

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Centre de Recherche et de
Formation Doctorales en
Sciences Technologies
et Geosciences

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
NUCLEAIRE, ATOMIQUE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Research and Postgraduate
School for Science
Technology and
Geosciences

**ETUDE *Ab initio* DES EFFETS DES SOLVANTS
APROTiques POLAIRE ET NON POLAIRE SUR
DES DERIVES HYDROXYCHROMONES ET HY-
DROXYQUINOLONES**

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du
Doctorat/Ph.D en Physique

Par : NDONGO ASSOMO Joseph Guy Gérard
DEA en Physique

Sous la direction de
Mme BOYOMO ONANA Marthe
Maître de Conférences
Pr. Dr.-Ing. OWONO ATEBA Pierre
Maître de Conférences

Année Académique : 2018





DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS


**ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THESE DE
DOCTORAT/Ph.D**

Nous, Professeur **ZEKENG Serge Sylvain**, Examineur, et Professeur, **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **NDONGO ASSOMO Joseph Guy Gérard**, Matricule **97Z075**, préparée sous la direction du Professeur **BOYOMO ONANA Marthe** et sous la supervision du Professeur **OWONO ATEBA Pierre** intitulée : « **Etude Ab initio des effets des solvants aprotiques polaires et non polaires sur des dérivés hydroxychromones et hydroxyquinolones** », soutenue le **mercredi, 11 décembre 2019**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité **Physique Atomique, Moléculaire et Biophysique**, option **Atome et Radiation** attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

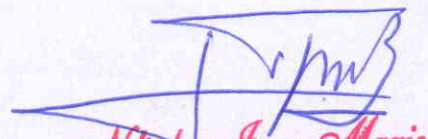
En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **24 SEP 2020**

L'Examineur

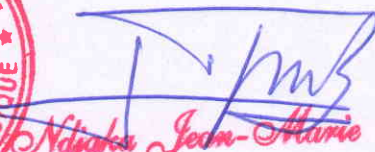

S. ZEKENG

Le Président du jury


Ndjaka Jean-Marie
Bienvenu
Professeur

Le Chef de Département de Physique




Ndjaka Jean-Marie
Bienvenu
Professeur

République du Cameroun

.....
Université de Yaoundé I

.....
Centre de Recherche et de
Formation Doctorales en
Sciences Technologies
et Geosciences

.....
Unité de Recherche
et de Formation Doctorales
Physique et Applications



Republic of Cameroon

.....
The University of Yaounde I

.....
Research and Postgraduate
School for Science
Technology and
Geosciences

.....
Research and
Postgraduate Training Unit
for Physics and Applications

**LABORATOIRE DE PHYSIQUE NUCLEAIRE, ATOMIQUE MOLECULAIRE
ET BIOPHYSIQUE**

**ETUDE Ab initio DES EFFETS DES SOLVANTS
APROTiques POLAIRE ET NON POLAIRE SUR
DES DERIVES HYDROXYCHROMONES ET HY-
DROXYQUINOLONES**

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/Ph.D en Physique

Option : Physique Atomique, Moléculaire et Biophysique

Par :

NDONGO ASSOMO Joseph Guy Gérard

Matricule : 97Z075

DEA en Physique

Sous la direction de

Mme BOYOMO ONANA Marthe

Maître de Conférences

et la supervision de :

Pr. Dr.-Ing. OWONO ATEBA Pierre

Maître de conférences

Université de Yaoundé I

Année : 2018

ETUDE *Ab initio* DES EFFETS DES SOLVANTS
APROTIQUES POLAIRE ET NON POLAIRE SUR
DES DERIVES HYDROXYCHROMONES ET
HYDROXYQUINOLONES

NDONGO ASSOMO JOSEPH GUY GERARD

Table des matières

DEDICACE	viii
REMERCIEMENTS	ix
SYMBOLES ET ABREVIATIONS	x
ABSTRACT	xii
RESUME	xiv
Introduction	1
1 REVUE DE LA LITTERATURE	2
1.1 LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	2
1.1.1 APPLICATION DE LA FLUORESCENCE	3
1.1.2 DIAGRAMME DE JABLONSKI	3
1.1.3 TRANSITIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES	4
1.1.4 CARACTERISTIQUES DE LA FLUORESCENCE	6
1.1.5 FORCE D'OSCILLATEUR. LOI DE BEER-LAMBERT	8
1.2 LES SONDES FLUORESCENTES	9
1.2.1 SONDE DE POLARITE	9
1.2.2 SONDES RATIOMETRIQUES	9
1.2.3 SONDES DE pH EN EQUILIBRE PROTIQUE	10
1.2.4 SONDES SENSIBLES AU CHAMP ELECTRIQUE	10
1.3 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES SONDES 3-HCs ET 3-HQs	11
1.3.1 SONDES 3-HYDROXYCHROMONES (EXEMPLE DES 3-HYDROXYFLAVONNES)	11
2 MATERIELS ET METHODES	13
2.1 LA MECANIQUE QUANTIQUE	13
2.1.1 EQUATION DE SCHRÖDINGER	13
2.1.2 LA METHODE HARTREE-FOCK	16
2.1.3 LES METHODES POST HARTREE-FOCK	19
2.1.4 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	22

2.1.5	LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DEPENDANTE DU TEMPS	26
2.2	MODELISATION PAR GAUSSIAN	32
2.2.1	Géométrie optimisée	32
2.2.2	Optimisation des fréquences vibrationnelles harmoniques	32
2.2.3	Processus d'absorption de la lumière visible	35
2.2.4	Processus d'émission de la lumière fluorescente	36
2.2.5	Le choix de la méthode	36
2.2.6	Modélisation des différents processus	37
3	RESULTATS ET DISCUSSION	39
3.1	ANALYSE DES STRUCTURES GEOMETRIQUES OPTIMISEES	39
3.1.1	Propriétés de la géométrie optimisée du 2-(2-Benzothiényl-3-HC) (BTHC) et Pka	39
3.1.2	Propriétés de la géométrie optimisée du 2-Furyl-3-HQ (FHQ) et Pka	48
3.1.3	Propriétés de la géométrie optimisée du 1-Méthyl-2-Furyl-3-HQ (MFHQ) et Pka	56
3.2	ETUDE DES PROPRIETES SPECTRALES	65
3.2.1	Propriétés d'absorption et d'émission du BTHC	65
3.2.2	Propriétés d'absorption et d'émission du FHQ	68
3.2.3	Propriétés d'absorption et d'émission du MFHQ	70
3.2.4	ETUDE DES TRANSFERTS DE CHARGES	72
3.2.5	ETUDE DES ENERGIES	76
	conclusion	78

Liste des tableaux

3.1	Distances interatomiques (\AA) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acétonitrile.	41
3.2	Angles diédrales ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acétonitrile.	42
3.3	Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acétonitrile.	43
3.4	Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.	46
3.5	Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.	47
3.6	Angles diédrales aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.	48
3.7	Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.	50
3.8	Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.	51
3.9	Angles diédrales ($\check{r}C$)aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.	52
3.10	Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.	53
3.11	Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.	55
3.12	Angles diédrales ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.	55
3.13	Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.	58
3.14	Angles de valence aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.	59
3.15	Angles diédrales aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.	60

3.16	Variations des longueurs de liaison interatomiques (\AA) entre le 2-(2-benzothienyl)-3HC, le 2-furyl-3HQ et le 1-méthyl-2-furyl-3HQ, à l'état fondamental S0(N), aux premiers états de relaxation excité des formes normale et tautomère S'1(N) et S'1(T) respectivement dans l'acétonitrile.	60
3.17	Angles diédrales (\AA) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.	62
3.18	Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.	63
3.19	Angles de valence (\AA) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.	64
3.20	Variations des longueurs de liaison interatomiques entre le 2-(2-benzothienyl)-3HC, le 2-furyl-3HQ et le 1-méthyl-2-furyl-3HQ, à l'état fondamental S0(N), aux premiers états de relaxation excité des formes normale et tautomère S'1(N) et S'1(T) respectivement dans le n-hexane.	64
3.21	distribution de la population atomique du 2-(2-benzothienyl)-3HC dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	72
3.22	distribution de la population atomique du 2-(2-benzothienyl)-3HC dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	73
3.23	distribution de la population atomique du 2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	73
3.24	distribution de la population atomique du 2-furyl-3HQ dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	73
3.25	distribution de la population atomique du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	74
3.26	Distribution de la population atomique du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.	74

Table des figures

1.1	Diagramme de Jablonski	3
2.1	Relation entre les différentes théories	31
2.2	Schéma de l'optimisation de la géométrie par Gaussian.	33
3.1	Structure de la molécule BTHC dans l'acetonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone à l'état fondamental.	40
3.2	Structure de la molécule BTHC dans l'acetonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation excité de la forme normale (N*).	40
3.3	Structure de la molécule BTHC dans l'acetonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation excité de la forme tautomère (T*).	44
3.4	Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone à l'état fondamental	44
3.5	Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N*).	45
3.6	Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T*).	45
3.7	Structure de la molécule FHQ dans l'acetonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.	48
3.8	Structure de la molécule FHQ dans l'acetonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N*).	49

3.9	Structure de la molécule FHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T [*]).	49
3.10	Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.	52
3.11	Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N [*]).	54
3.12	Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T [*]).	54
3.13	Structure de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.	56
3.14	Structure de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N [*]).	56
3.15	Structure de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T [*]).	57
3.16	Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.	61
3.17	Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N [*]).	61
3.18	Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T [*]).	62
3.19	Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-(2-benzothienyl)-3HC dans l'acétonitrile . Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.	65
3.20	Spectre d'absorption du 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-methyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile.	66
3.21	Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-(2-benzothienyl)-3HC dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.	67
3.22	Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-furyl-3HQ dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.	69

- 3.23 Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile. Orbitales moléculaires à l'état fondamental et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits pleins), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition. 70
- 3.24 Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamental et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits pleins), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition. 71

DEDICACE

Je dédie ce travail à mon défunt père M. MBALLA NDONGO VINCENT DE PAUL dont le souhait était que je devienne Docteur en physique.

REMERCIEMENTS

D'emblée mes remerciements vont à l'endroit de mes encadreurs madame Boyomo Onana Marthe et le Pr. Dr.-Ing. Owono Ateba Pierre qui ont su me conseiller, m'orienter, m'encadrer, m'aider et en qui je porte beaucoup estime.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Dr. Kenfack Cyril, au Dr. Lissouck Daniel et au Pr. Nsangou qui ont guidé mes premiers pas dans le domaine de la fluorescence moléculaire.

J'adresse des sincères remerciements aux membres de mon jury de présoutenance : Pr. Ndjaka Jean-Marie Bienvenu, Pr. Ben-Bolie Germain Hubert, Pr. Saïdou, Pr. Hona Jacques.

J'adresse toute ma gratitude au Doyen de Faculté des Sciences de l'Uma le Pr. Mohamadou Alidou pour son encadrement.

Toute ma gratitude également au Pr. Motapon Ousmanou pour son encadrement, son aide et ses conseils.

Toute ma reconnaissance à mon Chef de Département Pr. Ndjaka Jean-Marie Bienvenu pour son aide et ses conseils.

Ma gratitude va également à l'endroit de Sougnabé Alain et Maïmounatou Boubakari pour leur contribution dans le travail.

Toute mon affection à ma maman pour son amour et ses prières.

Je remercie affectueusement mes frères, soeurs, tantes et oncles pour leurs encouragements.

Des remerciements sincères au couple Baba Hamadou pour leur assistance multiple et indéfectible durant tout mon cursus universitaire.

Des remerciements profonds au couple Mboutou Ghislain pour leur soutien multiple.

Des remerciements particuliers au défunt Onambélé Jean Charles.

J'adresse un clin d'oeil particulier à mon épouse pour son soutien et ses encouragements.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ADN : Acide Désoxyribonucléique
BTHC : 2 - (2 - benzothiényl)-3-HC
CI : Configuration interaction
CIS : Configuration Interaction Single
CISD : Configuration Interaction Single Double
DFT : Density Functional Theory
DMABN : 4-N,N-diméthylaminobenzonitrile
 E_{cor} : Énergie de corrélation
ESIPT : Excited State Intramolecular Proton Transfer
FC : Franck Condon
FHQ : 2-furyl-3-HQ
FEM : Final element Method
GGA : Generalised Gradient Approximation
HF : Hartree-Fock
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals
3HCs : 3-Hydroxychromones
3HF : 3-Hydroxyflavones
3HQs : 3-Hydroxyquinolones
ICT : Intramolecular Charge Transfer
KS : Kohn-Sham
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals
LDA : Local Density Approximation
MFHQ : 1-methyl-2-furyl-3-HQ
(N) : Forme "normal"
(N*) : Forme "normal excité"
(T*) : Forme "tautomère excité"
OAs : Orbitales atomiques
OMs : Orbitals Moléculaires
PCM : Polarized Continuum Method
pH : Potentiel hydrogène
pKa : Constante d'acidité
ps : Pico-seconde
QCI : Quadratic Configuration Interaction
RHF : Restricted hartree-Fock
SCF : Self-consisted field
SIC : Self Interaction Corrected

TD : Time Dependent

TDA : Approximation Tamm-Dancoff

TDDFT : Time Dependent Density Functional Theory

TS : Transition State

TZVP : Triple Zeta Valence Polarization

ABSTRACT

Hydroxychromones and hydroxyquinolones, dual-emission, environmentally sensitive spectroscopic probes, have been developed for DNA labeling to track interactions between proteins, and DNA or membrane. In this work we have determined, using ab initio methods, the properties of a hydroxychromone probe, BTHC, and two hydroxyquinolone probes, FHQ and MFHQ. The calculation method used is the fundamental state DFT and the excited states TDDFT, methods associated with the TZVP base and the PBE0 functional. The two solvents, acetonitrile and n-hexane, were taken into account by the PCM method.

Thus, we have first determined for each probe the most stable conformation in the fundamental state. This conformation informs us in particular about the flatness of the molecules studied. The results predicted that, unlike the distorted MFHQ probe, BTHC and FHQ probes with a planar structure could be inserted into DNA sequences. The calculated lengths of the inter-atomic and intramolecular links have been analyzed and interpreted. The value of the pka in the fundamental state makes it possible to establish the non-anionic nature of the probes in the two solvents, a necessary condition for the effectiveness of the ESIPT reaction which leads to the dual emission. This non-anionic character is further developed for the hydroxyquinolone probes in n-hexane, a nonpolar aprotic solvent. Increasing the Stokes shift from acetonitrile to n-hexane indicates easier detection in the latter solvent.

The introduction of the N-methyl group at the 1-position of the quinolone part of the FHQ probe also leads to an increase in Stokes displacement. The absorption spectra show a very high absorption efficiency for the BTHC probe in the two solvents. For all the probes studied, the emission bands move towards short wavelengths when the polarity of the solvent is increased. Oscillator forces at fluorescent relaxation states predict a very high quantum yield of the BTHC probe in both solvents. This is a necessary but not sufficient asset for good radiative deactivation and therefore for good detection. The excited states of the three probes are characterized by the lack of activation barrier of the ESIPT reaction because of a large energy gap between the fluorescent relaxation state of the normal form and the fluorescent relaxation state of the tautomeric form. Therefore, for all three probes, the ESIPT reaction is irreversible. The addition of the N-methyl group to the FHQ probe almost doubles the gap of vibrational relaxation energy in the excited state on the one hand and makes negligible the energy gap between the fundamental state of fluorescent relaxation and the initial ground state. This favors the return of the probe to the initial ground state after fluorescence emission of the normal form.

Taking into account the flatness of our probes and their quantum yield, the BTHC and FHQ probes are much more favorable for an insertion in a DNA sequence for the spectroscopic detection of the latter.

Key words : hydroxychromones, hydroxyquinolones, probes, spectroscopy, protic, polar.

RESUME

Les hydrochromones et les hydroxyquinolones, sondes spectroscopiques à émission duale, sensibles à l'environnement, ont été développées pour le marquage de l'ADN afin de suivre les interactions entre les protéines, entre les protéines et l'ADN ou la membrane. Dans ce travail nous avons déterminé, à l'aide de méthodes *ab initio*, les propriétés d'une sonde hydroxychromone, le BTHC, et de deux sondes hydroxyquinolones, le FHQ et le MFHQ. La méthode de calcul utilisée est la DFT à l'état fondamental et la TDDFT aux états excités, méthodes associées à la base TZVP et à la fonctionnelle PBE0. La prise en compte des deux solvants, l'acétonitrile et le n-hexane, a été effectuée par la méthode PCM.

Ainsi, nous avons en premier lieu déterminé pour chaque sonde la conformation la plus stable à l'état fondamental. Cette conformation nous renseigne en particulier sur la planéité des molécules étudiées. Les résultats prédisent que, contrairement à la sonde MFHQ qui est distordue, les sondes BTHC et FHQ avec une structure plane pourraient être insérées entre des séquences d'ADN. Les longueurs calculées des liaisons interatomiques et intramoléculaires ont été analysées et interprétées. La valeur du pKa à l'état fondamental permet d'établir le caractère non-anionique des sondes dans les deux solvants, condition nécessaire pour l'effectivité de la réaction ES IPT qui conduit à l'émission duale. Ce caractère non-anionique est plus poussé pour les sondes hydroxyquinolones dans le n-hexane, solvant aprotique non polaire. L'accroissement du déplacement de Stokes lorsqu'on passe de l'acétonitrile au n-hexane indique une détection plus aisée dans ce dernier solvant.

L'introduction du groupe N-méthyl, en position 1 de la partie quinolone de la sonde FHQ entraîne également un accroissement du déplacement de Stokes. Les spectres d'absorption montrent une efficacité d'absorption très élevée pour la sonde BTHC dans les deux solvants. Pour toutes les sondes étudiées, les bandes d'émission se déplacent vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on augmente la polarité du solvant. Les forces d'oscillateurs aux états de relaxation fluorescente prédisent un rendement quantique très élevé de la sonde BTHC dans les deux solvants. Ceci est un atout nécessaire mais pas suffisant pour une bonne désactivation radiative et par conséquent pour une bonne détection. Les états excités des trois sondes se caractérisent par le manque de barrière d'activation de la réaction ES IPT du fait d'un gap d'énergie important entre l'état de relaxation fluorescente de la forme normale et l'état de relaxation fluorescente de la forme tautomère. Par conséquent, pour toutes les trois sondes, la réaction ES IPT est irréversible. L'ajout du groupe N-méthyl à la sonde FHQ double pratiquement le gap d'énergie de relaxation vibrationnelle à l'état excité d'une part et rend négligeable le gap d'énergie entre l'état fondamental de relaxation fluorescente et l'état fondamental initial. Ceci favorise le retour de la sonde à l'état fondamental initial après émission de fluorescence de la forme normale.

En tenant compte de la planéité de nos sondes et de leur rendement quantique, les sondes

BTHC et FHQ sont beaucoup plus favorables à une insertion dans une séquence d'ADN pour la détection spectroscopique de cette dernière.

Mots clés : hydroxychromones, hydroxyquinolones, sondes, spectroscopie, protique, polaire.

INTRODUCTION GENERALE

La spectroscopie de fluorescence est l'une des méthodes spectroscopiques de détection et d'analyse les plus efficaces car hautement sensible et très fiable. Elle trouve son application dans de nombreux domaines parmi lesquels ceux de la physico-chimie, de la nanotechnologie et de la biologie cellulaire. En ce qui concerne les systèmes manipulés dans ce dernier domaine, la spectroscopie de fluorescence moléculaire permet l'acquisition spatio-temporelle de différentes informations. L'intensité de fluorescence dépend cependant de la concentration de la sonde fluorescente dans le milieu étudié. Cette concentration est souvent localement mal maîtrisée puisqu'elle varie au sein même d'une cellule selon que l'on se situe dans le cytoplasme ou dans la membrane. Ce fait est source d'erreurs dans la traçabilité, par imagerie de fluorescence, des molécules cibles. La solution trouvée à ce problème est la mesure d'un rapport d'intensité qui lui ne dépend pas de la concentration. Les sondes ratiométriques sont de 3 types : Celles pour lesquelles 2 rayonnements incidents donnent lieu à 2 fluorescences, celles pour lesquelles 2 rayonnements incidents donnent lieu à 1 fluorescence et celles pour lesquelles un rayonnement incident donne lieu à deux fluorescences. Cette dernière classe est celle à laquelle appartiennent les hydroxychromones et les hydroxyquinolones, objets de la présente étude.

Les hydroxychromones et les hydroxyquinolones, du fait d'un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité, ont la particularité de présenter deux bandes d'émission d'intensités voisines. Ceci est un des avantages de ce type de chromophore car la détection par méthode ratiométrique est d'autant plus précise que les intensités mesurées sont comparables. Un autre avantage est que ces molécules peuvent être utilisées comme marqueurs aussi bien dans la membrane que dans le cytoplasme (milieu aqueux).

Une option de marquage de l'ADN a été proposée en 2012 par Dziuba et al. Il s'agit de la substitution complète des nucléobases naturelles par des nucléobases de synthèse basées sur des molécules fluorescentes. L'un des inconvénients de cette méthode est le rendement quantique faible dû aux interférences entre les nucléobases fluorescentes et les nucléobases dans l'appariement des bases. Dziuba et al ont récemment introduit un nouvel analogue nucléosidique basé sur le fluorophore 3-hydroxychromone qui révèle une grande sensibilité au milieu environnant et un rendement quantique élevé.

La conception et la caractérisation de sondes fluorescentes pour la détection dans les cellules biologiques est un domaine en plein essor depuis une dizaine d'années. L'objectif est la réalisation de sondes dans un domaine spectral de faible absorption pour les tissus biologiques et de rendement quantique élevé. Dans ce contexte, la présente étude s'inscrit dans la continuation des travaux entrepris au sein de l'équipe de recherche, travaux qui consistent à étudier, en amont, les propriétés photophysiques de certains dérivés 3-hydroxychromones et leur analogues 3-hydroxyquinolones.

La présente thèse comprend 3 chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre présente en première partie les généralités de la fluorescence moléculaire et dans la deuxième partie une revue bibliographique concernant les études antérieures sur les chromophores 3-hydroxychromones et 3-hydroxyquinolones. Le deuxième chapitre présente les travaux expérimentaux de simulation, notamment la méthode utilisée pour la caractérisation des fluorophores 2 - (2 - benzothiényl)-3-HC (BTHC), 2-furyl-3-HQ (FHQ) and 1-méthyl-2-furyl-3-HQ (MFHQ). Dans le troisième chapitre, les résultats sont présentés, analysés et interprétés.

REVUE DE LA LITTERATURE

Dans ce chapitre, il sera question dans une première partie des rappels sur des généralités de la fluorescence moléculaire. Dans une deuxième partie seront présentées les principales classes de sondes fluorescentes. Un accent particulier sera mis sur les propriétés photophysiques des sondes hydroxychromones et hydroxyquinolones dans la troisième et dernière partie.

1.1 LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

La spectroscopie de fluorescence est l'une des méthodes les plus sensibles de détection de la biologie moléculaire, car pouvant aller jusqu'à la détection de molécules individuelles. Son succès comme outil d'étude des systèmes vient de la finesse des techniques fluorimétriques, de la précision de sa réponse à l'environnement immédiat de la molécule émissive. Elle repose sur la mesure de l'intensité de la lumière émise par fluorescence, suite à une excitation du fluorophore par un rayonnement du domaine du visible ou du proche ultraviolet.

La fluorescence trouve son application dans de nombreux domaines, notamment en biologie. L'utilisation de la spectroscopie de fluorescence en milieux biologiques s'explique par la forte corrélation entre le spectre d'émission de la molécule fluorescente et sa conformation d'une part et les propriétés de son environnement d'autre part. Une fois la molécule portée à excitation, plusieurs voies de désexcitation entrent en compétition, avec émission ou non de la fluorescence, à condition de pouvoir se produire dans une échelle de temps comparable au temps moyen de vie de la molécule au niveau excité[1]. La connaissance du spectre d'absorption de la molécule est capitale. En effet, certains processus à l'état excité (changement conformationnel, transfert d'énergie, transfert d'électron...) peuvent être suivis d'une émission de fluorescence distinguable de l'émission de fluorescence consécutive à l'excitation. Les conséquences de cette compétition sont les modifications des caractéristiques de l'émission de la fluorescence. Les principales caractéristiques dont on suit l'évolution sont : les spectres d'émission ou d'excitation, le déplacement de Stokes, l'efficacité de fluorescence ou rendement quantique, la durée de vie de fluorescence et l'anisotropie de fluorescence ou sa polarisation. Des informations sur l'environnement immédiat de la molécule qui joue le rôle de sonde sont ainsi obtenues.

