Étude théorique et expérimentale de la relaxation des états excites du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomerisation. Effets de solvant

Sylvie Marguet

▶ **To cite this version:**

Sylvie Marguet. Étude théorique et expérimentale de la relaxation des états excites du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomerisation. Effets de solvant. Chimie. Universite de Paris-Sud, Centre d'Orsay (France), 1992. Français. NNT : . tel-03313815

HAL Id: tel-03313815
https://cea.hal.science/tel-03313815

Submitted on 5 Aug 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

CEA

Pas dans INIS
Pas dans BDT

ORSAY
n° d'ordre : 1936

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR EN SCIENCE

par

— Sylvie MARGUET —

SUJET :

Etude théorique et expérimentale de la relaxation des états excités du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomérisation. Effets de solvant.

Soutenue le 23 janvier 1992 devant la Commission d'examen

MM. **J. FAURE** Président
J. P. FOUASSIER
B. VALEUR
P. MILLIE
J. C. MIALOCQ

ORSAY
n° d'ordre : 1936

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR EN SCIENCE

par

— **Sylvie MARGUET** —

SUJET :

Etude théorique et expérimentale de la relaxation des états excités du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomérisation. Effets de solvant.

Soutenue le 23 janvier 1992 devant la Commission d'examen

MM. **J. FAURE** Président
J. P. FOUASSIER
B. VALEUR
P. MILLIE
J. C. MIALOCQ

A mes parents,

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes de Saclay au Service des Photons, Atomes et Molécules. Je remercie Monsieur F. GOUNAND ainsi que Madame I. NENNER de m' y avoir accueillie.

Monsieur Jean Faure, Professeur à l'Université de Paris-Sud m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements.

Je suis heureuse d'exprimer ici toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre Fouassier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Il a été un enseignant remarquable et celui qui a guidé mes premiers pas de chercheur. Qu'il reçoive ici ma plus chaleureuse gratitude d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Bernard VALEUR, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers d'avoir toujours manifesté de l'intérêt pour ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Je voudrais remercier Monsieur Philippe MILLIE pour m'avoir initiée à la chimie théorique, pour la qualité de son encadrement et pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. Sa compétence, ses qualités humaines et pédagogiques ont été des éléménts déterminants pour la réalisation de cette étude. Je lui en suis profondément reconnaissante.

Je remercie Monsieur le Pr. F. MOMICCHIOLI de l'Université de Modène de nous avoir fourni sous programme de calcul I.N.D.O. Je remercie tout particulièrement Monsieur G. BERTHIER pour ses précieux conseils et pour les très instructives discussions que j'ai pu avoir avec lui.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Claude MIALOCQ qui a dirigé ce travail de recherche pendant les trois années écoulées. Ses connaissances, sa disponibilité tout particulièrement lors des expériences à "problèmes" me furent d'un soutien précieux. J'ai particulièrement apprécié sa rigueur scientifique, son dynamisme communicatif et la confiance qu'il m'a témoignée pour mener à bien ce travail. Je le remercie chaleureusement.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Patrice BALDECK, Chargé de Recherche au C.N.R.S. pour m'avoir initiée à une technique de compression des impulsions laser.

Je suis heureuse de pouvoir remercier ici Monsieur Xavier ARMAND pour sa collaboration lors des expériences les plus longues et les plus délicates. Sa contribution à ce travail expérimental est essentielle, je lui en suis très reconnaissante.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes collègues de Saclay, thésards ou chercheurs confirmés qui m'ont permis, grâce à leur amitié et aux divers services qu'ils m'ont rendus, de mener ce travail à son terme : Gérard BALDACCHINO, Valérie BRENNER, Carole ECOFFET, Thierry FOURNIER, Thomas GUSTAFSSON, Philippe HEBERT, Isabelle LECUYER, Jean-François LIPSKIER, Dimitra MARKOVITSI, Eric MEVEL, Jean-Marc SALIERES, Thu-Hoa TRAN-THI et Christine WINTER. Qu'ils en soient ici sincèrement remerciés.

SOMMAIRE

Sommaire 1

INTRODUCTION GENERALE 5

PREMIERE PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES EFFICACITES DES DIFFERENTS PROCESSUS DE RELAXATION DE L'ETAT SINGULET EXCITE DU DCM

Introduction 11

CHAPITRE I : ETUDE DE LA PHOTOISOMERISATION trans → cis 12

I.1 Introduction 12

I.2 Mesure des rendements relatifs d'isomérisation: principe, précautions et conditions opératoires 13

I.3 Mesure des rendements quantiques absolus: actinométries 19

I.3.1 Actinométrie par photolyse continue 19

I.3.2 Actinométrie par spectroscopie d'absorption laser nanoseconde 21

I.3.3 Conclusion 25

I.4 Effets de solvant : résultats et discussion 25

I.4.1 Influence de la polarité du solvant 27

I.4.2 Influence de la viscosité du solvant 33

CHAPITRE II : ETUDE DE LA FLUORESCENCE 36

II.1 Introduction 36

II.2 Fluorescence de l'isomère cis 36

II.2.1 En solution 36

II.2.2 A l'état solide 38

II.3 Mesure des rendements quantiques de fluorescence 41

II.4 Mesures des durées de vie de fluorescence par spectroscopie résolue en temps 45

II.5 Calcul des durées de vie naturelle 51

CHAPITRE III : RESUME ET CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE 54

DEUXIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DE DEUX MOLECULES PRESENTANT UN FORT TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE : DMABN ET DCM.

Introduction 59

CHAPITRE IV : CALCUL DES EFFETS DE SOLVANT 65

IV.1 Introduction 65
IV.2 Les techniques de calcul élaborées 69
IV.3 Modèles de solvatation 70
IV.3.1.Le modèle du solvaton 70
IV.3.2.Le modèle de JANO 72
IV.3.3.Les modèles du champ de réaction 73

CHAPITRE V : LA MOLECULE DE DMABN 75

V.1 Etat TICT : concept et propriétés 75
V.2 Historique de la mise en évidence de l'état TICT du DMABN 81
V.3 Calcul CS INDO MRCI 85
V.3.1.Méthodologie : mise en oeuvre des calculs 86
V.3.2.Résultats en phase vapeur 89
V.3.3.Quelques tests complémentaires 93
V.4 Extension des calculs en solution 95
V.4.1.Les deux critères nous permettant d'estimer la validité d'un modèle de solvatation 95
V.4.2.Les modèles de solvatation testés sur le DMABN 98
V.4.3.Résultats. Critique des modèles de solvatation 99
V.5 Conclusion 104

CHAPITRE VI : LA MOLECULE DE DCM 105

Avertissement : Définition des angles de rotation : θ , φ , φ_1 et φ_2 105

VI.1 Conduite du calcul CS INDO MRCI 107
VI.2 Résultats en phase vapeur 110
VI.2.1.Etude de l'isomérisation trans-cis 110
VI.2.1.1.Conformation "plane" : $\varphi = 0°$ 110
VI.2.1.2.Conformation "twistée" : $\varphi = 90°$ 116

VI.2.2.Recherche des autres états TICT 121

VI.2.3.Comparaison avec le DCS. Résumé de nos calculs 123

VI.3 Extension des calculs en solution. Discussion des résultats théoriques et expérimentaux 128

VI.3.1.Influence de la polarité du solvant sur l'isomérisation trans→cis 128

VI.3.2.Discussion de l'existence d'un état TICT fluorescent 133

VI.3.3.Conclusion de cette étude du DCM en solution 139

CONCLUSION GENERALE 143

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 147

ANNEXE A

Eléments de théorie correspondant aux méthodes de calcul utilisées 153

A.I Quelques rappels généraux 154

A.II Théorie du champ self-consistant : principe d'un calcul SCF 156

A.III Méthode semi-empirique I.N.D.O. : calcul SCF - LCAO 160

A.III.1.Remarque préliminaire 160

A.III.2.Principe des méthodes semi-empiriques 161

A.III.3.Les approximations du type I.N.D.O 162

A.III.3.1 Approximation des intégrales biélectroniques: (pq,rs) 162

A.III.3.2 Approximation des éléments de matrice de l'hamiltonien de coeur: h_{pq} 163

A.III.4.Valeurs des paramètres semi-empiriques INDO 165

A.IV Principe d'un calcul d'interaction de configuration 166

A.V La méthode de calcul CIPSI 167

A.VI Préparation du calcul des états excités pour les grandes molécules: conduite du calcul des intégrales (IJ,KL) 169

ANNEXE B

Les théories du solvatochromisme. Application au DCM 175

Introduction 175

B.I Les théories du solvatochromisme 178

B.I.1 Introduction 178

B.I.2 Le modèle du continuum diélectrique 179

B.I.3 Les cinq types d'interaction soluté-solvant 182

B.I.4 Le champ de réaction. Modèle d'Onsager 183

B.I.5 Expression des déplacements solvatochromiques: absorption, fluorescence; solvant non polaire, solvant polaire 185

B.II Application au cas du DCM 190

B.II.1 Détermination du moment dipolaire de l'état excité S_1 190

B.II.2 Solvatochromisme : courbes et tableaux de valeurs 193

ANNEXE C

Techniques expérimentales 199

C.I Spectroscopies à l'état stationnaire 200

C.I.1 Spectrophotométrie d'absorption 200

C.I.2 Spectrofluorimétrie 200

C.II Chromatographie Liquide Haute Performance (H.P.L.C) 201

C.III Spectroscopie de fluorescence picoseconde par comptage de photon unique 203

C.III.1.Principe 203

C.III.2. Les sources lumineuses excitatrices 205

C.III.2.1 Excitation par laser 205

C.III.2.2 Excitation par lampe éclair 207

C.III.3.Analyse des données 208

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES 211

INTRODUCTION GENERALE

La possibilité d'obtenir l'émission stimulée dans des composés organiques a été découverte indépendamment par Schäfer et Sorokin en 1966, date de la mise au point des premiers lasers à colorant [Schäfer, 1966; Sorokin, 1966]. Depuis la liste des composés organiques donnant lieu à l'effet laser s'est considérablement accrue; l'intervalle spectral couvert à ce jour s'étend de l'ultra-violet au proche infra-rouge. Les colorants laser sont généralement des composés aromatiques contenant un système étendu de liaisons conjuguées. Il existe une dizaine de grandes familles de colorants, chaque classe de molécules ayant des caractéristiques propres, notamment des domaines spectraux d'absorption et de fluorescence particuliers.

Les composés les plus aptes à donner l'effet laser sont ceux ayant un rendement de fluorescence proche de l'unité et un temps de vie radiatif le plus court possible. Les composés plans dans l'état excité ont généralement un rendement de fluorescence et une durée de vie supérieurs à ceux des composés non plans [Berlman, 1970]. Le rendement quantique de fluorescence d'une molécule est élevé lorsque la constante de vitesse de désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) est grande comparée à toutes les autres constantes de vitesse relatives aux diverses voies de désactivation de l'état excité (conversion interne, croisement inter-système, formation d'un photoisomère, ...). Lorsqu'il y a recouvrement du spectre de fluorescence et du spectre d'absorption, un photon émis dans le milieu amplificateur au lieu de provoquer l'émission stimulée d'un deuxième photon aura une certaine probabilité d'être réabsorbé par une autre molécule. C'est pourquoi, un bon colorant laser doit présenter également un faible recouvrement de la bande d'absorption et de la bande de fluorescence. Un exemple de molécules présentant cette caractéristique sont les composés aromatiques possédant un groupe fortement donneur d'électron conjugué avec un groupe accepteur d'électron. Pour ces molécules, on observe généralement un large déplacement de Stokes (différence des énergies des maxima des spectres d'absorption et de fluorescence) dans les solvants polaires, du fait de l'établissement d'un fort transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité fluorescent.

L'étude des propriétés photophysiques et photochimiques des composés fluorescents est un thème de recherche en plein développement car une meilleure compréhension des propriétés des états excités permet de concevoir de nouvelles molécules offrant les meilleures performances pour de nombreuses applications : colorants laser, molécules sonde pour les polymères, les systèmes biologiques et micellaires, molécules pour l'optique non linéaire, systèmes moléculaires pour l'électronique moléculaire.

Le sujet de ce mémoire est l'étude expérimentale et théorique des propriétés photophysiques et photochimiques de la molécule de DCM (4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-p-diméthylamino-styryl-4H-pyran) et en particulier des effets de solvant sur l'efficacité des différents processus de désactivation de l'état excité S_1.

Le DCM qui a été synthétisé en 1974 par Webster est un colorant très utilisé en solution comme milieu actif laser en raison de son large domaine d'accordabilité (≈100nm), de son grand déplacement de Stokes, de son rendement quantique de fluorescence élevé et de sa bonne stabilité [Webster, 1974]. Il peut être utilisé sous différents modes de pompage. Il est également utilisé en phase solide dans des matrices de polyméthylmétacrylate pour des concentrateurs solaires [Batchelder, 1979, 1981; Drake, 1982; Sansregret, 1983]. En pompage par lampe éclair, son efficacité est le double de celle de la rhodamine 6G [Hammond, 1979; Taylor, 1986]. En pompage par laser à argon, un fonctionnement en mode continu ou pulsé a pu être obtenu jusqu'à 725nm [Marason, 1981]. Ce colorant est également approprié en pompage par laser à cuivre à 510,6nm [Broyer, 1984; Hargrove, 1980], par le deuxième harmonique d'un laser pulsé Nd-Yag à 532nm [Chen, 1984] ou par laser à excimère XeCl à 308nm [Antonov, 1983]. La structure chimique du DCM a été récemment modifiée afin d'augmenter sa solubilité dans les alcools et dans l'éthylène glycol qui sont les solvants utilisés dans les lasers à colorant [Bourson,1989]. Ce nouveau colorant DCM-OH, dans lequel le groupe diméthylamino a été remplacé par le groupe diéthanolamino plus hydrophile présente des performances comparables à celles du DCM, par excitation laser Nd-Yag [Bourson, 1989] ou par lampe éclair [Said, 1991] .

Le DCM est également une molécule extrêmement intéressante d'un point de vue fondamental. En effet, ce composé qui possède un groupe diméthylamino fortement donneur d'électron (D) conjugué par une série de doubles liaisons avec un groupe dicyano fortement accepteur d'électron (A), présente de très forts déplacements de son spectre de fluorescence dans les solvants polaires. Après excitation lumineuse, il se

produit un important transfert de charge dans l'état excité (D^+—A^-). Dans les molécules donneur-accepteur, de tels déplacements du spectre de fluorescence sont parfois interprétés en attribuant la fluorescence à un état TICT (Twisted Intramolecular Charge transfer). La formation d'un état TICT correspond typiquement à une rotation de 90° du groupe donneur d'électron autour d'une simple liaison. Cette conformation perpendiculaire de la géométrie de la molécule stabilise la séparation de charge sur les groupes donneur et accepteur. La fluorescence des états TICT est généralement observée dans les solvants polaires. D'autre part, le DCM qui est synthétisé sous la conformation trans a la possibilité en solution, de conduire à la formation du photoisomère cis, par une rotation de 180° autour de la double liaison centrale (figure 1). L'isomérisation trans-cis et la formation d'un état TICT, sont deux processus de désactivation de l'état excité S_1 qui dépendent grandement du solvant.

Lorsque l'on considère les nombreux dérivés du stilbène, on constate que les efficacités des processus de fluorescence et d'isomérisation peuvent varier de façon considérable, dans le même sens ou en sens contraire, lorsque la polarité du solvant augmente. Dans certains dérivés par contre, la relaxation de l'état excité n'est que très peu affectée par une modification de la polarité du solvant. La fluorescence ou l'absence de fluorescence d'un état TICT est également une propriété qui dépend du soluté : la relaxation de l'état localement excité vers un état TICT peut conduire soit à une désactivation radiative soit à une désactivation non radiative de l'état excité. Il est en fait très difficile de prévoir le comportement d'une molécule à partir des conclusions obtenues sur une molécule semblable, c'est pourquoi il est bien souvent nécessaire d'étudier chaque molécule en particulier.

Pour la molécule de DCM, nous avons utilisé deux approches complémentaires pour caractériser l'influence des effets de l'environnement sur l'efficacité des différents processus de relaxation de l'état excité S_1. Expérimentalement, nous avons obtenu les constantes de vitesse de désactivation de l'état S_1 en mesurant les rendements quantiques de fluorescence, les rendements quantiques d'isomérisation et les durées de vie dans une vingtaine de solvants. Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires et également de pouvoir interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle, les répartitions de charge et moments dipolaires des premiers états électroniques du DCM, en considérant tous les changements de conformation pouvant éventuellement être impliqués dans les différents processus de désactivation de l'état excité S_1. Ces calculs de chimie quantique nous ont permis de caractériser la molécule à l'état gazeux. Nous avons ensuite utilisé différents modèles de solvatation pour calculer les énergies des états électroniques en solution.

Ce mémoire est constitué de deux parties et trois annexes. Dans la première partie, nous avons rassemblé l'ensemble des expériences nous ayant permis de mieux cerner le comportement de cette molécule, en nous intéressant principalement à l'isomérisation trans→cis et à la fluorescence des deux isomères en solution et à l'état solide. La deuxième partie est constituée de trois chapitres. Nous commençons par présenter en détails les modèles de solvatation utilisés (chapitre IV). Dans le but de tester notre méthode de calcul et les modèles de solvatation, nous avons tout d'abord étudié la molécule de DMABN qui est le composé modèle présentant un état TICT fluorescent dans les solvants polaires (chapitre V). L'étude théorique de la molécule de DCM ainsi que les résultats expérimentaux nous permettent de discuter plusieurs interprétations du comportement de cette molécule (chapitre VI). Nous donnons le détail de la méthode de calcul utilisée dans l'annexe A et les précisions concernant les techniques expérimentales dans l'annexe C. Dans l'annexe B, nous présentons tout d'abord les différentes modèles théoriques qui permettent de déterminer le moment dipolaire de l'état excité fluorescent à partir de l'étude du solvatochromisme, puis les résultats de cette étude pour la molécule de DCM.

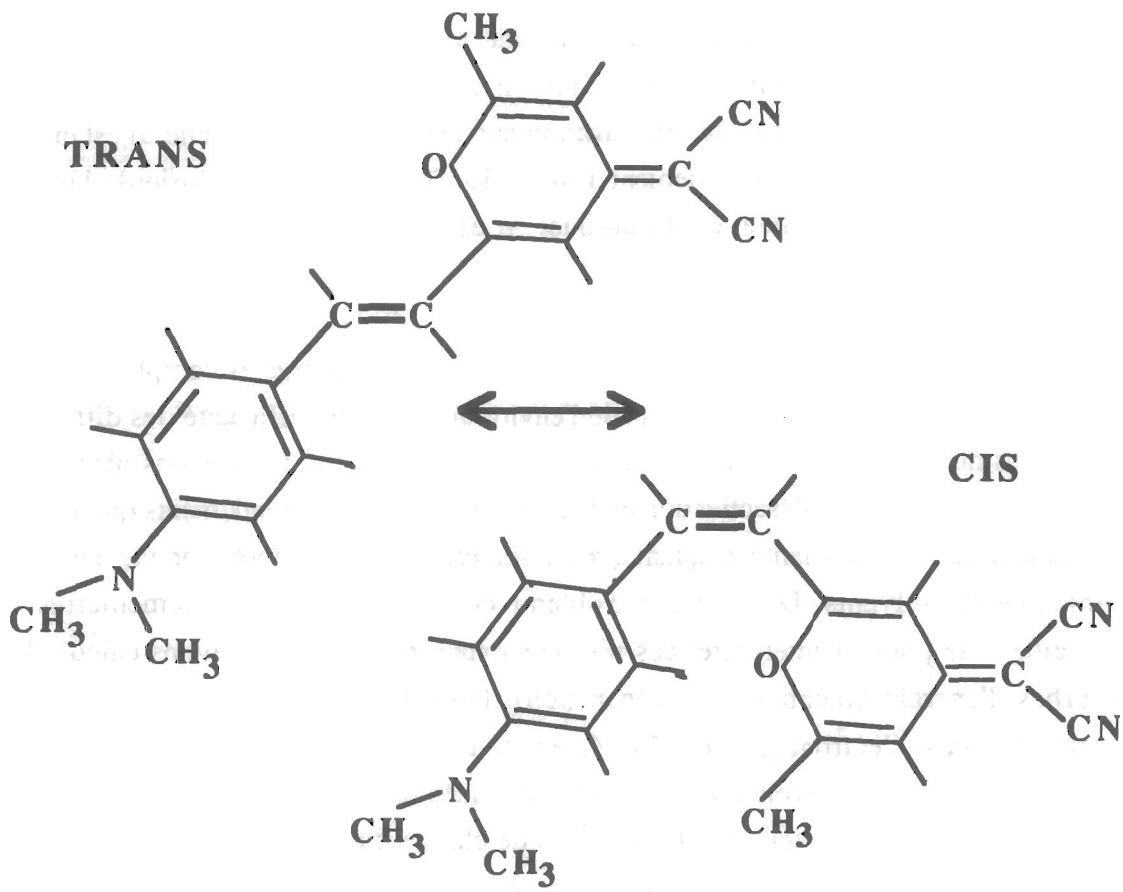


Figure 1 : Conformations trans et cis de la molécule de DCM.

PREMIERE PARTIE :

ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS DE SOLVANT SUR LES EFFICACITES DES DIFFERENTS PROCESSUS DE RELAXATION DE L'ETAT SINGULET EXCITE DU DCM

Introduction

CHAPITRE I : ETUDE DE LA PHOTOISOMERISATION trans → cis

I.1 Introduction

I.2 Mesure des rendements relatifs d'isomérisation: principe, précautions et conditions opératoires

I.3 Mesure des rendements quantiques absolus: actinométries

I.3.1 Actinométrie par photolyse continue

I.3.2 Actinométrie par spectroscopie d'absorption laser nanoseconde

I.3.3 Conclusion

I.4 Effets de solvant : résultats et discussion

I.4.1 Influence de la polarité du solvant

I.4.2 Influence de la viscosité du solvant

CHAPITRE II : ETUDE DE LA FLUORESCENCE

II.1 Introduction

II.2 Fluorescence de l'isomère cis

II.2.1 En solution

II.2.2 A l'état solide

II.3 Mesure des rendements quantiques de fluorescence

II.4 Mesures des durées de vie de fluorescence par spectroscopie résolue en temps

II.5 Calcul des durées de vie naturelle

CHAPITRE III : RESUME ET CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE

INTRODUCTION

Plusieurs études expérimentales des propriétés photophysiques et photochimiques du DCM ont déjà été effectuées. L'existence des deux isomères trans et cis en solution a été prouvée par Résonance Magnétique Nucléaire du proton [Meyer, 1989, 1990] et par Chromatographie Liquide Haute Performance [Drake, 1985; Meyer, 1900]. L'étude du solvatochromisme et la spectroscopie des états excités, notamment l'obtention des spectres d'absorption $S_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$ ont déjà fait l'objet d'une thèse [Meyer, 1989]. Ces travaux avaient permis d'évaluer la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité entre 20D (théorie de Lippert-Mataga) et 13D (théorie de McRae). Ils ont montré que le rendement quantique de passage intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ est très faible, inférieur à 3.10^{-3} ce qui permet d'expliquer en partie la bonne efficacité laser de ce colorant.

Une étude expérimentale complète de l'influence des effets de solvant sur les efficacités des différents processus de relaxation de l'état singulet excité S_1 n'avait encore jamais été entreprise. L'objectif principal de cette étude expérimentale du DCM est de déterminer les valeurs des différentes constantes de vitesse de désactivation de l'état S_1 en mesurant de façon systématique dans une vingtaine de solvant, les rendements quantiques de fluorescence, les rendements quantiques d'isomérisation et les durées de vie de fluorescence. Notre choix des solvants étudiés est basé essentiellement sur les valeurs des constantes diélectriques statiques permettant de décrire la polarité du solvant.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHOTOISOMERISATION trans → cis

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des expériences ayant eu pour but de déterminer quelle pouvait être l'influence du solvant sur l'efficacité du processus d'isomérisation trans→cis du DCM. Une étude préliminaire dans cinq solvants nous avait montré que la polarité du solvant était un facteur déterminant [Meyer, 1989]. Après cette première observation, nous avons voulu déterminer, de façon systématique, les rendements quantiques d'isomérisation du DCM dans plusieurs solvants, choisis de telle façon que leurs constantes diélectriques statiques ε permettent de couvrir un large domaine de polarité. Ainsi, pour les 18 solvants choisis, ε varie de façon régulière entre 2 et 100 environ.

Dans le but de déterminer si la viscosité du solvant était également un facteur à prendre en considération, nous désirions étudier l'isomérisation dans une série de solvants de même nature mais de viscosités différentes. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement la série des alcools linéaires.

Dans la première partie de ce chapitre, nous donnons le principe des expériences nous ayant permis de déterminer les rendements relatifs d'isomérisation. Nous expliquons les précautions qu'il est nécessaire de prendre pour de telles expériences et donnons les conditions opératoires.

Dans la deuxième partie, nous avons rassemblé les résultats des deux actinométries nous ayant permis de déterminer les rendements quantiques d'isomérisation du DCM dans deux solvants le méthanol et le chloroforme. A partir de ces résultats et des rendements d'isomérisation relatifs, nous avons ainsi pu en déduire les rendements quantiques dans les autres solvants.

Nous avons mesuré par ailleurs, à l'aide de la technique du comptage de photon résolue dans le temps, les durées de vie de fluorescence. La durée de vie de fluorescence est l'inverse de la somme des constantes de vitesse des différents processus de relaxation de l'état S_1.

Nous présentons dans la troisième partie des tableaux de résultats donnant les rendements quantiques d'isomérisation et les constantes de vitesse d'isomérisation trans→cis dans 18 solvants. Nous commenterons essentiellement l'influence de la polarité et de la viscosité du solvant sur l'efficacité de l'isomérisation.

I.2 Mesure des rendements relatifs d'isomérisation : principe, précautions et conditions opératoires

Le DCM est synthétisé sous la forme trans [Webster, 1974]. En solution, l'isomère trans absorbant dans le domaine visible, les deux isomères trans et cis sont présents dès que la solution est exposée à la lumière du jour, le taux d'isomérisation dépendant grandement de la nature du solvant. Nous avons toujours préparé et manipulé les solutions à l'abri de la lumière.

Lorsque nous avons mesuré les rendements relatifs de photoisomérisation trans → cis, nous avons soigneusement cherché à éviter la réaction inverse cis→trans. Nous avons donc pris les précautions suivantes:

1) Nous avons choisi d'illuminer les solutions à une longueur d'onde où l'absorption de l'isomère cis est la plus faible possible, comparée à celle du trans. L'absorption du cis étant relativement constante, c'est donc au maximum du spectre d'absorption du trans qu'il faut se placer (cf. figure I.1). Le maximum du spectre d'absorption du trans dépend de la nature du solvant (450 nm < λ_{max} < 480 nm). Nous avons toujours excité les solutions à la même longueur d'onde, λ = 462nm ce qui correspond à une valeur moyenne. A cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction molaire du cis (ε_{cis}^{462}) est environ la moitié de celui du trans ($\varepsilon_{trans}^{462}$).

2) Il faut que la quantité de cis formée augmente de façon linéaire avec le temps d'illumination. Du fait de la réaction inverse cis → trans, cette linéarité ne sera respectée que lorsque l'on forme peu d'isomère cis. Nous avons ainsi toujours choisi des temps d'excitation de telle sorte que la proportion de l'isomère cis soit comprise entre 3 et 7%. En dessous de 3%, la détermination de la concentration de l'isomère cis, à partir de la mesure de l'aire de son pic d'élution sur un chromatogramme, n'est plus suffisamment précise. A titre d'illustration, pour former environ 5% d'isomère cis, le temps d'irradiation est de 40 minutes dans le formamide et seulement 20 secondes dans le chloroforme.

3) Par ailleurs, il faut également s'assurer que la solution absorbe les photons d'une façon homogène sur toute l'épaisseur de la cellule traversée par le faisceau lumineux. En effet, si la face d'entrée de la cellule est soumise à un flux lumineux I_0, le flux lumineux en sortie n'est plus égal qu'à : $I = I_0\ 10^{-D}$ où D est la densité optique de la solution à la longueur d'onde d'excitation. Les solutions de DCM préparées à l'abri de la

lumière avaient une densité optique de 0,15 environ dans une cellule de quartz de 0,1cm d'épaisseur. Le flux lumineux en sortie était donc égal à environ 70% du flux incident.

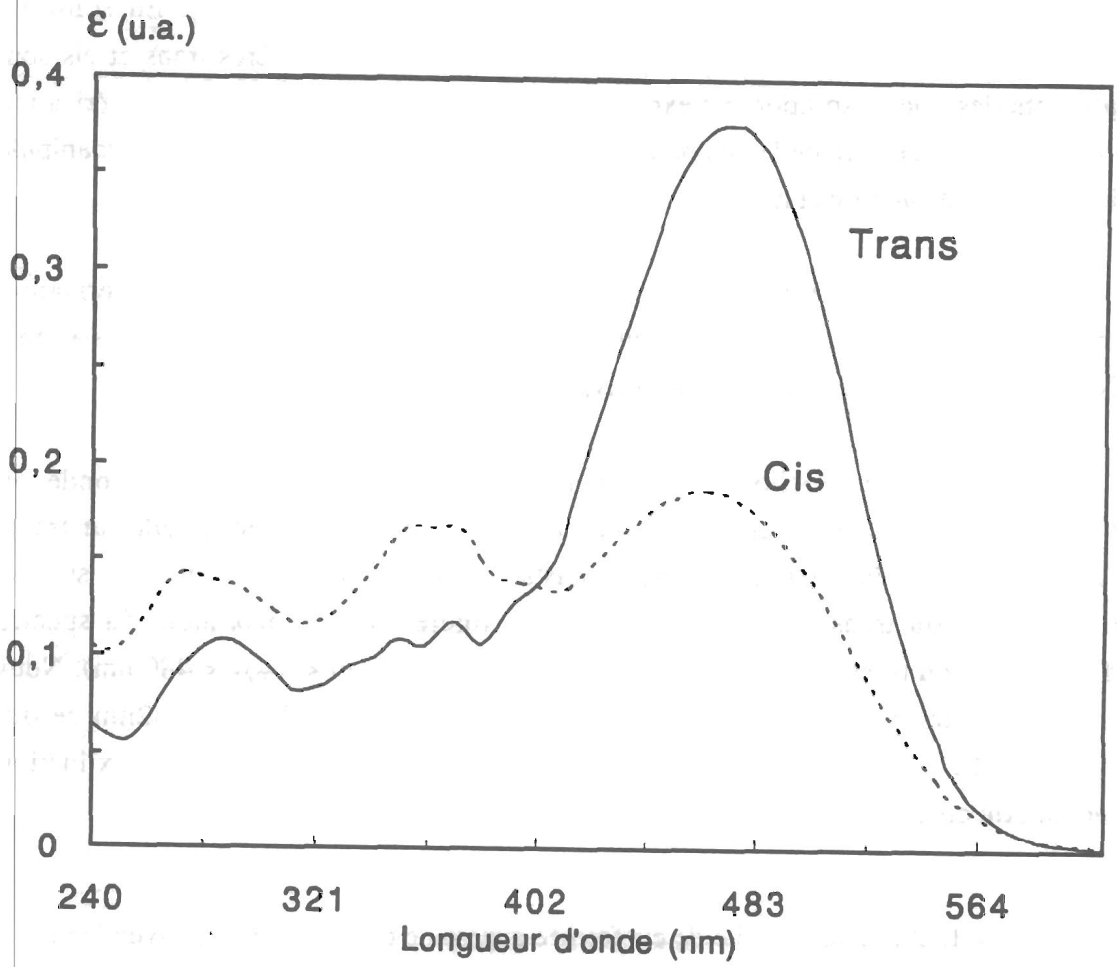


Figure I.1 : Spectres d'absorption des isomères cis et trans du DCM, en solution dans le mélange éluant méthanol / eau 60/40 en volume, obtenus par analyse HPLC.
L'axe des ordonnées (unités arbitraires) est représentatif des coefficients d'extinction molaire (ε) des deux isomères.

I.2.1 Mesure des rendements relatifs

Nous avons toujours excité simultanément et de la même façon deux solutions de DCM, l'une dans un solvant de référence (le méthanol) et l'autre dans le solvant à caractériser. Nous mesurions au préalable précisément les densités optiques de ces deux solutions. Les densités optiques à λ = 462 nm, longueur d'onde moyenne d'irradiation, étaient ajustées à 0,15 environ en cellule de 0,1cm.

Après irradiation, nous déterminions par analyse HPLC, la quantité de cis formée dans ces deux solutions. Nous tenions compte alors du facteur de correction dû à la légère différence d'absorption des deux échantillons. Nous avons donc mesuré ainsi les rendements relatifs d'isomérisation. Le fait de toujours exciter simultanément deux solutions dont l'une servait de référence, nous permettait de nous affranchir des variations du flux lumineux de la source d'excitation et de toute modification du montage expérimental qui serait intervenue au cours des nombreuses semaines de mesures.

I.2.2 Dispositif d'excitation lumineuse

La source excitatrice du dispositif installé sur un banc d'optique est un arc au Xénon (cf. figure I.2). La lumière issue de l'arc et filtrée à l'aide d'un filtre interférentiel (455nm < λ < 468 nm à mi-hauteur) est centrée autour de la longueur d'onde λ = 462nm.

Une cuve à circulation d'eau permet d'éliminer une bonne partie des rayons IR et UV de la lampe. Le verre dépoli élimine également une partie de l'UV, c'est surtout un diffuseur efficace qui nous permet d'illuminer de façon homogène les deux cellules.

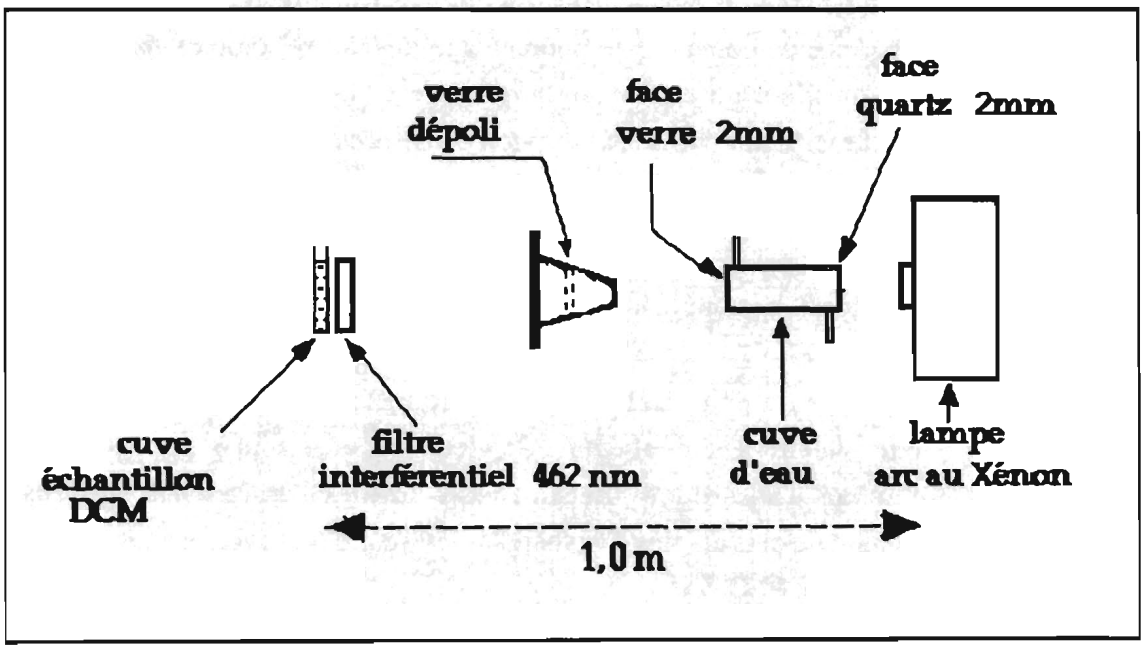


Figure I.2 : Dispositif d'excitation lumineuse.

I.2.3 Analyse HPLC

Le principe de la séparation des deux isomères par chromatographie liquide haute performance (HPLC) est donné dans l'annexe C.

Après excitation, nous injections dans l'appareil 10µl de solution à l'aide d'une micro-seringue et d'une cale adéquate. Quelque soit le solvant utilisé dans les solutions de DCM étudiées, ce sont toujours les mêmes spectres d'absorption du DCM trans et cis en solution dans le mélange éluant que nous obtenons par cette technique (cf figure I.3). Le mélange éluant méthanol / eau (60%-40% en volume), nous permettait de séparer correctement les deux isomères. Le temps de rétention du pic d'élution des molécules du solvant est situé aux alentours de une minute.

La quantité de cis formée dans une solution après excitation est déterminée à partir d'un chromatogramme obtenu pour une longueur d'onde λ, en calculant l'aire du pic d'élution de l'isomère cis (cf figure I.3). Comme nous ne mesurions à chaque fois que des rendements relatifs, nous aurions très bien pu choisir une longueur d'onde λ quelconque et comparer les aires du cis pour les deux solutions irradiées.

Nous avons choisi de considérer toujours les chromatogrammes à la longueur d'onde du point isobestique (longueur d'onde pour laquelle les coefficients d'extinction molaire (ε) du trans et du cis sont égaux dans le mélange éluant) car pour ce chromatogramme (λ_{iso}), la mesure des aires des pics d'élution du trans (S_{trans}) et du cis (S_{cis}), nous permet de connaître le pourcentage des deux isomères dans la solution. Lorsque l'on considère un chromatogramme, c'est la totalité de l'aire (S) d'un pic d'élution qui est représentative de l'absorption de l'espèce dans le mélange éluant.à cette longueur d'onde. Au point isobestique $\varepsilon_{trans} = \varepsilon_{cis} = \varepsilon$ et on a donc :

$$\%cis = \frac{[cis]}{[cis] + [trans]} = \frac{\varepsilon[cis]}{\varepsilon[cis] + \varepsilon[trans]} = \frac{S_{cis}}{S_{cis} + S_{trans}}$$

La longueur d'onde du point isobestique dans le mélange méthanol / eau (60-40) est 401nm. Cette valeur a été obtenue de deux façons, d'une part à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption Beckman UV 5240, en traçant les spectres d'une solution contenant de plus en plus d'isomère cis et d'autre part avec le spectrophotomètre du chromatographe HPLC.

Pour certains solvants, notamment les solvants apolaires (constante diélectrique ε inférieure à 2,5 environ) et les alcools lourds, nous avons dû modifier quelque peu les conditions opératoires.

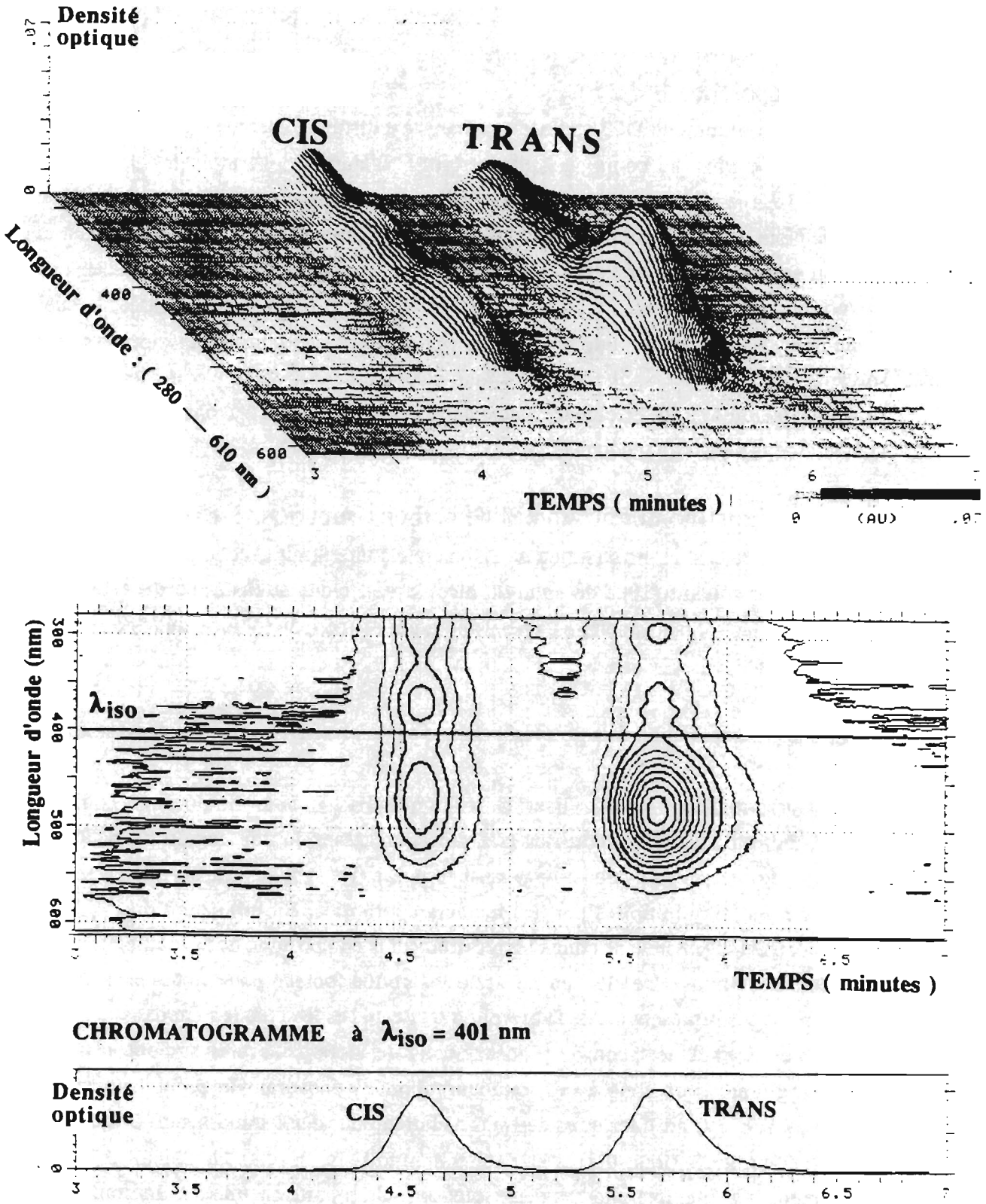


Figure I.3 : Séparation des deux isomères trans et cis du DCM par analyse HPLC. Evolution des spectres d'absorptions dans le mélange éluant, des deux isomères en fonction du temps. Mesure des aires des pics d'élution à partir d'un chromatogramme. Dans ce cas, après irradiation, nous avions formé environ 40% d'isomère cis.

Solvants apolaires ($\varepsilon < 2,5$):

La dissolution du DCM dans ces solvants est difficile, elle nécessite d'utiliser les ultra-sons. De plus, au cours de l'analyse HPLC, l'élution des molécules de solvant apolaire (10µl) a lieu tout au long de l'accumulation des données ce qui perturbe la ligne de base. Nous avons donc été obligés après excitation lumineuse, d'évaporer le solvant et d'effectuer une redissolution dans le méthanol par exemple, afin de pouvoir réaliser une mesure correcte des pics d'élution. Du fait de cette difficulté expérimentale, le seul rendement d'isomérisation que nous ayons obtenu avec une bonne précision dans les solvants apolaires correspond au cas du tétrachlorure de carbone. Pour les trois autres solvants apolaires étudiés (toluène, n-hexane et n-heptane), nous n'avons qu'un ordre de grandeur de la valeur du rendement.

Alcools lourds (nombre d'atomes de carbone supérieur à 8) :

Dans ce cas, le pic d'élution de l'isomère cis interférait avec le pic d'élution des molécules de solvant (10µl de solution alcoolique). Nous avons donc dû effectuer, comme pour les solvants apolaires, une évaporation et une redissolution du résidu solide avant injection.

Remarque : détermination d'un point isobestique par analyse HPLC.

Lorsque l'on désire utiliser la technique HPLC pour déterminer le point isobestique, on est obligé d'utiliser une procédure assez lourde car on ne peut pas simplement obtenir cette valeur (λ_{iso}) en superposant les spectres d'absorption (HPLC) du trans et du cis multipliés par des facteurs appropriés. En effet, tant que λ_{iso} est inconnue, il est impossible de connaître précisément la composition de la solution irradiée (% du cis et du trans). De plus, un spectre d'absorption (obtenu pour un temps d'élution donné) n'est pas représentatif de l'absorption totale de l'espèce (étalement dans le temps du pic d'élution). Une façon de procéder consiste alors à mesurer sur une série de chromatogrammes obtenus à des longueurs d'ondes encadrant le point isobestique ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$), les aires des pics d'élution pour deux solutions de DCM : une solution non irradiée (trans pur) et une solution irradiée (trans+cis). On doit avoir injecté exactement la même quantité des deux solutions. On reporte ensuite sur un graphique, pour chaque valeur de λ, d'une part l'aire du pic d'élution de la solution non irradiée et d'autre part, la somme des aires des pics du cis et du trans de la solution irradiée. Le point d'intersection de ces deux courbes nous donne le point isobestique pour le mélange éluant. Nous avons ainsi obtenu $\lambda_{iso} = 401\text{nm}$.

I.3 Mesure des rendements quantiques absolus: actinométries.

D'une façon générale, pour déterminer un rendement quantique absolu d'isomérisation, il faut connaître le nombre de photons absorbés pendant l'exposition à la lumière et par conséquent le flux photonique incident I_0. L'excitation lumineuse d'un actinomètre chimique dont on connait le rendement quantique et du composé à étudier, permet de calculer le rendement quantique inconnu en s'affranchissant de cette détermination de I_0. Un bon actinomètre doit être un système capable de subir une transformation photochimique avec un rendement quantique peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration et à la température.

Nous avons effectué deux actinométries différentes pour déterminer le rendement quantique d'isomérisation du DCM dans deux solvants :

1) Actinométrie par photolyse continue en utilisant une solution aqueuse de ferrioxalate de potassium comme actinomètre chimique. Le montage est celui présenté précédemment (figure I.2). Nous avons ainsi mesuré l'efficacité de la photoisomérisation du DCM dans deux solvants, le chloroforme et le méthanol.

2) Actinométrie par spectroscopie d'absorption laser nanoseconde en utilisant une solution de DODCI dans l'éthanol comme actinomètre chimique. Nous avons ainsi déterminé le rendement quantique d'isomérisation du DCM dans le chloroforme.

I.3.1 Actinométrie par photolyse continue

Lorsque l'on utilise une source lumineuse continue, en supposant que la réaction d'isomérisation est du type simple trans→cis et celle de l'actinomètre également du type A→B, on peut écrire en utilisant la loi de Beer-Lambert:

Pour le DCM: réaction trans→cis

$$\phi_{iso} = \frac{[cis]}{I_{abs}\ t_{DCM}} = \frac{[cis]}{I_0(1-10^{-d_{DCM}})\ t_{DCM}}$$

avec ϕ_{iso} : le rendement quantique d'isomérisation du DCM,

[cis] : la concentration en isomère cis dans la solution après excitation lumineuse,

t_{DCM} : le temps de photolyse de la solution de DCM,

d_{DCM} : la densité optique de la solution de DCM à la longueur d'onde de photolyse,

I_0 et I_{abs} : respectivement le flux photonique incident et le flux absorbé par la solution de DCM.

Pour l'actinomètre : réaction A→B

$$\phi_{ACT} = \frac{[B]}{I_0(1- 10^{-d_{ACT}})\, t_{ACT}}$$

avec ϕ_{ACT} : le rendement quantique de l'actinomètre,

[B] : la concentration de l'espèce B dans la solution après photolyse,

t_{ACT} : le temps de photolyse de la solution d'actinomètre,

d_{ACT} : la densité optique de la solution d'actinomètre à la même longueur d'onde de photolyse.

L'irradiation de l'échantillon et de l'actinomètre se faisant dans les mêmes conditions d'éclairement, l'égalité du flux photonique incident I_0 pour les deux expériences permet d'écrire :

$$\phi_{iso} = \phi_{ACT} \frac{[cis]}{[B]} \frac{1- 10^{-d_{ACT}}}{1- 10^{-d_{DCM}}} \frac{t^{ACT}}{t^{DCM}}$$

La mesure des temps de photolyse, des densités optiques et des concentrations des espèces cis et B formées après photolyse permet donc de calculer ϕ_{iso} connaissant ϕ_{ACT}.

Dans le but de pouvoir négliger la réaction inverse cis→trans dans ces expériences, nous avons excité les solutions de DCM au maximum d'absorption du trans (filtre interférentiel centré à λ=462nm) et formé très peu de cis. Ainsi, le pourcentage de cis formé après photolyse était égal à 3% dans la solution de chloroforme et 4% dans la solution de méthanol.

Le pourcentage de cis formé dans la solution photolysée est obtenu par analyse HPLC (chromatogramme au point isobestique). Connaissant la densité optique de la solution de DCM avant photolyse (trans pur) et le coefficient d'extinction molaire du trans dans le solvant étudié à la longueur d'onde d'excitation, on en déduit la concentration initiale de l'isomère trans et celle de l'isomère cis après photolyse. Les coefficients d'extinction molaire du DCM trans à 462 nm sont égaux à 5,41 10^4 M^{-1} cm^{-1} dans le chloroforme et à 5,33 10^4 M^{-1} cm^{-1} dans le méthanol .

Nous avons utilisé comme actinomètre chimique une solution aqueuse de ferrioxalate de potassium ($K_3 Fe (C_2O_4)_3, 3 H_2O$), dont l'utilisation peut être étendue de l'ultra-violet jusqu'à 500nm. C'est un actinomètre très utilisé dans les expériences de photolyse continue, mais il ne peut pas être utilisé dans des expériences de photolyse laser ou de lampe éclair résolues en temps. La réaction photochimique globale d'une

solution de ferrioxalate conduit à la réduction des ions ferriques en ions ferreux selon l'équation bilan :

$$2\ Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2\ Fe^{2+} + 2\ CO_2$$

La quantité d'ions ferreux formés pendant un temps d'éclairement donné est déterminée spectrophotométriquement en mesurant l'absorption à 510 nm du complexe formé par ces ions avec la 1,10-phénanthroline. Les ions ferriques sont faiblement complexés par la phénanthroline, mais le complexe n'absorbe pas à 510 nm. Cette méthode de dosage est très sensible. Nous avons déterminé la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe $[Fe\ (Phen)_3]^{2+}$ à 510 nm par étalonnage à l'aide de solutions titrées de sel de Mohr ($Fe\ SO_4\ (NH_4)_2\ SO_4, 6\ H_2O$). Nous avons ainsi obtenu une valeur qui est en bon accord avec les valeurs de la littérature [Parker, 1953; Demas, 1981] : ε_{510nm} du complexe $[Fe\ (Phen)_3]^{2+} = (11\ 000 \pm 50)\ M^{-1}\ cm^{-1}$.

Le ferrioxalate de potassium pur fut préparé en utilisant la méthode de Hatchard et Parker et recristallisé trois fois [Hatchard, 1956]. Les cristaux sont verts. La préparation du ferrioxalate de potassium ainsi que sa conservation doivent se faire à l'abri de la lumière. La solution tampon d'acétate utilisée pour le dosage des ions ferreux fut préparée comme indiqué par Parker [Parker, 1953]. Nous avons pris comme valeur du rendement quantique de l'actinomètre au ferrioxalate de potassium la valeur ϕ=0,84 recommendée par Demas et coll. [Demas, 1981]. Nous ne donnerons pas plus de précisions pour la préparation des solutions et les courbes d'étalonnage, ce travail ayant fait l'objet d'un rapport de stage [Guillemin, 1990].

Les rendements quantiques d'isomérisation du DCM dans le chloroforme et dans le méthanol obtenus par actinométrie au ferrioxalate de potassium sont :

$$\phi_{CHCl_3} = 0,28 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad \phi_{MEOH} = (2,22 \pm 0,05)\ 10^{-2}$$

I.3.2 Actinométrie par spectroscopie d'absorption laser nanoseconde

La source excitatrice est un laser Nd-Yag qui délivre des impulsions de 3ns de durée et doublées en fréquence dans un cristal de KDP (λ=532 nm). La lumière d'analyse issue d'un arc au Xénon est perpendiculaire au faisceau laser. L'actinométrie est réalisée avec une solution de DODCI (iodure de 3,3'-diéthyloxadicarbocyanine) dans le méthanol [Doizi, 1987]. Les solutions de DCM dans le chloroforme et de DODCI ont été successivement excitées à 532nm. L'absorption du DCM a été analysée à 465nm et celle de l'actinomètre à 620nm.

A la longueur d'onde d'analyse, le calcul de la variation de la densité optique (Δd) de la solution après excitation laser, s'effectue à partir de la lecture des photographies correspondant schématiquement à la figure I.4.

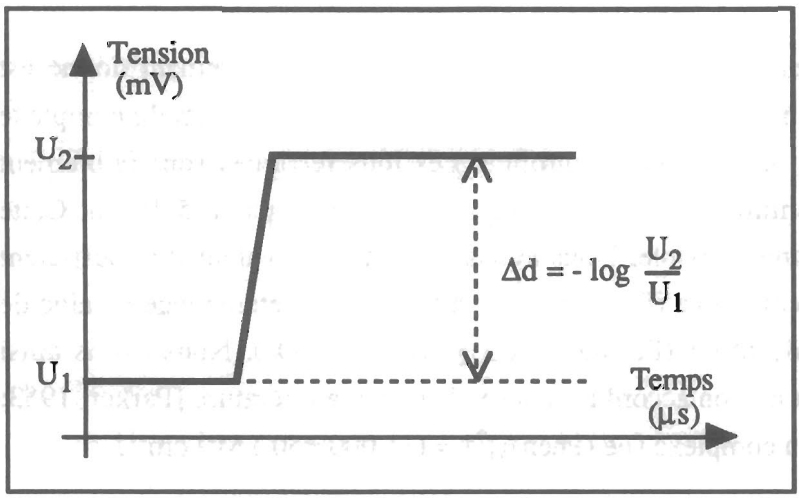


Figure I.4 : Représentation schématique de la variation de la densité optique (Δd) d'une solution après excitation laser, telle qu'elle est visualisée sur l'écran de l'oscilloscope.

Si on suppose que la réaction photochimique du DCM et celle de l'actinomètre sont du type simple A→B, on peut écrire pour les densités optiques initiale d_1 et finale d_2 à la longueur d'onde d'analyse:

$d_1 = \varepsilon_A \, l \, [A]_0$

$d_2 = \varepsilon_B \, l \, [B] + \varepsilon_A \, l \, \{ [A]_0 - [B] \}$

avec $[A]_0 = [A] + [B]$

$[A]_0$: concentration initiale de l'espèce A.

[A] et [B] : concentrations des espèces A et B dans la solution photolysée.

(I) $\boxed{\Delta d = d_2 - d_1 = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) \, l \, [B]}$

Dans le cas du DCM, on observe une diminution de la densité optique (blanchiment $\Delta d^{465} < 0$) et pour le DODCI une augmentation de la densité optique ($\Delta d^{620} > 0$) à la longueur d'onde d'analyse (cf. figure I.5). Les valeurs de Δd retenues sont les moyennes des valeurs calculées pour 6 tirs laser:

DCM / $CHCl_3$: $\Delta d = -0{,}0153 \pm 0{,}0016$

DODCI / méthanol : $\Delta d = +0{,}0195 \pm 0{,}0008$

Connaissant Δd, on peut donc à partir de la relation (I) en déduire la concentration de l'espèce B qui s'est formée, à condition de connaître ($\varepsilon_B - \varepsilon_A$).

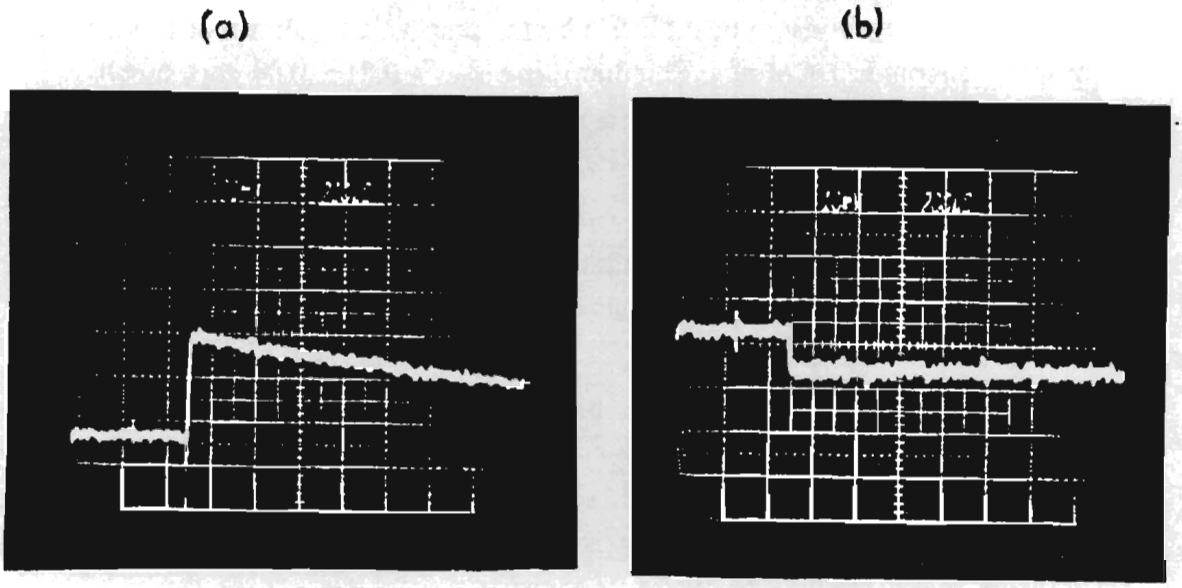


Figure I.5 : Oscillogrammes obtenus à 620nm pour une solution de DODCI / méthanol (a) et à 465 nm pour une solution de DCM / Chloroforme (b).

Pour le DCM la réaction d'isomérisation conduit à la formation de l'isomère cis, pour l'actinomètre de DODCI on forme également un photoisomère. Les densités optiques des solutions de DCM et de DODCI ont été ajustées avec précision à la même valeur (d= 0,138 ±0,001). Le rendement d'isomérisation du DCM (ϕ_{iso}) est calculé à partir de la relation:

$$\phi_{iso} = \phi_{act} \frac{[cis]}{[B]_{act}}$$

où ϕ_{act} désigne le rendement quantique de l'actinomètre, $[B]_{act}$ et [cis] respectivement les concentrations du photoisomère du DODCI et de l'espèce cis du DCM, formées après excitation laser. Pour le DCM, nous avions formé environ 15% d'isomère cis dans la solution.

Nous avons pris comme valeur du rendement quantique du DODCI dans le méthanol : $\phi_{act} = 0,065$. En effet, le rendement quantique du DODCI dans l'éthanol a été déterminé égal à 0,08 à l'aide du ferrioxalate de potassium en prenant $\phi_{Fe^{2+}} = 0,930$ à 460nm [Dempster, 1972]. Nous avons calculé $\phi_{act} = 0,065$, en tenant compte premièrement de la nouvelle valeur de $\phi_{Fe^{2+}} = 0,845$ recommendée par Demas et coll.

[Demas, 1981] et deuxièmement du rapport des rendements du DODCI dans le méthanol et dans l'éthanol égal à 0,9 [Jaraudias, 1980]. Les concentrations des isomères du DCM et de l'actinomètre ayant été calculées égales à (5,1 ±0,6) 10^{-7} M et (1,06 ±0,03) 10^{-7} M respectivement, nous avons alors obtenu une valeur du rendement quantique d'isomérisation du DCM dans le chloroforme $\phi_{iso} = 0,31 \pm 0,04$ qui est en bon accord avec la valeur obtenue par actinométrie au ferrioxalate de potassium $\phi_{iso} = 0,28 \pm 0,02$.

Nous donnons maintenant quelques précisions concernant la façon de déterminer, à partir de la relation (I), les concentrations des isomères du DCM et du DODCI, après excitation laser, connaissant les valeurs de Δd.

a) Pour l'actinomètre DODCI / méthanol.

En ce qui concerne la photoisomérisation du DODCI (du type A→B), l'espèce A n'absorbant pas à la longueur d'onde d'analyse (λ= 620nm), la relation (I) s'écrit sous une forme simplifiée : $\Delta d = \varepsilon_B \; l \; [B]$. Nous avons pris pour valeur du coefficient d'extinction molaire du photoisomère du DODCI à 620 nm dans le méthanol:

$\varepsilon_B = 1,84 \; 10^5 \; M^{-1} \; cm^{-1}$ [Dempster, 1972].

b) Pour le DCM / chloroforme.

Pour connaître la différence $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans}$ du DCM dans le chloroforme à λ= 465 nm, nous avons été obligés d'utiliser en parallèle deux techniques d'analyse : la spectroscopique d'absorption classique et la chromatographie liquide haute pression. Nous avons préparé une solution de DCM dans le chloroforme à l'abri de la lumière (trans pur) que nous avons ensuite photolysée de façon à former un fort pourcentage d'isomère cis (≈40%). On peut alors déterminer $\varepsilon_{cis} - \varepsilon_{trans}$ à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta d_{465nm} = (\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis}) \; [cis] \; l \quad (l = 1cm)$$

où Δd_{465nm} qui représente la différence des densités optiques avant et après photolyse, est mesurée avec un spectrophotomètre d'absorption UV-visible et [cis] qui représente la concentration de l'isomère cis dans la solution photolysée est déterminée par HPLC. Nous avons réalisé ainsi une dizaine de mesures de façon à obtenir avec une bonne précision la différence des coefficients d'extinction molaire du cis et du trans à 465 nm dans le chloroforme : $\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis} = 3,0 \; 10^4 \; M^{-1} \; cm^{-1}$.

I.3.3 Conclusion

L'actinométrie au ferrioxalate de potassium en photolyse continue et l'actinométrie au DODCI en spectroscopie d'absorption nanoseconde nous ont permis de déterminer les rendements quantiques de photoisomérisation du DCM dans deux solvants, le chloroforme et le méthanol.

Actinométrie en photolyse continue avec le ferrioxalate de potassium :

$$\phi_{CHCl_3} = 0,28 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad \phi_{MEOH} = (2,22 \pm 0,05)10^{-2},$$

Actinométrie en spectroscopie d'absorption laser nanoseconde avec le DODCI :

$$\phi_{CHCl_3} = 0,31 \pm 0,04 .$$

Nous avons déterminé à la même longueur d'onde d'excitation λ = 462nm, les rendements relatifs d'isomérisation du DCM dans une vingtaine de solvants, en prenant le méthanol comme solvant de référence. Nous en déduisons les rendements quantiques d'isomérisation dans cette vingtaine de solvants.

L'efficacité de la photoisomérisation du DCM étant indépendante de la longueur d'onde d'excitation au moins dans le domaine visible et également indépendante de la concentration du colorant, nous pouvons donc proposer cette molécule comme actinomètre chimique [Mialocq, 1992]. Le dosage de l'isomère cis est relativement aisé lorsque l'on dispose d'une technique HPLC. Le DCM présente l'avantage de pouvoir être utilisé aussi bien dans des expériences résolues en temps que sous irradiation continue. On évite ainsi la synthèse du ferrioxalate.

I.4 Effets de solvant : résultats et discussion

Nous venons de voir comment les rendements quantiques (ϕ_{iso}) d'isomérisation trans→cis du DCM ont été mesurés. Nous avons obtenu par ailleurs à l'aide de la technique du comptage de photon résolu dans le temps, les déclins de fluorescence du DCM dans la même série de solvants que celle utilisée pour étudier l'isomérisation du DCM. L'analyse de ces déclins, nous a permis de déterminer les durées de vie de fluorescence ($\tau = \frac{1}{\sum k_i}$) du DCM, qui sont représentatives de la totalité des processus de désactivation de l'état excité fluorescent. La façon dont nous avons obtenu ces durées de vie est présentée dans le chapitre II "Etude de la fluorescence", nous ne donnons ici que les résultats.

Lorsque nous avons mesuré ces rendements d'isomérisation, nous avons pris la précaution de ne former qu'un faible pourcentage d'isomère cis afin de pouvoir toujours négliger la réaction inverse cis→trans. Les rendements d'isomérisation obtenus traduisent donc effectivement l'efficacité d'une réaction du type trans→cis .

Le rendement quantique de photoisomérisation est défini par :

$$\phi_{iso} = \frac{\text{nombre de molécules de cis formées}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{Ncis}{Na} = \frac{dNcis / dt}{dNa / dt}$$

L'isomérisation s'effectue à partir de l'état excité S_1, la molécule étant dans la géométrie trans. D'un point de vue cinétique en faisant l'hypothèse que tous les processus de désactivation de cet état excité sont du premier (ou pseudo- premier) ordre, on peut écrire les relations suivantes :

Absorption $S_0 \rightarrow S_1$: $S_0 + h\nu \xrightarrow{k_a} S_1$ $\qquad v = \frac{dNa}{dt} = k_a[S_0]$

Isomérisation trans→cis : $S_1 \xrightarrow{k_{iso}}$ cis $\qquad v' = \frac{dNcis}{dt} = k_{iso}[S_1]$

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} = \frac{1}{k}$$

Pour l'état stationnaire : $\frac{d[S_1]}{dt} = k_a[S_0] - k[S_1] = \frac{dNa}{dt} - k[S_1] = 0$

et donc $$\boxed{\phi_{iso} = \frac{k_{iso}}{k} = \frac{k_{iso}}{\sum k_i} = k_{iso}\,\tau}$$

Comme nous voulons comparer les efficacités de photoisomérisation trans →cis du DCM dans différents solvants, il est préférable de considérer les constantes de vitesse d'isomérisation (k_{iso}), plutôt que les rendements (ϕ_{iso}), puisque par définition, le rendement quantique d'isomérisation traduit à la fois l'efficacité de la conversion trans→ cis et celle de tous les autres processus de désactivation de l'état S_1. Lorsque nous disposions des durée de vie τ de l'état excité, nous avons donc comparé les constantes de vitesse d'isomérisation. Nous avons mesuré les rendements quantiques dans une vingtaine de solvants alors que les durées de vie n'ont été mesurées que pour 13 de ces solvants, c'est pourquoi parfois, nous serons obligés de nous contenter des rendements en supposant que les durées de vie sont du même ordre de grandeur.

Nous allons maintenant commenter les valeurs de ϕ_{iso} et k_{iso} mesurées dans différents solvants, en regardant essentiellement quelles sont les influences de la polarité et de la viscosité du solvant.

I.4.1 Influence de la polarité du solvant

Pour évaluer la polarité macroscopique du solvant, nous utilisons la valeur de sa constante diélectrique statique ε. Nous avons rassemblé, dans le tableau I.1, les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation trans→cis (ϕ_{iso}), durées de vie de fluorescence (τ) et constantes de vitesse d'isomérisation (k_{iso}) du DCM, obtenues dans 13 solvants.

Dans ce tableau, les solvants sont classés par ordre croissant de polarité. Les solvants numérotés de 1 à 3 sont les dérivés chlorés du méthane : tétrachlorure de carbone, chloroforme et dichlorométhane. Les solvants 5-8 sont les quatre premiers alcools linéaires, respectivement butanol, propanol, éthanol et méthanol. Les solvants 9 (diméthylformamide) et 10 (acétonitrile) ont pratiquement la même constante diélectrique (ε≈38,5). Les deux derniers solvants, formamide et méthylformamide sont des solvants très fortement polaires. Dans le méthylformamide, les interactions intermoléculaires conduisent à la formation de longues chaines, ce qui permet d'interpréter cette valeur très élevée de la constante diélectrique (ε≈182).

Pour illustrer les résultats du tableau I.1, nous avons tracé deux graphiques (figure I.6 et I.7) dans lesquels nous avons porté en abscisses la constante diélectrique (ε) et en ordonnées la constante de vitesse d'isomérisation (k_{iso}).

On constate que de façon tout à fait systématique, la vitesse d'isomérisation diminue lorsque la polarité du solvant augmente.

Du fait de l'allure irrégulière de cette décroissance de k_{iso} en fonction de ε, nous voyons qu'il est nécessaire de distinguer deux catégories de solvants:

1.Dans les solvants apolaires ou faiblement polaires (ε< 10 environ).

Dans les solvants apolaires, la vitesse d'isomérisation est grandement affectée par de faibles variations de la constante diélectrique du solvant (figure I.6). Lorsque l'on compare les valeurs extrêmes de k_{iso} dans les solvants apolaires et dans les solvants polaires, l'ordre de grandeur du rapport de ces constantes de vitesse est égal à environ 300.

$$k_{iso}\ (\text{non polaires}) \approx 300\ \ k_{iso}\ (\text{polaires})$$

2. Dans les solvants moyennement ou fortement polaires: (10 < ε < 120 environ)

Comme dans les solvants apolaires ou faiblement polaires, la vitesse d'isomérisation décroît encore lorsque la polarité du solvant augmente (figures I.7). Cependant, l'isomérisation dans ces solvants est beaucoup moins sensible à la polarité du solvant. De grandes variations de la constante diélectrique n'affectent que légèrement la constante de vitesse : entre les valeurs extrêmes (ε = 17,8 et ε = 111,5) le rapport des constantes de vitesse est égal à 10 environ (cf. figure I.7).

$$k_{iso}(\varepsilon=18) \approx 10\ k_{iso}(\varepsilon=111)$$

		ε (20°C)	$10^2\ \phi_{iso}$	τ (ns)	k_{iso} (10^7 sec-1)
1	CCl_4	2,24	7,5	0,12	62,50
2	CHCl3	4,81	28 ± 0,2	0,87	32,18
3	CH_2Cl_2	9,08	15	1,29	11,63
4	tétrahydrofurane	7,39	13	1,54	8,44
5	C4-OH	17,80	5,9	2,17	2,72
6	C3-OH	20,80	4,3	2,17	1,98
7	C2-OH	25,00	3,0	2,02	1,48
8	C1-OH	32,35	2,22	1,36	1,63
9	diméthylformamide	38,30	2,2	2,19	1,00
10	acétonitrile	38,80	1,6	1,95	0,82
11	éthylène glycol	41,20	1,5	1,56	0,96
12	diméthylsulfoxide	48,90	0,71	2,24	0,3
13	formamide	111,50	0,29	1,24	0,23
14	méthylformamide	182,40	1,1		

Tableau I.1 : Rendements quantiques d'isomérisation (ϕ_{iso}), durées de vie (τ) et constantes de vitesse d'isomérisation (k_{iso}) du DCM, dans 14 solvants de polarité croissante. Cn-OH désigne l'alcool linéaire contenant n atomes de carbone.

