 963 (2004).
- [101] J. Fabian, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 199 (2001).
- [102] J. Fabian, L. A. Diaz, G. Seifert, and T. Niehaus, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **594**, 41 (2002).
- [103] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules* (Academic Press, London, 1976).
- [104] J. Preat, P.-F. Loos, X. Assfeld, D. Jacquemin, and E. A. Perpète, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 574 (2007).
- [105] J. Preat, D. Jacquemin, D. P. Vercauteren, and E. A. Perpète, *Theor. Chem. Acc.*, accepted (2008).
- [106] J. Fabian, H. Viola, and R. Mayer, *Tetrahedron* **23**, 4323 (1967).
- [107] <http://www.Sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail/ADRICH/296082> (Copyright 2007, Sigma-Aldrich Co, 2007).
- [108] Pour le DEE, la valeur de la constante diélectrique relative à fréquence infinie n'est pas disponible dans la version Gaussian 03 ; la valeur qui a été utilisée dans ce travail provient du *Sigma database*.
- [109] D. Jacquemin, X. Assfeld, J. Preat, and E. A. Perpète, *Mol. Phys.* **105**, 325 (2007).
- [110] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. Healy, and J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [111] L'option NoAddSph du PCM est utilisée pour le calcul TDDFT.
- [112] R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1971).
- [113] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 51st ed. (The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1970).
- [114] K. Günaydin, G. Topcu, and R. M. Ion, *Nat. Prod. Lett.* **16**, 65 (2002).
- [115] L'option NoAddSph et Radii=UAKS du PCM sont utilisées pour l'optimisation de la géométrie et le calcul TDDFT.
- [116] D. Takahashi, T. Maoka, M. Tsushima, K. Fujitani, M. Kozuka, T. Matsuno, and T. Shingu, *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 1609 (2002).
- [117] J. Fabian and M. Nepras, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **45**, 2605 (1980).
- [118] M. S. Khan and Z. H. Khan, *Spectrochim. Acta A* **59**, 1409 (2003).
- [119] D. Rinaldi and R. Pappalardo, *SCRFPAC : Quantum Chemistry Program Exchange, Program 622* (Indiana University, Bloomington, IN, 1992).

- [120] D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, and M. Irie, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7222 (2002).
- [121] A. D. Quartarolo, N. Russo, and E. Sicilia, *Chem. Eur. J.* **12**, 6797 (2006).
- [122] C. A. Bertolino, A. M. Ferrari, C. Barolo, G. Viscardi, G. Caputo, and S. Coluccia, *Chem. Phys.* **330**, 52 (2006).
- [123] J. Preat, *Etude de Colorants Anthraquinodiques* (Mémoire de Licence, FUNDP/BUMP, Namur, 2004).
- [124] D. Jacquemin, J. Preat, M. Charlot, V. Wathelet, J. M. André, and E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **121**, 1736 (2004).
- [125] I. Novak and B. Kovac, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **113**, 9 (2000).
- [126] B. Kovac and I. Novak, *Spectrochim. Acta A* **58**, 1483 (2002).
- [127] O. Kachkovski, O. I. Tolmachev, L. O. Kobryn, E. E. Bilba, and M. I. Ganushchak, *Dyes and Pigm.* **63**, 203 (2004).
- [128] D. Jacquemin, E. A. Perpète, X. Assfeld, G. Scalmani, M. J. Frisch, and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 208 (2007).
- [129] J. G. Grasselli, *Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds* (The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1973).
- [130] J. Preat, D. Jacquemin, and E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **415**, 20 (2005).
- [131] M. Klessinger and W. Lüttke, *Tetrahedron* **19 Suppl. 2**, 315 (1963).
- [132] W. Lüttke and M. Klessinger, *Chem. Ber.* **97**, 2342 (1964).
- [133] M. Klessinger and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **99**, 2136 (1966).
- [134] M. Klessinger, *Tetrahedron* **22**, 3355 (1966).
- [135] W. Lüttke, H. Hermann, and M. Klessinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 598 (1966).
- [136] H. Hermann and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1708 (1968).
- [137] H. Hermann and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1715 (1968).
- [138] H. Hermann and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **104**, 492 (1971).
- [139] U. Luhmann, F. G. Wentz, B. Knieriem, and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **111**, 3233 (1978).
- [140] R. Hasenkamp, U. Luhmann, and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **113**, 1708 (1980).
- [141] J. Blanc and D. L. Ross, *J. Phys. Chem.* **72**, 2817 (1968).
- [142] G. M. Wyman and B. Zarnegar, *J. Phys. Chem.* **73**, 831 (1973).