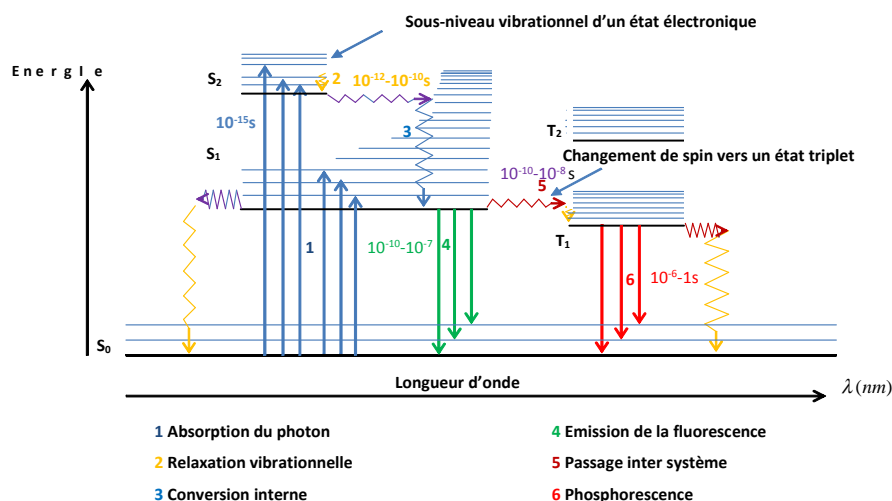


FIG. 1.1 – Diagramme de Jablonski

1.1.1 APPLICATION DE LA FLUORESCENCE

La grande sensibilité de la fluorescence d'une molécule à son microenvironnement se traduit par le large spectre d'action des sondes fluorescentes. Nous noterons principalement les domaines de la physique, la chimie, la biochimie, la biologie, la médecine, l'environnement, l'industrie pharmaceutique, etc. Les principales applications sont les suivantes :

- Exploration de matière inanimée ou vivante à l'aide de sondes fluorescentes : membranes biologiques ; protéines ; acides nucléiques ; informations sur des paramètres structuraux ou chimiques (polarité, viscosité, ordre moléculaire, pH, concentration d'ions, déplacement de Stokes, rendement quantique...);

- Détection et dosage à l'aide de sondes fluorescentes : Puces à ADN ; contrôle du sang et des urines, triage de cellules vivantes (cytofluorimétrie) ; dosage d'anticorps ; ions métalliques, anions, molécules neutres.

- Détection et dosage d'espèces intrinsèquement fluorescentes : hydrocarbures ; polluants ; médicaments ; drogues ; etc.

- Divers autres applications : laser à colorant ; capteurs optiques ; lampes fluorescentes ; marquage de sécurité des documents (billets de banque) ; contrôle non destructif ; hydrologie et criminologie. [2]

1.1.2 DIAGRAMME DE JABLONSKI

Le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 1.1) ou diagramme d'énergie permet de visualiser les différents processus mis en jeu : absorption d'un photon, relaxation vibrationnelle, conversion interne, fluorescence, passage intersystème, phosphorescence, fluorescence retardée, transitions triplet-triplet. Ces processus ont lieu entre les niveaux électroniques et les niveaux vibrationnels ainsi que l'indique le diagramme. Pour chaque niveau vibrationnel, il existe des niveaux rotationnels qui ne sont pas représentés sur la figure. Ces différents niveaux énergétiques ont entre eux les gaps suivants :

- 0,4 à 3 eV pour les niveaux électroniques ;
- 0,04 à 0,4eV pour les niveaux vibrationnels ;
- 0,04 eV pour les niveaux rotationnels.

D'après la statistique de Boltzmann, le rapport des populations N_j/N_i est donné par le terme suivant : $e^{\frac{E_j - E_i}{kT_B}}$

où $E_j - E_i$ est la différence entre les énergies des deux niveaux i et j , T_B la température de Boltzmann. Cette équation montre qu'à température ambiante, les molécules sont très majoritairement au niveau fondamental (sous-niveau vibrationnel le plus bas du plus bas niveau électronique).

1.1.3 TRANSITIONS RADIATIVES ET NON RADIATIVES

Une molécule fluorescente à l'état fondamental, éclairée par un faisceau de lumière de longueur d'onde λ ne peut absorber un photon que si l'énergie de ce dernier, hc/λ , est exactement égale à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et l'un des sous-niveaux d'énergie de l'un des états excités. L'absorption d'un photon entraîne un changement d'état de la molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Une transition de cet ordre correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale occupée à une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. Deux types d'orbitales retiennent l'attention en spectroscopie de fluorescence : les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals) et les orbitales moléculaires inoccupées de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Pendant l'absorption, les transitions quantiques ont lieu entre les niveaux d'énergie des électrons périphériques. Ces transitions mettent en jeu des orbitales π dont le recouvrement permet la délocalisation des électrons. Plus la délocalisation est importante, plus la longueur d'onde du rayonnement est élevée. Lorsque un des deux électrons de spins opposés d'une orbitale moléculaire migre vers une orbitale de niveau d'énergie plus élevée, son spin reste inchangé (règle de sélection), de telle sorte que le nombre quantique total de spin reste égal à zéro. Les multiplicités des états fondamental et excités restent égales à 1, ces états sont appelés singulets. Les transitions γ relatives concernent les excitations partant du niveau fondamental singulet S_0 , aux niveaux excités S_1 ou S_2 . Ces transitions sont appelées transition singulet-singulet et les spectres d'absorption correspondant se situent dans la région du visible et de l'ultraviolet (250-600 nm), pour des molécules d'utilité biologique. Cependant, une molécule dans un état singulet peut subir une conversion vers un état où l'on retrouve deux électrons ayant des spins parallèles. Dans ce cas, le nombre quantique total de spin est égal à 1 et la multiplicité est de 3. Ces états sont appelés états triplets car on y retrouve trois états d'égales énergies.

1) CONVERSION INTERNE

La conversion interne est une transition non radiative qui se produit entre deux états électroniques d'égale multiplicité de spin. Lorsqu'un fluorophore est porté vers un niveau vibrationnel du premier état excité ou vers un niveau vibrationnel du deuxième état excité, la relaxation vibrationnelle le conduit vers le niveau vibrationnel zéro du premier état excité. L'excès d'énergie vibrationnelle est rapidement transmis aux molécules du solvant. A partir de l'état S_1 , la conversion interne est possible vers l'état S_0 . Elle entre alors en compétition avec la fluorescence qui part de S_1 et le passage intersystème vers l'état triplet. Sa conversion interne de S_2 vers S_1 est cependant moins efficace à cause de la différence d'énergie qui est relativement grande entre S_1 et S_0 .

2) PASSAGE INTERSYSTEME

Le passage intersystème est une transition non radiative se produisant entre deux niveaux vibrationnels de même énergie, issus des états électroniques de multiplicités différentes. Par conséquent, une molécule excitée dans le niveau vibrationnel le plus bas de l'état S_1 peut passer dans le niveau vibrationnel iso énergétique de l'état triplet T_1 ; puis la relaxation vibrationnelle la mène dans le plus bas niveau vibrationnel de T_1 . C'est un processus très rapide (10^{-7} - 10^{-9} s) qui peut entrer en compétition, à partir de s_1 , avec les autres voies de désexcitation (fluorescence et conversion interne S_1 vers S_0).

Le passage entre états de multiplicités différentes ne peut être fait en principe, sauf dans la mesure où le couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin est assez important. Le passage inter système peut être favorisé par le type de transition $S_1 \rightarrow S_0$ (ex : $n \rightarrow \pi$), et les atomes lourds favorisant le couplage spin-orbite.

3) LA FLUORESCENCE

L'émission de photons qui accompagne le passage du fluorophore de l'état vibrationnel le plus bas de l'état excité S_1 en direction de l'état fondamental S_0 est appelé fluorescence. L'ensemble de ces transitions radiatives constitue le spectre de fluorescence (Fig. 1.1). Il est à constater que le début d'une transition électronique, telle que l'absorption ou l'émission, est toujours le sous niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique associé S_0 ou S_1 , respectivement. En conséquence, les caractéristiques de l'émission (exception sera faite à la polarisation) ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation, à condition qu'une seule espèce à l'état fondamental soit excitée. [3]

Le spectre de fluorescence correspond toujours à des longueurs d'onde plus élevées (c'est à dire basses énergies) que le spectre d'absorption. Ceci s'explique par la perte d'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité (figure 1.1). Ce déplacement vers le rouge peut être quantifié par la distance entre la position du maximum de la première bande d'absorption et celle du maximum du spectre de fluorescence. Cette distance est appelée *déplacement de Stokes* et exprimée en nombre d'onde. Dans la pratique, il est d'autant plus aisé de distinguer la lumière fluorescente de la lumière d'excitation que le déplacement de Stokes est grand. On y arrive facilement avec des filtres convenables.

Les propriétés du milieu environnant exercent une influence sur la vitesse des réactions, les bandes spectrales et la position du spectre d'émission. Quand un soluté est entouré de molécules de solvant, ses états fondamental et excité sont relativement stabilisés par des interactions soluté-solvant. Ces interactions couramment décrites en terme d'interactions de Van der Waals (dipolaire, électrostatique,...), et d'interactions telle que les liaisons d'hydrogène, sont à l'origine de la perturbation des niveaux d'énergie du fluorophore. En général, ces interactions augmentent avec la polarité du solvant. Un changement dans la nature du solvant peut induire des déplacements des bandes d'absorption et d'émission, appelés déplacements solvatochromiques. L'amplitude du déplacement n'est pas la même pour les spectres d'absorption et d'émission. La zone de recouvrement des deux spectres peut être supprimée par l'interaction soluté-solvant.

1.1.4 CARACTERISTIQUES DE LA FLUORESCENCE

1) LE RENDEMENT QUANTIQUE

Eu égard à la concurrence entre les processus radiatifs et non radiatifs, toutes les molécules excitées n'émettent pas de photons de fluorescence. Le rendement quantique ϕ_F pour un fluorophore donné est la fraction de molécules excitées qui retourne à l'état fondamental S_0 avec émission de photons de fluorescence[4]. En d'autres termes, c'est le rapport entre le nombre des photons émis (sur toute la durée du déclin de l'émission) et le nombre des photons absorbés.

$$\phi_F = \frac{N_{ém}}{N_{ab}}$$

Le rendement quantique peut aussi être défini à l'aide des constantes de vitesse.

$$\phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

avec :

k_r^S : constante de vitesse pour la désexcitation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ avec émission de fluorescence.

k_{nr}^S : constante de vitesse pour la désexcitation non radiative $S_1 \rightarrow S_0$, relatif à l'ensemble des processus non radiatifs.

Le rendement quantique de fluorescence est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. Sa valeur qui oscille entre 0 (molécules non fluorescentes) et 1 (molécules les plus fluorescentes), dépend du rapport entre les processus radiatifs (émission de photons) et non radiatifs tels que la conversion interne (retour non radiatif à l'état fondamental), la conversion vers l'état triplet et la décomposition de la molécule à l'état excité.

La durée de vie de l'état excité S_1 peut être défini en termes cinétique à travers l'expression :

$$\tau = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

Il existe une relation entre le rendement quantique et la durée de vie τ :

$$\phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = \tau k_r^S$$

2) LA DUREE DE VIE DE FLUORESCENCE

L'émission d'un photon obéit à un processus aussi rapide que l'absorption d'un photon ($\approx 10^{-15}s$). L'une des caractéristiques de la fluorescence est la durée de vie ou encore temps de déclin de fluorescence τ de la population étudiée (quelques dizaines de *ps* à quelques centaines de *ns* pour les molécules organiques). Le temps de vie de fluorescence τ définit l'intervalle de temps d'observation des phénomènes dynamiques. Il est défini par l'expression :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Il décrit la décroissance de l'intensité de fluorescence $I(t)$, suite à l'excitation d'une solution de fluorophores, par une impulsion lumineuse extrêmement courte. Il est aussi défini comme le temps de déclin de l'intensité de fluorescence $I(t)$ d'un facteur $1/e$ par rapport à sa valeur initiale I_0 . La durée de vie d'une population homogène de fluorophores est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. La raison en est que, les molécules excitées à un niveau

d'énergie supérieur à S_1 , subissent une conversion interne ou une relaxation vibrationnelle très rapidement (10^{-12} à 10^{-11} s) en solution.

3) FACTEURS D'INFLUENCE SUR LE RENDEMENT QUANTIQUE ET LA DUREE DE VIE

Le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence sont des caractéristiques très importantes de la fluorescence moléculaire. En l'occurrence, plus le rendement quantique est élevé, plus le composé est fluorescent. Certains phénomènes peuvent influencer fortement le rendement quantique et de la durée de vie de fluorescence :

- Une augmentation de température entraîne une diminution du rendement quantique de fluorescence et de la durée de vie, en raison de l'augmentation des processus collisionnels avec les molécules de solvant, des vibrations et rotations moléculaires.
- En phase condensée, des facteurs tels le pH, la polarité, la viscosité, les liaisons hydrogène, peuvent avoir des conséquences sur le rendement quantique et la durée de vie.
- La structure moléculaire et plus particulièrement l'extension du système d'électron π , ou le degré de conjugaison, a pour conséquence le déplacement des spectres d'absorption et de fluorescence vers les grandes longueurs d'ondes et par conséquent une augmentation du rendement quantique de fluorescence. La structure moléculaire des hydrocarbures aromatiques dont les transitions de plus basse énergie, du type $\pi \rightarrow \pi^*$, en sont un exemple. Leurs coefficients d'absorption molaire (force d'oscillateur), et leurs rendements quantiques sont fréquemment élevés. Les composés tels que le naphthalène, l'anthracène et la naphthacène en sont des modèles.
- La présence d'atomes lourds comme substituants d'une molécule aromatique (Br, I, ...) entraîne une inhibition de la fluorescence, à cause du couplage spin-orbite, qui favorise la probabilité du passage intersystème.
- La nature et la position des substituants électrodonneurs (-OH, -OR, -NHR, -NR₂) provoque une augmentation du coefficient d'absorption molaire et un déplacement bathochrome des spectres d'absorption et de fluorescence. Le caractère libre des paires d'électrons des substituants carbonyle ou des atomes d'azote hétérocycliques peuvent changer le caractère de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.
- A cause des raisons stériques, certains groupes (à l'exemple de : -OR, -NH₂) peuvent avoir une distorsion par rapport au plan du noyau aromatique. Cette distorsion entraîne une diminution du degré de conjugaison. Cependant le groupe -OH est quasiment coplanaire (hydroxyquinolone).
- Le rendement quantique de fluorescence dépendant fortement de la polarité du solvant, il est possible que l'énergie de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de certains aldéhydes ou cétones aromatiques soit inférieure à celle de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans certains solvants. Le contraire pourrait être observé s'il ya une propension à former les liaisons hydrogènes et une augmentation de la polarité. La transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ attribue un rendement quantique de fluorescence considérable. Les hydroxychromones, la fluorénone, l'anthrone et la benzophénone en sont une illustration.
- Les composés hétérocycliques de fluorescence, eux également dépendent fortement du solvant. En présence des solvants protiques, il peut y avoir formation des liaisons hydrogènes entre les atomes d'azote et les molécules de solvant. Pour les composés ayant une transition de plus basse énergie $n \rightarrow \pi^*$, il y a inversion des états de plus basse énergie vers la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et le rendement quantique est par conséquent plus élevé que dans les hydrocarbures. Les hydroxyquinolones, la coumarine, la rhodamine,

la pyronines et fluorescéine en sont quelques exemples.

- Lorsque l'état excité d'un fluorophore n'est pas en équilibre avec les molécules de solvant polaire voisines, et que le milieu est assez fluide, les molécules de solvant peuvent effectuer des rotations pendant la durée de vie de l'état excité, jusqu'à ce que la couche de solvation soit en équilibre thermodynamique avec le fluorophore. Nous observons alors un état de transfert de charge intramoléculaire relaxé (ICT). Cette relaxation vers un état ICT peut être suivie d'une distorsion interne de la molécule même du fluorophore en son sein. Des exemples frappant tels que les composés 1-méthyl-2-phenyl-3HQ et 4-N,N-diméthylaminobenzonitrile (DMABN) ont été largement étudiés en solution.[20, 1]

4) TRANSFERT DE PROTON PHOTOINDUIT

Le caractère acide (ou basique) d'une molécule, qui absorbe de la lumière peut varier à l'état fondamental, tout comme à l'état excité. La redistribution de la densité électronique en ce qui concerne l'état excité peut en être l'une des causes. Dans ce cas, une des possibilités est celle où, l'acide est plus fort à l'état excité, provoquant ainsi un transfert de proton. Le caractère acide du groupe donneur de proton (à l'instar du groupe OH sur le noyau aromatique) peut être relevé de sorte que le pKa de ce groupe soit beaucoup plus petit que le pKa à l'état fondamental.

Cependant, il existe des situations où il faut tenir compte de l'environnement de la molécule, afin de prendre en compte une interaction entre les molécules du solvant et la molécule acide. La conséquence à cette interaction pourra être la perte du proton nécessaire au transfert photoinduit.

1.1.5 FORCE D'OSCILLATEUR. LOI DE BEER-LAMBERT

L'efficacité avec laquelle la lumière est absorbée à la longueur d'onde λ par un milieu absorbant est décrite par l'absorbance $A(\lambda)$. L'absorbance d'un échantillon, dans la majorité des cas, suit la loi de Beer-Lambert ci-après :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda) l c \quad (1.1)$$

Où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en litre par mole par cm ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), c est la concentration en mole par litre (mol L^{-1}) de la substance absorbante, et l est l'épaisseur du milieu absorbant en centimètre (cm). La formule ci-dessus peut être mise à défaut car, il peut arriver que l'absorbance ne varie pas linéairement avec la concentration, du fait de la présence de différentes espèces absorbantes ou de la formation d'agrégats. Le coefficient d'absorption molaire exprime l'efficacité avec laquelle une molécule absorbe la lumière dans un solvant donné. En considérant la molécule comme un dipôle oscillant, la probabilité de transition appelée force d'oscillateur est définie comme suit [58] :

$$f = 2303 \frac{m c_0^2}{N_A \pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{4,32 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.2)$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron respectivement, c_0 la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde (en cm^{-1}) et N_A le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}). Les valeurs de f sont normalisées :

- Pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$, les valeurs de f ne dépasse pas 10^{-3} environ.

- Pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, les valeurs de f sont beaucoup plus grandes et voisines de 1 pour certains composés.

1.2 LES SONDES FLUORESCENTES

1.2.1 SONDE DE POLARITE

Le terme polarité renvoie aussi bien aux interactions impliquant les liaisons hydrogènes qu'à toutes les interactions diélectriques soluté-solvant impliquant les moments dipolaires et polarisabilités moyennes des molécules de solvant et de soluté à savoir [5] :

- dipôle-dipôle (dipôle du solvant-dipôle du soluté)
- dipôle-dipôle induit (polarisabilité du solvant et dipôle du soluté)
- effet Stark (dipôle du solvant et polarisabilité du soluté)
- dispersion (polarisabilité du solvant et polarisabilité du soluté)

L'estimation de la polarité d'un solvant à l'aide d'une sonde fluorescente, passe par la détermination de sa constante diélectrique, son moment dipolaire, sa polarisabilité et les différentes interactions y relatives. Certains fluorophores, à cause du transfert de charges intramoléculaires (ICT), changent leur moment dipolaire à l'état excité. Ces transferts de charges se font entre deux groupes d'atomes, l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur d'électrons. Il s'agit des électrons- π qui déplacent leur densité électronique en créant des dipôles forts. D'autres sondes qui présentent des liaisons-H des groupes accepteurs obéissent à des changements spectraux dus à cette liaison. L'ANS (1-anilino-8-naphtalène sulfonate) et le TNS (p-toluidinyl-6-naphtalène sulfonate) ont été abondamment mis en application pour sonder les protéines, les membranes biologiques et les systèmes micellaires. Ces sondes sont largement affectées par la polarité en raison des processus qui peuvent devenir compétitifs à savoir : les transferts de charges intramoléculaires (ICT), les interactions spécifiques soluté-solvant, les changements conformationnels, le passage à l'état triplet et la photoionisation monophotonique. De nombreuses sondes utilisées pour le marquage covalent des protéines présentent des déplacements solvatochromiques fortement dépendant de la polarité (Dansyl, Acrylodan, NBD, IAEDANS, etc). Ces changements spectraux se produisent en raison de la génération des états ICT qui sont stabilisés avec l'interaction dans les milieux polaires. Le Prodan et le Nile Red représentent la dernière génération présentant des changements de spectres aigus dépendant du solvant[6]. Le prodan est très utilisé comme sonde sensible aux solvants. Une raison supplémentaire est la liaison-H du groupe accepteur carbonyle du Prodan qui présente des changements spectraux dans le même sens que l'augmentation de la polarité. Plus de la moitié de ces changements sont dus à la liaison-H[7]. Par ailleurs, le positionnement des groupes accepteurs et donneurs peut contribuer à renforcer le caractère solvatochromique de la sonde ; c'est également le cas du Prodan [8]. Les sondes 3-HC qui sont réputées pour leur réaction ESIPT traduite par deux bandes d'émission et qui peuvent être utilisées pour la ratiométrie- λ montrent une forte sensibilité par rapport au solvant.

1.2.2 SONDES RATIOMETRIQUES

Les sondes ratiométriques reposent sur la réaction ESIPT combinée au transfert de charges intramoléculaires à l'état excité[10]. Cette réaction donne lieu à deux bandes d'émission qui commutent entre elles en fonction de petites interactions intermoléculaires. Les sondes 3-HC et leurs dérivées obéissent à cette propriété spécifique en raison de leur squelette rigide[9, 11].

La bande tautomère est générée par la réaction ESIPT. La réaction ESIPT de la sonde 4'-dialkylamino-3-hydroxyflavone a la particularité de se tenir entre les moments dipolaires élevés. Une forte interaction avec le solvant est observée. La forme N* et la forme T* ayant une répartition de charges beaucoup plus symétrique. L'obtention d'une réponse optimale dans un environnement particulier peut être obtenue en insérant à la position 2 de l'hétérocycle chromone un groupe tel que le groupe thiophène[12] ou le naphtofurane[13]. Par ailleurs, les 3-HQs, analogues aux 3-HCs, possèdent une sensibilité unique pour la variation de la liaison-H intermoléculaire[14]. Dans les solvants protiques, des études subséquentes ont montrées que les bandes additionnelles à la bande N*-H sont attribuées aux liaisons-H intramoléculaires formées impliquant le groupe 4-carbonyl[6].

1.2.3 SONDES DE pH EN EQUILIBRE PROTIQUE

Les sondes de pH concernent en grande partie les groupes chimiques que sont : les groupes hydroxyle phénolique, acides carboxyliques et sulfoniques[15]. Elles offrent une meilleure sensibilité que les indicateurs classiques fondés sur un changement de couleur (Phénolphtaléine, le bleu de thymol). Leur application est beaucoup plus répandue en chimie analytique et bio-analytique, en biologie cellulaire (mesure du pH intracellulaire), en médecine (mesure du pH et du pCO₂ dans le sang). En pratique, la plupart des sondes fluorescentes de pH, sont appliquées dans des milieux de pH autour du pKa de l'état fondamental. Ce qui rend le spectre d'absorption dépendant du pH dans la zone étudiée. Ces sondes sont divisées en deux classes selon qu'il y a transfert de proton photoinduit ou non. Pour les fluorophores qui sont le siège d'un transfert de proton photoinduit, l'état excité est plus acide que l'état fondamental, d'où un pKa à l'état excité plus petit que celui de l'état fondamental. En conséquence, puisque l'excitation de la forme acide est suivie de la déprotonation à l'état excité, la forme émissive est toujours basique et le spectre de fluorescence reste inchangé contrairement au spectre d'excitation. Pour les fluorophores qui ne sont pas le siège d'un transfert de proton photoinduit, l'augmentation du pH est suivie d'une diminution des bandes d'absorption et d'émission de la forme acide (normale) contrairement à la forme basique[16]. L'ionisation des groupes attachés peut changer radicalement les propriétés spectroscopiques conduisant à l'augmentation de l'intensité de fluorescence ou à l'apparition de nouvelles bandes dans les spectres d'absorption et d'émission. Les colorants affichant les bandes d'intensités élevées peuvent être utilisées pour la détection ratiométrique- λ car l'acidité des groupes rattachés est généralement beaucoup plus élevée dans les états excités que dans l'état fondamental. La plage de la sensibilité de pH dans les spectres d'émission peut être considérablement déplacée vers un pH plus bas.[17]

1.2.4 SONDES SENSIBLES AU CHAMP ELECTRIQUE

Les sondes sensibles au champ électrique sont sensibles aux déplacements des charges environnantes. Elles ont donc la capacité de répondre au champ électrique, au potentiel électrostatique aux interfaces, au potentiel membranaire et au potentiel de surface des molécules des nanoparticules. Leur principe est basé sur les échanges des énergies des états de transition entraînant des changements des spectres d'absorption et de fluorescence.

1.3 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES SONDES 3-HCs ET 3-HQs

1.3.1 SONDES 3-HYDROXYCHROMONES (EXEMPLE DES 3-HYDROXYFLAVONNES)

1) REACTION INTRAMOLECULAIRE DE TRANSFERT DE PROTON (ESIPT)

Ces réactions s'obtiennent lorsque les groupements acides ou basiques de la même molécule deviennent des acides ou des bases fortes à l'état excité. La grande majorité des réactions de ce type met en jeu le transfert d'un proton d'un oxygène donneur à un oxygène ou un azote accepteur, avec de rares cas où l'atome d'azote peut être donneur et l'atome de carbone accepteur [21]. La forme normale excitée est obtenue à partir de l'état fondamental tandis que la forme tautomère, présente à l'état excité, est la conséquence du transfert de proton à l'état excité. L'absorption maximum est observée entre 320 et 370nm, tandis que les deux bandes d'émission occupent les positions 400 nm et 520 nm pour les formes normale N*, et tautomère T*, à l'état excité. [22]

2) MECANISME DE L'ESIPT DES SONDES

A 77°K et en présence de solvant organique très purs, le transfert de proton à l'état excité des 3-HF est très rapide et virtuellement indépendant de la viscosité [23, 24], et de la température [21]. Le déplacement de Stokes est d'environ 8400 cm⁻¹. Dans le méthanol, l'on retrouve la présence de la forme N* sur les spectres d'émission des 3-HF en raison de la formation des liaisons hydrogènes avec le solvant. La réaction ESIPT aussi forte soit-elle, est empêchée dans les substances présentant un moment dipolaire élevé à l'état excité à l'instar du 4-(N,N-diméthylamino)-3-hydroxyflavone dans l'éthanol (DMAF). Ainsi, les liaisons-H intermoléculaires et les interactions dipôle-dipôle entre le DMAF et les molécules du solvant (éthanol) stabilisent efficacement l'état normal excité (N*), à moment dipolaire élevé, et ne favorisent pas la formation de la forme tautomère (T*). Le calcul du gap d'énergie entre les formes normale (N*) et tautomère (T*) à l'état excité est utilisé pour clarifier le mécanisme ESIPT dans les solvants polaires protiques (2-furyl-3-hydroxychromones et DMAF).[1]

3) ETUDES DE LA FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS DE L'ESIPT

Les études cinétiques initiales portant sur les réactions ESIPT des 3-HF ont donné les résultats ci-après :

- le temps de réaction de l'ESIPT est inférieur à 10ps.
- il n'existe pas de barrière d'activation de la réaction de transfert de proton.
- le processus de désactivation de la réaction de transfert de proton est fonction de la température.
- la modification du pH entraîne la transformation du mécanisme de l'ESIPT qui devient réversible ou irréversible (naphtol).[25, 26]
- la fluorescence résolue en temps ultra rapide [28, 29] montre que la constante de temps des 3-HF dans le méthylcyclohexane et l'acétonitrile est de 35fs et 60fs dans l'éthanol.[30, 31, 32, 33]
- les temps de vie des formes N* et T*sont de l'ordre de la ps [27]. Dans les solvants aprotiques de polarité moyenne, la réaction ESIPT est de l'ordre de la ps [34]. La substitution

du groupe phényl par le groupe furan contribue à ralentir la réaction ESIPT par trois ordres de grandeur dans les solvants protiques.