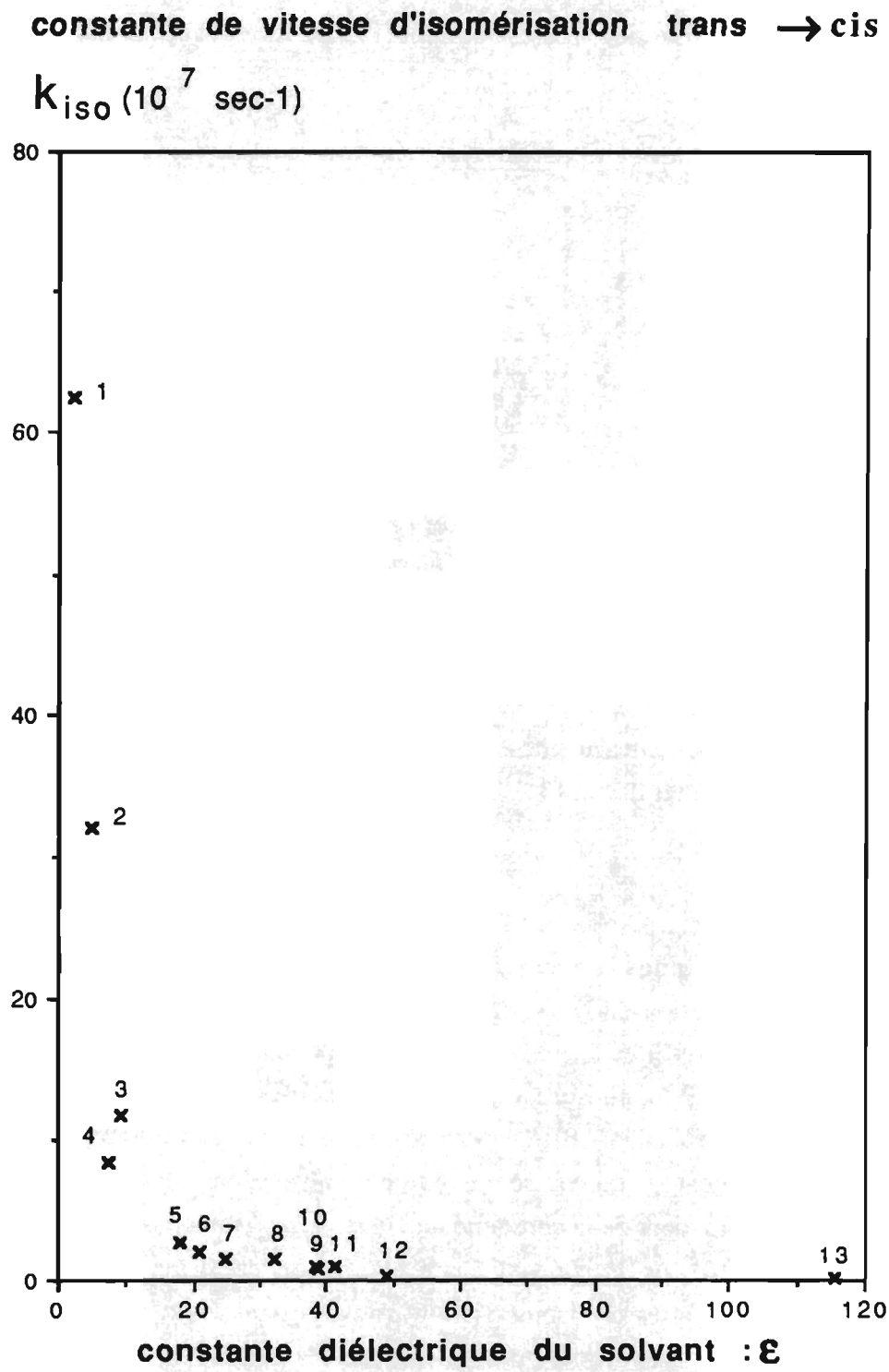


Figure I.6 : Constantes de vitesse d'isomérisation trans→ cis du DCM en fonction de la polarité du solvant. La numérotation des 13 solvants est la même que celle utilisée dans le tableau I.1.

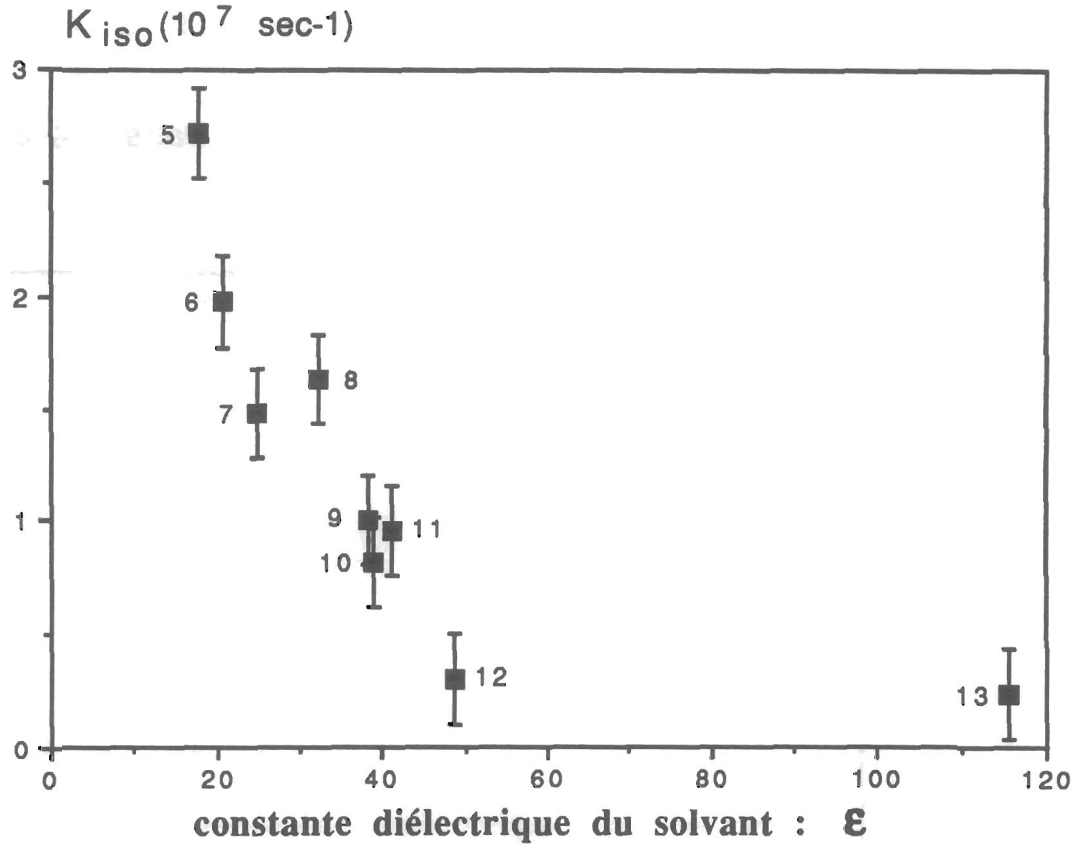


Figure I.7 : Constantes de vitesse d'isomérisation trans→ cis du DCM dans les 9 solvants polaires numérotés de 5 à 13 .

Remarque : nous avons également mesuré les rendements quantiques de photoisomérisation du DCM dans trois autres solvants apolaires, le toluène (ε= 2,34) l'heptane (ε=1,97) et l'hexane (ε=1,37). Cependant ces mesures étant extrêmement délicates (cf. I.2.3), nous n'avons qu'une vague idée de la valeur du rendement dans ces solvants : $\phi_{iso} \approx 5.\ 10^{-2}$. Par ailleurs, nous n'avons pas réussi à mesurer convenablement les durées de vie dans ces solvants car elles sont de l'ordre de 100ps. L'ordre de grandeur de la constante de vitesse k_{iso} d'isomérisation dans ces solvants est donc de $5\ 10^8$ sec-1 environ. Cette estimation confirme l'ordre de grandeur des constantes de vitesse d'isomérisation trouvées dans les dérivés chlorés du méthane (solvants 1-3). Les droites présentées dans la figure I.8, montrent que la quantité d'isomère cis formée dans ces trois dérivés chlorés du méthane varie effectivement de façon linéaire avec le temps d'éclairement.

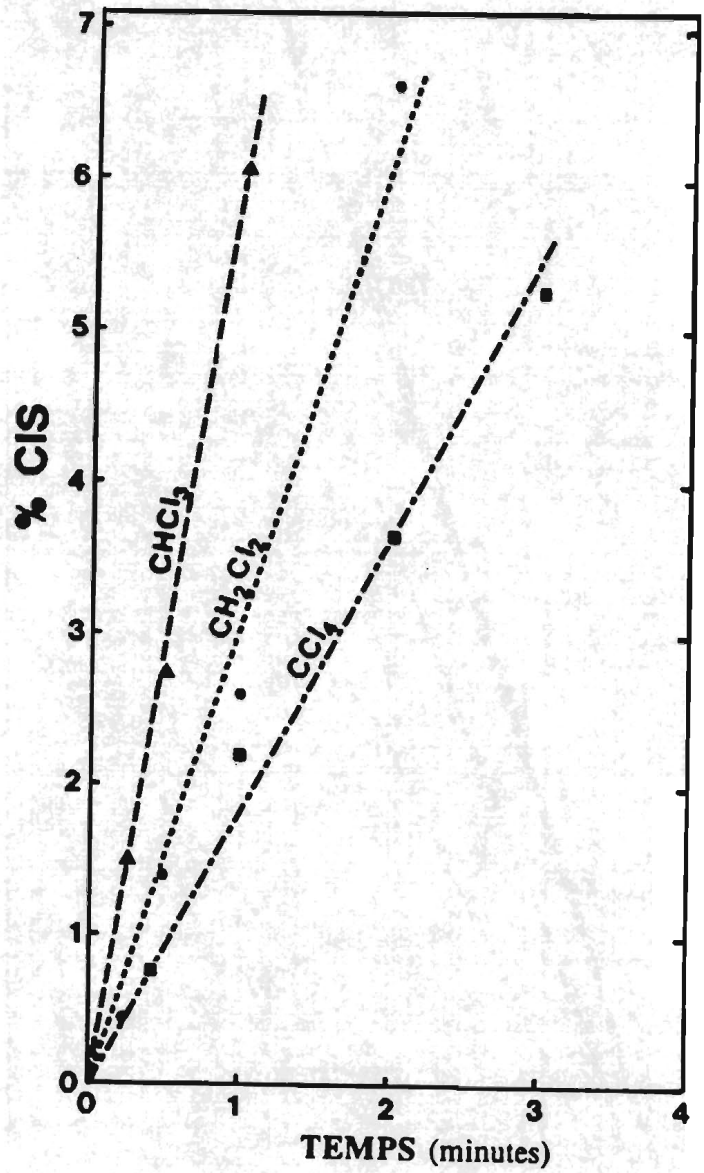


Figure I.8 : Pourcentage d'isomère cis formé en fonction du temps d'exposition à la lumière, dans les trois solvants chlorés dérivés du méthane.

Les droites présentées dans la figure I.9 représentent la variation du pourcentage de cis formé en fonction du temps d'exposition à la lumière, pour des solutions de DCM dans le dichlorométhane, dans lesquelles nous avons dissous différentes concentrations de tétrafluoroborate de N-tétrabutylammonium ($tBu_4N^+ BF_4^-$). La solubilisation de ce sel dans une solution de dichlorométhane est souvent utilisée pour modifier la force ionique du milieu, de façon à augmenter le caractère "polaire" de la solution ("effet de sel") .

Ces courbes montrent que l'efficacité de l'isomérisation diminue lorsque la polarité du solvant augmente, confirmant ainsi les observations précédentes.

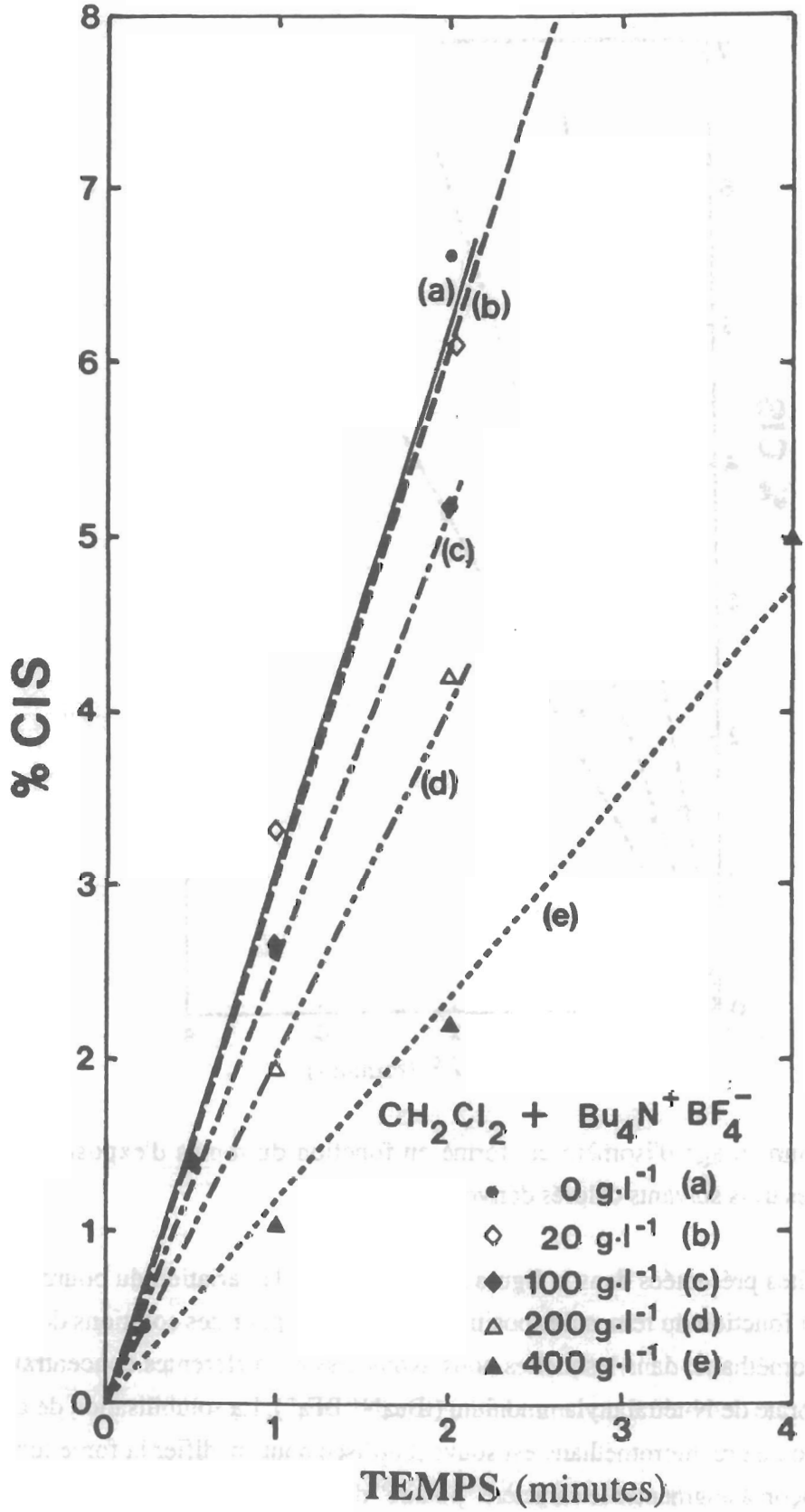


Figure I.9 : Mise en évidence de la diminution de l'efficacité du processus d'isomérisation trans→cis, lorsque l'on augmente le caractère polaire d'une solution de dichlorométhane en ajoutant des concentrations croissantes de tétrafluoroborate de N-tétrabutylammonium.

I.4.2 Influence de la viscosité du solvant

Nous venons de voir que les constantes de vitesse d'isomérisation dépendent fortement de la polarité du solvant. Cette variation de k_{iso} avec ε est très marquée dans les solvants apolaires mais elle est moins importante dans les solvants fortement polaires. C'est pourquoi, dans le but de déterminer si la viscosité du solvant est également un facteur à prendre en considération, nous présentons et comparons ici les valeurs de ϕ_{iso} et k_{iso} pour des solvants polaires de polarités voisines (ε) mais de viscosités (η) différentes. L'éthylène glycol est un solvant particulièrement intéressant car il est très visqueux.

Dans le tableau I.2, nous voyons que l'éthylène glycol, solvant polaire de constante diélectrique intermédiaire à celles de l'acétonitrile et du diméthylsulfoxide présente, contrairement à ce que l'on attendait (diminution de k_{iso} dans les solvants très visqueux), une constante k_{iso} légèrement supérieure à celles des deux autres solvants. **La viscosité du solvant n'est donc pas un facteur déterminant.**

	ε (20°c)	η (cp) (20°c)	$10^2\,\phi_{iso}$	τ (ns)	k_{iso} (10^7 sec-1)
Acétonitrile	38,8	**0,36**	1,6	1,95	**0,82**
Ethylène glycol	41,2	**19,9**	1,5	1,56	**0,96**
Diméthylsulfoxide	48,9	**2,47**	0,71	2,24	**0,32**

Tableau I.2

Dans la série des alcools linéaires (C_1 à C_9), les valeurs présentées dans le tableau I.3 et illustrées par la figure I.10. montrent que l'augmentation de la viscosité du solvant ne ralentit pas la cinétique de la photoisomérisation. Il est possible que la polarité et la viscosité du solvant aient des rôles antagonistes sur l'efficacité du processus d'isomérisation trans→ cis; cependant la polarité l'emporte très nettement.

	C9-oh	C8-oh	C7-oh	C6-oh	C5-oh	C4-oh	C3-oh	C2-oh	C1-oh	ETGLY
ε		10,3	11,1	13,8	15,8	17,8	20,8	25,0	32,3	41,2
η	11,2	8,9	7,0	4,7	4,4	2,9	2,2	1,2	**0,6**	**19,9**
$10^2\,\phi_{iso}$	7,3	10,0	8,7	11,0	8,0	5,9	4,3	3,0	2,2	1,5
τ (ns)						2,17	2,17	2,02	1,36	1,56
k_{iso} (10^7 s-1)						2,7	2,0	1,5	1,6	0,32

Tableau I.3 : Série des alcools linéaires (C_1 à C_9) et éthylène glycol.

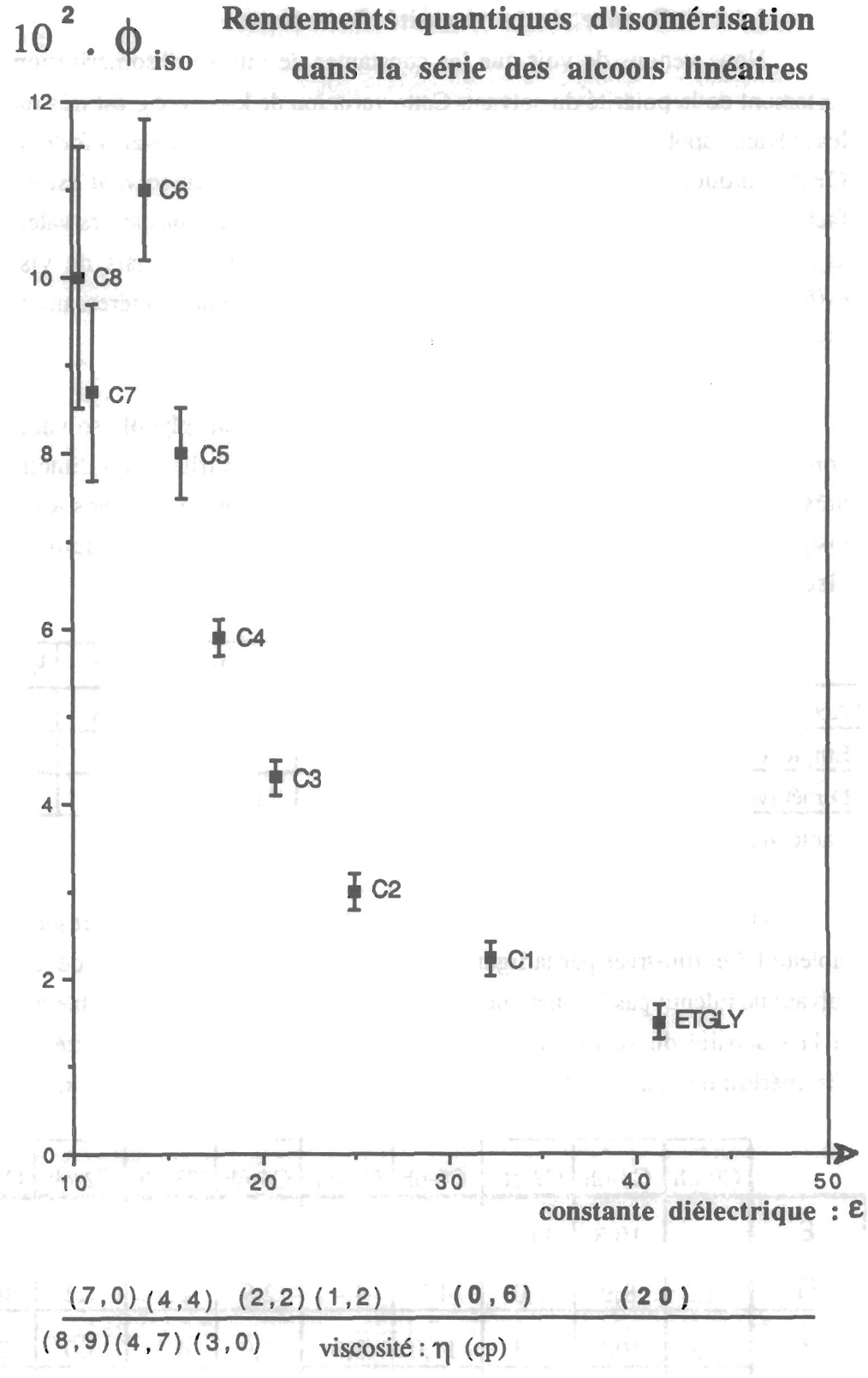


Figure I.10 : Rendements d'isomérisation du DCM dans la série des alcools linéaires (C1 à C8) et dans l'éthylène glycol en fonction de la constante diélectrique du solvant.

Conclusion de cette étude des effets du solvant sur l'isomérisation trans→ cis du DCM :

1) La constante de vitesse d'isomérisation k_{iso} dépend de la polarité du solvant décrite par sa constante diélectrique statique ε. Lorsque la polarité du solvant augmente, la constante de vitesse de photoisomérisation décroît en effet de façon systématique. L'augmentation de la viscosité du solvant ne ralentit pas la cinétique de la photoisomérisation.

2) Lorsque l'on compare les valeurs moyennes de k_{iso} dans les solvants apolaires et dans les solvants polaires, la constante de vitesse d'isomérisation dans les solvants faiblement polaires (ε<10 environ) est environ 300 fois plus grande que dans les solvants polaires :

$$k_{iso}\text{ (faiblement polaires)} \approx 300\quad k_{iso}\text{ (polaires)}$$

Dans les solvants peu polaires, une faible variation de la constante diélectrique du solvant modifie grandement la constante de vitesse.

3) Dans les solvants moyennement ou très fortement polaires ($10 < \varepsilon < 120$), la vitesse d'isomérisation décroît également lorsque la polarité du solvant augmente. Cependant, la constante de vitesse de photoisomérisation dans ces solvants est moins sensible à la polarité du solvant. De grandes variations de la constante diélectrique n'affectent que légèrement la constante de vitesse:

$$k_{iso}(\varepsilon=18) \approx 10\ k_{iso}(\varepsilon=111)$$

CHAPITRE II
ETUDE DE LA FLUORESCENCE

II.1 Introduction

Dans cette étude, nous avons voulu mettre en évidence l'influence des effets de solvant sur la fluorescence du DCM.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la fluorescence de l'isomère cis. En solution, nous n'avons jamais pu détecter la fluorescence de l'isomère cis, elle est de toute façon négligeable devant celle de l'isomère trans. En solution, c'est donc toujours la fluorescence de l'isomère trans que nous avons observée. En phase solide, par contre, il nous a été possible de la détecter.

Nous avons obtenu, à l'aide de la technique du comptage de photon résolu dans le temps, les déclins de fluorescence du DCM , dans la même série de solvants que celle utilisée pour étudier l'isomérisation du DCM. L'analyse de ces déclins, nous a permis de calculer les durées de vie de fluorescence (τ) du DCM, qui sont représentatives de l'ensemble des processus de désactivation de l'état excité ($\tau = \frac{1}{\Sigma\ k_i}$) .

Nous avons par ailleurs déterminé les rendements quantiques de fluorescence (ϕ_F) du DCM à l'aide d'un spectrofluorimètre classique. Nous avons ainsi pu en déduire les constantes de vitesse (k_F) de la désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) du DCM dans ces différents solvants: $k_F = \phi_F (\Sigma\ k_i)$. La durée de vie $\tau_F = \frac{1}{k_F}$ est couramment appelée durée de vie radiative ou durée de vie naturelle.

Dans sept solvants, nous avons également essayé d'estimer k_F à l'aide de l'équation de Strickler-Berg, bien qu'elle ne donne généralement qu'une approche imparfaite de la valeur de cette constante.

II.2 Fluorescence de l'isomère cis

II.2.1 En solution

Dans le but de détecter la fluorescence éventuelle de l'isomère cis du DCM en solution, nous avons tout d'abord utilisé un spectrofluorimètre classique. Nous avons choisi d'étudier la fluorescence du DCM dans une solution de chloroforme car dans ce solvant, nous pouvons former une grande quantité d'isomère cis, environ 45% [Drake, 1985]. La concentration du colorant dans la solution analysée était de l'ordre de 10^{-7} M.

1. Spectres d'émission de fluorescence.

La présence de l'isomère cis, ne modifie pas l'allure du spectre d'émission. C'est uniquement l'intensité de fluorescence qui est affectée. Les spectres d'émission d'une solution non irradiée et d'une solution contenant environ 45% de cis sont totalement superposables après normalisation de leurs intensités. Lorsque nous avons mesuré les rendements quantiques de fluorescence du DCM en solvants non polaires dans des solutions préparées à l'abri de la lumière, nous observions une diminution de l'intensité de fluorescence au cours du temps du fait de la photoisomérisation partielle du colorant par le faisceau de lumière excitatrice.

Le point isobestique dans le chloroforme est situé à environ 400nm. Nous avons tracé les spectres d'émission d'une solution préalablement exposée à la lumière d'un arc au Xénon (45% cis), en excitant l'échantillon à différentes longueurs d'onde : λ_{ex} = 300, 350, 400, 450, 525nm. Pour les faibles longueurs d'onde (λ_{ex} <400nm), l'absorption du cis est supérieure à celle du trans. Après normalisation des intensités au maximum de fluorescence, tous ces spectres étaient exactement superposables

2. Spectres d'excitation.

Le maximum du spectre d'émission du DCM dans le chloroforme est situé à 572nm. Les spectres d'excitation obtenus en regardant la fluorescence émise à différentes longueurs d'onde du spectre d'émission , λ_{em}= 520, 530, 540nm (pied de bande du coté bleu) ou λ_{em}= 575, 600, 650nm (du coté rouge) sont superposables, comme les spectres d'émission obtenus précédemment. Nous n'avons jamais observé de décalage spectral.

Cette expérience préliminaire nous a permis de démontrer que la fluorescence de l'isomère cis est trop faible pour être observée avec un spectrofluorimètre classique. A supposer qu'elle existe en solution à température ordinaire, alors elle est si faible qu'elle est totalement noyée dans celle du trans et on ne peut pas la détecter. Il faudrait pouvoir disposer d'un appareil de chromatographie muni d'un détecteur de fluorescence pour pouvoir donner une idée plus précise du rapport de ces rendements de fluorescence.Une expérience préliminaire avec un tel appareil indique que la fluorescence de l'isomère cis ne dépasse pas 1% [Levier].

L'analyse des déclins de fluorescence du DCM par la technique du comptage de photon résolu dans le temps donne toujours des déclins monoexponentiels. Nous n'avons donc jamais détecté la fluorescence du cis en solution. Cette technique avec un photomultiplicateur conventionnel nous permettant de mesurer au mieux des durées de vie de 100ps, nous pouvons dire que la durée de vie de cet isomère est inférieure à 100ps.

En solution, il est donc impossible d'analyser la fluorescence d'un échantillon de DCM ne contenant que l'isomère cis car le moindre photon conduit toujours à la reformation de l'isomère trans. C'est pourquoi, nous avons essayé d'isoler les deux isomères à l'état solide, pour bloquer la rotation autour de la double liaison.

II.2.2 A l'état solide

Afin d'isoler les deux isomères par la technique HPLC, nous avons préparé une solution concentrée de DCM dans le chloroforme, excitée à λ=462nm, de façon à former environ 45% de cis. La colonne de chromatographie utilisée est une colonne de type µ-Bondapak CN (silice greffée par des chaînes à 3 carbones et 1 nitrile) de 15 cm de longueur et de diamètre 3,9mm, ne nous permettant pas de faire de la chromatographie préparative pour de grandes quantités de produits. Nous avons injecté environ 200µl de cette solution dans l'appareil. En sortie de colonne, les deux isomères sont séparés. La difficulté consiste alors à savoir à quel moment chacun des deux isomères sort de la colonne. De plus il nous a fallu travailler à l'abri de la lumière. Plusieurs injections successives furent nécessaires pour prélever deux volumes suffisants d'éluat (≈0,5ml) contenant uniquement soit l'isomère cis, soit l'isomère trans. Ces volumes d'éluat ont été évaporés à l'abri de la lumière, ce qui nous a permis d'obtenir un dépôt de chacun des deux isomères à la surface de lames de quartz.

Nous avons ensuite analysé ces lames avec le spectrofluorimètre pour tracer les spectres normalisés d'émission et d'excitation de ces deux échantillons solides (cf figure II.1). L'intensité de fluorescence étant proportionnelle à la quantité d'isomère déposée par unité de surface, nous ne pouvons pas dire précisement lequel des deux isomères fluoresce le plus à l'état solide. Nous pouvons simplement dire que contrairement à ce que l'on observe en solution, les rendements de fluorescence sont du même ordre de grandeur.

1. Spectres d'émission.

On observe un décalage de 94 nm entre les deux spectres. Le maximum du spectre d'émission du trans est situé à 583nm et celui du cis à 677nm. Nos spectres d'émission n'étant pas corrigé au delà de 750nm, nous ne présentons qu'une partie du spectre du cis. Le spectre du trans à l'état solide est très semblable au spectre obtenu en solution dans le chloroforme, avec un maximum situé à 572nm.

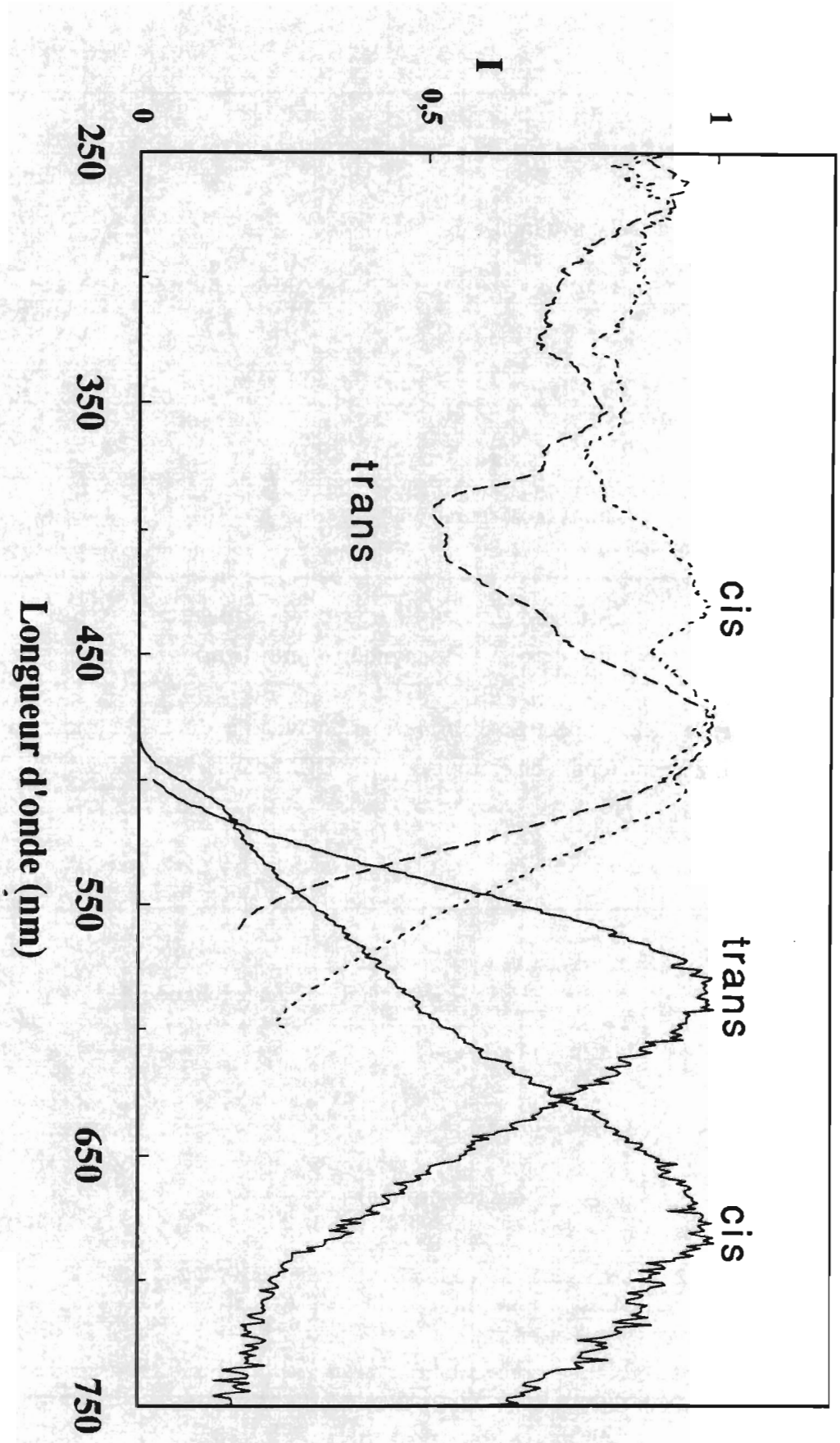


Figure II.1 : Spectres de fluorescence des isomères trans et cis du DCM à l'état solide.
(——) Spectres d'émission du trans (λ_{ex} = 480nm) et du cis (λ_{ex} = 400nm).
(------) Spectres d'excitation du trans (λ_{em} = 585nm) et du cis (λ_{em} = 675nm).

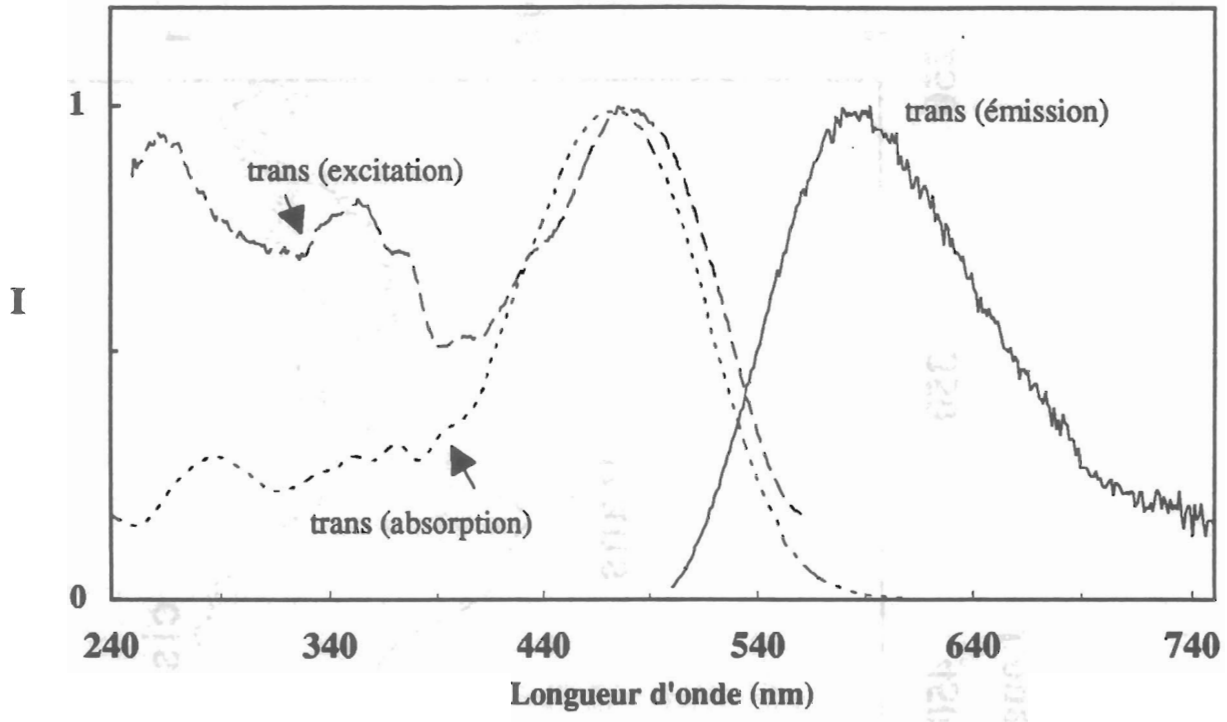


Figure II.2 : Spectres d'absorption UV-visible du DCM trans en solution et de fluorescence (émission et excitation) du DCM trans à l'état solide.

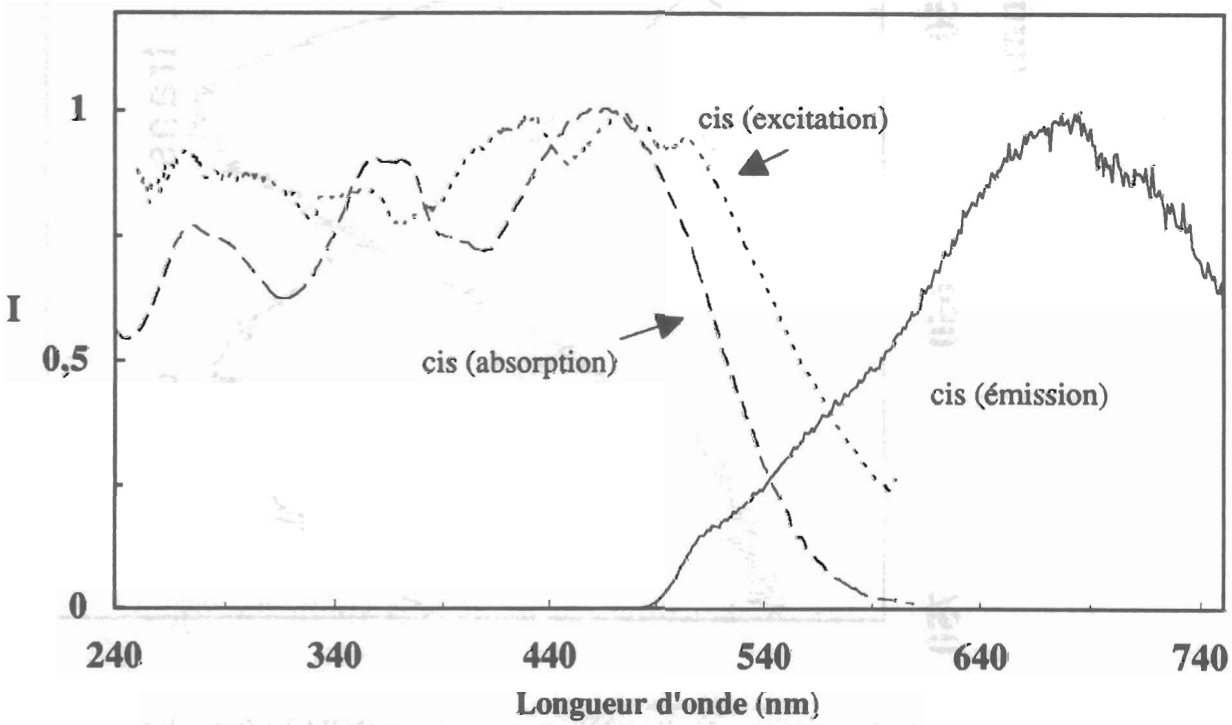


Figure II.3 : Spectres d'absorption UV visible du DCM cis en solution et de fluorescence (émission et excitation) du DCM cis à l'état solide.

2. Spectres d'excitation.

Les spectres d'excitation du cis et du trans sont effectivement différents (figure II.1). De façon identique à ce que l'on observe sur les spectres d'absorption, on observe sur le spectre d'excitation de l'isomère trans un pic intense à environ 480nm et pour l'isomère cis une structure relativement plane. Dans la figure II.2 pour l'isomère trans et dans la figure II.3 pour l'isomère cis, nous avons comparé le spectre d'excitation obtenu à l'état solide avec le spectre d'absorption UV-visible obtenu par HPLC. Ces spectres sont aussi semblables que possible compte tenu des effets de l'environnement. Nous sommes donc certains de bien avoir effectivement isolé l'isomère cis de l'isomère trans et non pas une impureté.

II.3 Mesure des rendements quantiques de fluorescence

Tous les rendements quantiques de fluorescence du DCM ont été mesurés sur le même spectrofluorimètre en utilisant la rhodamine 101 dans l'éthanol comme étalon de référence. Cette appareillage est décrit dans l'annexe C. Le rendement quantique de la rhodamine 101 dans l'éthanol (ϕ_{ref}) est égal à 1 [Karstens, 1980]. Nous avons tout d'abord mesuré le rendement quantique de la rhodamine 6G dans le méthanol en prenant la Rh101 comme référence, nous avons obtenu la même valeur ϕ_{ref} =1.

L'aire sous le spectre d'émission de fluorescence (I=f(λ)) est proportionnelle à l'intensité de fluorescence totale émise par l'échantillon. Le rapport des rendements d'émission du DCM (ϕ) et du standard de référence (ϕ_{ref}) est égal au rapport des aires de fluorescence corrigé d'une part, pour les indices de réfraction des solvants du DCM (n) et du standard (n_{ref}) et d'autre part, pour les absorptions différentes des deux composés à la longueur d'onde d'excitation (D et Dref) :

$$\phi = \phi_{ref} \left(\frac{1 - 10^{-Dref}}{1 - 10^{-D}} \right) \frac{Aire}{Aire_{ref}} \frac{n^2}{n^2_{ref}}$$

Cette correction d'indices en n^2 n'est valable que pour des faibles valeurs de l'angle de reprise de la fluorescence [Hermans, 1951; Morris, 1976]. Dans les tableaux de résultats II.1 et II.2, nous donnons deux valeurs des rendements du DCM, l'une corrigée (ϕ), l'autre non corrigée (ϕ_c) pour l'effet d'indice de réfraction. Nous ne donnons ici que les résultats et le mode opératoire car le commentaire de ces rendements est effectué dans le chapitre III.

	ETGLY	8-OH	7-OH	6-OH	5-OH	4-OH	3-OH	2-OH	1-OH
ϕ	0,31	0,32	0,37	0,41	0,41	0,44	0,43	0,39	0,30
ϕc	0,34	0,35	0,40	0,44	0,44	0,46	0,44	0,39	0,28
n	1,4318	1,4295	1,4249	1,4178	1,4101	1,3993	1,3850	1,3611	1,3288

Tableau II.1 : Rendements de fluorescence non corrigés (ϕ) et corrigés (ϕ_c) du DCM dans les alcools linéaires et dans l'éthylène glycol.

	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	THF	DMF	CH_3CN	DMSO	F	MF
ϕ	0,02	0,21	0,29	0,30	0,48	0,45	0,44	0,22	0,34
ϕc	0,02	0,24	0,32	0,32	0,53	0,44	0,52		
n	1,4601	1,4459	1,4242	1,404	1,4305	1,3442	1,4770		

Tableau II.2 : Rendements de fluorescence non corrigés (ϕ) et corrigés (ϕ_c) du DCM. DMF et MF sont respectivement les dérivés diméthyl- et méthyl- du formamide (F).

Tous les rendements d'émission de fluorescence ont été obtenus en excitant les solutions à 510,5 nm, sauf dans les trois solvants dérivés chlorés du méthane (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2). Dans ces trois solvants où la fluorescence est moins déplacée vers le rouge, l'excitation du DCM à 480nm permet de ne pas être gêné par la raie de diffusion Rayleigh.

L'ajustement des densités optiques (D≈0,2) des solutions à la longueur d'onde d'excitation a été fait en cellule de 5cm pour une plus grande précision. Ces solutions ont été ensuite diluées d'un facteur 5 avant d'être analysées en fluorescence. Leurs densités optiques, en cellule de fluorescence de 1cm, étaient donc voisines de $0,2/25 = 8.\ 10^{-3}$, et la précision de l'ordre de 1%.

Dans les solvants polaires (ε>15 environ), la vitesse de défilement des longueurs d'onde du monochromateur d'émission a été choisie rapide (v= 2nm/0,5sec) afin de limiter l'isomérisation locale de la solution de DCM trans. Le temps moyen d'acquisition d'un spectre était donc de 65 secondes (spectre d'émission de 520nm à 750nm). Après avoir effectué un premier balayage en émission, le second balayage donnait exactement le même spectre. Le faisceau d'excitation n'était donc pas suffisamment intense pour provoquer une diminution de la concentration du DCM trans.

Dans les solvants moyennement polaires ($10<\varepsilon<15$ environ), la lumière d'excitation était suffisante pour provoquer une photoisomérisation non négligeable. Les spectres de fluorescence acquis en 65 secondes, étaient donc moins intenses que ce qu'ils auraient du être : la diminution de l'intensité est comprise entre 2 et 8% environ. Pour nous affranchir de cette diminution, nous traçions dans un premier temps un spectre moins étendu ($\Delta\lambda\approx20$nm) et centré au maximum d'émission et notions la valeur de l'intensité maximum de fluorescence. Puis nous traçions le spectre complet que nous renormalisions ensuite en tenant compte de ce facteur de correction.

Dans les solvants apolaires ou faiblement polaires ($\varepsilon<10$), nous avons agi de la même façon en diminuant encore le temps d'acquisition du spectre peu étendu. Nous avons pour cela augmenté la vitesse de défilement et raccourci la largeur du spectre à $\Delta\lambda\approx2$nm. Nous avons ainsi obtenu dans le chloroforme, la même valeur de rendement quantique de fluorescence que celle obtenue en utilisant une pompe à circulation et un réservoir de la solution à analyser : $\phi=0,21$.

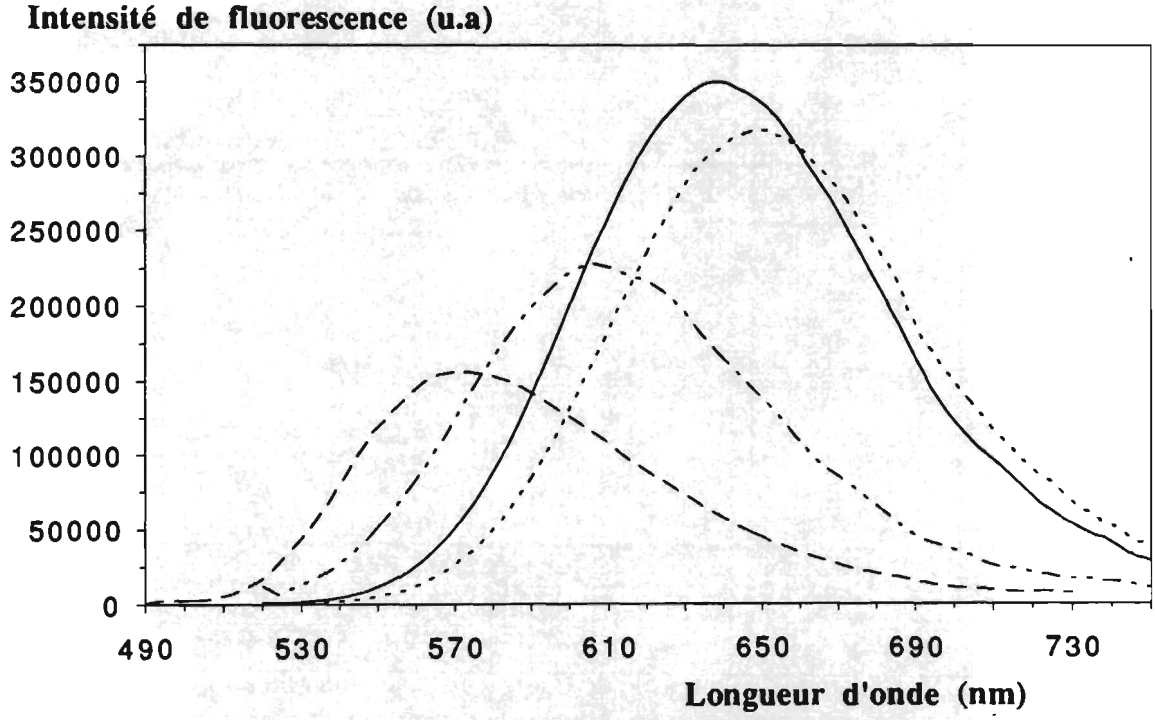


Figure II.4 : Spectres d'émission de fluorescence du DCM dans quatre solvants.
Les aires de ces spectres sont représentatives des rendements quantiques relatifs de fluorescence, non corrigés pour l'indice de réfraction.
(——) chloroforme; (— - —) octanol; (———) diméthylformamide; (-------) DMSO.

Les courbes présentées dans la figure II.5 illustrent d'une part la diminution de l'intensité de fluorescence par isomérisation du DCM et d'autre part les efficacités de photoisomérisation dans les trois solvants dérivés chlorés du méthane. Pour ces trois solvants, on constate que c'est au cours des cinq premières secondes que l'on perd environ 30 % de l'intensité de fluorescence. Lorsque l'on compare l'allure des décroissances de ces trois courbes, on retrouve que c'est dans le chloroforme que l'isomérisation est la plus efficace, puis par ordre décroissant d'efficacité, dans le dichlorométhane et dans le tétrachlorure de carbone. Nous rappelons les valeurs des rendements d'isomérisation (ϕ_{iso}) que nous avions obtenues:
($\phi_{CHCl_3} = 0,28$) > ($\phi_{CH_2Cl_2} = 0,15$) > ($\phi_{CCl_4} = 0,075$).

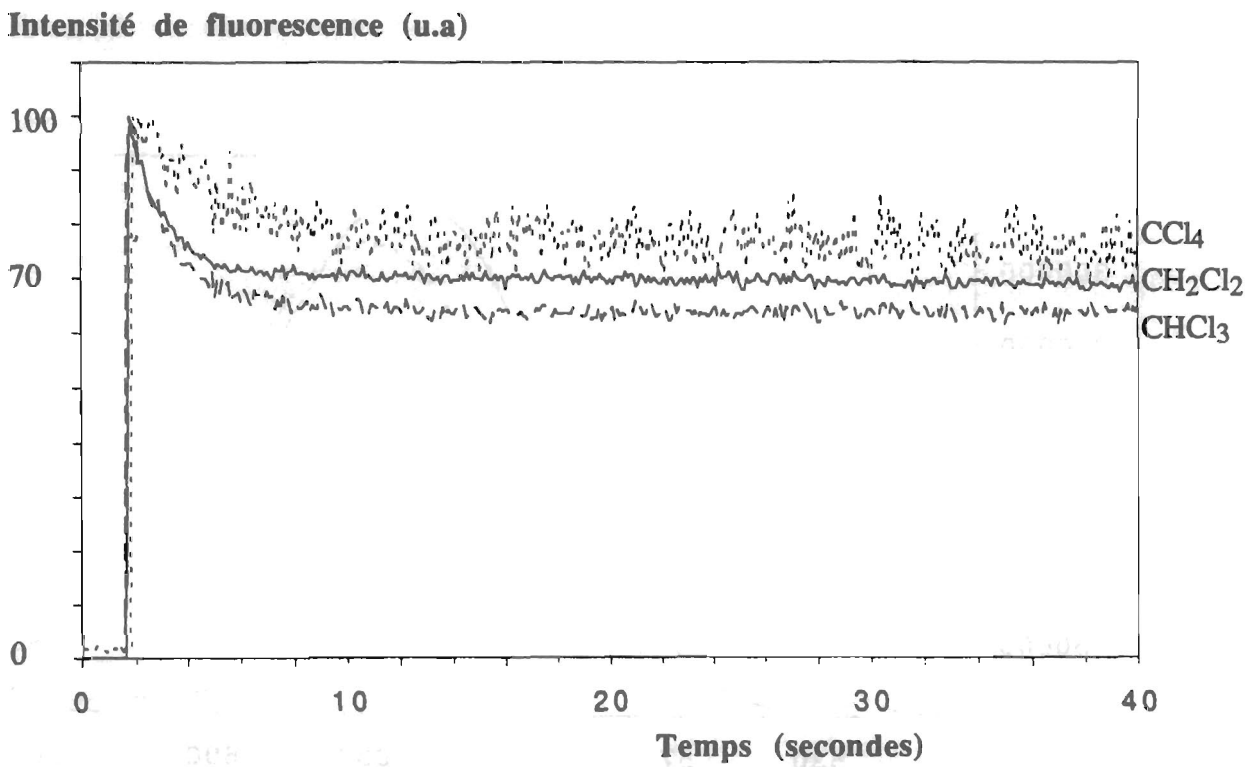


Figure II.5 : Décroissance de l'intensité de fluorescence au cours du temps, pour des solutions de DCM dans les dérivés chlorés du méthane, du fait de la photoisomérisation par le faisceau d'excitation à λ_{ex}= 480nm.

II.4 Mesures des durées de vie de fluorescence par spectroscopie résolue en temps

Toutes les durées de vie de fluorescence ($\tau = \frac{1}{\sum k_i}$) ont été mesurées par spectroscopie de fluorescence picoseconde à l'aide de la technique du comptage de photon unique. Le principe de cette technique et la présentation de l'appareillage dont nous disposons au laboratoire sont donnés dans l'annexe C.

Comme expérience préliminaire, nous avons tout d'abord voulu mesuré les durées de vie de quelques colorants du type Rhodamine, afin de nous familiariser avec l'appareillage. Les caractéristiques de la fluorescence du DCM dépendent de la polarité du solvant (intensité et position du maximum de fluorescence), c'est pourquoi nous avons été obligés d'adapter les conditions expérimentales au solvant étudié. Nous donnons ici trois séries de résultats qui correspondent aux trois façons dont nous avons effectué ces mesures. Cette adaptation des conditions expérimentales à la nature du solvant, nous permet de présenter ici des tableaux de résultats dans lesquels toutes les durées de vies ont été obtenues avec de très bonnes valeurs des paramètres statistiques (test du χ^2 et test de Durbin-Watson). Dans tous les cas, la fonction de réponse instrumentale a été déterminée en utilisant une solution de pinacyanol dans le méthanol. Tous les déclins de fluorescence ont été analysés en utilisant une fonction théorique G'(t) du type monoexponentiel (cf. annexe C). Rappelons qu'une fonction théorique de type monoexponentiel G'(t) décrit correctement le déclin de fluorescence lorsque χ^2 est proche de 1 et DW supérieur à 1,7 .

1. Excitation laser à λ = 575nm

Dans ce premier cas, les échantillons de DCM et la solution de pinacyanol ont été irradiés à la longueur d'onde λ_{ex} = 575nm du laser à colorant. La concentration des solutions de DCM et des solutions de rhodamine étaient de l'ordre de 1. 10^{-7} M. Les comptages ont été réalisés à une vitesse d'acquisition v=1000coups/sec. Nous analysions la fluorescence à la longueur d'onde λ_{em} = 610nm. Le nombre de coups au maximum d'émission était typiquement de 10000coups. Nous avons utilisé un filtre OG 610 pour éliminer la lumière parasite provenant de la diffusion du rayon laser dans la cellule. Les résultats de cette première expérience sont présentés dans les tableaux II.3 et II.4 et illustrés par les figures II.6 et II.7.

A cette longueur d'onde d'excitation λ_{ex}= 575nm pour ces cinq solvants polaires, nous excitions le DCM dans le pied de sa bande d'absorption (côté rouge) Lorsque nous avons voulu étudier d'autres solvants moins polaires, les valeurs des paramètres

statistiques n'étaient pas très bonnes (probablement 575nm est trop loin de la bande d'absorption), c'est pourquoi nous avons décidé de rajouter un cristal doubleur à la sortie du laser à colorant afin de pouvoir exciter nos solutions dans l'UV.

	τ (ns)	χ^2	DW
Rhodamine B /méthanol	2,39	1,03	1,91
Rhodamine B /éthanol	2,90	1,17	1,57
Rhodamine 6G /Glycérol	3,66	1,10	1,96
Rhodamine101 /méthanol	4,35	1,02	2,01
Rhodamine101 /éthanol	4,24	1,16	1,71

Tableau II.3 : Durées de vie de fluorescence de trois rhodamines et valeurs des paramètres statistiques.

DCM	méthanol	éthanol	DMF	acétonitrile	DMSO
τ (ns)	1,36	2,02	2,19	1,95	2,23
χ^2	0,98	1,16	1,08	1,09	1,19
DW	1,87	1,84	1,91	1,93	1,43

Tableau II.4 : Durées de vie du DCM dans cinq solvants et valeurs des paramètres statistiques.

2. Excitation laser à λ = 305nm

2.a. Solvants moyennement ou très polaires (ε>4).

Ici, la longueur d'onde du laser à colorant a été fixée à 610nm et un cristal de KDP nous a permis d'exciter les échantillons à 305nm. La solution de pinacyanol n'absorbant pas à cette longueur d'onde, nous n'avons pas obtenu une fonction d'appareil satisfaisante. La fluorescence était probablement polluée par l'émission d'une impureté. Nous avons alors remplacé le pinacyanol par une solution diffusante (SDS/Hexane/eau) mais dans ce cas, les maxima des courbes de la fonction d'appareil et

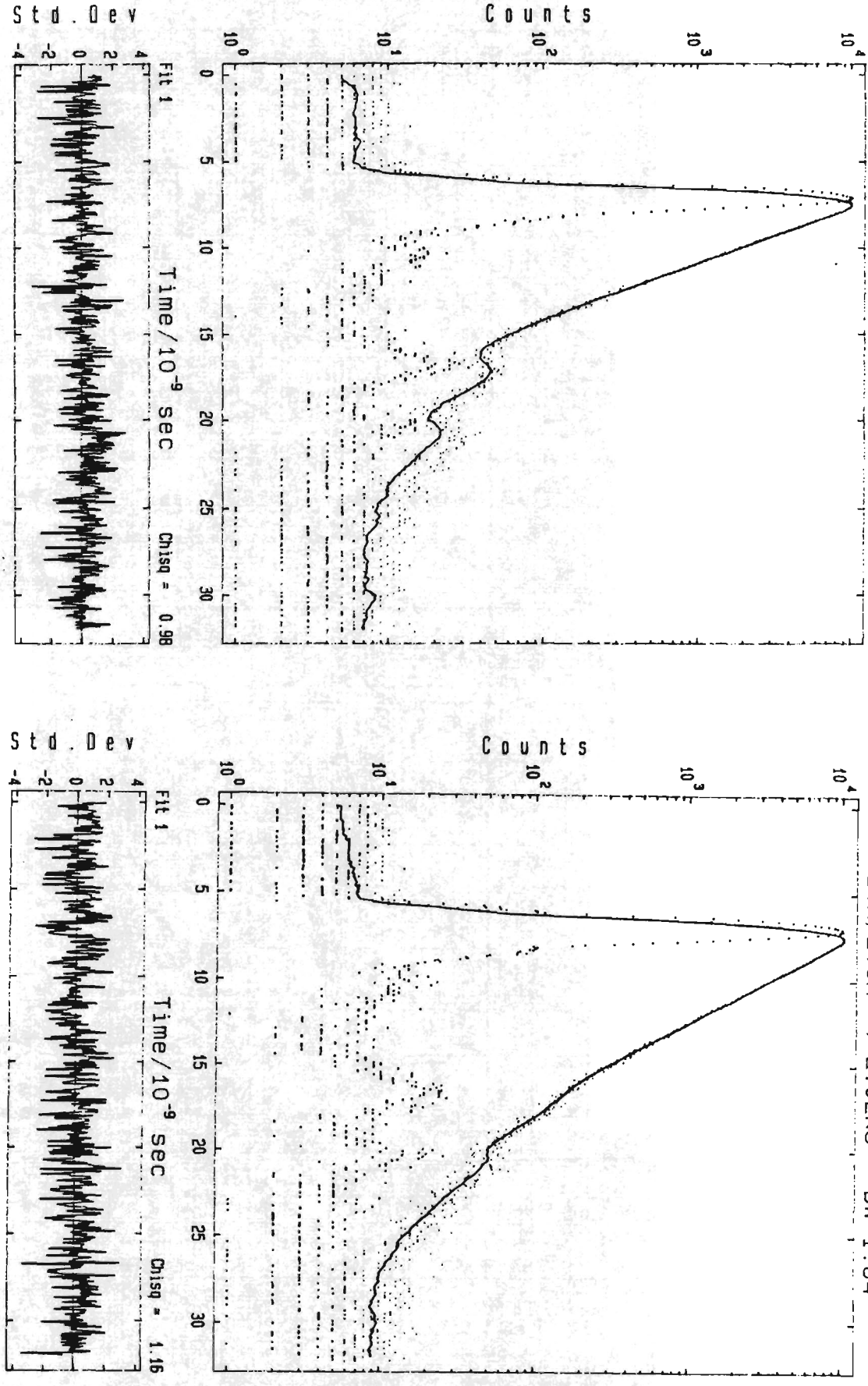


Figure II.6 : Déclins de fluorescence du DCM dans le méthanol et dans l'éthanol par excitation laser à λ_{ex} = 575nm et observation de l'émission à λ_{em} = 610nm.

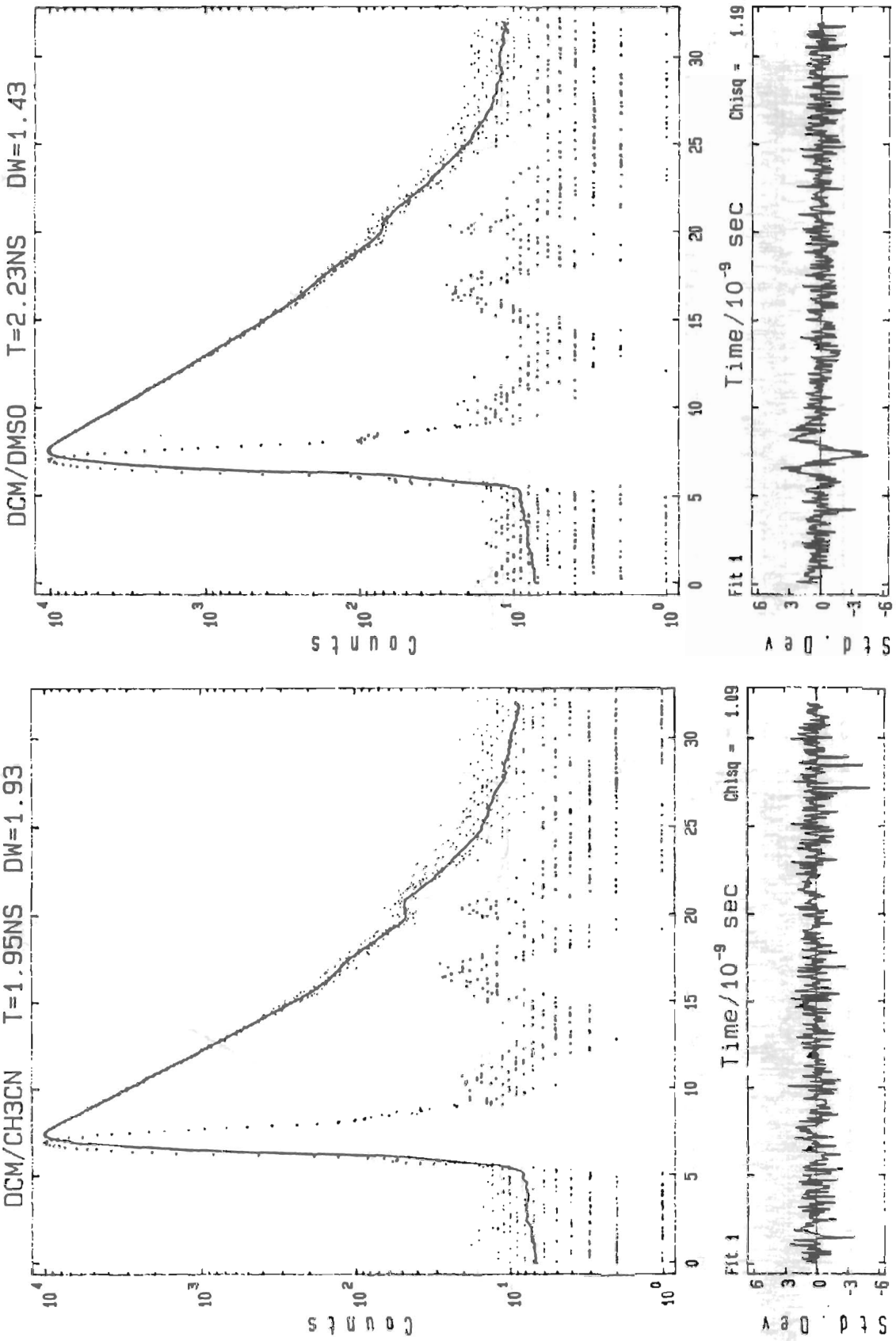


Figure II.7 : Déclins de fluorescence du DCM dans l'acétonitrile et dans le DMSO par excitation laser à λ_{ex} = 575nm et observation de l'émission à λ_{em} = 610nm.

de la fluorescence du DCM étant trop séparés (≈1ns), nous ne sommes jamais arrivés à traiter mathématiquement de façon correcte le déclin du DCM ($\chi^2 \approx 10$). C'est pourquoi, nous avons finalement décidé d'exciter les solutions de DCM et la solution de pinacyanol à deux longueurs d'onde différentes, respectivement 305nm et 610nm. Dans ces conditions, lorsque dans le traitement mathématique nous considerions la totalité des deux courbes, nous n'obtenions toujours pas une bonne valeur du χ^2.

Tous les résultats présentés dans le tableau II.5 ont été obtenus en analysant la totalité de la courbe de fluorescence du pinacyanol et uniquement le déclin de fluorescence des solutions de DCM (le front de montée est exclu du traitement). Nous avons testé la validité de cette méthode en mesurant la durée de vie du DCM dans le méthanol. Nous avons ainsi retrouvé la même valeur (τ= 1,36ns) que celle obtenue dans la première série d'expériences (cf. tableau II.4).

La concentration des solutions de DCM était de l'ordre de 1. 10^{-7} M. Nous avons placé un filtre GG420 devant le monochromateur d'analyse. L'intensité de fluorescence au maximum d'émission était typiquement de 20 000 coups. Pour chaque solvant, nous avons analysé la fluorescence aux alentours du maximum d'émission; nous avons ainsi fixé la longueur d'onde d'analyse entre 550nm et 650nm, selon le solvant considéré.

DCM	$CHCl_3$	THF	CH_2Cl_2	Butanol	Propanol	Méthanol	ETGLY	Form
ε	4,8	7,4	9,1	17,8	20,8	32,3	41,2	111,5
τ (ns)	**0,87**	**1,54**	**1,29**	**2,17**	**2,17**	**1,36**	**1,56**	**1,24**
χ^2	1,08	1,09	1,14	1,08	1,04	1,05	1,19	1,23
DW	1,73	1,76	1,81	1,97	1,86	1,68	1,73	1,99

Tableau II.5 : Durées de vie de fluorescence du DCM dans 8 solvants. ETGLY : éthylène glycol, THF: tétrahydrofurane, Form : formamide. La durée de vie dans le chloroforme est donnée à ±40ps.

Afin d'observer la fluorescence éventuelle de l'isomère cis du DCM, nous avons analysé deux solutions de DCM dans le chloroforme. Une avait été préparée à l'abri de la lumière et l'autre excitée de façon à former **40%** d'isomère cis. L'analyse des déclins de fluorescence de ces deux solutions à 625nm, 565nm et 535nm nous donne le même résultat : tous ces déclins sont monoexponentiels (840ps < τ < 890ps) avec des χ^2 voisins de 1 et des DW supérieurs à 1,7. En utilisant une fonction théorique biexponentielle, nous avons également obtenu de bonnes valeurs de ces deux paramètres

statistiques. Les deux durées de vie τ_1 et τ_2 étaient inférieures à 1ns (250 ps $<\tau_1<$500ps et 850 ps $<\tau_2<$ 900ps) et les facteurs préexponentiels nous donnaient respectivement 3% et 97% pour chacune des deux espèces. Rappelons que ici, nous ne considérions pas le front de montée de la fluorescence, nous n'avons donc jamais pu distinguer une fluorescence attribuable à l'isomère cis en solution. La durée de vie de l'isomère cis doit être très courte, de l'ordre du temps de relaxation du solvant.

2.b. Solvants apolaires ou peu polaires ($\varepsilon<3$).

Dans ces solvants, la fluorescence du DCM étant beaucoup moins intense que dans les solvants polaires, nous avons utilisé des solutions 10 à 100 fois plus concentrées (10^{-5} à 10^{-6} M) et ouvert les fentes du monochromateur au maximum. Même dans ces conditions, l'acquisition d'un déclin de fluorescence (10000 coups au maximum d'émission) était très longue (1 à 2 heures) ce qui explique en partie le fait que nous n'obtenions pas de bonnes valeurs des paramètres statistiques (Tableau II.6).

DCM	n-HEXANE	CCl_4	TOLUENE
ε	1,37	2,24	2,38
τ (ps)	**80 ± 40 ps**	**120 ±40 ps**	**150 ±40 ps**
χ^2	1,6	1,5	1,25
DW	1,3	1,4	1,6

Tableau II.6 : Durées de vie du DCM dans trois solvants apolaires.

3. Excitation par lampe éclair nanoseconde.

Nous avons mesuré les déclins de fluorescence du DCM dans le chloroforme et dans le méthanol, en utilisant une lampe éclair. Le gaz utilisé dans cette lampe est l'hydrogène et la largeur temporelle des impulsions est de 1ns environ. Nous avons excité les solutions à 350nm et 400nm et analysé la fluorescence à 565nm. La fréquence de répétition (50 kHz) de la lampe étant inférieure à celle du laser, le temps nécessaire à l'acquisition d'un déclin est plus long. Par cette méthode, nous avons obtenu une durée de vie de 1,38ns dans le méthanol (cf. figure II.8). Dans le chloroforme, la durée de vie est comprise entre 790 et 850ps ($\chi^2\approx1,2$).