- [143] A. D. Kirsch and G. M. Wyman, *J. Phys. Chem.* **81**, 413 (1977).
- [144] M. Erler, G. Haucke, and R. Paetzold, *Z. Phys. Chemie, Leipzig* **258**, 315 (1977).
- [145] G. Haucke and R. Paetzold, *Nova Acta Leopoldina Suppl.* **11**, 1 (1978).
- [146] K. H. Grellmann and P. Hentzschel, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 545 (1978).
- [147] H. Görner and D. Schulte-Frohlinde, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 363 (1979).
- [148] C. P. Klages, K. Kobs, and R. Memming, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 46 (1982).
- [149] A. Corval and H. P. Trommsdorff, *J. Phys. Chem.* **93**, 7081 (1989).
- [150] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, and E. A. Perpète, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **731**, 67 (2005).
- [151] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, M. Fontaine, and E. A. Perpète, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2072 (2006).
- [152] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, and E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **124**, 074104 (2006).

- [153] S. E. Sheppard and P. T. Newsome, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2937 (1942).
- [154] G. Haucke and G. Graness, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 67 (1995).
- [155] E. Grandmougin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 4218 (1909).
- [156] P. W. Saddler, *J. Org. Chem.* **21**, 316 (1956).
- [157] G. Miehe, P. Süsse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, and W. Lüttke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 964 (1991).
- [158] E. A. Perpète, J. Preat, J. M. André, and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5629 (2006).
- [159] E. Wille and W. Lüttke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 803 (1971).
- [160] A. R. Monahan and J. E. Kuder, *J. Org. Chem.* **37**, 4182 (1972).
- [161] W. R. Brode and G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4267 (1951).
- [162] M. I. G. Travasso, P. C. S. Santos, A. M. F. Oliveira-Campos, M. M. M. Raposo, and N. Prasitpan, *Adv. in Col. Sci. and Tech.* **6**, 95 (2003).
- [163] J. Weinstein and G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2387 (1956).
- [164] W. R. Brode, E. G. Pearson, and G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1034 (1954).
- [165] G. Pfeiffer, W. Otting, and H. Bauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 52 (1976).
- [166] R. Pummerer and G. Marondel, *Chem. Ber.* **99**, 2834 (1960).
- [167] Dans le cas du TCE, nous avons utilisé le 1,2-dichloroéthane en implémentant la valeur de la constante diélectrique relative du TCE : 8.20. Le volume moléculaire du solvant est fixé à 105.2 Å<sup>3</sup> et son rayon vaut 2.90 Å.
- [168] R. Gerken, L. Fitjer, P. Müller, I. Usón, K. Kowski, and P. Rademacher, *Tetrahedron* **55**, 14429 (1999).
- [169] W. Lüttke and D. Hunsdiecker, *Chem. Ber.* **99**, 2146 (1966).
- [170] Dans le cas du DMF, nous avons utilisé le DMSO en implémentant la valeur de la constante diélectrique relative du DMF : 36.70. Le volume moléculaire du solvant est fixé à 69.6 Å<sup>3</sup> et son rayon vaut 2.44 Å.
- [171] E. A. Perpète, V. Wathelet, J. Preat, C. Lambert, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 434 (2006).
- [172] D. Jacquemin, V. Wathelet, J. Preat, and E. A. Perpète, *Spectrochim Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **67**, 334 (2007).
- [173] J. Fabian and H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Vol. 12 of *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1980).
- [174] S. K. Lin, A. Komorita, T. Tanaka, T. Fujioka, K. Mishashi, and I. Kouno, *Chem. Pharm. Bull.* **50**, 1035 (2002).
- [175] D. Y. Wang, Q. Ye, B. G. Li, and G. L. Zhang, *Nat. Prod. Res.* **17**, 365 (2003).
- [176] A. Wang, C. H. Wu, and E. Biehl, *Arkivoc* **1**, 80 (2002).
- [177] S. De Stefano and R. N. Olga Beato, *Il Tabacco* **7**, 21 (1999).
- [178] P. Allevi, M. Anastasia, S. Bingham, P. Ciuffreda, A. Fiecchi, G. Cighetti, M. Muir, A. Scala, and J. Tyman, *J. Chem. Soc. ; Perkin Trans.* **1**, 575 (1998).
- [179] (2'S)-2',3'-Dihydroxypropyl 1,6,8-Trihydroxy-3Méthylanthraquinone-2-carboxylate.
- [180] A. Segawa, Y. Miyaichi, T. Tomimori, F. Kiuchi, and T. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **47**, 1404 (1999).