4) CARACTERISTIQUES DES SONDES 3-HYDROXYQUINOLONES

Les caractéristiques suivantes ont été observées sur les chromophores 2-aryl-3-hydroxyquinolones :

- la réaction ESIPT est accélérée par une interaction stérique entre le groupe 3-OH et le groupe aryl à la position 2, cependant elle demeure plus lente que dans certains dérivés 3-HF.
- ce sont des composés qui admettent également une double fluorescence (deux bandes d'émission) dans les solvants organiques, hautement sensible à la polarité du solvant comme pour les 3-HF.
- l'exclusion d'une photodissociation à l'état excité à un pH neutre.
- l'insensibilité des 3-HQ à la substitution du groupe aryl à la position 2, et à l'atome d'azote hétérocyclique, dans le cadre des propriétés d'absorption,
- la non planéité de ces molécules à l'exemple du groupe thiophène à la position 2 de la moitié chromone, qui empêche la conjugaison entre les deux moitiés aromatiques.
- un rendement quantique et un paramètre de Stokes élevé.
- la technique de fluorescence résolue en temps nous montre que la position du groupe 2-aryl (phényl), qui rend favorable l'orientation du groupe 3-OH à établir une liaison intramoléculaire, favorise la vitesse de la réaction ESIPT.
- les propriétés de fluorescence des dérivés 3-HQ sont modulés par la nature du substituants à la position 2 et à celle de l'hétéro-atome d'azote.
- les dérivés 3-HQ présentent un rendement quantique et une meilleure photostabilité que les dérivés 3-HF.

En somme, il était question dans ce chapitre, d'effectuer une revue de la littérature sur la spectroscopie de fluorescence d'une part, et de caractériser les dérivés des molécules 3-HC et 3-HQ existantes. Ce regard sur les travaux déjà effectués va nous permettre de donner, à travers des méthodes de calculs déjà établies, une meilleure analyse et une meilleure interprétation, des données recueillies, sur l'impact des substitutions et sur les propriétés photophysiques des dérivés des molécules 3-HC et 3-HQ.

Les postulats et les théorèmes de la mécanique quantique forment une base rigoureuse pour la prédiction des propriétés physico-chimiques. Depuis 1920, avec l'avènement du postulat fondamental de la mécanique quantique, il est possible de déterminer théoriquement les propriétés d'un système (électromagnétiques, mécaniques, thermiques et chimiques). Ce postulat affirme que les systèmes microscopiques sont décrits par les fonctions d'onde qui caractérisent complètement toutes les propriétés physiques du système. En particulier, en appliquant les fonctions d'onde aux opérateurs correspondant aux observables physiques, il est possible de prédire la probabilité de trouver des valeurs particulières ou une gamme de valeurs du système. Cependant, malgré ces prédictions, la résolution des équations de la mécanique quantique décrivant les propriétés des atomes et molécules est demeurée un problème majeur pendant des décennies. Il a fallu attendre les années 1950 avec le développement des calculateurs pour que la physique computationnelle devienne un domaine important de la physique de la matière condensée. De nos jours, le développement des ordinateurs de haute performance et des méthodes numériques avancées permet le calcul des structures électroniques et des énergies des structures avec N électrons. En particulier, on peut citer les méthodes *ab initio*, indispensables pour une compréhension approfondie des propriétés des systèmes moléculaires.

2.1 LA MECANIQUE QUANTIQUE

2.1.1 EQUATION DE SCHRÖDINGER

Selon le premier postulat de la mécanique quantique, tout système physique est complètement défini à chaque instant t par sa fonction d'onde ψ , solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien associé au système. Pour les systèmes stationnaires, l'équation de Schrödinger est une équation dite "aux valeurs propres", c'est à dire qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Où ε est l'énergie de l'état stationnaire considéré et où \mathbf{r} représente les coordonnées de l'ensemble des particules du système. Dans le cas d'un système à N particules, on peut généraliser l'équation précédente à un nombre de particules en interaction composées de N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien du système s'écrit, en unités atomiques, sous la forme suivante :

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_B - R_A|} \quad (2.3)$$

où Δ_i est l'opérateur laplacien par rapport aux coordonnées de l'électron i . R_A et r_i représentent les vecteurs position du noyau A et de l'électron i . Les deux premiers termes de droite représentent respectivement les opérateurs associés à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. M_A est la masse du noyau et Z_A sa charge. Le troisième terme décrit l'interaction entre le noyau et l'électron. Les deux derniers termes représentent respectivement l'interaction électron-électron et noyau-noyau.

1) L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

La masse M_A des noyaux étant beaucoup plus importante que la masse m de l'électron (le proton a une masse au repos égale à 1836 fois celle de l'électron), le mouvement des noyaux est alors beaucoup plus lent par suite de leur plus grande inertie. En d'autres termes, les électrons vont 'voir' les noyaux à peu près fixes, tandis que les noyaux vont 'voir' un nuage électronique moyen. Cette description appelée approximation, de Born Oppenheimer consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux dans l'expression (3) et à tenir pour constant le terme d'interaction noyau-noyau. Les termes restant dans l'équation (3) permettent de définir l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.4)$$

La solution de l'équation de Schrödinger correspondante, ψ_e ,

$$\hat{H}_e \psi_e = \varepsilon \psi_e \quad (2.5)$$

est la fonction d'onde électronique du système considéré décrivant le mouvement des électrons.

$$\psi_e = \psi_e(\{r_i; R_A\}) \quad (2.6)$$

ψ_e dépend explicitement des coordonnées des électrons mais de façon paramétrique des coordonnées nucléaires, de même que l'énergie électronique :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(\{R_A\}) \quad (2.7)$$

L'énergie totale ε_t est alors donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_B - R_A|} \quad (2.8)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on définit l'hamiltonien nucléaire :

$$\hat{H}_n = -\sum_A^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \left\langle -\sum_i^n \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \right\rangle + \quad (2.9)$$

$$+ \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_B - R_A|} \quad (2.10)$$

$$= -\sum_A^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \varepsilon_e(\{R_A\}) + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_B - R_A|} \quad (2.11)$$

$$= -\sum_A^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \varepsilon_t \quad (2.12)$$

où $\langle \hat{A} \rangle$ indique la moyenne de l'opérateur \hat{A} sur les coordonnées électroniques. Les fonctions d'onde ψ_n vérifiant l'équation de Schrödinger ci-dessous :

$$\hat{H}_n \psi_n = \varepsilon \psi_n \quad (2.13)$$

décrivent les mouvements de translation, rotation et vibration des noyaux.

$$\psi_n = \psi_n(\{R_A\}) \quad (2.14)$$

De l'équation (12), ε_t représente l'énergie totale du système, donnée par la relation (2), dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, intégrant les composantes électroniques, vibrationnelles, rotationnelles et translationnelles.

$$\psi(\{r_i; R_A\}) = \psi_e(\{r_i; R_A\}) \psi_n(\{R_A\})$$

2) APPROXIMATION ORBITALE ET DETERMINANT DE SLATER

Dans l'approximation orbitale, on considère que la fonction d'onde multiélectronique ψ_e du système est le produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq n}$.

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) \equiv \psi_e(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (2.15)$$

A chaque orbitale ϕ_i correspondent donc deux états possibles de l'électron, indiqués par une fonction de spin ω représentée par deux spin-orbitales (α ou β), et une fonction spatiale φ_i :

$$\phi_i(i) = \omega_i(i) \varphi_i(i) \quad (2.16)$$

Les électrons étant des fermions (particule de spin demi-entier), ils sont régis par le principe d'exclusion de Pauli [70] stipulant que l'échange de deux particules fermioniques change le signe de la fonction d'onde du système. Comme les spin-orbitales sont-elles même antisymétriques, on peut les représenter par un seul déterminant. En respectant le principe d'exclusion de Pauli et l'approximation orbitale, la fonction d'onde φ_e est exprimée sous la forme d'un déterminant antisymétrique appelé déterminant de Slater :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1\phi_2\dots\phi_n| \quad (2.17)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permet de normer le déterminant ψ_e .

2.1.2 LA METHODE HARTREE-FOCK

La méthode de Hartree-Fock est celle d'un champ moyen : un électron est dans le champ électrique moyen dû aux noyaux et aux autres électrons. Les interactions électroniques "instantanées" ne sont pas prises en compte, sauf la répulsion spécifique des électrons de même spin. Le hamiltonien électronique [59] [60], a l'expression ci-dessous :

$$\hat{H}_o \equiv \hat{H}_e = \sum_i^n \left[\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \right] + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.18)$$

$$= \sum_i^n \hat{H}^c(i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

où le terme monoélectronique $\hat{H}^c(i)$, appelé hamiltonien de cœur rassemble le terme d'énergie cinétique et d'attraction des noyaux et de l'électron i . Le dernier terme de l'équation (18) représentant la répulsion entre les électrons. On considérera pour la suite que le jeu de spin-orbitales forme une base orthonormée :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.20)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker tel que :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (2.21)$$

L'énergie du système est donnée par la relation (1.19).

$$E_o \equiv \varepsilon_e = \langle \psi_o | \hat{H}_o | \psi_o \rangle \quad (2.22)$$

$$| \psi_o \rangle = | \phi_1\phi_2\dots\phi_n \rangle \quad (2.23)$$

En utilisant les propriétés du déterminant de Slater, l'expression ci-dessus conduit à :

$$E_o = \sum_i^n \langle \phi_i(1) | \hat{H}^c(1) | \phi_i(1) \rangle \quad (2.24)$$

$$+ \sum_i^n \sum_{j>i}^n \left[\left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1) \phi_i(2) \right\rangle \right] \quad (2.25)$$

On définit l'opérateur de Fock \hat{F} , tel que :

$$\widehat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.26)$$

$$\widehat{F}(1) = \widehat{H}^c(1) + \sum_i^n \left[\widehat{J}_i(1) - \widehat{K}_i(1) \right] \quad (2.27)$$

où \widehat{J}_i et \widehat{K}_i sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$\widehat{J}_i(1) \phi_j(1) = \phi_j(1) \int_{(2)} \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \quad (2.28)$$

$$\widehat{K}_i(1) \phi_j(1) = \phi_i(1) \int_{(2)} \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \quad (2.29)$$

1) LES EQUATIONS DE ROOHTHAAN

Mettons-nous dans le cadre d'un système à couches fermées et appliquons le formalisme RHF (Restricted Hartree Fock). En partant des combinaisons linéaires d'OAs, définissons une base de N orbitales atomiques $\{\chi_\mu\}_{1 \leq \mu \leq N_b}$, telle que :

$$|\varphi_i\rangle = \sum_\mu^{N_b} c_{\mu i} |\chi_\mu\rangle \equiv \sum_\mu^{N_b} c_{\mu i} |\mu\rangle \quad (2.30)$$

D'après la définition qui précède, l'élément $\mu\nu$ de l'opérateur de Fock peut s'écrire comme suit :

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \widehat{F} | \chi_\nu \rangle \equiv \langle \mu | \widehat{F} | \nu \rangle \quad (2.31)$$

$$= H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma}^{N_b} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right] \quad (2.32)$$

$$= H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma}^{cN_b} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\lambda | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle \right] \quad (2.33)$$

Avec

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \chi_\mu | \widehat{H}^c | \chi_\nu \rangle \equiv \langle \mu | \widehat{H}^c | \nu \rangle \quad (2.34)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle \equiv \int_{(1)} \int_{(2)} \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.35)$$

$$(\mu\lambda | \nu\sigma) = \langle \chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle \equiv \int_{(1)} \int_{(2)} \chi_\mu(1) \chi_\lambda(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.36)$$

En posant

$$P_{\mu\nu}^T = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.37)$$

l'on définit l'élément $\mu\nu$ de la matrice densité totale du système P^T dans le formalisme restreint. L'énergie électronique du système dans la base des OAs prend la forme suivante :

$$E = \sum_{\mu\nu}^{N_b} P_{\mu\nu}^T H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_b} P_{\mu\nu}^T P_{\lambda\sigma}^T G_{\mu\nu\lambda\sigma} \quad (2.38)$$

La matrice de Fock F , qui représente la moyenne des effets du champ de tous les électrons de chaque orbitale, peut être décomposée comme suit :

$$F = H^c + G \quad (2.39)$$

Avec

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}^T \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right] \quad (2.40)$$

$$G_{\mu\nu\lambda\sigma} = (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \quad (2.41)$$

La stationnarité de l'énergie par rapport aux coefficients $\{c_{\mu i}\}_{1 \leq \mu \leq N_b; 1 \leq i \leq N_b}$ (2.30) s'obtient grâce à la condition suivante :

$$\frac{\delta E}{\delta c_{\mu i}} = 0 \quad (2.42)$$

Nous obtenons donc les équations de Roothaan ci-après :

$$\sum_{\nu}^{N_b} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu}^{N_b} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \varepsilon_i \quad (2.43)$$

Ces équations peuvent encore s'écrire sous la forme :

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot E \quad (2.44)$$

S est la matrice de recouvrement tel que $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$. La matrice C contient les coefficients des OAs issues des OMs, tel que : $(C)_{\mu i} = c_{\mu i}$. En introduisant la matrice X correspondant à une matrice d'orthogonalisation de la base d'OAs, et en multipliant l'équation (2.44) par X^* (matrice adjointe de X), on obtient l'équation aux valeurs propres hermitiques suivantes :

$$F' \cdot C' = C' \cdot E \quad (2.45)$$

où

$$F' = X^* \cdot F \cdot X \quad (2.46)$$

$$C = X \cdot C' \quad (2.47)$$

2) LA METHODE DE RESOLUTION AUTO-COHERENTE SCF

En 1927, la méthode du champ autocohérent SCF (self-consistent field) fut proposée par D.R. Hartree. Il s'agit d'une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes polyélectroniques. En raison de la nature variationnelle de la méthode, les coefficients $\{c_{\mu i}\}_{\substack{1 \leq \mu \leq N \\ 1 \leq i \leq N}}$ de l'équation (44) seront obtenus par résolution auto-cohérente (SCF)

qui est une méthode itérative. L'algorithme utilisé est le suivant :

- 1) Evaluation de la matrice densité P.
- 2) Montage de la matrice de Fock $F = H^c + G$.
- 3) Ecriture de F dans la base orthogonale : $F' = X^* \cdot F \cdot X$ ($X = S^{-1/2}$).
- 4) Diagonalisation de F' .
- 5) Transformation des orbitales moléculaires dans la base non-orthogonale : $C = X \cdot C'$.
- 6) Calcul de la nouvelle matrice densité P et calcul de l'énergie $E = \frac{1}{2} Tr [P (H^c + F)]$.
- 7) Test de convergence sur E et/ou P . Si insatisfaction, retour à 2).

Initialement, la méthode du champ auto-cohérent de Hartree ne prenait pas en compte la corrélation entre les mouvements des électrons individuels. Chaque électron est sous l'influence d'un champ moyen produit par tous les autres électrons, et la fonction d'onde est le produit des fonctions des coordonnées des électrons individuels. Par contre, dans la méthode de Hartree-Fock, une corrélation entre les électrons de même spin a été introduite : deux électrons de même spin ne peuvent se retrouver au même point. Cependant, il n'y a aucune corrélation entre électrons de spin opposés. La substitution de l'énergie d'interaction $\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$ par l'énergie potentielle moyenne :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int \int \psi^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \psi dV_i dV_j \quad (2.48)$$

implique que les corrélations instantanées entre électrons sont négligées et remplacées par l'action d'un champ moyen. Ce qui rend cette méthode inexacte puisque l'interaction spin-orbite est totalement négligée.

2.1.3 LES METHODES POST HARTREE-FOCK

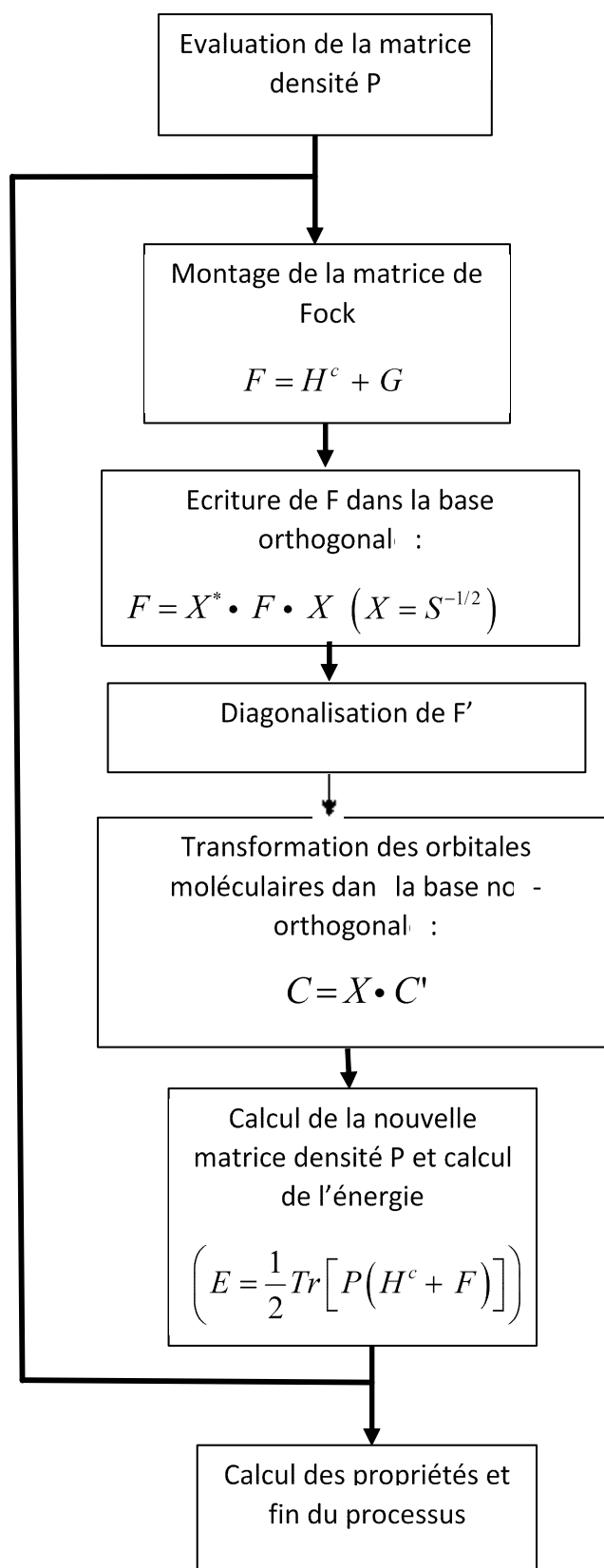
Les méthodes post Hartree-Fock traitent de la corrélation électronique au-delà du champ auto-cohérent. L'énergie de corrélation E_{cor} est définie comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste du système ϵ_{nr_0} et l'énergie HF E_0 dans la limite d'une base supposée complète d'orbitales atomiques.

$$E_{cor} = \epsilon_{nr_0} - E_0 \quad (2.49)$$

L'énergie E_{cor} est toujours négative, le principe variationnel attestant que E_0 est plus grand que ϵ_{nr_0} . Dans les trois prochains paragraphes, il est question de deux approches différentes du problème de la corrélation électronique.

1) LES METHODES D'INTERACTION DE CONFIGURATION

Les méthodes d'interaction de configuration reposent sur la construction d'autres déterminants de Slater par excitation d'un ou plusieurs électrons d'une spinorbitale occupée vers une



spin-orbitale virtuelle. La fonction d'onde multiélectronique CI (Configuration Interaction) [61] [62] du système Φ_0 s'écrit :

$$\Phi = C_0 \Psi_0 + \sum_i^{oc} \sum_a^{vi} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j}^{oc} \sum_{a<b}^{vi} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<ka<b<c}^{oc} \sum_{ijk}^{vi} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (2.50)$$

où Ψ_i^a est l'excitation d'un électron de la spinorbitale i vers la spinorbitale a . Ψ_{ij}^{ab} la substitution de deux spinorbitales occupées par deux spinorbitales virtuelles : $x_a \rightarrow x_i$ et $x_b \rightarrow x_j$ (di-excitation). La triple excitation Ψ_{ijk}^{abc} correspond à un échange de trois spinorbitales. Le premier terme dans le développement ci-dessus est normalement le déterminant Hartree-Fock. Les autres termes peuvent être déterminés par le nombre d'orbitales de spin échangées avec les orbitales virtuelles du déterminant de Hartree-Fock. Lorsqu'une seule orbitale de spin diffère, on la décrit comme un déterminant d'excitation simple. Si deux orbitales diffèrent, elles sont décrites comme un déterminant d'excitation double et ainsi de suite[63]. Notons que l'on ne réoptimise pas les orbitales et que lorsque la base est complète et que l'on ne tronque pas le développement, on obtient l'énergie exacte. Cependant l'énergie attribuée à cette fonction d'onde Φ_0 , $\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle$, est sûrement plus élevée que l'énergie exacte du système. En considérant l'ensemble des excitations, on obtient la méthode Full CI. C'est une méthode très coûteuse en raison du nombre d'excitations. Si seules les mono et les di-excitations sont pris en compte à cause de leur contribution plus grande à l'énergie de corrélation, on parle de la méthode CISD (Configuration Interaction Single Double). La limite principale à cette méthode est de ne pas obéir à la propriété selon laquelle : l'énergie de deux systèmes sans interaction est égale à la somme des énergies des deux systèmes (size-consistent). La méthode QCI (the Quadratic Configuration Interaction) a été développée pour améliorer ce déficit. La méthode QCISD (the Quadratic Configuration Interaction Single Double) inclut des corrections à la méthode CISD pour restaurer le concept size-consistent.

2) LES METHODES COUPLED-CLUSTER

L'introduction à l'ordre infini de toutes les corrections liées à une méthode donnée est la méthode du 'cluster couplé'. C'est une technique numérique de description des systèmes à plusieurs corps. Elle est basée sur la méthode d'orbitale moléculaire de Hartree-Fock et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la corrélation électronique. Elle est rendue possible grâce à la fonction suivante :

$$\Psi^{cc} = e^T \Psi_0 \quad (2.51)$$

Avec

$$e^T = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \Theta(\hat{T}^4) \quad (2.52)$$

Où \hat{T} est l'opérateur Cluster défini ainsi qu'il suit :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.53)$$

Toutes les i excitations sont prises en compte à travers l'opérateur \hat{T}_i , qui génère tous les déterminants de Slater. Cette méthode a l'inconvénient de ne pas être variationnelle, car une énergie plus petite que l'énergie exacte du système peut être obtenue.

3) LES METHODES PERTURBATIVES DE TYPE MØLLER-PLESSET

Møller-Plesset a développé une autre approche de la corrélation électronique. La théorie de perturbation de Møller-Plesset ajoute comme une correction non itérative, les excitations élevées, à la théorie de Hartree-Fock. On écrit alors l'hamiltonien du système \hat{H} comme la somme d'un hamiltonien de référence \hat{H}_0 [66] [67] et d'un opérateur de perturbation \hat{v} .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{v} \quad (2.54)$$

Où

$$\hat{H}_0 = \sum_i^n \hat{F}(i) \quad (2.55)$$

Le développement à l'ordre 2 de la théorie de perturbation de Møller-Plesset (MP2) conduit à la relation suivante :

$$E_{tot} = E_0 + E^{(2)} \quad (2.56)$$

où $E^{(2)}$, la correction de l'énergie au deuxième ordre s'écrit :

$$E^{(2)} = \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vi} \frac{\left| \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{k < l}^n \frac{1}{r_{kl}} \right| \Psi_{ij}^{ab} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{oc} \sum_{ab}^{vi} (ia \parallel jb) T_{ij}^{ab} \quad (2.57)$$

avec

$$T_{ij}^{ab} = (ia \parallel jb) / D_{ij}^{ab} \quad (2.58)$$

$$D_{ij}^{ab} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (2.59)$$

2.1.4 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) repose sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn [64] et l'existence d'un système de référence constitué d'électrons indépendants (sans interaction), ayant une densité électronique $\rho_s(\mathbf{r})$ égale à celle du système réel $\rho(\mathbf{r})$ constitué d'électrons en interaction. Ce système de référence a pour expression :

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

où $\{\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})\}_{1 \leq i \leq n}$ sont des orbitales monoélectroniques de spin σ constituant un déterminant de Slater $\Psi(\mathbf{r})$. La densité électronique de dimension 3 remplace ici la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ de dimension $3n$ [68] [69].