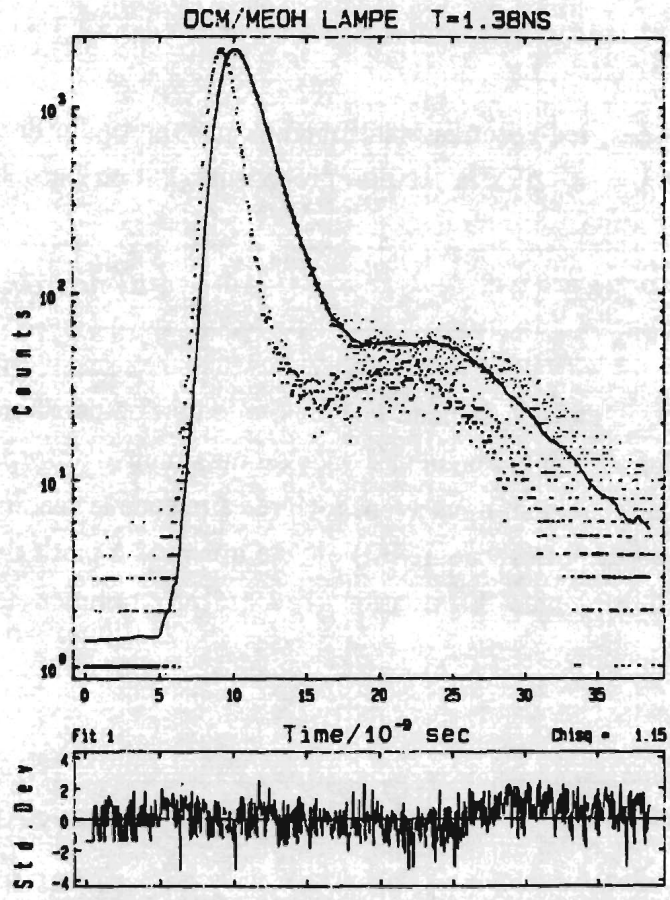


Figure II.8 : Déclin de fluorescence du DCM dans le méthanol :τ=1,38ns. Excitation par lampe éclair

II.5 Calcul des durées de vie naturelle

Nous avons obtenu à l'aide de la technique du comptage de photon résolu dans le temps, les durées de vie de fluorescence ($\tau = \frac{1}{\Sigma k_i}$) du DCM dans divers solvants. Nous avons par ailleurs déterminé les rendements quantiques de fluorescence ($\phi_F = \frac{k_F}{\Sigma k_i}$) du DCM. Nous avons ainsi pu en déduire les constantes de vitesse (k_F) de désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) du DCM dans ces différents solvants. La durée de vie $\tau_F = \frac{1}{k_F}$ est couramment appelée durée de vie radiative ou durée de vie naturelle.

Dans sept solvants, nous avons essayé d'estimer k_F à partir des spectres de fluorescence et d'absorption en utilisant l'équation de Strickler-Berg [Strickler, 1962]:

$$\frac{1}{\tau_F} = 2{,}880\ 10^{-9}\ n^2\ \frac{\int F(\bar{\nu})\ d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3\ d\bar{\nu}}\ \int \varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}\ d\bar{\nu}$$

où $F(\bar{\nu})$ représente l'intensité de fluorescence d'un spectre obtenu avec un défilement en nombre d'onde (bande passante $\Delta\bar{\nu}$; unité d'intervalle en cm-1).

Dans notre cas, les spectres étant obtenus par intervalle de longueur d'onde (bande passante $\Delta\lambda = -\lambda^2 \Delta\bar{\nu}$), la relation précédente doit être utilisée sous la forme [Lakowicz, 1983] :

(I) $$\frac{1}{\tau_F} = 2{,}880\ 10^{-9}\ n^2\ \frac{\int I(\lambda)\, d\lambda}{\int I(\lambda)\, \lambda^3\, d\lambda} \int \varepsilon(\lambda)/\lambda\, d\lambda$$

Nous donnons dans le tableau II.7, les valeurs des coefficients d'extinction molaire (ε) du DCM trans à la longueur d'onde du maximum d'absorption pour les sept solvants étudiés. La façon dont nous avons intégré l'aire sous le spectre d'absorption est illustrée par la figure II.9. Les valeurs I(λ) ont été obtenues à partir des fichiers ASCII des spectres de fluorescence. La relation (I) a été programmée en BASIC sur un ordinateur PC.

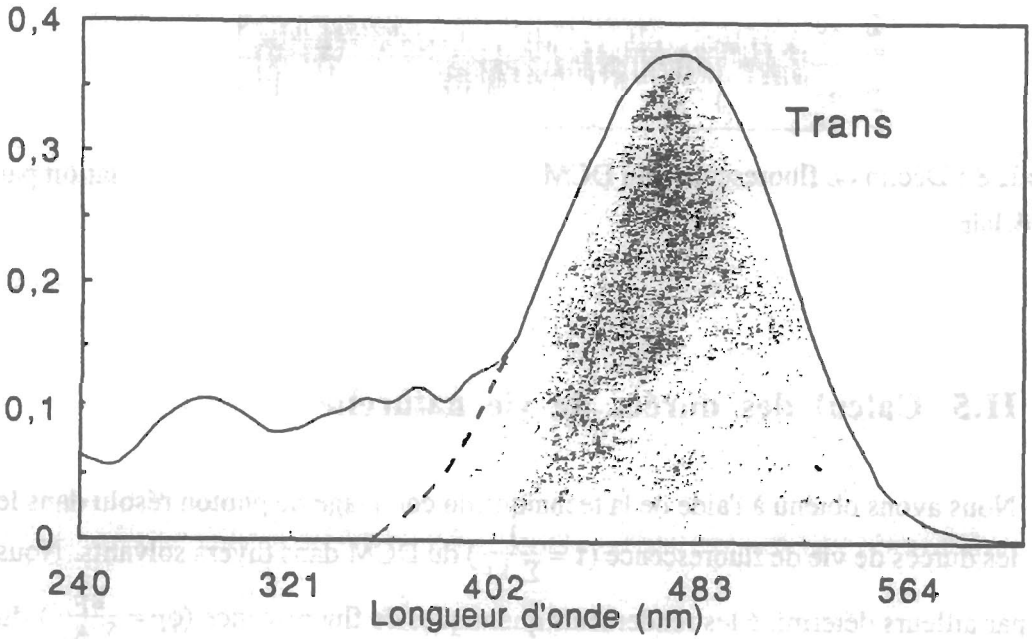


Figure II.9 : Portion de l'aire du spectre d'absorption considérée dans cette étude.

DCM	$CHCl_3$	THF	éthanol	méthanol	DMF	CH_3CN	DMSO
$10^{-4}\ \varepsilon_{max}$	5,43	5,47	5,22	5,35	5,15	5,28	5,25
λ_{max}(nm)	470	460	470	466	475	462,5	481,5
n	1,4459	1,404	1,3611	1,3288	1,4305	1,3442	1,4770

Tableau II.7 : Coefficients d'extinction molaire du DCM dans divers solvants à la longueur d'onde du maximum d'absorption (ε en $M^{-1}cm^{-1}$). n désigne l'indice de réfraction du solvant.

Nous avons rassemblé dans le tableau II.8, les valeurs de τ_F calculées en utilisant la relation de Strickler et Berg que nous comparons aux valeurs obtenues à partir des rendements quantiques (ϕ) et des durées de vie (τ) de fluorescence. Nous constatons que cette formule nous permet d'obtenir une bonne idée de l'ordre de grandeur des durées de vie radiative, mais elle ne donne que des valeurs indicatives en général plus faibles. Dans le méthanol cette formule donne, certainement par hasard, le même résultat que les mesures. Dans le THF et le DMSO, par contre, il y a plus d'une nanoseconde d'écart entre ces deux valeurs.

DCM	τ_F (ns) (Strickler-Berg)	ϕ (rendement de fluo)	τ (ns) (comptage)	τ_F (ns) (= τ / ϕ)
$CHCl_3$	**3,27**	0,21	0,87	**4,14**
THF	**3,78**	0,30	1,54	**5,13**
éthanol	**4,42**	0,39	2,02	**5,18**
méthanol	**4,53**	0,30	1,36	**4,53**
DMF	**4,15**	0,48	2,19	**4,56**
CH_3CN	**4,43**	0,45	1,95	**4,33**
DMSO	**3,95**	0,44	2,24	**5,09**

Tableau II.8 : Durées de vie naturelle calculées à l'aide de la relation de Strickler-Berg. Comparaison de ces valeurs avec celles obtenues à partir des rendements quantiques (ϕ) et des durées de vie (τ) de fluorescence.

CHAPITRE III

RESUME ET CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE

L'objectif principal de cette étude expérimentale du DCM étant de déterminer l'influence de la polarité du solvant sur les efficacités des différents processus de relaxation de l'état singulet excité S_1 , nous avons résumé nos travaux dans le tableau III.1 dans lequel les solvants sont classés par ordre croissant de polarité.

1) Quelle que soit la polarité du solvant, la constante de vitesse k_f de désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) est pratiquement toujours voisine de 2.10^8 sec^{-1}.

2) La constante de vitesse k_{iso} de photoisomérisation trans→cis décroît de façon systématique lorsque la polarité du solvant augmente. Les valeurs de cette constante sont comprises entre 6.10^8 sec^{-1} (ε=2,2) et 2.10^6 sec^{-1} (ε=111,5).

3) La constante de vitesse correspondant au processus de relaxation de l'état S_1 par conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ ne varie pas de façon simple en fonction de la polarité du solvant. Les valeurs de cette constante sont comprises entre 2.10^8 sec^{-1} et 6.10^8 sec^{-1} dans tous les solvants de constante diélectrique supérieure à 4 environ.

Dans les solvants polaires, l'isomérisation est négligeable devant la fluorescence, c'est pourquoi les rendements quantiques de fluorescence du DCM dans ces solvants sont relativement élevés.

Dans les solvants apolaires ($\varepsilon \approx 2$: toluène, heptane et hexane) les mesures des rendements quantiques et des durées de vie étant délicates et entachées d'une large barre d'erreur, nous ne donnons pas ces valeurs dans le tableau. Nous pouvons juste donner un ordre de grandeur des rendements et des constantes de vitesse dans ces solvants : $\tau \approx 100ps$, $\phi_{iso} \approx 5.10^{-2}$, $\phi_f \approx 0,02$ et donc $k_{iso} \approx 5.10^8$ sec^{-1} et $k_f \approx 2.10^8$ sec^{-1} ce qui confirme les conclusions obtenues dans les solvants faiblement, moyennement ou fortement polaires.

Solvants:	ε	$10^2\,\phi_{iso}$	ϕ_f	τ(ns)	k_{iso} (10^7sec-1)	k_f (10^8sec-1)	k_{NR} (10^8sec-1)
CCl_4	2,2	7,5	0,02	0,12	62,50	1,7	75,4
$CHCl_3$	4,8	28	0,21	0,87	32,18	2,4	5,9
CH_2Cl_2	9,1	15	0,29	1,29	11,63	2,2	4,3
THF	7,4	13	0,30	1,54	8,44	1,9	3,7
8-OH	10,3	10	0,32				
7-OH	11,1	8,7	0,37				
6-OH	13,8	11,0	0,41				
5-OH	15,8	8,0	0,41				
4-OH	17,8	5,9	0,44	2,17	2,72	2,0	2,3
3-OH	20,8	4,3	0,43	2,17	1,98	2,0	2,4
2-OH	25,0	3,0	0,39	2,02	1,48	1,9	2,9
1-OH	32,3	2,22	0,30	1,36	1,63	2,2	5,0
DMF	38,3	2,2	0,48	2,19	1,00	2,2	2,3
CH_3CN	38,8	1,6	0,45	1,95	0,82	2,3	2,7
EthylGly	41,2	1,5	0,31	1,56	0,96	2,0	4,3
DMSO	48,9	0,71	0,44	2,24	0,3	2,0	2,5
F	111,5	0,29	0,22	1,24	0,23	1,8	6,3
MF	182,4	1,1	0,34				

Tableau III.1 : Rendements quantiques de fluorescence (ϕ_f), rendements quantiques d'isomérisation (ϕ_{iso}) et durées de vie de fluorescence ($\tau = \frac{1}{\Sigma\, k_i} = \frac{1}{k_f + k_{iso} + k_{NR}}$) du DCM dans 18 solvants de polarité croissante. k_{iso} désigne la constante de vitesse d'isomérisation, k_f est la constante de vitesse de désactivation radiative ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) et k_{NR} correspond au processus de désactivation non radiatif par conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$. Les constantes de vitesse sont calculées à partir des trois relations suivantes : $k_f = \frac{\phi_f}{\tau}$; $k_{iso} = \frac{\phi_{iso}}{\tau}$; $k_{NR} = \frac{1 - \phi_f - \phi_{iso}}{\tau}$.

Les trois premiers solvants sont les dérivés chlorés du méthane et les deux derniers, respectivement le formamide et le méthylformamide. "n-OH" désigne l'alcool linéaire à n atomes de carbone et "EthylGlyl" désigne l'éthylène glycol.

DEUXIEME PARTIE :

ETUDE THEORIQUE DE DEUX MOLECULES PRESENTANT UN FORT TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE :

DMABN ET DCM

Introduction

CHAPITRE IV : CALCUL DES EFFETS DE SOLVANT

IV.1 Introduction

IV.2 Les techniques de calcul élaborées

IV.3 Modèles de solvatation

IV.3.1 Le modèle du solvaton

IV.3.2 Le modèle de JANO

IV.3.3 Les modèles du champ de réaction

CHAPITRE V : LA MOLECULE DE DMABN

V.1 Etat TICT : concept et propriétés

V.2 Historique de la mise en évidence de l'état TICT du DMABN

V.3 Calcul CS INDO MRCI

V.3.1 Méthodologie : mise en oeuvre des calculs

V.3.2 Résultats en phase vapeur

V.3.3 Quelques tests complémentaires

V.4 Extension des calculs en solution

V.4.1 Les deux critères nous permettant d'estimer la validité d'un modèle de solvatation

V.4.2 Les modèles de solvatation testés sur le DMABN

V.4.3 Résultats. Critique des modèles de solvatation

V.5 Conclusion

CHAPITRE VI : LA MOLECULE DE DCM

Avertissement : Définition des angles de rotation : θ , φ , φ_1 et φ_2

VI.1 Conduite du calcul CS INDO MRCI

VI.2 Résultats en phase vapeur

VI.2.1 Etude de l'isomérisation Trans-Cis

VI.2.1.1. Conformation "plane" : $\varphi = 0°$

VI.2.1.2. Conformation "twistée" : $\varphi = 90°$

VI.2.2 Recherche des autres états TICT

VI.2.3 Comparaison avec le DCS. Résumé de nos calculs

VI.3 Extension des calculs en solution. Discussion des résultats théoriques et expérimentaux.

VI.3.1 Influence de la polarité du solvant sur l'isomérisation trans→cis

VI.3.2 Discussion de l'existence d'un état TICT fluorescent

VI.3.3 Conclusion de cette étude du DCM en solution

Introduction

Nous avons vu dans la première partie, que les efficacités des différents processus de désactivation du premier état excité singulet du DCM, dépendent très fortement de la nature du solvant. Les mesures des rendements quantiques de fluorescence et d'isomérisation de cette molécule dans divers solvants nous ont permis d'établir un bilan complet. Pour interpréter ces résultats, nous avons cependant besoin d'informations complémentaires. Des calculs de chimie quantique peuvent nous permettre de préciser la nature de l'état excité fluorescent et également d'interpréter l'influence de la polarité du solvant sur l'efficacité du processus d'isomérisation. Rappelons tout d'abord, les raisons pour lesquelles ces deux points nécessitaient d'être clarifiés .

Nature de l'état excité fluorescent :

Les systèmes aromatiques possédant un groupe fortement donneur d'électron (D) conjugué avec un groupe fortement accepteur (A) présentent souvent une fluorescence bien particulière. Ce comportement est lié à l'établissement d'un fort transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité. Ainsi, dans les solvants polaires, on observe généralement de très grands déplacements de Stokes (différence d'énergie entre les maxima d'absorption et de fluorescence). Dans certains cas, on peut observer une fluorescence duale, la bande située vers les grandes longueurs d'onde étant alors celle dont la position est extrêmement sensible à la polarité du solvant. La molécule de DMABN (N,N-diméthylamino-benzonitrile) fut le premier composé dans lequel, la présence de deux bandes de fluorescence dans les solvants polaires, fut interprétée à l'aide du modèle de l'état TICT. C'est pourquoi, nous avons choisi de résumer les idées principales de cette théorie de l'état TICT dans le chapitre du DMABN, les résultats de nos calculs constituant alors une bonne illustration de ce concept.

La structure du DCM est assez proche de celle du DMABN puisqu'elle présente le même groupe diméthylaminophényl et possède également des groupes cyano. Nous avons vu cependant, que les spectres de fluorescence du DCM ne présentent toujours qu'une seule large bande de fluorescence. Cette grande influence de la polarité du solvant sur la position du maximum d'émission est révélatrice d'un important transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité. L'étude du solvatochromisme de cette molécule à l'aide des quatre modèles théoriques les plus courants nous a montré que le moment dipolaire de l'état excité fluorescent est compris entre 18D et 28D (cf Annexe B).

Lorsque l'on utilise la technique du comptage de photon résolu dans le temps (excitation laser picoseconde), nous n'observons toujours que des déclins

monoexponentiels: une seule espèce excitée fluoresce. D'autres auteurs ont également étudié la fluorescence du DCM. Hsing-Kang et coll. affirment avoir observé, dans les solvants polaires, une fluorescence duale du DCM, aussi bien pour les spectres à l'état stationnaire que pour les spectres résolus en temps (excitation par lampe éclair nanoseconde) [Hsing-Kang, 1985]. Pour les spectres à l'état stationnaire, nous sommes absolument certains que les faibles épaulements observés ne sont en fait que des artefacts, provenant soit d'une mauvaise correction de leur appareillage soit de la présence d'une impureté. Rettig et Majenz étudièrent les effets de température sur les déclins de fluorescence du DCM (excitation par rayonnement synchrotron) dans le dibutyléther [Rettig, 1989]. Les déclins à 5°C et -35°C sont nonexponentiels, par contre à -89°C le déclin est monoexponentiel (τ=2,25ns). Ces résultats furent interprétés, comme étant caractéristiques de la présence d'un état TICT. Dans le DCM, il se pourrait éventuellement que le processus de formation de l'état TICT étant extrèmement rapide et quasi irréversible, nous n'observions effectivement que la fluorescence de l'état TICT.

Le premier objectif de cette étude théorique du DCM est donc de déterminer si les importants déplacements spectraux de la fluorescence du DCM, sont liés uniquement à l'existence d'un fort transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité S_1 (conformation plane), ou bien s'il est effectivement nécessaire d'envisager la formation d'un état TICT dans cette molécule.

D'après les résultats des nombreuses études ayant eu pour but de caractériser les états TICT des composés possédant un groupe amino et un groupe cyano, quatre liaisons dans le DCM sont susceptibles de conduire à l'existence d'un état TICT :

(i) la liaison simple entre le groupe diméthylamino et le cycle benzénique. L'état TICT du DMABN correspond effectivement à une rotation de 90° autour de cette liaison [Rotkiewicz, 1973].

(ii) la liaison simple reliant le groupe diméthylaminophényl et la double liaison éthylénique [Gilabert, 1988; Rettig, 1989; Deshpande, 1990].

(iii) la liaison simple reliant la double liaison centrale et le cycle pyrane doit également être considérée dans une étude systématique, bien que l'existence d'un état à transfert de charge autour de cette liaison soit peu probable.

(iv) la double liaison éthylénique [Rettig, 1988; Mqadmi, 1990].

Nous avons donc examiné d'une façon systématique dans nos calculs, tous ces changements de conformation dans le DCM.

Influence de la polarité du solvant sur l'efficacité du processus d'isomérisation :

Dans le DCM, le rendement quantique du croisement intersystème est très faible ($\phi_{S1 \rightarrow T1} < 3.\ 10^{-3}$) et le rendement de photoisomérisation est indépendant de la présence d'oxygène dissous dans les solutions (l'état T_1 réagit avec O_2) [Meyer, 1989]. Nous pensons donc que la photoisomérisation s'effectue dans le premier état singulet excité en accord avec le modèle théorique généralement accepté pour décrire la photoisomérisation des dérivés du stilbène [Orlandi, 1975] (figure 1).

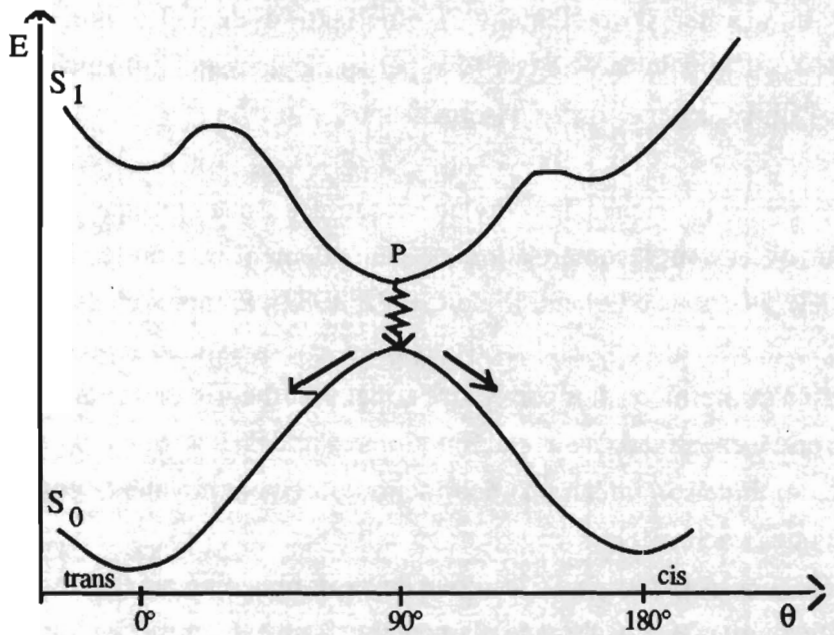


Figure 1 : Diagramme schématique des courbes d'énergie potentielle des deux premiers états singulets permettant de décrire la photoisomérisation des dérivés du stilbène. [Orlandi, 1975].

Contrairement au DCM, pour de nombreux composés non symétriques dérivés du stilbène, les rendements d'isomérisation $\phi_{t \rightarrow c}$ augmentent lorsque la polarité du solvant augmente [Maeda, 1984; Smit, 1985; Kunjappu, 1987]. On observe également une augmentation de $\phi_{t \rightarrow c}$ lorsque l'on augmente le caractère donneur-accepteur des groupes substituants. Pour interpréter ces deux observations, certains auteurs préconisent un caractère à transfert de charge (D^+—A^-) de l'état intermédiaire perpendiculaire (état P dans la figure 1). Dans les solvants polaires, la stabilisation de cet état aurait donc pour effet de diminuer la hauteur de la barrière dans S_1, entre l'état localement excité et l'état perpendiculaire [Smit, 1985; Maeda, 1984]. En fait, lorsque l'on considère les nombreux composés dérivés du stilbène, on constate qu'il n'y a absolument pas de règle générale :

ϕ_f et $\phi_{t\rightarrow c}$ peuvent varier de façon considérable (en sens contraire ou dans le même sens) ou bien n'être que très peu affectés par la polarité du solvant. A titre d'illustation, lorsque l'on remplace sur un dérivé donneur-accepteur du stilbène un groupe accepteur CN par un groupe accepteur NO_2 [Gruen, 1983, 1989], ou bien lorsque l'on remplace un groupe donneur CH_3 par un groupe $N(CH_3)_2$ [Maeda,1984], on n'observe plus du tout le même comportement en fonction de la polarité du solvant .

Le modèle théorique d'Orlandi (cas du stilbène) est un modèle parfaitement accepté et souvent utilisé comme référence pour interpréter l'isomérisation des dérivés du stilbène. Cependant, chaque molécule ayant un comportement bien particulier, il nous était nécessaire d'étudier en détail les courbes d'énergie potentielle des états excités du DCM pour pouvoir interpréter correctement l'isomérisation de cette molécule, principalement celle de l'état S_1 pour caractériser l'état perpendiculaire et l'influence de la polarité du solvant sur l'allure de cette courbe d'isomérisation.

Pour les dérivés non symétriques de l'éthylène substitués par un groupe donneur et un groupe accepteur d'électron, l'isomérisation est généralement interprétée à l'aide d'une variante du modèle théorique d'Orlandi [Salem,1972, 1982]. L'approche théorique d'Orlandi est basée sur la théorie des orbitales moléculaires. Cette deuxième approche qui est en faite équivalente à la première, fait par contre appel à la théorie de la liaison de valence ("Valence-Bond" en anglais) où les fonctions d'ondes des états S_0 et S_1 s'écrivent comme une combinaison linéaire d'une fonction purement covalente et d'une fonction purement ionique [Michl, 1990].

Dans ce modèle, une rotation de 90° autour de la double liaison éthylénique conduit à un état diradicalaire (D) dans l'état fondamental et à un état zwittérionique (Z) dans l'état S_1 . C'est cette dissymétrie des groupes substitués sur la double liaison qui est responsable du caractère polaire de cet état excité perpendiculaire (figure 2a). En ce qui concerne les effets de solvant, Salem et coll. affirment que dans les solvants polaires, l'état Z est suffisamment stabilisé pour passer en dessous du niveau d'énergie de l'état D [Salem, 1975,1975; Dauben, 1975]. Le croisement évité entre les états S_0 et S_1 (forte répulsion uniquement lorsque l'angle de la double liaison est proche de 90°) conduit donc à l'existence d'un minimum secondaire pour l'état Z dans l'état fondamental, et à une structure en double puits de potentiel pour la courbe adiabatique de S_1 [Salem, Leforestier, 1975] (figure 2b). Des considérations qualitatives suggèrent alors que la désactivation non radiative $S_1\rightarrow S_0$ de l'état excité (puits de potentiel pour θ légèrement inférieur à 90°) se fera préférentiellement vers l'état fondamental de l'isomère trans [Dauben et Salem, 1975].

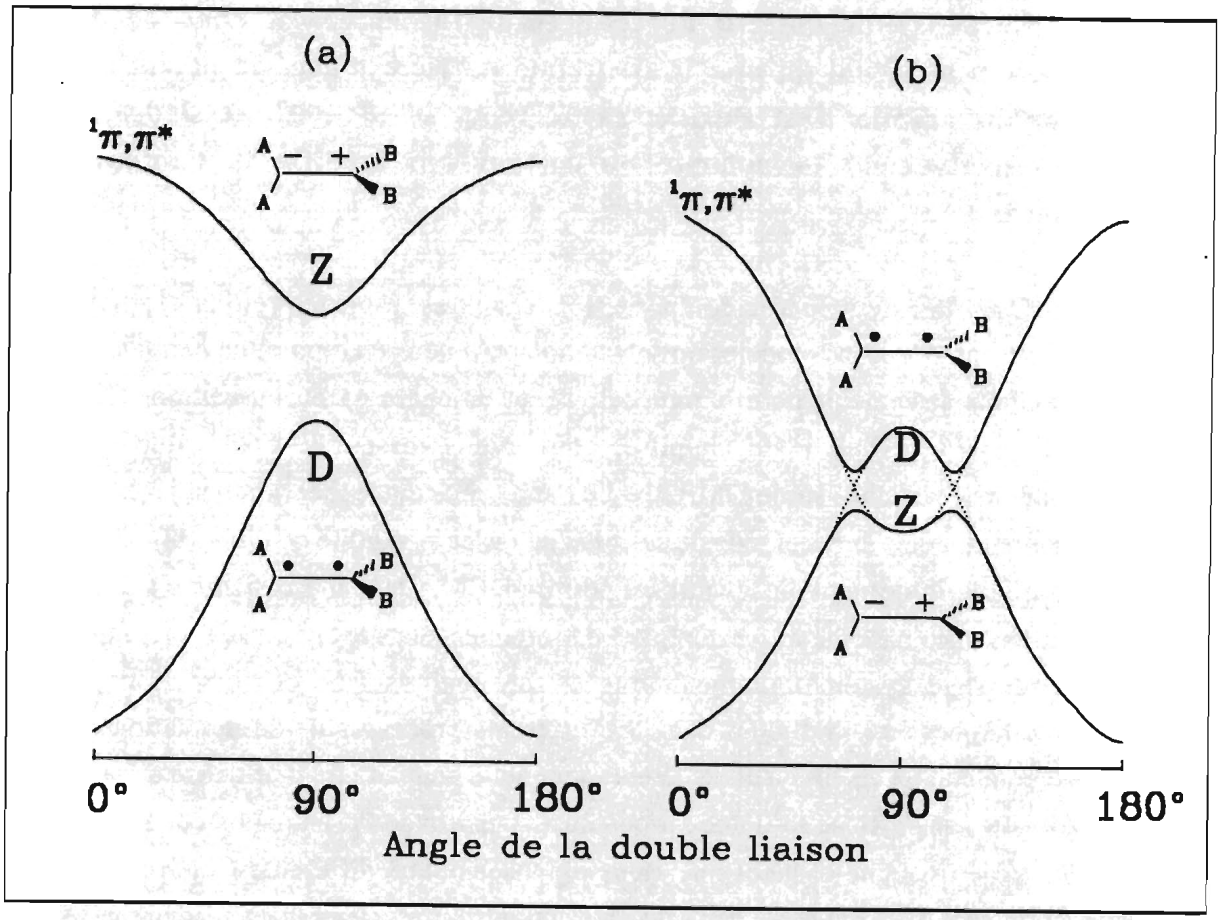


Figure 2 : Diagramme schématique des courbes d'énergie potentielle des deux premiers états singulets des dérivés non symétriques de l'éthylène : a) dans les solvants non polaires, b) dans les solvants polaires [Salem, Leforestier, 1975]

Cette interprétation nous permettait ainsi d'expliquer la diminution de l'efficacité du processus d'isomérisation du DCM, dans les solvants polaires. Cependant, ce modèle théorique ayant été établi pour le cas simple des dérivés non symétriques de l'éthylène, il était osé de l'utiliser directement, pour interpréter l'isomérisation d'une oléfine aromatique aussi complexe que le DCM. En effet, dans ce modèle, l'état S_1 de l'éthylène correspond à une excitation du type $\pi \rightarrow \pi^*$, alors qu'il est fort peu probable que l'état S_1 du DCM soit construit principalement sur cette excitation. C'est pourquoi, nous avons décidé de calculer les courbes d'énergie potentielle des deux premiers états singulets du DCM, en fonction de la rotation autour de la double liaison centrale, afin de préciser la nature du croisement évité et de vérifier si l'hypothèse d'une structure en double puits de potentiel pour l'état adiabatique S_1 dans les solvants polaires était justifiée.

Le deuxième objectif de cette étude théorique est donc de déterminer premièrement si oui ou non il existe une barrière d'énergie potentielle dans la courbe du premier état singulet excité (pour $0°<\theta<90°$) et si deuxièmement, c'est effectivement la polarité du solvant qui modifie la hauteur de cette barrière.

Cette deuxième partie comporte trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons en détail les modèles de solvatation qu'il nous était possible d'utiliser à partir des résultats des calculs pour la molécule isolée en phase gazeuse (méthode CS INDO MRCI). Dans le deuxième chapitre, nous avons rassemblé l'ensemble des tests préliminaires effectués sur le DMABN. Le but de cette étude théorique du DMABN était de mettre au point une méthode de calcul et de tester la validité de différents modèles de solvatation afin de pouvoir les utiliser pour le DCM. Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude théorique complète des premiers états excités du DCM. Nous avons ainsi envisagé systématiquement tous les changements de conformation pouvant éventuellement être impliqués dans les différents processus de désactivation de l'état localement excité, en essayant de déterminer quelle pouvait être l'influence de la polarité du solvant sur l'efficacité de ces processus. A partir des principales conclusions des études expérimentale et théorique, nous proposons alors différentes interprétations du comportement de la molécule de DCM en solution.

CHAPITRE IV
CALCUL DES EFFETS DE SOLVANT

IV.1. Introduction

Les propriétés photophysiques et photochimiques d'une molécule sont déterminées par la nature (fonction d'onde Ψ) et l'énergie (E) de ses différents états électroniques. Dans les calculs de chimie quantique, la molécule est supposée implicitement isolée, c'est à dire, à l'état gazeux à très faible pression. On appellera dans la suite état "relaxé", un état dans lequel la configuration nucléaire correspond au minimum d'énergie de cet état. Lorsqu'une molécule (soluté) est placée dans un milieu dense (solution), les interactions soluté-solvant dues aux forces de Van der Waals et aux forces coulombiennes qui s'exercent entre les différentes molécules en présence peuvent devenir du même ordre de grandeur que les forces intramoléculaires. Les états électroniques de la molécule en solution seront dits relaxés lorsque la molécule de soluté et les molécules de solvant "voisines" (la cage de solvant) auront atteint la conformation d'équilibre (distribution de charges électroniques, géométrie : angles et longueurs des liaisons intramoléculaires, orientations et distances intermoléculaires) qui minimise l'énergie du système.

A température ordinaire, les molécules à l'état fondamental se trouvent au niveau vibrationnel zéro, et c'est à partir de ce niveau que se produisent les transitions électroniques. Lors de l'excitation électronique du soluté par absorption d'un photon, la distribution de charge le long de son squelette moléculaire varie brusquement et les nuages électroniques des molécules de solvant réagissent instantanément à cette modification de l'état électronique du soluté. Le principe de Franck-Condon stipule que pendant la transition électronique (quasi-instantanée 10^{-16} à 10^{-14} sec) les positions relatives et les énergies cinétiques des noyaux sont invariantes. La molécule est alors portée dans un niveau vibrationnellement excité d'un état électronique Sn, appelé état de Franck-Condon (F-C), dans lequel les configurations nucléaires du soluté et de la cage de solvant sont les mêmes que celles de l'état de départ à l'équilibre .

La relaxation de l'état de F-C vers le premier niveau vibrationnel de l'état excité S_1 se fait par échange d'énergie avec les molécules de solvant. Cette désactivation non radiative par relaxation vibrationnelle s'effectue généralement en 10^{-13} à 10^{-12} sec [Turro, 1978]. Par contre, la réorganisation de la cage de solvant vers sa nouvelle configuration d'équilibre, qui s'effectue sous l'influence des différents couples de forces s'exercant entre les moments multipolaires des molécules en présence, nécessite des

mouvements de réorientation moléculaire qui se développent sur une échelle de temps plus longue, allant de quelques picosecondes à quelques nanosecondes, à température ambiante. Ces temps de relaxation sont très variables d'un soluté à l'autre et dépendent fortement de la nature du solvant (polarité, viscosité, interactions spécifiques avec le soluté).

Par ailleurs, le soluté dans l'état électronique S_1, peut revenir à l'état fondamental S_0 par différents processus de relaxation et notamment par émission de fluorescence. Lorsque la durée de vie de l'état excité S_1 est longue par rapport au temps de relaxation du solvant ($\tau_F >> \tau_R$), seule la fluorescence de l'état totalement relaxé (soluté+solvant) est observée. Par contre lorsque celle ci est inférieure ou du même ordre de grandeur que la relaxation du solvant, il est possible d'observer la fluorescence des états intermédiaires entre l'état de F-C et l'état relaxé (visualisation de la relaxation du solvant) [Deshpande, 1990]. L'étude dynamique des états électroniques excités de grosses molécules (jusqu'à cent atomes et plus) en solution et des mécanismes de relaxation du solvant autour de ces états excités a connu un vif essor au cours de ces vingt dernières années. En effet, l'observation des propriétés spectroscopiques de ces états intermédiaires a été rendue possible grâce à la mise au point de sources lumineuses et de détections possédant une résolution temporelle picoseconde et maintenant femtoseconde.

A l'aide des spectroscopies classiques, ce sont généralement les états totalement relaxés qui sont observés: les spectres d'absorption et d'émission ($\tau_F >> \tau_R$) sont représentatifs des transitions radiatives s'effectuant à partir d'un **état électronique initial relaxé vers un état final de F-C** . Les déplacements des transitions radiatives en solution sont alors donnés par (Cf figure IV.1):

Absorption: $$h\left(\nu_{gaz}^{exp} - \nu_A^{sol}\right) = \Delta E_e^{FC} - \Delta E_g^{Rel}$$

Fluorescence: $$h\left(\nu_{gaz}^{exp} - \nu_F^{sol}\right) = \Delta E_e^{Rel} - \Delta E_g^{FC}$$

où ν_{gaz}^{exp} désigne l'énergie de la transition (0-0) entre S_0 et S_1 , mesurée expérimentalement en phase gazeuse .

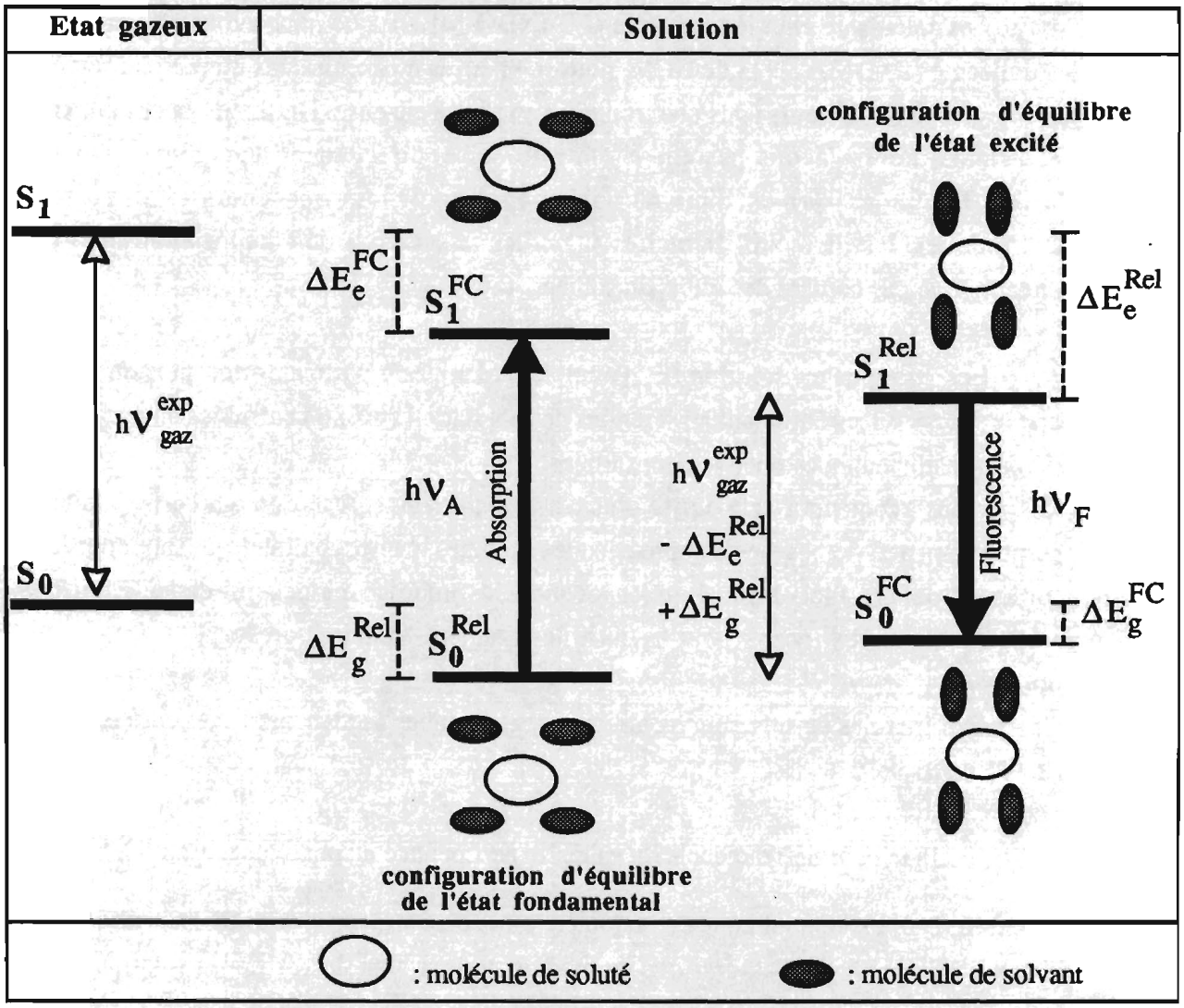


Figure IV.1 : Diagramme d'énergie des états électroniques S_0 et S_1 d'une molécule en phase vapeur et en solution. Illustration de la relaxation du système soluté-solvant après absorption ou émission d'un photon par le soluté.

Rel : désigne un état relaxé et FC : un état de Franck-Condon.

ΔE_g : Energie de solvatation de l'état fondamental S_0.
ΔE_e : Energie de solvatation de l'état excité S_1.

$h\nu_{gaz}^{exp}$: Energie de la transition (0-0), mesurée expérimentalement en phase gazeuse .

$h\nu_A$ et $h\nu_F$: Energies des transitions radiatives d'absorption et de fluorescence mesurées expérimentalement en solution.

Les calculs de chimie quantique (CS-INDO-MRCI) que nous avons effectués sur les molécules de DMABN et de DCM, nous ont permis d'obtenir dans un premier temps, les énergies des différents états électroniques en phase gazeuse. Du fait de la complexité des calculs, nous n'avons pas cherché à introduire, directement dans l'opérateur de Hartree-Fock, les termes d'interaction avec le solvant. Les énergies des états électroniques, les moments dipolaires (μ) et les répartitions de charges atomiques ne tiennent donc pas compte des effets du solvant.

Les énergies en solution (E_{sol}) ont été calculées à partir des énergies en phase vapeur (E_{gaz}), en leur ajoutant les énergies de solvatation (ΔE_{sol}) calculées au moyen de relations mathématiques relativement simples.

Nous avons pour cela utilisé plusieurs modèles de solvatation qui correspondent essentiellement à deux types d'approches: les modèles macroscopiques qui font appel au moment dipolaire global du soluté et les modèles microscopiques qui considèrent les moments dipolaires locaux pour traduire le caractère "polaire" de certains groupe du soluté.

Ces énergies de solvatation correspondent aux états fondamental et excités relaxés: ΔE_g^{Rel} et ΔE_e^{Rel} .

Lorsque pour une molécule, la valeur expérimentale en phase gazeuse $h\nu_{gaz}^{exp}$ de la transition (0-0) est connue, une façon simple alors d'examiner la validité d'un modèle de solvatation, consiste à s'assurer que ce modèle permet bien de vérifier la relation : (cf. figure IV.1)

(I) $$h\nu_F < h\nu_{gaz}^{exp} - \Delta E_e^{Rel} + \Delta E_g^{Rel} < h\nu_A$$

Lorsque pour une molécule, la valeur expérimentale $h\nu_{gaz}^{exp}$ est inconnue et que l'on désire cependant tester de cette façon un modèle de solvatation, il est alors nécessaire d'utiliser une méthode de calcul extrêmement élaborée afin d'obtenir avec une bonne précision la différence d'énergie ΔE entre les états S_0 et S_1. Ainsi, quand la méthode de calcul est suffisament précise, on peut utiliser la relation (I) en remplaçant $h\nu_{gaz}^{exp}$ par cette valeur calculée ΔE.

Pour le DCM dans la géométrie totalement plane, le résultat des calculs CS INDO MRCI dans la base complète des OM donnait : ΔE= E(S_1 à θ=0°) - E(S_0 à θ=0°) = 3,29eV ≈ 376 nm. L'énergie de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du DCM en phase gazeuse n'est pas

connue. Nous pouvons cependant dire que notre valeur ΔE est trop élevée puique si l'on compare les valeurs théoriques et expérimentales dans le cyclohexane on a:

$\Delta E^{cyclo} \approx 3{,}3eV$ (= 375nm) : valeur théorique, quelque soit le modèle de solvatation. alors que expérimentalement:

$h\nu_F^{cyclo} = 2{,}3$ eV (= 533nm) et $h\nu_A^{cyclo} = 2{,}7$ eV (= 454nm)

Même dans un solvant très polaire comme l'acétonitrile, la valeur que nous obtenions pour $\Delta E^{acéto}$ était toujours très supérieure aux valeurs expérimentales.Nous ne pouvions donc pas tester les modèles de solvatation sur cette molécule.

Pour la molécule de DMABN, par contre, nous disposions à la fois de la valeur expérimentale de la transition (0-0) en phase gazeuse (3,99 eV) et d'une valeur théorique ΔE compatible avec cette valeur expérimentale (4,09 eV). Nous avons donc d'abord tester les modèles de solvatation sur cette molécule avant de les utiliser pour calculer les énergies des états électroniques du DCM en solution.

IV.2. Les techniques de calcul élaborées

Il existe actuellement une très grande variété de méthodes de calcul permettant l'étude de l'effet du solvant sur les propriétés et le comportement des molécules de soluté. Deux approches fondamentalement différentes sont couramment utilisées.

La première approche consiste à traiter par la mécanique statistique les interactions microscopiques du soluté avec un nombre limité de molécules de solvant (par exemple, la première couche de solvatation): ce sont les modèles "discrets". Dans ces modèles, la molécule de soluté et les molécules de solvant voisines constituant la cage de solvant, sont considérées comme une seule entité : la supermolécule [Miertus, 1981]. Les temps de calcul deviennent alors rapidement considérables lorsque la taille du système étudié augmente.

Une deuxième façon de procéder, consiste à utiliser le modèle de la cavité plongée dans un continuum diélectrique. Il existe une abondante littérature proposant une amélioration des premières tentatives utilisant le modèle du continuum (modèles de Born (1920), Kirkwood (1934), et Onsager (1936)), en incorporant dans l'hamiltonien moléculaire les termes décrivant l'interaction du soluté avec ce continuum. Les méthodes dites **"Self- Consistent Reaction Field" (SCRF)** utilisent cette technique en incluant la perturbation dans les équations Hartree-Fock du soluté. Dans cette approche du continuum, on distingue généralement deux sortes de problèmes:

1) Définir convenablement les intégrales correspondant aux nombreux termes du potentiel intermoléculaire (électrostatique, polarisation, dispersion, répulsion à courte distance). Ces considérations sont discutées en détail par Claverie et Huron dans un ouvrage relativement récent [Claverie, 1978].

2) Définir l'allure et le volume de la cavité les plus adaptés pour représenter le soluté.

Parmi les nombreuses tentatives ayant pour but d'optimiser le choix de la cavité, nous pouvons citer les travaux de Rivail qui sont basés sur le choix d'une cavité ellipsoïdale [Rivail, 1985; Rinaldi 1982; Ruiz-López, 1991]. Cette cavité est définie au moyen d'une surface calculée, pour laquelle la contribution électronique au potentiel électrostatique est constante (surface d'isodensité électronique) [Ruiz-López, 1991]. La valeur de cette constante dépend du volume de la cavité, qui est pris égal au volume moléculaire du soluté en solution (choix similaire au modèle d'Onsager pour la cavité sphérique). Une autre approche consiste à définir la cavité ellipsoïdale à partir de la surface enveloppant la réunion des sphères de Van der Waals centrées sur chaque atome ou sur les groupes d'atomes constituant le soluté [Huron, 1974; Miertus, 1981].

IV.3 Modèles de solvatation

IV.3.1 Le modèle du solvaton

Comparé aux travaux précédents qui utilisent le modèle du continuum, **le modèle du solvaton** suggéré à l'origine par Klopman , propose une représentation originale du solvant au moyen de sphères. Le modèle de la charge virtuelle consiste à associer à chaque atome du soluté, une particule imaginaire, appelée "solvaton", dans le but de représenter la distribution des molécules de solvant, orientées autour des atomes chargés. La charge du solvaton est prise égale, mais de signe opposé, à la charge nette de l'atome auquel il est attaché [Klopman, 1967].

L'interaction entre un solvaton S de charge Q_S et une particule A de charge Q_A est alors donnée par : $\boxed{\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{Q_A Q_S}{r}}$. La valeur de r correspond soit au rayon de l'atome A lorsque le solvaton est situé sur A, soit à la distance interatomique A-A' lorsque le solvaton est situé sur A'.

Cette idée du solvaton, découle en fait de l'expression de Born (1920) pour décrire l'énergie de solvatation d'une sphère chargée (charge nette Q, rayon a) immergée dans un continuum diélectrique (ε est la constante diélectrique statique) [Constanciel, 1978] :

$$\boxed{E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{Q^2}{a}}$$

Par la suite, plusieurs auteurs reprirent l'idée de Klopman en introduisant les termes d'interaction avec le solvant dans l'hamiltonien moléculaire, dans le but d'obtenir les fonctions d'onde et les charges atomiques représentatives du soluté polarisé par le solvant [Germer, 1974; Constanciel 1978; Miertus, 1977, 1979]].

L'intérêt du modèle du solvaton est lié à la simplicité de son formalisme mathématique. La charge nette d'un atome A est égale à la différence entre la charge du noyau (Z_A) et celle des électrons (P^A) : $Q_A = Z_A - P^A$. L'hamiltonien (H_ε) d'un soluté comportant M électrons et N noyaux en solution, s'exprime alors à partir de l'hamiltonien non perturbé (H_0), dans le système d'unité atomique, par une relation du type (la charge de l'électron étant égale à 1) [Germer, 1974] :

$$H_\varepsilon = H_0 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\sum_{s=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}\frac{Q_s}{r_{si}} - \sum_{s=1}^{N}\sum_{n=1}^{M}\frac{Q_s Z_n}{r_{sn}}\right)$$

solvaton-électron solvaton-noyau

avec r_{si} : distance solvaton (s) - électron (i)

r_{sn} : distance solvaton (s) - noyau (n)

Dans le cas particulier, où le solvaton et l'orbitale atomique contenant l'électron i sont centrés sur le même atome, Germer préconise de prendre pour r_{si}, le rayon de Van der Waals de l'atome [Germer, 1974]. Le calcul des autres distances est effectué en supposant le solvaton placé au centre de l'atome auquel il se rapporte.

Signalons ici que l'expression du coefficient d'interaction $\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$ qui découle directement du modèle de Klopman, fut par la suite contestée[Constanciel, 1978; Miertus, 1977, 1979], ces auteurs préconisant notamment de remplacer ε par $\sqrt{\varepsilon}$.

Dans le passé, le modèle du solvaton fut également employé, directement sans modification de l'hamiltonien, pour prédire l'influence du solvant sur des réactions de transfert de proton [Förster, 1980] ou de cyclisation [Heidrich, 1979], en calculant l'énergie de solvatation des réactifs et des produits. Ces articles proposent d'introduire dans la formule de Klopman, un paramètre empirique ajustable de telle sorte que les calculs de solvatation soient en accord avec certaines grandeurs physiques connues expérimentalement. Pour le calcul de l'énergie de solvatation, ils se servent de l'hypothèse initiale de Hoijtink et coll (utilisée pour des ions polyatomiques [Hoijtink, 1956]), qu'ils interprètent dans le sens du modèle du solvaton de Klopman [Klopman, 1967]. Ainsi, ils proposent la formule:

$$[1] \qquad E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\sum_{A}\frac{Q_A^2}{r_A} + 2\sum_{A<B}\sum\frac{Q_A Q_B}{r_{AB}}\right]$$

avec Q : les charges nettes atomiques. ε : la constante diélectrique du solvant

r_A : le "rayon" de l'atome A. r_{AB} : la distance interatomique A-B

Heidrich et coll. [1979] étudièrent l'équilibre entre les formes ouvertes et pontées de composés aromatiques insaturés protonés dans une solution superacide, en appliquant l'équation [1] et en utilisant pour r_A , les rayons de Van der Waals préconisés par Germer [Germer, 1974]. Ils obtinrent une stabilisation préférentielle des structures pontées, contraire à l'expérience. Ce désaccord fut attribué à l'importance erronée des termes à un et deux centres dans l'équation [1]. En effet, les rayons de Van der Waals étant généralement supérieurs aux longueurs de liaisons, un centre atomique interagit plus faiblement avec le solvaton arrangé autour de lui, qu'avec l'atome voisin. Ils proposèrent de corriger cet effet par un allongement explicite approprié de la distance solvaton-centre :

$$[2] \qquad E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\sum_A \frac{Q_A^2}{r_A^{eff}} + 2\sum_{A<B}\sum \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}+r_A^{eff}}\right]$$

où r_A^{eff} (rayon effectif de l'atome A) est maintenant considéré comme un paramètre empirique, identique pour tous les atomes. L'ajustement de ce paramètre leur permit alors d'obtenir des résultats en bon accord avec certaines grandeurs expérimentales . Ce modèle fut également testé avec succès pour des réactions de transfert de proton, les charges nettes ayant été obtenues à l'aide de la méthode NDDO [Förster, 1980].

Nous voulons signaler ici, le fait que dans les références [Heidrich, 1979] et [Förster, 1980], les auteurs considèrent ε comme un paramètre empirique ajustable. Les valeurs de ε leurs permettant d'obtenir des résultats en accord avec l'expérience, sont toujours bien inférieures à la constante diélectrique du solvant. C'est pourquoi, nous avons également testé sur la molécule de DMABN, l'équation [2] en remplacant ε par $\sqrt{\varepsilon}$ comme le suggérèrent plusieurs auteurs [Constanciel, 1978; Miertus,1977,1979].

IV.3.2 Le modèle de JANO

Dans ce modèle, comme dans le modèle du solvaton, ce sont les charges atomiques du soluté qui sont prises en compte pour traduire le caractère polaire du soluté. Ici, par contre, l'hypothèse de départ consiste à représenter le système soluté-solvant au moyen d'une distribution de charges nettes (soluté), baignant dans un milieu diélectrique parfait (solvant). L'énergie de solvatation d'un tel système est alors donnée par [Jano, 1965] :

$$E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\int \varphi(m).V(m)\, d\tau$$

où ε est la constante diélectrique du solvant, φ(m) la fonction de distribution de charges et V(m) le potentiel au point m.

En utilisant une expression appropriée des fonctions d'onde pour calculer $\varphi(m)$ et V(m), faisant appel à l'approximation L.C.A.O. avec l'approximation de recouvrement différentiel nul, l'équation ci-dessus se met sous la forme:

$$[3] \qquad E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\underbrace{\sum_{p} Q_p^2\,(pp/qq)}_{\text{monocentrique}} + \underbrace{2\sum\sum_{p<q} Q_p\,Q_q\,(pp/qq)}_{\text{bicentrique}}\right]$$

Q_p : Charge nette du centre atomique p

$(pp/qq) = \gamma_A$ ou γ_{AB} , intégrales coulombiennes à un ou deux centres.

Il est intéressant de souligner ici, la similitude des équations [1] et [3] bien qu'ayant été obtenues par deux approches totalement différentes. En effet:

Pour une intégrale bicentrique (pp/qq) (p désignant une orbitale atomique (OA) centrée sur l'atome A et q une OA centrée sur l'atome B), une valeur approchée de cette intégrale est donnée par la limite asymptotique lorsque A et B sont très éloignés (cf Annexe A.III.3): $(pp/qq) \approx \frac{1}{r_{AB}}$ (u.a) avec r_{AB} : distance interatomique A-B.

Quant à l'intégrale monocentrique (p et q étant deux OA centrées sur le même atome A), elle peut être prise, d'après l'analyse dimensionnelle, égale à :

$(pp/qq) \approx \frac{1}{r_A}$ (u.a) où r_A est le "rayon" correspondant à l'atome A.

Par exemple, si A est un atome de carbone, l'intégrale $(pp/qq) = \gamma_C = 10.93$ eV donne $r_A = 1.32$ Å $= 2.49$ u.a.

Nous avons effectivement constaté, lors des tests sur le DMABN, que le modèle du solvaton avec $R^{eff} \approx 2$ u.a., était équivalent au modèle de Jano. Les énergies de solvatation calculées à l'aide de ces deux modèles sont en effet très semblables.

IV.3.3 Les modèles du champ de réaction

Dans cette approche, le soluté est assimilé à un dipôle ponctuel idéal (μ), placé au centre d'une cavité sphérique de rayon "a", immergée dans un continuum diélectrique. Le champ électrique subit par le soluté et provenant des moments dipolaires de chaque molécule de solvant, est remplacé par un champ moyen (R) appelé "champ de réaction" d'intensité proportionnelle à μ : $\mathbf{R} = \frac{2}{a^3} f(\varepsilon)\,\boldsymbol{\mu}$ où $f(\varepsilon)$ est une certaine fonction de la constante diélectrique statique ε du solvant . Cette théorie du champ de réaction dans le cadre du modèle d'Onsager est présentée en détails dans l'annexe B.

Nous rappellerons donc simplement ici, les deux expressions (a) et (b) de l'énergie de solvatation, basées sur cette théorie, que nous avons testées sur la molécule de DMABN.

$$(a) \quad \Delta E_{sol} = - \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\mu} = - \frac{2}{a^3} \mu^2 \, f(\varepsilon)$$

ΔE_{sol} énergie de solvatation d'un état fondamental ou excité.

L'expression de la fonction $f(\varepsilon)$ est différente selon que l'on considère le soluté comme:

-un dipôle ponctuel non polarisable : $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$

-un dipôle ponctuel polarisable : $f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$

Nous citons également les références de quelques articles ayant utilisé ces même formules après des calculs du type CNDO ou INDO :

Calcul CNDO/2 [Olsson, 1982]; Calcul CNDO-S sur DMABN [Majumdar, 1991]

La théorie de Abé est une variante de ces méthodes du champ de réaction également basée sur le modèle d'Onsager. Les deux équations (b) ont été utilisées par Lipinski et coll., après des calculs INDO sur le DMABN [Lipinski, 1980]. Elles correspondent aux équations [29] et [33] de la référence [Amos, 1973], en négligeant la différence entre les polarisabilités de l'état fondamental et de l'état excité:

$$(b) \quad \Delta E_g = - \frac{\mu_g^2}{a^3} (2\alpha - \beta) + \text{termes négligés} \qquad \text{avec} : \alpha = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \text{ et } \beta = \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

$$\Delta E_e = - \frac{\mu_e^2}{a^3} \beta - \frac{\mu_e \mu_g}{a^3} (2\alpha - 2\beta) + \text{termes négligés}$$

Les énergies de solvatation de l'état fondamental (ΔE_g) et des états excités (ΔE_e) sont calculées à l'aide des moments dipolaires du soluté dans l'état fondamental (μ_g) et dans l'état excité (μ_e). n est l'indice de réfraction du solvant.

Remarque : a étant exprimé en Å et μ en debyes, on multipliera par un facteur de conversion (K) l'ensemble des termes situés à droite de ces trois égalités pour obtenir ΔE en eV : $K = \frac{0.529^3}{2.5408964^2} 27.21 = 0.6239095$

CHAPITRE V
LA MOLECULE DE DMABN

V.1. Etat TICT: concept et propriétés

Nous résumerons ici, uniquement les idées principales qui sont liées au concept de l'état TICT dans les composés aromatiques du type donneur-accepteur, car il existe maintenant de très bons articles de synthèse [Rettig, 1986] et chapitres de livres [Lippert, 1987; Rettig, 1988] proposant un développement approfondi de cette théorie de l'état TICT.

1. Concept de l'état TICT

Les molécules possédant un groupe donneur d'électron (D) conjugué avec un groupe accepteur d'électron (A) sont susceptibles de conduire à la formation d'un état TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer). Cette terminologie désigne un état électronique à fort transfert de charge intramoléculaire impliquant un changement conformationnel dans la molécule. Cette modification de la géométrie de la molécule correspond typiquement à une rotation de 90° autour d'une simple liaison. En effet, dans cette géométrie, les orbitales moléculaires des groupes donneur et accepteur sont découplées, ce qui stabilise la séparation des charges sur chaque groupe ($D^+ A^-$), du fait de la rupture de conjugaison dans la molécule.

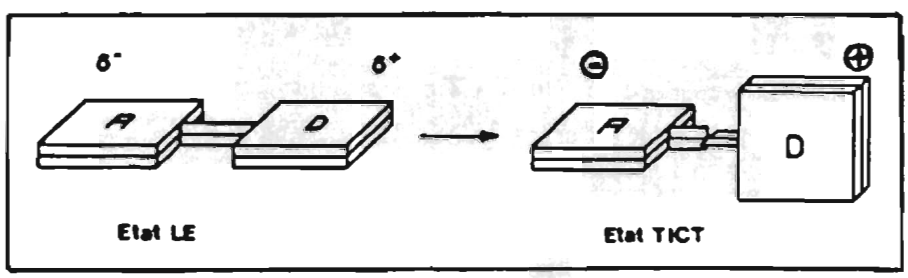


figure V.1 : Représentation schématique de la formation d'un état TICT.

Après absorption d'un photon, une molécule plane à l'état fondamental, se trouve dans l'état excité S_1 plan de Franck-Condon, habituellement appelé état localement excité (LE). Cette excitation électronique s'accompagnant d'un changement de la répartition des charges électroniques le long du squelette moléculaire, l'état LE peut donc déjà présenter un fort transfert de charge intramoléculaire.On parle alors d'état à transfert de charge (état CT).

La relaxation éventuelle de l'état LE vers un état TICT n'est envisageable que si l'énergie de cet état TICT est inférieure à celle de l'état LE. L'énergie d'un état TICT en phase gazeuse est fonction de la force des caractères donneur ou accepteur des groupes D et A. On peut représenter ces caractères par le potentiel d'ionisation de D et l'affinité électronique de A. Les états TICT ne sont généralement pas observables en phase gazeuse, la formation d'un état twisté étant une caractéristique de l'état liquide.

Du fait de la séparation de charge très importante ($0 << \Delta q < 1$), un état TICT posséde un fort moment dipolaire. Son énergie en solution, dépend donc fortement de la nature du solvant (polarité, interactions spécifiques,...); il sera fortement stabilisé dans les solvants polaires. La fluorescence d'un état TICT conduit donc généralement à l'observation de très grands déplacements de Stokes (différence d'énergie entre les maxima des spectres d'absorption et de fluorescence) dépendant du temps (relaxation du solvant).

Un état TICT peut être fluorescent ou non fluorescent (cf. point suivant : 2). Le comportement de nombreuses molécules présentant un fort caractère de transfert de charge dans l'état excité mais un faible rendement quantique de fluorescence a ainsi été interprété a l'aide de ce modèle : relaxation vers un état TICT se désactivant de façon non radiative [Van Gompel, 1989; Jones, 1985; Mqadmi, 1990].

La présence d'un état TICT n'implique pas forcément une fluorescence duale. Souvent, les spectres de fluorescence à l'état stationnaire ne présentent qu'une seule bande, anormalement décalée vers le rouge dans les solvants polaires. En effet, lorsque la réaction LE $\rightarrow$ TICT est extrèmement rapide et quasi-irréversible, la bande d'émission LE peut être noyée dans la fluorescence de l'état TICT et il est alors nécessaire d'effectuer des expériences résolues en temps pour observer deux bandes distinctes [Gilabert, 1988].

2. Fluorescence d'un état TICT

Nous désignons ici par θ l'angle impliqué dans la formation d'un état TICT (rotation autour d'une liaison chimique). Dans l'hypothèse d'une relaxation électronique de l'état LE ($\theta = 0°$) vers un état TICT ($\theta = 90°$) se pose alors la question de savoir si cet état TICT va retourner à l'état fondamental de façon radiative (principe de Franck-Condon : S_0 avec $\theta = 90°$; état TICT fluorescent) ou non radiative (conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ ou croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$; état TICT non fluorescent). Lorsque l'on regarde la littérature très abondante ayant trait à ce sujet, on constate que les deux cas de figure sont

possibles et qu'il est très difficile de prévoir à l'avance, par exemple en comparant deux molécules semblables, la fluorescence ou non de l'état TICT.

Le raisonnement présenté ci-dessous a pour but de justifier le fait que d'une façon générale, on s'attend à ce que l'émission de fluorescence d'un état TICT soit faible.

La probabilité d'une transition radiative entre deux états électroniques ψ_m et ψ_n est donnée par la force d'oscillateur f_{mn} , qui est un nombre sans dimension, proportionnel au carré du moment de transition M_{mn} [Mataga, 1970, p111; Turro, 1978 p88].

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 m}{3 h e^2} \nu |M_{mn}|^2 \quad \text{avec}$$

$$M_{mn} = e \langle \psi_m(r_1,..,r_n) | \sum_i r_i | \psi_n(r_1,..,r_n) \rangle$$

m , e : masse et charge de l'électron

ν : fréquence de la transition

r_i : coordonnées de l'électron i

Dans le cadre du modèle à particules indépendantes, ψ s'écrit comme un produit antisymétrisé de fonctions d'onde monoélectroniques φ_i (cf. Annexe AI). D'une façon idéale, lorsque l'on utilise une base d'orbitales moléculaires localisées $\{\varphi_i\}$ pour décrire les fonctions d'onde de l'état fondamental (ψ_{EF}) et de l'état à transfert de charge (ψ_{CT}), l'état à transfert de charge ($D^+ A^-$) correspond au saut d'un électron d'une orbitale φ_k centrée sur D vers une orbitale φ_l^* centrée sur A. Dans ces conditions, la probabilité de la transition radiative $\psi_{CT} \rightarrow \psi_{EF}$ est proportionnelle à : $|\langle \varphi_k(i) | r_i | \varphi_l^*(i) \rangle|^2$.

La valeur de cette intégrale dépend essentiellement de:

1) la distance moyenne entre les régions de l'espace où les orbitales φ_k et φ_l^* sont grandes (≈ 0 lorsqu'elles sont éloignées)

2) l'orientation relative dans l'espace des orbitales φ_k et φ_l^* (≈ 0 pour 90°)

De cette remarque, nous en déduisons:

1) les états à transfert de charge CT (φ_k et φ_l^* éloignées) fluorescent moins que les états excités pour lesquels l'excitation est localisée sur un même groupe.

2) Les états TICT fluorescent moins que les états plans à transfert de charge CT.

L'interprétation qui permet d'expliquer la fluorescence d'un état TICT, consiste à démontrer que ce sont essentiellement les molécules situées dans les niveaux vibrationnels élevés, avec une géométrie s'écartant légèrement de 90°, qui se relaxent de façon radiative: fluorescence "chaude" de l'état TICT [Auweraer, 1991]. Dans cette interprétation, qui permet en outre d'expliquer l'augmentation de la fluorescence de l'état TICT lorsque l'on augmente la température, on sort de l'approximation de Franck-Condon, ce qui permet de lever partiellement l'interdiction de la transition.

Pour le comprendre, on considère la fonction d'onde totale du système (ψ^{tot}), sous sa forme très générale, en conservant toujours l'approximation de Born-Oppenheimer :

$\psi^{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\ \psi^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ avec : **R** coordonnées des noyaux

$\chi(\mathbf{R})$ fonction d'onde vibrationnelle

La probabilité de la transition $\psi_m^{tot} \rightarrow \psi_n^{tot}$ est donnée par la valeur de l'intégrale :

$$I = \iint \psi_m^{el}(r_i,R)\ \psi_n^{el}(r_i,R)\ \chi_m(R)\ \chi_n(R)\ dr_i^3\ dR^3$$

$$I = \int \chi_m(R)\ \chi_n(R)\ dR^3 \int \psi_m^{el}(r_i,R)\ \psi_n^{el}(r_i,R)\ dr_i^3$$

où $\int \psi_m^{el}(r_i,R)\ \psi_n^{el}(r_i,R)\ dr_i^3$ est une certaine fonction de R : notons la f(R).

On peut toujours développer f(R) autour de $R=R_e$ en série de Taylor:

$$f(R) = f(R_e) + f'(R_e)\ (R-R_e) + \frac{1}{2}\ f''(R_e)\ (R-R_e)^2 + \ldots$$

(R_e désigne la géométrie à l'équilibre $\theta=90°$)

L'approximation classique dite de Franck-Condon, consiste à ne prendre que le premier terme du dévelopement et l'intégrale précédente s'écrit alors:

$$I = f(R_e) \int \chi_m(R)\ \chi_n(R)\ dR^3 = f(R_e) \langle \chi_m \mid \chi_n \rangle$$

Les intégrales de recouvrement $\langle \chi_m \mid \chi_n \rangle$ sont usuellement appelées facteurs de Franck-Condon.

Dans les états TICT, l'approximation précédente n'est plus valable car $f(R_e) \approx 0$. On verra alors apparaître des intégrales du type: $\int \chi_m(R)\ R\ \chi_n(R)\ dR^3$ et $\int \chi_m(R)\ R^2\ \chi_n(R)\ dR^3$ qui induiront des transitions radiatives entre S_1 et S_0, correspondant à $\Delta v = 1$ ou 2.

On démontre ainsi que des molécules situées dans les niveaux vibrationnels élevés ont une probabilité non nulle de se relaxer de façon radiative. On en déduit aussi que les constantes de vitesse radiatives pour l'état TICT, peuvent dépendre de la température.

3. Influence de la température sur la réaction LE ↔ TICT.

Le modèle cinétique (figure V.2) décrivant l'état stationnaire du système (LE,TICT) atteint par excitation continue de l'état fondamental à la fréquence $h\nu_A$, fut à l'origine proposé par Grabowski, pour expliquer l'influence de la température sur l'intensité des bandes d'émission B (état LE) et A (état TICT) du DMABN dans les solvants polaires (figures V.3 et V.4). Ce modèle décrit le système au moyen de trois

constantes de vitesse indépendantes de la température (K_f^B, K_0^B, K_0^A) et trois constantes de vitesse dépendantes de la température (K_f^A , K_{BA}, K_{AB}) [Lippert, 1987].

Remarque: dans la figure V.4, les rendements de fluorescence $\Phi_A$et Φ_B sont des rendements relatifs. Les seules valeurs des rendements quantiques absolus du DMABN que nous avons trouvées dans la littérature, sont données pour le chlorure de n-butyl à 150K [Rettig,1980]:

$$\Phi_A = 0{,}025 \pm 20\% \quad \text{et} \quad \frac{\Phi_A}{\Phi_B} = 1{,}2 \pm 10\%$$

Ces rendements ont été obtenus à partir du spectre d'émission à l'état stationnaire, en intégrant les bandes A et B, et en prenant comme référence le bisulfate de quinine (Φ =0,55).

Des dérivés du DMABN substitués en position ortho ou méta par des groupes méthyl ont des rendements Φ_A et Φ_B, dans les alcools, inférieurs à 0,02 à T=293K [Grabowski,1978].

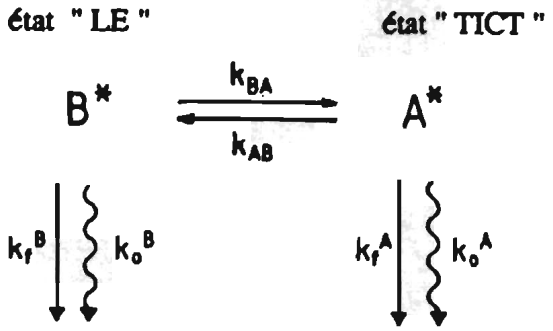


Figure V.2 : Modèle cinétique décrivant l'équilibre entre les états LE et TICT. [Grabowski, 1979].