- [181] 4-benzoyloxy caténarine.

- [182] A. Mathey, P. Spiteller, and W. Steglich, *Z. Naturforsch.* **57c**, 565 (2002).
- [183] H. H. Perkampus, *UV/Vis Atlas of Organic Compounds*, 2nd ed. (VCH, Weinheim, 1992).
- [184] H. S. Huang, H. F. Chiu, P. F. Yeh, and C. L. Yuan, *Helv. Chim. Acta* **87**, 999 (2004).
- [185] M. Matsui, S. Tniguchi, M. Suzuki, M. Wang, K. Funabiki, and H. Shiozaki, *Dyes and Pigments* **65**, 201 (2005).
- [186] J. Preat, D. Jacquemin, and E. A. Perpète, *Dyes and Pigments* **72**, 185 (2007).
- [187] A partir des résultats issus de l'équation (7.9), nous calculons pour S :  $\lambda_{\max}^{\text{AQ-16}} - \lambda_{\max}^{\text{AQ-4b}}$ , pour N :  $\lambda_{\max}^{\text{AQ-14}} - \lambda_{\max}^{\text{AQ-4b}}$ , pour O :  $(\lambda_{\max}^{\text{AQ-4b}} - \lambda_{\max}^{\text{AQ}})/2$ .
- [188] A partir des résultats issus de l'équation (7.9),  $\lambda_{\max}^{\text{AQ}} = 322$  et nous calculons pour NH :  $(\lambda_{\max}^{1,4\text{-diNH}_2\text{-AQ}} - 322)/2$ , pour OH :  $\lambda_{\max}^{\text{AQ-2}} - 322$ .
- [189] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, J. M. André, and E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 429 (2005).
- [190] Ces valeurs ont été obtenues en faisant le parallèle entre une substitution 1 (4) pour AQ et une substitution 5 (8) pour APAQ. Par exemple, pour APAQ, le déplacement de +14 nm correspond à 639 (APAQ-1a) - 625 (APAQ) nm = 14 nm.
- [191] J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathelet, J. M. André, and E. A. Perpète, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8144 (2006).
- [192] B. K. Ganguly and P. Bagchi, *J. Org. Chem.* **21**, 1415 (1956).
- [193] A. G. Gonzalez, J. T. Barroso, Z. D. Jorge, and F. Rodriguez Luiz, *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fis. Nat. Madrid* **75**, 811 (1981).
- [194] S. Kalyanmay and P. Bagchi, *J. Org. Chem.* **24**, 316 (1959).
- [195] K. V. Masrani, H. S. Rama, and S. L. Bafna, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **24**, 311 (1974).
- [196] C. R. Moylan, *J. Phys. Chem.* **98**, 13513 (1994).
- [197] *Aldrich Handbook of Chemicals and Laboratory Equipment*, Belgium, 2003-2004.
- [198] D. Jacquemin, E. A. Perpète, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, and C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **127**, 094102 (2007).
- [199] Dans ce cas, nous avons utilisé le toluène à la place du xylène en implémentant la valeur de la constante diélectrique relative du *p*-xylène : 2.27. Le volume moléculaire du solvant est fixé à 123.7 Å<sup>3</sup> et son rayon vaut 3.01 Å.
- [200] Calculs en phase gazeuse TDB3LYP/6-31G(d)//B3LYP-6-31G(d).
- [201] J. Formanek, *Angew. Chem.* **41**, 1133 (1928).
- [202] L. Gindraux, *Helv. Chim. Acta* **12**, 921 (1929).
- [203] P. Friedländer, S. Bruckner, and G. Deutsch, *J. Liebigs Ann. Chem.* **388**, 23 (1912).
- [204] E. Grandmougin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 4408 (1909).
- [205] A. Martinet, *C.R. Acad. Sc. Paris. C* **264**, 2063 (1967).
- [206] E. Grandmougin and P. Seyder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 2365 (1914).
- [207] S. J. Holt and P. W. Saddler, *Proc. Roy. Soc. (London) B* **148**, 495 (1958).
- [208] R. J. H. Clark and C. J. Cooksey, *New. J. Chem.* **1999**, 323 (1999).
- [209] P. W. Saddler and R. L. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1251 (1956).
- [210] L'option NoAddSph du PCM est utilisée pour l'optimisation de la géométrie.
- [211] E. Grandmougin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 937 (1910).
- [212] H. Junek, H. Fischer-Colbrie, and H. Sterk, *Chem. Ber.* **110**, 2276 (1977).