Le théorème de Hohenberg et Kohn stipule que l'état fondamental électronique d'un système physique est entièrement déterminé par la connaissance de sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, d'où la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité $\Psi[\rho(\mathbf{r})]$. Autrement dit, pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe, $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé à une constante additive près, par la densité $\rho(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental. Le deuxième théorème montre l'existence

d'un principe variationnelle à savoir que l'énergie calculée avec une densité électronique $\rho^p(\mathbf{r})$ différente de la densité exacte $\rho(\mathbf{r})$ mène à une énergie supérieure.

1) LES EQUATIONS DE KOHN-SHAM

Kohn et Sham (KS) ont dans leurs travaux [65] décomposé l'énergie totale du système $E[\rho(\mathbf{r})]$ selon la forme suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V[\rho(\mathbf{r})] + T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.61)$$

où $V[\rho(\mathbf{r})]$ est constituée des composantes électrostatiques réparties en contributions noyau-électron $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ et électron-électron $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$

$$V[\rho(\mathbf{r})] = V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = -\sum_A^N \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - R_A|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.62)$$

puisque $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = 0$, l'énergie cinétique du système sans interaction $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ prend l'expression suivante :

$$T_S[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.63)$$

Le terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'apport de l'échange, de la corrélation et de la différence $T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]$ entre l'énergie cinétique du système en interaction et celle du système sans interaction. En considérant la condition de stationnarité;

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.64)$$

Les équations de KS s'écrivent :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_r + \nu_\sigma^{KS}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

Où

$$\nu_\sigma^{KS}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r}) = -\sum_A^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - R_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_\sigma^{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

Avec

$$\nu_\sigma^{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r})}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.67)$$

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})| \quad (2.68)$$

N_σ est le nombre d'électrons de spin σ du plus petit état occupé de KS.

ν_σ^{xc} est le potentiel d'échange corrélation qui inclut tous les effets non triviaux de plusieurs corps.

Les équations (65), (66) et (68) constituent une boucle.

En transformant l'équation (64) en un problème aux valeurs propres, on obtient l'équation suivante résolue de façon auto-cohérente.

$$\widehat{F}^{KS} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

Avec

$$\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{N_b} c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

Où $\{\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})\}_{1 \leq i \leq n}$ sont des orbitales monoélectroniques de spin σ déployées sur des bases d'orbitales atomiques $\{\chi_{\mu}(\mathbf{r})\}_{1 \leq i \leq n}$. Ce qui nous emmène à :

$$\widehat{F}^{KS} \cdot C = S \cdot C \cdot E \quad (2.71)$$

2) LES FONCTIONNELLES D'ÉCHANGE-CORRELATION

Le potentiel d'échange-corrélation $\nu_{\sigma}^{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r})$ est défini par la relation suivante :

$$\nu_{\sigma}^{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r})}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (2.72)$$

Où $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow](\mathbf{r})$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si nous possédions la fonctionnelle exacte E_{xc} , l'équation de Kohn-Sham conduirait à la densité exacte d'un système de plusieurs corps en interaction et par là, les valeurs exactes de tous les observables de l'état fondamental. Malheureusement, la nature et la forme mathématique de ce potentiel restent inconnues. Pour palier à ces insuffisances, E_{xc} doit subir de nombreuses approximations dans n'importe quelle applications pratiques du schéma kohn-Sham. L'énergie d'échange-corrélation peut être décomposée en une contribution d'échange $E_x(\rho)$ et de corrélation $E_c(\rho)$. L'échange est entretenu par les interactions entre électrons de même spin, alors que la corrélation s'applique à tous les électrons.

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.73)$$

Les fonctionnelles d'échange ou de corrélation sont associées aux contributions d'échange ou de corrélation. Cependant la combinaison de ces deux contributions donne lieu à une fonctionnelle d'échange-corrélation.

1—L'Approche de la densité Locale (Local Density Approximation) est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. La densité est considérée comme uniforme et variant lentement avec la position.

$$E_{xc}^{ADL}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.74)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.75)$$

Avec

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (2.76)$$

En tenant compte du spin on obtient l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) dont le potentiel d'échange est le suivant :

$$\varepsilon_x(\rho) = -2^{1/3} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho_\alpha(\mathbf{r})^{4/3} \rho_\beta(\mathbf{r})^{1/3} d^3\mathbf{r} \quad (2.77)$$

L'énergie de corrélation s'écrit :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) + \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (2.78)$$

Où $\varepsilon_c(r_s)$ est l'énergie de corrélation et r_s décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électrique homogène.

Les fonctionnelles associées sont de type LDA ; Nous distinguons :

- Les fonctionnelle de Dirac dont l'énergie d'échange est pondérée par un facteur α et l'énergie de corrélation négligée[73].
- la fonctionnelle de corrélation du jellium, Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[74].

2- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) considère que le système d'électrons est inhomogène (la densité électronique varie dans l'espace), raison pour laquelle l'on parle de méthode non locale. L'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique et de son gradient.

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}((\rho_\alpha, \rho_\beta), \nabla_{\rho_\alpha}, \nabla_{\rho_\beta}) d^3\mathbf{r} \quad (2.79)$$

Où ε_{xc} est unique et connue avec une grande précision. Nous citerons les fonctionnelles suivantes :

-Les fonctionnelles d'échange : PW86 (Perdew et Wang) [75], B ou B88 (Becke) [76], PBE [77] [78], PW91[79] et LYP (Lee, Yang et Parr) [80] à l'origine de la fonctionnelle BLYP par combinaison avec la fonctionnelle d'échange de Becke.

3- L'approximation du META-AGG requiert une troisième variable pour correction, qui est la densité d'énergie cinétique, en plus de la densité et de son gradient.

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{oc} |\nabla \phi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (2.80)$$

La fonctionnelle de l'énergie devient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}((\rho_\alpha, \rho_\beta), \nabla_{\rho_\alpha}, \nabla_{\rho_\beta}, \tau_{\rho_\alpha}, \tau_{\rho_\beta}) d^3\mathbf{r} \quad (2.81)$$

L'énergie ε_{xc} est identique à celle de AGG. L'introduction de l'énergie cinétique τ améliore les résultats de l'AGG. Cependant l'approximation du META-AGG admet une instabilité numérique quoique permettant plus de précision dans la détermination des propriétés moléculaires.

Les trois approximations précédentes présentent l'inconvénient de la présence du terme d'interaction propre de l'énergie de Hartree, qui décrit l'interaction de l'électron avec lui-même.

4— La fonctionnelle Self Interaction Corrected (SIC) a été mise sur pied pour corriger l’erreur de l’interaction propre de l’électron. Elle présente une bonne conduite asymptotique pour les systèmes finis ($-1/r$), mais souffre de la non invariance sur les transformations des orbitales de Kohn-Sham. Son expression est la suivante :

$$E_{xc}^{SIC} = E_{xc}^{ADL} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] - \sum_{i\sigma} E_{xc}^{ADL} [|\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, 0] - \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{|\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.82)$$

5— La fonctionnelle d’Echange-Exact est une fonctionnelle orbitale qui ne dépend pas explicitement de la densité électronique et dérive d’une perturbation dans l’expansion en e^2 de l’énergie E_{xc} où e est la charge de l’électron. Elle ne dépend pas de l’interaction propre de hartree. Son expression s’écrit :

$$E_x^{EXX} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j}^{oc} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.83)$$

6— Les fonctionnelles hybrides considérées comme les plus performantes, admettent un pourcentage d’échange HF (p_{HF}), en accord avec la théorie de la connexion adiabatique entre le système de référence sans interaction et le système réel [81, 82]. Parmi ces fonctionnelles nous avons la B3LYP, B3PW91 [79] [?], BH et HLYP [85] et PBE0 [86]. Cependant les fonctionnelles hybrides présentent un inconvénient en terme de coût en temps de calcul, qui est supérieur aux fonctionnelles LDA ou GGA. Dans le cas des fonctionnelles hybrides, l’opérateur de Fock prend l’expression suivante :

$$\widehat{F}_{KS} = \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - R_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - p_{HF} \int \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + (1 - p_{HF}) \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} \quad (2.84)$$

Le quatrième terme de l’expression précédente indique l’échange HF modéré par le facteur p_{HF} qui est le taux d’échange HF.

2.1.5 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DEPENDANTE DU TEMPS

La Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) est une extension de la DFT de l’état fondamental. La fonctionnelle de la densité demeure le paramètre de base. Cette théorie est basée sur le théorème de Runge-Gross[57], et son élargissement aux systèmes moléculaires par Leeuwen [87]. Par analogie à la version indépendante du temps (théorème de HK), on construit un système auxiliaire d’électrons non interactifs dépendant du temps; le système de Kohn-Sham. Ce système de référence est décrit par un déterminant de Slater $\Psi(\mathbf{r}, t)$ et construit sur des orbitales monoélectroniques dépendantes du spin $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t)$. [Liu and Vosk].

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (2.85)$$

On obtient les équations de KS dépendantes du temps :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_r + \nu_\sigma^{KS} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t) \right\} \psi_{i\sigma} (\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i\sigma} (\mathbf{r}, t) \quad (2.86)$$

Où

$$\nu_\sigma^{KS} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t) = \delta \nu_{\sigma ext} (\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho (\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_\sigma^{xc} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t) \quad (2.87)$$

avec $\delta \nu_{\sigma ext} (\mathbf{r}, t)$ le potentiel externe ressenti par les électrons. Nous avons ensuite le potentiel de hartree et le potentiel d'échange-corrélation dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\nu_\sigma^{xc} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t) = \frac{\delta E_{xc} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t)}{\delta \rho_\sigma (\mathbf{r}, t)} \quad (2.88)$$

On peut transformer les équations de KS dépendantes du temps en un problème aux valeurs propres en réécrivant les fonctions monoélectroniques $\{\varphi_u (\mathbf{r}, t)\}_{1 \leq u \leq N_b}$ sur une base de fonctions, monoélectroniques également, indépendantes du temps :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_r + \nu_\sigma^{KS} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] (\mathbf{r}, t) \right\} \psi_{i\sigma} (\mathbf{r}, t) = \widehat{F}^{KS} \psi_{i\sigma} (r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i\sigma} (\mathbf{r}, t) \quad (2.89)$$

Avec :

$$\psi_u (r, t) = \sum_w^{N_b} c_{uw} (t) \varphi_w (r) \quad (2.90)$$

1) REPONSE LINEAIRE

Dans la théorie de la réponse linéaire, l'étude des propriétés dynamiques d'un système physique, s'effectue par observation de sa réaction lorsqu'il est soumis à une perturbation extérieure. Si l'intensité du champ est faible pour ne pas altérer la nature du système, on est dans le régime de la réponse linéaire. Dans ce dernier, nous considérons que la longueur d'onde de la lumière incidente est très grande devant la taille de la molécule, ce qui rend valide l'approximation dipolaire. La réponse du système se mesure dans un état proche de l'équilibre. Supposons qu'un système est dans son état fondamental, et est décrit par une fonction d'onde à N-corps $|\Psi_0\rangle$. A $t=t_0$, nous perturbons le système en y appliquant une perturbation infinitésimal $\delta v_{ext} (r; t)$. Lorsqu'un potentiel extérieur est appliqué, dans notre contexte, un champ électrique, la réponse à une excitation harmonique, est décrite par la susceptibilité généralisée $\chi (rt, r't')$. Le changement linéaire de la densité électronique se traduit par l'expression suivante :

$$\delta \rho (r, t) = \int dt' \int d^3 r' \chi (rt, r't') \delta v_{ext} (r'; t') \quad (2.91)$$

la fonction de réponse χ peut être écrite comme la valeur attendue du commutateur des opérateurs des deux densités [71] [72].

$$i\chi (rt, r't') = \theta (t - t') \langle \Psi_0 | \widehat{\rho}^H (r, t), \widehat{\rho}^H (r', t') | \Psi_0 \rangle \quad (2.92)$$

où $\widehat{\rho}^H$ est l'opérateur densité dans la représentation de Heisenberg. Le terme $\theta (t - t')$ assure que la fonction réponse est causale, c'est-à-dire nulle pour des temps t antérieurs à t' . En insérant la relation de fermeture $1 = \sum_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|$ dans l'expression précédente et en

utilisant la transformée de Fourier de l'espace des fréquences, nous obtenons la représentation de Lehmann de la fonction réponse :

$$\chi(r, r', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \hat{n}(r) | m \rangle \langle m | \hat{n}(r') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \hat{n}(r') | m \rangle \langle m | \hat{n}(r) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.93)$$

où η est une valeur positive infinitésimale, et E_m l'énergie du $m^{\text{ième}}$ état à N-corps. Cependant, l'expression précédente peut être simplifiée dans le système auxiliaire des électrons non interactifs. Dans ce cas, seulement une poignée de déterminant de Slater $|\Psi_m\rangle$, contribue à χ^{KS} . Ce qui permet l'excitation d'un électron d'un état occupé vers un état non occupé. La fonction réponse non interactive χ^{KS} s'écrit donc :

$$\chi^{KS}(r, r', \omega) = \sum_{jk} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r') \varphi_k(r') \varphi_k^*(r)}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \quad (2.94)$$

où f_k représente l'occupation de l'état k . χ^{KS} a des pôles à la différence d'énergie $\epsilon_j - \epsilon_k$ de Kohn-Sham, qui sont des énergies d'excitation du système non-interactif. Par construction, le système de Kohn-Sham ayant la même densité que le système interactif, nous pouvons dès lors écrire la modification linéaire de la densité en faisant intervenir les électrons de Kohn-Sham.

$$\delta\rho(r, t) = \int dt' \int d^3r' \chi^{KS}(rt, r't') \delta v^{KS}(r'; t') \quad (2.95)$$

Où le potentiel de Kohn-Sham tiré de la définition (2.87) s'écrit :

$$\delta v^{KS}(\mathbf{r}, t) = \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int dt' \int d^3r' f_{xc}(\mathbf{r}t, r't') \delta\rho(r', t') \quad (2.96)$$

Le premier terme est le potentiel externe ressenti par les électrons, puis vient le potentiel de Hartree qui représente l'interaction électrostatique. Le troisième terme est le potentiel d'échange-corrélation xc qui inclut tous les effets non triviaux à N-corps. Son expression peut être écrite comme dérivée d'une fonctionnelle :

$$f_{xc}[\rho_{GS}](r, r', t - t') = \frac{\delta v_{xc}[\rho](r, t)}{\delta\rho(r', t')} \Big|_{\rho=\rho_{GS}} \quad (2.97)$$

où la dérivée de la fonctionnelle est évaluée à la densité de l'état fondamental, $\rho_{GS}(r)$.

Une combinaison des résultats précédents (2.91, 2.95-2.96) entraîne l'obtention d'une équation de type équation de Dyson pour la fonction réponse :

$$\chi(rt, r't') = \chi^{KS}(rt, r't') + \int d^3x \int d^3x' \int d\tau \int d\tau' \chi^{KS}(rt, x, \tau) \left[\frac{\delta(\tau - \tau')}{|x - x'|} + f_{xc}(x\tau, x'\tau') \right] \chi(x'\tau', r't') \quad (2.98)$$

L'équation (2.98) est la représentation exacte de la fonction réponse de la densité du système interactif. Elle est résolue de façon autocohérente.

Par ailleurs, le dipôle de la molécule induit par l'action du champ externe est étudié par la polarisabilité dynamique dipolaire, définie par :

$$\alpha(\omega) = \int \delta\rho(r, \omega) \delta v_{ext}(r, \omega) dr \quad (2.99)$$

En tenant compte du moment dipolaire et du champ externe appliquée, la polarisabilité dans un plan xz peut encore s'écrire :

$$\alpha_{xz}(\omega) = \frac{\delta\mu_x(\omega)}{\varepsilon_z(\omega)} \quad (2.100)$$

où $\delta\mu_x(\omega)$ est la réponse linéaire du moment dipolaire, c'est-à-dire en revenant dans l'espace des temps :

$$\mu_x(t) = \mu_x + \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{xz}(t-t') \varepsilon_z(t') dt' + \dots, \quad (2.101)$$

En considérant la définition de la variation de la densité au premier ordre :

$$\rho_i^{(1)}(r, \omega) = \sum_m^{occ} \left\{ [\Psi_m^{(0)}(r)]^* \Psi_{m,i}^{(1)}(r, \omega) + [\Psi_{m,i}^{(1)}(r, -\omega)]^* \Psi_m^{(0)}(r) \right\} \quad (2.102)$$

En remplaçant l'expression ci-dessus dans l'équation (2.99), nous obtenons une formule de la polarisabilité en termes de variation de la densité.

$$\alpha_{xz}(\omega) = \int d^3r \rho_z^{(1)}(r, \omega) r_x \quad (2.103)$$

Puisque :

$$\delta\mu_x(\omega) = - \sum_{ij\sigma} x_{ji\sigma} \delta\rho_{ij\sigma} = - \sum_{ij\sigma, kl\tau} x_{ji\sigma} \chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) z_{kl\tau} \varepsilon_z(\omega) \quad (2.104)$$

Par identification à l'équation (2.100) dans l'espace des fréquences, on obtient :

$$\alpha_{xz}(\omega) = - \sum_{ij\sigma, kl\tau} x_{ji\sigma} \chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) z_{kl\tau} \quad (2.105)$$

En tenant compte de l'expression (2.93) et de la relation ci-après :

$$\langle 0 | \hat{x} | m \rangle \langle m | \hat{z} | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{z} | m \rangle \langle m | \hat{x} | 0 \rangle \quad (2.106)$$

Nous obtenons l'expression de la polarisabilité (SOS) suivante :

$$\alpha_{xz}(\omega) = \sum_m \frac{2(E_m - E_0) \langle 0 | \hat{x} | m \rangle \langle m | \hat{z} | 0 \rangle}{(E_m - E_0)^2 - \omega^2} \quad (2.107)$$

où la valeur infinitésimal η a été prise égale à zéro. La valeur moyenne de la polarisabilité s'écrit :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} Tr \alpha(\omega) = \sum_m \frac{f_m}{\omega_m^2 - \omega^2} \quad (2.108)$$

avec f_m représentant les forces d'oscillateur :

$$f_m = \frac{2}{3} (E_m - E_0) (|\langle 0 | \hat{x} | m \rangle|^2 + |\langle 0 | \hat{y} | m \rangle|^2 + |\langle 0 | \hat{z} | m \rangle|^2) \quad (2.109)$$

et les énergies d'excitation quant à elles s'expriment suivant ω_m .

$$\omega_m = (E_m - E_0) \quad (2.110)$$

2) REPONSE LINEAIRE DANS LA PRATIQUE ET RAPPORT AVEC TD-HF ET CIS

Dans la théorie de la réponse linéaire, on applique un champ électrique dépendant du temps au système. Celui-ci reste dans son état fondamental et est décrit par les équations de KS indépendantes du temps. On cherche à évaluer la réponse du système au premier ordre de l'ensemble formé par la matrice densité P et la matrice de Fock F :

$$P_{pq} = P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)} \quad (2.111)$$

$$F_{pq} = F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} \quad (2.112)$$

Deux termes participent à la perturbation du champ électrique dépendant du temps ;

- Le champ électrique propre suivant le terme :

$$g_{pq} = \frac{1}{2} [f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{i\omega t}] \quad (2.113)$$

où les opérateurs monoélectroniques f_{pq} représentent le type de perturbation.

Avec :

$$F_{pq}^{(1)} = \Delta F_{pq}^{(0)} + g_{pq} \quad (2.114)$$

et

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (2.115)$$

La matrice densité est représentée par :

$$P_{pq}^{(1)} = \frac{1}{2} [d_{pq} e^{-i\omega t} + d_{qp}^* e^{i\omega t}] \quad (2.116)$$

où d_{pq} sont les éléments de la densité de perturbation.

En posant $x_{ai} \equiv d_{ai}$ et $y_{ai} = d_{ia}$, on obtient un problème aux valeurs propres non hermitien :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (2.117)$$

Dans le cas d'une fonctionnelle d'échange-corrélation hybride, nous avons :

$$A_{iajb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_b) + (ia | jb) - c_{HF} (ij | ab) + (1 - c_{HF}) (ia | \hat{f}_{xc} | jb) \quad (2.118)$$

$$B_{iajb} = (ia | bj) - c_{HF} (ib | aj) + (1 - c_{HF}) (ia | \hat{f}_{xc} | bj) \quad (2.119)$$

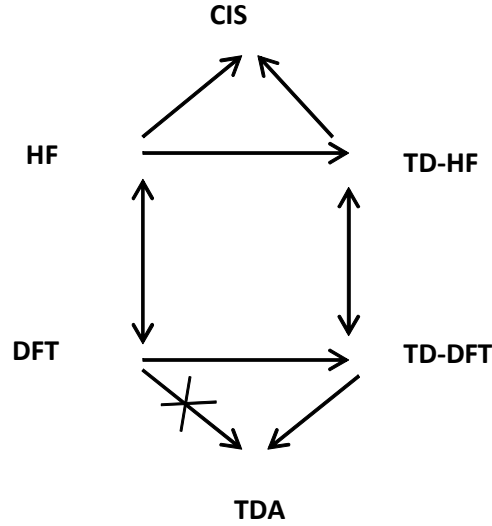


FIG. 2.1 – Relation entre les différentes théories

En négligeant la matrice B (Approximation TDA) [88, 89] et en considérant que les orbitales sont réelles, on obtient un problème hermitien :

$$(A - B)^{1/2} \cdot (A + B) \cdot (A - B)^{1/2} \cdot Z = \omega^2 Z \quad (2.120)$$

avec

$$Z = (A - B)^{-1/2} \cdot (X + Y) \quad (2.121)$$

La matrice Z représente les vecteurs propres tandis que les valeurs propres ω permettent l'obtention des longueurs d'onde de transition entre l'état fondamental et les états excités, et les moments de transition.

En fixant le pourcentage d'échange HF à 100% ($c_{HF} = 1$), les équations (98) et (99) donnent :

$$A_{iajb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_b) + (ia \parallel jb) \quad (2.122)$$

$$B_{iajb} = (ia \parallel jb) \quad (2.123)$$

En négligeant la matrice B (Approximation Tamm-Dancoff (TDA)), nous obtenons la matrice A correspondant à la méthode CIS (configuration Interaction Single) :

$$A_{iajb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_b) + (ia \parallel jb) \quad (2.124)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est la suivante :

$$A \cdot X = \omega X \quad (2.125)$$

Le schéma ci-après montre les rapports existant entre les théories HF, TD-HF, DFT, TD-DFT, CIS et TDA.

2.2 MODELISATION PAR GAUSSIAN

Gaussian 09 est un logiciel de chimie numérique créé par John Pople en 1970 (Gaussian 70) et utilisant les orbitales gaussiennes pour accélérer les calculs par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. C'est un programme de structure électronique utilisé par les physiciens et les chimistes. L'origine de son nom est liée à l'utilisation des fonctions de base de type gaussienne. En commençant par les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 (version 2009) prédit les structures moléculaires, les énergies, l'analyse de la population, l'analyse des orbitales naturelles, les fréquences vibrationnelles, les propriétés et réactions moléculaires dans des environnements chimiques divers. Ce modèle permet également l'observation et l'application des systèmes complexes dont l'expérimentation est rendue difficile (les états intermédiaires à courte durée de vie et les structures de transition). En utilisant la méthode TDDFT, Gaussian 09 nous permet de réaliser l'optimisation de la géométrie des molécules et le calcul des paramètres d'absorption et d'émission des photons.

2.2.1 Géométrie optimisée

L'optimisation de la géométrie des molécules est obtenue en localisant les minima et les états de transition sur le potentiel d'énergie de surface. L'optimisation peut être effectuée en coordonnées cartésiennes à partir de "Input Cartesian Coordinates" généré automatiquement. Les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles diédraux sont également traités et rendus fixes en coordonnées cartésiennes ou internes.

Le processus est itératif, avec des calculs en boucle des énergies et gradients d'énergies, ainsi que des calculs ou des estimations des matrices Hessiennes dans chaque cycle d'optimisation jusqu'à l'atteinte de la convergence. Les méthodes d'optimisation de la géométrie reposent entre autres sur le choix des coordonnées, les méthodes de calcul du pas de la direction, les méthodes de renouvellement de la matrice Hessienne, et les stratégies de contrôle de la dimension du pas, afin d'aboutir à une convergence en quelques cycles.

2.2.2 Optimisation des fréquences vibrationnelles harmoniques

Le calcul de l'énergie libre, paramètre important dans l'estimation du pka, en utilisant la théorie de la structure électronique, requiert le calcul de l'énergie vibrationnelle et la contribution de l'entropie. La charge du calcul engagée est supportée par l'évaluation de la matrice de la seconde dérivée de l'énergie (la matrice force constante ou matrice Hessienne), qui aboutit aux fréquences vibrationnelles à travers une diagonalisation. Le calcul analytique des dérivées secondes requiert un coût en temps considérablement plus élevé que les dérivées premières, lesquelles ont un coût comparable à celui du calcul de l'énergie. Par conséquent le calcul analytique de la matrice Hessienne est évalué à environ 9 fois autant d'intégrales orbitales atomiques comparativement au calcul de l'énergie. Le calcul numérique de la matrice Hessienne requiert un minimum de $3N+1$ estimations d'énergies et gradients (N étant le nombre d'atomes), et $6N+1$ estimations d'énergies et gradients pour une précision acceptable. D'où la précision de la matrice Hessienne admet des limites à mesure que le système augmente. Si une seule vibration localisée est requise, une partie de la surface d'énergie potentielle peut être déterminée en enlevant un atome ou groupement d'atomes sélectionné, et conduire à la force numérique associée. La matrice Hessienne est une matrice de dérivée seconde de l'énergie en fonction de la géométrie. Le mode normal est exprimé en coordonnées cartésiennes et non en coordonnées internes.