Lorsque l'on résoud les équations différentielles décrivant le système à l'état stationnaire : $\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d[B^*]}{dt} = 0$, on obtient comme expression de Φ_A et Φ_B , en posant : $K^A = K_0^A + K_f^A$ et $K^B = K_0^B + K_f^B$:

$$\Phi_B = \frac{K_f^B (K^A + K_{AB})}{K^A (K^B + K_{BA}) + K_{AB} K^B} \quad \text{et} \quad \Phi_A = \frac{K_f^A K_{BA}}{K^A (K^B + K_{BA}) + K_{AB} K^B}$$

On distingue alors, de part et d'autre de T_m, deux domaines de température (figure V.4). La valeur de T_m dépend du solvant, elle augmente lorsque la polarité du solvant augmente, et est déterminée par la compétition entre K_{AB} et K_0^A [Rettig, 1980].

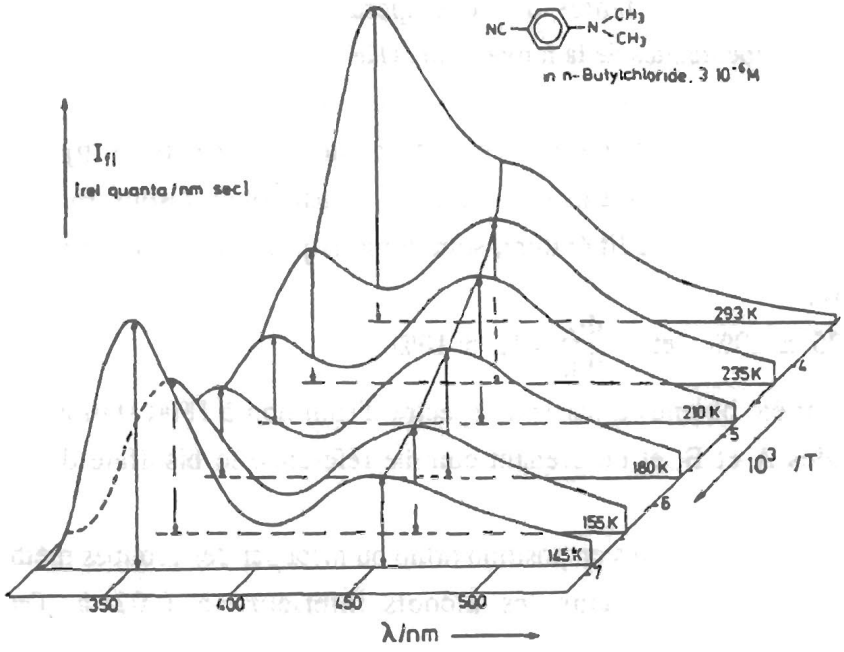


Figure V.3 : Spectres de fluorescence du DMABN en solution dans le solvant polaire chlorure de n-butyl. Influence de la température sur les intensités relatives des bandes A (état TICT) et B (état LE) [Lippert, 1987].

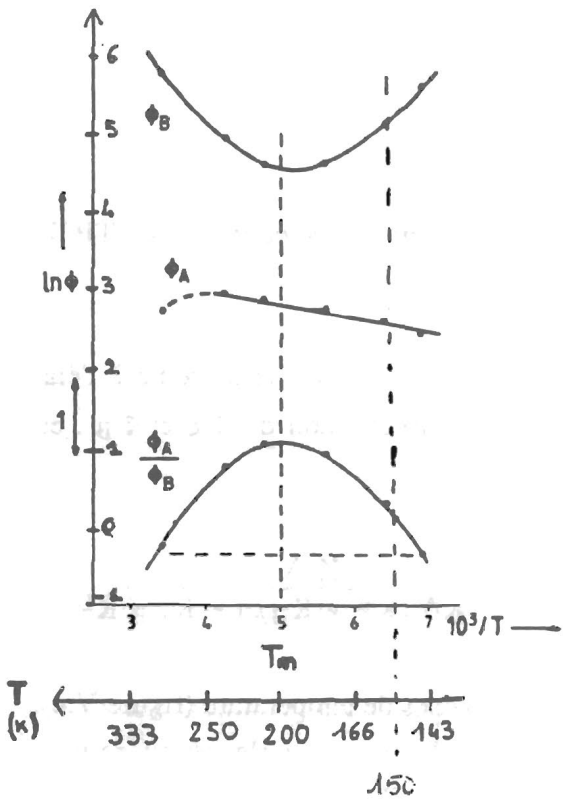


Figure V.4 : Rendement relatifs de fluorescence de l'état LE (Φ_B) et TICT (Φ_A) du DMABN dans le chlorure de n-butyl. Ces résultats ont été obtenus à partir de ceux présentés dans la figure V.3 [Lippert, 1987].

1) Pour les basses températures $T<T_m$

Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique. La réaction $B^* \rightarrow A^*$ est extrêmement rapide et quasi-irréversible pendant la durée de vie des espèces excitées, ce qui se traduit par :

$$K_{BA} >> K^B \quad \text{et} \quad K^A >> K_{AB}$$

Les expressions des rendements quantiques se réduisent alors à :

$$\Phi_B = \frac{K_f^B}{K_{BA}} \text{ et } \quad \Phi_A = \frac{K_f^A}{K_0^A} \quad \text{avec l'approximation } K_0^A >> K_f^A$$

L'augmentation de Φ_B lorque la température décroît se justifie par une diminution de K_{BA} du fait de l'augmentation de la viscosité du milieu.

Dans ce domaine de température, les résultats des mesures picoseconde des déclins de fluorescence des espèces B* et A* du DMABN ont été interprétés à l'aide de modèles théoriques, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de barrière de potentiel pour la réaction $B^* \rightarrow A^*$. Ces résultats montrent que la constante de vitesse K_{BA} dépend du temps [Heisel, 1985] et qu'il existe une barrière de potentiel d'environ 7 Kcal M^{-1} dans les alcools, pour la réaction inverse $A^* \rightarrow B^*$ [Heisel et Martinho, 1985].

2) Pour les températures élevées $T>T_m$

L'équilibre entre B* et A* a le temps de s'établir pendant la durée de vie des espèces excitées: $K_{BA} >> K^B$ et $K^A << K_{AB}$. Dans le DMABN, on fait généralement l'hypothèse supplémentaire: $K_{BA} K^A >> K^B K_{AB}$. On obtient donc:

$$\Phi_B = \frac{K_f^B K_{AB}}{K_0^A K_{BA}} \text{ et } \quad \Phi_A = \frac{K_f^A}{K_0^A} \quad \text{toujours avec l'approximation } K_0^A >> K_f^A$$

Dans ce cas par contre, la très forte augmentation de Φ_B (forte comparée à Φ_A) lorsque la température croît, n'a pas pu être justifiée de façon claire.

V.2 Historique de la mise en évidence de l'état TICT du DMABN

Dans cette partie, nous présenterons un résumé commenté des nombreux travaux ayant eu pour but d'interpréter la fluorescence duale du DMABN à l'état stationnaire. Notre objectif est de montrer comment peu à peu, l'hypothèse de la formation d'un état TICT a réussi à s'imposer face aux nombreuses autres interprétations. **De cette revue historique, nous retiendrons essentiellement l'idée que si l'existence d'un état TICT (interprétation maintenant parfaitement acceptée) fut si longue à**

être démontrée, cela provient du fait que les interactions soluté-solvant dans cette molécule, semblent avoir un rôle très important et viennent compliquer l'interprétation des résultats.

La fluorescence duale du DMABN fut observée pour la première fois par Lippert en 1961. En phase gazeuse ou dans les solvants non polaires, le DMABN ne présente qu'une seule bande de fluorescence. Par contre, dans les solvants polaires, on observe deux bandes de fluorescence, l'une dite normale (F_N) et l'autre anormale (F_A). Le maximum d'émission de la bande F_N se situe à 350nm environ dans la plupart des solvants (polaire ou non polaire), alors que la position de la bande F_A dépend fortement du solvant utilisé et varie entre 420nm et 520nm.

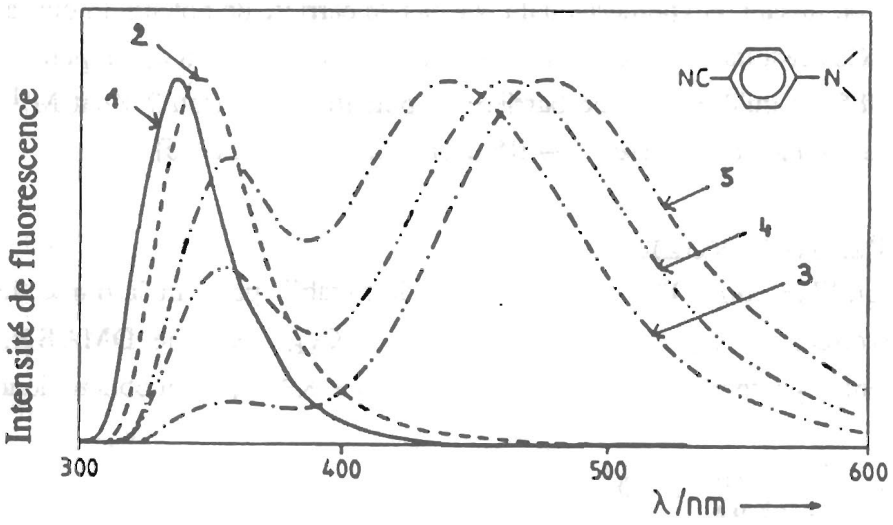


Figure V.5 : Spectres de fluorescence du DMABN dans divers solvants aprotiques de polarités différentes, à température ordinaire : 1) n-hexane; 2) di-n-butyl ether; 3) tétrahydrofurane; 4) n-butyronitrile; 5) acétonitrile. [Lippert, 1987]

Après la découverte de ce phénomène, plusieurs mécanismes, souvent contreversés, furent proposés pour interpréter la présence de cette bande anormale.

La proposition initiale de Lippert était basée sur une inversion des états ^1L_a et ^1L_b (notation de Platt) induite par le solvant [Lippert, 1961]. La bande anormale était alors attribuée à la fluorescence de l'état ^1L_a , qui étant plus polaire était préférentiellement stabilisé dans les solvants polaires. Cette hypothèse fut à l'origine de la nomenclature

actuellement toujours utilisée: bande A pour l'émission "rouge" (anormale) et bande B pour l'émission "bleue" (normale).

En 1972, Mc Glynn répéta certaines des expériences de Lippert et attribua la bande anormale à la formation d'un excimère (DMABN-DMABN*) [Khalil ,1972,1973]. Cette hypothèse fut rapidement rejetée en démontrant que le rapport des intensités de fluorescence I_A/I_B des bandes A et B était indépendant de la concentration en DMABN [Nakashima, 1973].

En 1973, Rotkiewicz, Grellmann et Grabowski furent les premiers à suggérer l'existence d'un état TICT dans la molécule de DMABN : transfert d'électron du doublet de l'azote du groupe diméthylamino vers le groupe cyano, s'accompagnant d'une rotation de 90° du groupe diméthylamino par rapport au plan de la molécule [Rotkiewicz, 1973]. Leurs travaux, basés sur des expériences de mesure de la polarisation de fluorescence dans le glycérol, montrèrent que les deux émissions A et B étaient polarisées parallèlement et non pas perpendiculairement comme cela était requis pour l'émission des états ^1L_a et ^1L_b. Les spectres d'excitation des bandes A et B étant les mêmes, **ils en déduirent que ces deux bandes avaient le même état fondamental de départ, mais provenaient de deux états excités différents.** En 1976, Kosower et Dodiuk proposèrent un état excité plan, la molécule excitée étant protonée par le solvant [Kosower, 1976]. Cependant, ce mécanisme ne pouvait pas expliquer la présence d'une fluorescence duale dans de nombreux solvants polaires aprotiques. Chandross en 1975 et plus tard Varma en 1980 étudièrent la fluorescence du DMABN dans des mélanges de solvants et observèrent une augmentation linéaire du rapport I_A/I_B en fonction du pourcentage du solvant polaire. Chandross suggéra l'existence d'un complexe avec le solvant [Chandross, 1975] et Varma proposa la formation d'un exciplexe 1:1 entre une molécule de DMABN excitée et une molécule de solvant [Visser, 1980]. La formation de cet exciplexe était attribuée à une interaction soluté-solvant spécifique entre les doublets libres du solvant et le doublet libre de l'azote appauvri en électrons du groupe diméthylamino. Son interprétation évolua par la suite, en suggérant l'existence d'un premier exciplexe plan comme précurseur d'un exciplexe twisté à 90° responsable de la fluorescence anormale [Visser, 1983,1986]. Parmi les nombreuses publications contredisant l'interprétation de Varma, nous rappellerons uniquement une expérience simple de Suppan qui démontre que l'émission anormale dépend de la polarité du solvant et non pas des paires libres du solvant. En effet, Suppan eut l'idée de comparer la fluorescence du DMABN dans deux solvants : le 1-fluoropentane (1-FP) qui possède un seul doublet libre sur l'atome F et le perfluorohexane (PHF) qui en possède 14. Dans le 1-FP (solvant polaire), on observe

deux bandes intenses alors que la bande anormale est inexistante dans le PHF (solvant non polaire) [Suppan, 1986].

Dans une série de publications, Grabowski et Rotkiewicz apportèrent des preuves expérimentales indiscutables en faveur de l'hypothèse du TICT en synthétisant des dérivés du DMABN dans lesquels le groupe diméthylamino est fixé rigidement par pontage à 0 degré ou 90 degrés par rapport au plan du cycle benzénique [Grabowski, 1978,79,79,83; Rotkiewicz, 1980]. Ils étudièrent notamment des dérivés substitués en position ortho, dans lesquels l'encombrement stérique favorise la rotation du groupe diméthylamino [Grabowski, J. Lum., 1979]. Ils démontrèrent ainsi, que la libre rotation du groupe diméthylamino était une condition sine-qua-non pour l'observation de la bande A. Ce concept d'état TICT est maintenant parfaitement accepté. Il a été étendu depuis à de nombreux autres composés présentant ou non une fluorescence duale à l'état stationnaire. Une bonne revue de synthèse, de l'ensemble des composés aromatiques susceptibles de conduire à la formation d'un état TICT, a été récemment effectuée par Rettig [Rettig, 1986].

Une deuxième idée pour essayer de prouver l'existence de ces états twistés, dans lesquels le découplage des orbitales moléculaires stabilise la séparation des charges sur les groupes donneur (D) et accepteur (A), **consista à comparer les spectres d'absorption transitoires $S_1 \rightarrow S_n$ de la molécule excitée avec ceux des radicaux ioniques correspondants (A^-) et (D^+).** Avant de donner trois exemples précis, nous voulons signaler ici le fait que d'une facon générale ces expériences étant relativement difficiles à réaliser, les conclusions ne sont pas toujours très convaincantes!. En 1987, Okada caractérisa les spectres transitoires d'absorption $S_1 \rightarrow S_n$ du DMABN dans divers solvants. Ces spectres ont une allure très différente en fonction de la polarité du solvant et seuls ceux réalisés dans les solvants polaires sont assez semblables à celui du radical anion benzonitrile [Okada, 1987]. Les spectres des dérivés carbonyl en position para- de la N, N-diméthylaniline ressemblent également à ceux du radical anion benzaldéhyde correspondant [Rullière, 1987]. En 1976, Mataga étudia le spectre du 9,9'-bianthryl (molécule composée de deux groupes anthracène et présentant également une fluorescence duale dans les solvants polaires) et le trouva semblable à la superposition des spectres des deux radicaux anion anthracène et cation anthracène [Nakashima, 1976].

Actuellement, l'étude du mécanisme de formation de l'état TICT du DMABN est encore l'objet de nombreuses publications. Nous rappellerons uniquement les points qui sont toujours contreversés du fait des interactions avec le solvant:

1) DMABN dans l'état fondamental:

-formation d'un complexe soluté-solvant.

-géométrie du soluté (pré-twistée ou non du fait des interactions avec le solvant)

2) DMABN dans l'état excité:

-formation de complexes avec le solvant (exciplexes)

-hauteurs des barrières d'activation (E_{AB}) et (E_{BA}) des réactions B*→A* et A*→B*, sur la courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison C-N.

Après ces rappels historiques de la caractérisation expérimentale de la molécule de DMABN et de son état TICT, nous allons maintenant l'étudier d'un point de vue théorique. Il semble en effet très intéressant d'analyser les conclusions des calculs de chimie quantique effectués sur cette molécule. Nous allons en particulier regarder si les calculs théoriques confirment ce modèle de l'état TICT .

V.3 Calcul CS INDO MRCI

Plusieurs études théoriques des états électroniques du DMABN ont déjà été effectuées. Les méthodes de calcul étaient du type :

PPP [Grabowski, 1979; Cowley, 1977]

CNDO [Khalil, 1976; Lafemina, 1987; Majumdar, 1991]

ab-initio [Rettig, 1979; Kato, 1990]

et INDO-CI [Lipinski, 1980].

Le but de ce travail préliminaire sur le DMABN est de tester la validité de notre méthode de calcul en comparant notamment nos résultats avec ceux obtenus en 1980 par Lipinski et coll. Nous allons aussi pouvoir tester les différents modèles de solvatation sur cette molécule avant de les utiliser pour calculer les énergies des états électroniques du DCM en solution. Lipinski et coll., dans leur schéma d'interaction de configuration des monoexcitées, n'avaient inclus que les monoexcitations impliquant les cinq plus hautes orbitales occupées et les cinq plus basses orbitales virtuelles. Leurs calculs n'ont été effectués que pour deux géométries: $\theta=0°$ et $\theta=90°$.

V.3.1 Méthodologie : mise en oeuvre des calculs

1) Choix de la géométrie de la molécule -test du programme INDO-

Curieusement, la structure cristallographique du DMABN n'a jamais été faite, alors que ses propriétés physico-chimiques ont été beaucoup étudiées. Nous avons donc dû estimer sa géométrie à partir des données cristallographiques de plusieurs de ses dérivés (diméthylaniline substituée en position para par différents groupes). Nous avons ainsi effectué la synthèse des données contenues essentiellement dans deux livres [Sutton, 1965; Kennard, 1972] pour les structures cristallographiques de nombreux composés et un article de synthèse [Allen, 1987] pour les longueurs moyennes de liaisons dans les composés aromatiques . Nous avons également tenu compte des géométries du DMABN généralement adoptées pour des calculs théoriques : nous avons ainsi fixé arbitrairement, tous les angles de liaison à 120 degrés (cycle benzénique et atome d'azote du groupe diméthylamino).

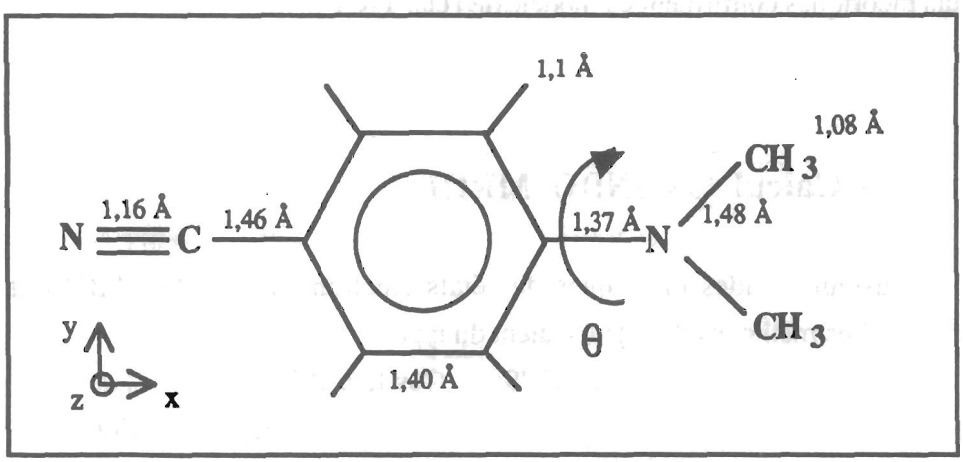


Figure V.6 : Molécule de DMABN. Angles de liaisons idéalisés à 120 degrés. Groupe de symétrie C_{2v} .

Nous n'avons fait aucune optimisation de cette géométrie : tous les paramètres structuraux ont été gardés constants au cours de la rotation du groupe diméthylamino, et nous n'avons pas tenu compte de la pyramidalisation éventuelle autour de l'atome d'azote. Nous avons donc en particulier négligé, au cours de la rotation, l'allongement de la liaison C-N (cycle-azote) et l'augmentation de l'angle de pyramidalisation (α), résultant de la perte de conjugaison entre le doublet de l'azote et les orbitales π du cycle benzénique. L'optimisation de la géométrie, en tenant compte de la variation de α, aurait

donc eu pour effet, de stabiliser davantage l'état fondamental à θ =90° qu'à θ=0°. Nous sommes donc conscients du fait que la barrière d'énergie que nous avons obtenue dans l'état fondamental (différence d'énergie entre θ=0° et θ=90°) est légèrement surestimée : 0,48 ev ≈ 11 Kcal M^{-1} . Une optimisation complète de la géométrie (c.à.d pour toutes les valeurs de l'angle de rotation) aurait nécessité des calculs très lourds mais n'aurait pas sensiblement modifié la nature des résultas. Dans notre cas, cette optimisation s'avérait donc superflue puisque nous désirions juste comprendre le phénomène de fluorescence duale du DMABN.

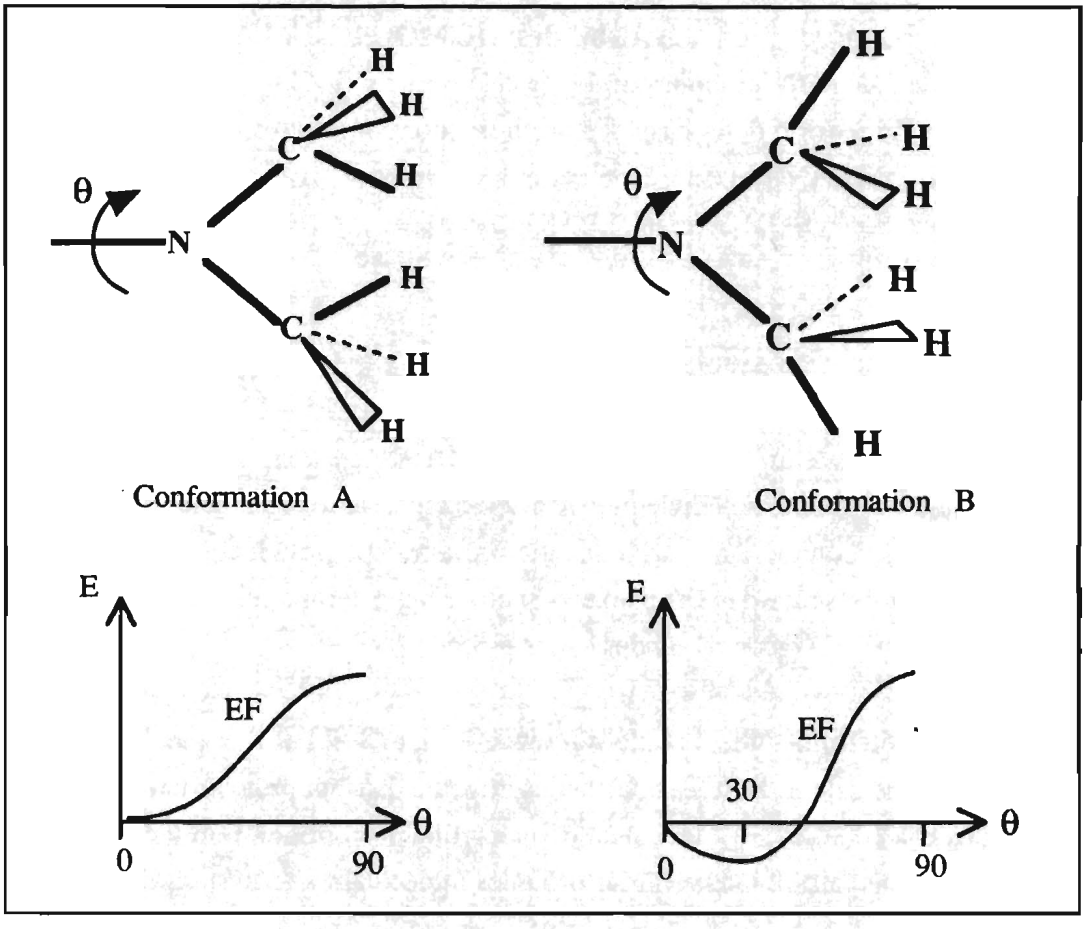


Figure V.7 : Influence de la position relative des atomes d'hydrogène des groupes CH_3, sur la valeur de l'angle de rotation stabilisant le plus l'état fondamental du DMABN.

Remarque 1:

La position relative des 2 hydrogènes des groupes CH_3 situés dans le plan de la molécule n'est pas indifférente.(figure V.7). En effet , il faut qu'ils soient face à face (conformation A) et non pas en opposition (conformation B), pour obtenir le minimum de la courbe de l'état fondamental lorsque θ = 0°. Le résultat de la conformation B (la molécule de DMABN est twistée à 30° dans l'état fondamental) est difficilement

interprétable. Lorsque l'on regarde dans la littérature les conclusions des études théoriques à ce sujet, on constate que la position du minimum d'énergie dans l'état fondamental varie entre 0° et 30° environ, selon la méthode de calcul utilisée. Dans notre cas, nous avons choisi la conformation A, car c'est pour cette géométrie, que la molécule dans l'état fondamental avait l'énergie absolue la plus basse : dans la conformation B, les énergies absolues à θ=0° et θ=30°, sont toujours supérieures à l'énergie obtenue à θ=0° dans la conformation A.

Remarque 2: Dimension de la base des orbitales atomiques et moléculaires. Numérotation des orbitales HOMO et LUMO.

La molécule de DMABN comportant 11 atomes lourds (9 C + 2 N) et 10 atomes d'hydrogène, la dimension de la base des orbitales atomiques et moléculaires est donc égale à 54. Le DMABN possède 56 électrons de valence, il y a donc 28 orbitales moléculaires occupées : HOMO=28 et LUMO= 29.

2) Méthode de calcul

Le calcul des états électroniques du DMABN en fonction de la rotation intramoléculaire du groupe diméthylamino a été effectué à l'aide de la méthode CS-INDO MRCI dans la base complète des orbitales moléculaires. Le principe de cette méthode étant longuement présenté dans l'annexe A, nous n'apporterons ici, que les éléments permettant de préciser la façon dont nous avons procédé.

Afin de déterminer l'espace de référence initial ($S^{(0)}$) utilisé par l'algorithme CIPSI (méthode de calcul MRCI), nous avons effectué dans un premier temps, pour les quatre angles θ = {0,30,60,90}, un calcul d' interaction de configuration incluant toutes les monoexcitations faisant intervenir les orbitales moléculaires du système π (θ=0°) ou pseudo π ($\theta \neq 0°$) :

monoexcitations : 21 à 28 $\rightarrow$ 29 à 34 et 17$\rightarrow$ 29 à 34.

A la suite de ce calcul préliminaire, nous avons inclus dans $S^{(0)}$, toutes les configurations possédant un coefficient supérieur à 0,1 dans l'expression des fonctions d'onde (du calcul d'IC variationnel) des deux premiers états singulets excités S_1 et S_2. Nous avons sélectionné ainsi le déterminant SCF de l'état fondamental plus huit configurations monoexcitées:

26$\rightarrow$ 29 30 ; 27 $\rightarrow$ 29 30 ; 28$\rightarrow$ 29 30 32 33 .

Dans la version à trois classes de l'algorithme CIPSI, nous avons pris comme valeurs des paramètres de seuil : τ = 0,1 et η = 0,08.

Pour chaque état électronique, le moment dipolaire et les densités atomiques de charge ont été calculés à l'aide des orbitales naturelles obtenues par diagonalisation de la matrice densité. Pour ce calcul, nous avons effectué une interaction de configuration limitée aux monoexcitations : 11 à 28 → 29 à 45.

V.3.2 Résultats en phase vapeur

Les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DMABN en fonction de la rotation du groupe diméthylamino sont illustrées dans la figure V.8. Nous avons rassemblé dans le tableau V.1 les valeurs des énergies (E en eV) et des moments dipolaires (μ en debyes) calculés pour quatre valeurs de l'angle θ.

A partir de ces premiers résultats, nous pouvons faire les commentaires suivants:

1) Nous avons obtenu une énergie de 4,09eV pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du DMABN à l'état plan, ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale de 3,99 eV en phase gazeuse [Gibson, 1987]. Lipinski, en faisant juste une interaction de configuration des monoexcitées dans un espace d'OM beaucoup plus restreint, avait obtenu 4,40 eV.

	θ = 0°			θ = 30°		θ= 60°		θ = 90°		
Etat	Sym	E(eV)	μ(D)	E(eV)	μ(D)	E(eV)	μ(D)	E(eV)	μ(D)	Sym
EF	$^1A_1$	0	**5.70**	0.15	**5.49**	0.37	**4.99**	0.48	**4.71**	$^1A_1$
S_1	$^1B_1$	4.09	**9.54**	4.24	**10.28**	4.35	**12.46**	4.39	**14.19**	$^1A_2$
S_2	$^1A_1$	4.42	**8.54**	4.42	**8.73**	4.60	**8.83**	5.26	**4.63**	$^1B_1$

Table V.1 : Energies (E) et moments dipolaires (μ) correspondant aux trois premiers états singulets du DMABN. Calcul CS INDO MRCI.

2) Dans le tableau V.1, on voit effectivement apparaître lorsque θ est égal à 90°, un état excité (état S_1) à très fort moment dipolaire (μ=14,19 D). Cet état que nous montrerons dans ce qui suit, être l'état TICT du DMABN, est situé plus haut en énergie que l'état LE (S_1 à θ=0°). Nous avons obtenu respectivement 4,39 eV et 4,09 eV, ce qui est en accord avec l'observation expérimentale puisque en phase gazeuse, le DMABN ne présente pas de fluorescence duale.

3) Compte tenu de la géométrie que nous avons adoptée, la molécule de DMABN appartient au groupe C_{2v} lorsque θ est égal à 0 ou 90°. En utilisant la table de caractère du groupe C_{2v}, on montre alors que:

-un état de symétrie $^1A_1$ lorsque θ=0° est un état de symétrie $^1A_1$ lorsque θ=90°
-un état de symétrie $^1B_1$ lorsque θ=0° est un état de symétrie $^1B_1$ lorsque θ=90°
-un état de symétrie $^1A_1$ lorsque θ=0° est un état de symétrie $^1A_2$ lorsque θ=90°

Cette remarque, nous permet ainsi d'illustrer d'une première façon, le croisement évité entre les états S_1 et S_2 au cours de la rotation du groupe diméthylamino (cf. tableau V.1).

Lorsque l'on regarde la symétrie des états $S_{1(\theta=90°)}$ et $S_{0(\theta=90°)}$, on constate que la fluorescence de l'état TICT correspond à une transition interdite : $^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$. En plus de l'interprétation très générale expliquant la faible fluorescence d'un état TICT (cf. V.1.), ce résultat permet donc de justifier le faible rendement quantique de fluorescence de l'état TICT du DMABN (Φ_A<0,02).

4) Les valeurs des moments dipolaires (tableauV.1), sont en très bon accord avec les résultats de Lipinski et en assez bon accord avec les mesures expérimentales (tableauV.2) (sauf pour l'état fondamental à θ=90°).

μ^{exp}(Debyes)	EF	S_1
θ = 0°	6 à 7	8 à 11
θ = 90°	≈ 0.7	≈16

Tableau V.2 : Valeurs expérimentales des moments dipolaires du DMABN à l'état gazeux. Ce sont des valeurs moyennes, extrapolées à partir des mesures d'absorption et d'émission électrooptiques effectuées dans des solvants polaires [Baumann, 1981; Grabowski et Baumann, 1979].

5) Les courbes d'énergie potentielle (figure V.8) des trois premiers états singulets en fonction de l'angle de rotation du groupe diméthylamino sont très semblables à celles obtenues par Lipinski. Dans cette figure, le croisement évité entre S_1 et S_2 est illustré à l'aide des courbes en pointillés. Les énergies réellement calculées (θ=0,30,60,90°) sont représentées par des points sur les courbes adiabatiques de S_1 et S_2. Les courbes en pointillés correspondent aux états diabatiques.

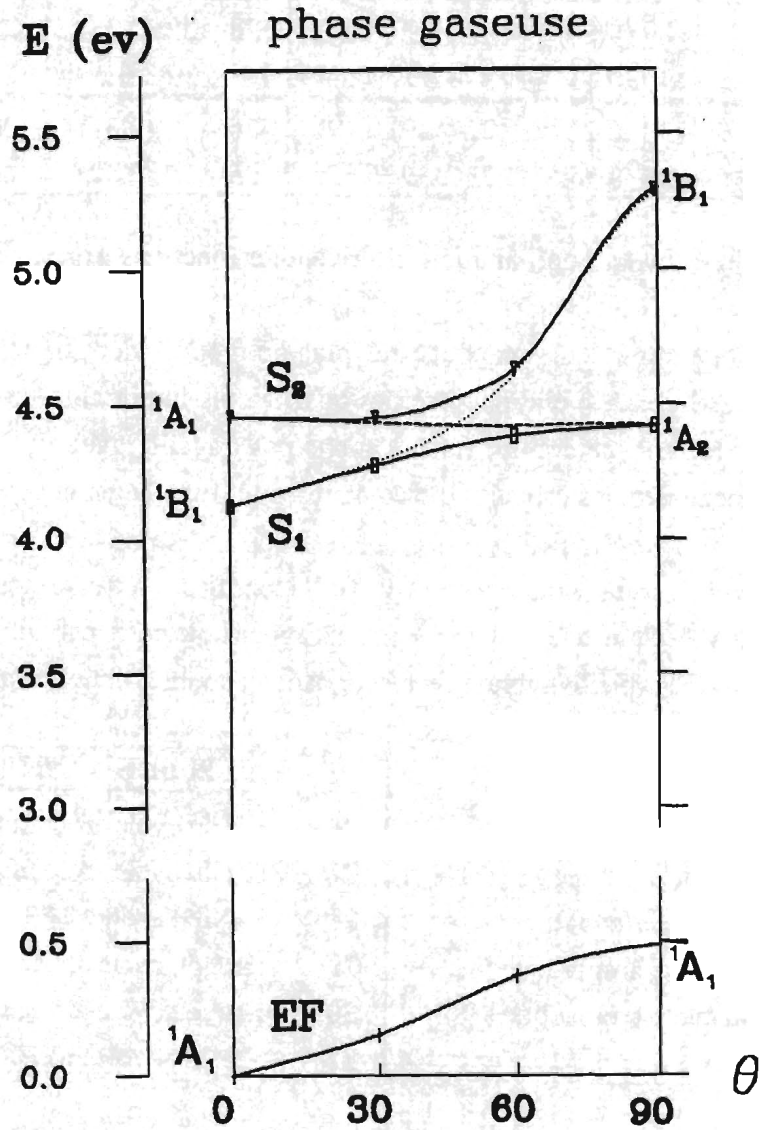


Fig V.8 : Energies des trois premiers états singulets du DMABN: EF, S_1 et S_2 en fonction de l'angle de rotation du groupe diméthylamino.

Pour illustrer ce croisement évité, nous avons reporté dans le tableau V.3, les principales configurations (coefficient >0.2) décrivant les fonctions d'ondes de S_1 et S_2 au cours de la rotation du groupe diméthylamino. Le coefficient C_K d'une configuration ϕ_K dans l'expression de la fonction d'onde ($\Psi = \sum_K C_K \phi_K$) est noté entre parenthèses à la suite de ϕ_K dans ce tableau.

On constate que l'état LE (S_1 à θ=0°) n'est pas un état excité du type HOMO→LUMO (cf tableau V.3). (Ces deux OM particulières sont respectivement l'OM 28 et 29).

	θ = 0°	θ = 30°	θ = 60°	θ = 90°
S_1	27→29 (0.30) *28→30 (0.63)*	27→30 (0.20) **28→29 (0.64)**	28→32 (0.23) **28→29 (0.64)**	28→32 (0.27) **28→29 (0.64)**
S_2	27→30 (0.22) **28→29(0.64)**	27→29 (0.29) *28→30 (0.63)*	26→29 (0.31) *28→30 (0.62)*	26→29 (0.45) 27→30 (0.54)

Tableau V.3 : Principales configurations décrivant les fonctions d'onde des états S_1 et S_2.

Une orbitale moléculaire, peut être "plus ou moins" identifiée, en regardant sur quelles orbitales hybrides, elle possède des coefficients importants. Le terme "plus ou moins" traduit le fait que comme nous n'avons pas travaillé avec une base d'orbitales moléculaires localisées, les orbitales moléculaires sont d'une façon générale, délocalisées, un peu partout sur la molécule.

Nous donnons ci-dessous, pour θ=0° et θ= 90°, l'identification des principales OM citées dans le tableau V.3. Pour une OM donnée, nous avons noté entre parenthèses la valeur de son coefficient sur l'orbitale hybride correspondant au doublet libre de l'azote.

Pour θ = 0°

27 : π du cycle aromatique (0)
28 : n de l'azote (0,63)
29 : π* du cycle aromatique (0.19)
30 : π* du cycle aromatique (0)

Pour θ = 90°

26 : π du cycle aromatique (0)
27 : π du cycle aromatique (0)
28 : n de l'azote (0,83)
29 : π* du cycle aromatique (0)
30 : π* du cycle aromatique (0)
32 : π* du cycle aromatique (0)

Dans la géométrie plane (θ=0°), les états S_1 et S_2 correspondent tous deux essentiellement à une excitation électronique du type n→π*. Par contre, pour la géométrie "twistée" (θ=90°), l'état S_1 (état TICT) est du type n→π* (l'orbitale 28 à un très fort coefficient =0.83) et l'état S_2 du type π→π*.

6) Nous avons reporté dans le tableau V.4, la charge électronique sur chacun des trois groupes constituant la molécule de DMABN, pour les trois premiers états singulets et pour les deux géométries extrêmes : θ=0° et θ=90°. C'est uniquement pour l'état TICT que l'on observe un transfert d'électron important du groupe $N(CH_3)_2$ vers le reste de la molécule: la charge du groupe $N(CH_3)_2$ est égale à +0,71, la charge du cycle benzénique à -0,57 et la charge du groupe cyano à -0,14.

Groupe	DMABN (plan) θ = 0°			DMABN (twisté) θ = 90°		
	EF	S1	S2	EF	**S 1**	S2
$N(CH_3)_2$	-0.0156	+0.3036	+0.2320	-0.0885	**+0.7158**	-0.0733
Benzène	+0.1221	-0.1668	-0.1565	+0.1883	**- 0.5748**	+0.1515
C≡N	-0.1065	-0.1368	-0.0755	-0.0998	**- 0.1410**	-0.0782

Tableau V.4 : Distribution des charges électroniques dans les trois premiers états singulets du DMABN pour θ=0° et θ=90°.

Lorsque l'on compare les répartitions de charge correspondant à l'état LE (S_1 à θ=0°) et à l'état TICT (S_1 à θ=90°), on constate que la charge du groupe cyano n'est pratiquement pas affectée par cette rotation: -0,137 et -0,141 respectivement.

Le transfert de charge s'effectue essentiellement du groupe diméthylamino vers le cycle benzénique et de plus, principalement sur l'atome de carbone du cycle benzénique qui est relié à l'azote.

Ce résultat qui avait déjà été obtenu par Lipinski, montre bien qu'il faut se méfier de l'écriture schématique des formules de conjugaison :

1) Ce n'est pas une charge entière (Δq=1) qui est transférée.

2) La charge du groupe cyano n'augmente pas sensiblement, par contre son fort caractère inductif attracteur favorise le transfert de charge.

7) La fluorescence de l'état TICT correspond à la transition radiative $S_1(\theta=90°) \rightarrow EF(\theta=90°)$. Dans cette conformation twistée, les orbitales π du benzène et n de l'azote sont découplées. Lorsque l'on compare les distributions de charges de ces deux états, on peut dire très schématiquement que cette transition radiative suppose un transfert "retour" d'environ 0,75 électron du cycle benzénique vers le groupe diméthylamino.

V.3.3 Quelques tests complémentaires

Nous avons également testé sur le DMABN, deux variantes à cette méthode de calcul CS INDO MRCI dans la base complète des orbitales moléculaires (1à 54). L'objectif de ces deux tentatives était de voir s'il nous serait possible d'utiliser ces approximations pour le calcul du DCM.

A) Nous avons utilisé une base d'OM réduite, pour le traitement MRCI.

Notre critère de sélection des OM consistait à:

a) choisir toutes les OM du type π et π*,

b) éliminer les plus basses occupées et les plus hautes virtuelles, en se basant sur la valeur de leurs énergies données par le calcul SCF.

B) Nous avons travaillé avec une base d'orbitales moléculaires localisées.

Le but de cette localisation, en plus d'identifier plus facilement les OM, était de pouvoir éventuellement faire des approximations supplémentaires lors du calcul des intégrales biélectroniques entre orbitales moléculaires (IJ,KL).

Résumé des principaux résultats de ces calculs:

A) Utilisation d'une base réduite des OM.

Lorsque l'on supprimait les 10 plus basses orbitales moléculaires occupées (base des OM de 11 à 54) ou bien lorsque l'on supprimait les 9 plus hautes virtuelles (base: 1 à 45), les allures des courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets en fonction de la rotation du groupe diméthylamino, n'étaient presque pas modifiées. La courbe de l'état fondamental était identique à celle calculée dans la base complète. Les courbes des états S_1et S_2 étaient simplement déplacées d'environ 0,1 à 0,2 eV vers les hautes énergies.

Dans la base réduite des OM de 11à 45, nous obtenions toujours une bonne description de la courbe de l'état fondamental, mais les courbes de S_1 et S_2 étaient légèrement déformées. En effet, par rapport aux résultats obtenus dans la base complète :

A θ= 0° : S_1 était déplacée d'environ 0,3 eV et S_2 d'environ 0,25 eV

A θ=90° : S_1 0,4 eV et S_2 0,15 eV

Lorsque nous avons effectué le calcul des états électroniques du DCM, nous avons tenu compte de ce résultat, puisque nous avons effectivement utilisé une base réduite des OM dans le traitement MRCI. Cette approximation qui nous était apparue raisonnable pour le calcul du DMABN, nous a ainsi permis d'aboutir à des temps de calcul non prohibitifs dans le DCM, en conservant un écart énergétique correct entre les états S_1 et S_2. Par contre, il est fort probable que nous ferons une erreur importante sur la valeur de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$.

B) Utilisation d'une base d'OM localisées.

Quand on utilise une base d'orbitales moléculaires localisées, on s'aperçoit qu'il faut augmenter considérablement l'espace S de CIPSI, pour obtenir des résultats comparables au cas où les OM ne sont pas localisées. C'est pourquoi nous n'avons donc pas utilisé cette méthode pour le DCM.

V.4 Extension des calculs en solution

V.4.1 Les deux critères nous permettant d'estimer la validité d'un modèle de solvatation

Les courbes d'énergie potentielle en solution ont été calculées à partir de celles obtenues en phase gazeuse par la méthode CS INDO MRCI. Pour chaque géométrie de la molécule (θ=0, 30, 60 ou 90°), nous avons estimé les énergies des différents états électroniques en solution (E^{sol}), en rajoutant aux valeurs obtenues en phase gazeuse (E^{gaz}), les énergie de solvatation (ΔE_{sol}) calculées à partir de modèles de solvatation relativement simples : $E^{sol} = E^{gaz} + \Delta E_{sol}$

Premier critère:

Nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DMABN en fonction de la rotation du groupe diméthylamino dans deux solvants bien particuliers, le cyclohexane et l'acétonitrile. L'absence ou l'existence d'une fluorescence de l'état TICT dans ces deux solvants se traduit par une inégalité entre l'énergie de l'état LE et celle du TICT. **Notre premier critère consiste donc à calculer et comparer les énergies de l'état LE et de l'état TICT dans ces deux solvants en regardant si ces valeurs sont en accord avec l'observation expérimentale.**

1) **Le cyclohexane** est un solvant non polaire (ε= 2,0 et n=1,4266)
Dans ce solvant, il n'y a pas de fluorescence duale du DMABN. Seul l'état plan (S_1 à θ=0°) fluoresce. Cette observation expérimentale nous impose donc la condition, l'état LE est situé plus bas en énergie que l'état TICT dans ce solvant :

(I) $$E^{LE}_{(S1 \text{ à } \theta=0°)} < E^{TICT}_{(S1 \text{ à } \theta=90°)}$$

2) **L'acétonitrile** est un solvant très polaire (ε= 38,8 et n=1,3442)
Dans ce solvant, on observe une fluorescence duale. Les deux états "LE" et "TICT" fluorescent . Cette observation expérimentale nous impose donc la condition inverse de la condition précédente : l'état TICT est situé plus bas en énergie que l'état LE dans ce solvant :

(II) $$E^{LE}_{(S1 \text{ à } \theta=0°)} > E^{TICT}_{(S1 \text{ à } \theta=90°)}$$

Dans l'acétonitrile, quelque soit le modèle de solvatation utilisé, nous avons toujours obtenu en accord avec l'expérience, une énergie plus basse pour l'état TICT que pour l'état LE. Dans le cyclohexane par contre, certains modèles de solvatation stabilisent beaucoup trop l'état TICT et la condition (I) n'est plus vérifiée .

C'est pourquoi, **dans les tableaux de résultats correspondant au cas du cyclohexane**, nous noterons par convention:

+ : un modèle qui satisfait la condition (I). Avec ce modèle, l'énergie de l'état LE est bien inférieure à celle de l'état TICT.

- : un modèle qui ne satisfait pas cette condition (I). Ce modèle stabilisant trop l'état TICT, l'énergie de l'état TICT est inférieure à celle de l'état LE, ce qui en contradiction avec le fait qu'il n'y a pas de fluorescence duale dans le cyclohexane.

0 : un modèle pour lequel les énergies de l'état LE et de l'état TICT sont voisines (écart d'énergie inférieur à 0,1 eV).

Deuxième critère:

Le deuxième critère nous permettant d'estimer la validité d'un modèle de solvatation consiste à comparer la différence d'énergie entre les états relaxés S_0 et S_1 obtenue par le calcul (CS INDO MRCI + modèle de solvatation) avec les valeurs expérimentales des énergies des transitions d'absorption et de fluorescence.

Les valeurs expérimentales moyennes des énergies de transition, correspondant aux maxima d'absorption et de fluorescence du DMABN en solution, sont: [Grabowski,1979; Kosower,1976; Khalil,1976].

- dans le cyclohexane

absorption : $h\nu_A = 4{,}40$ eV $= 282$ nm

fluorescence : $h\nu_F^{(P)} = 3{,}60$ eV $= 344$ nm (état plan, $\theta = 0°$)

- dans l'acétonitrile

absorption : $h\nu_A = 4{,}26$ eV $= 291$ nm

fluorescence : $h\nu_F^{(P)} = 3{,}44$ eV $= 360$ nm (état plan, $\theta = 0°$)

$h\nu_F^{(T)} = 2{,}60$ eV $= 477$ nm (état TICT, $\theta = 90°$)

Différence d'énergie entre les maxima de fluorescence de l'état plan et de l'état TICT:

0.84 eV

- en phase gazeuse : pour la transition (0-0) : $h\nu_0^0 = h\nu_{gaz}^{exp} = 3{,}99$ eV

1) Dans le cyclohexane

Une façon simple d'examiner la validité d'un modèle de solvatation consiste alors à comparer la grandeur ($h\nu_{gaz}^{exp} - \Delta E_e^{Rel} + \Delta E_g^{Rel}$), avec les énergies des transitions d'absorption et de fluorescence mesurées expérimentalement. En effet ces trois grandeurs doivent satisfaire la condition (la justification de cette relation est donnée dans le chapitre IV.1."Introduction" et la figure IV.1):

$$\text{(III)} \qquad \boxed{h\nu_F^{(P)} < h\nu_{gaz}^{exp} - \Delta E_e^{Rel} + \Delta E^{Rel} < h\nu_A} \qquad \text{Pour } \theta = 0°$$

2) Dans l'acétonitrile

Nous devons maintenant considérer la fluorescence des deux états LE et TICT. En ce qui concerne l'état LE, la relation (III) doit également être satisfaite. Par contre, pour l'état TICT, du fait de l'absence de la transition d'absorption, le problème est légèrement différent et nous avons deux possibilités:

a) On considère l'énergie de la transition de fluorescence du TICT, calculée en solution :

$$\Delta E_{th}^{sol} = E(S_1 \text{ à } \theta=90°) - E(S_0 \text{ à } \theta=90°)$$

L'énergie de cette transition qui correspond à deux états (initial et final) relaxés doit donc toujours être supérieure à $h\nu_F^{(T)}$.

b) On considère la différence d'énergie entre la fluorescence de l'état plan et celle de l'état TICT. On compare donc:

$$\left[\Delta E_{th}^{sol} \text{ (pour } \theta=0°) - \Delta E_{th}^{sol} \text{ (pour } \theta=90°)\right] \text{ avec } \left[h\nu_F^{(P)} - h\nu_F^{(T)}\right]$$

Les résultats du cas b) seront plus significatifs que ceux du cas a), car on peut penser que les effets de relaxation du solvant se compensent au moins partiellement lorsque l'on fait une différence d'énergie.

Remarque: Pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à $\theta = 0°$ du DMABN, nous avons obtenu par le calcul une énergie $\Delta E_{th}^{gaz} = E(S_1 \text{ à } \theta=0°) - E(S_0 \text{ à } \theta=0°) = 4{,}09$ eV, qui est très proche de la valeur expérimentale mesurée en phase gazeuse $h\nu^{exp} = 3{,}99$ eV. Nous pouvions donc utiliser cette valeur de ΔE_{th}^{gaz} dans l'expression (III) à la place de $h\nu_{gaz}^{exp}$. Par contre, pour le DCM nous ne pouvions utiliser ni le critère 1, ni le critère 2. Nous étions donc obligés de tester ces modèles sur le DMABN, avant de pouvoir les utiliser pour le DCM.

V.4.2 Les modèles de solvatation testés sur le DMABN

Ces modèles de solvatation sont présentés et commentés dans le chapitre IV et également dans l'annexe B. Nous ne rappelerons donc ici, que les expressions mathématiques de l'énergie de solvatation pour les 3 modèles que nous avons testés sur le DMABN. Leur utilisation nécessite de connaître ou bien la valeur du moment dipolaire (modèle macroscopique) ou bien la répartition des charges électroniques (modèle microscopique) pour chaque état que l'on désire caractériser.

Nous avons considéré trois modèles de solvatation conduisant aux 6 équations suivantes:

[I] le modèle du solvaton (cf chapitre IV)

[Ia] $$\Delta E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\sum_A \frac{Q_A^2}{R^{eff}} + 2\sum\sum_{A<B} \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}+R^{eff}}\right]$$

[Ib] On prend la même formule en remplaçant ε par $\sqrt{\varepsilon}$.

[II] le modèle de JANO (cf chapitre IV)

[II] $$\Delta E_{sol} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\sum_p Q_p^2\,(pp/qq) + 2\sum\sum_{p<q} Q_p Q_q\,(pp/qq)\right]$$

[III] les modèles du champ de réaction (cf chapitre IV et Annexe B)

[IIIa]

$$\Delta E_g = -\frac{\mu_g^2}{a^3}(2\alpha - \beta) \quad \text{pour la solvatation de l'état fondamental}$$

$$\Delta E_e = -\frac{\mu_e^2}{a^3}\beta - \frac{\mu_e \mu_g}{a^3}(2\alpha - 2\beta) \quad \text{pour la solvatation d'un état excité}$$

avec : $\alpha = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ et $\beta = \frac{n^2-1}{n^2+2}$

[IIIb] $$\Delta E_{sol} = -\mathbf{R}\,.\,\mu = -\frac{2}{a^3}\mu^2\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)$$

où **R** est le champ de réaction pour un dipôle ponctuel non polarisable.

[IIIc] $$\Delta E_{sol} = -\mathbf{R}\,.\,\mu = -\frac{2}{a^3}\mu^2\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)$$

où **R** est le champ de réaction pour un dipôle ponctuel polarisable en faisant l'approximation $\alpha = \frac{1}{2}a^3$.

V.4.3 Résultats. Critique des modèles de solvatation

[I] Modèle du solvaton

Nous avons rassemblé dans le tableau V.5 , les valeurs des énergies de transitions $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN à l'état plan, dans le cyclohexane. La première ligne (3étages) de ce tableau donne les valeurs que nous devons utiliser pour estimer la validité du modèle du solvataton selon le deuxième critère (cf. V.4.1). La dernière ligne de ce tableau correspond au test selon le premier critère.

Cyclohexane ΔE en eV entre S_0 et S_1	Expérimentale	Théorique					
		modèle **[Ia]** (ε)			modèle **[Ib]** ($\sqrt{\varepsilon}$)		
		$R^{eff}=2$	$R^{eff}=3$	$R^{eff}=4$	$R^{eff}=2$	$R^{eff}=3$	$R^{eff}=4$
Absorption: hV_A	4,40						
$\theta = 0°$		4,18	4,12	4,10	4,15	4,11	4,10
Fluorescence: $hV_F^{(P)}$	3,60						
premier critère		-	-	**0**	-	**0**	+

Tableau V.5 : Valeurs des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN à l'état plan, dans le cyclohexane. Modèle du solvaton.

Pour les trois valeurs du rayon effectif et pour les deux équations **[Ia]** et **[Ib]** du modèle du solvaton, la différence d'énergie entre les états S_0 et S_1 obtenue par le calcul, est bien toujours comprise entre l'énergie de la transition de fluorescence (3,60 eV) et celle de la transition d'absorption (4,40 eV). D'après la dernière ligne du tableau V.5 , dans le cyclohexane l'énergie de l'état TICT est en accord avec l'expérience, supérieure ou égale à l'énergie de l'état LE, uniquement si l'on utilise :
pour le modèle **[Ia]** : $R^{eff} = 4$ u.a
pour le modèle **[Ib]** : $R^{eff} = 3$ ou 4 u.a

Dans le tableau V.6, nous donnons les résultats expérimentaux et théoriques obtenus dans l'acétonitrile, à $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$. Toutes ces valeurs sont données en eV. Le commentaire de ces valeurs repose sur le deuxième critère d'évaluation d'un modèle de solvatation (cf. V.4.1). Les valeurs théoriques ont été calculées à partir des équations **[Ia]** et **[Ib]** en utilisant trois valeurs du rayon "effectif" : 2, 3 et 4 u.a.

Acétonitrile ΔE en eV entre S_0 et S_1	Expérimentale	Théorique					
		modèle **[Ia]** (ε)			modèle **[Ib]** $\sqrt{\varepsilon}$		
		$R^{eff}=2$	$R^{eff}=3$	$R^{eff}=4$	$R^{eff}=2$	$R^{eff}=3$	$R^{eff}=4$
Absorption: $h\nu_A$	4,26						
θ = 0°		4,26	4,14	4,10	4,23	4,13	4,10
Fluorescence: $h\nu_F^{(P)}$	3,44						
θ =90° Fluorescence: $h\nu_F^{(T)}$	2,60	2,49	2,99	3,25	2,69	3,12	3,34
Fluorescence: $h\nu_F^{(P)} - h\nu_F^{(T)}$	**0,84**	1,77	1,15	**0,85**	1,54	**1,01**	**0,76**

Tableau V.6 : Valeurs des énergies de transitions $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN, à θ=0° et θ=90°, dans l'acétonitrile. Modèle du solvaton.

Ici encore (première ligne du tableau V.6), pour les trois valeurs du rayon effectif et pour les deux équations **[Ia]** et **[Ib]** la différence d'énergie entre les états S_0 et S_1 obtenue par le calcul est bien toujours comprise entre l'énergie de la transition de fluorescence (3,44 eV) et celle de la transition d'absorption (4,26 eV). D'après la deuxième ligne du tableau V.6, nous pouvons rejeter le modèle [Ia] R^{eff}=2 u.a. puisque avec ce modèle, l'énergie de la transition de fluorescence du TICT est inférieure à la valeur expérimentale 2,60 eV. D'après la dernière ligne du tableau, les valeurs du paramètre R^{eff} donnant la meilleure description du déplacement spectral entre les maxima de fluorescence de l'état LE et TICT sont les mêmes que celles sélectionnées dans le cyclohexane:

R^{eff} = 4 u.a pour l'équation **[Ia]**, et R^{eff} = 3 ou 4 u.a pour l'équation **[Ib]**.

Les deux équations **[Ia]** avec R^{eff} = 4 u.a et **[Ib]** avec R^{eff} = 3 ou 4 u.a vérifient bien l'ensemble des conditions imposées par les deux critères de sélection dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile.

Les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DMABN en fonction de la rotation du groupe diméthylamino, dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile, obtenues en utilisant le modèle **[Ia]** avec R^{eff} = 4 u.a. sont illustrées dans la figure V.9.c) .

Conclusion: Pour l'étude du DCM, nous considèrerons que le modèle du solvaton avec R^{eff} = 4 u.a. est un modèle de solvatation raisonnable puisque ce modèle nous donne des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux dans le cas du DMABN.

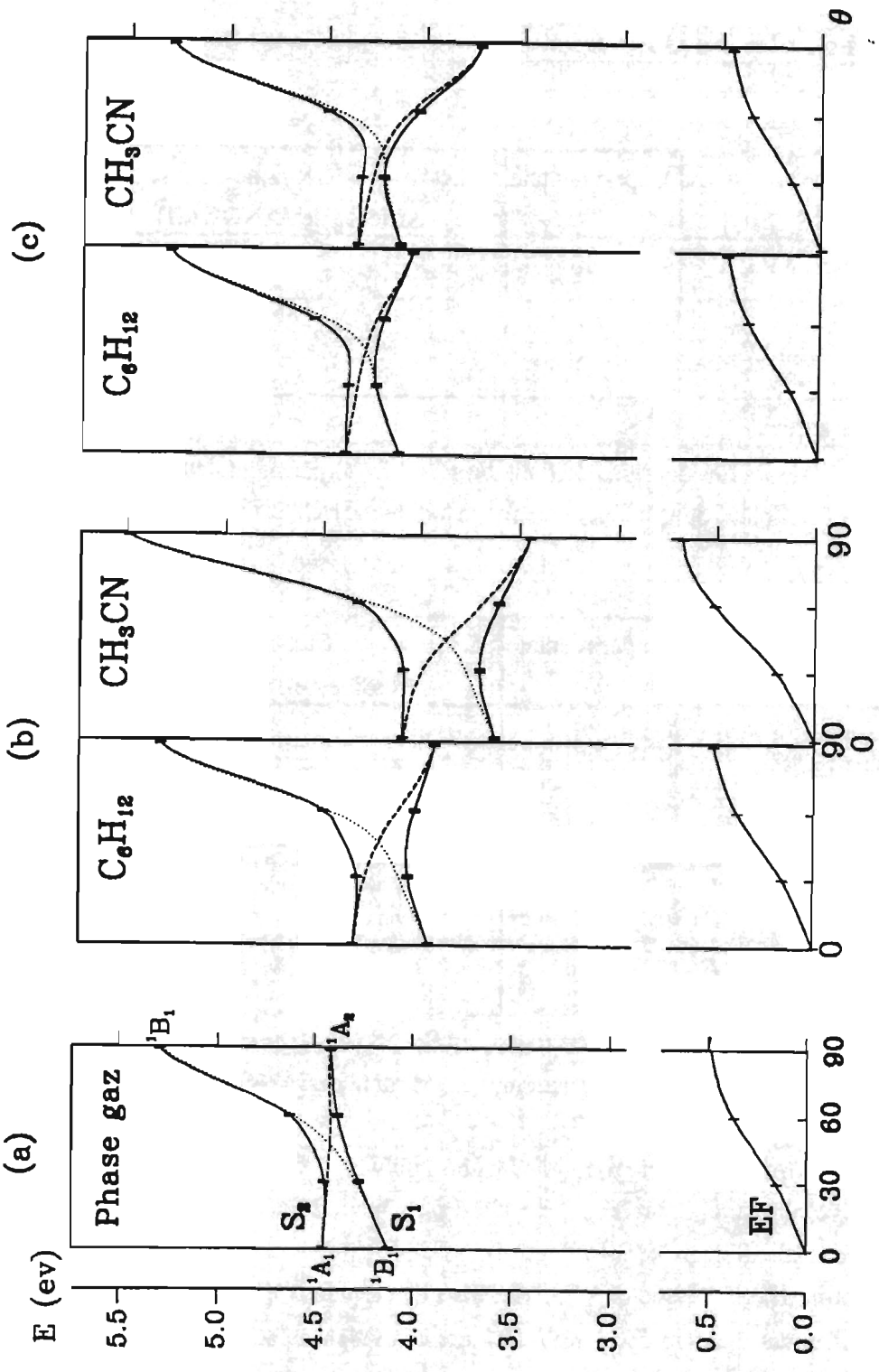


Figure V.9 : Courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DMABN en fonction de l'angle de rotation (θ) du groupe diméthylamino. Résultats : (a) en phase gazeuse, (b) en solution dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile en utilisant le modèle [IIIa] du champ de réaction, (c) en solution dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile en utilisant le modèle du solvaton avec R^{eff} = 4 u.a. (modèle [Ia]).

[II] Modèle de JANO

Cyclohexane ΔE en eV entre S_0 et S_1	Expérimentale	Théorique Modèle de JANO : [II]
Absorption: $h\nu_A$	4,40	4,03
$\theta = 0°$ Fluorescence: $h\nu_F^{(P)}$	3,60	
premier critère		-

Tableau V.7 : Valeurs des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN à l'état plan, dans le cyclohexane. Modèle de JANO.

Acétonitrile ΔE en eV entre S_0 et S_1	Expérimentale	Théorique Modèle de JANO : [II]
Absorption: $h\nu_A$	4,26	3,96
$\theta = 0°$ Fluorescence: $h\nu_F^{(P)}$	3,44	
$\theta = 90°$ Fluorescence: $h\nu_F^{(T)}$	2,60	2,55
Fluorescence: $h\nu_F^{(P)} - h\nu_F^{(T)}$	0,84	1,41

Tableau V.8 : Valeurs des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN, à $\theta=0°$ et $\theta=90°$, dans l'acétonitrile. Modèle de JANO.

Nous constatons que ce modèle n'est pas très bon puisque:

1) Dans le cyclohexane, l'état TICT est situé plus bas en énergie que l'état LE (cf. le symbole "-" dans le tableau V.7).

2) Dans l'acétonitrile, l'énergie de l'état TICT est également trop abaissée. L'énergie de la transition de fluorescence du TICT est inférieure à la valeur expérimentale 2,60 eV. Nous obtenons comme valeur du déplacement spectral entre les maxima de fluorescence de l'état LE et TICT , 1,41 eV alors que la valeur expérimentale est de 0,84 eV.

Conclusion: Pour l'étude du DCM, nous ne considèrerons le modèle de JANO, qu'avec beaucoup de précautions, puisqu'il a tendance à trop stabiliser l'état à transfert de charge du DMABN.

[III] Modèles du champ de réaction

Cyclohexane ΔE en eV entre S_0 et S_1		Expérimentale	Théorique		
			modèle **[IIIa]**	modèle **[IIIb]**	modèle **[IIIc]**
θ = 0°	Absorption: $h\nu_A$	4,40	3,93	3,83	3,76
	Fluorescence: $h\nu_F^{(P)}$	3,60			
	premier critère		**0**	-	-

Tableau V.9 : Valeurs des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN à l'état plan, dans le cyclohexane. Modèles du champ de réaction.

Acétonitrile ΔE en eV entre S_0 et S_1		Expérimentale	Théorique		
			modèle **[IIIa]**	modèle **[IIIb]**	modèle **[IIIc]**
θ = 0°	Absorption: $h\nu_A$	4,26	3,60	3,46	2,87
	Fluorescence: $h\nu_F^{(P)}$	3,44			
θ =90°	Fluorescence: $h\nu_F^{(T)}$	2,60	2,75	1,95	0,14
Fluorescence: $h\nu_F^{(P)} - h\nu_F^{(T)}$		**0,84**	**0,85**	1,51	2,73

Tableau V.10 : Valeurs des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ expérimentales et calculées, pour le DMABN, à θ=0° et θ=90°, dans l'acétonitrile. Modèles du champ de réaction.

Nous constatons que les modèles **[IIIb]** et **[IIIc]** stabilisent beaucoup trop l'état TICT dans l'acétonitrile. Le modèle **[IIIc]** est même franchement mauvais: on trouve 0,14 eV pour la fluorescence de l'état TICT au lieu de 2,60 eV. Par contre le modèle **[IIIa]** donne de très bons résultats aussi bien dans le cyclohexane que dans l'acétonitrile.
Les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DMABN en fonction de la rotation du groupe diméthylamino, dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile, obtenues à l'aide du modèle **[IIIa]** sont illustrées dans la figure V.9.b).

Conclusion: Pour l'étude du DCM, nous considèrerons que le modèle **[IIIa]** dérivé de la théorie du champ de réaction est un modèle raisonnable .

V.5 Conclusion

Cette étude préliminaire de la molécule de DMABN, nous a permis de mettre au point la méthode de calcul que nous allons employer pour le DCM. Nous avons notamment pu tester la méthode de calcul INDO en orbitales hybrides et les valeurs des paramètres semi-empiriques utilisés.

Les résultats de ce traitement CS INDO MRCI des premiers états électroniques du DMABN sont en excellent accord avec les mesures expérimentales en phase gazeuse et confirment les calculs INDO CI de Lipinski.

Nous avons testé plusieurs modèles de solvatation sur le DMABN, ce qui nous a permis de sélectionner les deux modèles de solvatation les plus significatifs, pour étudier la solvatation des états électroniques du DCM . Ce sont essentiellement:

- Le modèle **[Ia]** de la théorie du solvaton en prenant comme valeur du rayon effectif : R^{eff} =4 u.a.
- Le modèle **[IIIa]** de la théorie du champ de réaction.

Bien que basés sur des approches totalement différentes, ces deux modèles de solvatation donnent de bons résultats sur la molécule de DMABN : l'un est un modèle microscopique (μ_{local} : modèle Ia) , l'autre est un modèle macroscopique (μ_{total} : modèle IIIa).

CHAPITRE VI
LA MOLECULE DE DCM

- Avertissement -

Définition des angles de rotation : θ , φ , φ_1 et φ_2

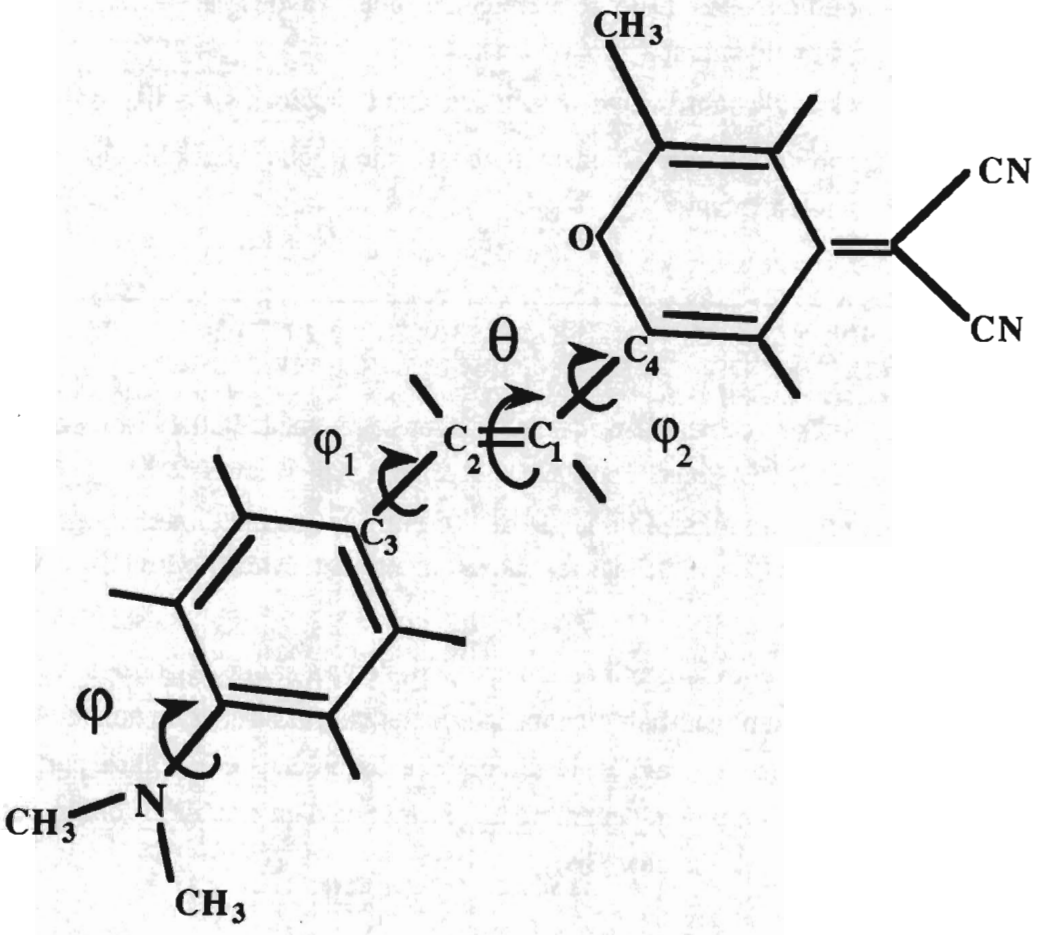


Figure VI.1 : Etude théorique du DCM : liaisons autour desquelles nous avons envisagé un changement de conformation de la molécule.

Les deux angles les plus importants dans cette étude sont :

θ: l'angle de rotation autour de la double liaison. Isomérisation TRANS-CIS.

φ: L'angle de rotation du groupe diméthylamino. Formation d'un état TICT.

Nous avons calculé les fonctions d'onde, les énergies, les moments dipolaires et les densités électroniques des premiers états singulets et triplets du DCM, en considérant successivement plusieurs géométries de la molécule:

1] $\varphi = 0°$ et θ variable {0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°, 170°}

Ici, nous avons voulu étudier l'isomérisation Trans-Cis du DCM. Nous avons fait les calculs en donnant successivement sept valeurs à l'angle θ autour de la double liaison. Dans ce premier cas, nous n'avons pas envisagé la rotation du groupe diméthylamino ($\varphi = 0°$).
Tous les angles autres que θ sont pris égaux à zéro ($\varphi = \varphi_1 = \varphi_2 = 0$), c'est pourquoi nous dirons parfois abusivement que la molécule est dans une conformation "plane" .

2] $\varphi = 90°$ et θ variable {0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°, 170°}

Dans ce deuxième cas, nous avons également étudié l'isomérisation Trans-Cis du DCM en considérant successivement sept valeurs de l'angle θ, mais nous avons toujours imposé un angle de 90° entre le groupe diméthylamino et le cycle benzénique ($\varphi = 90°$).Tous les autres angles sont égaux à zéro ($\varphi_1 = \varphi_2 = 0$).