- [213] H. Bauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 734 (1968).
- [214] H. H. Jaffé and H. Matrick, *J. Org. Chem.* **33**, 4004 (1968).
- [215] L'option NoAddSph du PCM est utilisée pour l'optimisation de la géométrie et le calcul TDDFT.
- [216] S. K. Guha, J. N. Chatterjea, and A. K. Mitra, *Chem. Ber.* **94**, 2295 (1961).
- [217] Y. E. Gerasimenko, S. M. Shein, G. Bakulina, A. P. Cherepivskaya, G. V. Semenyuk, and L. M. Yagupol'skii, *J. Gen. Chem. USSR* **32**, 1849 (1962).
- [218] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **30**, 1966 (1960).
- [219] S. K. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **21**, 87 (1944).
- [220] G. M. Oksengendler and M. O. Lozinskii, *Ukrainskij Khimiceskij Žurnal* **25**, 95 (1959).
- [221] H. Meier and W. Lüttke, *J. Liebig's Ann. Chem.* 1303 (1981).
- [222] Optimisation de la géométrie en phase gazeuse.
- [223] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **30**, 655 (1960).
- [224] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 205 (1961).
- [225] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 1803 (1961).
- [226] G. M. Wyman and W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1487 (1951).
- [227] D. A. Rogers, J. D. Margerum, and G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2464 (1957).
- [228] A. W. Hixson and W. J. Cauwenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2118 (1930).
- [229] A. W. Hixson and W. J. Cauwenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2125 (1930).
- [230] H. A. Troyanov, G. M. Oksengendler, and E. F. Kosmomarova, *Ukrainskij Khimiceskij Žurnal* **28**, 367 (1962).
- [231] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **30**, 1253 (1960).
- [232] N. S. Dokunikhin and Y. E. Gerasimenko, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 1807 (1961).
- [233] L. Fitjer and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **105**, 919 (1972).
- [234] D. L. Ross, J. Blanc, and F. J. Matticoli, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5750 (1970).
- [235] S. K. Guha and J. N. Chatterjea, *Chem. Ber.* **92**, 2769 (1959).
- [236] G. S. Egerston and F. Galil, *J. Soc. Dyers Colour.* **78**, 167 (1962).
- [237] J. Mizuguchi, N. Tanifuji, and K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12635 (2003).
- [238] B. L. Kaul, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2664 (1974).
- [239] T. Senju and J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7649 (2005).
- [240] A. D. Laurent, J. M. André, E. A. Perpète, and D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 84 (2006).
- [241] M. Savko, S. Kascakova, P. Gbur, P. Miskovsky, and J. Ulicny, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **823**, 78 (2007).
- [242] D. Jacquemin, J. Preat, and E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 254 (2005).
- [243] L. Moineaux, *Structures et propriétés physico-chimiques de colorants, isomères de l'alizarine* (Mémoire de Licence, FUNDP/BUMP, Namur, 2007).
- [244] H. Gillet and J. C. Pariaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **431**, 1966 (1966).
- [245] A. Miliani, A. Romani, and G. Favaro, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, 141 (2000).
- [246] J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathelet, J. M. André, and E. A. Perpète, *Chem. Phys.* **335**, 177 (2007).
- [247] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **91**, 767 (1991).
- [248] T. Vreven and K. Mocomura, *J. Comp. Chem.* **21**, 1419 (2000).

- [249] M. P. Andersson and P. Udval, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2937 (2005).
- [250] Les spectres infra-rouge ont été tirés à l'aide du spectromètre *Perkin ELMER spectrum RX IFT-IR system* à 298 K et sous 1 atmosphère.
- [251] Le xylène n'étant pas défini dans la liste Gaussian 03 des solvants, nous avons utilisé le benzène à la place du xylène en implémentant les valeurs des constantes diélectriques relatives du *p*-xylène : 2.27, *m*-xylène : 2.37, et du *o*-xylène : 2.57.
- [252] E. Wille and W. Lüttke, *Chem. Ber.* **106**, 3240 (1973).
- [253] P. W. Saddler, *Spectrochim. Acta* **16**, 1094 (1960).
- [254] R. J. H. Clark and C. J. Cooksey, *J. Soc. Dyers Colour.* **113**, 316 (1997).
- [255] J. Seixas de Melo, A. Moura, and M. J. Melo, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6975 (2004).
- [256] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 772 (1908).
- [257] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [258] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [259] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998).
- [260] H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **108**, 9624 (1998).
- [261] C. Adamo and V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 242 (1997).
- [262] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [263] N. C. Handy and A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **99**, 403 (2001).