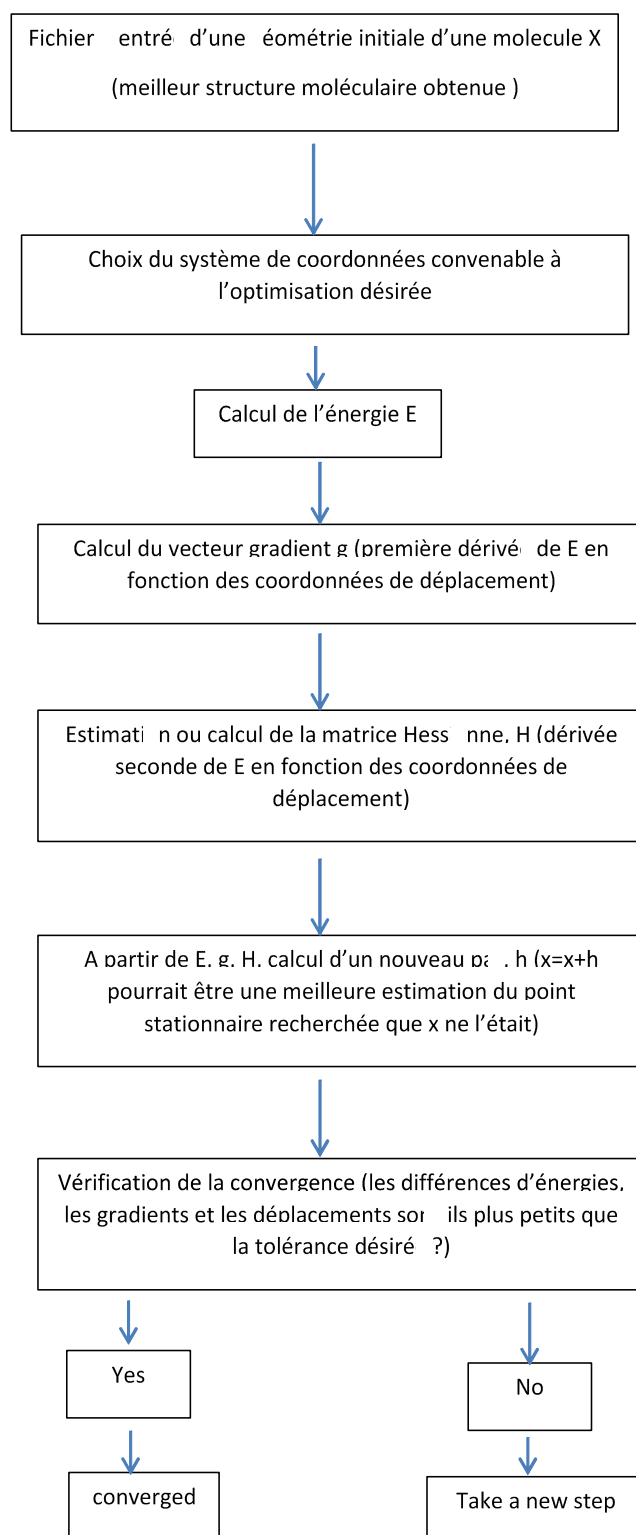


FIG. 2.2 – Schéma de l'optimisation de la géométrie par Gaussian.

En mathématique, la matrice Hessienne est une matrice carrée de dérivée de second ordre, qui décrit une courbe locale d'une fonction à plusieurs variables.

Etant donnée une fonction numérique de valeurs réelles $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ En supposant que toutes les dérivées partielles secondes de f existent, le coefficient d'indices i, j de la matrice Hessienne $H_{ij}(f)$ s'écrit :

$$H_{ij}(f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.126)$$

En d'autres termes, nous avons :

$$H(f) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (2.127)$$

On appelle Hessien le déterminant de cette matrice. [35] La forme Hessienne est la forme quadratique associée à la matrice Hessienne. Les premières et secondes dérivées de l'énergie en fonction des paramètres géométriques peuvent servir dans la construction d'une approximation locale quadratique pour une surface d'énergie potentielle :

$$E(x) = E(x_0) + g_0^T \Delta x + 1/2 \Delta x^T H_0 \Delta x \quad (2.128)$$

où g_0 est le gradient (dE/dx) en x_0 , H_0 est l'Hessien (d^2E/dx^2) à x_0 , et $\Delta x = x - x_0$.

Le programme gaussian fournit l'Hessien en coordonnées cartésiennes internes non pondérées (longueurs de liaison, angles de liaison et angles diédrales), ainsi que les projections des vecteurs propres vibrationnelles à chaque point d'énergie minimum (MEP) en déplacement cartésienne (standard orientation). La diagonalisation de la matrice Hessienne qui est la matrice de la force équivaut à la projection des fréquences vibrationnelles. Pour une molécule X à un point stationnaire, constituée de N atomes, de charge Z_i , de coordonnées cartésiennes $q_i(0)$, et de masse m_i , i allant de 1 à $3N$, les gradients d'énergies sont nuls tels que :

$$g_i(0) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right) q_i(0) = 0 \quad (2.129)$$

Le calcul numérique des dérivées secondes conduisant à la matrice Hessienne peut être effectué comme suit : pour une géométrie donnée, on calcule les dérivées premières, puis on perturbe la géométrie, on effectue un calcul SCF relatif à la nouvelle géométrie puis on calcule à nouveau les dérivées. Les dérivées secondes sont obtenues en faisant le rapport de la différence des dérivées premières sur le pas. Cette méthode a été proposée par Hui Li et al [36]

$$H_{ij} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right]_{q(0)} \approx \left[\frac{g_i(+j) - g_j(-j)}{2dl} \right] \quad (2.130)$$

$$\approx \left[\frac{g_i(+j) - g_j(-j)_{(0)}}{dl} \right] \quad (2.131)$$

Avec

$$g_i(\pm j) = \left(\frac{\partial E}{\partial q_i} \right) q_i = q_j \pm dl, j = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (2.132)$$

La matrice Hessienne qui est la première pondération en masse s'écrit :

$$H_{i,j}^m = \frac{H_{i,j}}{\sqrt{M_i * M_j}} \quad (2.133)$$

Avec

$$H_{i,j} = H_{j,i} \quad (2.134)$$

M_i et M_j représentent les éléments de la matrice contenant les masses atomiques.

Les fréquences vibrationnelles harmoniques, v_v , s'écrivent :

$$v_v = \left[\frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi} \right] \quad (2.135)$$

où $\{\lambda_i\}$, sont des valeurs propres de la matrice Hessienne de la masse pondérée.

2.2.3 Processus d'absorption de la lumière visible

L'absorption d'un photon d'une énergie convenable dans le domaine du visible, fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Cette transition est le résultat de la promotion d'un électron de l'orbital occupée de l'état fondamental vers l'orbitale vacante d'énergie plus élevée. Le photon absorbé par la matière correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamentale et le niveau excité. Cependant, les seules transitions énergétiquement possibles sont celles qui produisent une variation de moment dipolaire électrique. En outre, dans cette transition, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition ($\Delta l = \pm 1$) sans pour autant changer le spin de cet électron. ($\Delta S = 0$). Les multiplicités des états fondamental et excités ($M = 2S + 1$) étant égale à 1, nous sommes en présence d'une transition singulet-singulet. Lorsque l'absorption d'un photon correspond à la promotion d'un électron π dans une orbitale antiliante π^* , la transition est appelée $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le cas des systèmes conjugués cycliques (molécules aromatiques), le recouvrement des orbitales π permet la délocalisation des électrons (cas des simples et doubles liaisons carbone-carbone). L'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est plus faible en raison du nuage électronique π qui est plus étendu.

En considérant la molécule ayant absorbé la lumière comme un dipôle oscillant (théorie classique), la force d'oscillateur s'écrit [1] :

$$f = 2303 \frac{mc_0^2}{N_A \pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2.136)$$

avec m et e respectivement la masse et la charge de l'électron, c_0 la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde (en cm^{-1}), et N_A le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}). f est une grandeur sans dimension et ses valeurs sont normalisées. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ont des valeurs de ε et f beaucoup plus grandes (sauf pour des transitions de multiplicité différentes qui sont interdites), contrairement aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ dont les valeurs de ε sont de l'ordre de quelques centaines ou moins et les valeurs de f sensiblement inférieures à 10^{-3} . Les valeurs de f voisines de 1 conduisent à des valeurs de ε de l'ordre de 10^5 .

1) La prise en compte de l'effet du solvant

La majorité des réactions chimiques et biologiques ont lieu en solution. Le calcul de la position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption, entre autres, des composés en solution dépendent du solvant, et requiert la maîtrise des modèles permettant de tenir compte

des effets du solvant Les travaux de Kirkwood [39] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [40], sont à la base de la modélisation des interactions électrostatiques, dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité. Parmi les modèles proposés par la suite [41] [42], celui dont le soluté est placé dans une cavité entourée du solvant pris comme un continuum retient notre attention. Dans le modèle de continuum, le solvant est représenté comme un continuum présentant les propriétés macroscopiques (constante diélectrique, coefficient d'expansion thermique, ...) du solvant réel. Dans ce modèle basé sur le principe du champ auto-cohérent (SCRF), on calcule l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique. à condition qu'aucune interaction spécifique à savoir : ponts hydrogène, interaction $\pi - \pi$, $\pi - cation$, etc, n'existe entre le soluté et le solvant. Le bilan énergétique associé au modèle de continuum est le suivant :

1- On associe à la cavité créée dans le continuum de solvant l'énergie libre de cavitation ΔG_c qui est positive. Cette quantité dépend de la nature du solvant et de la topologie de la cavité.

2-L'interaction du soluté avec le continuum. Ici, le champ électrique créé par le soluté polarise le continuum et une distribution de charges apparaît à l'interface soluté-continuum. Ces charges induisent un potentiel de réaction. Ce potentiel à son tour influence la densité électronique du soluté. Autrement dit, le continuum réagit en créant une redistribution de charge à l'interface et vice versa jusqu'à l'obtention de l'équilibre électrostatique. Le terme énergétique ici est la contribution électrostatique ΔG_e . Ce terme est négatif. Les termes de dispersion (ΔG_d) et répulsion (ΔG_r) donnent respectivement une contribution négative et positive à la variation de l'énergie.

3-L'énergie totale d'interaction dont on retrouve un seul terme électrostatique est la suivante :

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_e + \Delta G_d + \Delta G_r \quad (2.137)$$

Le modèle de continuum largement utilisé actuellement est le modèle PCM développé par Scrocco et Tomasi. [37] [38] Dans ce modèle, la forme de la cavité utilisée est sphérique, car plus proche de la réalité ; Le champ de réaction du solvant est une fonction des densités des charges situées sur la surface de la cavité. La densité de charge de surface qui permet le calcul de la contribution électrostatique à l'énergie de solvation, est obtenue numériquement par résolution de l'équation de Poisson. Toutes les contributions non-électrostatiques sont déterminées avec des relations expérimentales. Cependant, seuls les termes électrostatiques du continuum sont nécessaires dans l'optimisation de la fonction d'onde du soluté. La densité calculée sert alors à déterminer les termes non-électrostatiques.

2.2.4 Processus d'émission de la lumière fluorescente

L'émission des photons est une relaxation qui se produit à partir du niveau le plus bas de l'état électronique singulet S_1 Après le processus d'absorption, l'émission a lieu dans le champ de réaction créé, en réponse à la redistribution de charge à l'état excité. Ceci est effectué, en tenant compte de l'équilibre des molécules du solvant entourant le soluté, par l'optimisation de la géométrie à l'état excité. .

2.2.5 Le choix de la méthode

La DFT a été choisi comme méthode appropriée pour nos calculs, parce que les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus en utilisant les méthodes ab initio, avec un temps de

calcul très réduit. Cette méthode qui contient des fonctionnelles d'échange, de corrélation ou des fonctionnelles hybrides est implémentée par le programme Gaussian 09 entre autres.

1) Le choix de la base et de la fonctionnelle

Le choix des fonctionnelles est effectué a priori en fonction de la précision et du temps mis par les calculs (CPU time). Eu égard à la multiplicité des fonctionnelles que nous offre la bibliographie, nos recherches ont été orientées vers le choix des fonctionnelles relatives à des molécules similaires aux nôtres, qui sont des dérivés hydroxychromones et hydroxyquinolones.

En 2012, Cyril Kenfack et al [91] se sont intéressés aux études ab initio des effets des liaisons-H du solvant sur la réaction ESIPT, et les transitions électroniques des dérivées 3-hydroxychromones. Leurs travaux ont été calculés avec la base triple ζ associés à la fonctionnelle hybride très performante PBE0, qui effectue un calcul d'erreurs absolues de l'ordre de 0.14eV, dans le calcul des énergies d'excitation de certaines substances organiques.

2) Le choix de la méthode d'analyse de la population (charges partielles)

La méthode d'analyse de Mulliken est celle utilisée par Gaussian 09. Il s'agit de l'une des moins bonne. Cependant, elle est beaucoup utilisée parce qu'elle est l'une des plus simples et plus vieille. Dans l'analyse de Mulliken, la moitié de la population de chevauchement est attribuée à chaque orbitale contributive. Ce qui donne la population totale de chaque zone d'occupation. La population atomique brute sur un atome donné est la somme de toutes les orbitales atomiques de cet atome. En additionnant toutes les populations pour toutes les orbitales sur un seul atome, puis en soustrayant la charge nucléaire, on obtient la charge partielle sur chaque atome.

Cependant il est à noter que les ensembles de base qui seraient les meilleurs pour les calculs d'énergies sont parmi les plus mauvais pour l'analyse de la population. C'est pourquoi l'analyse de Mulliken n'est pas utilisée, elle dépend fortement de l'ensemble de base. C'est à dire que si vous avez besoin des énergies des orbitales, sélectionnez un ensemble de base plus grand, mais si vous avez besoin de charges partielles, sélectionnez un ensemble de base minimale.

2.2.6 Modélisation des différents processus

Les modèles mathématiques utilisés pour effectuer les calculs de gaussian sont appelés FEM (Final Element Method) ainsi que la méthode Symplex. En utilisant des matrices, cette méthode coupe l'espace de dimension N en petits sous-systèmes qui peuvent être décrits par N équations linéaires. Ces équations peuvent être résolues dès que l'une d'entre elles est résolue. Donc, il faut donner une solution arbitraire et résoudre par itération toutes les autres. Une fois toutes les solutions obtenues, l'estimation initiale peut être modifiée et les calculs répétés. Ce processus est exécuté jusqu'à ce que la nouvelle solution produise le même résultat comme dans l'itération précédente. C'est ce qu'on appelle la convergence. Etant entendu que l'estimation initiale peut être très loin de la valeur réelle, plusieurs milliers d'itérations sont souvent nécessaires. L'ensemble de base sélectionné influence, entre autres, la qualité des suppositions, tandis que le modèle théorique influence le type de calculs dont les matrices seront soumises. Le calcul s'arrête dès que le résultat converge, mais la convergence ne signifie pas que le système a atteint son minimum. Il est très probable que le minimum sorti soit en fait seulement un point de selle (qui correspond à un état de transition) sur la surface potentielle,

mais le programme ne sera pas au courant de cela. L'utilisateur doit être prudent avec cela, et toujours effectuer une vérification de la stabilité du système. Ceci est fait en perturbant le système "stable" (à l'exemple de sa géométrie) et en recalculant le minimum. Si la sortie est la même, on peut supposer que l'énergie obtenue est le minimum global.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous reportons les résultats sous forme de schémas, de tableaux et de graphes. Nous accompagnons ces résultats par des analyses, des interprétations et des discussions.

3.1 ANALYSE DES STRUCTURES GEOMETRIQUES OPTIMISEES

L'optimisation de la géométrie est un processus qui permet de trouver la configuration de l'énergie minimale de la molécule. A partir d'une géométrie arbitraire initiale, un calcul de la longueur d'onde et de l'énergie est fait et de la recherche de proche en proche d'une nouvelle géométrie, correspondant à une énergie minimale. Ce processus est renouvelé jusqu'à l'obtention de la géométrie correspondant à la plus petite énergie. L'obtention des géométries, correspondant à chaque étape s'effectue à travers des algorithmes sophistiqués, dont le but est l'aboutissement à une convergence rapide de la géométrie correspondant à l'énergie minimale. Le calcul de la première dérivée de l'énergie (le gradient) en fonction des positions des atomes, permet d'obtenir la force de chaque atome. L'obtention de l'énergie minimale est accompagnée d'une force nulle attribuée à chaque atome.

La géométrie d'optimisation des trois molécules a été effectuée dans le vide et les solvants aprotiques polaire acétonitrile ($\epsilon = 35.69$) et non polaire n-hexane ($\epsilon = 1.88$). Pour les trois molécules, les calculs ont été élaborés à partir de la combinaison de la base TZVP associée à la fonctionnelle PBE0.

3.1.1 Propriétés de la géométrie optimisée du 2-(2-Benzothiényl-3-HC) (BTHC) et Pka

a) Dans l'acétonitrile

Les conformations les plus stables du BTHC à l'état fondamental $S_0(N)$, et dans les états de relaxation fluorescente, de la forme normale $S'_1(N^*)$ et tautomère $S'_1(T^*)$ ont été calculées

dans le solvant polaire aprotique acétonitrile. La structure géométrique obtenue à partir de la méthode DFT en combinant la fonctionnelle PBE1PBE encore notée PBE0 et la base TZVP est représentée à la Fig 3.1.

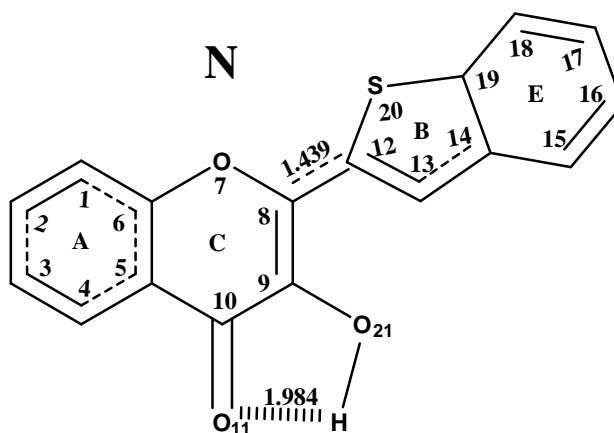


FIG. 3.1 – Structure de la molécule BTHC dans l’acétonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone à l’état fondamental.

A l’état fondamental, le calcul du Pka est de 10.65. Il n’y a par conséquent pas déprotonation de notre sonde à l’état fondamental. La distance entre le proton du groupe hydroxyle et l’oxygène du groupe carbonyle étant de 1.984Å, la formation d’une liaison intramoléculaire-H est favorisée (Fig 3.1) [[44]- [46]].

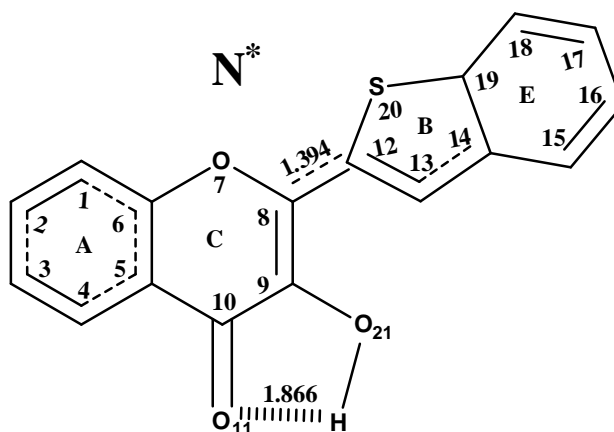


FIG. 3.2 – Structure de la molécule BTHC dans l’acétonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation excité de la forme normale (N*).

Nous avons observé des modifications de quelques longueurs de liaisons atomiques entre l’état fondamental et les états de relaxation excités. Les différences majeures sont le raccourcissement de la liaison, C₈ – C₁₂, joignant le groupe benzofuran à la partie chromone et celle C₉ – O₂₁ du groupe hydroxyle. Nous observons également l’allongement de la liaison C₁₀ – O₁₁ du groupe carbonyle et celle de la liaison C₁₂ – C₁₃ du groupe benzothiophène (TAB 3.1).

TAB. 3.1 – Distances interatomiques (Å) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acétonitrile.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.378	1.395	1.395
$C_2 - C_3$	1.400	1.391	1.393
$C_3 - C_4$	1.376	1.383	1.380
$C_4 - C_5$	1.400	1.405	1.413
$C_5 - C_6$	1.396	1.407	1.414
$C_6 - O_7$	1.351	1.371	1.363
$O_7 - C_8$	1.360	1.364	1.364
$C_8 - C_9$	1.361	1.402	1.433
$C_9 - C_{10}$	1.450	1.446	1.435
$C_{10} - O_{11}$	1.231	1.257	1.329
$O_{11} - H$	1.984	1.866	0.978
$C_{10} - C_5$	1.452	1.433	1.400
$O_{11} - H$	1.984	1.866	0.978
$C_9 - O_{21}$	1.341	1.320	1.260
$C_8 - C_{12}$	1.439	1.394	1.394
$C_{12} - C_{13}$	1.365	1.413	1.397
$C_{13} - C_{14}$	1.425	1.393	1.402
$C_{14} - C_{15}$	1.410	1.426	1.423
$C_{15} - S_{16}$	1.742	1.756	1.747
$S_{16} - C_{12}$	1.759	1.760	1.771
$C_{14} - C_{17}$	1.402	1.419	1.413
$C_{17} - C_{18}$	1.378	1.375	1.376
$C_{18} - C_{19}$	1.401	1.402	1.404
$C_{19} - C_{20}$	1.382	1.396	1.385
$C_{20} - C_{15}$	1.391	1.378	1.385
Liaison-H intramoléculaire	1.984	1.866	2.023

Ces variations de longueurs de liaisons sont probablement dues à la conjugaison électronique qui, à travers la délocalisation conduit, à la modification de la distribution électronique entre la moitié chromone et le groupe benzothiophène [[43]].

A l'état $S'_1(N^*)$, la liaison intramoléculaire-H décroît à 1.866Å (Fig 3.2), le proton se rapproche de l'atome d'oxygène O_{11} , partant de l'atome d'oxygène O_{21} [47]. La redistribution de charge qui apparaît dans la réaction ESIPT ($S'_1(N^*) \rightarrow S'_1(T^*)$) conduit à un accroissement de la liaison intramoléculaire-H dans la forme tautomère T^* (Fig 3.3). Cette forme tautomère T^* , présente un raccourcissement de la liaison $C_9 - O_{21}$ et un allongement de la liaison $C_{10} - O_{11}$ qui favorise le transfert intramoléculaire du proton. Ces variations ont des impacts sur les angles de valence et les angles diédrales (TAB 3.2 ; TAB 3.3).

TAB. 3.2 – Angles diédrales ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acetonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acetonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	-179.999	180.000	-180.000
$C_1C_6C_5C_{10}$	179.999	-180.000	180.000
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	-180.000	-179.999	180.000
$O_7C_8C_9O_{21}$	180.000	-179.999	-180.000
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-179.997	180.000	180.000
$C_9C_8C_{12}S_{16}$	-179.994	-179.996	-180.000
$C_{12}S_{16}C_{15}C_{20}$	180.000	-180.000	-180.000
$C_{13}C_{14}C_{17}C_{18}$	-180.000	180.000	-180.000
$C_{13}C_{14}C_{15}C_{20}$	-180.000	-180.000	180.000
$S_{16}C_{15}C_{14}C_{17}$	180.000	-180.000	180.000
$O_7C_8C_{12}C_{13}$	-179.995	-179.997	-180.000
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	179.998	179.998	180.000
$O_{11}C_{10}C_9C_8$	-179.997	180.000	180.000
$C_6O_7C_8C_{12}$	-179.998	-179.999	-179.999
$C_4C_5C_{10}C_9$	-179.997	-179.998	-180.000
$C_1C_6O_7C_8$	179.999	179.999	180.000

Les angles dièdres $C_3C_4C_5C_{10}$, $C_1C_6C_5C_{10}$, $C_{13}C_{14}C_{17}C_{18}$, $S_{16}C_{15}C_{14}C_{17}$ effectuent une rotation de 180° , entre les axes $C_4 - C_5$, $C_6 - C_5$, $C_{14} - C_{17}$ et $C_{15} - C_{14}$ respectivement, de l'état fondamental à l'état de relaxation fluorescente de la forme normale et retrouvent leurs positions initiales à la forme tautomère. Cependant les angles dièdres $O_7C_8C_9O_{21}$, $C_{12}S_{16}C_{15}C_{20}$ et $O_{11}C_{10}C_9C_8$ quant à eux rotent de 180° , entre les axes $C_8 - C_9$, $S_{16} - C_{15}$ et $C_{10} - C_9$ respectivement après le processus d'absorption. Par ailleurs les angles $C_{10}C_9C_8C_{12}$, $C_{13}C_{14}C_{15}C_{20}$ font plutôt une rotation de 180° , entre les axes $C_9 - C_8$ et $C_{14} - C_{15}$ respectivement après la réaction ESIPT. La géométrie de la molécule est plane à l'état fondamental et aux états de relaxation fluorescente de la forme normale et de la forme tautomère. Ces différentes rotations visent à maximiser l'efficacité d'absorption et la désactivation radiative à l'état de relaxation fluorescente de la forme tautomère de la sonde.