Ici, notre objectif était d'une part, de voir si une rotation de 90° du groupe diméthylamino modifiait ou non, l'allure des courbes d'énergie potentielle décrivant l'isomérisation de la molécule autour de la double liaison et d'autre part de regarder si cette rotation pouvait conduire à la formation d'un état TICT, comme c'est le cas pour la molécule de DMABN.

3] $\varphi_1 = 90°$ et tous les autres angles égaux à 0°

Ici, nous avons uniquement envisagé une rotation de 90° autour de la simple liaison C_2 - C_3. Nous voulions regarder si pour cette conformation, il existait des états singulets excités de basse énergie, possédant un fort moment dipolaire (état TICT).

4] $\varphi_2 = 90°$ et tous les autres angles égaux à 0°

Il s'agit ici, d'une rotation de 90° autour de la simple liaison C_1 - C_4 . Le commentaire est identique à celui du cas 3].

VI.1. Conduite des calculs CS INDO MRCI

1) Géométrie de la molécule

La structure cristallographique du DCM n'a jamais été faite. Nous avons donc décomposé artificiellement la molécule en distinguant les groupes les plus importants (stilbène, cycle pyrane, ...). Puis nous avons effectué une synthèse des données cristallographiques de plusieurs molécules possédant ces même groupes chimiques, en consultant essentiellement deux livres [Sutton, 1965] et [Kennard, 1972] qui donnent les longueurs et angles de liaisons de nombreux composés et un article de synthèse [Allen, 1987] qui donne les longueurs de liaisons moyennes dans les composés aromatiques.

Nous avons conservé, comme dans le DMABN, la conformation A, pour les deux hydrogènes du groupe diméthylamino situés dans le plan de la molécule, et une longueur de liaison (azote-benzène) égale à 1,37 Å. Aucune optimisation de cette géométrie n'a été faite (figure VI.2).

La molécule de DCM comportant 40 atomes (23 atomes lourds et 17 atomes d'hydrogène), la dimension de la base des orbitales atomiques et moléculaires est égale à 109. Le DCM possède 114 électrons de valence, il y a donc 57 orbitales moléculaires occupées et 52 orbitales virtuelles : HOMO= 57 et LUMO=58.

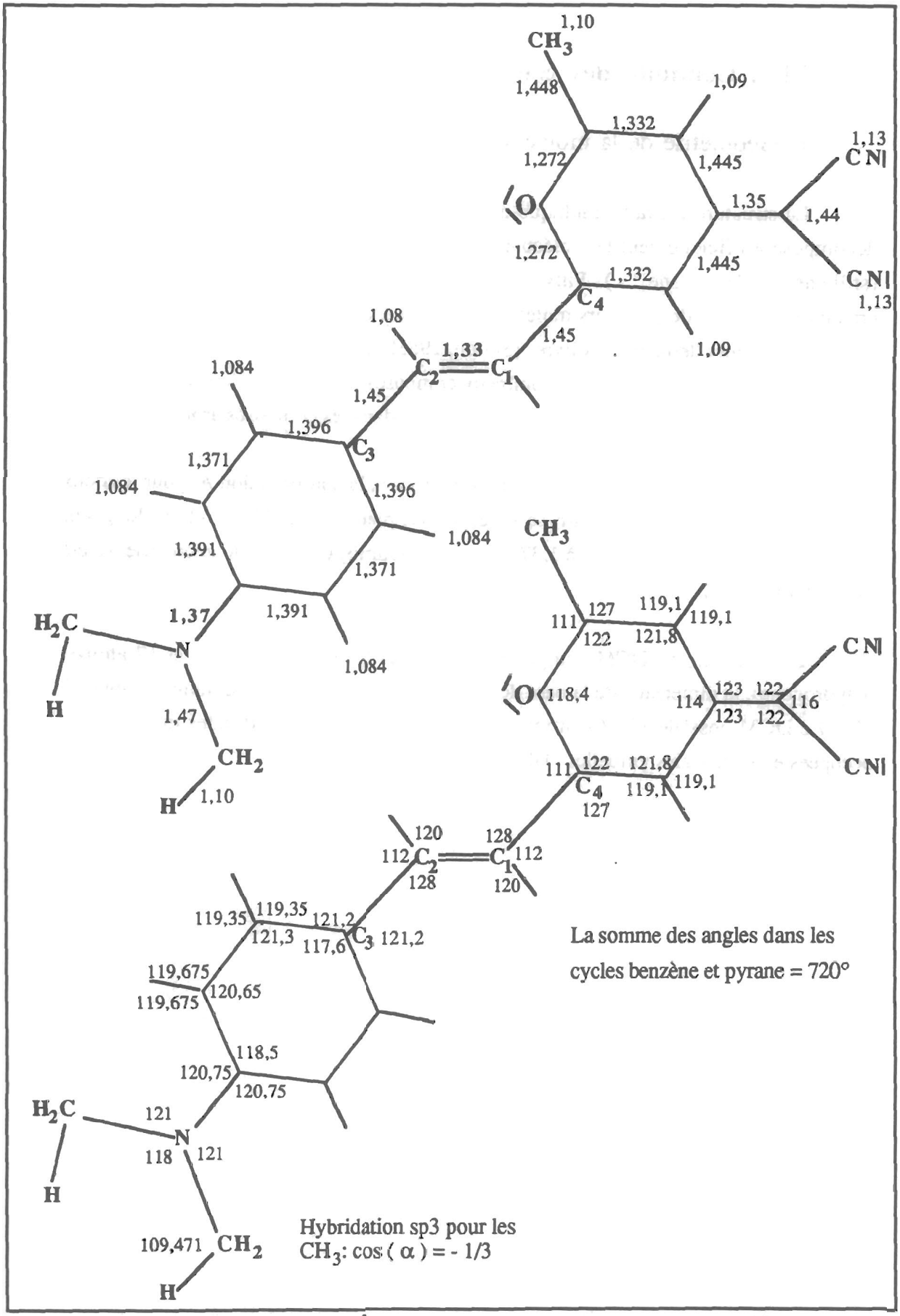


Figure VI.2 : Longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°) de la molécule DCM.

2) Méthode de calcul

Compte tenu de la taille du système à étudier (109 orbitales moléculaires), un calcul MRCI similaire à celui effectué dans le cas du DMABN dans la base complète des orbitales moléculaires n'était pas envisageable car les temps de calcul deviennent beaucoup trop longs.

Nous aurions pu alors être tenté d'effectuer une interaction de configuration des monoexcitées dans la base complète des orbitales moléculaires comme c'est ce qui est souvent pratiqué pour le calcul des états excités. Cette méthode de calcul est cependant totalement inadaptée pour décrire l'isomérisation du DCM, pour les deux raisons suivantes. Premièrement, nous n'aurions pas décrit correctement l'interaction entre l'état fondamental et les premiers états excités au cours de la rotation de la double liaison puisque les déterminants monoexcités n'interagissent pas avec le déterminant SCF de l'état fondamental (théorème de Brillouin). Deuxièmement, une IC des monoexcitées ne donne des résultats fiables que si le poids des fonctions d'onde diexcitées reste faible. Pour le vérifier, nous avions dans un premier temps effectué un calcul INDO-CI dans lequel nous avions considéré toutes les monoexcitations dans le système π total, plus les diexcitations dans un espace π plus restreint (les plus hautes occupées et les plus basses vides), ce qui correspondait environ à 6000 déterminants. Cette étude préliminaire nous a montré que les fonctions d'onde des premiers états électroniques, présentent des coefficients très importants sur les configurations diexcitées notamment pour une rotation de 90° environ autour de la double liaison.

Notre objectif principal étant de décrire correctement les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets au cours de la rotation autour de la double liaison, nous étions donc obligés d'utiliser une procédure de calcul nous permettant de sélectionner de façon itérative tous les déterminants les plus importants à inclure dans l'espace des configurations de référence. Nous avons pour cela utilisé l'algorithme CIPSI qui correspond à un traitement MRCI des états électroniques en améliorant progressivement l'espace des configurations de référence. Cette technique de calcul qui traite de façon équivalente les différents états électroniques en tenant compte de toutes les interactions les plus fortes, était donc bien adaptée pour cette étude.

Le calcul MRCI dans la base complète des OM n'a été effectué que pour la géométrie totalement plane. En effet, le calcul des deux premiers états excités singulets, avec 19 déterminants dans l'espace de référence, durait environ 48 heures!. Nous avons obtenu ainsi, une différence d'énergie entre S_0 et S_1 égale à 3,29 eV. Cette valeur théorique est assez éloignée de la valeur expérimentale. En effet, lorsque l'on tient compte

des effets de solvatation dans le cyclohexane sur cette valeur théorique de 3,29eV, nous obtenons toujours la même valeur c'est à dire environ 3,3 eV (quelque soit le modèle de solvatation). Or dans le cyclohexane, l'énergie de la transition d'absorption du DCM (maximum du spectre pour λ=454nm) est égale à 2,7 eV et celle de la transition de fluorescence (maximum du spectre pour λ=533nm) égale à 2,3 eV. Dans le DCM, contrairement à ce que nous avions obtenu pour le DMABN, la différence d'énergie entre les états S_0 et S_1 obtenue par le calcul est donc surestimée d'environ 1 eV.

Tous les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en limitant le traitement MRCI aux 28 plus hautes OM occupées et 28 plus basses virtuelles : base des OM de 30 à 85. Le critère de sélection de ces OM est le même que celui que nous avions testé au préalable sur le DMABN (cf V.3.3.).

Pour le calcul CIPSI, l'espace des configurations de référence {S} comprenait le déterminant SCF de l'état fondamental, 40 monoexcitations, 22 diexcitations et une configuration triexcitée: nous avions donc inclus 55 déterminants. Nous avons pris comme valeurs des paramètres seuils : $\tau = 0,1$ et $\eta = 0,08$. Nous avons ainsi traité par un calcul variationnel environ 2800 déterminants {S+M}.

Avec ces conditions, pour une géométrie donnée, le calcul CIPSI des trois premiers états singulets durait environ 16 heures. A titre de comparaison, le calcul INDO durait environ 15 minutes et le calcul IJKL, une heure.

Comme pour le DMABN, les moments dipolaires et les répartitions de charge des états électroniques ont été obtenues à partir du calcul des orbitales naturelles.

VI.2 Résultats en phase vapeur

VI.2.1 Etude de l'isomérisation Trans-Cis

VI.2.1.1 Conformation "plane" : $\varphi = 0°$

Nous présentons dans cette partie, les résultats des calculs INDO MRCI des premiers états électroniques du DCM, lorsque l'on fait tourner la molécule autour de la double liaison centrale (angle θ). Ici, l'angle du groupe $N(CH_3)_2$ avec le cycle benzénique est fixé égal à zéro.

Les courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des deux premiers états excités singulets et triplets sont présentées dans la figure VI.3.

Le profil des courbes S_0 et S_1, correspond bien au modèle théorique qui est généralement utilisé pour décrire la photoisomérisation des molécules dérivées du stilbène [Orlandi, 1975, 1979]. Dans ce modèle, on désigne généralement par état "perpendiculaire" ou état "phantom" (que nous noterons P), l'état correspondant au minimum d'énergie dans S_1. La désactivation non radiative des deux isomères dans l'état S_1 s'effectue à partir de cet état "perpendiculaire", qui a une probabilité (α) de se relaxer vers l'état fondamental de l'espèce trans et donc une probabilité ($1-\alpha$) de se relaxer vers l'isomère cis.

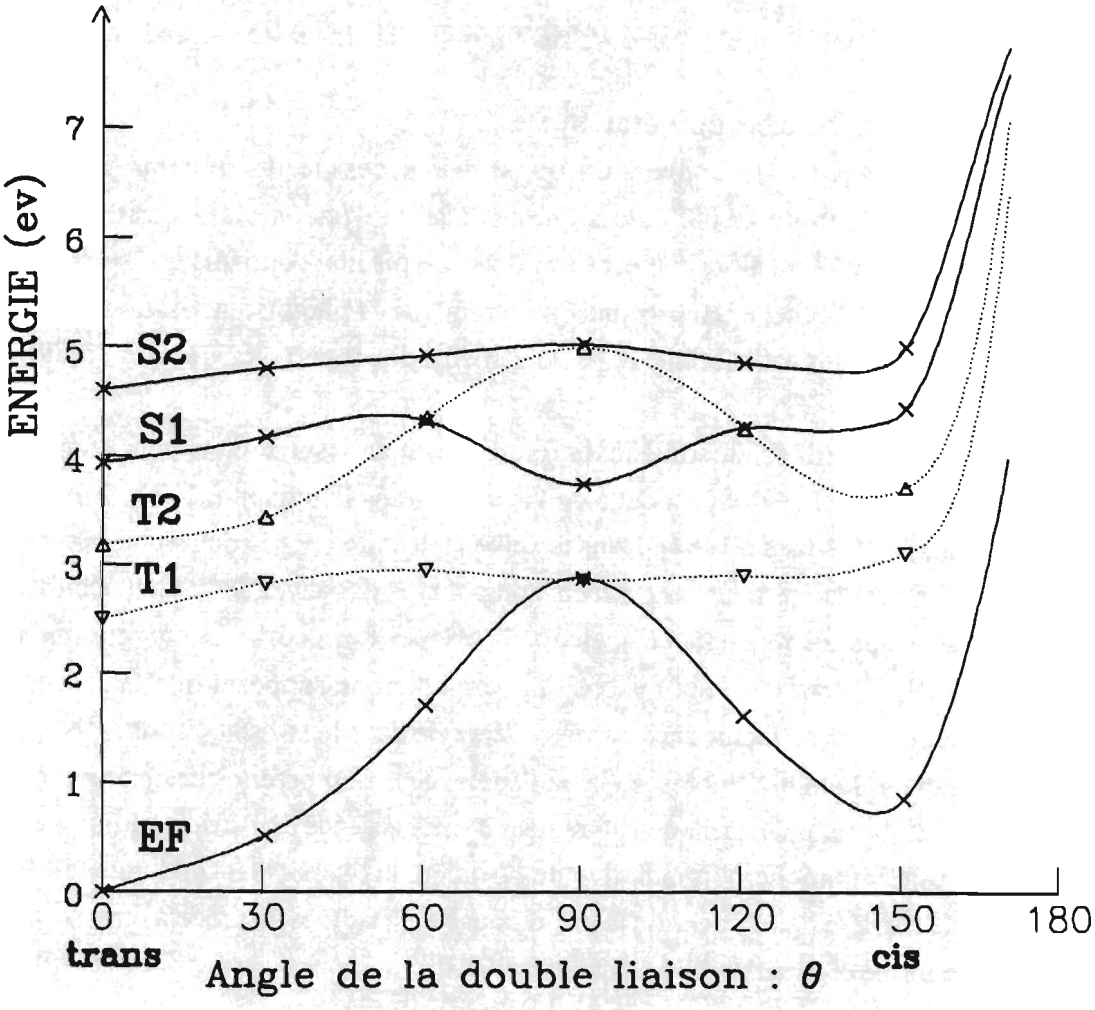


Figure VI.3 : Courbes d'énergie potentielle CS INDO MRCI de l'état fondamental et des deux premiers états excités singulets et triplets, en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison centrale (θ).

Considérons la courbe de l'état fondamental :

Cette courbe présente une très haute barrière d'énergie potentielle (=2,88eV pour θ=90°) qui rend impossible l'isomérisation trans-cis en absence d'une excitation lumineuse. Expérimentalement, nous avons constaté la très grande stabilité des deux isomères en solution, lorsque nous les conservions à l'abri de la lumière (la courbe de l'état fondamental en solution, présente également cette même caractéristique). Pour le stilbène, la hauteur de cette barrière est du même ordre de grandeur : expérimentalement elle a été estimée à 2,08 eV[Saltiel, 1987] et un calcul théorique donne 3 eV [Orlandi, 1979].

Dans l'état fondamental, la conformation la plus stable pour l'isomère cis, correspond à une rotation d'environ 145° autour de la double liaison. Cette instabilité à θ=180° résulte de l'encombrement stérique entre les hydrogènes du cycle benzénique et les atomes portés par le cycle pyrane (oxygène et groupe méthyl).

Considérons la courbe de l'état S_1 :

Dans l'état S_1, la conversion trans*→P nécessite de franchir une barrière d'environ 0,4 eV (pour θ≈60°) alors que pour la conversion cis*→P, il n'y a pas de barrière de potentiel ou alors elle est très faible. Ce résultat confirme les expériences de photolyse laser à l'échelle nanoseconde montrant que la photoisomérisation cis*→trans est un processus plus efficace que la photoisomérisation trans*→cis [Meyer, 1989].

Dans les dérivés du stilbène, la fluorescence de l'isomère cis peut bien souvent être totalement négligée devant celle de l'isomère trans [Kunjappu, 1987; Gruen, 1983, 1989; Smit, 1985; Maeda, 1984]. Dans le stilbène, la durée de vie de l'isomère cis est très courte de l'ordre de 1ps dans les solvants non polaires [Doany, 1985]. Cette courte durée de vie, ainsi que les résultats des calculs théoriques des courbes d'énergie potentielle [Orlandi, 1979], sont les deux raisons qui permettent de supposer que le processus de relaxation cis*→P s'effectue sans barrière d'énergie dans le stilbène [Todd, 1990]. D'une façon générale, la faible fluorescence ou l'absence de fluorescence des isomères cis des dérivés du stilbène, pourraient donc être liées à cette absence de barrière, qui favorise une relaxation préférentielle non radiative de l'isomère cis vers l'état fondamental. Pour le stilbène, la barrière dans S_1 entre l'isomère trans* et l'état P est estimée à environ 0,15 eV (étude théorique et expérimentale) [Orlandi, 1979].

La différence d'énergie entre les états S_0 et S_1 est égale à 3,93 eV pour l'isomère Trans (θ=0°) et à 3,58 eV pour l'isomère Cis (θ=145°), ce qui correspond à un écart de 0,35 eV. Ce résultat confirme les expériences de fluorescence du DCM à l'état solide. En effet, le spectre de fluorescence de l'isomère cis, comparé à celui du trans, est bien décalé

vers les grandes longueurs d'onde : on observe un décalage de 94 nm soit une différence d'énergie d'environ 0,3 eV. En solution, par contre, nous n'avons pas pu obtenir le spectre d'émission du cis et les spectres d'absorption des deux isomères ne présentent qu'un très faible décalage spectral.

Nous avons reporté dans le tableau VI.1, les charges nettes des atomes de carbone C_1 et C_2 de la double liaison, pour deux géométries du DCM : θ=0° et θ=90°. Les cinq premiers états électroniques ont été analysés. On constate que les charges nettes sont proches de zéro partout, excepté pour l'état S_1 à θ=90°. La charge nette de l'atome de carbone situé du côté du groupe donneur d'électron, est égale à +0,5 e^- et celle de l'atome de carbone situé du côté du groupe accepteur est égale à -0,5 e^- . **Ce résultat qui met bien en évidence le caractère zwittérionique de l'état S_1 à θ =90°**, confirme les théories sur la nature des états intermédiaires twistés : état fondamental et état triplet biradicaloïdes et état singulet zwittérionique [Salem, 1972, 75, 82; Michl, 1990; Bonacic-Koutecky, 1987].

		EF	T_1	T_2	S_1	S_2
θ=0°	C_1	-0,038	-0,020	-0,022	-0,063	-0,142
	C_2	+0,075	+0,042	+0,033	+0,048	+0,041
θ=90°	C_1	+0,014	+0,026	-0,063	**-0,533**	+0,028
	C_2	-0,026	-0,031	-0,026	**+0,565**	-0,097

Tableau VI.1 : Charges électroniques nettes des atomes de carbone C_1 et C_2 de la double liaison, dans les 5 premiers états électroniques du DCM. Deux conformations de la molécule sont présentées: molécule plane (θ=0°) et twistée à 90 degrés autour de la double liaison (θ=90°).

Dans le tableau VI.2 , nous donnons la description MRCI des fonctions d'onde des états S_0, S_1 et S_2 pour trois valeurs particulières de l'angle θ (0°, 90° et 150°). Rappelons que les orbitales HOMO et LUMO correspondent respectivement aux OM 57 et 58. Les orbitales 56 et 57 sont des orbitales π . Elles ont des coefficients importants (≈0,2) sur la double liaison, le cycle pyrane et le cycle benzénique et présentent de plus un fort coefficient (≈0,4) sur l'orbitale hybride du doublet libre de l'azote du groupe diméthylamino. Les orbitales 58 et 59 sont des π^* (dé)localisées également sur la double liaison, les cycles pyrane et benzène. Elles n'ont qu'un faible coefficient sur le doublet de l'azote (respectivement 0,01 et 0,1). A θ=0° comme à θ=90°, c'est l'orbitale 55 qui représente le mieux l'orbitale "n" du doublet de l'azote (coefficient ≈0,5).

		Monoexcitations	$\Sigma^{mo}_{\|C_k\|}$	Diexcitations	$\Sigma^{di}_{\|C_k\|}$
	EF	0,98 ϕ_0	0,05		0,5
θ= 0°	S_1	0,64 (H→L)	1,6		0,4
	S_2	0,61 (56→58)	1,5	0,22 (H^2→L^2)	0,7
	EF	0,66 ϕ_0 et 0,37 (H→L)	0,5	0,40 (H^2→L^2) et 0,10 (56 57→58 58)	**1,1**
θ= 90°	S_1	0,71 ϕ_0 et 0,41 (H→L)	1,0	0,20 (H^2→L^2)	**0,5**
	S_2	0,44 (56→58)	1,0	0,31 (H^2→L^2) et 0,31 (57 57→58 59)	**1,8**
	EF	0,98 ϕ_0	0,05		0,5
θ= 150°	S_1	0,64 (H→L)	1,5		0,3
	S_2	0,59 (56→58)	1,4	0,31 (H^2→L^2)	1,0

Tableau VI.2 : Description MRCI des fonctions d'onde des états S_0, S_1 et S_2 du DCM pour trois valeurs de l'angle de rotation autour de la double liaison θ={0,90,150°}. ϕ_0 désigne le déterminant SCF de l'état fondamental. Nous n'avons reporté ici que les monoexcitations ayant un coefficient supérieur à 0,2 et que les diexcitations ayant un coefficient supérieur à 0,1. Nous donnons pour chaque état, la somme des coefficients C_K sur les mono- et sur les diexcitations (précision ± 0,05).

Ces résultats illustrent l'importance des configurations diexcitées, principalement pour θ=90°. Dans la géométrie perpendiculaire, c'est la $HOMO^2$→$LUMO^2$ qui est la configuration diexcitée ayant le poids prépondérant sur les fonctions d'onde des trois premiers états singulets.

On observe un très fort croisement évité entre S_0 et S_1. Dans la géométrie perpendiculaire, ce sont essentiellement les trois mêmes configurations ϕ_0 , HOMO→LUMO et $HOMO^2$→$LUMO^2$ qui décrivent S_0 et S_1 . Les interactions répulsives entre les deux états diabatiques S_0 et S_1 sont donc considérables. La différence d'énergie entre les états S_0 et S_1 à θ=90° est égale à 0,8 eV et il est peu probable que les effets de solvant fassent se "croiser" ces deux courbes (figure VI.3). Pour les composés non symétriques dérivés de l'éthylène, c'est uniquement au voisinage de θ=90°, que les états S_0 et S_1 commencent à être mélangés et à se repousser. C'est pourquoi dans ce cas,

en présence d'un solvant polaire, le croisement évité entre S_0 et S_1 fait apparaître une structure en double puits dans l'état adiabatique S_1 [Salem,1975]. Dans le DCM, par contre, les interactions répulsives entre S_0 et S_1 étant déjà très importantes dès que la double liaison commence à tourner, les courbes S_0 et S_1 s'évitent de beaucoup plus loin et **on n'observe donc pas cette structure en double puits sur la courbe adiabatique de l'état S_1** (figure VI.3).

Dans l'état fondamental, les isomères trans et cis ont le même moment dipolaire, égal à 8,4 Debye (tableau VI.3).

Lorsque l'on regarde la répartition des charges électroniques dans l'état P (S_1 avec θ=90°), on constate que cet état transitoire, bien qu'ayant effectivement un moment dipolaire élevé, ne correspond pas à un état à transfert de charge du type (D^+—A^-) où D désignerait le groupe diméthylamino et A le groupe dicyano (tableau VI.4) [Maeda, 1984].

Le premier état singulet excité (S_1 à θ=0°) bien que possédant un moment dipolaire relativement élevé (μ = 12,41 D) ne présente pas un caractère de transfert de charge intramoléculaire par appauvrissement électronique du groupe diméthylamino au profit des autres groupes (tableau VI.4). Cette valeur du moment dipolaire (12,41 D) n'est cependant pas suffisamment élevée pour être compatible avec les résultats de l'étude du solvatochromisme du DCM. Nous avions en effet évaluer la valeur du moment dipolaire de l'état excité fluorescent entre 18 et 28 Debye (cf. Annexe B).

	$\theta = 0°$	$\theta = 30°$	$\theta = 60°$	$\theta = 90°$	$\theta = 120°$	$\theta = 150°$	$\theta = 170°$
EF	**8,44**	8,69	9,20	2,95	9,01	**8,42**	7,94
S_1	**12,41**	12,63	13,51	15,66	13,36	14,07	16,13
S_2	14,32	10,11	6,74	8,20	6,79	9,63	14,75

Tableau VI.3 : Moments dipolaires des états : S_0, S_1 et S_2 en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison (θ).

Dans la géométrie totalement plane, aucun des trois premiers états excités singulets du DCM ne semble correspondre à cet état excité fortement "polaire" que nous attendions compte tenu des très grands déplacements de Stokes, observés dans les solvants polaires.

Pour le DMABN dans la géométrie perpendiculaire (une rotation de 90° du groupe diméthylamino), l'état S_1 possède un fort moment dipolaire égal à 14 Debye et présente de plus un fort transfert de charge intramoléculaire du groupe diméthylamino vers le cycle

benzénique. Il devenait donc indispensable de regarder si dans le DCM, une rotation du groupe diméthylamino pouvait modifier suffisamment la nature des états électroniques de façon à conduire à l'existence d'un état excité fluorescent possédant un grand moment dipolaire (18 D< μ_e <28 D).

	DCM plan (θ = 0°)				θ = 90°	
Groupe	EF	S_1	S_2	S_3	EF	S_1
$N(CH_3)_2$	-0.0140	+0.0795	+0.1597	+0.0273	-0,0037	+0.0357
Cycle benzène	+0.0693	+0.0980	+0.0961	+0.0522	-0,0044	+0.1509
Double liaison	-0.0144	-0.0817	-0.1337	-0.0378	-0,2357	-0.0491
Cycle pyrane	+0.2130	+0.2062	+0.2134	+0.1113	+0,3729	+0.1955
$C-(CN)_2$	-0.2539	-0.3020	-0.3355	-0.1530	-0,1290	-0.3330
μ (Debye)	8,44	12,41	14,32	8,65	2,95	15,66

Tableau VI.4 : Répartition des charges électroniques sur les cinq groupes constituant la molécule de DCM lorsque θ=0°. Nous donnons également la répartition des charges pour l'état " P " (état S_1) et l'état fondamental lorsque θ=90°.

VI.2.1.2. Conformation "twistée" : φ = 90°

Les courbes d'énergie potentielle présentées dans la figure VI.4 , ont été obtenues en imposant constamment un angle de 90° entre le groupe diméthylamino et le cycle benzénique (φ = 90°). Nous avons dans cette figure, pris arbitrairement comme origine des ordonnées, l'énergie de l'état fondamental correspondant à θ=0° et φ=90°. Ces courbes sont très semblables à celles que nous avions obtenues lorsque φ était égal à zéro degré (cf. figure VI.3). Lorsque nous avions effectué juste un calcul d'interaction de configuration du DCM, nous avions également constaté que la rotation du groupe diméthylamino (φ= 0, 30, 60 et 90°) ne faisait que déplacer les courbes d'énergie potentielle d'isomérisation vers les hautes énergies, sans en modifier l'allure. Lorsque φ est égal à 90 degrés, on observe un décalage d'environ 0,4 eV de toutes ces courbes, par rapport au cas où φ est égal à 0 degré. Ce résultat est illustré par la figure VI.5, dans laquelle nous avons porté les énergies relatives de S_0, S_1 et S_2 pour φ=0° et φ=90° (dans ce cas, θ=0°).

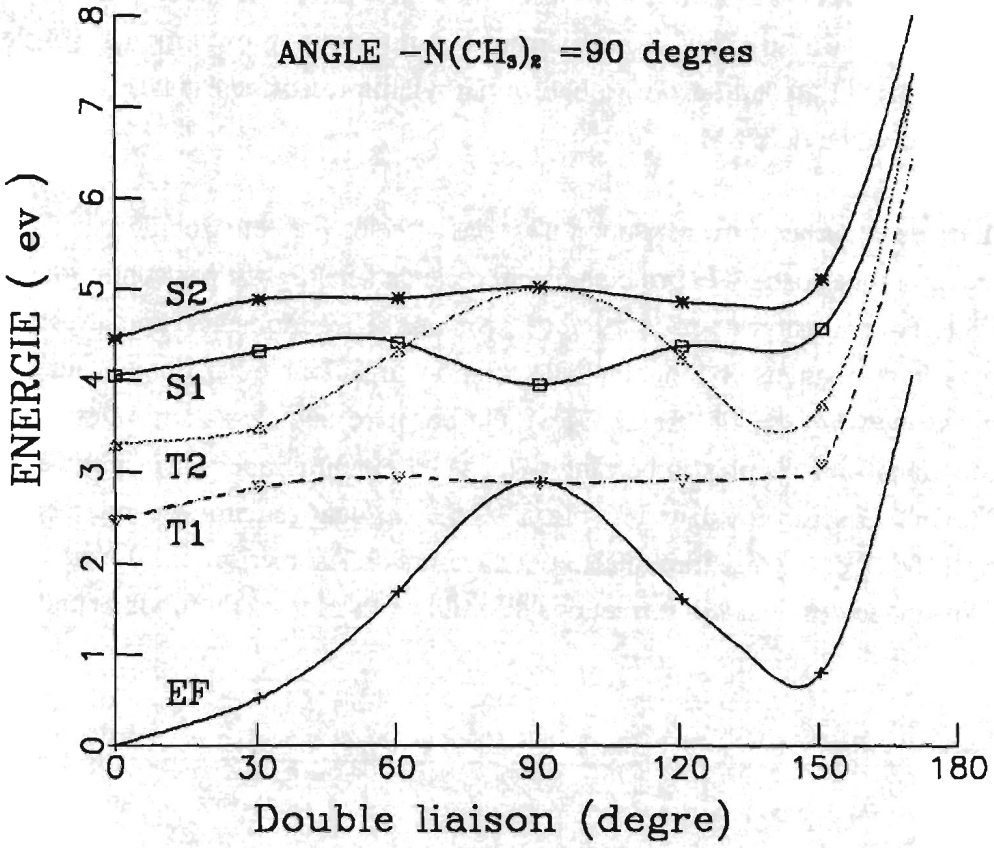


Figure VI.4 : Courbes d'énergie potentielle CS INDO MRCI de l'état fondamental et des deux premiers états excités singulets et triplets, en fonction de l'angle de rotation de la double liaison centrale (θ) lorsque l'angle φ est égal à 90° (DCM en phase gazeuse).

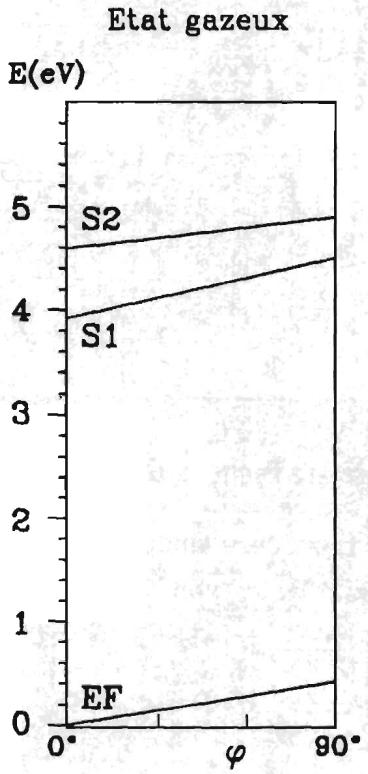


Figure VI.5 : Energies relatives des trois premiers états singulets pour φ=0° et φ=90° (ici, θ=0°).

Il n'y a pas de croisement évité entre S_1 et S_2, comme c'était le cas pour la molécule de DMABN.

Ce premier résultat démontre que, en phase gazeuse, l'isomérisation et la rotation du groupe diméthylamino sont deux mouvements totalement indépendants. La rotation du groupe diméthylamino n'affecte pas le processus de photoisomérisation du DCM.

Si l'allure des courbes d'isomérisation n'est pas affectée par cette rotation, la nature des états électroniques excités et principalement celle de l'état S_2, est par contre grandement modifiée. Pour illustrer ce résultat, nous avons tracé les moments dipolaires des trois premiers états singulets en fonction de la rotation de la double liaison pour les deux cas extrêmes : φ=0° et φ=90° (figure VI.6). On constate que c'est dans l'état S_2 que les modifications sont les plus importantes (les valeurs numériques correspondant au cas φ=90°, sont rassemblées dans le tableau VI.5). On peut remarquer également que le caractère TICT de S_2 disparait totalement au cours de l'isomérisation. Il n'est important qu'au voisinage des deux conformations d'équilibre cis et trans du fondamental (θ=0 ou 150°).

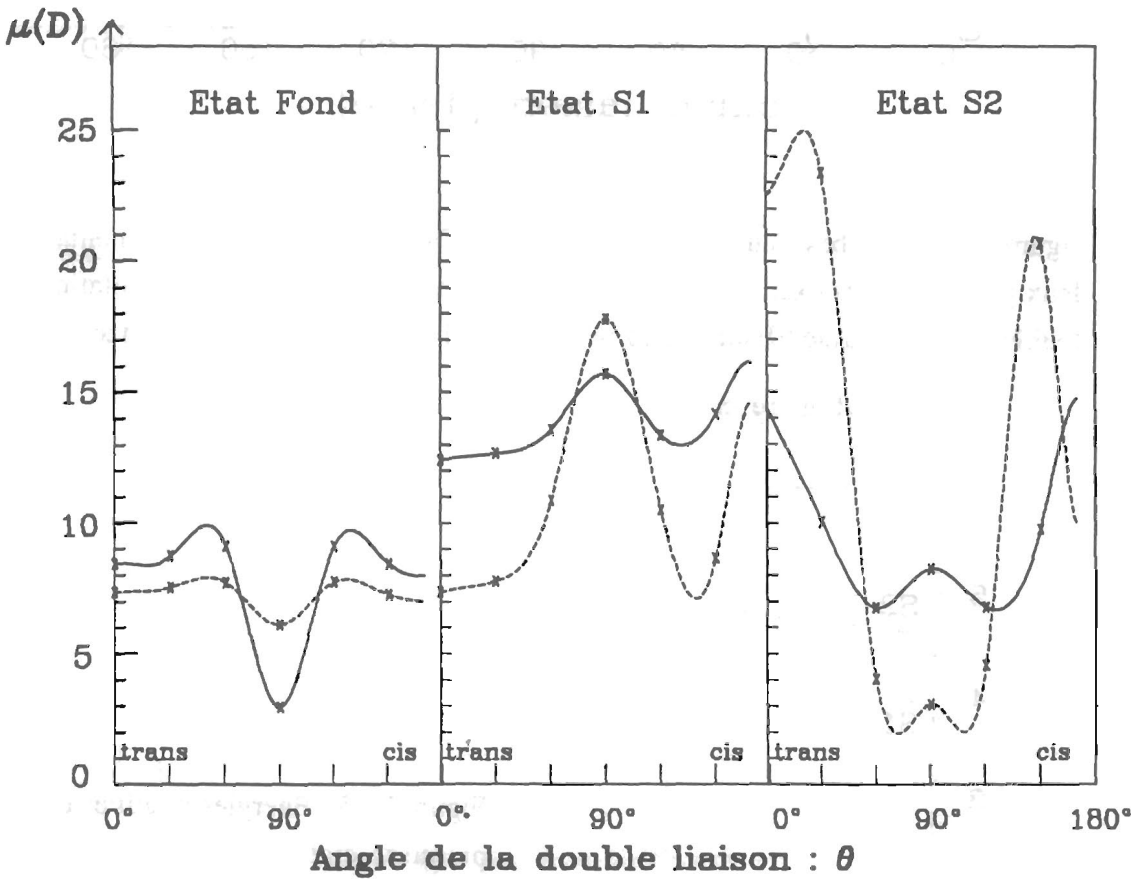


Figure VI.6 : Moments dipolaires des trois premiers états singulets en fonction de la rotation autour de la double liaison centrale. Deux conformations du groupe diméthylamino sont représentées : ——— (φ =0°) et --------- (φ=90°).

φ=90°	θ = 0°	θ = 30°	θ = 60°	θ = 90°	θ = 120°	θ = 150°	θ = 170°
EF	**7,36**	7,53	7,74	6,08	7,70	7,23	6,96
S_1	**7,36**	7,74	10,73	17,76	10,64	8,49	14,59
S_2	**22,53**	23,54	4,22	3,07	4,31	20,79	9,99

Tableau VI.5 : Moments dipolaires (μ en D) des trois premiers états singulets, lorsque φ=90°.

Lorsque θ=0°et φ=90°, l'état S_1 a un moment dipolaire faible, égal à celui de l'état fondamental μ= 7,36 D. Par contre, l'état S_2 possède un très fort moment dipolaire égal à 22,5 D. Si on suppose que c'est effectivement l'état S_2 qui fluoresce, cette valeur du moment dipolaire est compatible avec notre étude du solvatochromisme du DCM : 18 D < μ_e < 28 D.

Nous avons deux façons de montrer que cet état fortement "polaire" (S_2 pour θ=0° et φ=90°) est un état TICT du même type que celui que nous avions étudié dans le DMABN : soit regarder la répartition des charges électroniques, soit examiner la fonction d'onde de cet état.

La répartition des charges dans les quatre premiers états singulets du DCM, lorsque θ=0° et φ=90° est donnée dans le tableau VI.6. Comme dans l'état TICT du DMABN, le transfert de charge dans l'état S_2 (φ=90°) du DCM, s'effectue essentiellement sur le cycle benzénique et en particulier sur l'atome de carbone du cycle, le plus proche de l'azote (figure VI.7). Au cours de la rotation du groupe diméthylamino, 90% (=0,48/0,53) de la charge provenant du groupe $N(CH_3)_2$ est transférée sur le cycle benzénique.

	DCM (θ = 0° et φ=90°)			
Groupe	EF	S_1	S_2	S_3
$N(CH_3)_2$	-0,0916	-0,0890	**+0,6925**	-0,0928
Cycle benzène	+0,1338	+0,1438	**-0,3864**	+0,0914
Double liaison	-0,0070	-0,0600	**-0,1443**	-0,0662
Cycle pyrane	+0,2124	+0,2686	**+0,1840**	+0,1530
$C-(CN)_2$	-0,2476	-0,2634	**-0,3458**	-0,0854
Moment dipolaire: μ(Debye)	7,36	7,36	**22,53**	3,69

Tableau VI.6 : Répartition des charges électroniques sur les cinq groupes constituant la molécule de DCM pour une rotation de 90° du groupe diméthylamino (φ=90° et θ=0°).

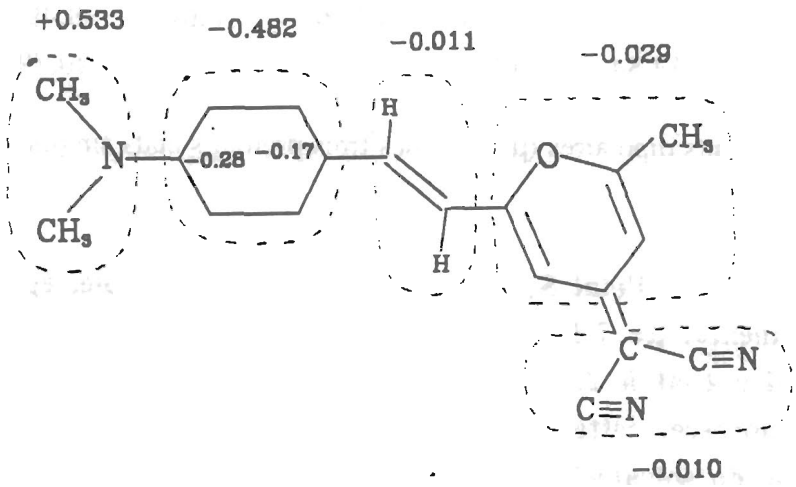


Figure VI.7 : Changement de la répartition des charges (Δq) dans l'état S_2 induite par une rotation de 90 degrés du groupe diméthylamino. $\Delta q = q(\varphi=90°) - q(\varphi=0°)$ où q désigne la charge nette d'un des cinq groupes constituant la molécule de DCM.

Examinons maintenant les fonctions d'onde des trois premiers états singulets lorsque $\theta=0°$ et $\varphi=90°$ (on ne considère pour les monoexcitations, que celles qui ont un coefficient supérieur à 0,2 et pour les diexcitations, que celles ayant un coefficient supérieur à 0,1) :

EF : $0{,}99\ \phi_0$

S_1 : $0{,}65\ (H \rightarrow L) + 0{,}12\ (H^2 \rightarrow L^2)$ H=57 et L=58

S_2 : $0{,}44\ (56 \rightarrow 58) + 0{,}38\ (56 \rightarrow 59) + 0{,}30\ (56 \rightarrow 61)$ état "TICT"

Pour cette géométrie de la molécule ($\theta=0°$ et $\varphi=90°$), l'orbitale 56 correspond assez bien à l'orbitale "n" de l'azote: elle a des coefficients nuls sur toutes les hybridations ayant le caractère π (illustration du découplage orbitalaire) et possède un très fort coefficient égal à 0,85 sur l'hybride "n" de l'azote du groupe diméthylamino.

Les orbitales 57, 58, 59 et 61 sont des orbitales π (ou π^*) délocalisées essentiellement sur la double liaison centrale et les deux cycles, benzène et pyrane. Ces quatres OM ont toutes un coefficient nul sur l'hybride correspondant au doublet libre de l'azote.

L'état S_1 correspond donc essentiellement à une excitation électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ alors que l'état TICT est comme dans le DMABN du type $n \rightarrow \pi^*$.

Nous allons maintenant souligner les deux différences essentielles entre l'état TICT du DMABN et l'état TICT du DCM.

1) Dans le DCM, il n'y a pas de croisement évité entre S_1et S_2, lorsque l'on fait tourner le groupe diméthylamino . L'état TICT ne correspond en fait qu'au deuxième état singulet excité : état S_2 (figure VI.5).

2) Comparons maintenant la différence d'énergie (ΔE) entre l'état localement excité (S_1 à θ=0° et φ=0°) et l'état TICT (S_2 à θ=0° et φ=90°) pour la molécule de DCM (figureVI.5) et pour la molécule de DMABN (Tableau V.1). Pour ces deux molécules, l'état TICT en phase gazeuse étant situé plus haut en énergie que l'état LE, on ne peut donc pas observer la fluorescence de l'état TICT en phase gazeuse:

Pour le DMABN : ΔE = 4,39 - 4,09 = 0,30 eV

Pour le DCM : ΔE = 4,87 - 3,93 = 0,94 eV

Pour les modèles de solvatation considérés comme les plus raisonnables d'après les tests sur le DMABN, l'ordre de grandeur de l'énergie de solvatation est le suivant : un état possédant un moment dipolaire de l'ordre de 20 Debye est abaissé en moyenne de 0,7 eV dans un solvant très polaire comme l'acétonitrile.

L'état TICT du DCM étant situé très haut en énergie en phase gazeuse, il semble peu probable que les solvants polaires puissent le stabiliser à un niveau d'énergie inférieur à celui de l'état LE. La relaxation LE→TICT nous semble donc peu probable même dans les solvants polaires.

Avant de présenter et commenter les résultats que nous avons obtenus en solution pour la conformation perpendiculaire du groupe diméthylamino, nous allons regarder s'il n'existe pas d'autre(s) état(s) TICT de faible énergie, lorsque l'on envisage une rotation de 90° autour des deux autres simples liaisons du DCM.

VI.2.2. Recherche des autres états TICT.

Dans la molécule de DCM, trois simples liaisons sont théoriquement susceptibles de conduire à la formation d'un état TICT. Nous avons comparé dans la figure VI.8 , les niveaux d'énergie de S_0, S_1 , S_2 et S_3 pour la géométrie totalement plane et pour la géométrie perpendiculaire (φ_1 ou φ_2 =90°). Ici encore, on n'observe jamais de croisement évité entre les états S_1 et S_2. L'état S_2 est toujours situé très haut en énergie, il est proche de l'état S_3. En solution, même dans un solvant très polaire, les états S_2 et S_3 sont toujours beaucoup plus hauts en énergie que l'état S_1.

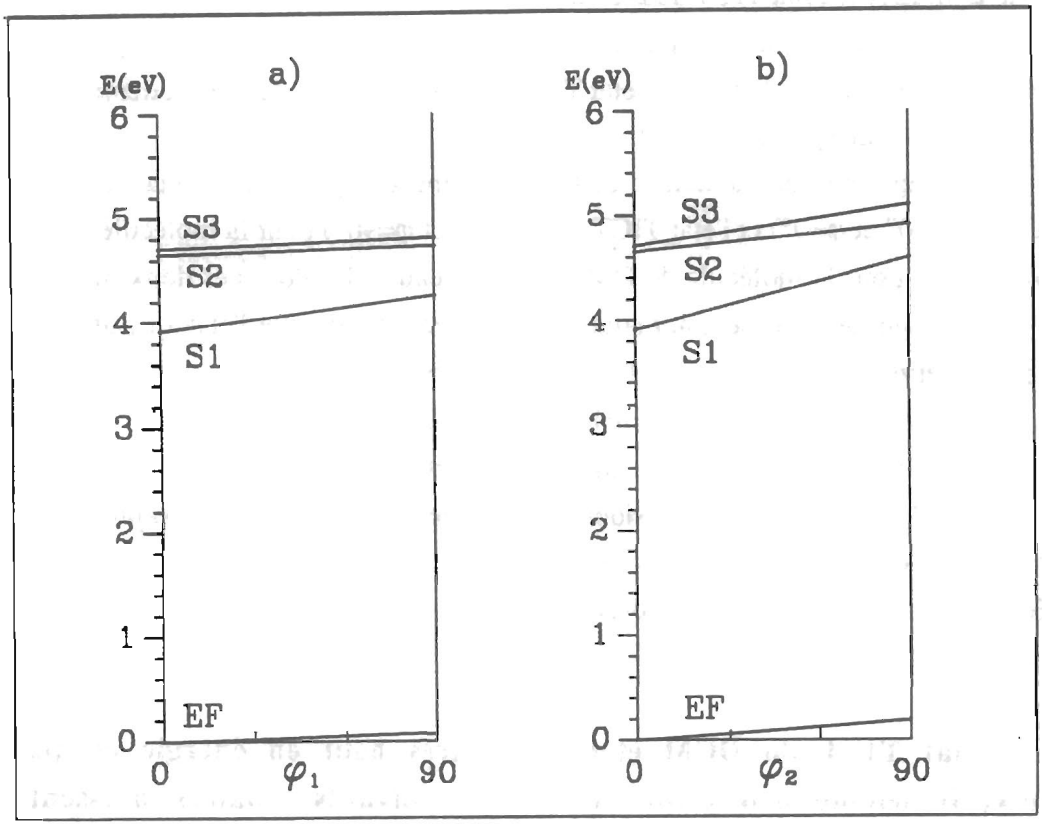


Figure VI.8 : Energies relatives des quatre premiers états singulets du DCM, dans la géométrie totalement plane et dans la géométrie perpendiculaire: a) φ_1 =90° , b) φ_2 = 90°.

Lorsque l'on examine les moments dipolaires et les répartitions de charge dans ces trois premiers états singulets excités, on constate (Tableau VI.7):

1) Aucun de ces états ne présente un moment dipolaire suffisamment grand pour être compatible avec nos résultats du solvatochromisme. La valeur la plus élevée (μ=13,78 D) correspond à l'état S_3 lorsque φ_2 est égal à 90°.

2) Lorsque l'on regarde l'ensemble du tableau, on constate que comme pour l'état fondamental dans la géométrie totalement plane, il y a toujours un transfert d'électron relativement important ($\Delta q \approx 0,2$) du cycle pyrane vers le groupe dicyano. Ce résultat souligne l'importance du caractère inductif attracteur du groupe dicyano vis à vis des électrons du cycle pyrane. Lorsque φ_1 = 90°, dans l'état S_2, il y a en plus un transfert de charge du groupe diméthylamino vers le cycle benzénique ($\Delta q \approx 0,3$); c'est pourquoi l'on observe un moment dipolaire légèrement supérieur (μ= 11,38 D) à ceux des états S_0 et S_1.

3) A titre de comparaison, nous pouvons rappeler que dans l'état TICT du DCM (rotation de 90° du groupe diméthylamino), la charge du groupe $N(CH_3)_2$ était égale à +0,69 e^- et celle du cycle benzène égale à -0,39 e^-.

	$\varphi_1 = 90°$				$\varphi_2 = 90°$			
	EF	**S_1**	**S_2**	**S_3**	**EF**	**S_1**	**S_2**	**S_3**
$N(CH_3)_2$	-0,025	-0,020	+0,284	-0,027	-0,017	+0,032	+0,247	+0,259
Benzène	+0,060	+0,062	-0,269	+0,062	+0,068	+0,060	-0,253	-0,061
C = C	+0,003	-0,019	+0,030	-0,082	-0,019	-0,048	+0,034	-0,152
Pyrane	+0,209	+0,288	+0,239	+0,060	+0,219	+0,293	+0,245	+0,256
Dicyano	-0,247	-0,310	-0,284	-0,013	-0,252	-0,337	-0,272	-0,301
μ(D)	7,98	9,03	**11,38**	3,62	8,03	10,67	10,02	13,78

Tableau VI.7 : Répartition des charges électroniques pour une conformation perpendiculaire autour de la simple liaison C_2-C_3 (φ_1 =90°) ou bien C_1-C_4 (φ_2 =90°).

La conclusion de cette étude est donc qu'il n'existe pas d'état TICT dans le DCM, lorsque l'on envisage une rotation de 90° autour des simples liaisons C_2-C_3 ou C_1-C_4.

L'efficacité du processus de photoisomérisation du DCM est grandement affectée par la polarité du solvant. Puisque pour ces deux géométries perpendiculaires, nous n'avons pas trouvé d'état excité présentant un caractère suffisamment "polaire", il est inutile de calculer les courbes d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison.

VI.2.3 Comparaison avec le DCS. Résumé de nos calculs.

Les structures des molécules de DCM et de DCS sont très semblables, la seule différence importante entre ces deux molécules étant la présence d'un cycle benzène (DCS) à la place du cycle pyrane (DCM). La molécule de DCS ayant été comme le DCM étudiée à la fois d'une façon expérimentale et théorique, il était intéressant de regarder si la fluorescence et l'isomérisation de ces deux molécules avaient des comportements semblables.

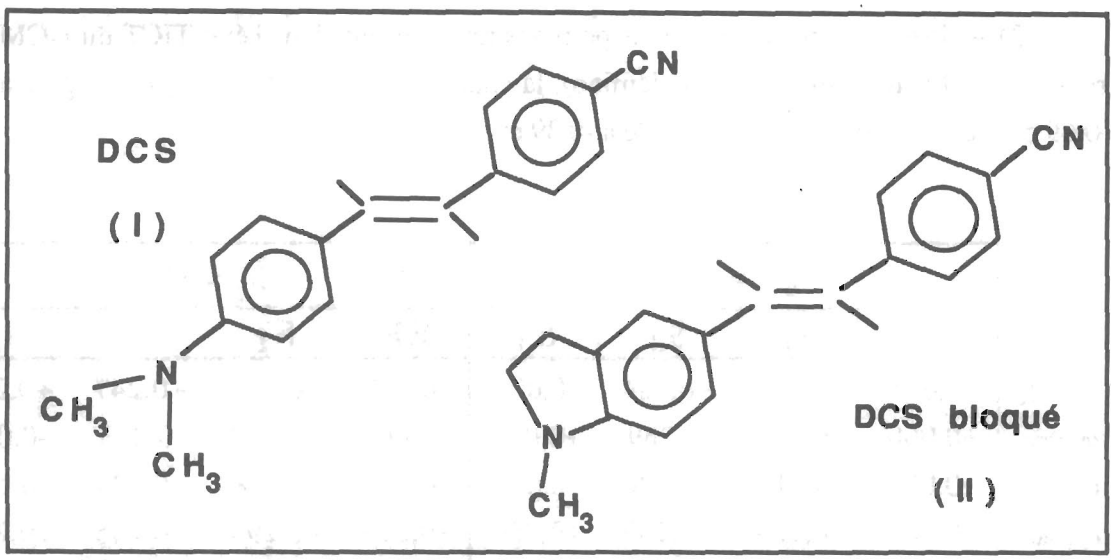


Figure VI.9 : La molécule de DCS (I) et son dérivé bloqué (II) dans lequel le groupe diméthylaminophényl est remplacé par un groupe indoline.

Ni la molécule de DCS, ni son dérivé bloqué (figure VI.9) ne présentent de fluorescence duale à l'état stationnaire. Même dans les solvants polaires, il n'y a toujours qu'une seule large bande de fluorescence. En 1983, Gruen mesura et compara les rendements quantiques de fluorescence (ϕ_f) et d'isomérisation ($\phi_{trans \rightarrow cis}$) de ces deux composés dans une vingtaine de solvants [Gruen, 1983]. Il n'observa pas de différence notable entre ces deux molécules. Lorsque la polarité du solvant augmente, pour ces deux composés, Gruen signala une très faible augmentation de ϕ_f, s'accompagnant d'une légère diminution de $\phi_{trans \rightarrow cis}$.

Contrairement au cas du DCM, les rendements quantiques de fluorescence et d'isomérisation du DCS ne sont pratiquement pas modifiés par la nature du solvant. Par rapport au DCM, les rendements d'isomérisation du DCS ($\phi_{trans \rightarrow cis} \approx 0,4$) sont plus élevés et les rendements de fluorescence ($\phi_f \approx 0,1$) plus faibles.

La conclusion de l'étude de Gruen est que, si il y a un état TICT fluorescent dans le DCS, ce n'est pas la rotation du groupe diméthylamino qui est impliquée.

En 1988, Rullière publia les spectres de fluorescence du DCS, résolus à l'échelle picoseconde. Dans les solvants non polaires, il n'observa jamais de fluorescence duale. Par contre, dans les solvants polaires il observa bien deux bandes distinctes : l'intensité de la bande "bleue" décroissant et la bande "rouge" devenant de plus en plus intense au cours du temps (40 ps< t <260 ps) [Gilabert, 1988]. Ces résultats furent alors interprétés en supposant l'existence d'un état TICT, correspondant à une rotation du groupe diméthylaminophényl (ou du groupe -C_6H_6–CN) [Rettig, 1989].

Afin de confirmer cette hypothèse, une étude théorique (calcul du type CNDO-IC) de la molécule de DCS a déjà été effectuée [Rettig, 1989, 1991]. Les auteurs ne donnent

cependant aucun renseignement sur le calcul des états excités (nature de l'interaction de configuration ?). De plus, leurs résultats n'étant pas suffisamment complets pour pouvoir commenter l'efficacité des différents processus de désactivation de l'état LE dans le DCS, nous ne les rappellerons pas ici . **Par contre, nous utiliserons une façon similaire de résumer nos résultats sur le DCM dans le but de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de l'article théorique sur le DCS** [Rettig, 1991] (figure VI.11 et tableau VI.8).

Contrairement à ce qui est supposé dans le cas du DCS, nous avons montré qu'il n'existe pas d'état TICT dans le DCM lorque l'on envisage une rotation de 90° du groupe diméthylaminophényl ($\varphi_1 = 90°$) ou bien du cycle pyrane ($\varphi_2 = 90°$). Nous avons même examiné les états singulets excités de haute énergie (jusqu'à S_3). On voit donc qu'il est très délicat d'extrapoler le comportement du DCM à partir des conclusions de l'étude du DCS [Rettig, 1989].

Lorsque il y a un état TICT fluorescent, la fluorescence et l'isomérisation du composé sont généralement interprétés à l'aide du schéma représenté dans la figure VI.10. Dans ce modèle, deux voies de désactivation de l'état LE sont en compétition, d'une part la rotation autour de la double liaison conduisant à la formation de l'état ^1P (état S_1 dans la conformation perpendiculaire) qui se relaxe ensuite de façon non radiative vers l'état fondamental de l'isomère trans ou cis et d'autre part la rotation autour de la simple liaison conduisant à la formation d'un état TICT fluorescent. Dans les solvants polaires, l'énergie de l'état TICT est abaissée du fait du caractère polaire de cet état, ce qui favorise le processus de désactivation LE→TICT [Rettig, 1989].

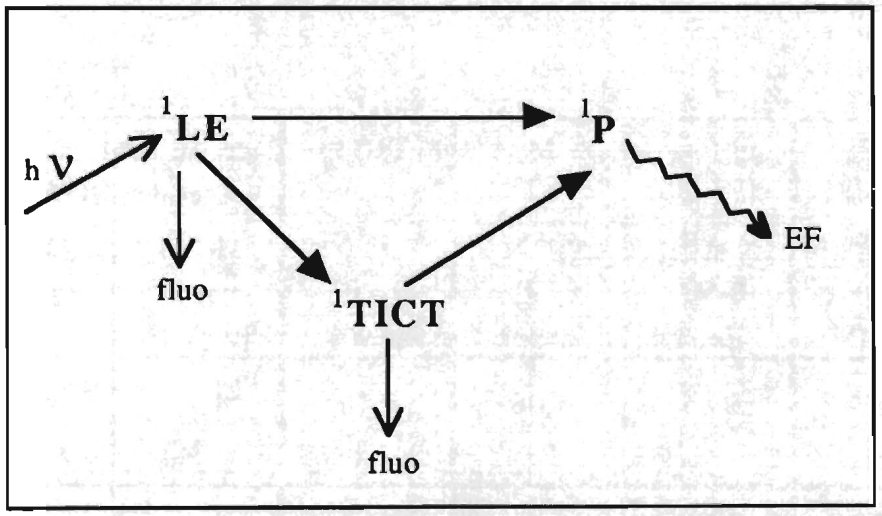


Figure VI.10 : Schéma représentant la compétition entre deux voies de désactivation de l'état localement excité LE (état S_1 avec $\theta=\varphi=0°$) : formation d'un état TICT par rotation autour d'une simple liaison ($\varphi=90°$) et relaxation dans l'état S_1 par rotation autour de la double liaison conduisant à une isomérisation de la molécule via l'état ^1P (S_1 avec $\theta=90°$) [Rettig, 1989].

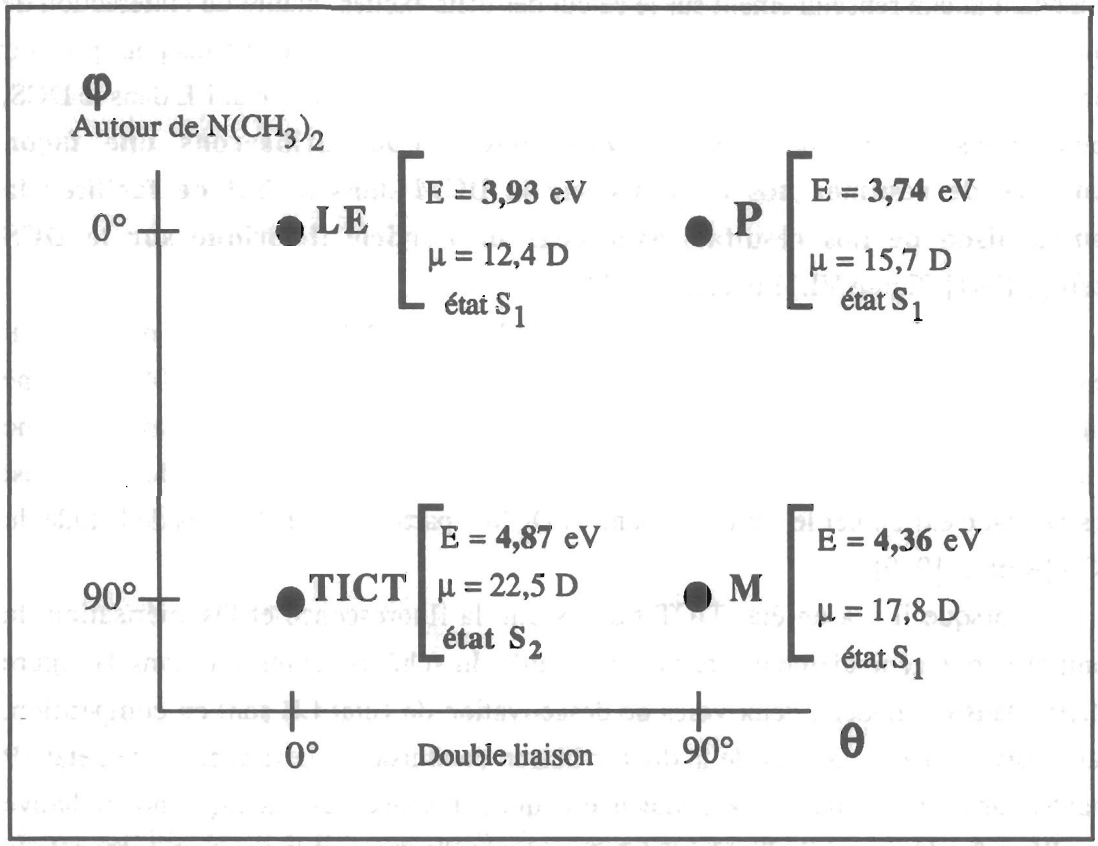


Figure VI.11 : Energies (phase gazeuse) et moments dipolaires des quatre états excités caractéristiques de la molécule de DCM. **L'énergie correspondant à l'état fondamental du DCM dans la géométrie totalement plane est prise comme référence: E = 0 eV.**

	LE	**P**	**M**	**TICT**	**ce ne sont pas des états TICT :**	
	état S_1 $\theta = 0°$ $\varphi = 0°$	état S_1 $\theta = 90°$ $\varphi = 0°$	état S_1 $\theta = 90°$ $\varphi = 90°$	**état S_2** $\theta = 0°$ $\varphi = 90°$	état S_1 $\varphi_1 = 90°$ $\theta = \varphi = 0°$	état S_1 $\varphi_2 = 90°$ $\theta = \varphi = 0°$
ΔE (en eV)	3,93	0,85	1,06	4,46	4,27	4,60
μ (D)	12,4	15,7	17,8	22,5	9,0	10,7

Tableau VI.8 : Différence d'énergie (ΔE) entre l'énergie d'un état excité correspondant à une géométrie bien particulière du DCM et l'énergie de l'état fondamental du DCM dans cette même conformation.

Dans la figure VI.11, les états LE, P et M sont trois points particuliers de la surface $E(\theta,\varphi)$ de l'état S_1. L'état TICT, par contre correspond à une géométrie particulière du DCM dans l'état S_2 (θ=0° et φ= 90°). Nous pouvons résumer nos résultats à partir de la figure VI.11 et du tableau VI.8 de la façon suivante :

Conversion : LE→P : il s'agit bien d'une relaxation dans le premier état excité singulet s'accompagnant d'une rotation de la double liaison puisque l'état P est situé plus bas en énergie que l'état LE. Rappelons cependant que ce processus de relaxation nécessite de franchir une barrière de potentielle d'environ 0,4 eV (pour $\theta \approx 60°$).

L'écart d'énergie entre l'état P et l'état fondamental dans la même conformation, est très faible (0,85 eV ≈1,4µm). La fluorescence du DCM n'est pas située dans ce domaine de longueurs d'onde. La relaxation de l'état P est un processus non radiatif. Il n'y a pas d'état TICT fluorescent dans le DCM correspondant à une rotation de 90° autour de la double liaison centrale.

Conversion : LE→TICT : compte tenu de la différence d'énergie entre ces deux états, ce processus de conversion est impossible en phase gazeuse ou dans les solvants non polaires. Rappelons de plus qu'il n'y a pas de croisement évité entre les états S_1 et S_2, comme c'était le cas pour le DMABN.

Conversion : TICT→P : cette relaxation suppose implicitement une rotation simultanée de la double liaison centrale et du groupe diméthylamino. L'état TICT (état S_2) est bien situé plus haut en énergie que l'état P. Avec la méthode de calcul INDO-MRCI, nous n'avons calculé les courbes d'énergie potentielle (θ variable), que pour φ=0° et φ=90°. Nous ne pouvons donc pas affirmer avec certitude qu'il n'y a pas de barrière de potentiel pour ce processus. Cependant, nous avons montré (calcul MRCI-IC pour φ=0,30,60 et 90° et INDO-MRCI pour φ=0° et φ=90°) que la rotation du groupe diméthylamino ne modifiait pas l'allure des courbes d'isomérisation : la rotation du groupe diméthylamino et la rotation autour de la double liaision semblent être deux mouvements indépendants. La relaxation de l'état TICT vers l'état P est donc un processus à prendre en considération.

Contrairement aux calculs théoriques effectués sur le DCS, l'état **M** pour la molécule de DCM n'est pas l'état de plus basse énergie (figure VI.11) [Rettig, 1991].

Bien que les structures des molécules de DCM et de DCS soient très semblables, nous constatons qu'il était cependant indispensable de les étudier individuellement à la fois de façon expérimentale et théorique.

VI.3 Extension des calculs en solution. Discussion des résultats théoriques et expérimentaux.

VI.3.1 Influence de la polarité du solvant sur l'isomérisation trans →cis.

Nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets du DCM dans la géométrie "plane" ($\varphi = \varphi_1 = \varphi_2 = 0°$) en fonction de la rotation autour de la double liaison, dans l'acétonitrile (ε=38,8) qui est un solvant fortement polaire (figure VI.12). Nous avons pour cela utilisé les deux modèles de solvatation qui avaient donné les meilleurs résultats sur le DMABN, à savoir le modèle [Ia] avec R^{eff} = 4 u.a. qui est basé sur la théorie du solvaton et le modèle [IIIa] qui est basé sur la théorie du champ de réaction.

Comparons ces courbes (figure VI.12) avec celles obtenues en phase gazeuse (figure VI.3). Mis à part un abaissement sensible de l'état S_1 pour θ=90° avec le modèle [Ia], la polarité du solvant ne modifie pas l'allure de ces courbes. En ce qui concerne l'influence de la polarité du solvant sur l'efficacité du processus d'isomérisation, deux observations fondamentales nécessitent d'être soulignées.

1) Les courbes d'énergie potentielle des états S_0 et S_1 dans l'acétonitrile, ne se croisent pas lorsque l'on utilise les deux modèles de solvatation considérés comme les plus raisonnables d'après les tests effectués sur le DMABN. Le modèle de Salem qui permet d'interpréter la baisse d'efficacité du processus d'isomérisation des dérivés non symétriques de l'éthylène dans les solvants polaires, ne s'applique donc pas au cas du DCM.

2) Supposons maintenant que dans le cas du DCM, ce soit la variation de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle ($\theta \approx 60°$) dans l'état S_1 qui gouverne l'efficacité du processus d'isomérisation.

Les valeurs de cette barrière d'énergie potentielle ($\Delta E = E^{S_1}_{(\theta=60°)} - E^{S_1}_{(\theta=0°)}$) en phase gazeuse et dans l'acétonitrile, lorsque l'on utilise le modèle de solvatation [Ia] qui est un modèle de solvatation microscopique (μ locaux) et le modèle de solvatation [IIIa] qui est un modèle macroscopique (μ global) sont les suivantes:

- en phase gazeuse : ΔE = 0,39 eV
- dans l'acétonitrile avec le modèle [Ia] et R^{eff} = 4 u.a. : ΔE = 0,25 eV
- dans l'acétonitrile avec le modèle [IIIa] : ΔE = 0,35 eV

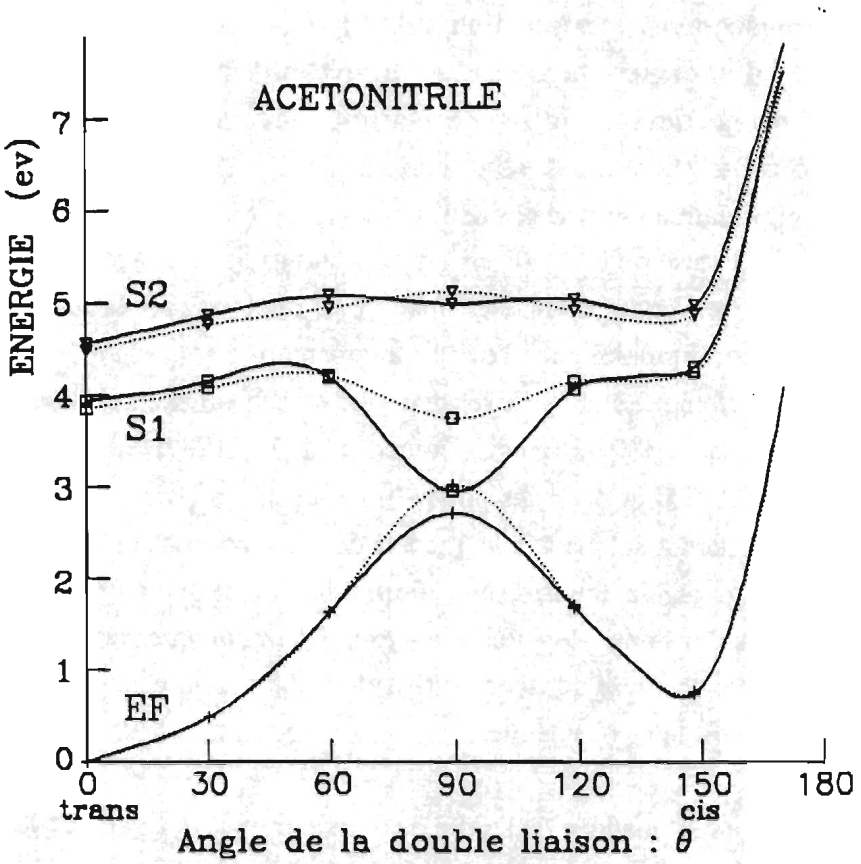


Figure VI.12. Dans l'acétonitrile: courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison.
—— (modèle du solvaton [Ia] R^{eff} = 4 u.a), -------- (modèle du champ de réaction [IIIa]

Nous avons montré (figure VI.6) que le moment dipolaire de l'état S_1 augmente très légèrement lorque l'angle θ de la double liaison varie entre 0° et 60° (μ =12,4 D pour θ=0° et μ =13,5 D pour θ=60°) . Il est donc tout à fait normal de n'obtenir qu'une légère diminution de la hauteur de cette barrière dans les solvants polaires lorsque l'on utilise le modèle macroscopique [IIIa] : 0,35 eV en solution au lieu de 0,39 eV en phase gazeuse.

Lorsque l'on utilise un modèle de solvatation macroscopique, on obtient donc toujours une diminution de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle (ΔE) entre les espèces trans* et P*, lorsque la polarité du solvant augmente. Nous avons obtenu un résultat similaire avec le modèle de solvatation microscopique [Ia]. La hauteur de cette barrière s'abaissant, on s'attend donc à ce que la constante de vitesse d'isomérisation (k_{iso}) augmente lorsque la polarité du solvant augmente. Or, expérimentalement nous observons l'effet inverse puisque k_{iso} diminue lorsque la polarité du solvant augmente.

Par conséquent, lorsque l'on fait l'hypothèse que c'est la hauteur de la barrière d'énergie dans l'état S_1 ($\theta \approx 60°$ et $\varphi = 0°$) qui gouverne l'efficacité du processus d'isomérisation, les conclusions des résultats expérimentaux et théoriques sont contradictoires.

Il est important de souligner que l'augmentation du moment dipolaire de l'état S_1 du DCM lorque θ varie de 0° à 90° est un résultat qui ne peut guère être mis en doute puisque pour de nombreux composés analogues, quelque soit la méthode théorique utilisée, le moment dipolaire dans l'état S_1 augmente par rotation autour d'une double liaison (état zwittérionique à 90°). Ce résultat a été obtenu par exemple pour les dérivés de l'éthylène [Wulfman, 1971; Bonacic-Koutecky, 1975, 1987; Salem, 1982], pour le stilbène [Orlandi, 1975] et pour des polyméthine-cyanines [Dietz, 1985; Momicchioli, 1988]. Par conséquent, quelque soit le modèle de solvatation macroscopique (μ_{total}), on obtiendra toujours par la théorie, une diminution de la hauteur de la barrière. La diminution de la constante de vitesse k_{iso} du DCM lorsque la polarité du solvant augmente, ayant été observée de façon systématique dans la vingtaine de solvants étudiés, cette contradiction est donc bien réelle.

Afin de donner une idée de l'ordre de grandeur de la variation de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle dans deux solvants, lorsque l'on connait le rapport des constantes de vitesse d'isomérisation dans ces solvants, considérons l'expression très générale de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de l'énergie d'activation :

$$k_n = k_\infty \exp(-E_n/kT).$$

k_n et E_n désignant respectivement la constante de vitesse d'isomérisation et la hauteur de la barrière dans le solvant n (n=1 ou 2), on peut écrire :

[I] $$\boxed{\Delta E = E_2 - E_1 = kT \ln (k_1/k_2)}$$

A la température de 300K, la constante kT est égale à : $4{,}14197\ 10^{-21}$ J = 0,02585 eV.

Lorsque l'on étudie l'isomérisation du DCM dans une série de solvants de polarité croissante ($2 < \varepsilon < 111$), le rapport des constantes de vitesse est égal à 300 lorsque l'on compare les valeurs moyennes de k_{iso} dans les solvants apolaires et dans les solvants polaires et égal à 10 lorsque l'on compare les valeurs extêmes de k_{iso} dans la série des solvant polaires :

$$\boxed{k_{iso}\ (\text{apolaires}) \approx 300\ \ k_{iso}\ (\text{polaires})}$$

$$\boxed{k_{iso}(\varepsilon=18) \approx 10\ k_{iso}\ (\varepsilon=111)}$$

La variation (ΔE) de la hauteur de la barrière d'énergie lorsque le rapport des constantes de vitesse est égal à 10 ou égal à 300 est, d'après l'équation [I]:

$k_1/k_2 = 10 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E = E_2 - E_1 = 0{,}059$ eV

$k_1/k_2 = 300 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E = E_2 - E_1 = 0{,}147$ eV

Nous constatons donc qu'une très faible augmentation de la hauteur (0,059 eV) de la barrière est suffisante pour diminuer d'un facteur 10 la constante de vitesse d'isomérisation. Les modèles de solvatation microscopiques (μ_{local}) que nous avons utilisés conduisent tous à une diminution de la hauteur de la barrière dans l'état S_1 ($\theta \approx 60°$) lorsque la polarité du solvant augmente (modèles [Ia] avec R^{eff}= 2,3 ou 4 u.a. et modèle [II]) . Il est cependant possible qu'un modèle de solvatation microscopique différent de ceux que nous avons utilisés, nous donne le résultat inverse compatible avec les mesures expérimentales, c'est à dire une augmentation de la hauteur de la barrière lorsque la polarité du solvant (ε) augmente.

Nous allons maintenant voir que si on suppose que c'est l'état TICT (état S_2 avec θ=0° et φ=90°) du DCM qui fluoresce dans tous les solvants, alors les résultats théoriques permettent d'interpréter d'une part la diminution de l'efficacité du processus d'isomérisation dans les solvants polaires et d'autre part les résultats de l'étude du solvatochromisme.

Considérons tout d'abord le problème de l'isomérisation. Si l'on fait l'hypothèse que dans tous les solvants l'état TICT est situé beaucoup plus bas en énergie que l'état localement excité, alors l'isomérisation observée ne provient que de l'isomérisation de l'état TICT.

Nous avons donc calculé les effets de solvant sur les courbes d'énergie potentielle d'isomérisation (rotation autour de la double liaison), lorsque l'angle du groupe diméthylamino est fixé à 90°. La figure VI.13 correspond au cas de l'acétonitrile avec le modèle de solvatation [Ia] et R^{eff} = 4 u.a. qui est un modèle "satisfaisant" d'après les résultats des tests sur le DMABN. Dans ce cas, la formation de l'isomère cis à partir de l'état TICT nécessite de franchir une barrière d'énergie potentielle de 0,54 eV. Avec les autres modèles de solvatation, la hauteur de cette barrière est encore plus importante, elle est comprise entre 0,5 eV et 1eV environ. Quelque soit le modèle de solvatation utilisé, l'isomérisation de l'état TICT dans l'acétonitrile est donc peu favorable.

Cette fois-ci lorsque φ=90°, le moment dipolaire diminue au cours de l'isomérisation (figure VI.6). Une augmentation de la polarité du solvant conduit donc à une augmentation de la hauteur de la barrière le long de la courbe d'énergie potentielle décrivant l'isomérisation de l'état TICT ($\theta \approx 45°$ et φ=90°). A titre d'illustration, nous donnons dans le tableau VI.9 les valeurs de cette barrière d'énergie (ΔE) dans quatre solvants de polarité croissante, calculées à l'aide du modèle [Ia] et R^{eff}=4 u.a. Nous

voyons ainsi que cette hypothèse de la fluorescence de l'état TICT (état TICT fortement stabilisé dans tous les solvants), nous permettrait d'interpréter la diminution de la constante de vitesse d'isomérisation lorsque ε augmente.

	ε = 4,8	ε =17,8	ε = 38,8	ε =111,5
ΔE	0,41eV	0,52 eV	0,54 eV	0,55 eV
k_{iso}(expérimentale) (10^7 sec-1)	32,18	2,72	0,82	0,23
k_{iso} (calculée) (10^7 sec-1)	192	2,72	1,25	0,85

Tableau VI.9 : Hauteur de la barrière d'énergie potentielle (ΔE) le long de la courbe d'isomérisation de l'état TICT , calculée à l'aide du modèle de solvatation [Ia] et R^{eff} =4 u.a., dans quatre solvants. Nous donnons également les valeurs expérimentales et calculées de la constante de vitesse d'isomérisation dans ces solvants. Les valeurs calculées de k_{iso} ont été obtenues à l'aide de la relation [I] en prenant arbitrairement comme valeur de cette constante lorsque ε=17,8 : k_{iso} (calculée) = $2{,}72.10^7$ sec^{-1}.

Par ailleurs, l'étude théorique montre que l'état TICT possède un moment dipolaire élevé de 22,5 D. Cette valeur est compatible avec les valeurs du moment dipolaire de l'état excité fluorescent, calculées à partir des déplacements de Stokes (18 D $<\mu_e<$ 28 D).

Dans le paragraphe suivant, nous discutons de la validité de cette hypothèse en nous basant d'une part sur les principales conclusions de l'étude expérimentale de la fluorescence du DCM et d'autre part, en comparant les énergies des états localement excité et TICT dans différents solvants.

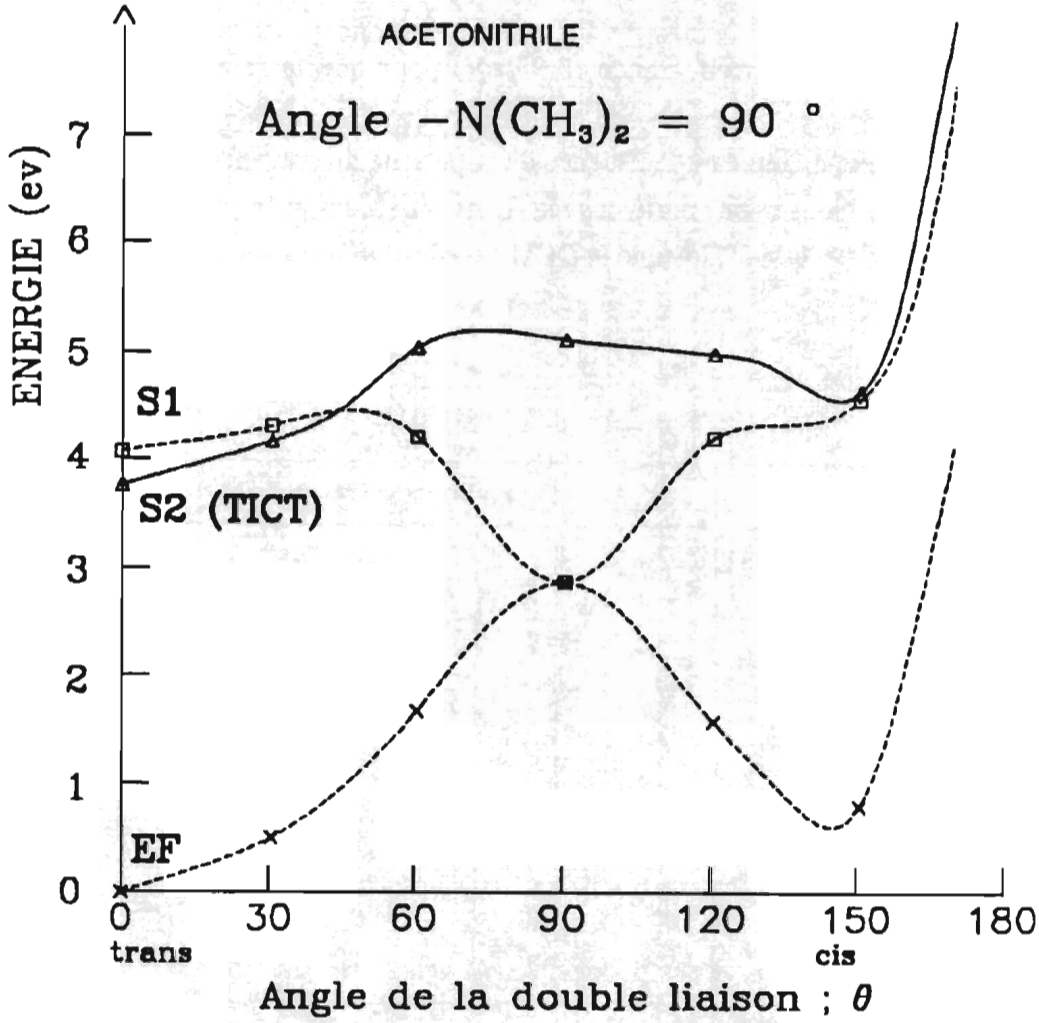


Figure VI.13 : Courbes d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison, pour une conformation perpendiculaire du groupe diméthylamino (φ=90°), dans l'acétonitrile avec le modèle [Ia] et R^{eff} = 4 u.a.

VI.3.2 Discussion de l'existence d'un état TICT fluorescent

En phase gazeuse lorsque le groupe diméthylamino du DCM est dans la conformation perpendiculaire, nous avons vu qu'il existe effectivement un état TICT mais cet état, contrairement au cas du DMABN, est toujours le deuxième état excité singulet (il n'y a pas de croisement évité entre les états S_1 et S_2 pour le DCM). Une condition nécessaire à l'existence d'un état TICT fluorescent dans le DCM, est la possibilité d'une relaxation de l'état localement excité LE (état S_1 avec θ=φ=0°) vers l'état TICT (état S_2 avec θ=0° et φ=90°). La fluorescence de l'état TICT en solution ne pourra donc être observée que si l'énergie de cet état TICT est inférieure ou très légèrement supérieure à celle de l'état localement excité LE. En phase gazeuse, la différence d'énergie

entre ces deux états est trop grande (0,93 eV) pour que la relaxation LE→TICT intervienne.

Considérons maintenant l'influence de la polarité du solvant sur les énergies des états LE et TICT. Nous avons porté dans la figure VI.13, les énergies relatives des états S_1 et S_2 pour φ =0° et φ=90°, lorsque le DCM est en solution dans l'acétonitrile.

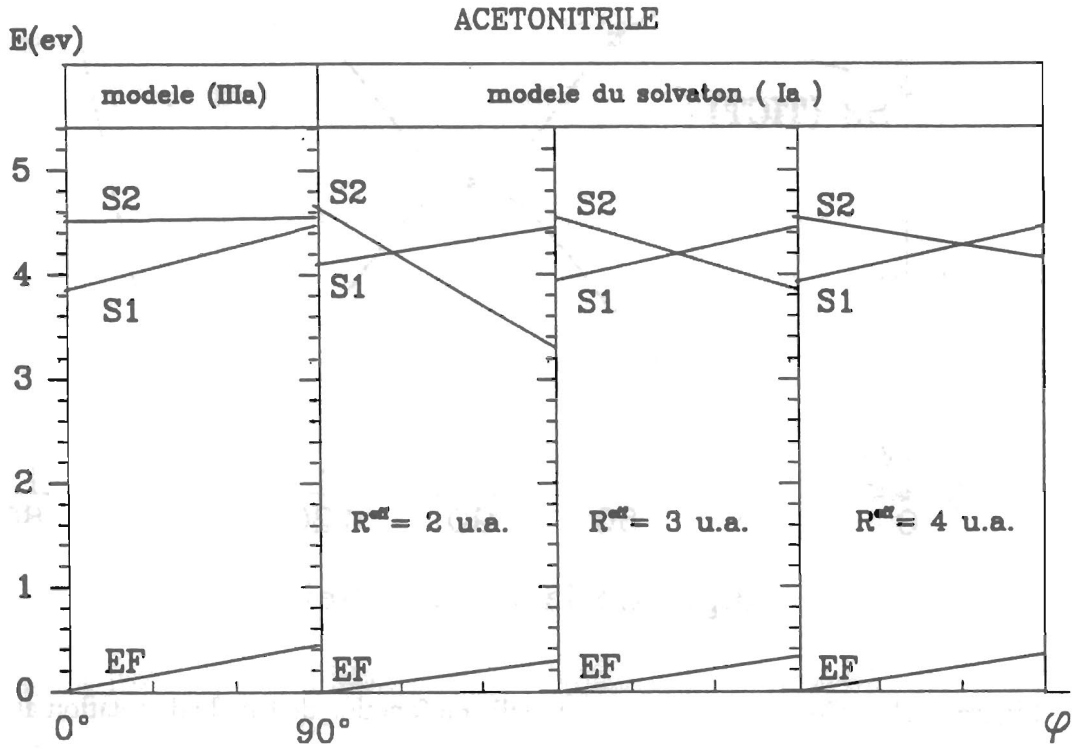


Figure VI.14 : Energies relatives des trois premiers états singulets, dans l'acétonitrile, lorsque φ=0° ou bien φ=90° (ici, θ=0°). Nous avons représenté les résultats de deux modèles de solvatation, le modèle [Ia] (pour trois valeurs de R^{eff}) et le modèle [IIIa].

Lorsque l'on utilise les modèles de solvatation les plus "satisfaisants", nous constatons que même dans un solvant très polaire comme l'acétonitrile (ε=38,8), l'état TICT est toujours situé plus haut en énergie que l'état LE (figure VI.14). En effet, la différence d'énergie (ΔE) entre ces deux états est égale à 0,7 eV avec le modèle [IIIa] et égale à 0,2 eV avec le modèle [Ia] (R^{eff} = 4 u.a.). Le processus de relaxation LE→TICT est donc très improbable dans les solvants de constante diélectrique inférieure à 40 .

Considérons maintenant les résultats obtenus en prenant les modèles de solvatation que nous avions rejetés d'après les tests effectués sur le DMABN : le modèle du solvaton [Ia] avec R^{eff} = 2 ou 3 u.a. et le modèle de Jano [II]. Les résultats du modèle [II] sont similaires à ceux du modèle [Ia] avec R^{eff} = 2 u.a. Dans l'acétonitrile, avec ces modèles de solvatation, l'état TICT est situé plus bas en énergie que l'état LE (figure VI.14). Les résultats obtenus dans deux solvants peu polaires, le cyclohexane (ε=2,0) et le chloroforme (ε= 4,8) sont donnés dans la figure VI.15 (modèle de solvatation [II]) et dans la figure VI.16 (modèle [Ia], R^{eff}=3 u.a.). Avec ces modèles de solvatation, il semblerait donc que dans les solvants de constante diélectrique supérieure à 4, on puisse envisager la relaxation de l'état LE vers l'état TICT et donc la possibilité d'une fluorescence de cet état TICT.

A partir des seuls résultats théoriques, nous pouvons uniquement dire que la voie de désactivation de l'état LE vers l'état TICT par rotation du groupe diméthylamino est éventuellement possible uniquement dans les solvants polaires.

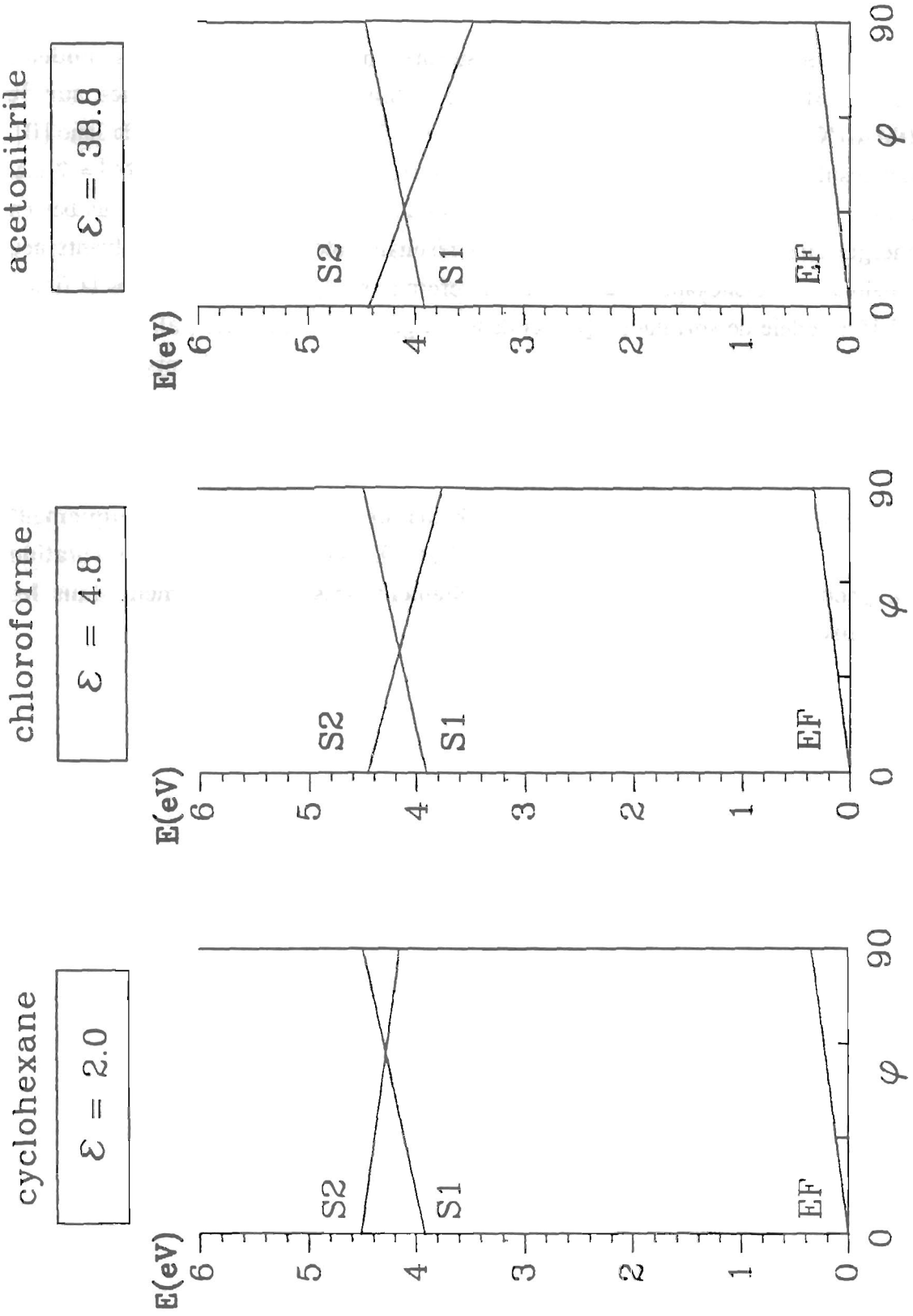


Figure VI.15 : Energies relatives des trois premiers états singulets du DCM (φ=0° ou 90°) dans trois solvants, le cyclohexane, le chloroforme et l'acétonitrile lorsque l'on utilise le modèle de solvatation [II] (modèle de Jano) estimé peu "satisfaisant" lors de l'étude du DMABN (ce modèle stabilisait beaucoup trop l'état TICT).

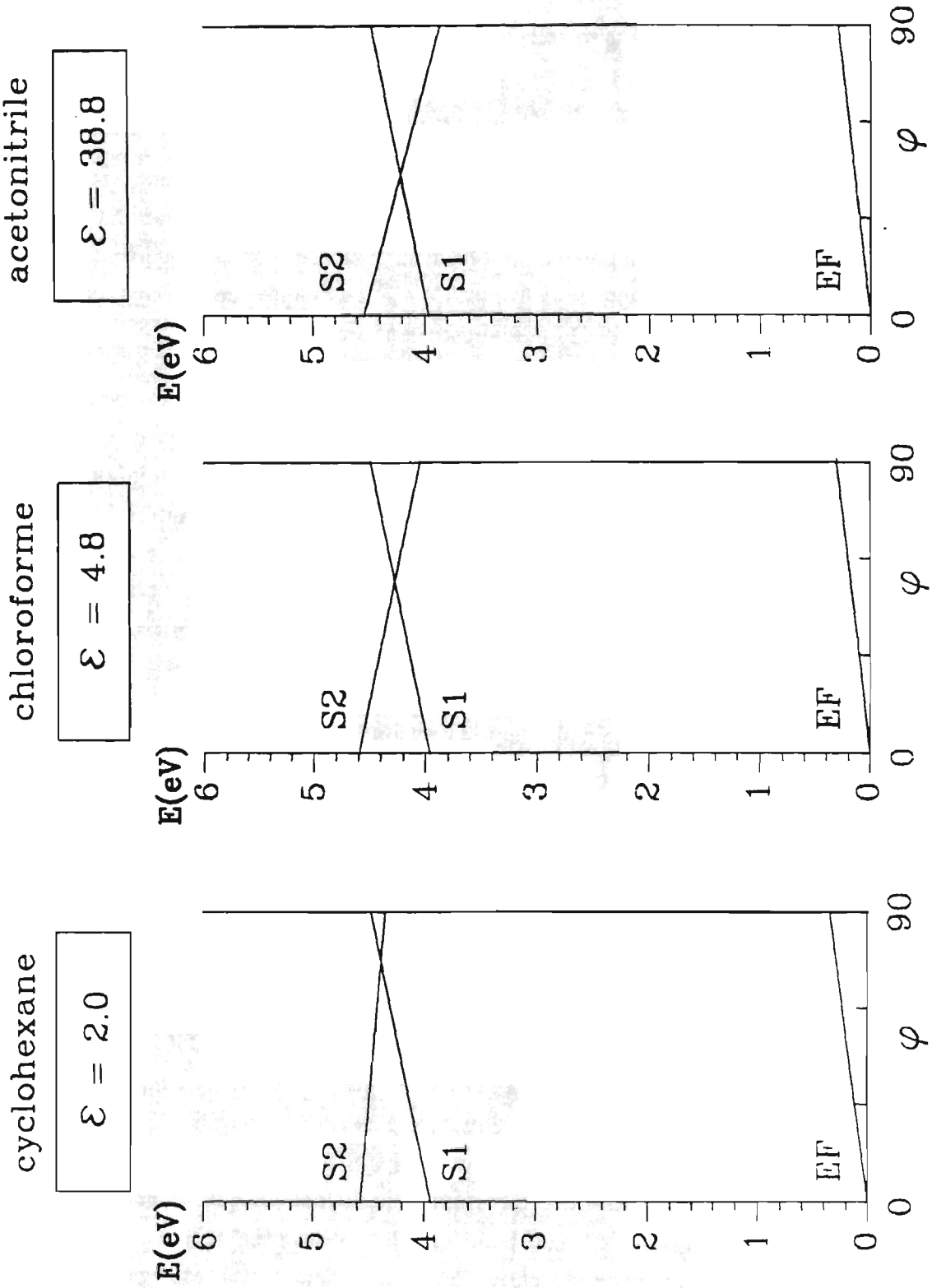


Figure VI.16 : Energies relatives des trois premiers états singulets du DCM (φ=0° ou 90°) dans trois solvants, le cyclohexane, le chloroforme et l'acétonitrile lorsque l'on utilise le modèle de solvatation [Ia] et R^{eff} = 3 u.a.(modèle du solvaton) estimé peu "satisfaisant" lors de l'étude du DMABN (ce modèle stabilisait beaucoup trop l'état TICT).

Considérons maintenant les résultats de l'étude expérimentale de la fluorescence du DCM dans une série de solvants de polarité croissante ($2 < \varepsilon < 111$). Les trois principales conclusions sont les suivantes :

1) A l'état stationnaire, on n'observe toujours qu'une seule large bande de fluorescence. Nous avons montré que la constante de désactivation radiative k_F n'est pas affectée lorsque la polarité du solvant augmente, elle est pratiquement constante et égale à 2.10^8 sec^{-1} dans tous les solvants. Ce résultat montre que c'est très certainement toujours la même espèce excitée qui fluoresce dans tous ces solvants.

2) Cette valeur élevée de la constante de désactivation radiative du DCM ($k_F = 2.10^8$ sec^{-1}) est peu compatible avec l'émission d'un état TICT. En effet, les résultats de la littérature pour 15 molécules différentes, montrent que les constantes de vitesse de fluorescence des états TICT sont généralement inférieures ou égales à 1.10^7 sec^{-1}, à température ordinaire ([Auweraer, 1991]). La constante de vitesse de fluorescence d'un colorant laser est plus élevée, elle est généralement comprise entre 1 et 8.10^8 sec^{-1}. Dans les rhodamines par exemple, la constante k_F est de l'ordre de 3.10^8 sec^{-1} ($\phi_f \approx 1$, $\tau \approx 3,5$ ns).

3) L'analyse de la fluorescence du DCM à l'aide de la technique du comptage de photon résolu en temps, montre que le déclin de fluorescence est toujours monoexponentiel, avec d'excellentes valeurs des paramètres statistiques (χ^2 , DW). Puisque notre résolution temporelle est de l'ordre de 100 picosecondes, ce résultat montre que la fluorescence est émise par une seule espèce excitée de durée de vie supérieure à 100 picosecondes.

Les résultats expérimentaux montrent donc très clairement que dans tous les solvants étudiés, c'est toujours la même espèce excitée qui fluoresce. Si cette fluorescence était celle de l'état TICT, alors le processus de relaxation LE→TICT devrait être extrêmement favorable dans tous les solvants. L'état TICT devrait donc toujours être situé plus bas en énergie que l'état LE, même dans les solvants peu polaires.

Dans notre étude théorique, nous avons vu que l'énergie de l'état TICT n'est inférieure à celle de l'état LE que dans les solvants fortement polaires. En phase gazeuse, la différence d'énergie entre l'état LE et l'état TICT est égale à 0,93 eV. Dans le cyclohexane (ε=2,0), cette différence d'énergie est égale à 0,85 eV avec le modèle [IIIa] et à 0,55 eV avec le modèle [Ia] (R^{eff}=4 u.a.), qui sont les deux modèles de solvatation les plus "satisfaisants". **L'hypothèse de la fluorescence de l'état TICT du DCM supposerait donc que nous ayons fait une erreur de calcul relative d'environ 0,6 eV .** Or , nous avons utilisé la même méthode de calcul pour le

DMABN et pour le DCM qui sont des molécules du même type, et cette méthode avait donné d'excellents résultats pour le DMABN.

C'est pourquoi, d'après nos résultats théoriques et expérimentaux, nous pensons que la fluorescence du DCM ne provient pas d'un état TICT. Une rotation de 90° du groupe diméthylamino conduit bien à l'existence d'un état TICT, mais cet état du type S_2 étant très haut en énergie, il est peu probable qu'il soit l'espèce responsable de la fluorescence importante du DCM.

VI.3.3 Conclusion de cette étude du DCM en solution

Nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle des premiers états singulets S_0 et S_1 du DCM dans la géométrie "plane" ($\varphi = \varphi_1 = \varphi_2 = 0°$) en fonction de la rotation autour de la double liaison, en utilisant plusieurs modèles de solvatation.

1) Les courbes d'isomérisation des états S_0 et S_1 dans l'acétonitrile, ne se croisent jamais lorsque l'on utilise les modèles de solvatation ayant donné les meilleurs résultats pour l'étude du DMABN. Le modèle de Salem qui permet d'interpréter la baisse d'efficacité du processus d'isomérisation des dérivés non symétriques de l'éthylène dans les solvants polaires, ne s'applique donc pas au cas du DCM.

2) Les courbes que nous obtenons sont très semblables à celles du modèle d'Orlandi décrivant la photoisomérisation des dérivés du stilbène (figure VI.17). Dans ce modèle, la désactivation non radiative des deux isomères trans* et cis* dans l'état S_1, s'effectue à partir de l'état "perpendiculaire" P, qui a une probabilité (α) de se relaxer vers l'état fondamental de l'espèce trans et une probabilité ($1-\alpha$) de se relaxer vers l'isomère cis. Quel que soit le modèle de solvatation utilisé, nous avons toujours obtenu une diminution de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle (ΔE) entre les espèces trans* et P lorsque la polarité du solvant augmente. Par conséquent, lorsque l'on fait l'hypothèse que c'est la hauteur de la barrière d'énergie dans l'état S_1 ($\theta \approx 60°$) qui gouverne l'efficacité du processus d'isomérisation, les conclusions des résultats expérimentaux et théoriques sont contradictoires.

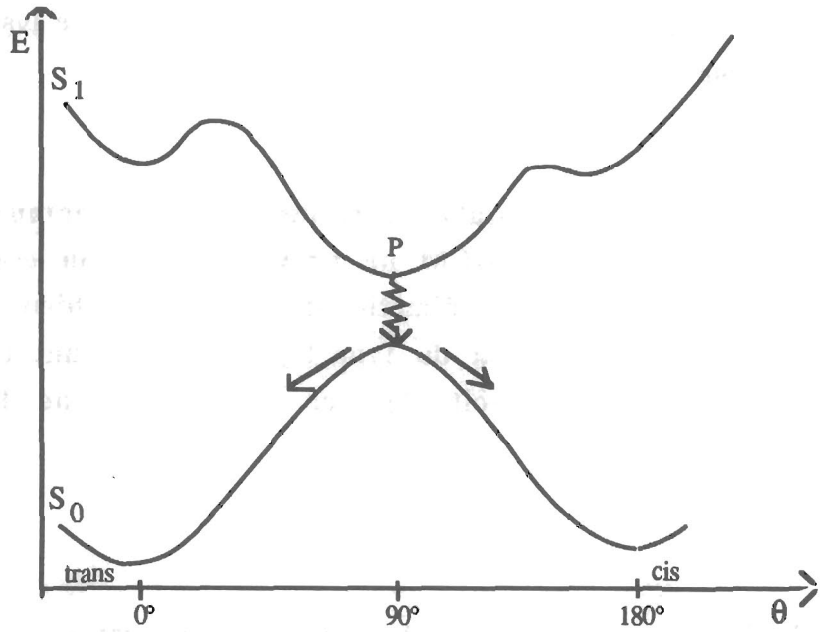


Figure VI.17 : Diagramme des courbes d'énergie potentielle des deux premiers états singulets, permettant de décrire la photoisomérisation des dérivés du stilbène. [Orlandi, 1975].

En solution, nous avons également calculé les courbes d'énergie potentielle des trois premiers états singulets S_0 , S_1 et S_2 du DCM pour la géométrie "perpendiculaire" (rotation de 90° du groupe diméthylamino), en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison. Si on suppose que c'est l'état TICT (état S_2 avec θ=0° et φ=90°) qui fluoresce dans tous les solvants, alors les conclusions de notre étude théorique permettent d'interpréter d'une part les résultats de l'étude du solvatochromisme du DCM et d'autre part la diminution de la constante de vitesse d'isomérisation lorsque la polarité du solvant augmente.

Cette hypothèse de l'existence d'un état TICT fluorescent dans le DCM ne nous semble cependant pas justifiée pour les deux raisons suivantes :

1) La valeur de la constante de désactivation radiative du DCM ($k_F = 2.10^8$ sec $^{-1}$) est trop élevée pour être compatible avec l'émission d'un état TICT.

2) Cette hypothèse impliquerait que dans le DCM nous ayons fait une erreur de calcul relative d'environ 0,6 eV alors que cette méthode de calcul avait donné d'excellents résultats pour le DMABN.

Nous pensons donc que pour le DCM, c'est l'état S_1 dans la géométrie totalement plane qui est responsable de la fluorescence importante de ce colorant laser. La valeur du moment dipolaire de cet état S_1 (μ = 12,5 D) est effectivement faible comparée aux valeurs obtenues par les modèles les plus courants du solvatochromisme (18D $<\mu_e<$28 D). Pour expliquer ce désaccord, nous pouvons donner trois arguments :

1) L'étude théorique correspond au cas où la molécule est isolée (μ_{gaz}). Nos calculs des densités électroniques des états ne tiennent absolument pas compte des effets du solvant. En solution, on peut donc très bien supposer que puisque les dipôles des molécules de solvant (μ_s) polarisent le soluté, le moment dipolaire du DCM en solution (μ_{sol}) est légèrement supérieur à cette valeur de 12,5 D : $\mu_{sol} = \mu_{gaz} + \alpha\mu_s$ (α représentant la polarisabilité du DCM dans l'état localement excité).

2) Les calculs du moment dipolaire de l'état excité à partir de l'étude des déplacements de Stokes sont très approximatifs, essentiellement à cause du choix du paramètre "a" censé représenter le demi grand axe de la cavité ellipsoidale occupée par la molécule de DCM. Nous montrons dans le tableau VI.10, l'influence de la valeur du paramètre "a" sur les valeurs des moments dipolaires de l'état excité, lorsque l'on utilise quatre modèles différents du solvatochromisme (cf Annexe B).

μ_e(en D)	a = 8Å	a = 7Å	a = 6Å
Lippert-Mataga	28,5	24,8	21,4
McRae	20,6	18,4	16,4
Kawski	19,5	17,5	15,5
Viallet	17,8	15,4	13,2

Tableau VI.10 : Influence de la valeur du paramètre "a" sur l'estimation du moment dipolaire de l'état excité: μ_e en Debye (quatre modèles du solvatochromisme sont considérés). Nous avons pris ici comme valeur du moment dipolaire de l'état fondamental, μ_g = 8,4 D (résultat du calcul théorique).

3) On se rend compte maintenant que pour les grosses molécules, il est fort possible que les déplacements de Stokes ne soient pas représentatifs de la variation du moment dipolaire total du soluté, mais plutôt des moments dipolaires locaux responsables des interactions soluté-solvant. Pour les dérivés des aminobenzoxazinones (substitution par des groupes styryls), les résultats des calculs théoriques (PPP, CNDO,...) donnent également des valeurs de μ_e beaucoup plus faibles que celles obtenues par l'étude du solvatochromisme. L'écart est encore plus important que dans le DCM puisque le calcul

théorique donne $\Delta\mu$ ($=\mu_e-\mu_g$) égal à 1,3D alors que l'étude expérimentale des déplacements de Stokes à l'aide de la théorie de Lippert-Mataga donne $\Delta\mu$= 25D [Fery-Forgues, 1991]. En fait, les molécules de solvant étant beaucoup plus petites que la molécule de soluté, la réorientation des dipôles de solvant se fait de façon locale, là où il y a effectivement une variation importante de la répartition des charges dans l'état excité. C'est pourquoi dans certains cas, les théories du solvatochromisme basées sur le modèle de la cavité d'Onsager peuvent être totalement erronées.

Il faut cependant remarquer que même en utilisant un modèle local de solvatation, nous n'avons pas pu expliquer théoriquement les larges déplacements de Stokes du DCM.

En conclusion, il nous semblerait intéressant de faire une étude similaire (mesure des k_f et des k_{iso} dans divers solvants) pour un dérivé du DCM dans lequel le groupe diméthylamino ne pourrait plus tourner. La comparaison de l'étude expérimentale de ce dérivé bloqué avec les résultats de l'étude du DCM nous permettrait alors de déterminer si l'état TICT du DCM est responsable de la fluorescence intense de ce colorant laser.

Conclusion générale

Cette étude du colorant laser DCM, nous a permis de caractériser expérimentalement l'influence des effets de solvant sur les efficacités des différents processus de relaxation de l'état excité et théoriquement les premiers états électroniques.

Expérimentalement, nous avons déterminé les constantes de vitesse de désactivation de l'état S_1 (désactivation radiative $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ et isomérisation trans→cis) en mesurant les rendements quantiques de fluorescence, les rendements quantiques d'isomérisation et les durées de vie de fluorescence du DCM dans une vingtaine de solvants de polarité croissante. Nous avons ainsi montré que quelle que soit la polarité du solvant, la constante de désactivation radiative est pratiquement toujours égale à 2.10^8 sec^{-1}. La constante de vitesse du processus de relaxation de l'état S_1 par conversion interne varie entre 2.10^8 et 6.10^8 sec^{-1} mais ces variations ne sont pas liées de façon simple à la polarité du solvant. La constante de vitesse d'isomérisation par contre, décroît de façon systématique lorsque la polarité du solvant augmente. Les valeurs des constantes de vitesse d'isomérisation sont comprises entre 6.10^8 sec^{-1} (ε=2) et 2.10^6 sec^{-1} (ε=111). Dans les solvants polaires, l'isomérisation est négligeable devant la fluorescence, c'est pourquoi les rendements quantiques de fluorescence du DCM dans ces solvants sont relativement élevés ($\approx$ 0,4). Dans les solvants apolaires par contre, l'isomérisation trans→cis est très efficace et l'utilisation de ces solvants dans les lasers à colorant est donc à proscrire.

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires, nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle, les répartitions de charge et les moments dipolaires des premiers états électroniques du DCM en considérant tous les changements de conformation pouvant éventuellement être impliqués dans les différents processus de désactivation de l'état localement excité S_1. L'influence de la polarité du solvant sur

l'efficacité du processus de photoisomérisation et l'existence d'un état TICT fluorescent dans cette molécule étant les deux points essentiels que nous désirions éclaircir, nous résumerons ainsi les résultats de cette étude théorique:

Les courbes d'énergie potentielle des deux premiers états singulets S_0 et S_1 en fonction de l'angle de rotation autour de la double liaison centrale (θ), correspondent bien au modèle théorique qui est généralement utilisé pour interpréter la photoisomérisation des dérivés du stilbène. Dans l'état S_1, il y a une barrière d'énergie potentielle d'environ 0,4 eV ($\theta \approx 60°$) entre l'isomère trans* ($\theta=0°$) et l'état perpendiculaire P ($\theta=90°$) alors que la barrière entre l'isomère cis* ($\theta \approx 145°$) et ce même état perpendiculaire est très faible. Cette faible barrière plus le fait que nous n'ayons jamais observé la fluorescence de l'isomère cis en solution, nous permet de penser que la désactivation non radiative de l'isomère cis* vers l'état fondamental est un processus très efficace.

En accord avec le modèle théorique de Salem décrivant l'isomérisation des dérivés non symétriques de l'éthylène, nous avons mis en évidence le caractère zwittérionique de l'état S_1 du DCM lorsque la double liaison est tordue à 90°. Dans le DCM, contrairement aux dérivés de l'éthylène, il y a un très fort croisement évité entre les états S_0 et S_1. C'est pourquoi, du fait de cette très forte répulsion entre les états diabatiques, on n'observe jamais une structure en double puits de potentiel dans l'état adiabatique S_1 . Le modèle de Salem qui permet d'interpréter la baisse d'efficacité du processus d'isomérisation des dérivés non symétriques de l'éthylène, ne s'applique donc pas au cas du DCM.

En ce qui concerne l'influence de la polarité du solvant sur la hauteur de la barrière d'énergie potentielle dans l'état S_1 entre les espèces trans* et P ($\theta \approx 60°$), nous avons montré que le moment dipolaire de l'état S_1 augmente très légèrement lorque θ varie entre 0° et 60° et par conséquent quelque soit le modèle de solvatation macroscopique utilisé, modèle basé sur la valeur du moment dipolaire total de l'état électronique à caractériser, on obtiendra toujours une diminution de la hauteur de cette barrière lorsque la polarité du solvant augmente. En utilisant deux modèles de solvatation microscopiques, modèles tenant compte cette fois non plus du moment dipolaire global du soluté mais de la répartition des charges électroniques sur chaque atome, nous avons également montré que la hauteur de la barrière diminue dans les solvants polaires. Or, la constante de vitesse d'isomérisation décroît en fonction de la polarité du solvant, on s'attendait donc à ce que la hauteur de cette barrière augmente lorsque la polarité du solvant augmente. Il est possible qu'un modèle de solvatation microscopique différent de ceux utilisés dans cette étude, nous donne le résultat inverse compatible avec l'expérience. D'autre part, nous

avons montré que si c'est un état TICT qui fluoresce dans tous les solvants alors les résultats de l'étude théorique nous permettent d'interpréter l'isomérisation et le solvatochromisme du DCM.

En ce qui concerne la possibilité de l'existence d'un état TICT fluorescent dans le DCM, nous pouvons donner les indications suivantes:

Le seul état excité singulet présentant un important transfert de charge intramoléculaire et un moment dipolaire suffisamment élevé pour être compatible avec le déplacement de Stokes observé est l'état S_2 (μ=22,5 D) lorsque le groupe diméthylamino est tordu à 90°. Il n'existe pas d'autres états TICT dans le DCM, une rotation de 90° du groupe diméthylaminophenyl ou du cycle pyrane ne conduit jamais à l'existence d'un état excité à fort transfert de charge intramoléculaire. Nos résultats confirment le modèle de l'état TICT à savoir que la séparation de charge (D^+—A^-) est maximale lorsque les groupes, donneur et accepteur, sont dans la conformation perpendiculaire. Nous avons montré que pour les états TICT des molécules de DCM et de DMABN, le transfert de charge intramoléculaire s'effectue essentiellement du groupe diméthylamino vers le cycle benzénique, la charge électronique des groupes cyano n'étant pratiquement pas affectée.

Contrairement au DMABN, l'état TICT du DCM est un état de haute énergie. D'après nos calculs, il semble impossible que cet état TICT soit suffisamment stabilisé dans les solvants non polaires ou moyennement polaires pour être effectivement un état vers lequel l'état localement excité S_1 se relaxerait spontanément. De plus, la constante de désactivation radiative du DCM nous semble trop élevée pour être compatible avec l'émission d'un état TICT. C'est pourquoi, il nous semble très peu probable que cet état TICT soit responsable de la fluorescence importante de ce colorant laser. Nous pensons que dans le DCM, c'est l'état S_1 dans la géométrie totalement plane qui en est responsable. D'après le résultat de nos calculs, nous estimons à environ 13 D le moment dipolaire de l'état excité fluorescent.

Pour le futur, il nous semblerait intéressant d'étudier la fluorescence et l'isomérisation d'un dérivé bloqué du DCM dans lequel le groupe diméthylamino ne pourrait plus tourner, afin de déterminer si oui ou non dans le DCM, l'état TICT joue un rôle important dans la désactivation de l'état excité S_1.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor G., "Bond Lengths in Organic Compounds", J. Chem. Soc. PERKIN. TRANS. II, S1-S19, (1987)

Amos A. T., Burrows B. L., Advan. Quantum. Chem., 7 (1973) 300

Antonov V. S., Hohla K. L., Appl. Phys. B22 (1983) 9

Auweraer M. V., Grabowski Z. R., Rettig W., J. Phys. Chem., 95 (1991) 2083

Batchelder J. S., Zewail A. H., Cole T., Appl. Opt., 18 (1979) 3090

Batchelder J. S., Zewail A. H., Cole T., Appl. Opt., 20 (1981) 3733

Baumann W., Z. Naturforsch., 36A (1981) 868

Berlman I. B., J. Phys. Chem., 74 (1970) 3085

Bonacic-Koutecky V., Koutecky J., Michl J., Angew. Chem. Int. Edit., 26 (1987) 170

Bonacic-Koutecky V., Bruckmann P., Hiberty P., Koutecky J., Leforestier C., Salem L., Angew. Chem. Int. Edit., 14 (1975) 575

Bourson J., Doizi D., Lambert D., Sacaze T., Valeur B., Optics Comm., 72 (1989) 367

Bourson J., Valeur B., J. Phys. Chem., 93 (1989) 3871

Broyer M., Chevaleyre J., Delacrétaz G., Wöste L., Appl Phys., B35 (1984) 31

Chandross E. A. in M. Gordon, W. R. Ware (Eds): The Exciplex, Academic Press, New York 1975, p 187

Chen C. H., Kramer S. D., Appl. Optics, 23 (1984) 526

Claverie P., dans: "Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers, Ed. B. Pullman (Wiley, New-York, 1978) p 71 et 233.

Constanciel R., Tapia O., Theoret. Chim. Acta, 48 (1978) 75.

Cowley D. J., Peoples A. H., J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1977) 352

Dauben W. G., Salem L., N. J. Turro N. J., Accounts of Chem Res ,8 (1975) 41.

Demas J. N., Bowman W. D., Zalewski E. F., Velapoldi R. A., J. Phys. Chem., 85 (1981) 2766

Dempster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F., J. Chem. Soc., Faraday II, 68 (1972) 1479

Deshpande A. V., Beidoun A., Penzkofer A., Wagenblast G., Chem. Phys., 148 (1990) 141

Dietz F., Rentsh S. K., Chem. Phys. 96 (1985) 145

Doany F. E., Hochstrasser R. M., Greene B. I., Millard R. R., Chem. Phys. Lett., 118 (1985) 1

Doizi D., Mialocq J. C., J. Phys. Chem., 91 (1987) 3524

Drake J. M., Lesiecki M. L., Sansregret J., Thomas W. R. L., Appl. Opt., 21 (1982) 2945

Drake J. M., Lesiecki M. L., Camaioni D. M., Chem. Phys. Lett., 113 (1985) 530

Fery-Forgues S., Le Bris M. T., Mialocq J. C., Pouget J., Rettig W., Valeur B. à paraître dans J. Phys. Chem.

Förster W., Nicht D., Weiss C., Z. Chem., 20 (1980) 115.

Germer H. A., Theoret. Chim. Acta, 34 (1974) 145; 35(1974) 273.

Gibson E. M., Jones A. C., Phillips D., Chem. Phys. Lett., 136 (1987) 454

Gilabert E., Lapouyade R., Rullière C., Chem. Phys. Lett., 145 (1988) 262

Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D. J., Baumann W, Nouv. J. Chim., 3 (1979) 443

Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Kirkor-Kaminska E., Acta. Phys. Pol., A 54 (1978) 767

Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., J. Lum., 18/19 (1979) 420

Grabowski Z. R., Dobkowski J., Pure Appl. Chem., 55 (1983) 245

Gruen H., Görner H., Z. Naturforsch., 38 A (1983) 928

Gruen H., Görner H., J. Phys. Chem., 93 (1989) 7144

Guillemin G., rapport de stage ingénieur, C.E. Saclay, 1991

Hargrove R. S., Kan T., IEEE J. of Quantum Electronics, QE-16 (1980) 1108

Hatchard C. G., Parker C. A., Proc. Roy. Soc., A235 (1956) 518

Hammond P. R., Optics Comm., 29 (1979) 331

Heidrich D., Göring U., Förster W., Weiss C., Tetrahedron, 35 (1979) 65

Heisel F., Miehé J. A., Chem. Phys. 98 (1985) 233

Heisel F., Miehé J. A., Martinho J. M. G., Chem. Phys. 98 (1985) 243

Hermans J. J., Levinson S., J. Opt. Soc. Am., 41 (1951) 460

Hoijtink G. J., De. Boer E., Van der Meij P. H., Weijland W. P., Rec. Trav. Chim. Pays- Bas, 75 (1956) 487.

Huron M. J., Claverie P, J. Phys. Chem., 76 (1972) 2123; J. Phys. Chem., 78 (1974) 1853 et 1862.

Hsing-Kang Z., Ren-Lan M., Er Pin N., Chu G., J. Photochem., 29 (1985) 397

Jano I., C. R. Acad. Sc. Paris, 261(1965) 103.

Jaraudias J. J., Photochem, 13 (1980) 35

Jones II G., Jackson W. R., Choi C., J. Phys. Chem.,89 (1985) 294

Karstens T, Kobs K., J. Phys. Chem, 84 (1980) 1871

Kato S., Amatatsu Y., J. Chem. Phys., 92 (1990) 7241

Kennard O., Watson D. G., Allen F. H., Molecular Structures and Dimensions. Vol A1. Interatomic Distances 1960-65. Organic and Organometallic Crystal Structures.(1972)

Khalil O. S., Hofeldt R. H., Mc Glynn S. P., Chem. Phys. Lett., 17 (1972) 479; J. Lum., 6 (1973) 229

Khalil O.S., Meeks J. L., Mc Glynn S. P., Chem. Phys. Lett., 39 (1976) 457

Klopman G., Chem. Phys. Lett., 1 (1967) 200.

Kosower E. M., Dodiuk H., J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 924

Kunjappu J., Rao K. N., Indian J. Chem., 26 (1987) 636

Lafemina J. P., Duke C. B., Paton A.,J. Chem. Phys., 87 (1987) 2

Lakowicz J. R., "Principles of fluorescence spectroscopy" Plenum. Press. New. York (1983) -Chapts 2,7-

Levier M., Armand X., Mialocq J. C., travaux non publiés

Lippert E., Luder W., Moll F., Nagele W., Boos H., Prigge H., Seibold-Blankenstein I., Angew. Chem., 73 (1961) 695

Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V., Heisel F., Miehé J. A., in "Photophysics of internal twisting" , Adv. Chem. Phys., 68 (1987) p 1 à 173

Lipinski J., Chojnacki H., Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Chem. Phys. Lett., 70 (1980) 449

Maeda Y., Okada T., Mataga N., J. Phys. Chem., 88 (1984) 2714

Majumdar D., Sen R., Bhattacharyya K., Bhattacharyya S. P., J. Phys. Chem., 95 (1991) 4324

Marason E. G., Opt. Comm. 37 (1981) 56

Marguet S., Mialocq J. C. , Millié P., Berthier G., Momicchioli F., à paraitre Chem. Phys. 1992

Mataga N., Kubota T., "Molecular Interactions and Electronic Spectra", Decker M., INC, New York (1970)

Meyer M., Mialocq J. C., Rougée M., Chem. Phys. Lett.,.150 (1988) 484

Meyer M., Mialocq J. C., Perly B., J. Phys. Chem., 94 (1990) 98

Meyer M., Mialocq J. C., Optics Comm., 64 (1987) 264

Meyer M., Thèse de Docteur en Sciences, Université de Paris Sud, n° 807, 24 janvier 1989 (CEA-R-5481)

Mialocq J. C., Armand X., Marguet S., Guillemin G., à paraitre (1992)

Mialocq J. C. , Meyer M., Laser Chem., 10 (1990) 277

Michl J., Bonacic-Koutecky V., "Electronic aspects of organic photochemistry" (Wiley-Interscience, New York, 1990).-chap. 4-

Miertus S., Kysel O., Chem. Phys., 21 (1977) 27; Chem. Phys. Lett., 65 (1979) 395

Miertus S., Scrocco E., Tomasi J., Chem. Phys., 55 (1981) 117

Momicchioli F., Baraldi I., Berthier G., Chem. Phys ,123 (1988) 103

Morris J. V., Mahaney M. A., Huber R. J., J. Phys. Chem., 80 (1976) 969

Mqadmi S., Pollet A., J. Photochem. Photobiol., A : Chem., 53 (1990) 275

Nakashima N., Mataga N., Bull. Chem. Soc. Jpn.46 (1973) 3016

Nakashima N., Murakawa M., Mataga N., Bull. Chem. Soc. Jpn.49 (1976) 854

Okada T., Mataga N., Baumann W., J. Phys. Chem., 91 (1987) 760

Olsson T., Sandström J., Acta. Chemica. Scandinavica. B36 (1982) 23

Orlandi G., Siebrand W., Chem. Phys. Lett., 30 (1975) 352

Orlandi G., Palmieri P., Poggi G., J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 3492

Parker C. A., Proc. Roy. Soc., A 220 (1953) 104

Rettig W., J. of Lum., 26 (1980) 21

Rettig W., Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 25 (1986) 971

Rettig W., in: Modern Models of Bonding and Delocalization. Molecular Structure and Energetics, Vol.6, eds.J.Liebman and A. Greengerg (VCH Publishers, New York, 1988), p 229 à 279

Rettig W., Majenz W., Chem. Phys. Lett., 154 (1989) 335

Rettig W., Majenz W., Lapouyade R., Haucke G., Proceedings XV Int. Conf. Photochem., PARIS, Juil. 1991

Rettig W., Bonacic-Koutecky V., Chem. Phys. Lett., 62 (1979) 115

Rinaldi D., M. F. Ruiz-López M. F., J. L. Rivail J. L., J. Chem. Phys., 78 (1982) 834

Rivail J.L., Terryn B., Rinaldi D., Ruiz-López M. F., J. Mol. Struct., Theochem., 120 (1985) 387

Rotkiewicz K., Grellman K. H., Grabowski Z. R., Chem.Phys. Lett., 19 (1973) 315

Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Chem.Phys. Lett., 70 (1980) 444

Ruiz-López M. F., Rinaldi D., Rivail J. L., Pappalardo R. R., Sánchez Marcos E., J. Phys. Org. Chem., 4 (1991) 141

Rullière C., Chem. Phys. Lett., 43 (1976) 303

Rullière C., Rayez J. C., Joussot-Dubien J., L'actualité chimique (sept. 1979) 7

Rullière C., Grabowski Z. R., Dobkowski J., Chem. Phys. Lett., 137 (1987) 408

Said J., Boquillon J. P., Optics Comm., 82 (1991) 51

Salem L., Rowland C., Angew. Chem. Int. Edit., 11 (1972) 92

Salem L., Electrons in chemical reactions: first principles (Wiley-Interscience, New York, 1982)- chapitres 4 et 5-

Salem L., Leforestier C., Segal G., Wetmore R., J. Am. Chem. Soc.,97 (1975) 479

Salem L., Stohrer W. D., J. Chem. Soc., Chem. Comm (1975) 140

Saltiel J., Ganapathy S., Werking C., J. Phys. Chem., 91 (1987) 2755

Sansregret M. L., Drake J. M., Thomas W. R. L., Lesiecki M. L., Appl. Opt. 22 (1983) 573

Schäfer F. P., Schmidt W., Volze J., Appl. Phys. Lett., 9 (1966) 306

Smit K. J., Ghiggino K. P., Chem. Phys. lett., 122 (1985) 369

Sorokin P. P., Lankard J. R., I B M J. Res. Develop, 10 (1966) 162

Strickler J. A., Berg R. A., J. Chem. Phys., 37 (1962) 814

Suppan P., Chem. Phys. Lett., 128 (1986) 160

Sutton L. E., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions" Supplément 1956-1959. London: The Chemical Society (1965)

Taylor J. R., Optics Comm., 57 (1986) 117

Todd D. C., Jean J. M., Rosenthal S. J., Ruggiero A. J., Yang D., Fleming G. R., J. Chem. Phys., 93 (1990) 8658

Turro.N. J., "Modern Molecular Photochemistry" The Benjamin/Cummings Publishing Co, INC (1978)

Van Gompel J. A., Schuster G. B., J. Phys. Chem., 93 (1989) 1292

Visser R. J., Weisenborn P. C. M., Varma C. A. G. O., De Haas M. P., Warman J. M., Chem. Phys. Letters 129 (1986) 562

Visser R. J., Varma C. A. G. O., Konijnenberg J., Bergwerf P., J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 79 (1983)347

Visser R. J., Varma C. A. G. O., J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 76 (1980) 453

Webster F. G., Mc Colgin W. C., U.S Patent 3, 852, 683 (Dec.1974)

Wulfman C. E., Kumei S., Science, 172 (1971) 1061

ANNEXE A

Eléments de théorie correspondant aux méthodes de calcul utilisées

A.I Quelques rappels généraux

A.II Théorie du champ self-consistant : principe d'un calcul SCF

A.III Méthode semi-empirique INDO : calcul SCF - LCAO

A.III.1 Remarque préliminaire

A.III.2 Principe des méthodes semi-empiriques

A.III.3 Les approximations du type I.N.D.O

A.III.3.1 Approximation des intégrales biélectroniques: (pq,rs)

A.III.3.2 Approximation des éléments de matrice de l'hamiltonien de coeur: h_{pq}

A.III.4 Valeurs des paramètres semi-empiriques INDO

A.IV Principe d'un calcul d'interaction de configuration

A.V La méthode de calcul CIPSI

A.VI Préparation du calcul des états excités pour les grandes molécules: conduite du calcul des intégrales (IJ,KL)

A.I Quelques rappels généraux

a) L'opérateur hamiltonien d'un système à plusieurs électrons

L'hamiltonien total d'un système moléculaire peut s'exprimer comme une somme de quatre opérateurs:

$$H_{total} = H_{el} + H_{vib} + H_{rot} + H_{couplage}$$

où H_{el} : décrit le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes.
H_{vib} et H_{rot} : décrivent les mouvements de vibration et de rotation des noyaux.
$H_{couplage}$: couple entre eux:
- le mouvement des électrons et le mouvement des noyaux
- les mouvements de rotation et de vibration.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger tous les termes de couplage. Elle reste valable tant que le mouvement des électrons s'adapte infiniment rapidement aux mouvements des noyaux (vitesse électron >> vitesse noyau). L'hamiltonien est alors à variables séparées: coordonnées des électrons - coordonnées des noyaux. La fonction d'onde et l'énergie totale s'écrivent alors:

$$\Psi = \Psi_{el} . \Psi_{vib} . \Psi_{rot}$$
$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

b) L'opérateur hamiltonien électronique : H_{el} :

Hypothèse: Les électrons sont supposés non relativistes. Dans ces conditions, en l'absence d'un champ magnétique ou électrique extérieur, l'hamiltonien électronique ne dépend pas du spin. On néglige ainsi un certain nombre de termes, dont le couplage spin-orbite.

L'opérateur hamiltonien électronique pour un système à n électrons et N noyaux, de charge Z_N s'écrit alors sous la forme (système d'unité atomique) :

$$H_{el} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} \underbrace{- \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{R_{i,N}}}_{\text{attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{i,j}}}_{\text{répulsion entre les électrons}} + \underbrace{\sum_N \sum_{N'>N} \frac{Z_N Z_{N'}}{R_{N,N'}}}_{\text{répulsion entre les noyaux}}$$

avec ∇_i : L'opérateur de Laplace par rapport aux coordonnées de l'électron i
$r_{i,j}$: Distance entre les électrons i et j
$R_{i,N}$: Distance électron i - noyau N
$R_{N,N'}$: Distance entre les noyaux N et N'

Remarque: le système des unités atomiques:

Dans le système d'unités atomiques, certaines constantes intervenant dans l'expression de l'opérateur H_{el} prennent alors des valeurs simples [2] :

Charge de l'électron = 1 $\qquad \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1$

masse de l'électron = 1 $\qquad \hbar = 1$

Unité de longueur : " Bohr "

a_0 est le rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène, obtenu dans le modèle de Bohr : $\qquad 1 \text{ u.a.} = 1\ a_0 = 0{,}52917726\ \text{Å}$

Unité d'énergie : " Hartree "

L'unité d'énergie est prise égale à deux fois le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $\qquad 1 \text{ u.a.} = 2\ RH = 2{,}19474625\ 10^5\ cm^{-1} = 27{,}2113957\ ev$

où RH est la constante de Rydberg.

c) Equation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H_{el}\ \Psi_{el(ri,Ri)} = E_{el(Ri)}\ \Psi_{el(ri,Ri)}$$

où les r_i (coordonnées des électrons) sont des variables et les R_i (coordonnées des noyaux) des paramètres.

Les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien électronique décrivent des états du système n'évoluant pas dans le temps. Le système est donc supposé stationnaire du point de vue des électrons.

Il est impossible de résoudre analytiquement cette équation pour plus de deux particules. On n'obtient donc jamais une forme analytique de $E_{(Ri)}$. Les courbes d'énergie potentielle ($E_{(Ri)}$) sont calculées, point par point, pour chaque ensemble $\{R_i\}$.

d) Le modèle à particules indépendantes:

Du fait des termes en $\frac{1}{r_{ij}}$ dans l'expression de l'hamiltonien électronique, il est impossible de traiter séparément les différents électrons.

L'approximation du modèle à particules indépendantes consiste à remplacer pour un électron i , les termes $\sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$ par l'interaction de cet électron avec un champ moyen

créé par l'ensemble des autres électrons. Ce champ moyen est uniquement fonction de la position de l'électron i et ne dépend plus des coordonnées des $j \neq i$ autres électrons. Dans ces conditions, l'équation de Schrödinger devient à variables séparables.

"L'approximation orbitale" consiste donc à écrire la fonction d'onde totale (Ψ) comme un produit de fonction (φ_k) dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron.

On montre alors que: (cf A.II)

- la fonction d'onde multiélectronique satisfaisant au principe de Pauli (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques) se met sous la forme d'un déterminant de Slater.

-On doit résoudre des équations monoélectroniques du type $F\varphi_k = \varepsilon_k\varphi_k$ où F est un opérateur approché du fait de l'approximation du champ moyen [1].

Les orbitales φ_k sont des fonctions d'espace monoélectroniques. Le spin électronique est pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être developpée sur la base des deux fonctions α et β caractérisées par le nombre quantique de spin m_S valant $\pm \frac{1}{2}$.Le produit d'une orbitale d'espace et d'une fonction de spin constitue une spinorbitale:

Convention de notation des spinorbitales: $\alpha\varphi_k$ est notée φ_k
$\beta\varphi_k$ est notée $\bar{\varphi}_k$

A.II Théorie du champ "self-consistant" : principe d'un calcul SCF.

C'est une méthode variationnelle utilisant comme fonction d'onde de départ, un déterminant de Slater Ψ construit sous la forme d'un produit antisymétrisé de spinorbitales [1]

Dans le cas d'un système à 2n électrons à couches complètes où l'on apparie deux à deux les électrons, on a :

- n fonctions d'espaces monoélectroniques inconnues : $\varphi_1, \varphi_2, , , \varphi_n$

  Ces n fonctions sont les paramètres variationnels, auquels on impose la condition d'orthonormalité.

- $(\varphi_1, \bar{\varphi}_1, \ldots, \varphi_n, \bar{\varphi}_n)$ les 2n spinorbitales correspondantes.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\ \bar{\varphi}_1(1).....\bar{\varphi}_n(1) \\ ..... \\ ..... \\ \varphi_1(2n)\ \bar{\varphi}_1(2n).....\bar{\varphi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

Ψ est notée en abrégé par sa diagonale: $\Psi = |\varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2)....\bar{\varphi}_n(2n)| = |\varphi_1\bar{\varphi}_1....\varphi_n\bar{\varphi}_n|$

L' énergie de l'état (E) est donnée par la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique exact sur cette fonction d'onde approchée: $E = \dfrac{\langle \Psi^* | H_{el}^{ex} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle}$

La méthode SCF consiste à minimiser cette énergie par rapport aux φ_i en tenant compte de la condition d'orthonormalité:

$$[I] \begin{cases} \dfrac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \qquad i,j = 1,2, \quad ,n \\ \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \text{(symbole de Kronecker)} \end{cases}$$

On montre alors que les orbitales d'espace φ_k vérifiant le système [I] sont solutions des n équations monoélectroniques de Hartree-Fock:

$$F\varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$$

où F désigne l'opérateur de Fock et ε_k l'énergie associée à l'orbitale φ_k.

<u>Expression des trois principaux opérateurs :</u>

1) Opérateur de Fock monoélectronique : $\mathbf{F}^{(i)}$ (i indice de l'électron)

$$\mathbf{F}^{(i)} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{i,N}} + \sum_{k=1}^{n} (2\mathbf{J}_k^{(i)} - \mathbf{K}_k^{(i)})$$

$$\mathbf{F}^{(i)} = \qquad h^{(i)} \qquad + \sum_{k=1}^{n} (2\mathbf{J}_k^{(i)} - \mathbf{K}_k^{(i)})$$

où $h^{(i)}$ désigne l'opérateur hamiltonien de coeur.

2)Opérateur de Coulomb :$\mathbf{J}_k^{(i)}$ (associé à l'orbitale φ_k) :

$$\mathbf{J}_k^{(1)}\,\varphi^{(1)} = \left[\int \varphi_k^*(2)\,\frac{1}{r_{1,2}}\,\varphi_k(2)\,dv_2\right]\varphi^{(1)}$$

3)Opérateur d'échange : $\mathbf{K}_k^{(i)}$ (associé à l'orbitale φ_k) :

Il échange φ_k et φ :

$$\mathbf{K}_k^{(1)}\,\varphi^{(1)} = \left[\int \varphi_k^*(2)\,\frac{1}{r_{1,2}}\,\varphi(2)\,dv_2\right]\varphi_k^{(1)}$$

L'opérateur F s'écrivant en fonction des orbitales occupées φ_k , fonctions propres inconnues initialement, il est donc nécessaire d'utiliser une méthode itérative pour résoudre $F\varphi_k=\varepsilon_k\varphi_k$. On fait donc des approximations successives sur les φ_k de telle façon que : à partir des fonctions calculées à la $n^{ième}$ itération, on définit un opérateur F permettant de calculer un nouvel ensemble de fonctions propres correspondant à la $n+1^{ième}$ itération, et ce, jusqu'à ce que $\{\varphi_k\}^{n+1}$ soit identique à $\{\varphi_k\}^n$ à une certaine précision près. D'où le nom de méthode du champ self consistant (Self-consistent Field : SCF). Ces orbitales φ_k sont appelées orbitales canoniques.

On peut aussi montrer que les fonctions propres de l'opérateur de Hartree-Fock constituent des bases de représentation irréductibles du groupe de symétrie ponctuel du système.

Eléments des matrices associées aux opérateurs Ji et Ki : Expressions des intégrales de Coulomb (Ji)k,l et d'échange (Ki)k,l

D'une façon générale, les indices i,j,k,l symbolisant des orbitales moléculaires, la notation (ij,kl) désigne l'intégrale:

$$(ij,kl) = \iint i(1)\, j(1)\, \frac{1}{r_{1,2}}\, k(2)\, l(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

En utilisant les expressions des opérateurs définies précedemment, on obtient :

Eléments non diagonaux: k≠l :

$(Ji)_{k,l} = \langle \varphi_k |\ Ji\ | \varphi_l \rangle = (ii,kl)$ et $(Ki)_{k,l} = \langle \varphi_k |\ Ki\ | \varphi_l \rangle = (ik,il)$

Eléments diagonaux: k=l notée j :

Jij désigne :$(Ji)_{j,j} = \langle \varphi j | Ji | \varphi j \rangle = (ii,jj)$

Kij désigne : $(Ki)_{j,j} = \langle \varphi j |\ Ki\ | \varphi j \rangle = (ij,ij)$

Eléments de la matrice associée à l'opérateur de Hartree-Fock:

$$F_{kl} = h_{kl} + \Big(\sum_{\substack{k=1 \\ occ}}^{n} 2J_i - K_i \Big)_{k,l} = h_{kl} + \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} \Big(2(ii,kl) - (ik,il) \Big)$$

$$\text{avec} \quad h_{kl} = \langle \varphi_k | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_N} | \varphi_l \rangle$$

"occ" désigne une orbitale moléculaire occupée

Remarques concernant l'énergie du système:

L'énergie totale SCF du système est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie de répulsion nucléaire: $E_{SCF} = E_{el} + E_{rn}$

En appliquant au déterminant de Slater, les règles de calcul des éléments de matrice pour les opérateurs mono- et biélectroniques, on a:

$$E_{el} = \frac{\langle \Psi^* | H_{el} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} = 2\sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} h_{ii} + \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ occ}}^{n} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right)$$

Relation entre l'énergie électronique totale et la somme des énergies monoélectroniques :

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle = h_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ occ}}^{n} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right)$$

d'où $$E_{el} = \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} 2\varepsilon_i - \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ occ}}^{n} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right)$$

la somme des énergies monoélectroniques n'est pas égale à l'énergie électronique totale. L'écart provient du fait que l'on compte deux fois la répulsion biélectronique lorsque l'on fait la somme des valeurs propres.

Equations de Hartree-Fock dans une base d'orbitales atomiques: (approximation L.C.A.O.)

La résolution numérique des équations de Hartre-Fock n'est raisonnablement faisable que pour les atomes. Dans le cas des molécules, la méthode la plus efficace consiste à utiliser l'approximation L.C.A.O (Linear Combination of the Atomic Orbitals):

Ainsi pour un système à couches fermées comportant 2n électrons, on se donne un ensemble de M orbitales atomiques (χ_i i=1,..,M) à partir desquelles on cherche les orbitales moléculaires sous la forme : $\varphi_i = \sum_{p=1}^{M} C_{i,p}\,\chi_p$ fonctions propres de l'opérateur de Fock. Les inconnues du problème sont donc maintenant les coefficients $C_{i,p}$. L'intérêt d'une telle transformation est de permettre la linéarisation du processus d'optimisation des orbitales moléculaires.