TAB. 3.3 – Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans l'acétonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	120.928	120.382	120.485
$C_2 - C_3 - C_4$	119.867	120.083	120.340
$C_3 - C_4 - C_5$	120.298	120.665	120.354
$C_4 - C_5 - C_6$	118.959	118.084	118.078
$C_5 - C_6 - C_1$	121.082	121.500	121.426
$C_6 - O_7 - C_8$	121.182	121.788	122.340
$O_7 - C_8 - C_9$	120.507	118.026	119.470
$C_8 - C_9 - C_{10}$	121.871	123.207	117.708
$C_9 - C_{10} - C_5$	115.472	115.728	121.514
$C_8 - C_9 - O_{21}$	123.148	122.758	124.288
$C_9 - O_{21} - H$	103.423	101.822	
$C_{10} - O_{11} - H_{24}$			104.773
$C_9 - C_{10} - O_{11}$	118.642	116.738	116.662
$C_9 - C_8 - C_{12}$	126.585	127.266	126.061
$C_8 - C_{12} - C_{13}$	128.394	129.048	129.149
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	113.027	113.173	113.280
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	128.880	128.736	128.787
$C_{14} - C_{15} - C_{16}$	119.501	119.486	119.542
$C_{15} - C_{16} - C_{17}$	120.756	120.870	120.924
$C_{16} - C_{17} - C_{18}$	120.977	121.067	120.967
$C_{17} - C_{18} - C_{19}$	118.254	118.356	118.383
$C_{18} - C_{19} - S_{20}$	126.836	126.719	126.716
$C_{19} - S_{20} - C_{12}$	90.766	90.809	90.843
$S_{20} - C_{12} - C_{13}$	112.434	111.694	111.564
$C_{13} - C_{14} - C_{19}$	112.244	112.877	112.790

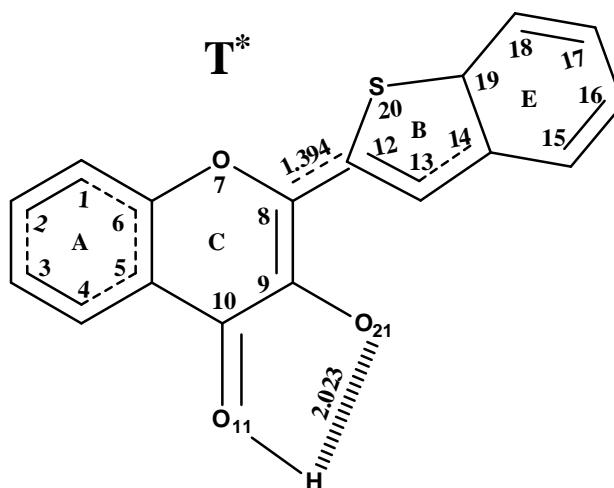


FIG. 3.3 – Structure de la molécule BTHC dans l’acetonitrile montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation excité de la forme tautomère (T^*).

Nous notons ainsi la variation de l’angle de valence $C_8 - C_9 - C_{10}$ qui passe de 121.87° à l’état fondamental à 123.21° à l’état de relaxation fluorescence de la forme normale, et 117.71° à l’état de relaxation fluorescente de la forme tautomère. Nous constatons également un accroissement de l’angle de valence $C_9 - C_{10} - C_5$ à la forme tautomère de 5.78° .

b) Dans le n-hexane

Les conformations de la molécule BTHC dans le n-hexane sont, dans les différents états fondamental et excités, les mêmes que celles dans l’acétonitrile (Fig 3.4, Fig 3.5, Fig 3.6).

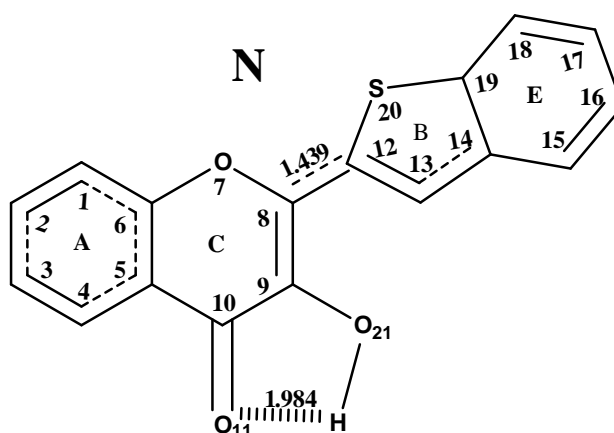


FIG. 3.4 – Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone à l’état fondamental .

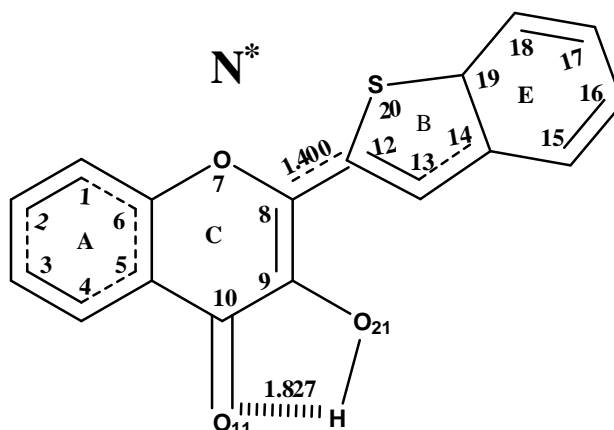


FIG. 3.5 – Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N^*).

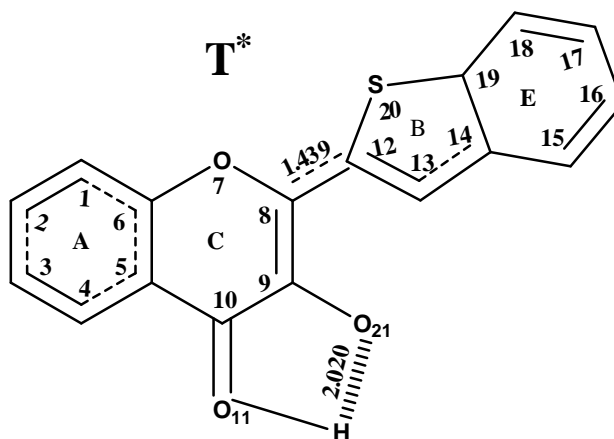


FIG. 3.6 – Structure de la molécule BTHC dans le n-hexane montrant la liaison-H intramoléculaire, la longueur de liaison entre le groupe benzothiényl (noyaux benzénique B+E) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T^*).

Les valeurs des longueurs de liaison sont semblables à celles que l'on retrouve dans l'acétonitrile (TAB 3.5). S'agissant des angles de valence, nous constatons une diminution des valeurs de $C_5 - C_6 - C_1$ et $C_8 - C_{12} - C_{13}$ de 3° et de 12° en moyenne respectivement aux états de relaxation fluorescente de la forme normale et de la forme tautomère. Les angles de valence $C_8 - C_9 - C_{10}$, $C_9 - C_8 - C_{12}$ et $C_{12} - C_{13} - C_{14}$ effectuent des accroissements et des diminutions des valeurs de l'état fondamental à l'état de relaxation fluorescente de la forme normale, et de cette dernière à l'état de relaxation fluorescente de la forme tautomère respectivement. Les angles $C_{14} - C_{15} - C_{16}$, $C_{15} - C_{16} - C_{17}$ et $C_{16} - C_{17} - C_{18}$ ont des chutes drastiques de 7° , 9° et 10° en moyenne respectivement. Paradoxalement l'on remarque que les angles $S_{20} - C_{12} - C_{13}$ et $C_{13} - C_{14} - C_{19}$ ont des accroissements de 8° chacun de l'état fondamental à la fluorescence de la forme normale et restent constant à la fluorescence de la forme tautomère (TAB. 3.6). En ce qui concerne les angles dièdres, l'on remarque que $C_1 C_6 C_5 C_{10}$, $C_{10} C_9 C_8 C_{12}$, $O_7 C_8 C_9 C_{21}$ et $C_4 C_5 C_{10} C_9$ effectuent une rotation de 180° à l'état de relaxation fluorescente de la forme normale avant de retrouver leur état initial à l'état de relaxation fluorescente de la forme tautomère. Les autres angles dièdres restent constants à l'état excité (TAB 3.7). Le pK_a à l'état fondamental par contre passe de 10.65 à 27.73. Par conséquent, la déprotonation du BTHC est beaucoup plus difficile dans le n-hexane que dans l'acétonitrile.

TAB. 3.4 – Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.378	1.397	1.395
$C_2 - C_3$	1.400	1.390	1.392
$C_3 - C_4$	1.376	1.384	1.382
$C_4 - C_5$	1.400	1.407	1.411
$C_5 - C_6$	1.396	1.408	1.413
$C_6 - O_7$	1.351	1.373	1.363
$O_7 - C_8$	1.360	1.363	1.363
$C_8 - C_9$	1.361	1.395	1.428
$C_9 - C_{10}$	1.450	1.455	1.432
$C_{10} - O_{11}$	1.231	1.253	1.328
$O_{11} - H$	1.984	1.430	1.402
$C_{10} - C_5$	1.452		0.979
$C_9 - O_{21}$	1.341	1.319	1.264
$C_8 - C_{12}$	1.439	1.400	1.399
$C_{12} - C_{13}$	1.365	1.407	1.392
$C_{13} - C_{14}$	1.425	1.397	1.405
$C_{14} - C_{15}$	1.410	1.423	1.420
$C_{15} - S_{16}$	1.742	1.755	1.745
$S_{16} - C_{12}$	1.759	1.756	1.770
$C_{14} - C_{17}$	1.402	1.416	1.411
$C_{17} - C_{18}$	1.378	1.376	1.376
$C_{18} - C_{19}$	1.401	1.401	1.403
$C_{19} - C_{20}$	1.382	1.395	1.387
$C_{20} - C_{15}$	1.391	1.379	1.386
Liaison-H intramoléculaire	1.984	1.827	2.020

TAB. 3.5 – Angles de valence ($\text{\AA}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	120.928	120.328	120.465
$C_2 - C_3 - C_4$	119.867	120.233	120.372
$C_3 - C_4 - C_5$	120.298	120.538	120.306
$C_4 - C_5 - C_6$	118.959	120.538	120.306
$C_5 - C_6 - C_1$	121.082	118.099	118.157
$C_6 - O_7 - C_8$	121.182	121.526	121.431
$O_7 - C_8 - C_9$	120.507	121.742	122.381
$C_8 - C_9 - C_{10}$	121.871	123.140	118.020
$C_9 - C_{10} - C_5$	115.472	118.182	119.350
$C_8 - C_9 - O_{21}$	123.148	123.140	118.020
$C_9 - O_{21} - H$	103.423	115.721	121.415
$C_{10} - O_{11} - H$		123.519	124.158
$C_9 - C_{10} - O_{11}$	118.642	101.150	116.863
$C_9 - C_8 - C_{12}$	126.585	127.146	104.661
$C_8 - C_{12} - C_{13}$	128.394	116.119	116.863
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	113.027	127.146	126.251
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	128.880	128.814	129.035
$C_{14} - C_{15} - C_{16}$	119.501	113.155	113.228
$C_{15} - C_{16} - C_{17}$	120.756	112.762	112.723
$C_{16} - C_{17} - C_{18}$	120.977	111.416	111.540
$C_{17} - C_{18} - C_{19}$	118.254	90.839	90.813
$C_{18} - C_{19} - S_{20}$	126.837	111.828	111.696
$C_{19} - S_{20} - C_{12}$	90.766	90.839	90.813
$S_{20} - C_{12} - C_{13}$	112.434	119.532	119.570
$C_{13} - C_{14} - C_{19}$	112.244	120.840	120.905

TAB. 3.6 – Angles diédraux aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule BTHC dans le n-hexane.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	-179.999	-180.000	-180.000
$C_1C_6C_5C_{10}$	179.999	-180.000	180.000
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	-180.000	179.999	-180.000
$O_7C_8C_9O_{21}$	180.000	-179.997	180.000
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-179.997	179.991	180.000
$C_9C_8C_{12}S_{16}$	-179.994	-179.998	-180.000
$C_{12}S_{16}C_{15}C_{20}$	180.000	-180.000	-180.000
$C_{13}C_{14}C_{17}C_{18}$	-180.000	-180.000	180.000
$C_{13}C_{14}C_{15}C_{20}$	-180.000	180.000	180.000
$S_{16}C_{15}C_{14}C_{17}$	180.000	180.000	-180.000
$O_7C_8C_{12}C_{13}$	-179.995	-179.999	-180.000
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	179.998	179.998	180.000
$O_{11}C_{10}C_9C_8$	-179.997	179.991	180.000
$C_6O_7C_8C_{12}$	-179.998	-179.999	-180.000
$C_4C_5C_{10}C_9$	-179.997	179.999	-180.000
$C_1C_6O_7C_8$	179.999	-180.000	180.000

3.1.2 Propriétés de la géométrie optimisée du 2-Furyl-3-HQ (FHQ) et Pka

a) Dans l'acetonitrile

La conformation la plus stable de la molécule FHQ à l'état fondamental $S_0(N)$ et aux états de relaxation fluorescente $S'_1(N^*)$ et $S'_1(T^*)$, dans le solvant polaire aprotique acétonitrile, est présentée à Fig 3.7, Fig 3.8, Fig 3.9.

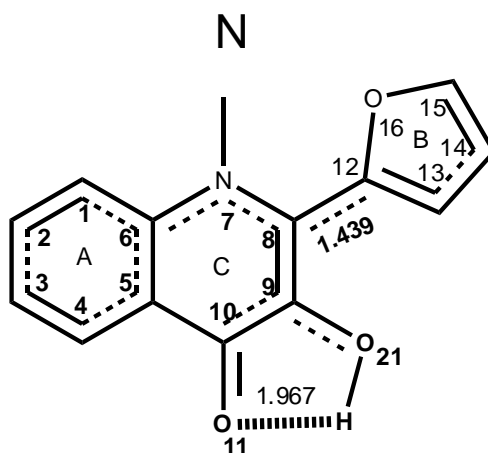


FIG. 3.7 – Structure de la molécule FHQ dans l'acetonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.

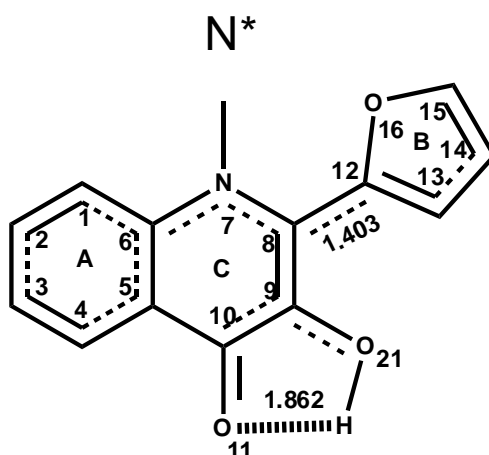


FIG. 3.8 – Structure de la molécule FHQ dans l’acetonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N^*).

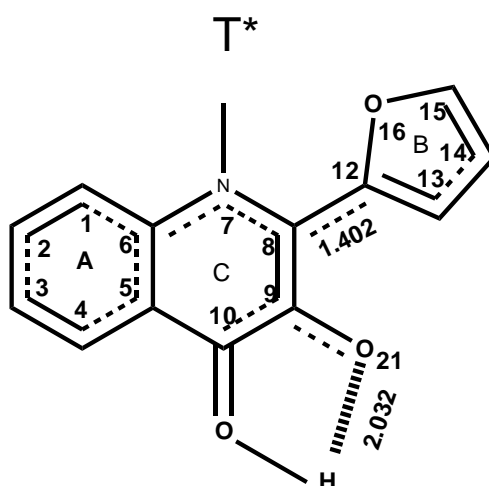


FIG. 3.9 – Structure de la molécule FHQ dans l’acetonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T^*).

Nous observons un raccourcissement de la longueur de liaison $C_8 - C_{12}$ joignant la partie quinolone au groupe furan et un raccourcissement de $C_9 - O_{21}$ portant le groupe hydroxyle. Par ailleurs, nous observons un allongement de la longueur de liaison $C_8 - C_9$ de la partie quinolone et celle de $C_{10} - O_{11}$ du groupe carbonyle (TAB 3.7). Ces variations de longueurs de liaison ont un impact sur les angles de liaison (TAB 3.8 et TAB 3.9).

TAB. 3.7 – Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.37403	1.40461	1.39916
$C_2 - C_3$	1.40257	1.38155	1.38721
$C_3 - C_4$	1.37379	1.39647	1.38905
$C_4 - C_5$	1.40173	1.40017	1.40778
$C_5 - C_6$	1.40730	1.41477	1.42153
$C_6 - N_7$	1.36436	1.38676	1.37958
$N_7 - C_8$	1.37262	1.36313	1.36623
$C_8 - C_9$	1.36650	1.41512	1.44084
$C_9 - C_{10}$	1.44451	1.44639	1.42927
$C_{10} - C_5$	1.45132	1.43643	1.40535
$C_{10} - O_{11}$	1.23792	1.26041	0.97704
$O_{11} - H$	1.967	1.862	0.977
$O_{21} - H$	0.980	0.995	2.032
$C_9 - O_{21}$	1.34318	1.43643	1.26177
$C_8 - C_{12}$	1.43943	1.40250	1.40195
$C_{12} - C_{13}$	1.36373	1.31554	1.26177
$C_{13} - C_{14}$	1.42226	1.40250	1.40195
$C_{14} - C_{15}$	1.35418	1.39230	1.38893
$C_{15} - O_{16}$	1.35468	1.40658	1.40874
$O_{16} - C_{12}$	1.36490	1.36465	1.36354
Liaison-H intramoléculaire	1.967	1.862	2.032

La modification des longueurs de liaison est due à la délocalisation des électrons entre la partie quinolone et le groupe furan [43]. On observe, à l'état fondamental une liaison-H intramoléculaire de 1.967Å entre le proton du groupe hydroxyle et l'oxygène du groupe carbonyle. Cette valeur est réduite à 1.862Å à l'état de relaxation $S'_1(N^*)$ (Fig 3.8) et augmente pour l'état de relaxation excité de la forme tautomère $S'_1(T^*)$ (Fig 3.9). Ces valeurs sont proches de celles calculées plus haut pour la molécule BTHC. Les longueurs de liaison entre la partie quinolone et le groupe furan en position para sont de 1.44Å à l'état fondamental $S_0(N)$ et de 1.40Å dans les deux états normal $S'_1(N^*)$ et tautomère $S'_1(T^*)$ (Fig 3.9). La structure géométrique de la molécule demeure stable à cause de la valeur du Pka 15.57 qui est plus grande que celle du BTHC dans l'acétonitrile. Par conséquent, la photodissociation du colorant y est beaucoup plus difficile et la réaction ESIPT plus favorable.

TAB. 3.8 – Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	120.891	120.390	120.503
$C_2 - C_3 - C_4$	119.661	120.034	120.130
$C_3 - C_4 - C_5$	120.755	120.619	120.538
$C_4 - C_5 - C_6$	119.174	118.755	118.660
$C_5 - C_6 - C_1$	119.778	120.432	120.208
$C_6 - N_7 - C_8$	123.313	125.810	125.547
$N_7 - C_8 - C_9$	119.126	115.010	117.232
$C_8 - C_9 - C_{10}$	122.071	123.668	118.070
$C_9 - C_{10} - C_5$	116.171	117.057	122.678
$C_8 - C_9 - O_{21}$	122.799	121.887	123.398
$C_9 - O_{21} - H$	102.749	101.754	
$C_{10} - O_{11} - H$			104.768
$O_{11} - C_{10} - C_5$	125.594	126.813	120.768
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	106.188	106.197	106.311
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	106.521	107.083	107.021
$C_{14} - C_{15} - O_{16}$	110.386	110.495	110.430
$C_{15} - O_{16} - C_{12}$	107.099	107.067	107.210
$O_{16} - C_{12} - C_{13}$	109.805	109.158	109.029

Nous remarquons un accroissement 3° et de 5° des angles $C_6 - N_7 - C_8$ et $C_9 - N_{10} - C_5$ respectivement de l'état de relaxation fluorescente de la forme normale à l'état de relaxation fluorescente de la forme tautomère. Les angles de valence $N_7 - C_8 - C_9$ et $C_8 - C_9 - C_{10}$ diminuent de 2° et 5° respectivement après la réaction ESIPT. Les angles dièdres $O_7C_8C_9O_{21}$, $C_8C_9C_{10}O_{11}$, $C_5C_{10}C_9O_{21}$ et $C_2C_1C_6N_7$ effectuent une rotation de 180° de l'état fondamental à l'état de relaxation fluorescente de la forme normale. Par contre les angles dièdres $C_3C_4C_5C_{10}$, $C_1C_6C_5C_{10}$, $C_{10}C_9C_8C_{12}$ et $C_6O_7C_8C_{12}$ sont l'objet d'une rotation de 180° après la réaction ESIPT.

TAB. 3.9 – Angles diédrales ($\check{r}C$)aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans l'acétonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	180.000	180.000	-179.992
$C_1C_6C_5C_{10}$	-180.000	-180.000	179.992
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	-180.000	-180.000	179.986
$O_7C_8C_9O_{21}$	179.999	-180.000	-179.998
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-179.998	180.000	179.994
$C_9C_8C_{12}O_{16}$	-179.990	-179.999	-179.987
$O_7C_8C_{12}C_{13}$	-179.996	-179.999	-179.991
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	-179.999	180.000	179.998
$C_6O_7C_8C_{12}$	180.000	180.000	-179.987
$C_2C_1C_6N_7$	-180.000	180.000	179.996

b) Dans le n-hexane

Tout comme avec le BTHC, la conformation de la molécule est presque identique à celle de l'acétonitrile (Fig 3.10, TAB 3.10).

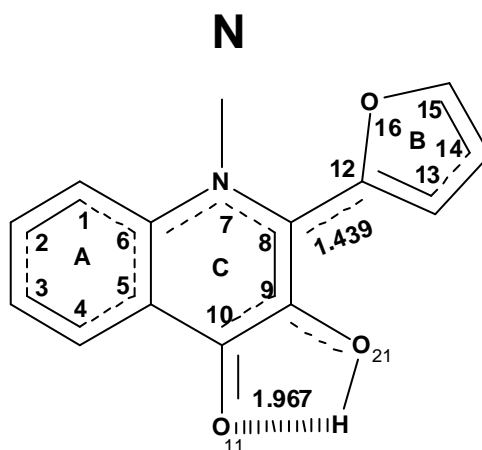


FIG. 3.10 – Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.

TAB. 3.10 – Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.374	1.407	1.400
$C_2 - C_3$	1.403	1.380	1.385
$C_3 - C_4$	1.374	1.398	1.391
$C_4 - C_5$	1.402	1.400	1.405
$C_5 - C_6$	1.407	1.413	1.419
$C_6 - C_1$	1.404	1.388	1.388
$C_6 - N_7$		1.388	1.380
$N_7 - C_8$	1.373	1.361	1.364
$C_8 - C_9$	1.367	1.410	1.436
$C_9 - C_{10}$	1.445	1.451	1.425
$C_{10} - C_5$	1.451	1.437	1.410
$C_{10} - O_{11}$	1.238	1.255	1.334
$O_{11} - H$			0.977
$O_{21} - H$	0.980	0.997	2.037
$C_9 - O_{21}$	1.343	1.316	1.266
$C_8 - C_{12}$	1.439	1.408	1.407
$C_{12} - C_{13}$	1.364	1.387	1.384
$C_{13} - C_{14}$	1.422	1.410	1.411
$C_{14} - C_{15}$	1.354	1.362	1.361
$C_{15} - O_{16}$	1.355	1.359	1.357
$O_{16} - C_{12}$	1.365	1.374	1.375
Liaison-H intramoléculaire	1.967	1.842	2.037

Les valeurs des Pka sont calculées. La réaction ESIPT est préservée à l'état excité. Nous observons une rotation de 180° du groupe furan par rapport à la partie quinolone, à l'état $S'_1(N^*)$ (Fig 3.11). A l'état fondamental, la valeur du pka dans le n-hexane est à 34.15.

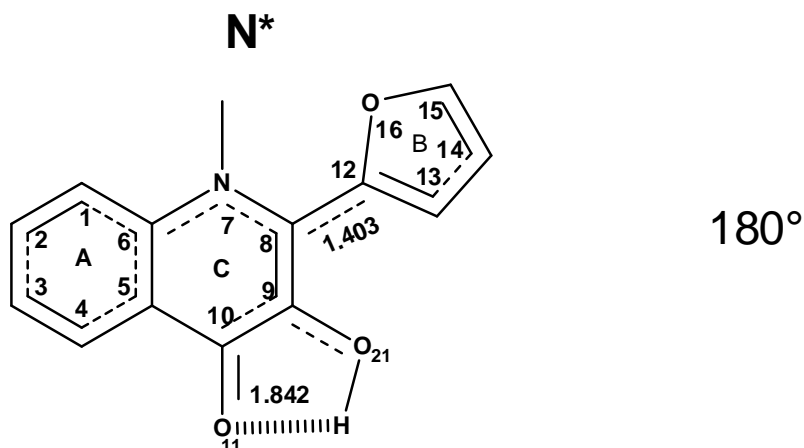


FIG. 3.11 – Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N^*).

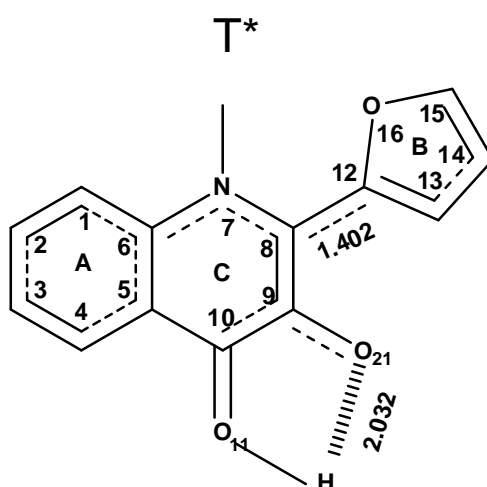


FIG. 3.12 – Structure de la molécule FHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T^*).