Dans ces conditions (i,j,k,l) représentant des orbitales moléculaires et (p,q,r,s) des orbitales atomiques, une intégrale (ij,kl) est donnée par l'expression:

$$(ij,kl) = \sum_{p}\sum_{q}\sum_{r}\sum_{s} C_{i,p}\, C_{j,q}\, C_{k,r}\, C_{l,s}\, (pq,rs)$$

On montre que dans la base non orthogonale des orbitales atomiques, la résolution de $F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ conduit à un système linéaire homogène de M équations à M inconnues $(C_{i,p})_{p=1,..,M}$:

$$\begin{cases} \sum_{p=1}^{M} (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{i,p} = 0 \quad \text{(Equations de Roothaan)} \\ \text{pour } q=1,\ldots,M \quad \text{et } i \text{ fixé} \end{cases}$$

Ce système a une solution autre que $C_{i,p} = 0$ (p=1,...,M) si et seulement si ε_i est racine de l'équation : $\det[F_{pq} - \varepsilon S_{pq}] = 0$. Ce déterminant de dimension (M*M), correspond à une équation de degré M en ε, donc à M valeurs ε_i conduisant chacune à M coefficients $C_{i,p(p=1,..,M)}$ définissant le vecteur propre $\varphi_i = \sum_{p=1}^{M} C_{i,p} \chi_p$ associé à la valeur propre ε_i.

Remarque: $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$

$$F_{pq} = \langle \chi_p | F | \chi_q \rangle = h_{pq} + \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} \left(2(ii,pq) - (ip,iq) \right)$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{\substack{i=1 \\ occ}}^{n} \left(\sum_{r} \sum_{s} C_{i,r} C_{i,s} [2(pq,rs) - (pr,qs)] \right)$$

Le caractère "self-consistant" des équations de Hartree-Fock se retrouve ici puisque les éléments $F_{p,q}$ de la matrice associée à l'opérateur de Fock contiennent les coefficients $C_{i,p}$ inconnus : on utilise un procédé itératif basé sur des approximations successives des $C_{i,p}$ pour obtenir la matrice de Fock. Au cours des itérations, on construit la matrice de Fock sur les n fonctions d'onde monoélectroniques φ_i correspondant aux n plus basses valeurs de ε_i dans l'ensemble $\varepsilon_{p\ (p=1\ à\ M)}$.

A.III Méthode semi-empirique I.N.D.O. :calcul SCF - LCAO

A.III.1 Remarque préliminaire

La méthode INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) est la technique de calcul que nous avons utilisée pour décrire, dans une première approche, l'état fondamental des molécules de DCM et de DMABN. La base du formalisme INDO correspond à un calcul du type SCF.

Un calcul SCF moléculaire, suppose que l'on ait calculé au préalable, les intégrales qui permettent de définir les éléments de la matrice de Fock. Dans une base de n orbitales atomiques, ceux-ci sont de deux types:

1) Les éléments de matrice de l'hamiltonien de coeur: h_{pq}

$$h_{pq} = \beta_{pq} = \langle \chi_p | \, h \, | \chi_q \rangle$$

où $h^{(i)} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\text{atomes}} \frac{Z_N}{r_{i,N}}$ est l'hamiltonien de coeur monoélectronique, comportant un terme d'énergie cinétique et un terme d'attraction par les noyaux.

2) Les intégrales biélectroniques du type :

$$(pq,rs) = \iint \chi_p(1)\, \chi_q(1)\, \frac{1}{r_{1,2}}\, \chi_r(2)\, \chi_s(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

Dans un calcul "ab-initio", les quatres orbitales atomiques (p,q,r,s) peuvent être centrées sur quatre atomes différents. Le nombre des intégrales à calculer croît alors comme la puissance 4 du nombre d'orbitales atomiques.Cette technique n'est donc pas adaptée pour l'étude des grosses molécules.

A.III.2 Principe des méthodes semi-empiriques

Ces méthodes ont toutes un objectif commun, qui est de réduire dans une proportion importante, le nombre des intégrales à calculer, et en particulier, celui des intégrales biélectroniques. Elles sont toutes fondées sur les approximations suivantes: [1]

1) La base d'orbitale utilisée est constituée par les orbitales de Slater des électrons de la couche de valence.

2) Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.

3) Toutes les intégrales biélectroniques à 3 où 4 centres sont supposées nulles. En outre, certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres sont également négligées. Leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.

4) Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de coeur sont estimés au moyen de relations empiriques et sont par hypothèse proportionnels aux intégrales de recouvrement entre les orbitales atomiques.

5) La plupart des intégrales mono- ou biélectroniques à un centre sont souvent estimées à partir des paramètres de Slater-Condon : F^0, G^1, F^2 caractéristiques de l'atome:

F^0 peut être soit calculé, soit évalué au moyen d'une relation semi-empirique.

G^1 et F^2 sont estimés à partir des données tirées des spectres électroniques des atomes et des ions des éléments considérés.

A.III.3 Les approximations du type I.N.D.O.

INDO est une méthode d'approximation intermédiaire entre deux méthodes extrêmes:

a) NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) dans laquelle on néglige toutes les intégrales dans lesquelles intervient le produit $\chi_p(1).\chi_q(1)$ si ces deux orbitales sont centrées sur deux atomes différents.

b) CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) qui repose sur des hypothèses simplificatrices beaucoup plus draconiennes. C'est la plus simple des méthodes du type SCF. La méthode INDO a de nombreux points communs avec CNDO. La principale différence provient du fait que les intégrales d'échange monocentrique (pq,pq) avec p≠q ne sont plus négligées:

A.III.3.1 Approximation des intégrales biélectroniques: (pq,rs)

Les intégrales (pq,rs) impliquant plus de deux atomes sont toutes nulles [3]. Seules sont non nulles, les intégrales du type :

(pq,pq) (monocentrique avec p ≠q)
(pp,qq) (monocentrique et bicentrique)

On désigne par s,x,y,z les orbitales atomiques de Slater $2s,2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (OA des électrons des couches de valence pour les atomes du Bore au Fluor)

1. Pour les (pq,pq):

χ_p et χ_q sont deux orbitales atomiques distinctes (p ≠q) centrées sur le même atome A

$$(sx,sx) = (sy,sy) = (sz,sz) = \frac{1}{3} G^1_{sp}(A)$$

$$(xy,xy) = (xz,xz) = (yz,yz) = \frac{3}{25} F^2_{pp}(A)$$

2. Pour les (pp,qq):

2. a. monocentriques: χ_p et χ_q sont deux OA centrées sur le même atome A

$$(ss,ss) = (ss,xx) = (ss,yy) = (ss,zz) = F^0$$
$$(xx,xx) = (yy,yy) = (zz,zz) = F^0 + \frac{4}{25} F^2$$
$$(xx,yy) = (xx,zz) = (yy,zz) = F^0 - \frac{2}{25} F^2$$

Notation : (pp,qq) = γ_A + termes correctifs qui dépendent de la nature de χ_p et χ_q
γ_A et F^0 représentent la même grandeur.

2. b. bicentriques: χ_p étant centrée sur l'atome A et χ_q sur l'atome B ($\neq$A)

$(pp,qq) = \gamma_{AB}$ γ_{AB} étant indépendant de la nature de χ_p et χ_q

Il existe plusieurs expressions mathématiques permettant d'évaluer γ_{AB}:

La plus simple est la formule de Mataga [11] qui provient de l'équation de la droite qui représente la variation de γ_{AB} en fonction de la distance interatomique R_{AB}, connaissant deux valeurs particulières : $R_{AB}=0 : \gamma_{AB}=\frac{\gamma_A+\gamma_B}{2}$ et $R_{AB}\to\infty : \gamma_{AB}=\frac{1}{R_{AB}}$

$$\gamma_{AB} = \left(\frac{2}{\gamma_A+\gamma_B} + R_{AB}\right)^{-1}$$

Nous avons utilisé, dans le programme INDO, la formule plus élaborée de Ohno-Klopman [7, 8] :

$$\gamma_{AB} = \left[R_{AB}^2 + 0{,}25 \left(\frac{1}{\gamma_A} + \frac{1}{\gamma_B}\right)^2 \right]^{-0{,}5}$$

Remarque : pour un atome d'hydrogène, il n'y a pas d'intégrale (pq,pq) avec p$\neq$q. Une seule intégrale est non nulle : $(ss,ss) = \gamma_H$

A.III.3.2 Approximation des éléments de matrice de l'hamiltonien de coeur : h_{pq}

$$h_{pq} = \beta_{pq} = \langle \chi_p | \, h \, | \chi_q \rangle$$

avec $h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{B}^{\text{atomes}} V_B$: l'hamiltonien de coeur

où - V_B désigne le potentiel dû au noyau et aux couches internes de l'atome B.

Dans la version originale proposée par Pople et Beveridge, les éléments de l'hamiltonien de coeur h_{pq} sont exprimés dans la base des orbitales atomiques. On distingue le cas où χ_p et χ_q sont centrées sur deux atomes différents A et B, du cas où χ_p et χ_q sont centrées sur le même atome A [3-5].

Premier cas : χ_p est centrée sur A et χ_q sur B

$$h_{pq} = \langle \chi_p \, | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B \, | \chi_q \rangle - \sum_{C\neq(A,B)}^{\text{atomes}} \langle \chi_p \, | V_C \, | \chi_q \rangle$$

où l'on sépare la contribution des atomes A et B.
Les intégrales (3 centres-2 électrons) correspondant au deuxième terme sont négligées.

Les intégrales β_{pq} sont alors évaluées par :

$$\beta_{pq} = h_{pq} = \langle \chi_p \mid -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B \mid \chi_q \rangle = \beta^0_{AB} S_{pq}$$

où $\beta^0_{AB} = \frac{1}{2}(\beta^0_A + \beta^0_B)$ est une constante qui dépend uniquement de la nature de A et B (paramètre semi-empirique),

et $S_{pq} = \langle \chi_p \mid \chi_q \rangle$, l'intégrale de recouvrement.

Deuxième cas : χ_p et χ_q sont centrées sur le même atome A

$$h_{pq} = \langle \chi_p \mid -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A \mid \chi_q \rangle - \sum_{B \neq A}^{\text{atomes}} \langle \chi_p \mid V_B \mid \chi_q \rangle$$

$$h_{pq} = \qquad U_{pq} \qquad - \sum_{B \neq A}^{\text{atomes}} \langle \chi_p \mid V_B \mid \chi_q \rangle$$

a) Eléments diagonaux : h_{pp}

$$h_{pp} = \quad U_{pp} \quad - \sum_{B \neq A}^{\text{atomes}} Z_B \gamma_{AB}$$

où :

* on note par U_{pp} l'élément diagonal de l'hamiltonien de coeur atomique relatif à l'orbitale χ_p pour le distinguer des termes de coeur moléculaires.
* Z_B : le nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome B.

U_{pp} s'exprime en fonction des paramètres de Slater-Condon (F^0, G^1, F^2 caractéristiques de l'atome A) et de la demi-somme $\frac{1}{2}(I_p + A_p)$ relative au potentiel d'ionisation (I_p) et à l'affinité électronique (A_p) associés à l'orbitale χ_p.

b) Eléments non diagonaux : h_{pq}

$$h_{pq} = \quad U_{pq} \quad - \sum_{B \neq A}^{\text{atomes}} \langle \chi_p \mid V_B \mid \chi_q \rangle$$

Dans le cadre des approximations INDO et CNDO, le terme U_{pq} s'annule par raison de symétrie, lorsque χ_p et χ_q sont des orbitales s,p ou d (ce résultat n'est plus vrai, lorsque l'on utilise une base d'orbitales hybrides).

Le calcul du deuxième terme dans le cadre des approximations INDO, nécessite alors de faire appel aux approximations définies dans le premier cas. Par contre avec les approximations CNDO, on a $h_{pq} = 0$.

Nous avons utilisé une version améliorée de la méthode SCF-INDO , qui a été récemment proposée par Momicchioli et coll. pour l'étude des molécules organiques conjuguées [6]. L'extension du modèle INDO dans une base d'orbitales hybrides permet d'améliorer la paramétrisation des intégrales de résonances β_{pq} en introduisant les constantes d'écran K_{ij} qui permettent de tenir compte des différents types d'interactions. Ainsi :

i et j désignant les trois types d'orbitales $\{\sigma, \pi, n\}$

p désignant une O.A. hybride de type i centrée sur l'atome A et q une O.A. hybride de type j centrée sur l'atome B, on a : $\boxed{\beta_{pq} = \beta^0_{pq} \; K_{ij} \; S_{pq}}$

avec $\beta^0_{pq} = \frac{1}{2}(\beta^0_A + \beta^0_B)$

et $S_{pq} = \langle \chi_p \mid \chi_q \rangle$ intégrale de recouvrement entre les orbitales hybrides.

A.III.4 Valeurs des paramètres semi-empiriques INDO

Les valeurs des paramètres sont exprimées en eV dans le premier tableau. Les constantes d'écran sont des nombres sans dimension.

Atome A :	Hydrogène	Carbone	Azote	Oxygène
γ_A	12, 85	10, 93	11, 88	15, 13
$G^1_{sp}(A)$	_	7, 28	9, 42	11, 82
$F^2_{pp}(A)$	_	4, 73	5, 96	7, 25
$\beta^0(A)$	-9, 00	-21, 00	-25, 00	-31, 00

Tableau 1 : Valeurs des paramètres semi-empiriques (INDO).

$K_{\sigma\sigma}$	$K_{\pi\sigma}$	$K_{\pi\pi}$	$K_{n\sigma}$	K_{nn}	$K_{n\pi}$
1	0,75	0,60	0,80	0,70	0,65

Tableau 2 : Valeurs des constantes d'écran (INDO).

A.IV Principe d'un calcul d'interaction de configuration

Considérons un système à couches complètes comportant 2n électrons et M orbitales moléculaires orthogonales entre elles [1].

On peut, par exemple, déterminer par un calcul SCF les n plus basses orbitales, dites orbitales "occupées". Les (M-n) orbitales restantes, appelées "virtuelles" peuvent être obtenues soit par le même calcul SCF, soit construites de manière à ce qu'elles soient orthogonales entre elles et aux n orbitales occupées.

La configuration de référence Ψ_0 est le déterminant de Slater construit à partir de ces n orbitales occupées: $\Psi_0 = |\varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2)....\bar{\varphi}_n(2n)|$

En se servant des orbitales virtuelles, il est possible de construire tout un ensemble de fonctions Ψ à 2n électrons , orthogonales entre elles et à Ψ_0 , en remplaçant dans l'expression de Ψ_0 , une spin-orbitale occupée φ_i par une spin-orbitale virtuelle φ_a. Chacune de ces fonctions (notée Ψ_i^a) porte le nom de configuration monoexcitée (ou monoexcitation, ou déterminant monoexcité).

On peut, par le même procédé, définir des configurations bi- ou triexcitées, notées respectivement Ψ_{ij}^{ab} , Ψ_{ijk}^{abc}. Toutes ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de Fock à 2n électrons : $F = \sum_{i=1}^{2n} F^{(i)}$ (si on reste dans l'espace des orbitales occupées et virtuelles canoniques SCF).

La méthode variationnelle d'interaction de configuration consiste à représenter les fonctions d'onde Φ de l'état fondamental et des états excités, par une combinaison linéaire de déterminants de Slater (notés Ψ_k) :

$$\Phi = \sum_k C_k \Psi_k = C_0 \Psi_0 + \sum_{mono} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{bi} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \ldots$$

et à minimiser l'énergie $E = \frac{\langle \Phi^* | H^{ex} | \Phi \rangle}{\langle \Phi^* | \Phi \rangle}$ par rapport aux coefficients C_k :

$$(1) \qquad \frac{\partial E}{\partial C_k} = 0$$

(H^{ex} désigne l'hamiltonien exact)

La résolution des équations (1) conduit à la résolution de $| H_{kl} - E \delta_{kl} | = 0$ où H_{kl} sont les éléments de la matrice d'interaction de configuration (IC), associés à l'opérateur hamiltonien électronique exact et $\delta_{kl} = \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle$.

Par diagonalisation de la matrice d'IC, on obtient les états électroniques du système. Les valeurs propres correspondent aux énergies des états et les vecteurs propres constitués des coefficients C_k décrivent les fonctions d'onde.

L'état fondamental correspond à la plus basse valeur propre E_0.

Remarque 1 : cas des gros systèmes :

Lorsque l'on effectue une IC totale, on considère tous les déterminants Ψ_k que l'on peut construire en plaçant 2n électrons dans M orbitales moléculaires (C_{2n}^{M} combinaisons possibles) . Dans le cas de molécules polyatomiques, le nombre de configurations possibles devient vite gigantesque et le calcul se heurte aux difficultés pratiques qu'il y a à stocker et diagonaliser une matrice carrée, comportant plusieurs millions de lignes et de colonnes.

Remarque 2 : nous rappelons ici deux propriétés importantes de la matrice d'IC :

1) Deux configurations Ψ_k et Ψ_l différant par plus de deux spin-orbitales n'interagissent pas directement : $H_{kl} = \langle \Psi_k | H | \Psi_l \rangle = 0$

2) Les monoexcitations n'interagissent pas directement avec Ψ_0 :
(Pour un système à couches fermées où Ψ_0 résulte d'un calcul SCF)
C'est le théorème de Brillouin : $\langle \Psi_0 | H | \Psi_i^a \rangle = 0$, quels que soient i et a.

Seules les diexcitations peuvent donc interagir directement avec Ψ_0. L'interaction des monoexcitations avec Ψ_0 se fait indirectement par le biais des bi ou multi excitations.

A.V La méthode de calcul CIPSI

Dans un calcul MRCI (Multi References Configuration Interaction), l'espace de référence n'est plus constitué d'un seul déterminant de Slater (Ψ_0^{SCF}) mais contient toutes les configurations que l'on devine importantes pour décrire les états électroniques recherchés (multi références).

La méthode de calcul CIPSI (Configuration Interaction by Perturbation with multiconfigurational zeroth order wavefunctions Selected Iteratively) permet de choisir effectivement les configurations les plus importantes à retenir dans l'interaction de

configuration. Elle permet de traiter de façon équivalente les différents états électroniques du système. L'amélioration progressive de l'espace des configurations de référence servant à décrire les fonctions d'onde des états électroniques est obtenue grâce à un procédé itératif qui associe diagonalisation et perturbation [9].

Au début de chaque itération n, la matrice d'IC est divisée en deux sous-espaces complémentaires $S^{(n)}$ et $T^{(n)}$. :

Le sous espace $S^{(n)}$:

Il contient un nombre limité de configurations choisies comme étant les plus importantes. Le critère de choix est basé sur la valeur de leurs coefficients dans l'expression des fonctions d'onde obtenues à la $(n-1)^{ième}$ itération: coefficients supérieurs à un seuil τ que l'on fixe arbitrairement .

Dans cet espace $S^{(n)}$, la diagonalisation de la matrice d'IC permet d'obtenir les énergies $E_m^{(0)n}$ et les fonctions d'onde $\Psi_m^{(0)n}$ des états électroniques m à l'ordre zéro de perturbation:

$$\Psi_m^{(0)n} = \sum_{k \in S^{(n)}} C_k^m \, \Phi_k$$

Le sous espace $T^{(n)}$:

Il contient les configurations Φ_l mono ou diexcitées par rapport à au moins un déterminant Φ_k de $S^{(n)}$, et qui vont être traitées au deuxième ordre de perturbation:

$$\Psi_m^{(1)n} = \sum_{l \in T^{(n)}} \frac{\langle \Psi_m^{(0)n} | H | \Phi_l \rangle}{E_m^{(0)n} - E_l^{(0)n}} | \Phi_l \rangle$$

$$E_m^{(2)n} = \langle \Psi_m^{(1)n} | H | \Psi_m^{(0)n} \rangle = \sum_{l \in T^{(n)}} \frac{| \langle \Psi_m^{(0)n} | H | \Phi_l \rangle |^2}{E_m^{(0)n} - E_l^{(0)n}}$$

On construit alors l'espace $S^{(n+1)}$, en rajoutant à l'espace $S^{(n)}$, tous les déterminants de $T^{(n)}$ possédant un coefficient supérieur à τ dans $\Psi_m^{(1)n}$. Les itérations sont terminées lorsque il n'y a plus aucun déterminant à rajouter dans $S^{(n)}$.

La construction d'un espace comprenant les déterminants les plus importants permet de traiter de façon exacte, par diagonalisation, les interactions les plus fortes issues du traitement de perturbation et de rendre la fonction d'onde d'ordre zéro $\Psi_m^{(0)n}$ de mieux en mieux adaptée à la perturbation. Celle-ci s'améliore progressivement à chaque

itération et la fonction d'onde totale $\Psi_m^n = \Psi_m^{(0)n} + \Psi_m^{(1)n}$ converge théoriquement vers la solution exacte du problème d'IC lorsque la dimension de S augmente.

Pour les calculs du DMABN et du DCM, nous avons utilisé une version améliorée à trois classes de l'algorithme CIPSI dans laquelle, lorsque le processus itératif décrit plus haut est terminé, l'espace $T^{(n)}$ est divisé en deux sous-espaces d'importance décroissante, $M^{(n)}$ et $P^{(n)}$ [10]. Les déterminants dont la contribution à la fonction d'onde est supérieure à un seuil η (avec $\eta < \tau$)et qui forment l'espace $M^{(n)}$ sont traités variationnellement avec les déterminants de $S^{(n)}$. Les déterminants dont la contribution est inférieure à η, et qui forment l'espace $P^{(n)}$ sont traités au deuxième ordre de perturbation.

A.VI Préparation du calcul des états excités pour les grandes molécules: conduite du calcul des intégrales (IJ,KL)

Lorsque l'on désire obtenir des informations sur les états électroniques d'une molécule (méthodes d'I.C. variationnelle, calcul de perturbation), on est amené à calculer certaines intégrales biélectroniques (IJ,KL) où I,J,K,L désignent les orbitales moléculaires du système. La mise au point d'une interface entre le programme INDO et les programmes de calcul des principaux états électroniques, a donc pour but de préparer de manière astucieuse ces calculs (optimisation des temps de calcul, du stockage des intégrales), en tenant compte du fait que toutes les intégrales (IJ,KL) n'ont pas besoin d'être calculées. Les différentes manières que nous avons envisagées, pour préparer le calcul des états électroniques des molécules de DCM et de DMABN, tiennent compte essentiellement des trois remarques suivantes:

Remarque 1 : Compte tenu de la définition d'une intégrale (IJ,KL) :

$$(IJ,KL) = \iint I(1)\, J(1) \frac{1}{r_{1,2}} K(2)\, L(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

on ne calcule des intégrales différentes que lorsque l'on impose simultanément les trois conditions : $I \geq J$ $K \geq L$ et $IJ \geq KL$. A titre d'exemple, pour la molécule de DCM, la dimension de la base des orbitales moléculaires (OM) étant égale à 109 (57 occupées et 52 virtuelles), il y a environ 18 millions d'intégrales (IJ,KL) distinctes. Dans le cas des grosses molécules, se pose donc le problème du calcul et du stockage de ces intégrales.

Remarque 2 : Lorsque l'on effectue un calcul d'IC limité aux monoexcitations ou un calcul de perturbation de l'énergie au second ordre, seules les intégrales (IJ,KL) comportant au plus deux orbitales "virtuelles" devront être calculées. Contrairement au sens habituel, nous appelons ici orbitale "occupée", une orbitale qui contient au moins un électron lorsque l'on considère l'ensemble des configurations ayant été retenues pour l'interaction de configuration.

Remarque 3 : O et V désignant des orbitales moléculaires occupées et virtuelles
p,q,r,s désignant des orbitales atomiques
une intégrale (IJ,KL) se calcule à partir des intégrales (IJ,rs) par la relation:

$$(IJ,KL) = \sum_r \sum_s C_{K,r}\, C_{L,s}\, (IJ,rs)$$

Le calcul préalable de toutes les intégrales (IJ,rs) du type (OO',rs) ou (VO,rs) permet donc d'obtenir, à l'aide de la relation ci-dessus, toutes les intégrales (IJ,KL) dont on aura besoin compte tenu de la remarque 2. Seules les intégrales du type (VV',V"V"') ne pourront pas être obtenues ainsi.

A.VI.1 Calcul des intégrales (IJ,rs)

Une première étape dans la réalisation de l'interface entre le programme INDO et les programmes utilisés par la suite, a été de calculer et stocker toutes les intégrales (IJ,rs) du type : (OO',rr) (VO,rr) (OO',rs) et (VO,rs) à l'aide de la relation :

$$(IJ,rs) = \sum_p \sum_q C_{I,p}\, C_{J,q}\, (pq,rs)$$

Compte tenu des approximations INDO (cf A.III.3.1) de nombreuses intégrales (pq,rs) sont nulles. En particulier, le calcul d'une (IJ,rs) suppose implicitement que r et s sont centrées sur le même atome.

Une (IJ,rs) s'obtient donc à partir des coefficients $C_{I,p}$ et des (pq,rs) calculés par le programme INDO en tenant compte des remarques suivantes:

Remarque 1 : Les coefficients $C_{I,p}$ des orbitales moléculaires canoniques sont donnés dans la base des orbitales hybrides. Il faut donc les recalculer dans la base des orbitales atomiques.

Remarque 2 : Aucune intégrale (pq,pq) avec $p \neq q$ n'est stockée dans INDO. Seul est donné un tableau des valeurs de G^1 et F^2 par type d'atome (numéro atomique).

Remarque 3 : Les intégrales calculées par INDO sont les (pp,qq) monocentriques et bicentriques. Cependant, les monocentriques ont été obtenues à partir des F^0 uniquement. Il faut donc reconstituer les monocentriques correctes en les modifiant par le paramètre F^2.

Si on désigne par :
NOC : le nombre d'orbitales moléculaires "occupées",
NOA : le nombre d'orbitales atomiques (NOA =109 pour le DCM),
NL : le nombre d'atomes lourds (carbone,azote,oxygène)(NL= 23 pour le DCM),
le nombre d'intégrales (IJ,rs) à calculer est égal à :

$\frac{NOC(NOC+1)}{2}$ (NOA+6NL) : pour les (OO',rs) telles que O≥ O' avec r=s ou r≠s.

NOC (NOA-NOC) (NOA+6NL) : pour les (VO,rs) avec r=s ou r≠s.

Pour la molécule de DCM, nous avons ainsi calculé et stocké environ un million d'intégrales (IJ,rs).

A.VI.2 Calcul des intégrales (IJ,KL) : Mise au point de la fonction AI(I,J,K,L).

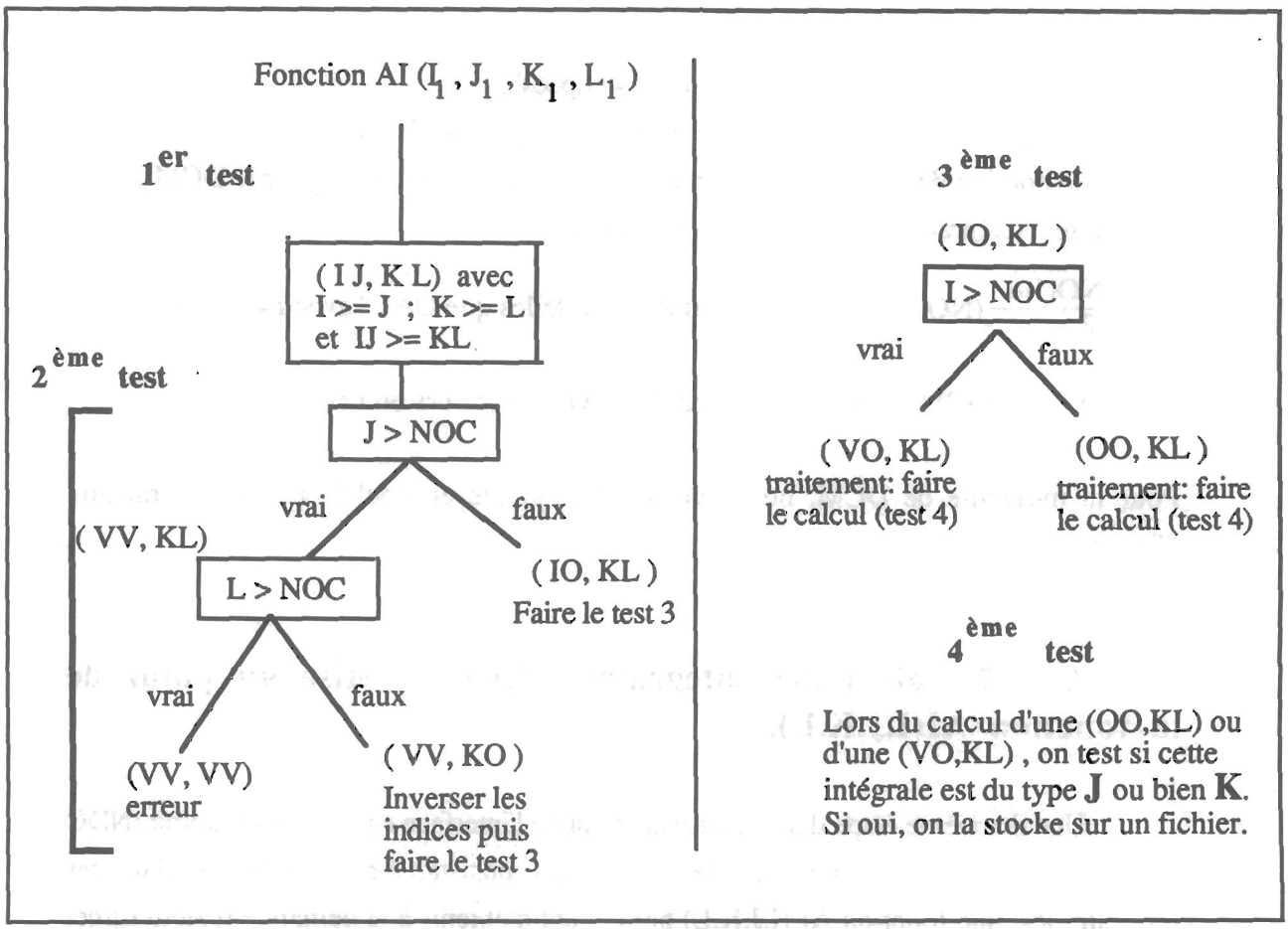
Une deuxième étape dans la mise au point de l'interface entre le programme INDO et les programmes de calcul des états électroniques consistait à écrire et insérer dans ces programmes, une fonction AI (I,J,K,L) permettant d'obtenir à la demande (calcul direct ou lecture dans un fichier préparé par avance) la valeur de l'intégrale (IJ,KL) correspondante.

Pour la molécule de DCM, nous avons envisagé essentiellement deux schémas de calcul des différents états électroniques:

1) Un calcul d'IC limité aux monoexcitations, dans la base complète des orbitales moléculaires (1 à 109) : monoexcitations 42 à 57 → 58 à 70 soit 417 déterminants.

Les programmes de calcul et de diagonalisation de la matrice d'IC (icgiv et givens) étant des algorithmes ne nécessitant pas d'itération, aucune intégrale (IJ,KL) n'a été stockée. Chaque fois que le programme avait besoin d'une intégrale (IJ,KL), il la calculait à partir des tableaux d'intégrales (IJ,rs) préparés par avance (cf A.VI.1).

Dans ce premier schéma de calcul des états électroniques, la fonction AI utilisait une série de tests préliminaires sur les indices I,J,K,L avant de calculer la valeur de l'intégrale (IJ,KL), afin de déterminer s'il s'agissait d'une (OO',KL) ou bien d'une (VO,KL). Le principe de cette série de test était le suivant :



2) Un calcul MRCI dans une base réduite des orbitales moléculaires (30 à 85)

Nous n'avons pas travaillé dans la base complète car alors, les temps de calcul pour obtenir les premiers états excités (jusqu'à S_2) étaient beaucoup trop longs : pour une géométrie donnée du DCM, un calcul CIPSI contenant 19 déterminants dans l'espace de référence durait environ 48 heures.

L'algorithme CIPSI nécessitant de faire plusieurs itérations, nous avons eu, ici, intérêt à calculer et à stocker, par avance, dans un fichier de données, toutes les intégrales (IJ,KL) pour I,J,K,L compris entre 30 et 85 et satisfaisant aux conditions $I \geq J$ $K \geq L$ et $IJ \geq KL$. Dans cette base réduite, il y a environ 1 million d'intégrales de ce type, ce qui ne pose pas de problème de stockage. La fonction AI, insérée dans le programme CIPSI avait ici, simplement pour objectif de calculer, à partir des indices I,J,K,L correctement ré-indicés, l'adresse de l'intégrale (IJ,KL) correspondante, sur le fichier de données.

Remarque : un bon moyen de vérifier l'écriture du programme de calcul des intégrales (IJ,KL) et de la fonction AI consiste à recalculer les éléments $F_{k,l}$ de la matrice de Fock dans la base des orbitales moléculaires canoniques, à partir de ce programme et des $\beta_{p,q}$ qui sortent du programme INDO. On doit alors ainsi obtenir une matrice diagonale vérifiant $F_{k,k} = \varepsilon_k$ et $F_{k,l} = 0$ pour $k \neq l$. (cf A.II.)

ANNEXE B

Les théories du solvatochromisme: Application au cas du DCM

Introduction

Première partie :

B.I Les théories du solvatochromisme

B.I.1 Introduction.

B.I.2 Le modèle du continuum diélectrique.

B.I.3 Les cinq types d'interaction soluté-solvant.

B.I.4 Le champ de réaction. Modèle d'Onsager.

B.I.5 Expression des déplacements solvatochromiques: absorption, fluorescence, solvant non polaire, solvant polaire.

Deuxième partie :

B.II Application au cas du DCM

B.II.1 Détermination du moment dipolaire de l'état excité S_1.

B.II.2 Solvatochromisme : courbes et tableaux de valeurs.

Introduction

A l'aide des spectroscopies classiques, ce sont généralement les états relaxés qui sont observés: les spectres d'absorption et d'émission sont représentatifs des transitions radiatives s'effectuant à partir d'un état électronique initial relaxé (Rel) vers un état final de Franck-Condon (FC). Les déplacements des transitions radiatives en solution sont donnés par (Figure B.1.):

Absorption: $h(\nu_A^{gaz} - \nu_A^{sol}) = \Delta E_e^{FC} - \Delta E_g^{Rel}$

Fluorescence: $h(\nu_F^{gaz} - \nu_F^{sol}) = \Delta E_e^{Rel} - \Delta E_g^{FC}$

où les ΔE sont des grandeurs positives correspondant aux énergies de solvatation des différents états électroniques.

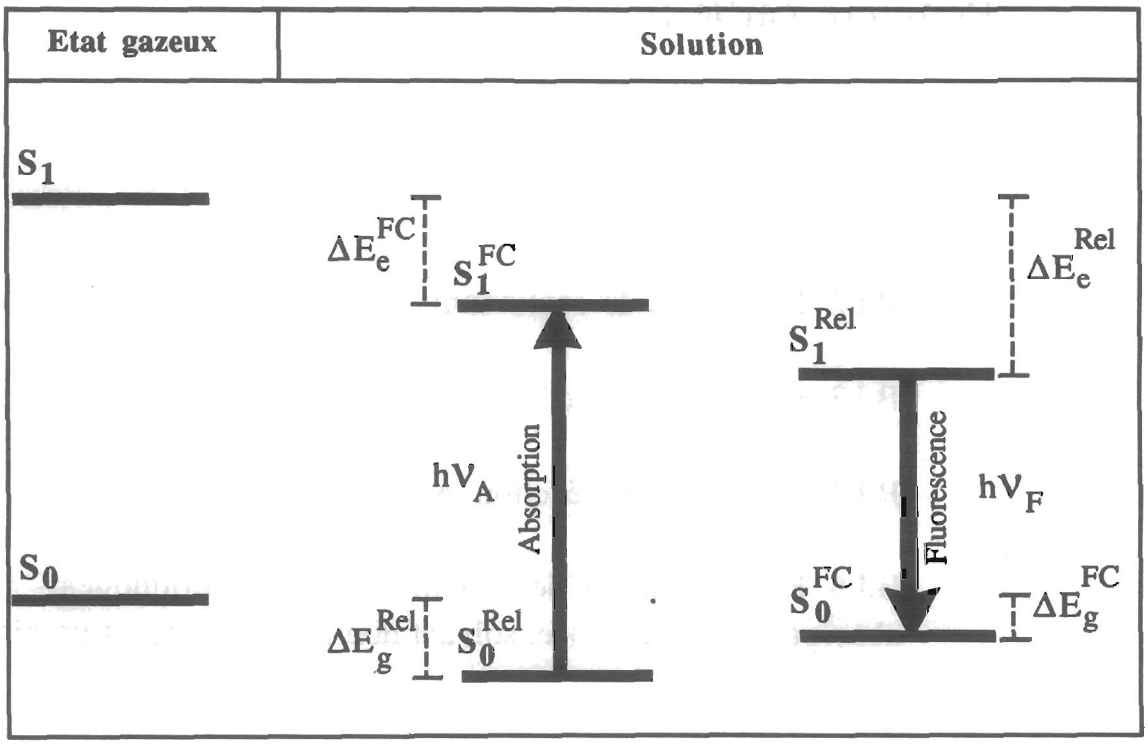


Figure B.1 : Diagramme d'énergie des états électroniques S_0 et S_1 d'une molécule en phase vapeur et en solution. Illustration de la relaxation du système soluté-solvant après absorption ou émission d'un photon par le soluté.

Rel : désigne un état relaxé et FC : un état de Franck-Condon.

ΔE_g et ΔE_e : Energie de solvatation des états : fondamental S_0 et excité S_1.

$h\nu_A$ et $h\nu_F$: Energies des transitions radiatives d'absorption et de fluorescence mesurées expérimentalement.

Dans la molécule de DCM, les longueurs d'ondes des maxima d'absorption et d'émission sont déplacées vers le rouge (effet bathochrome) lorsque la polarité du solvant augmente. Cet effet est cependant beaucoup plus marqué pour l'émission que pour l'absorption. Ainsi, lorsque l'on compare deux solvants extrêmes comme le cyclohexane (ε=2) et le DMSO (ε=49), on observe un déplacement de 27 nm entre les maxima des spectres d'absorption alors que les spectres de fluorescence sont décalés de 102 nm [12]. On a donc dans les solvants polaires:

$$\Delta E_e^{FC} > \Delta E_g^{Rel} \quad \text{(absorption)}$$
$$\Delta E_e^{Rel} > > \Delta E_g^{FC} \quad \text{(fluorescence)}$$

Cette plus grande stabilisation de l'état excité par rapport à celle de l'état fondamental, nous conduit donc à attribuer un caractère plus fortement polaire à l'état excité du DCM: existence d'un fort transfert de charge intramoléculaire et moment dipolaire élevé.

Remarque 1 : d'une façon générale, compte tenu du fait que l'état relaxé est toujours plus bas en énergie qu'un état de Franck-Condon, les molécules donnant un déplacement bathochrome du spectre d'absorption dans les solvants polaires, satisfont la relation suivante:

$$\Delta E_e^{Rel} > \Delta E_e^{FC} > \Delta E_g^{Rel} > \Delta E_g^{FC}$$

Remarque 2 : dans la figure B.1, à l'état gazeux, nous n'avons tenu compte, ni de la relaxation vibrationnelle, ni de la relaxation de la géométrie de la molécule: seule la transition $h\nu_0^0$ est représentée.

Remarque 3 : dans le DCM, un grand déplacement de Stokes (différence entre la fréquence d'absorption et la fréquence de fluorescence) est également observé dans les milieux rigides du fait du transfert d'électron.

Dans la pratique, l'étude des déplacements de Stokes dans différents solvants permet d'obtenir la variation du moment dipolaire du soluté entre l'état fondamental (μ_g) et l'état excité (μ_e) à l'aide de l'équation générale :

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hca^3} \cdot (\mu_e - \mu_g)^2 \cdot F(\varepsilon,n) + Cte$$

où * a est le rayon de la cavité d'Onsager

* F(ε,n) est une fonction de la constante diélectrique statique et de l'indice de réfraction du solvant, dont l'expression analytique varie selon les auteurs.

Dans la première partie de cet exposé, nous montrerons comment cette équation qui suppose implicitement la conservation du moment dipolaire entre les états de Franck-Condon et les états relaxés (c.à.d., $\mu_g^{Rel} = \mu_g^{FC}$ et $\mu_e^{Rel} = \mu_e^{FC}$), peut être retrouvée de façon simple à partir de la théorie du champ de réaction dans le cadre du modèle d'Onsager. L'approximation $\mu^{Rel} = \mu^{FC}$ n'est généralement pas trop mauvaise lorsque la géométrie moléculaire du soluté dans l'état relaxé est voisine de celle à l'état F-C. Par contre, lorsque la fluorescence du soluté est attribuée à un état TICT, la formation de cet état twisté à fort caractère de transfert de charge intramoléculaire, ne permet plus de satisfaire cette hypothèse et l'utilisation de cette équation s'avère inadaptée [25,28].

Nous essayerons également de voir s'il est possible de s'affranchir de l'hypothèse $\mu_e^{Rel} = \mu_e^{FC}$ dans le but d'envisager la formation d'un état "twisté" fluorescent dans la molécule de DCM (état TICT).

Nous avons rassemblé, dans la deuxième partie de cette annexe, l'ensemble des résultats concernant l'étude du solvatochromisme du DCM. Le but principal de cet étude est d'obtenir les différentes valeurs expérimentales du moment dipolaire de l'état excité fluorescent du DCM, en appliquant les quatre principaux modèles théoriques utilisés dans la littérature.

B.I Les théories du solvatochromisme

B.I.1 Introduction

Les données spectrales d'un soluté ne peuvent généralement pas être reliées de façon simple à la constante diélectrique du solvant. C'est pourquoi l'interprétation quantitative de la solvatochromie des solutés et la mesure de la "polarité" des solvants est à l'origine de l'établissement de nombreuses échelles de polarité du solvant.

La détermination de ces échelles repose sur l'étude des propriétés spectrales d'un composé connu. L'interprétation des déplacements solvatochromiques de ce soluté de référence conduit alors à associer à chaque solvant un paramètre empirique qui rend compte de manière globale de l'influence de ce solvant sur la transition électronique. L'échelle de polarité qui a permis la meilleure corrélation du déplacement du spectre d'absorption du DCM [12] est celle définie par le paramètre χ_R de Brooker [34], qui est l'énergie de la transition en absorption ($\pi \rightarrow \pi^*$) de la mérocyanine VII (choisie par Brooker parmi les mérocyanines donnant un déplacement du spectre d'absorption vers le rouge dans les solvants polaires).

L'intérêt de ces échelles de polarité est cependant assez limité car elles n'ont pas de portée générale. Elles apportent cependant des éclaircissements sur la nature des interactions moléculaires. Par exemple, le déplacement vers le rouge montre une faible solvatation de l'état fondamental et une réponse importante du nuage électronique du solvant à la modification du nuage électronique du soluté.

Les théories élaborées du solvatochromisme ont toutes pour origine, une analyse basée sur la mécanique quantique des interactions soluté-solvant, dont la finalité est d'établir des relations analytiques entre la valeur du nombre d'ondes de la transition et les diverses grandeurs physiques caractéristiques du solvant et du soluté. Elles font généralement l'hypothèse que le soluté et les molécules de solvant sont suffisamment séparés de telle sorte que le recouvrement des distributions électroniques puisse être négligé. Ces formulations ne tiennent donc pas compte des interactions spécifiques entre le soluté et le solvant telles que les liaisons hydrogène, la formation de complexe de transfert de charge ou le déplacement d'un équilibre conformationnel [14,22].

Les premières théories ont été établies dans les années 1950 pour décrire les effets de solvant sur les spectres d'absorption. Elles ont été par la suite étendues aux spectres de fluorescence. Parmi les plus couramment utilisées, citons :

1) les théories de Lippert [16] et Mataga [17] qui ont été développées indépendamment à partir du formalisme de Ooshika [14], qui utilise la théorie des perturbations au premier ordre.

2) La théorie de Mc Rae [18] qui s'appuie sur les travaux de Bayliss [15] et utilise un calcul de perturbation au second ordre est également très souvent employée.

D'autres approches ont été proposées par Abe [19], Liptay [20], Bilot-Kawsky [21], Bakhshiev [22]. Ces théories qui diffèrent entre elles par le degré de complexité de leur formalisme conduisent à des expressions qui peuvent être très différentes. Certains auteurs ont proposé une extension des théories du solvatochromisme au systèmes soluté-solvant en présence de liaisons hydrogène, mais ces tentatives nécessitent alors de profondes modifications des modèles [23].

B.I.2 Le modèle du continuum diélectrique

Dans la réalité, la molécule de soluté est soumise à l'action d'un grand nombre de molécules de solvant et il est donc impossible de traduire rigoureusement l'influence de ces interactions sur les niveaux d'énergie du soluté. C'est pourquoi la plupart de ces théories font appel à une représentation simplifiée de l'environnement moléculaire du soluté. Dans le modèle du continuum diélectrique, le solvant est assimilé à un milieu

homogène et isotrope caractérisé par son indice de réfraction (n) et sa constante diélectrique statique (ε). Rappelons que la constante diélectrique (complexe) qui caractérise la polarisation macroscopique du solvant en réponse à une excitation électronique, varie en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. On distingue ainsi:

ε_{stat} : La constante diélectrique statique mesurée à fréquence nulle.

ε_{opt} : $\varepsilon_{opt} = n^2$ la constante diélectrique optique qui est souvent assimilée à la limite haute fréquence : ε_∞. Cette approximation revient à négliger la polarisation atomique qui traduit le déplacement des atomes les uns par rapport aux autres.

Dans la pratique, ce sont les valeurs de la constante diélectrique mesurée à une fréquence de 2MHz et de l'indice de réfraction pour la raie D du Sodium qui sont utilisées.

Dans cette annexe, nous noterons toujours ε_{stat} par ε afin d'alléger la présentation.

La polarisation totale (P) qui s'exprime en fonction du champ macroscopique (E) : $P=\frac{\varepsilon-1}{4\pi} E$ (exprimée en unités électroniques CGS) peut être décomposée en deux parties: la polarisation électronique (polarisation induite) et la polarisation dipolaire (polarisation orientationnelle). La contribution électronique est liée à la modification du nuage électronique. La polarisation orientationnelle est liée à la réorientation des moments dipolaires permanents sous l'effet du champ électrique appliqué. La théorie classique de l'électrostatique qui décrit la polarisation des liquides diélectriques, permet de relier les grandeurs macroscopiques du solvant (ε,n) aux grandeurs microscopiques μ et α désignant respectivement le moment dipolaire et la polarisabilité électronique des molécules de solvant. Ainsi : [31,32]

Dans les solvants non polaires ($\mu=0$) : $\varepsilon \approx n^2$:

On utilise la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad \text{(CGS)} \qquad \text{(pour un solvant pur)}$$

où N qui représente la concentration moléculaire, s'exprime en fonction de la densité (d) et la masse moléculaire (M) du solvant: $N = \frac{d}{M} N_A$ avec $N_A=6.02\ 10^{23}$.

Dans les solvants polaires ($\mu \neq 0$) : $\varepsilon > n^2$:

On utilise la relation plus générale de Debye:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad \text{(CGS)} \quad \text{(solvant pur)}$$

Il est intéressant de remarquer que la relation de Clausius-Mossotti peut également être appliquée lorsque le milieu polaire est placé dans un champ alternatif haute fréquence. En effet dans ces conditions, les moments dipolaires permanents n'ont pas le temps de suivre les variations du champ. La polarisation est alors essentiellement due à la polarisation électronique caractérisée par ε_∞ et on a :

$$\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$$

Soit en utilisant l'approximation $\varepsilon_\infty = n^2$ on tombe sur l'équation appelée équation de Lorentz-Lorenz , qui est à rapprocher de celle obtenue pour les solvants non polaires:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$$

En introduisant la fonction de polarité du solvant définie par : $\boxed{\phi(\varepsilon)=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}}$, on montre donc à partir des relations établies ci dessus, qu'il est possible de traduire au niveau macroscopique, les effets de la polarisation électronique du solvant (liés a α) par le terme $\{\phi(n^2)\}$ alors que les effets de la polarisation orientationnelle (liés à $\frac{\mu^2}{3kT}$) sont décrits par le terme $\{ \phi(\varepsilon) - \phi(n^2) \}$.

Une autre fonction de polarité du solvant, définie par Onsager est également couramment utilisée dans la pratique : $\boxed{f(\varepsilon)=\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}}$. Dans ce cas, le partage de la réponse diélectrique en deux termes $\{f(n^2)\}$ et $\{f(\varepsilon)-f(n^2)\}$, définissant respectivement la polarisation induite et orientationnelle du solvant, provient de la théorie du champ de réaction.

Une étude critique comparant ces deux fonctions a été effectuée par Suppan [24].

B.I.3 Les cinq types d'interaction soluté-solvant.

La complexité des diverses théories élaborées du solvatochromisme provient du fait qu'il est très difficile de réussir à traduire mathématiquement les nombreuses façons dont le soluté peut interagir avec son environnement moléculaire. En l'absence d'associations spécifiques, une description simplifiée des effets de solvant dans laquelle on ne considèrerait que les moments dipolaires (μ_M et μ_S) et les polarisabilités (α_M et α_S) de la molécule de soluté et du solvant, permet de distinguer quatre types d'interactions diélectriques [25] :

		propriétés du soluté :	
		μ_M	α_M
Propriétés moléculaires [macroscopiques] du solvant :	μ_S $[f(\varepsilon)-f(n^2)]$	dipôle-dipôle	effet Stark du solvant
	α_S $[f(n^2)]$	dipôle-dipôle induit	dispersion

En toute rigueur, la distribution électronique d'une molécule neutre devrait être décrite par ses moments multipolaires (dipôle, quadrupôle, octupôle, ..2^n -pôle) et sa polarisabilité: moments qui peuvent être permanents ou induits par la présence d'un champ électrique [32]. Généralement, les termes dipolaires conduisent à des énergies d'interaction beaucoup plus élevées que les termes d'ordre supérieur, de sorte que ces derniers peuvent être négligés en première approximation.

La description du solvatochromisme des systèmes soluté-solvant non polaires nécessite parfois l'introduction d'un cinquième type d'interaction faisant intervenir le moment de transition. En effet, lors d'une transition électronique $\psi_j \rightarrow \psi_k$, le déplacement des électrons le long du squelette du soluté se traduit toujours par l'apparition d'un moment dipolaire instantané μ_{jk} qui va créer une polarisation induite instantanée du solvant.Ce moment de transition qui ne doit pas être confondu avec les moments dipolaires permanents des états ψ_j et ψ_k est définit par : $\mu_{jk} = \langle \psi_j | M | \psi_k \rangle$ où M désigne l'opérateur moment dipolaire. Il est directement proportionnel à la force d'oscillateur f_{jk} qui décrit la probabilité de la transition $\psi_j \rightarrow \psi_k$.

B.I.4 Le champ de réaction. Modèle d'Onsager.

Dans le modèle d'Onsager [13] , la molécule de soluté polaire est assimilée à un dipôle ponctuel idéal μ_M placé au centre d'une cavité sphérique de rayon a et de constante diélectrique ε_c. L'environnement moléculaire est assimilé à un continuum diélectrique homogène de constante diélectrique ε. Le volume de la cavité $V=\frac{4}{3}\pi a^3$ est pris égal au volume occupé par une molécule de soluté. On a donc la relation:

$\frac{4}{3}\pi a^3 N = 1$ avec N la concentration moléculaire du soluté : $N = \frac{d}{M} N_A$

On peut donc estimer le paramètre "a" connaissant la masse moléculaire (M) et la densité (d) du soluté.

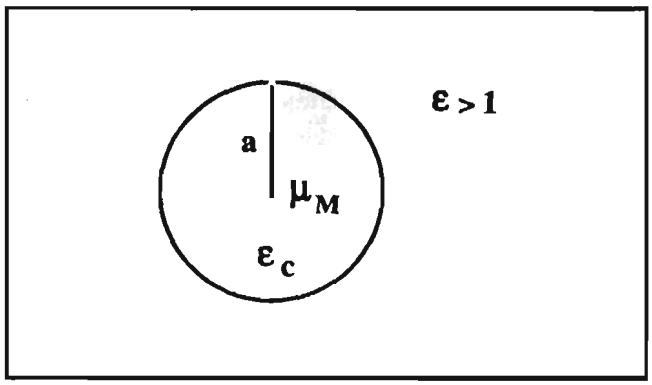


Figure B.I.1 : modèle d'Onsager

1) Le champ de réaction pour un dipôle ponctuel non polarisable

Le dipôle ponctuel μ_M crée, à l'extérieur de la cavité, un champ électrique **E** qui va polariser l'environnement moléculaire du soluté (polarisation induite et orientationnelle). Le soluté subit en retour, de la part du solvant, un champ électrique moyen **R** appelé champ de réaction ("reaction field") d'intensité proportionnelle à μ_M et qui pour des raisons de symétrie, doit avoir la même direction que μ_M ($\mathbf{R} \propto \mu_M$). A l'intérieur de la cavité, il faut distinguer le champ électrique **R**, du champ dipolaire créé par μ_M dans le vide (ε_c=1). En écrivant les équations de continuité du champ électrique total en r=a, on obtient une expression très générale du champ de réaction **R** sous la forme[32,33] :

$$(I) \qquad \boxed{\mathbf{R} = \frac{2}{a^3} f(\varepsilon)\, \mu_M} \qquad \text{avec} \quad f(\varepsilon)=\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$$

f(ε) est la fonction de polarité du solvant d'Onsager

L'énergie de solvatation due à la polarisation des molécules de solvant en équilibre autour du soluté est alors donnée par:

$$\boxed{\Delta E_d = - \mu_M . R} \qquad = -\frac{2\mu_M^2}{a^3}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)$$

On décompose alors le champ de réaction en deux composantes:

(i) L'une due à la polarisation électronique du solvant:

$$\boxed{R_{el} = \frac{2}{a^3} f(n^2)\, \mu_M}$$

(ii) L'autre due à la polarisation orientationnelle du solvant:

$$\boxed{R_{or} = \frac{2}{a^3} \{f(\varepsilon) - f(n^2)\}\, \mu_M}$$

qui est associée à la réorientation des dipôles permanents du solvant sous l'influence du champ **E** créé par μ_M.

2) Le champ de réaction pour un dipôle ponctuel polarisable

Le même traitement peut s'appliquer au cas plus général d'un soluté représenté par un dipôle ponctuel μ_M et possédant une polarisabilité moyenne α_M.

Le champ de réaction **R** produit un moment dipolaire induit $\mu_i = \alpha_M R$ à l'intérieur de la cavité (ε_c>1) et le moment dipolaire total du soluté devient égal à $\mu_M + \alpha_M R$. Dans ce cas, le champ de réaction doit satisfaire l'équation:

$$R = \frac{2}{a^3} f(\varepsilon) \left[\mu_M + \alpha_M R \right]$$

ce qui conduit à la nouvelle expression de **R** [32] :

$$(II) \qquad \boxed{R = \left\{ \frac{1}{\frac{2\varepsilon+1}{2(\varepsilon-1)} - \frac{\alpha_M}{a^3}} \right\} \frac{\mu_M}{a^3}}$$

La relation de Clausius-Mossotti permet d'estimer la polarisabilité α_M par:

$\frac{\varepsilon_c-1}{\varepsilon_c+2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_M$ avec $\frac{4\pi}{3} N = \frac{1}{a^3}$ (modèle d'Onsager)

D'où, en utilisant la relation $\alpha_M = a^3 \left(\frac{\varepsilon_c-1}{\varepsilon_c+2}\right)$ dans (II), on obtient :

$$\mathbf{R} = \frac{2}{a^3}\left\{\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon_c+2)}{3(2\varepsilon+\varepsilon_c)}\right\}\mu_M$$

Remarquons que l'approximation $\alpha_M = \frac{1}{2}a^3$ qui est utilisée dans la théorie de McRae permet à l'aide de l'équation (II) d'écrire **R** sous la forme:

$$(\text{III})\quad \boxed{\mathbf{R} = \frac{2}{a^3}\phi(\varepsilon)\,\mu_M} \quad \text{avec } \phi(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$$

Cette expression de **R** pour un soluté polarisable est à rapprocher de celle obtenue dans le cas d'un dipôle non polarisable (équation (I)).

Remarque sur l'estimation du paramètre a:

Dans le modèle d'Onsager, le paramètre a correspond au rayon moléculaire du soluté lorsque la géométrie de celui-ci peut être représenté par une sphère.

Lorsque l'on assimile la forme de la molécule de soluté à un ellipsoïde de révolution de demi- grand axe (b), Lippert préconise de prendre : a=0,8 b . Il obtient ce résultat en démontrant que l'énergie de solvatation d'un dipôle ponctuel placé au centre d'une cavité sphérique est égale à la moitié de celle obtenue lorsque ce même dipôle est placé au centre de la cavité ellipsoidale inscrite dans la sphère : $a^3 = 0{,}5\ b^3$ [16b].

B.I.5 Expression des déplacements solvatochromiques: absorption, fluorescence, solvant non polaire, solvant polaire

Le modèle du champ de réaction permet d'estimer l'effet de la polarisation du solvant sur les niveaux électroniques d'un soluté polaire. Il est en effet possible, à l'aide de ce modèle simple, de retrouver les expressions analytiques qui sont couramment employées pour interpréter les déplacements solvatochromiques des spectres d'absorption et de fluorescence. [27,32,33].

Définissons tout d'abord les différents termes que nous allons utiliser:

(i) (μ_g, α_g) et (μ_e, α_e) : les moments dipolaires et les polarisabilités du soluté dans l'état fondamental (g) et dans le premier état singulet excité (e).

(ii) $f(n^2)$ et $\{f(\varepsilon)-f(n^2)\}$: les termes décrivant respectivement la polarisation électronique et orientationnelle du solvant. $f(\varepsilon)$ est la fonction de polarité d'Onsager.

(iii) les différentes expressions des champs de réaction du solvant s'exerçant sur le soluté à l'état fondamental ($\mathbf{R}^g$) et à l'état excité ($\mathbf{R}^e$) sont données par:

$$\mathbf{R}^g_{or} = \frac{2}{a^3}\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}\,\mu_g \qquad \mathbf{R}^e_{or} = \frac{2}{a^3}\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}\,\mu_e$$

$$\mathbf{R}^g_{el} = \frac{2}{a^3} f(n^2)\,\mu_g \qquad \mathbf{R}^e_{el} = \frac{2}{a^3} f(n^2)\,\mu_e$$

(iv) D : le terme représentant l'énergie d'interaction due aux forces de dispersion s'exerçant entre les molécules de solvant et le soluté (dipôle induit - dipôle induit) :

D^g : pour le soluté à l'état fondamental.

D^e : pour le soluté à l'état excité.

(v) Kα : le terme représentant l'énergie d'interaction dûe à l'effet Stark du solvant : interaction entre les dipôles permanents du solvant (K) et les dipôles induits du soluté (α):

K^g : Soluté à l'état fondamental (α_g).

K^e : Soluté à l'état excité (α_e).

La distribution des molécules de solvant autour du soluté, dans son état fondamental, est une distribution d'équilibre autour du champ électrique créé par μ_g. L'énergie d'interaction (ΔE_g^{Rel}) peut alors s'écrire sous la forme d'une somme de quatre termes représentant les quatre types d'interaction :

$$\Delta E_g^{Rel} = -\,\mu_g\,(\,\mathbf{R}^g_{el} + \mathbf{R}^g_{or}\,) - K^g\,\alpha_g - D^g$$

Lors de l'excitation électronique du soluté par absorption d'un photon, la réorientation des dipôles de solvant est infiniment plus longue que le temps de réponse des électrons. L'énergie d'interaction (ΔE_e^{FC}) du soluté dans l'état excité de Franck-Condon comprend donc uniquement la réponse électronique du solvant : $\mathbf{R}^g_{or}$ et K^g restent inchangés :

$$\Delta E_e^{FC} = -\,\mu_e\,(\,\mathbf{R}^e_{el} + \mathbf{R}^g_{or}\,) - K^g\,\alpha_e - D^e$$

Après un temps fini, les molécules vont atteindre leur nouvelle distribution d'équilibre. L'énergie de l'état excité "relaxé" est alors:

$$\Delta E_e^{Rel} = -\,\mu_e\,(\,\mathbf{R}^e_{el} + \mathbf{R}^e_{or}\,) - K^e\,\alpha_e - D^e$$

Un raisonnement analogue permet d'obtenir l'énergie d'interaction (ΔE_g^{FC}) du soluté dans l'état fondamental juste après l'émission d' un photon :

$$\boxed{\Delta E_g^{FC} = - \mu_g \ (\mathbf{R}^g_{el} + \mathbf{R}^e_{or}) - K^e \alpha_g - D^g}$$

Les énergies des transitions d'absorption et d'émission du soluté s'expriment en fonction des énergies de solvatation ΔE (ici, ce sont des grandeurs négatives) par :

(cf. introduction, figure B.1)

$$\begin{cases} hc\,\bar{\nu}_A^{sol} = hc\,\bar{\nu}_A^{gaz} + \Delta E_e^{FC} - \Delta E_g^{Rel} \\ hc\,\bar{\nu}_F^{sol} = hc\,\bar{\nu}_F^{gaz} + \Delta E_e^{Rel} - \Delta E_g^{FC} \end{cases}$$

En utilisant les différentes expressions du champ de réaction définies précédemment (cf. (iii)), on retrouve alors les formules (équations IV, V,VI) qui sont couramment utilisées dans la littérature [24,33,16c,35] :

$$\begin{aligned} (IV) \quad hc\,\bar{\nu}_A^{sol} = \ & hc\,\bar{\nu}_A^{gaz} \\ & - \frac{2}{a^3} \{ f(\varepsilon) - f(n^2) \}\, \mu_g\, (\mu_e - \mu_g) \quad \text{"dipôle-dipôle" permanents} \\ & - \frac{2}{a^3} f(n^2)\, (\mu_e^2 - \mu_g^2) \quad \text{"dipôle-dipôle induit"} \\ & - K^g\, (\alpha_e - \alpha_g) \quad \text{"Effet Stark"} \\ & - (D^e - D^g) \quad \text{"Dispersion"} \end{aligned}$$

Notons que dans l'expression (IV) μ_g désigne implicitement μ_g^{Rel} de même que μ_e désigne μ_e^{FC}.

$$\begin{aligned} (V) \quad hc\,\bar{\nu}_F^{sol} = \ & hc\,\bar{\nu}_F^{gaz} \\ & - \frac{2}{a^3} \{ f(\varepsilon) - f(n^2) \}\, \mu_e\, (\mu_e - \mu_g) \ - \frac{2}{a^3} f(n^2)\, (\mu_e^2 - \mu_g^2) \\ & - K^e\, (\alpha_e - \alpha_g) \ - (D^e - D^g) \end{aligned}$$

Par contre, dans cette expression (V) μ_g est représentatif de μ_g^{FC} et μ_e désigne μ_e^{Rel}.

L'expression du déplacement de Stokes ($hc\,(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F)$) est obtenu en faisant la différence des expressions (IV) et (V), ce qui permet de s'affranchir des termes de dispersion ainsi que des termes d'interactions "dipôle-dipôle induit".

$$(VI) \quad \boxed{hc(\bar{\nu}_A^{sol} - \bar{\nu}_F^{sol}) = \frac{2}{a^3} \{ f(\varepsilon) - f(n^2) \} (\mu_e - \mu_g)^2 + (\alpha_e - \alpha_g)(K^e - K^g) + Cte}$$

"dipôle-dipôle" " Effet Stark"

où la constante représente la différence des énergies des transitions en phase gazeuse.

Remarque importante:

L'expression (VI) qui est celle utilisée dans la pratique, pour déterminer le moment dipolaire de l'état excité, suppose donc implicitement que l'on a fait l'hypothèse :

$$\mu_g^{FC} = \mu_g^{Rel} = \mu_g \qquad \text{et} \quad \mu_e^{FC} = \mu_e^{Rel} = \mu_e$$

Dans ces expressions, D^g et D^e font intervenir la polarisation électronique du solvant et sont donc proportionnelles à $f(n^2)$, alors que les grandeurs K^g et K^e qui proviennent de la réorientation des dipôles de solvant sont proportionnelles à $\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}$. Pour illustrer ceci, nous pouvons citer Suppan qui exprime la différence d'énergie d'une transition d'absorption $(\Delta E)_{1-2}$ dans deux solvants désignés par les indices 1 et 2, par [25] :

a) Effet Stark : $$(\Delta E)_{1-2} = -\frac{1}{a^3}(\alpha_e - \alpha_g)\, L \left\{ \Delta[f(\varepsilon)-f(n^2)] \right\}_{1-2}$$

b)Effet des forces de dispersion :

$$(\Delta E)_{1-2} = -\frac{1}{a^3}(\alpha_e - \alpha_g)\, C \left\{ \Delta f(n^2) \right\}_{1-2}$$

c)Effet du moment de transition :

$$(\Delta E)_{1-2} = -\frac{\mu_{ge}^2}{2a^3} \left\{ \Delta f(n^2) \right\}_{1-2}$$

où μ_{ge} représente le moment de transition, C et L des facteurs de fluctuations qui ont fait l'objet de nombreux traitements mathématiques, généralement en piètre accord avec l'expérience.

Nous distinguerons dans ce qui suit, le cas des solvants polaires de celui des solvants apolaires. En effet, les relations (IV), (V), (VI) conduisent alors à des expressions simplifiées compte tenu des approximations qui dépendent de la nature du solvant.

Solvant non polaire : $\varepsilon \simeq n^2$

Dans ce cas, le terme $\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}$ devient très petit, ce qui conduit en première approximation à négliger les interactions du type dipôle-dipôle et l'effet Stark du solvant. Les seules forces contribuant à l'énergie de solvatation sont alors les forces de dispersion et les forces " dipôle-dipôle induit", ces dernières étant probablement les plus importantes notamment lorsque le soluté est polaire. Les équations (IV) et (V) peuvent donc s'écrire sous une forme simplifiée très générale:

$$(VII)\quad hc\,(\bar{\nu}_A^{sol}) = [\ A\ \ (\mu_e^{FC\,2} - \mu_g^{rel\,2})\ +\ B\ \ ]\ f(n^2) + C$$

"dipôle-dipôle induit" "dispersion"

$$(VIII)\quad hc\,(\bar{\nu}_F^{sol}) = [\ A\ \ (\mu_e^{rel\,2} - \mu_g^{FC\,2})\ +\ B'\ ]\ f(n^2) + C'$$

où (A,B,B') sont des constantes qui dépendent du soluté : $A = -\frac{2}{a^3}$

et (C,C') les constantes représentant l'énergie de la transition en phase vapeur.

Remarque : application au cas de la molécule de DCM:

La molécule de DCM vérifie cette relation linéaire entre $\bar{\nu}^{sol}$ et $f(n^2)$ dans les solvants non polaires, aussi bien pour les transitions d'absorption que pour l'émission (cf. deuxième partie, figure B.II.1.). Le même comportement est obtenu lorsque l'on utilise la fonction $\phi(n^2)$ (cf. figure B.II.2.).

Cependant, du fait de la présence dans ces deux équations (VII) et (VIII) des constantes B et B', il n'est pas possible à partir du calcul des pentes de ces deux droites, d'en déduire les valeurs du moment dipolaire de l'état excité en distinguant les cas : état FC (μ_e^{FC}) et état relaxé (μ_e^{rel}).

Solvant polaire : $\varepsilon > n^2$

L'effet quadratique de Stark a été étudié en détail dans les systèmes solvant polaire-soluté non polaire. Il donne généralement une faible contribution aux déplacements spectraux qui sont alors essentiellement dominés par les termes de dispersion [33].

Pour les solutés polaires, ayant un fort moment dipolaire dans l'état fondamental, les interactions de dispersion et l'effet quadratique de Stark apportent généralement une faible contribution à la solvatochromie [26].

Dans une série de solvants polaires d'indice de réfraction voisin ($f(n^2) \approx Cte$), une expression simplifiée des équations (IV) et (V) ne tenant compte que des interactions dipôle-dipôle et de l'effet Stark du solvant permettrait d'obtenir une relation linéaire entre $\bar{\nu}$ et $\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}$ [25,26] :

$$(IX)\quad \bar{\nu}_A^{sol} = [\ A\ \ \mu_g(\mu_e - \mu_g)\ \ +\ B\ \ ]\ \{f(\varepsilon)-f(n^2)\} + C$$

"dipôle-dipôle" "effet Stark

$$(X)\quad \bar{\nu}_F^{sol} = [\ A\ \ \mu_e(\mu_e - \mu_g)\ \ +B'\ \ ]\ \{f(\varepsilon)-f(n^2)\} + C'$$

Remarque : application au cas de la molécule de DCM:

Pour la molécule de DCM, cette relation linéaire entre $\bar{\nu}^{sol}$ et $\{f(\varepsilon)-f(n^2)\}$ dans les solvants polaires n'est vérifiée que pour l'émission (cf. deuxième partie, figure B.II.3). Le même comportement est observé lorsque l'on trace $\bar{\nu}^{sol}$ en fonction de $\{\phi(\varepsilon)-\phi(n^2)\}$ (cf.figure B.II.4).

Du fait de cette non linéarité en absorption, nous ne pouvons donc pas accéder à la variation du moment dipolaire de l'état excité entre l'état FC et l'état relaxé.

Lorsque les fréquences des bandes observées ne varient pas de façon linéaire avec $\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}$, le modèle de McRae qui ne considère également que les forces dipôle-dipôle et l'effet Stark du solvant, traite le déplacement de la bande d'absorption selon l'expression [18b,26]:

$$\bar{\nu}_A^{sol} = \bar{\nu}_A^{gaz} + \frac{2}{hc}\frac{\mu_g\,(\mu_g - \mu_e)}{a^3}\{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\} + \frac{6}{hc}\frac{\mu_g^2(\alpha_g-\alpha_e)}{a^6}\{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\}^2$$

B.II Application au cas du DCM

B.II.1 Détermination du moment dipolaire de l'état excité S_1 du DCM

La formule générale commune à la plupart des auteurs qui ont étudié les effets de solvant (polaire) sur les spectres électroniques (soluté polaire), dans le cadre de la théorie d'Onsager, peut être mise sous la forme:

$$\boxed{\bar{\nu}_A^{sol} - \bar{\nu}_F^{sol} = \frac{2}{hca^3}(\mu_e - \mu_g)^2\,F(\varepsilon,n) + Cte}$$

(*) Pour Lippert-Mataga [16,17] : $F(\varepsilon,n) = \{f(\varepsilon) - f(n^2)\} = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}$

(*) Pour McRae [18] : $F(\varepsilon,n) = \{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}$

(*) Pour Kawski [29a,b] : $F(\varepsilon,n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2}\{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\}$

Ainsi à partir de la position des spectres d'absorption et de fluorescence dans différents solvants, il est possible de déterminer graphiquement par la méthode des moindres carrés, la valeur du paramètre m_1 correspondant à la pente de la droite représentative de ($\bar{\nu}_A^{sol} - \bar{\nu}_F^{sol}$) en fonction de F(ε,n) :

$$m_1 = \frac{2}{hca^3} (\mu_e - \mu_g)^2$$

Remarque 1 : dans la pratique, m_1 est exprimé en cm^{-1}, a en Å et μ en Debye, on utilise alors l'expression: $\boxed{m_1 = \frac{2}{a^3} (\mu_e - \mu_g)^2 \, 5032}$

Remarque 2 : si l'on fait l'hypothèse de la colinéarité des deux vecteurs μ_e et μ_g et si l'on connait par ailleurs μ_g et le rayon (a) de la cavité d'Onsager, on peut en déduire μ_e.