Cette valeur est proche du double de celle obtenue dans l'acétonitrile. Le caractère non-anionique de la molécule FHQ dans le n-hexane est par conséquent beaucoup plus prononcé.

Les angles de valence restent identiques à ceux obtenus dans l'acétonitrile. Cependant les angles dièdres $C_9C_8C_{12}O_{16}$ et $O_7C_8C_{12}C_{13}$ sont l'objet d'une rotation à l'excitation de la sonde. Pendant ce temps, l'angle dièdre $C_2C_1C_6N_7$ effectue une rotation de 180° après la réaction ESIPT.

TAB. 3.11 – Angles de valence ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	120.891	120.307	120.443
$C_2 - C_3 - C_4$	119.661	120.274	120.223
$C_3 - C_4 - C_5$	120.755	120.383	120.444
$C_4 - C_5 - C_6$	119.174	118.819	118.735
$C_5 - C_6 - C_1$	119.778	120.630	120.305
$C_5 - C_6 - N_7$	119.577	119.513	118.958
$C_6 - N_7 - C_8$	123.313	126.095	125.729
$N_7 - C_8 - C_9$	119.126	114.949	117.139
$C_8 - C_9 - C_{10}$	122.071	123.604	118.270
$C_9 - C_{10} - C_5$	116.171	117.124	122.637
$C_8 - C_9 - O_{21}$	122.799	122.286	123.163
$C_9 - O_{21} - H$	102.749	101.342	
$C_{10} - O_{11} - H$			104.829
$O_{11} - C_{10} - C_5$	125.594	126.997	120.542
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	106.188	106.194	106.284
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	106.521	107.049	107.016
$C_{14} - C_{15} - O_{16}$	110.386	110.473	110.400
$C_{15} - O_{16} - C_{12}$	107.099	106.976	107.100
$O_{16} - C_{12} - C_{13}$	109.805	109.308	109.200

TAB. 3.12 – Angles diédraux ($\check{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule FHQ dans le n-hexane.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	180.000	180.000	-180.000
$C_1C_6C_5C_{10}$	-180.000	-180.000	180.000
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	-180.000	-180.000	179.985
$N_7C_8C_9O_{21}$	179.998	-180.000	-179.997
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-179.998	179.998	179.993
$C_9C_8C_{12}O_{16}$	-179.990	179.999	-179.986
$O_7C_8C_{12}C_{13}$	-179.996	180.000	-179.993
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	-179.999	180.000	179.997
$C_6O_7C_8C_{12}$	180.000	180.000	-179.985
$C_2C_1C_6N_7$	-180.000	180.000	-180.000

3.1.3 Propriétés de la géométrie optimisée du 1-Méthyl-2-Furyl-3-HQ (MFHQ) et Pka

a) Dans l'acétonitrile

Les longueurs de liaison de la molécule MFHQ sont similaires à celles de la molécule FHQ. Les longueurs de liaisons intramoléculaires aux états $S_0(N)$, $S_1(N^*)$ et $S_1(T^*)$ sont respectivement 1.952Å, 1.830Å et 2.023Å (Fig 3.13, Fig 3.14, Fig 3.15).

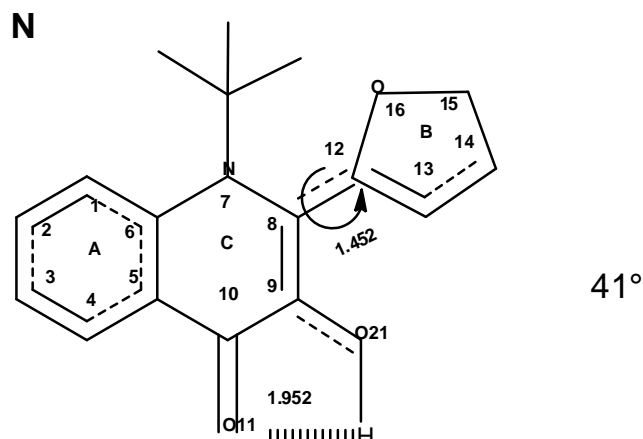


FIG. 3.13 – Structure de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.

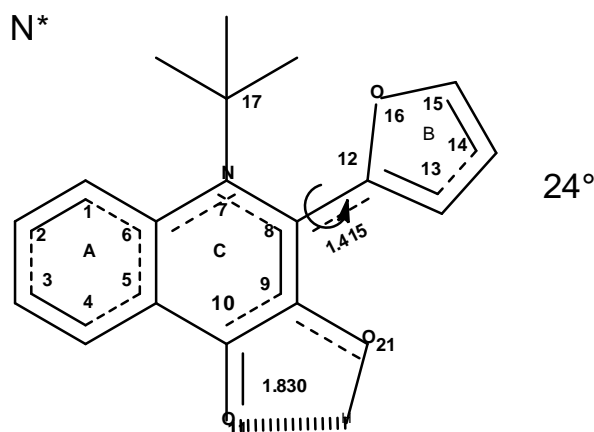


FIG. 3.14 – Structure de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N^*).

Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle du FHQ. La conformation de la molécule n'est pas plane. L'angle diédral entre la partie quinolone et le groupe furan est de 41° pour la forme normale et 27° pour la forme tautomère à l'état fondamental. Ces angles diminuent respectivement à 24° à l'état $S_1(N^*)$ et 22° à l'état $S_1(T^*)$ (Fig 3.14, Fig 3.15 et TAB 3.15).

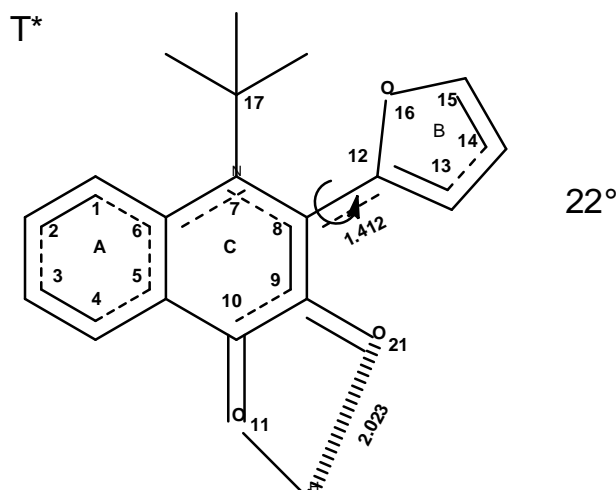


FIG. 3.15 – Structure de la molécule MFHQ dans l’acétonitrile montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T^*).

Ces distortions sont dues à un encombrement stérique entre les groupes furan et N-méthyl telles que les études précédentes l’ont révélées [53]. Les calculs de pka donnent une valeur de 16.26 à l’état fondamental. Par conséquent, la molécule MFHQ est moins acide que son parent FHQ à l’état fondamental. La planéité de la molécule aux états excités N^* et T^* , due à une augmentation de la conjugaison électronique (extension du système d’électrons π) va abaisser l’énergie du niveau supérieure S_1 . En effet, l’extension du système d’électrons π s’accompagne du déplacement des spectres d’absorption et de fluorescence vers les grandes longueurs d’onde. Paradoxalement, l’absence de planéité de la molécule à l’état fondamental augmente son énergie. Par conséquent, le Déplacement de Stokes ainsi que le rendement quantique de fluorescence devraient croître[1]. L’introduction du groupe méthyl conduit à un accroissement du déplacement de Stokes de 593 cm^{-1} . Ainsi comme prédit dans la littérature, moins la distorsion est observable, plus la réaction ESIP T est favorable[53]. Par ailleurs, l’on assiste à une augmentation de l’angle de valence $C_6 - N_7 - C_8$ à l’état fondamental, de 123.31° dans la molécule FHQ à 120.7° dans la molécule MFHQ. Une différence de 4° et 3° respectivement est observée aux états de relaxation fluorescente des formes normale et tautomère (TAB 3.11 et TAB 3.14).

TAB. 3.13 – Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.376	1.407	1.400
$C_2 - C_3$	1.399	1.381	1.386
$C_3 - C_4$	1.373	1.393	1.386
$C_4 - C_5$	1.401	1.402	1.409
$C_5 - C_6$	1.411	1.417	1.423
$C_6 - C_1$	1.408	1.387	1.388
$C_6 - N_7$	1.376	1.407	1.399
$N_7 - C_8$	1.387	1.377	1.378
$C_8 - C_9$	1.367	1.411	1.445
$C_9 - C_{10}$	1.443	1.449	1.426
$C_{10} - O_{11}$	1.238	1.261	1.337
$O_{11} - H$	1.952	1.830	0.977
$C_{10} - C_5$	1.446	1.429	1.401
$O_{21} - H$	0.980	0.997	2.023
$C_9 - O_{21}$	1.343	1.316	1.262
$C_8 - C_{12}$	1.452	1.415	1.412
$C_{12} - C_{13}$	1.362	1.391	1.389
$C_{13} - C_{14}$	1.422	1.407	1.409
$C_{14} - C_{15}$	1.355	1.363	1.363
$C_{15} - O_{16}$	1.351	1.352	1.352
$O_{16} - C_{12}$	1.366	1.373	1.375
$N_7 - H_{17}$	1.456	1.453	1.456
Liaison-H intramoléculaire	1.952	1.830	2.023

TAB. 3.14 – Angles de valence aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	121.219	120.407	120.592
$C_2 - C_3 - C_4$	119.104	120.008	119.890
$C_3 - C_4 - C_5$	120.981	120.443	120.551
$C_4 - C_5 - C_6$	119.962	119.360	119.303
$C_5 - C_6 - C_1$	118.380	119.636	119.283
$C_5 - C_6 - N_7$	120.534	119.855	119.478
$C_6 - N_7 - C_8$	120.700	122.499	121.993
$C_6 - C_1 - C_2$	120.352	120.084	120.328
$N_7 - C_8 - C_9$	120.165	115.426	117.373
$C_8 - C_9 - C_{10}$	122.348	123.866	118.707
$C_9 - C_{10} - C_5$	115.626	116.426	121.531
$C_{10} - C_5 - C_6$	120.139	118.917	117.502
$C_8 - C_9 - O_{21}$	122.989	122.939	123.306
$C_9 - O_{21} - H$	102.6381	100.942	104.610
$C_{10} - O_{11} - H$			104.543
$O_{11} - C_{10} - C_5$	125.813	127.497	120.831
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	106.529	106.544	106.622
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	106.1608	106.654	106.678
$C_{14} - C_{15} - O_{16}$	110.6284	110.658	110.622
$C_{15} - O_{16} - C_{12}$	107.134	107.234	107.320
$O_{16} - C_{12} - C_{13}$	109.545	108.909	108.755

Les angles de valence $N_7 - C_8 - C_9$, $C_9 - C_{10} - C_5$ et $C_9 - O_{21} - H$ ont des accroissements de 2° , 6° et 4° respectivement après la réaction ESIPT. Par contre les angles $C_8 - C_9 - C_{10}$ et $O_{11} - C_{10} - C_5$ ont des diminutions de valeurs de 5° et 6° respectivement après la réaction ESIPT. Dans le cas des angles dièdres, l'angle $C_3 C_4 C_5 C_{10}$ effectue une rotation de 180° autour de l'axe $C_4 - C_5$ durant l'absorption et revient à la position initiale après la réaction ESIPT, alors que les angles $C_{10} C_9 C_8 C_{12}$, $N_7 C_8 C_9 O_{21}$, $C_5 C_{10} C_9 O_{21}$, $C_2 C_1 C_6 N_7$ et $N_7 C_8 C_{12} C_{13}$ rotent de 2° , 4° , 4° , 4° et 17° en moins respectivement autour des axes $C_9 - C_8$, $C_8 - C_9$, $C_{10} - C_9$, $C_1 - C_6$ et $C_8 - C_{12}$ durant le processus d'absorption. Par contre les angles $C_9 C_8 C_{12} O_{16}$ et $C_6 O_7 C_8 C_{12}$ augmentent de 13° et 12° , par rotation autour des axes $C_8 - C_{12}$, $O_7 - C_8$ respectivement durant le même processus.

TAB. 3.15 – Angles diédraux aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans l'acétonitrile.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans l'acétonitrile	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	-179.363	179.279	-179.796
$C_1C_6C_5C_{10}$	179.620	-177.679	-178.811
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	173.031	171.010	171.459
$N_7C_8C_9O_{21}$	179.187	175.460	174.254
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-178.376	178.936	179.205
$C_9C_8C_{12}O_{16}$	-139.069	-156.208	-157.922
$N_7C_8C_{12}C_{13}$	-147.055	-160.368	-161.233
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	175.112	171.184	170.591
$C_6O_7C_8C_{12}$	-169.300	-157.941	-158.015
$C_2C_1C_6N_7$	179.816	175.831	175.949

TAB. 3.16 – Variations des longueurs de liaison interatomiques (Å) entre le 2-(2-benzothienyl)-3HC, le 2-furyl-3HQ et le 1-méthyl-2-furyl-3HQ, à l'état fondamental S0(N), aux premiers états de relaxation excités des formes normale et tautomère S'1(N) et S'1(T) respectivement dans l'acétonitrile.

	BTHC			FHC			MFHC		
	N	N*	T*	N	N*	T*	N	N*	T*
Liaison-H intramoléculaire	1.984	1.866	2.023	1.967	1.862	2.032	1.952	1.830	2.023
$C8 - C9$	1.361	1.402	1.433	1.367	1.415	1.441	1.367	1.411	1.445
$C10 - O11$	1.231	1.257	1.329	1.238	1.260	1.336	1.238	1.261	1.337
$O11 - H$	1.984	1.866	0.978	1.967	1.862	0.977	1.952	1.830	0.977
$C10 - C5$	1.452	1.433	1.400	1.451	1.436	1.405	1.446	1.429	1.401
$O21 - H$	0.979	0.993	2.023	0.980	0.995	2.032	0.980	0.997	2.023
$C9 - O21$	1.341	1.320	1.260	1.343	1.316	1.262	1.343	1.316	1.262
$C8 - C12$	1.439	1.394	1.394	1.439	1.403	1.402	1.452	1.415	1.412
$C12 - C13$	1.365	1.413	1.413	1.364	1.392	1.389	1.362	1.391	1.389
$C13 - C14$	1.425	1.393	1.393	1.422	1.407	1.409	1.422	1.407	1.409

b) Dans le n-hexane

La conformation la plus stable de la molécule MFHQ dans le n-hexane est pratiquement la même que celle observée dans l'acétonitrile. Cependant nous remarquons une rotation du groupe furan de 2° en moins après la réaction ESIPT (Fig 3.16, Fig 3.17, Fig 3.18). Par ailleurs les variations des angles de valence et des angles dièdres restent pratiquement les mêmes que celles trouvées dans l'acétonitrile (TAB 3.16, TAB 3.18, TAB 3.19, TAB 3.20). Le calcul du pka à l'état fondamental indique 34.91 dans le n-hexane. Le caractère non-anionique est par conséquent plus marqué pour le MFHQ que pour le FHQ.

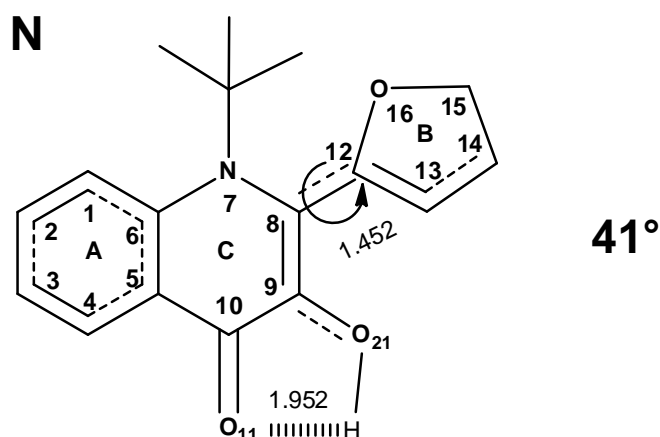


FIG. 3.16 – Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone à l'état fondamental.

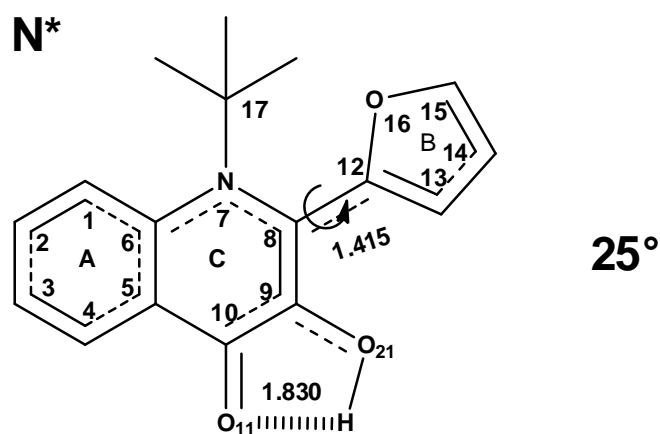


FIG. 3.17 – Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme normale (N*).

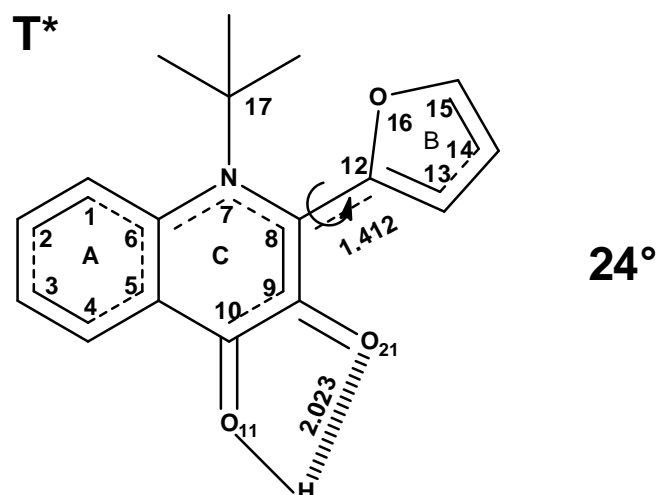


FIG. 3.18 – Structure de la molécule MFHQ dans le n-hexane montrant la liaison intramoléculaire-H, la longueur de liaison entre le groupe furyl (noyaux benzénique B) et la partie chromone au premier état de relaxation fluorescente de la forme tautomère (T*).

TAB. 3.17 – Angles diédraux ($\tilde{r}C$) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.

	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_3C_4C_5C_{10}$	-179.363	179.071	-179.801
$C_1C_6C_5C_{10}$	179.620	-177.287	-178.611
$C_{10}C_9C_8C_{12}$	173.031	172.622	173.100
$N_7C_8C_9O_{21}$	179.187	176.178	174.651
$C_8C_9C_{10}O_{11}$	-178.376	178.714	179.267
$C_9C_8C_{12}O_{16}$	-139.069	-154.749	-156.473
$N_7C_8C_{12}C_{13}$	-147.055	-159.249	-159.739
$C_5C_{10}C_9O_{21}$	175.112	171.150	170.565
$C_6O_7C_8C_{12}$	-169.300	-159.453	-159.543
$C_2C_1C_6N_7$	179.816	175.457	175.697

TAB. 3.18 – Distances interatomiques aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.

Liaisons atomiques	Etat fondamental	Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
		Forme normale	Forme tautomère
$C_1 - C_2$	1.376	1.410	1.400
$C_2 - C_3$	1.399	1.380	1.385
$C_3 - C_4$	1.373	1.394	1.388
$C_4 - C_5$	1.401	1.403	1.406
$C_5 - C_6$	1.411	1.416	1.421
$C_6 - C_1$	1.408	1.387	1.390
$C_6 - N_7$	1.376	1.410	1.399
$N_7 - C_8$	1.387	1.376	1.376
$C_8 - C_9$	1.367	1.406	1.416
$C_9 - C_{10}$	1.443	1.455	1.422
$C_{10} - O_{11}$	1.238	1.255	1.335
$O_{11} - H$	1.952	1.808	0.977
$C_{10} - C_5$	1.446	1.429	1.405
$O_{21} - H$	0.980	1.000	2.031
$C_9 - O_{21}$	1.343	1.315	1.266
$C_8 - C_{12}$	1.452	1.420	1.416
$C_{12} - C_{13}$	1.362	1.386	1.385
$C_{13} - C_{14}$	1.422	1.410	1.411
$C_{14} - C_{15}$	1.355	1.361	1.361
$C_{15} - O_{16}$	1.351	1.353	1.353
$O_{16} - C_{12}$	1.366	1.373	1.375
$N_7 - H_{17}$	1.456	1.452	1.454
Liaison-H intramoléculaire	1.952	1.808	2.031

TAB. 3.19 – Angles de valence (\AA°) aux états fondamental et de relaxation fluorescente de la molécule MFHQ dans le n-hexane.

Angles de valence	Etat fondamental		Etat de relaxation fluorescente dans le n-hexane	
			Forme Normale	Forme Tautomère
$C_1 - C_2 - C_3$	121.219		120.407	120.592
$C_2 - C_3 - C_4$	119.104		120.008	119.890
$C_3 - C_4 - C_5$	120.981		120.443	120.551
$C_4 - C_5 - C_6$	119.962		119.360	119.303
$C_5 - C_6 - C_1$	118.380		119.636	119.283
$C_5 - C_6 - N_7$	120.534		119.855	119.478
$C_6 - N_7 - C_8$	120.700		122.499	121.993
$C_6 - C_1 - C_2$	120.352		120.084	120.328
$N_7 - C_8 - C_9$	120.165		115.426	117.373
$C_8 - C_9 - C_{10}$	122.348		123.866	118.707
$C_9 - C_{10} - C_5$	115.6256		116.426	121.531
$C_{10} - C_5 - C_6$	120.1395		118.917	117.502
$C_8 - C_9 - O_{21}$	122.990		122.939	123.306
$C_9 - O_{21} - H$	102.638		100.942	
$C_{10} - O_{11} - H$				104.610
$O_{11} - C_{10} - C_5$	125.813		127.497	120.831
$C_{12} - C_{13} - C_{14}$	106.529		106.544	106.622
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	106.161		106.654	106.678
$C_{14} - C_{15} - O_{16}$	110.628		110.658	110.622
$C_{15} - O_{16} - C_{12}$	107.134		107.234	107.320
$O_{16} - C_{12} - C_{13}$	109.545		108.909	108.755

TAB. 3.20 – Variations des longueurs de liaison interatomiques entre le 2-(2-benzothienyl)-3HC, le 2-furyl-3HQ et le 1-méthyl-2-furyl-3HQ, à l'état fondamental S0(N), aux premiers états de relaxation excité des formes normale et tautomère S'1(N) et S'1(T) respectivement dans le n-hexane.

	BTHC			FHC			MFHC		
	N	N*	T*	N	N*	T*	N	N*	T*
Liaison-H intramoléculaire	1.984	1.827	2.020	1.967	1.842	2.037	1.952	1.830	2.023
$C_8 - C_9$	1.361	1.395	1.428	1.367	1.410	1.436	1.367	1.411	1.445
$C_{10} - O_{11}$	1.231	1.253	1.328	1.238	1.255	1.334	1.238	1.261	1.337
$O_{11} - H$	1.984	1.827	0.979	1.967	1.842	0.977	1.952	1.830	0.977
$C_{10} - C_5$	1.452	1.430	1.402	1.451	1.437	1.410	1.446	1.429	1.410
$O_{21} - H$	0.979	0.997	2.020	0.980	0.997	2.037	0.980	0.997	2.023
$C_9 - O_{21}$	1.341	1.318	1.264	1.343	1.316	1.266	1.343	1.316	1.266
$C_8 - C_{12}$	1.439	1.400	1.399	1.439	1.408	1.407	1.452	1.415	1.412
$C_{12} - C_{13}$	1.365	1.407	1.392	1.364	1.387	1.384	1.362	1.391	1.389
$C_{13} - C_{14}$	1.425	1.397	1.405	1.422	1.409	1.411	1.422	1.407	1.409

3.2 ETUDE DES PROPRIETES SPECTRALES

3.2.1 Propriétés d'absorption et d'émission du BTHC

Dans l'acétonitrille

La longueur d'onde au maximum d'absorption calculée au diagramme de Jablonski (Fig 3.19) est de 386nm. Elle est obtenue avec une erreur relative de 8% par rapport aux données de son analogue BFHC publié par Klymchenko et al [49] pour la transition $S_0(N) \rightarrow S_1(N^*)$. Cette transition est de type $\Pi - \Pi^*$ puisque la force d'oscillateur 0.98 est très élevée. Comme conséquence, le spectre d'absorption montre une efficacité d'absorption élevée (Fig 3.20).

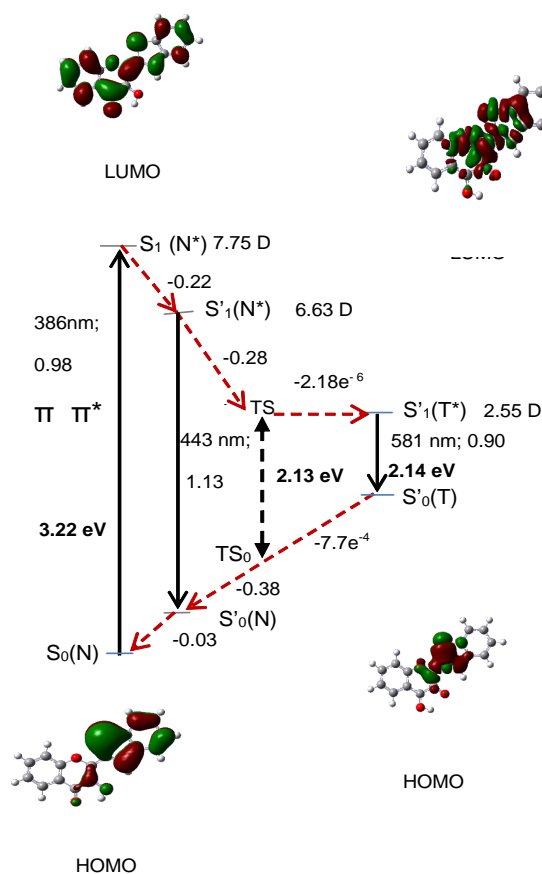


FIG. 3.19 – Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-(2-benzothiényl)-3HC dans l'acétonitrille. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.