Remarque 3 : Dans le cas général où les vecteurs μ_e et μ_g ne sont plus colinéaires, la seule détermination de m_1 ne permet plus d'évaluer μ_e et il devient indispensable de connaître l'angle Φ entre ces deux vecteurs. Nous rappelons ci-dessous, sans rentrer dans les détails, les deux formules qui sont à la base du modèle proposé par Viallet et Coll. (modèle basé sur la théorie de Kawski) et qui fut utilisé par plusieurs auteurs pour déterminer Φ et $\mu_{e(non\ colinéaire)}$[29] :

(I) $$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = m_1 F(\varepsilon,n) + Cte$$

(II) $$\frac{\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F}{2} = -m_2 \left[\frac{F(\varepsilon,n)}{2} + g(n)\right] + Cte$$

$$\text{avec} \begin{cases} m_2 = \frac{2}{hca^3} (\mu_e^2 - \mu_g^2) \qquad g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \\ F(\varepsilon,n) \text{ la fonction de Kawski} \end{cases}$$

La détermination graphique de m_1 et m_2 permet ainsi, connaissant a et μ_g, d'accéder à la valeur de $\mu_{e(non\ colinéaire)}$. L'angle Φ est calculé au moyen de la relation:

$$(\mu_e - \mu_g)^2 = \mu_e^2 + \mu_g^2 - 2\,\mu_e\,\mu_g \cos(\Phi) = \frac{hca^3 m_1}{2}$$

Il est intéressant de souligner que lorsque μ_e et μ_g sont colinéaires, le rapport : $\frac{m_1+m_2}{m_2-m_1} = \frac{\mu_{e(colinéaire)}}{\mu_{g(colinéaire)}}$ permet d'accéder à la valeur de $\mu_{e(colinéaire)}$ sans avoir besoin d'estimer le rayon a de la cavité d'Onsager [29b].

Nous avons rassemblé dans les tableaux ci-dessous, les différentes valeurs du moment dipolaire de l'état excité fluorescent du DCM obtenues à l'aide des quatre modèles mentionnés ci-dessus.

Premier cas : on fait l'hypothèse μ_e et μ_g sont colinéaires.

Nous avons tracé les droites representatives de ($\bar{\nu}_A^{sol} - \bar{\nu}_F^{sol}$) en fonction de F(ε,n) pour la série des solvants polaires de 8 à 32 (cf. numérotation des solvants et figures B.II.5,6,7 dans la partie B.II.2). Nous avons posé: a = 8Å et μ_g =8,4 debyes (résultat du calcul théorique). Les valeurs des coefficients de régression linéaire (R^2) sont précisées dans le tableau.

Modèle:	m_1 (cm^{-1})	R^2	$\Delta\mu=\mu_e-\mu_g$ (D)	μ_e (D)
Lippert-Mataga	$7,92\ 10^3$	0,87	20,1	28,5
McRae	$2,95\ 10^3$	0,87	12,2	20,6
Kawski	$2,41\ 10^3$	0,85	11,1	19,5

Deuxième cas : on fait l'hypothèse μ_e et μ_g ne sont pas colinéaires.

Nous avons traçé les deux droites correspondantes aux équations (I) et (II) dans la même série des solvants polaires (8 à 32) (figures B.II.7 et B.II.8)

Modèle	m_1(cm-1) R^2	m_2(cm-1) R^2	μ_e (D)	Φ (degrés)
Viallet	$2,41\ 10^3$ 0,85	$4,87\ 10^3$ 0,93	17,8	27

Remarque 1 : Le résultat du calcul théorique donne, pour la géométrie entièrement plane du DCM: μ_e(état S_1) =12,4 Debyes et Φ = 8 degrés.

Remarque 2 : $\frac{m_1+m_2}{m_2-m_1} = \frac{\mu_{e(colinéaire)}}{\mu_{g(colinéaire)}} = 2,96$ et donc $\mu_{e(colinéaire)} = 24,8D$

B.II.2 Solvatochromisme : courbes et tableaux de valeurs.

	Solvant	ε (20°c)	n_D^{20}	λ_A (nm)	λ_F (nm)	$\nu_A * 10^{-3}$ (cm-1)	$\nu_F * 10^{-3}$ (cm-1)	$(\nu_A - \nu_F) * 10^{-3}$(cm-1)	$(\nu_A+\nu_F)/2 * 10^{-3}$(cm-1)
1	cyclohexane	2,023	1,4266	454,5	533	22,00	18,76	3,24	20,38
2	isooctane	1,94	1,3915	451	530	22,17	18,87	3,30	20,52
3	benzène	2,284	1,5011	462	552	21,64	18,11	3,53	19,88
4	heptane	1,971	1,3878	452	530	22,12	18,87	3,26	20,50
5	tetrachlorure de carbone	2,238	1,4601	460,5	545	21,71	18,35	3,37	20,03
6	toluène	2,379	1,4961	460,5	562	21,71	17,79	3,92	19,75
7	dioxane	2,218	1,4224	455,5	566	21,95	17,67	4,29	19,81
8	bromobenzène	5,47	1,5597	473	572,5	21,14	17,47	3,67	19,30
9	trichloroéthylène	3,42	1,4760	466	560,5	21,46	17,84	3,62	19,65
10	chlorobenzène	5,708	1,5241	470	573	21,27	17,45	3,82	19,36
11	chloroform	4,806	1,4459	470,5	565	21,25	17,70	3,55	19,48
12	éthyl éther	4,335	1,3526	453	559	22,07	17,89	4,19	19,98
13	butyl acétate	5,01	1,3941	457	574,5	21,88	17,41	4,48	19,64
14	pyridine	12,5	1,5095	475	608	21,05	16,45	4,61	18,75
15	dichlorométhane	9,08	1,4242	468	586,5	21,36	17,05	4,32	19,21
16	diméthylsulfoxide	48,9	1,4770	481,5	635	20,77	15,75	5,02	18,26
17	diméthylformamide	37,6	1,4305	475	626	21,05	15,97	5,08	18,51
18	éthylène glycol	38,7	1,4318	481,5	634	20,77	15,77	4,99	18,27
19	acétonitrile	38,8	1,3442	462,5	617	21,62	16,21	5,41	18,91
20	méthanol	33,62	1,3288	466	621,5	21,46	16,09	5,37	18,77
21	éthanol	25,07	1,3611	470	614	21,28	16,29	4,99	18,78
22	propanol	20,79	1,3850	471,5	607	21,21	16,47	4,73	18,84
23	isopropanol	18,96	1,3776	471,5	607	21,21	16,47	4,73	18,84
24	1-butanol	17,8	1,3993	472,5	604	21,16	16,55	4,61	18,86
25	tertiobutanol	12,4	1,3878	469,5	598	21,30	16,72	4,58	19,01
26	1-pentanol	14,27	1,4101	471,5	603	21,21	16,58	4,62	18,90
27	1-hexanol	13,85	1,4178	470	600	21,28	16,67	4,61	18,97
28	1-heptanol		1,4249	471,5	599	21,21	16,69	4,51	18,95
29	1-octanol	10,3	1,4295	471	598	21,23	16,72	4,51	18,98
30	1-nonanol		1,4333	470	597	21,28	16,75	4,53	19,01
31	1-décanol	8,1	1,4372	469	594	21,32	16,83	4,49	19,08
32	propargyl alcool	21,6	1,4322	482	624,5	20,75	16,01	4,73	18,38

Tableau 1: Position des maxima d'absorption et de fluorescence du DCM dans 32 solvants [12].
Solvants {1 à 13} apolaires.
Solvants {14 à 19} polaires aprotiques. Solvants {20 à 32} polaires protiques.

Solvants	ε (20°c)	n_D^{20}	$f(n^2)$	$\phi(n^2)$	$f(\varepsilon) - f(n^2)$	$\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)$	g(n)	F(ε,n)	F(ε,n)/2 + g(n)
1	2,023	1,4266	0,2042	0,2565	-0,0014	-0,0023	0,2895	-0,0028	0,2880
2	1,94	1,3915	0,1922	0,2379	0,0005	0,0007	0,2661	0,0009	0,2666
3	2,284	1,5011	0,2276	0,2947	0,0030	0,0051	0,3381	0,0065	0,3414
4	1,971	1,3878	0,1908	0,2359	0,0056	0,0087	0,2637	0,0107	0,2690
5	2,238	1,4601	0,2150	0,2739	0,0111	0,0182	0,3115	0,0232	0,3230
6	2,379	1,4961	0,2261	0,2922	0,0134	0,0227	0,3348	0,0294	0,3495
7	2,218	1,4224	0,2028	0,2543	0,0213	0,0344	0,2867	0,0432	0,3083
8	5,47	1,5597	0,2443	0,3232	0,1301	0,2752	0,3754	0,3641	0,5575
9	3,42	1,4760	0,2200	0,2821	0,0887	0,1644	0,3218	0,2108	0,4272
10	5,708	1,5241	0,2343	0,3060	0,1449	0,3048	0,3528	0,3980	0,5519
11	4,806	1,4459	0,2105	0,2666	0,1482	0,2926	0,3022	0,3706	0,4875
12	4,335	1,3526	0,1781	0,2166	0,1668	0,3098	0,2401	0,3769	0,4285
13	5,01	1,3941	0,1931	0,2393	0,1708	0,3328	0,2679	0,4124	0,4741
14	12,5	1,5095	0,2301	0,2988	0,2122	0,4943	0,3435	0,6420	0,6645
15	9,08	1,4242	0,2034	0,2553	0,2183	0,4740	0,2879	0,5949	0,5853
16	48,9	1,4770	0,2203	0,2826	0,2645	0,6585	0,3225	0,8446	0,7448
17	37,6	1,4305	0,2055	0,2586	0,2748	0,6656	0,2920	0,8378	0,7109
18	38,7	1,4318	0,2059	0,2593	0,2750	0,6670	0,2929	0,8400	0,7129
19	38,8	1,3442	0,1749	0,2120	0,3060	0,7145	0,2344	0,8660	0,6674
20	33,62	1,3288	0,1690	0,2033	0,3090	0,7124	0,2240	0,8573	0,6527
21	25,07	1,3611	0,1812	0,2213	0,2895	0,6679	0,2458	0,8157	0,6536
22	20,79	1,3850	0,1899	0,2344	0,2749	0,6340	0,2618	0,7826	0,6531
23	18,96	1,3776	0,1872	0,2303	0,2742	0,6265	0,2569	0,7708	0,6423
24	17,8	1,3993	0,1949	0,2421	0,2641	0,6064	0,2713	0,7532	0,6480
25	12,4	1,3878	0,1908	0,2359	0,2510	0,5558	0,2637	0,6869	0,6071
26	14,27	1,4101	0,1986	0,2478	0,2506	0,5678	0,2785	0,7085	0,6328
27	13,85	1,4178	0,2012	0,2519	0,2465	0,5588	0,2836	0,6996	0,6334
28		1,4249	0,2036	0,2556					
29	10,3	1,4295	0,2051	0,2581	0,2254	0,4980	0,2914	0,6266	0,6046
30		1,4333	0,2064	0,2600					
31	8,1	1,4372	0,2077	0,2621	0,2051	0,4409	0,2964	0,5564	0,5747
32	21,6	1,4322	0,2060	0,2595	0,2600	0,6134	0,2931	0,7726	0,6794

Tableau 2: valeurs des différentes fonctions caractérisant chaque solvant:

$$f(n^2) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \; ; \; f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \; ; \; \phi(n^2) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \; ; \; \phi(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \; ; \; g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \; ; \; F(\varepsilon,n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2} \{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\}$$

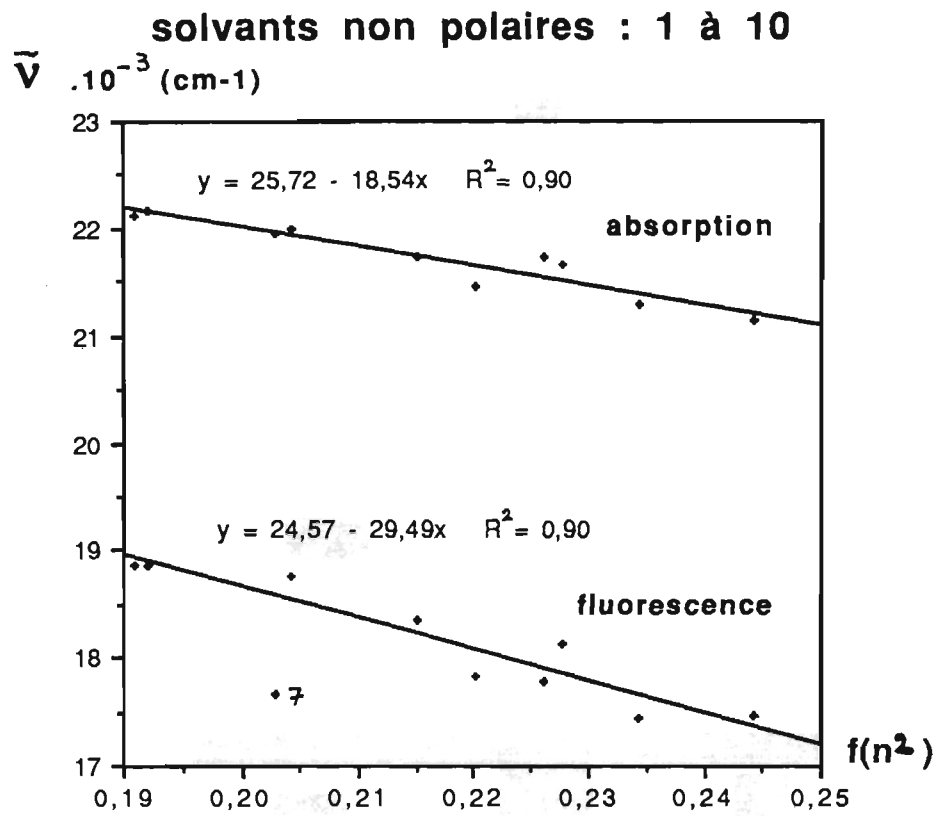


Figure B.II.1 : Energies des transitions d'absorption et de fluorescence du DCM en fonction du paramètre f(n^2) du solvant. Nous n'avons pas tenu compte du dioxane (7) pour la fluorescence.

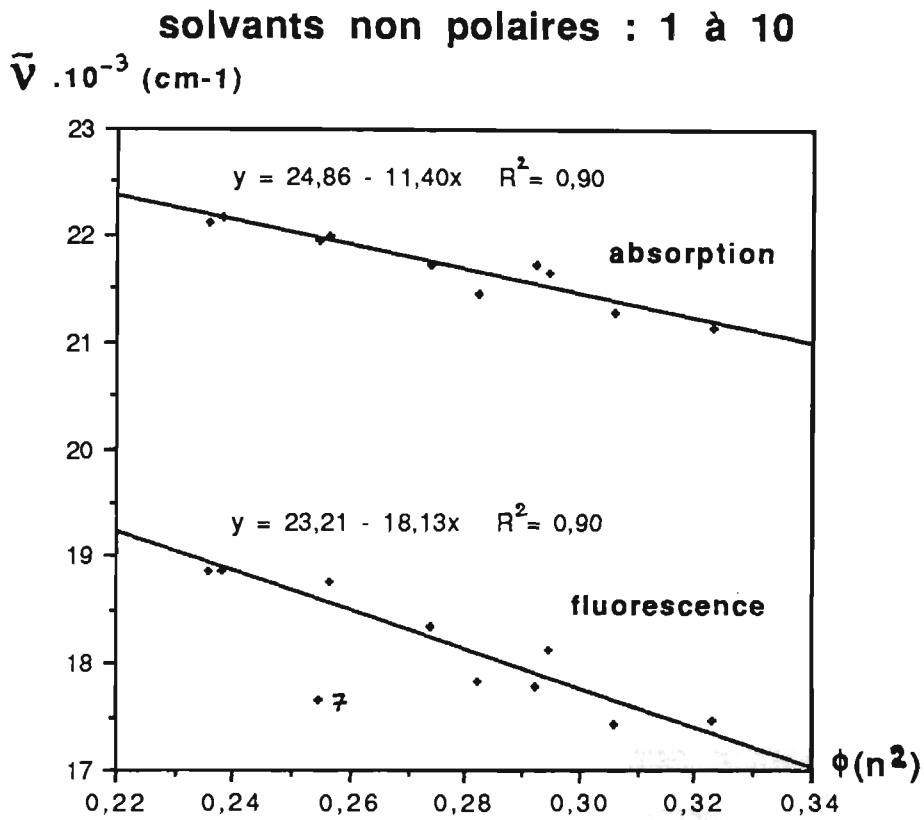


Figure B.II.2 : Energies des transitions d'absorption et de fluorescence du DCM en fonction du paramètre $\phi(n^2)$ du solvant. Nous n'avons pas tenu compte du dioxane (7) pour la fluorescence.

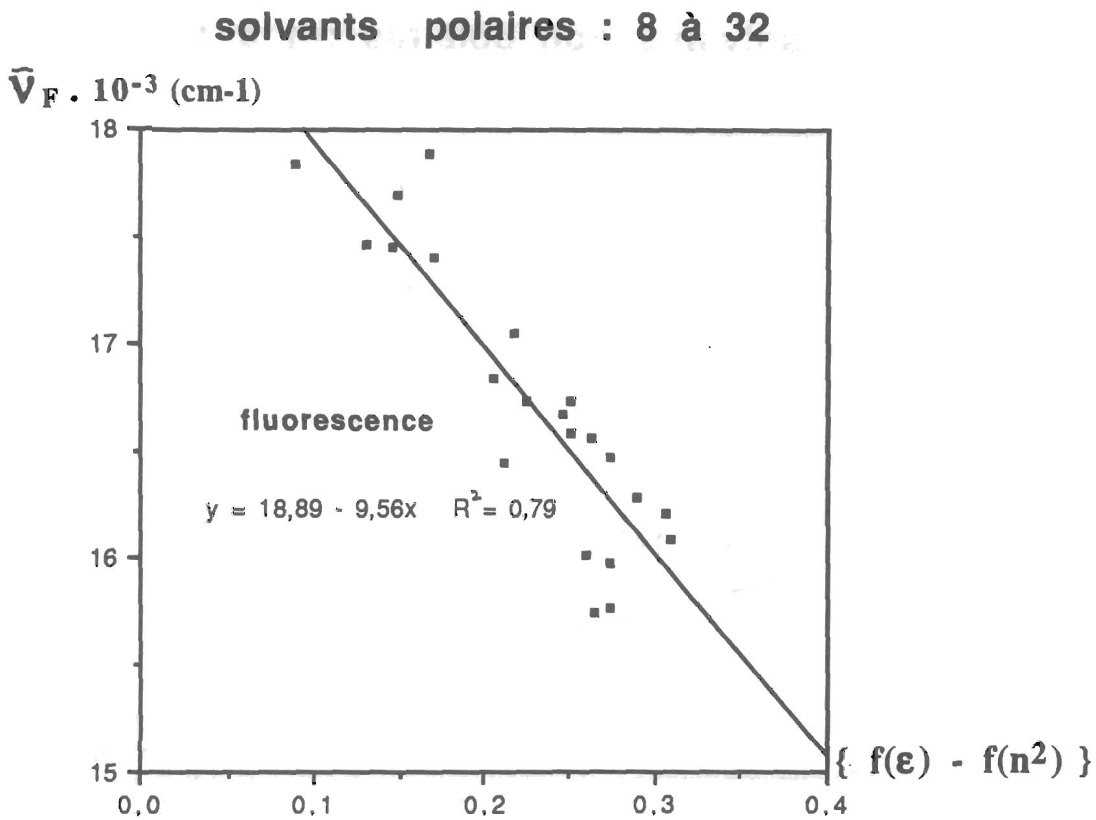


Figure B.II.3 : Energies de la transition de fluorescence du DCM en fonction du paramètre $\{f(\varepsilon) - f(n^2)\}$ du solvant. Solvants polaires de 8 à 32.

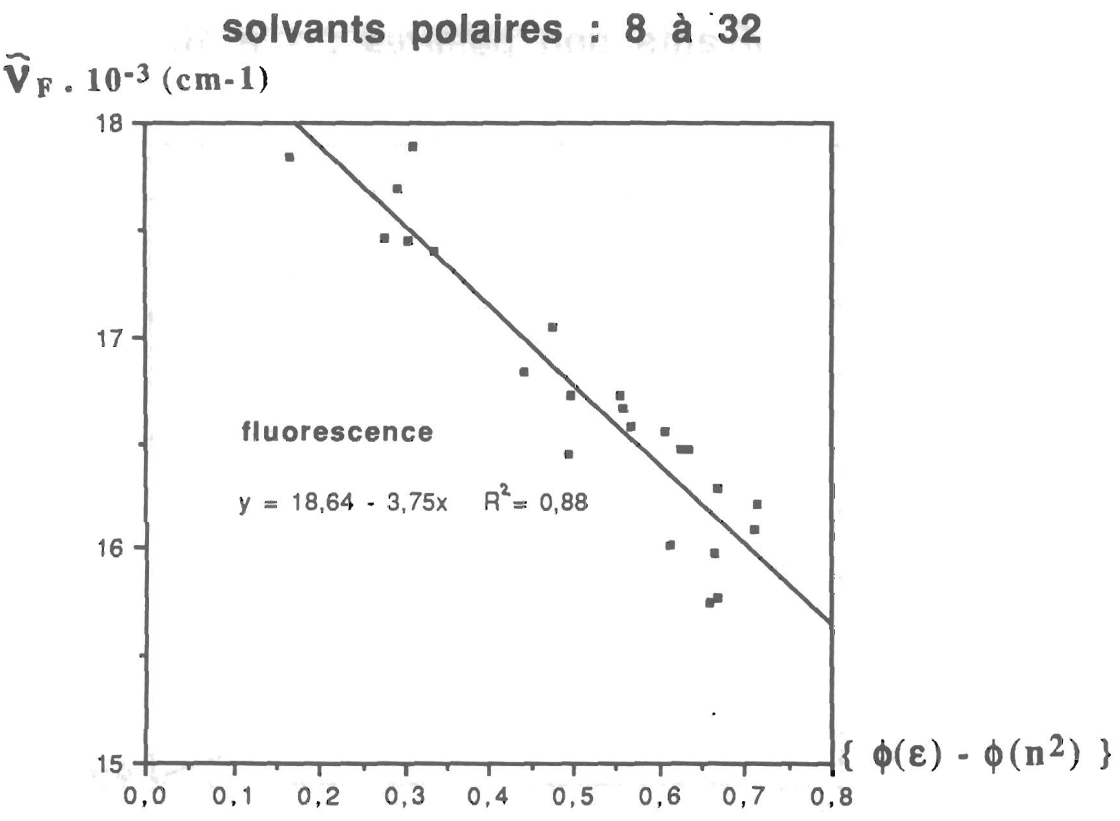


Figure B.II.4 : Energies de la transition de fluorescence du DCM en fonction du paramètre $\{\phi(\varepsilon) - \phi(n^2)\}$ du solvant. Solvants polaires de 8 à 32.

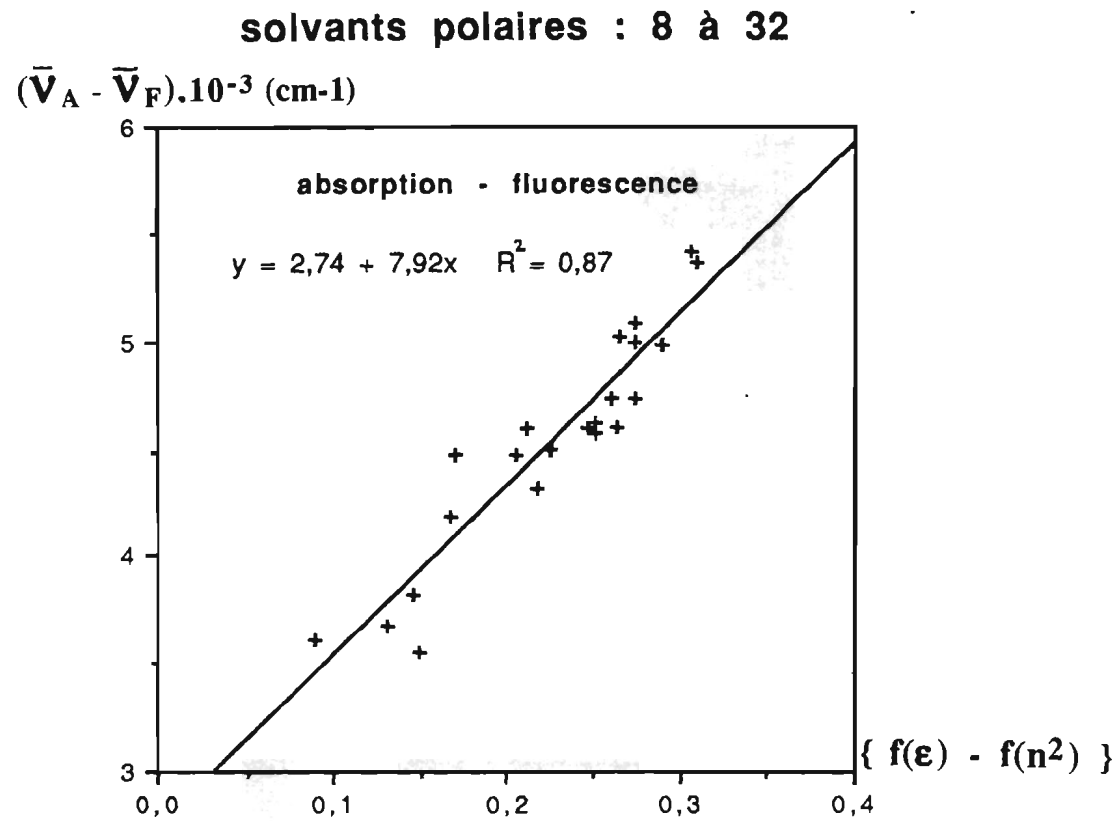


Figure B.II.5 : Estimation du moment dipolaire de l'état excité du DCM. Théorie de Lippert-Mataga.

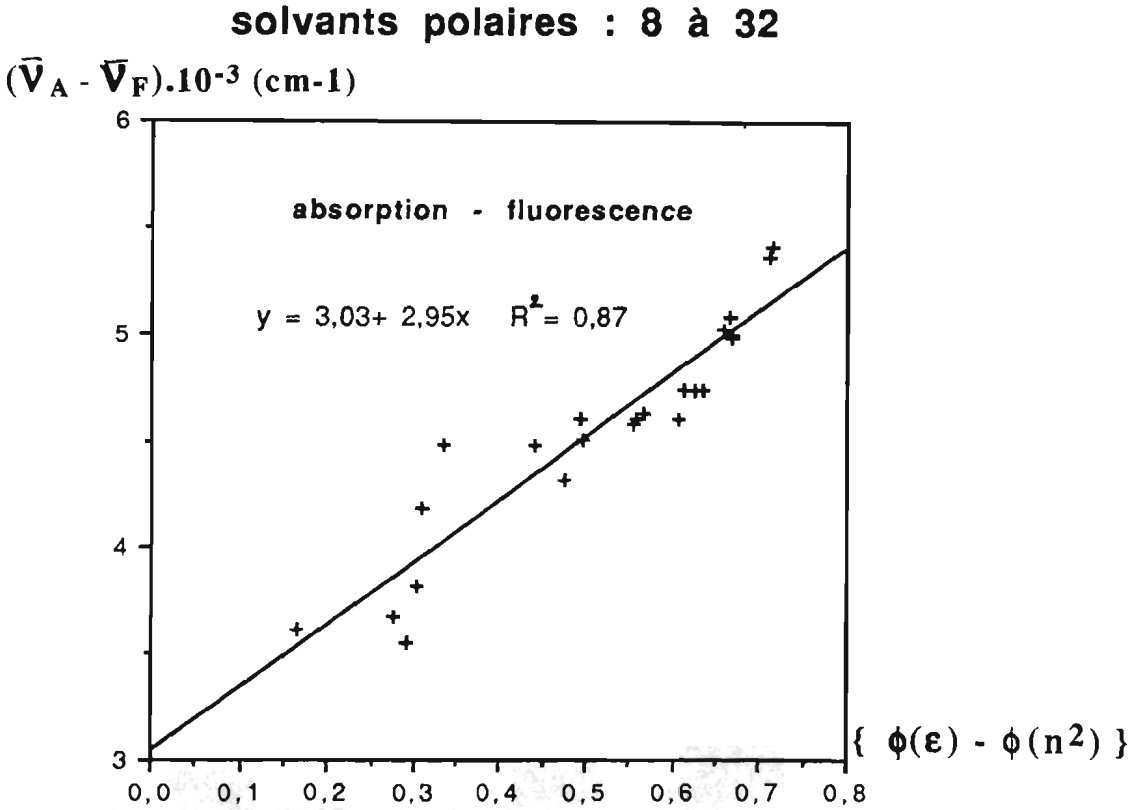


Figure B.II.6 : Estimation du moment dipolaire de l'état excité du DCM. Théorie de McRae.

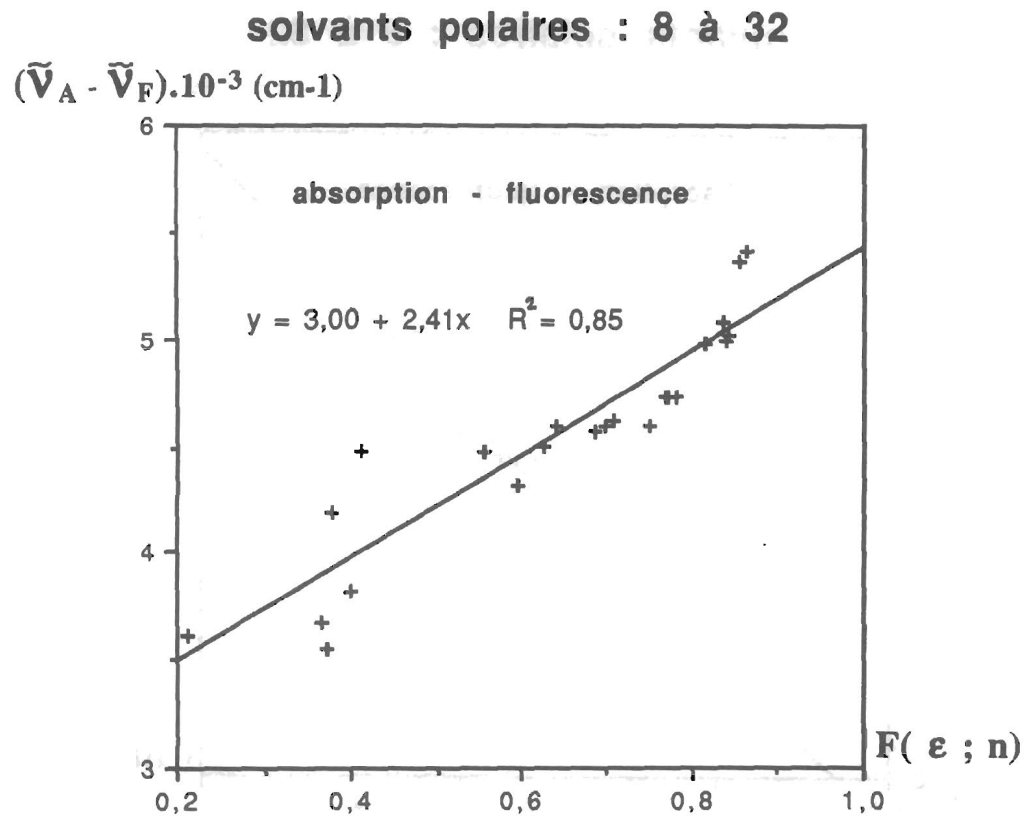


Figure B.II.7 : Estimation du moment dipolaire de l'état excité du DCM. Théorie de Kawski.

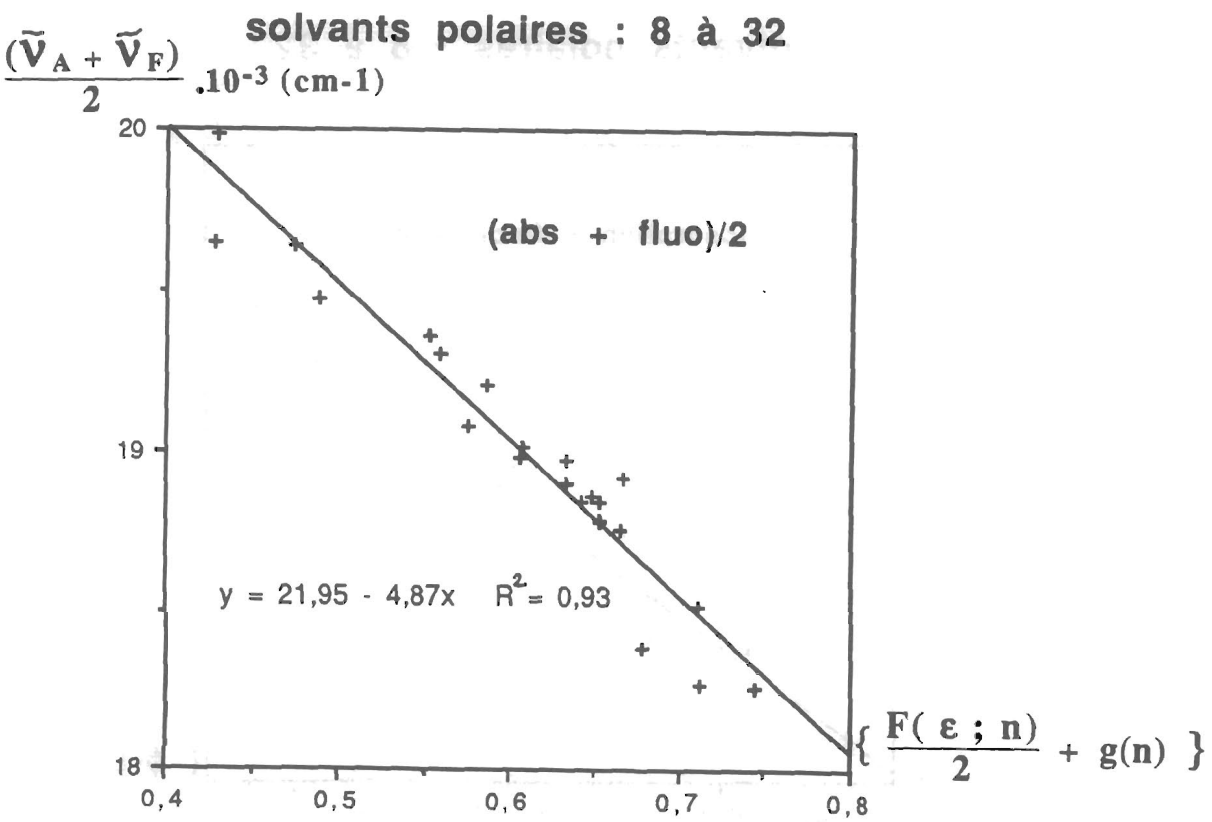


Figure B.II.8 : Estimation du moment dipolaire de l'état excité du DCM. Théorie de Viallet.

ANNEXE C

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

C.I Spectroscopies à l'état stationnaire

C.I.1 Spectrophotométrie d'absorption
C.I.2 Spectrofluorimétrie

C.II Chromatographie Liquide Haute Performance (H.P.L.C)

C.III Spectroscopie de fluorescence résolue en temps par comptage de photon unique

C.III.1 Principe

C.III.2 Les sources lumineuses excitatrices

C.III.2.1 Excitation par laser
C.III.2.2 Excitation par lampe éclair

C.III.3 Analyse des données

C.I Spectroscopies à l'état stationnaire

C.I.1 Spectrophotométrie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN type UV. 5240. Les mesures précises, des densités optiques des solutions de DCM préparées pour déterminer les différents rendements quantiques de fluorescence ont également été effectuées sur cet appareil.

C.I.2. Spectrofluorimétrie

Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog.2 A.1 piloté par un micro-ordinateur de type PC AT3 équipé du logiciel SPEX DM3000F.

La source lumineuse excitatrice est un arc au Xénon, de puissance 150W. Les monochromateurs d'excitation et d'émission sont équipés, en entrée et en sortie, d'un jeu de fentes fixes et interchangeables permettant de contrôler la résolution spectrale. La bande passante du monochromateur correspond au produit de la dispersion linéaire par la largeur de la plus grande fente.

A la sortie du monochromateur d'excitation, une partie de la lumière excitatrice est envoyée vers un détecteur de référence constitué d'une cellule contenant une solution concentrée de Rhodamine B dans du propylène glycol et d'un photomultiplicateur. Ce dispositif permet de tenir compte des fluctuations d'intensité.

La détection de l'émission de fluorescence a été effectuée avec un angle de 90° par rapport au faisceau excitateur, les solutions étant toujours très diluées.

Le détecteur est un photomultiplicateur à réponse étendue dans le rouge Hamamatsu R928 fonctionnant en comptage de photons. L'intensité de fluorescence est alors exprimée en nombre de photons émis par seconde.

L'intensité lumineuse de l'arc au Xénon et l'efficacité des réseaux et des détecteurs dépendant énormément de la longueur d'onde, il est nécessaire de corriger les spectres, lors de l'acquisition, afin de tenir compte des variations de la réponse spectrale de l'appareillage. Nous avons utilisé les courbes de correction, fournies par le constructeur et obtenues après étalonnage avec une lampe standard.

Nous avons vérifié au laboratoire, la validité de cette correction de l'appareillage, en traçant les spectres de fluorescence de trois composés standards (Dihydrate de sulfate de quinine, Oxazine et Anthracène) pour lesquels les intensités de fluorescence normalisées sont répertoriées dans la littérature[36]. Le choix de ces trois composés nous a permis de vérifier la correction pour tout le domaine UV-visible.

Les spectres d'excitation sont corrigés pour le domaine de longueur d'onde [220nm - 600nm] et les spectres d'émission pour le domaine [300nm - 750nm].

C.II Chromatographie Liquide Haute Performance (H.P.L.C)

La séparation des isomères trans et cis du DCM et leur caractérisation en absorption a été effectuée à l'aide d'un appareil Millipore Waters, équipé d'une pompe (Waters 510), d'un injecteur (Waters UK6), d'un spectrophotomètre UV visible à barrette de photodiodes (Waters 990) et piloté par un micro-ordinateur de type PC AT 3.

La colonne utilisée de longueur 15 cm est du type microbondapak CN. La phase stationnaire est constituée de groupes cyanoalkyles greffés sur un support en silice.

Le principe de séparation de la chromatographie liquide en phase inverse est basé sur la différence des interactions dipolaires des solutés avec les groupements hydrophobes greffés sur la colonne. La séparation des pics chromatographiques des espèces et les temps de rétention dans la colonne dépendent alors de la composition du mélange éluant de polarité choisie (méthanol-eau).

Le logiciel de traitement des données (Waters M990) permet de visualiser le résultat d'une injection (typiquement 10µl) en 2 ou 3 dimensions.

La représentation bidimensionnelle permet d'obtenir le chromatogramme (densité optique en fonction du temps d'élution pour une longueur d'onde fixée) et le spectre d'absorption (dans le mélange éluant) pour un temps de rétention choisi. Toutes les opérations courantes (fonctions mathématiques, superposition, intégration des pics, superposition de plusieurs fichiers) concernant le traitement de ces courbes sont disponibles.

La représentation tridimensionnelle permet de visualiser simultanément toutes les espèces présentes dans l'échantillon à analyser, sous réserve qu'elles absorbent dans le domaine UV-visible. Cette technique d'analyse peut s'avérer extrêmement sensible car elle est capable de détecter des absorptions très faibles (densité optique = 10^{-4} environ).

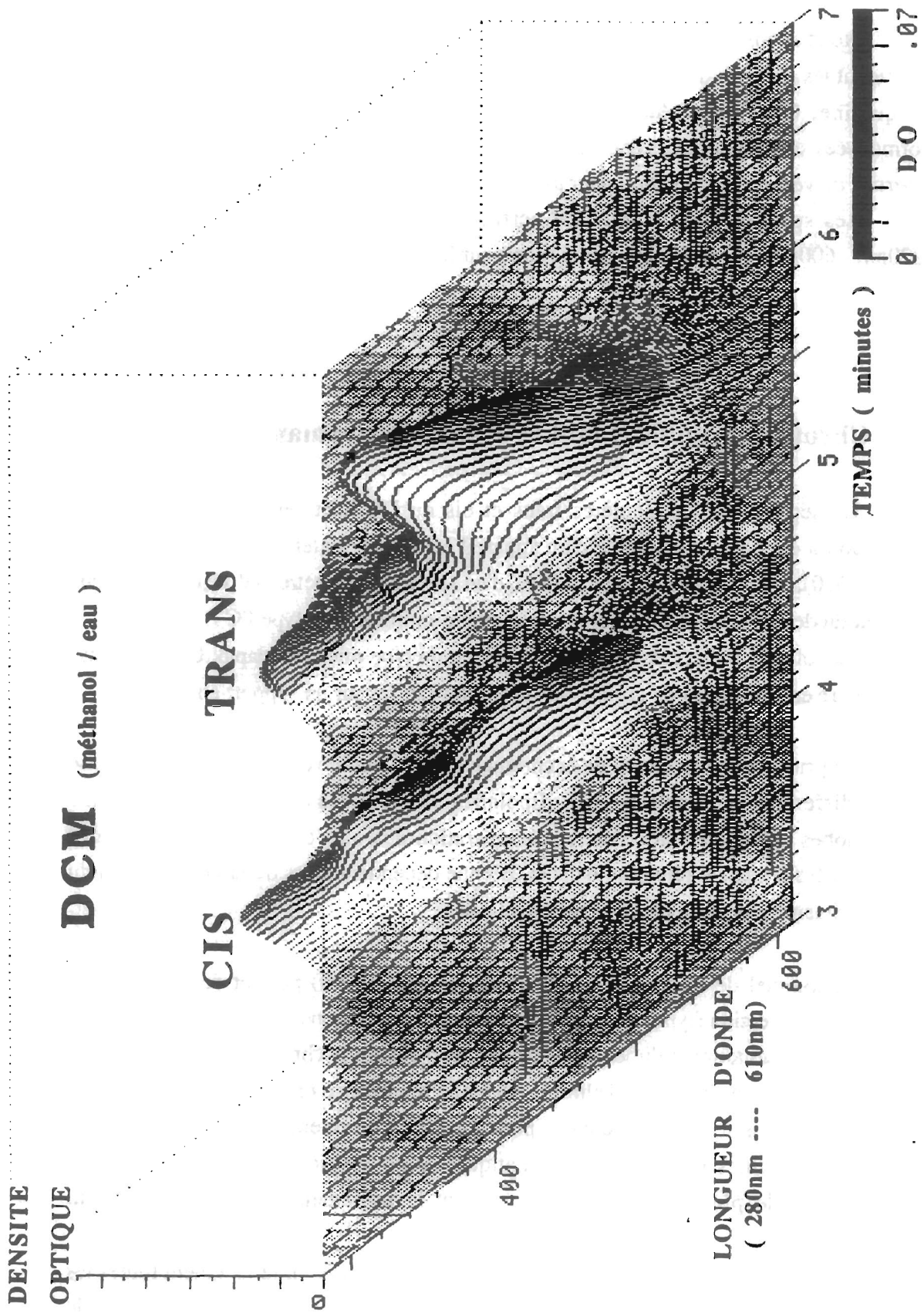


Figure C.II.1.: représentation tridimensionnelle de l'évolution des spectres d'absorption des isomères trans- et cis- du DCM dans un mélange éluant méthanol/eau.(60/40)

C.III Spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps par comptage de photon unique

C.III.1. Principe

La technique du comptage de photon unique permet d'obtenir des déclins de fluorescence ou des spectres d'émission résolus dans le temps [37]. Le schéma du dispositif expérimental est illustré par la figure C.III.1.

La source lumineuse impulsionnelle servant à exciter l'échantillon est tantôt un laser, tantôt une lampe éclair. La fluorescence de l'échantillon est collectée à 90 degrés, puis dispersée dans un monochromateur. Pour chaque impulsion excitatrice, un seul photon au plus émis par l'échantillon est pris en compte par le photomultiplicateur. On enregistre un évènement (un coup) pour 100 impulsions à l'excitation.

Le signal délivré par le photomultiplicateur donne le signal "stop" du convertisseur temps-amplitude. Lorsque le comptage fonctionne avec la source laser, le signal "start" est donné par un signal synchrone de la modulation radio-fréquence du déchargeur de cavité. Avec la lampe éclair, le signal "start" est généré par une fraction de l'impulsion lumineuse excitatrice envoyée sur un photomultiplicateur à l'aide d'une fibre optique. Les signaux "start" et "stop" sont filtrés au moyen de discrimateurs à fraction constante, dans le but d'éliminer les impulsions parasites et de permettre un déclenchement convenable du convertisseur temps-amplitude (CTA).

Le principe du CTA consiste à générer une rampe de tension linéaire en fonction du temps. La tension ΔV aux bornes du condensateur est alors proportionnelle au temps écoulé entre le "start" et le "stop" et donc aussi entre l'instant d'arrivée de l'impulsion excitatrice et celui d'émission d'un photon par l'échantillon.

Cette tension ΔV est ensuite convertie en une valeur numérique stockée dans un canal de l'analyseur multicanal (AMC) correspondant à cette valeur de ΔV.

L'opération étant réitérée plusieurs millions de fois, on obtient alors sur l'écran de l'analyseur, la montée et le déclin de fluorescence de l'échantillon, sous la forme d'un histogramme représentant le nombre d'évènements comptabilisés en fonction du temps.

Remarque 1 : résolution temporelle de cette technique

Elle dépend de la largeur temporelle des impulsions excitatrices, mais également et surtout, du temps de réponse de l'ensemble de l'électronique de détection du système. Dans les conditions d'utilisation optimales, on peut mesurer au mieux des durées de vie d'environ 100ps.

Remarque 2: précisions concernant les éléments de la chaîne de détection.

Le dispositif d'analyse est un spectrofluorimètre EDINBURGH INSTRUMENTS modèle 199. Les photons émis par l'échantillon sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur sensible dans le rouge RTC de type PM 2254 B. Les signaux "stop" et "start" sont filtrés au moyen de discriminateurs à fraction constante EGG-ORTEC 584. Après passage dans un tiroir convertisseur temps-amplitude EGG ORTEC 567, le signal est stocké dans un analyseur multicanal EGG ORTEC 7450. Le microordinateur est un DEC PDP 11-73.

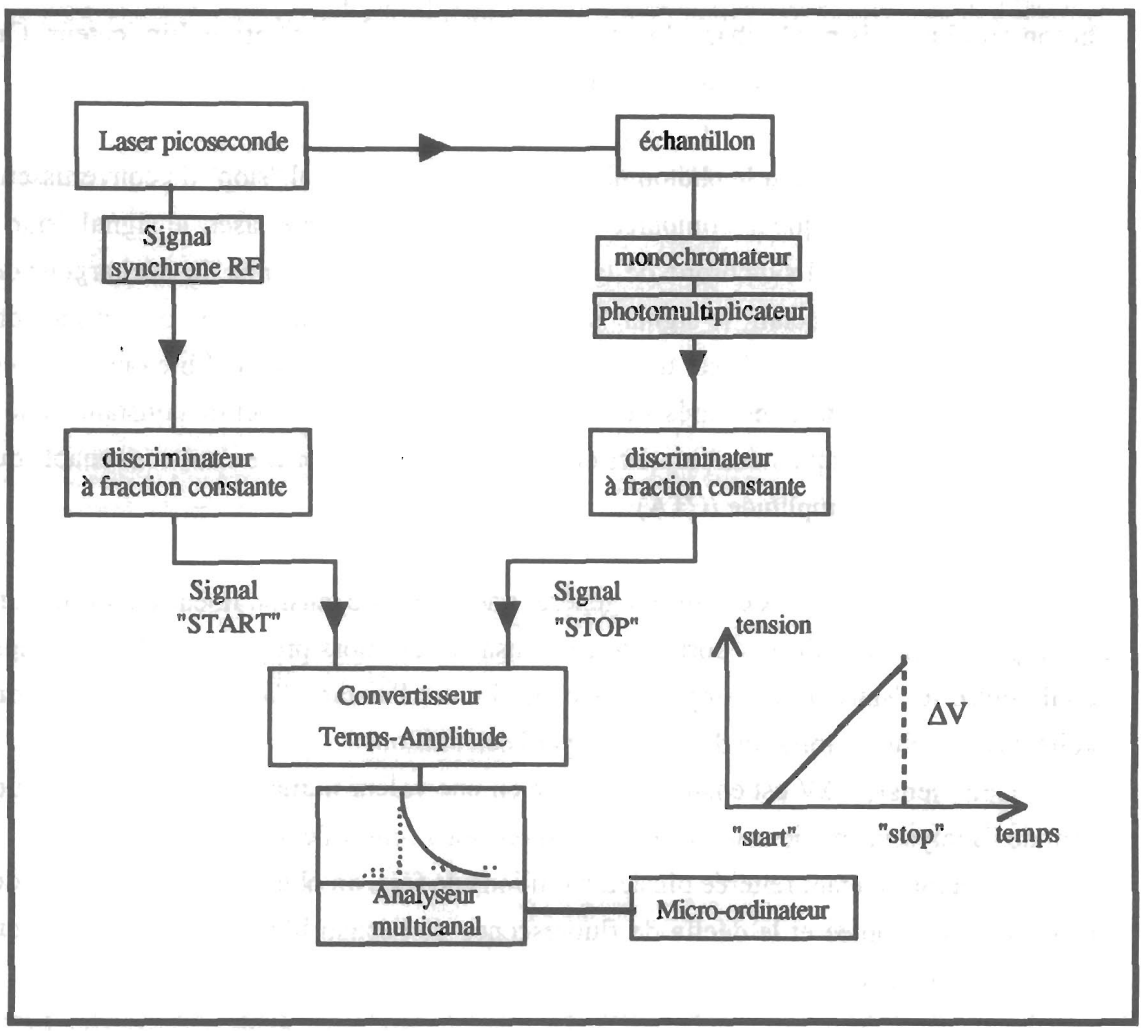


Figure C.III.1 : Représentation schématique du dispositif de comptage de photon unique (source d'excitation laser).

C.III.2 Les sources lumineuses excitatrices

C.III.2.1 Excitation par laser

La source laser utilisée est un laser à colorant (Cohérent 701-3) à cavité repliée, pompé de façon synchrone par le deuxième harmonique d'un laser Nd:YAG (Quantronix 416) fonctionnant en modes bloqués.

La plage des longueurs d'ondes fournie par ce système est comprise entre 560nm et 630nm. Un cristal doubleur de fréquence en KDP (Dihydrogénophosphate de Potassium) en sortie du laser à colorant permet d'exciter également les échantillons dans le domaine ultra-violet entre 280 et 315nm.

A) Le laser Nd:YAG.

Le milieu amplificateur est un barreau de Grenat d'Ytrium et d'Aluminium dopé avec des ions Nd^{3+}, pompé par une lampe continue au Krypton. La longueur de la cavité linéaire du laser est d'environ 2m. Le mode transverse sélectionné est le mode TEM_{00}. La synchronisation active des modes longitudinaux est obtenue à l'aide d'un cristal acousto-optique placé dans la cavité et sur lequel est appliquée une modulation radiofréquence. Le train d'impulsions en sortie possède les caractéristiques suivantes:

- longueur d'onde : $\lambda = 1{,}06\ \mu m$,
-largeur temporelle à mi-hauteur de l'intensité (F.W.H.M.) :$\Delta t \approx 120$ ps,
-taux de répétition : 76 MHz (13ns entre deux impulsions),
-puissance moyenne : 10 Watt,

Le doublement de la fréquence du laser est réalisé dans un cristal de KTP (Potassium Titanyl Phosphate). Les caractéristiques du faisceau à la sortie du cristal sont :

-$\lambda = 532$nm.
-$\Delta t \approx 60$ ps
-puissance continue moyenne : 700 mW environ.

B) Le laser à colorant.

Le milieu amplificateur est un jet de Rhodamine 6G dans l'éthylène glycol permettant l'accord en longueur d'onde entre 560nm et 630nm (filtre de Lyot intracavité). Le pompage synchrone du laser à colorant par le doublement de fréquence du laser

Nd: YAG est obtenu par ajustement précis des longueurs des cavités. Un jet d'absorbant saturable (DODCI dans l'éthylène glycol) intracavité permet raccourcir la durée des impulsions de 10ps à 1ps environ [38].

Ce laser est pourvu d'un dispositif de décharge de la cavité permettant de moduler la fréquence des impulsions entre 760KHz et 3.8 MHz, dans le but d'obtenir un fonctionnement optimum de l'électronique de comptage de photons. Le principe du comptage consistant à ne comptabiliser qu'un seul photon pour une centaine d'impulsions d'excitation, le temps nécessaire pour acquérir une courbe de fluorescence est donc inversement proportionnel au taux de répétition de la source excitatrice. La décharge de la cavité est réalisée au moyen d'un cristal acousto-optique situé à l'extrémité de la cavité résonnante sur lequel on applique une modulation acoustooptique à l'aide d'un signal radiofréquence sous-multiple de la fréquence du générateur permettant le couplage des modes du laser Nd:YAG.

La puissance moyenne en sortie du laser à colorant est de 30 mW environ.

C) Les moyens de contrôle de la source laser.

Pour assurer un bon fonctionnement du système, on dispose de trois moyens de diagnostic:

- Une photodiode (Antel AR-S2) placée derrière le miroir à réflexion totale du laser Nd:YAG (perte par transmission) permet de contrôler de façon permanente la stabilité de fonctionnement du laser. La fragilité du cristal doubleur de KTP au déclenchements intempestifs (Q-switch) du laser impose une telle surveillance.

- Une photodiode rapide (RTC XA 1002, temps de monté ≈200ps) permet de s'assurer de la stabilité des impulsions à la sortie du laser à colorant.

- Un autocorrélateur en mode non colinéaire muni d'un cristal de KDP, permet de mesurer précisément la durée des impulsions du laser à colorant. Ce dispositif permet également l'ajustement de la longueur de la cavité du laser à colorant et la synchronisation de la décharge de cavité. Un bon réglage correspond à un profil étroit du pic principal du signal d'intensité du deuxième harmonique et à l'absence de pics satellites sur la trace d'autocorrélation.

C.III.2.2 Excitation par lampe éclair

Le faisceau UV impulsionnel de la lampe éclair provient de l'émission des molécules d'un gaz (hydrogène ou azote) enfermées dans une cavité étanche. L'excitation du milieu gazeux est obtenue en créant un arc électrique entre deux électrodes de tungstène. La fréquence des éclairs lumineux est controlée par un module de déclenchement "Trigger", un THYRATRON.

Le domaine des longueurs d'ondes disponibles avec la lampe est compris entre 200nm et 400nm environ. Il dépend en fait de la nature du gaz utilisé. Le spectre continu d'émission de l'hydrogène décroît exponentiellement en intensité entre 200 et 400nm. L'azote présente un spectre de raies : les quatre pics les plus intenses sont situés vers 320nm, 340nm, 360nm et 380nm.

L'intensité lumineuse et la largeur temporelle des impulsions dépendent fortement des conditions opératoires. Les quatre paramètres essentiels sont:

d : écart entre les deux électrodes

P : la pression du gaz dans la chambre étanche

V : la tension appliquée

f : le taux de répétition

Les spécifications données par le constructeur, concernant la largeur minimale des impulsions à mi-hauteur sont de 0,5 ns avec l'hydrogène et de 1,2 ns avec l'azote[39].

La réduction de la largeur temporelle (Δt) des impulsions se fait au détriment de l'intensité lumineuse(I) : le choix de ces quatre paramètres passe donc forcément par un compromis. Nous avons utilisé les courbes publiées par Birch, représentant la variation de Δt et I en fonction de ces quatre paramètres pour nous guider dans le choix des conditions expérimentales [40].

Pour étudier la fluorescence du DCM dans le chloroforme, nous avons choisi de travailler avec l'hydrogène plutôt qu'avec l'azote pour les trois raisons suivantes :
1- l'intensité lumineuse est supérieure aux alentours de la longueur d'onde d'excitation (λ=400nm); 2- la durée des impulsions est plus courte; 3- la dégradation des extrémités des électrodes est moins rapide. En choisissant les conditions d=0,8 mm, P=0,75 bar, V=7 kV et f=25 kHz, nous avons obtenu des impulsions de 1ns environ tout en conservant une intensité suffisante pour obtenir de bonnes courbes de fluorescence (tests basés sur la valeur des paramètres statistiques).

Remarque : Comparaison des deux sources d'excitation : laser et lampe éclair.

Le choix d'une excitation par laser ou par lampe éclair dépend essentiellement des propriétés du système que l'on désire étudier : domaine d'absorption, rendement de fluorescence, durées de vie des états excités. Comparé à la lampe éclair, le laser présente de nombreux avantages:

- la durée des impulsions est environ 100 fois plus courte.
- le temps nécessaire pour acquérir une courbe est environ 30 fois plus rapide puisque le taux de répétition du laser (760 kHz) est plus élevé que celui de la lampe (25 kHz).
- on dispose d'un très large choix de longueurs d'onde d'excitation: entre 560nm et 630nm, et si on utilise un cristal doubleur à la sortie du laser à colorant, entre 280 et 315 nm.

La conception de la lampe étant beaucoup moins complexe que celle du laser, sa mise en oeuvre demande moins de temps et il y a peu de réglages à faire. De plus elle présente une très bonne stabilité dans le temps.

C.III.3 Analyse des données

Le traitement informatique des données s'effectue sur un microordinateur DIGITAL Equipement Corporation PDP 11/73 à l'aide du logiciel IBH.

La déformation temporelle du signal de fluorescence par l'ensemble du système de détection (essentiellement par la réponse du photomultiplicateur), se retrouve dans l'histogramme I(t) enregistré par l'analyseur multicanal. Ainsi I(t) ne représente pas la vraie loi de déclin de fluorescence G(t), mais le produit de convolution de cette fonction avec la fonction de réponse de l'appareillage

$$R(t) \; : \qquad I(t) = G(t) \otimes R(t) = \int_0^{+\infty} G\,(t)\; R(t - \tau)\; d\tau$$

Il faut donc reconstituer le déclin G(t) à partir de I(t). Comme il n'existe pas d'algorithme permettant d'effectuer directement la déconvolution de la fonction I(t), le principe du traitement informatique utilisé ici, consiste à :

1- obtenir une fonction de réponse instrumentale R(t) en mettant à la place de l'échantillon soit un simple diffuseur de la lumière d'excitation, soit une solution méthanolique de chlorure de pinacyanol dont la durée de vie de fluorescence est très brève 7,6ps [41].

2- faire une hypothèse sur l'expression théorique du déclin de fluorescence. Le logiciel permet de choisir une loi de déclin mono- ou multi-exponentiel:

$$G'(t) = \sum_{i=1}^{n} A_i \exp(-t / \tau_i)$$ τ_i étant la durée de vie de l'espèce i

3- reconvoluer cette fonction G'(t) par la fonction R(t)

$I'(t) = G'(t) \otimes R(t)$

L'ajustement entre I(t) et I'(t) est réalisé de façon itérative en faisant varier la valeur des paramètres τ_i et A_i et d'un paramètre de déplacement (le "shift") entre les deux courbes. La validité du modèle est jugée à l'aide des tests statistiques usuels : test du χ^2, test de Durbin -Watson (DW), autocorrélation des résidus.

La fonction théorique introduite G'(t) décrit correctement le déclin de fluorescence lorsque χ^2 est proche de 1 et lorsque DW > 1,7 pour un déclin monoexponentiel
DW >1,75 bi-
DW >1,8 tri-
La distribution des résidus pondérés doit également être homogène.

Un exemple des courbes de fluorescence obtenues par excitation laser est présenté dans la figure CIII.2. Les intensités de fluorescence I(t) ont été accumulés en 20 minutes environ et la courbe de réponse R(t) en 10 minutes environ (pinacyanol/méthanol). La fonction I'(t) provient de la reconvolution de R(t) par une fonction monoexponentielle. Les différents pics présents dans le bas de la courbe R(t) correspondent à des artefacts inhérents au système de détection. Leur très faible intensité relative (échelle logarithmique : <<1%) permet néanmoins l'obtention d'un très bon déclin, $\chi^2 = 1,08$, DW =1,91 et une bonne répartition des résidus.

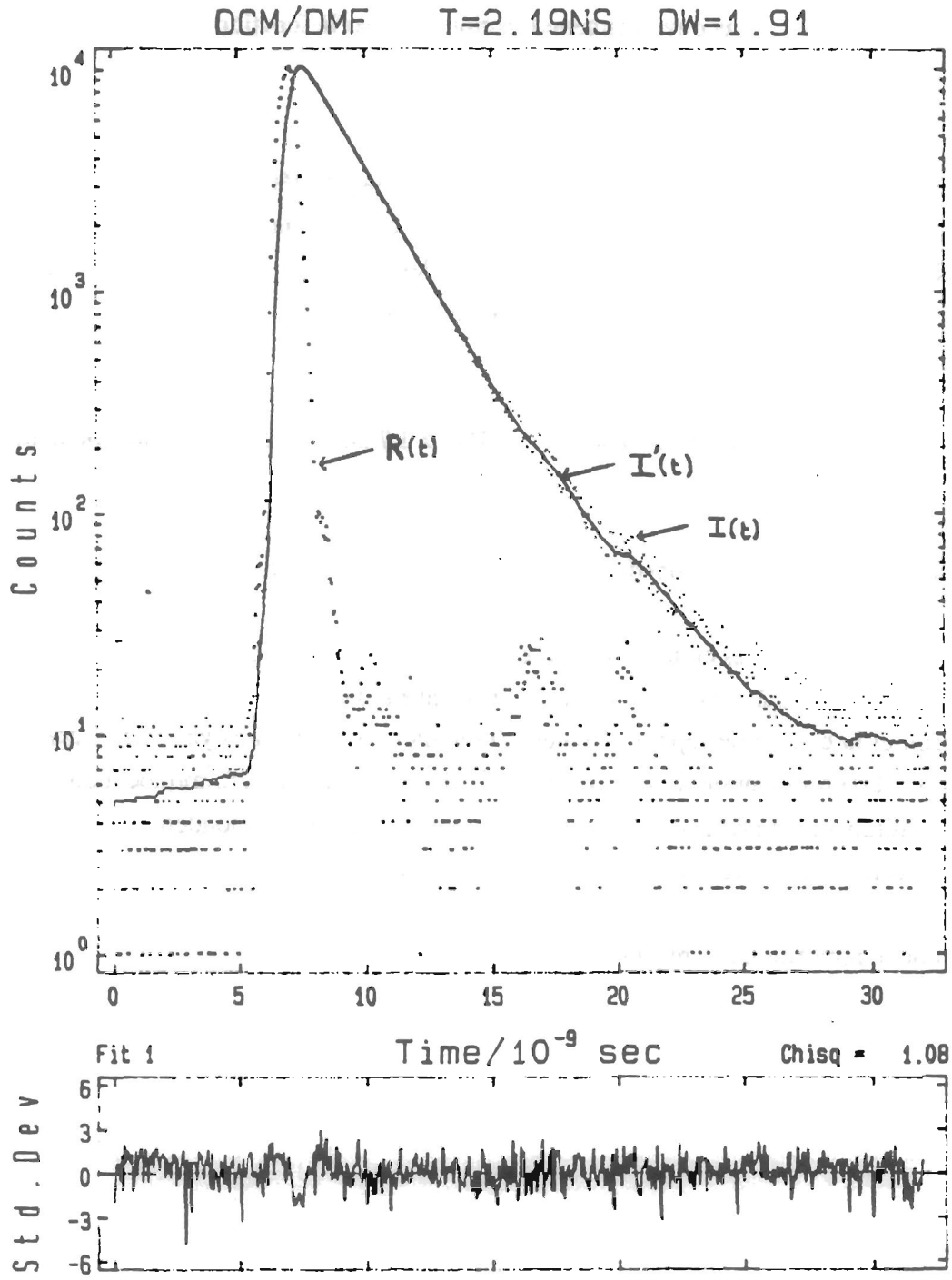


Figure C.III.2 : Courbes de fluorescence du DCM en solution dans le diméthylformamide, obtenu par la méthode du comptage de photon unique. Excitation Laser. Durée de vie de fluorescence : τ=2,19ns.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

[1] J. L. Rivail : "Eléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes", Inter Eds/ Eds du CNRS (1989)

[2] A. C. Hurley : "Introduction to the Electron Theory of Small Molecules", Academic Press (1976), p.14

[3] J. A. Pople, D. A. Beveridge : "Approximate molecular Orbital Theory" (McGraw-Hill, New-York, 1970), p80

[4] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43 (1965) 5129

[5] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2026

[6] F. Momicchioli, I. Baraldi, M. C. Bruni, Chem. Phys., 82 (1983) 229

[7] K. Ohno, Theoret. Chim. Acta 2 (1964) 219

[8] G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. , 86 (1964) 4550

[9] B.Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, J. Chem. Phys. , 58 (1973) 5745

[10] S. Evangelisti, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, Chem. Phys. , 75 (1983) 91

[11] N. Mataga, K. Nishimoto, Z. Physikalische Chem., 13 (1957) 140

[12] M. Meyer. Thèse de Docteur en Sciences, Université de Paris Sud, nº 807 (24 janvier 1989) (C. E. A- R -5481)

[13] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1486

[14] Y. Ooshika, J. Phys. Soc. Japan., 9 (1954) 594

[15] N. S. Bayliss, J. Chem. Phys., 18 (1950) 292

[16] (a) E. Lippert, Z. Naturforschung, 10A (1955) 541; (b) E. Lippert Z. Elektrochemie; 61 (1957) 962; (c) E. Lippert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 61 (1957) 562

[17] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29 (1956) 465

[18] (a) E. G. McRae, J. Phys. Chem., 61 (1957) 562; (b) E. G. McRae, Spectrochimica Acta., 12 (1958) 192

[19] T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965) 1314

[20] W. Liptay, Z. Naturforschung, 20A (1965) 1441

[21] Von. L. Bilot, A. Kawski, Z. Naturforschung, 17A (1962) 621

[22] N. G. Bakhshiev, Optics and Spectroscopy, 10 (1961) 379

[23] (a) W. P Hayes and C. J. Timmons, Spectrochim. Acta, 21 (1965) 529; (b) M. B. Ledger and P. Suppan, Spectrochimica Acta, 23A (1967) 641; (c) M. S. Walker, T. W. Bednar, R. Lumry, J. Chem. Phys., 47 (1967) 1020

[24] P. Suppan, J. Chem. Soc., 12A (1968) 3125

[25] P. Suppan, J. Photochem. Photobiol., 50A (1990) 293

[26] A. Le Beuze, A. Botrel, A. Samat, P. Appriou, R. Guglielmetti, J. Chim. Phys., 75 (1978) 255

[27] H. Kuhn, A. Schweig, Chem. Phys. Lett., 1 (1967) 255

[28] W. Rettig, J. of. Mol. Struct., 84 (1982) 303

[29] (a) A. Kawski, Acta. Phys. Polon., 29 (1966) 506; (b) K. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung, K.H. Meckner, Z. Naturforschung, 32A (1977) 420; (c) A. Chamma, P. Viallet, C. R. Acad. Sci. Paris, 270.C(1970) 1901; (d) A. Marty, P. Viallet, J. Photochem. , 1 (1972/73) 443; (e) A. Le Beuze, A. Botrel, A. Samat, P. Appriou, R. Guglielmetti, J. Chim. Phys., 75 (1978) 267

[30] A. T. Ammos and B. L. Burrows, Advan. Quantum. Chem., 7 (1973) 289

[31] Ch. Kittel. "Physique de l'état solide" Dunod Université. 5ème Ed.

[32] C. J. F. Böttcher. "Theory of electric polarization" 2nd Ed. Vol 1. Elsevier Scientific Publishing Company (1973)

[33] N. Mataga and T. Kubota. "Molecular Interactions and Electronic Spectra". M. Dekker, INC, New York (1970)

[34] L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Hesltine, P. N . Jenkins, L. L. Lincoln, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 2443

[35] P. Jacques, J. Faure, J. Chim. Phys., 70 (1973) 653

[36] P. Hébert, Rapport de stage, CEA Saclay, (1988)

[37] D. V. O'Connor, V. Phillips, "Time-Correlated Single Photon Counting", Academic Press (1984)

[38] P.Hébert à paraître

[39] "199F Nanosecond Flashlamp; Operating Manual", Edinburgh Instruments Ltd. (1989)

[40] D. J. S. Birch, R. E. Imhof, Rev. Sci. Instrum. ,52 (1981) 1206

[41] J. C. Mialocq, Chem. Phys., 73 (1982) 107

RESUME

Cette étude du colorant laser styrénique 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-[p-(diméthylamino) styryl]-4H-pyrane ou DCM nous a permis de caractériser la nature des premiers états électroniques et l'influence du solvant sur les efficacités des différents processus de relaxation du premier état excité S1 du DCM.

Le DCM qui possède un groupe donneur d'électron conjugué par une série de doubles liaisons avec un groupe accepteur d'électron présente d'intéressantes propriétés de transfert de charge intramoléculaire et de photoisomérisation qui dépendent grandement de la polarité du solvant. Afin de caractériser ces deux processus élémentaires, nous avons utilisé deux approches complémentaires.

1) Expérimentalement, les constantes de vitesse des différentes voies de désactivation de l'état S1 ont été déterminées en mesurant les rendements quantiques de fluorescence, les rendements quantiques de photoisomérisation et les durées de vie de fluorescence du DCM dans une vingtaine de solvants de polarité croissante.

2) Des calculs de chimie quantique du type CS/INDO/MRCI nous ont permis d'obtenir les courbes d'énergie potentielle, les répartitions de charge et les moments dipolaires des premiers états électroniques du DCM en considérant tous les changements de conformation pouvant éventuellement être impliqués dans les différents processus de relaxation de l'état excité S1.

MOTS-CLES :

DCM

PHOTOISOMERISATION

TRANSFERT DE CHARGE INTRAMOLECULAIRE

INTERACTIONS SOLUTE-SOLVANT

DMABN

ETAT TICT

METHODE DE CALCUL I.N.D.O.