En comparant la sonde BTHC aux autres sondes étudiées dans ce travail, la bande d'absorption est la plus élevée. La position de l'émission maximale de la forme normale excitée N^*

à l'état $S'_1(N^*)$ est de 443nm. Dans le cas de l'analogue BFHC, la valeur mesurée par Klymchenko et al était de 418nm [49]. La force d'oscillateur correspondante 1.10 reste très élevée, conduisant à une valeur de la constante radiative et un rendement quantique élevés [49]. En conséquence, la probabilité de la désactivation radiative à partir de l'état $S'_1(N^*)$ devrait être très élevée. La position de l'émission maximum de la forme tautomère a été calculée à 581nm. Le déplacement de Stokes dans ce cas est de 8695 cm^{-1} . Ces différents résultats présentent une incertitude relative de 6% et 7 % respectivement pour les formes N^* et T^* par rapport aux mesures effectuées pour l'analogue. La force d'oscillateur, 0.90, correspondant à la forme T^* demeure élevée.

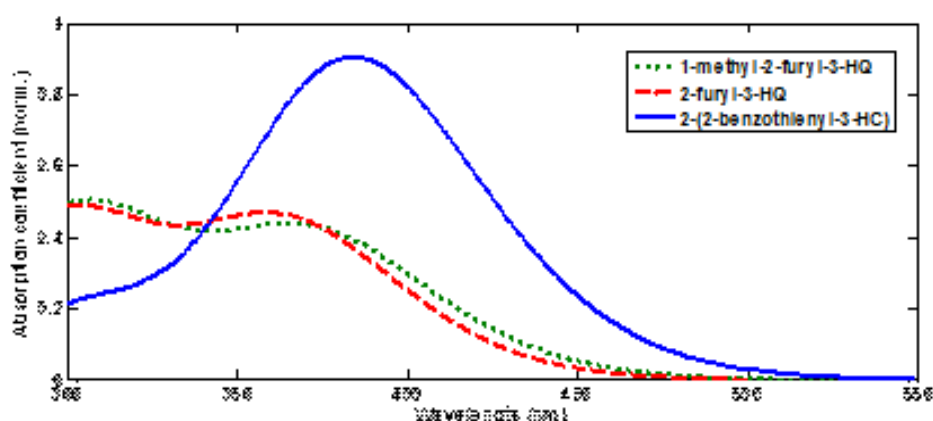


FIG. 3.20 – Spectre d'absorption du 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile.

Dans le n-hexane

Le diagramme de Jablonski (Fig 3.21) indique un maximum d'absorption à 370nm et une force d'oscillateur de 0.86. Ces valeurs sont légèrement plus petites que celles calculées dans l'acétonitrile. Etant donné que la force d'oscillateur demeure élevée, l'absorption est une transition de type $\Pi - \Pi^*$. Le spectre d'absorption (Fig 3.22) montre que l'intensité de la bande d'absorption est la plus élevée comparativement aux hydroxyquinolones FHQ et MFHQ étudiées ici. Nous observons un déplacement des bandes d'absorption et d'émission vers les courtes longueurs d'ondes dans le n-hexane. La position du maximum d'émission de la forme normale a été calculée à 415nm tandis que le maximum d'émission de la forme tautomère est calculé à 544nm. Nous constatons un déplacement de Stokes d'environ 50 cm^{-1} . Les forces d'oscillateurs, 0.91 pour la forme N^* et 0.71 pour la forme T^* , restent élevées.

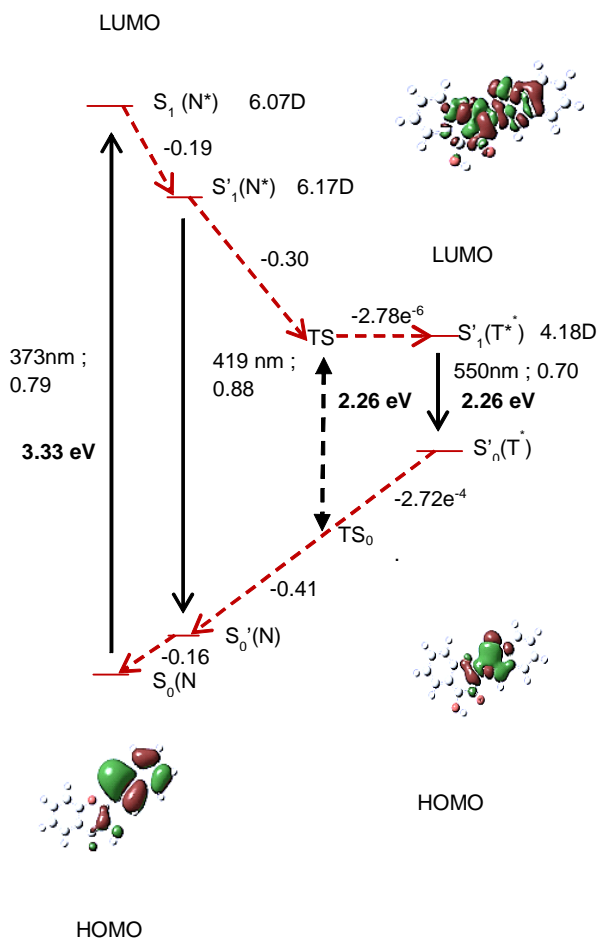
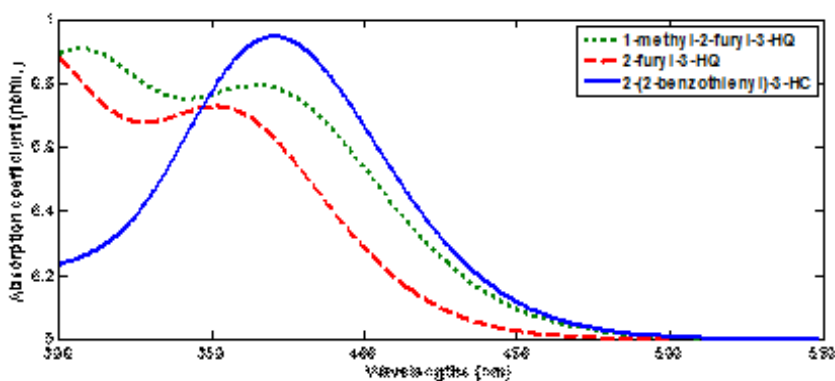


FIG. 3.21 – Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-(2-benzothienyl)-3HC dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamentale et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.



Spectre d'absorption du 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans le n-hexane.

3.2.2 Propriétés d'absorption et d'émission du FHQ

Dans l'acétonitrile

Le diagramme de Jablonski (Fig 3.23) révèle un maximum d'absorption à 365nm. Cette valeur est compatible avec celle publiées pour quelques dérivés hydroxyquinolones [50]. La force d'oscillateur, 0.48, indique une efficacité d'absorption moyenne. Le maximum d'émission de la forme normale N* calculée est 414nm avec une force d'oscillateur correspondante de 0.53. La longueur d'onde calculée de l'émission maximum de la forme tautomère, 520nm, est très proche de celle mesurée, 518nm, pour le 2-thiényl-3HQ [50].

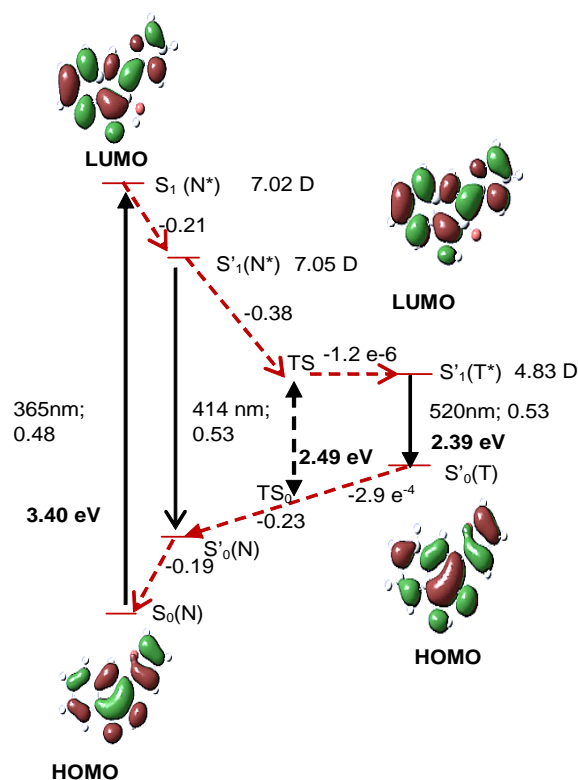


Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits pleins), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.

Le déplacement de Stokes a été calculée à la valeur de 8166 cm^{-1} . La force d'oscillateur, 0.53, est la même pour la forme normale N^* et pour la forme tautomère à l'état S'_1 . Nous pouvons par conséquent prédire une égalité des constantes de vitesse pour la désexcitation radiatives pour les formes N^* et T^* .

Dans le n-hexane

Le diagramme de Jablonski (Fig 3.24) présente un maximum d'absorption à la position 357nm. La force d'oscillateur, 0.34, est plus petite que celle calculée dans l'acétonitrile. Les longueurs d'onde correspondant à l'émission maximum pour les formes N^* et T^* sont respectivement de 401nm et 509nm. Ces valeurs spectroscopiques sont plus petites que celle calculées dans l'acétonitrile. Par conséquent on observe un déplacement hypsochrome. La force d'oscillateur, 0.37, est la même pour les formes N^* et T^* .

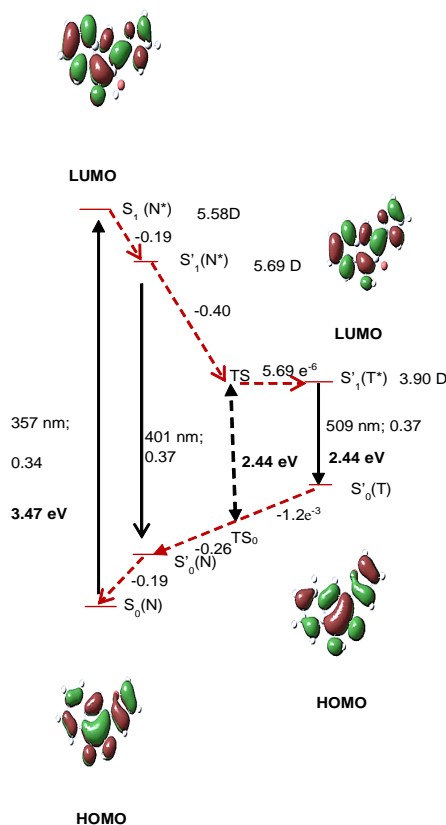


FIG. 3.22 – Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 2-furyl-3HQ dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamentale et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits forts), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamentale et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.

3.2.3 Propriétés d'absorption et d'émission du MFHQ

Dans l'acétonitrile

Les spectres d'absorption de la sonde MFHQ et de son parent FHQ (Fig 3.20) se superposent quasiment, en accord avec les travaux précédents sur les molécules 3HQs [50]. L'introduction du groupe N-méthyl sur l'hétérocycle azoté déplace les positions des maxima d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde. La force d'oscillateur, 0.47, correspondant à la forme T* est inférieure à celle du FHQ, conduisant ainsi à une constante de vitesse de désexcitation radiative inférieure pour la bande d'émission de la forme T*. En conséquence, le déplacement de Stokes augmente 593cm^{-1} .

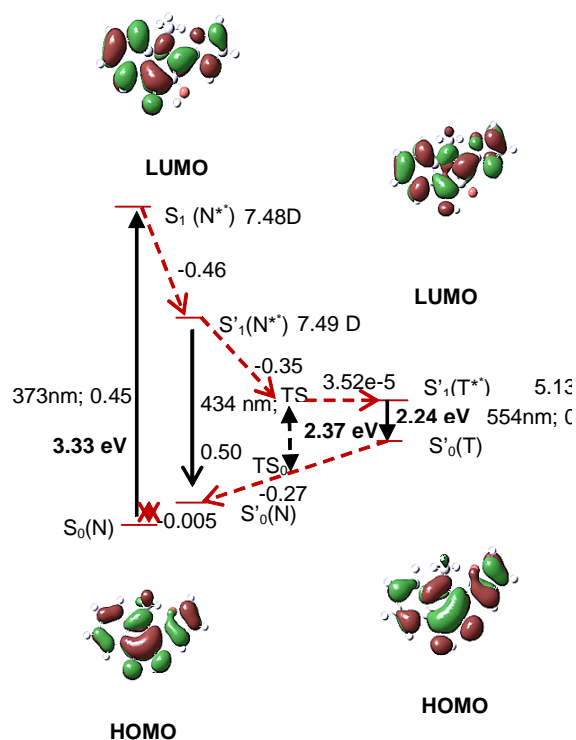


FIG. 3.23 – Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile. Orbitales moléculaires à l'état fondamental et aux états excités des formes normale et tautomère. Énergies de transition (traits pleins), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.

Dans le n-hexane

L'introduction du groupe N-méthyl sur l'hétérocycle azoté déplace les positions des bandes d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement est probablement dû à la conformation non plane de la molécule à l'état fondamental et d'autre part à l'aplanissement de la molécule à l'état excité. Une augmentation du déplacement de Stokes de 658 cm^{-1} est observée. Paradoxalement, le changement de solvant, entraîne un déplacement des maxima vers les courtes longueurs d'onde (Fig 3.26). Cependant, le déplacement de Stokes demeure presque inchangé. La force d'oscillateur décroît de 0.1. Par ailleurs, l'introduction du groupe N-méthyl entraîne une légère baisse de la force d'oscillateur de 0.04.

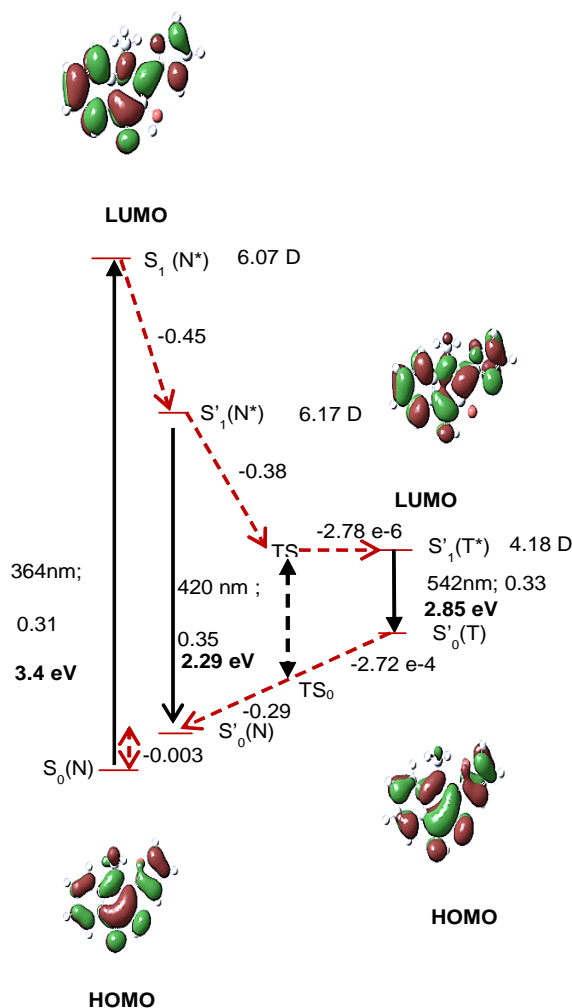


FIG. 3.24 – Diagramme de Jablonski et états de transition à l'état excité du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans le n-hexane. Orbitales moléculaires à l'état fondamental et aux états excités des formes normale et tautomère. Energies de transition (traits pleins), les forces d'oscillateurs, les différences d'énergies à l'état fondamental et aux états excités en eV (traits interrompus). TS représente les états de transition.

3.2.4 ETUDE DES TRANSFERTS DE CHARGES

I) Utilisation des charges de Mulliken

La méthode d'analyse de Mulliken, bien que n'étant pas exacte, est très utilisée à cause de sa simplicité. Dans l'analyse de Mulliken, la moitié de la population de chevauchement est attribuée à chaque orbitale contributive. Ce qui donne la population totale de chaque zone d'occupation. La population atomique brute sur un atome donné est la somme des populations toutes les orbitales atomiques de cet atome. La charge partielle par atome est obtenue en soustrayant la charge nucléaire de cette population atomique brute.

I-1-a) Cas du BTHC dans l'acétonitrile

Pour analyser les transferts de charges qui accompagnent les différents processus indiqués dans le diagramme de Jablonski (Fig. 3.8), les densités de charges du groupe benzothiényl (anneau B+E), de l'atome d'oxygène O₁₁ du groupe carbonyle, de l'atome d'oxygène O₂₁ du groupe hydroxyle et de la partie chromone (anneau A+C) ont été calculées. Durant le processus d'absorption, il y a transfert de charge des anneaux B+E vers le reste de la molécule (TAB. 3.21).

TAB. 3.21 – distribution de la population atomique du 2-(2-benzothiényl)-3HC dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S₁, et du premier état de relaxation excité S'₁.

	S ₀ (N)	S ₁ (N*)	S' ₁ (N*)	S' ₁ (T*)
BTHC dans l'acétonitrile				
Ring A+C	0.583	0.423	0.482	0.519
O ₁₁	-0.357	-0.420	-0.432	0.090
O ₂₁	0.059	0.107	0.114	-0.383
Ring B+E	-0.285	-0.110	-0.164	-0.227

Ce déplacement de la distribution de charges de l'état fondamental S₀ (N) vers l'état excité S₁ (N*) est dû à la variation des charges de Mulliken de l'anneau B+E de -0.29 a.u. à l'état fondamental, à -0.11 au à l'état excité S₁ (N*). Par ailleurs, nous observons une diminution de la densité électronique de l'anneau A+C et de l'atome d'oxygène O₁₁ lors de la transition S'₁ (N*) → S'₁ (T*). La réaction ESIPT s'accompagne d'un transfert de charge des anneaux A+C et l'atome d'oxygène O₁₁ vers les anneaux B+E et beaucoup plus vers l'atome O₂₁.

I-1-b) Cas du BTHC dans le n-hexane

L'analyse du transfert de charges dans le processus d'absorption montre comme dans l'acétonitrile que la moitié chromone est un accepteur. Comme prédit par l'évolution du déplacement de Stokes observé plus haut, la polarité de cette molécule est plus faible dans le n-hexane [52]. Cependant, dans l'état de FC, les atomes O₁₁ et O₂₁ sont respectivement donneur et accepteur dans le n-hexane, accepteur et donneur respectivement dans l'acétonitrile (TAB. 3.22).

TAB. 3.22 – distribution de la population atomique du 2-(2-benzothiényl)-3HC dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
BTHC dans le n-hexane				
Ring A+C	0.583	0.424	0.473	0.511
O ₁₁	-0.357	-0.402	-0.410	0.090
O ₂₁	0.059	0.103	0.113	-0.366
Ring B+E	-0.285	-0.125	-0.176	-0.235

I-2-a) Cas du FHQ dans l'acétonitrile

L'analyse du transfert de charge lors du processus d'absorption (TAB. 3.23) indique une contribution négligeable des anneaux A+C. Ce transfert de charges a lieu à partir de l'anneau benzénique B et de l'atome d'oxygène O₂₁ vers l'atome d'oxygène O₁₁.

TAB. 3.23 – distribution de la population atomique du 2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
FHQ dans l'acétonitrile				
Ring A+C	0.503	0.508	0.534	0.503
O ₁₁	-0.382	-0.417	-0.433	0.072
O ₂₁	0.048	0.127	0.129	-0.374
Ring B	-0.241	-0.218	-0.230	-0.202

Le groupe furan est par conséquent un donneur comme le groupe phényl [53]. L'augmentation de la basicité de O₁₁ favorise la réaction ESIPT et conduit à une augmentation de la densité électronique de la partie quinolone.

I-2-b) Cas du FHQ dans le n-hexane

Le transfert de charges pendant le processus d'absorption indique un déplacement de la densité d'un électron de l'atome O₂₁ et anneaux A+C vers l'atome O₁₁ et l'anneau B (TAB. 3.24).

TAB. 3.24 – distribution de la population atomique du 2-furyl-3HQ dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
FHQ dans le n-hexane				
Ring A+C	0.503	0.522	0.534	0.495
O ₁₁	-0.382	-0.396	-0.409	0.075
O ₂₁	0.048	0.126	0.129	-0.357
Ring B	-0.241	-0.253	-0.254	-0.213

Le groupe furan est par conséquent accepteur.

I-3-a) Cas du MFHQ dans l'acétonitrile

Une analyse de la distribution des charges lors du processus d'absorption du MFHQ montre, contrairement au FHQ, un transfert de charges à partir des anneaux benzéniques A et C ainsi que de l'atome O₂₁ vers l'anneau benzénique B et l'atome O₁₁ (TAB. 3.25).

TAB. 3.25 – distribution de la population atomique du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans l'acétonitrile, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.

	S ₀ (N)	S ₁ (N*)	S' ₁ (N*)	S' ₁ (T*)
MFHQ dans l'acétonitrile				
Ring A+C	0.278	0.309	0.179	0.204
O ₁₁	-0.384	-0.418	-0.434	0.067
O ₂₁	0.046	0.114	0.115	-0.381
Ring B	-0.128	-0.235	-0.080	-0.105

I-3-b) Cas du MFHQ dans le n-hexane

L'analyse de la densité de charges de la sonde MFHQ montre un accroissement de la densité d'un électron des anneaux benzénique A et C ainsi que de l'atome O₂₁ vers l'anneau B et l'atome O₁₁ (TAB. 3.26). De même que dans l'acétonitrile, l'analyse de la densité de charge indique un transfert de la densité électronique de la partie quinolone vers le groupe furan. Le transfert de charges pendant le processus ESIPT est identique à celui dans l'acétonitrile.

TAB. 3.26 – Distribution de la population atomique du 1-méthyl-2-furyl-3HQ dans le n-hexane, à l'état fondamental, excité de FC, S1, et du premier état de relaxation excité S'1.

	S ₀ (N)	S ₁ (N*)	S' ₁ (N*)	S' ₁ (T*)
MFHQ dans le n-hexane				
Ring A+C	0.278	0.334	0.200	0.222
O ₁₁	-0.384	-0.399	-0.409	0.069
O ₂₁	0.046	0.113	0.117	-0.363
Ring B	-0.127	-0.267	-0.115	-0.130

II) Utilisation des orbitales moléculaires et des moments dipolaires

II-1) Cas du BTHC

L'observation des orbitales moléculaires à l'état de FC montre une augmentation de la densité électronique des orbitales atomiques, de la partie chromone, au détriment de celle du groupe benzothiényl, tel que cela est observé à l'état fondamental. Ce qui confirme un transfert de charges du groupe benzothiényl (anneaux B+E) vers le reste de la molécule (TAB. 3.21). L'absorption des photons à l'état fondamental s'accompagne du déplacement d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Nous sommes en présence d'une transition de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ avec la particularité d'une force d'oscillateur voisine de 1, soit une valeur du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ proche de 10^5 . Par ailleurs, la densité électronique des orbitales atomiques augmente au niveau des anneaux C et B au détriment des anneaux A et E. Cette redistribution de charges est due au transfert du proton H du groupe hydroxyle vers le groupe carbonyle. Cette concentration de la densité électronique décroît drastiquement à l'état fondamental de la forme tautomère. Ceci est la preuve qu'il ya eu déplacement de la densité d'un électron, de l'orbitale moléculaire LUMO vers l'orbitale moléculaire HOMO, accompagnant l'émission de photons fluorescents. Le retour à l'état fondamental se traduit par une augmentation de la densité électronique du groupe benzothiényl au détriment de l'anneau C.

Par ailleurs, l'observation de la variation du volume des orbitales moléculaires dans le n-hexane est quasi semblable à celle dans l'acétonitrile.

II-2) Cas du FHQ

L'observation des orbitales moléculaires avant et après le processus d'absorption dans l'acétonitrile, montre le déplacement de la densité d'un électron du dérivé furyl (anneau benzénique B) vers la partie quinolone, et une redistribution de la densité électronique de cette dernière, en particulier de l'anneau benzénique C, vers l'anneau benzénique A. Il s'agit de la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. Ici la transition est également de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ mais cette fois-ci avec une force d'oscillateur quasiment moyenne (0.48). La dynamique ESIPT est marquée par des moments dipolaires des états de relaxation fluorescente de la forme N^* et de la forme T^* dont les valeurs sont respectivement (7.05D ; 46.66) et (4.83D ; 77.13°). L'émission des photons à la forme tautomère se traduit par un déplacement de la densité électronique de l'anneau A vers les anneaux C et B. Il s'agit du déplacement de la densité d'un électron de l'orbitale LUMO vers l'orbitale HOMO. Par ailleurs, dans le n-hexane, le groupe furan est un accepteur. les valeurs des moments dipolaires sont de l'ordre de 20% plus petites que dans l'acétonitrile.

II-3) Cas du MFHQ

L'observation des orbitales moléculaires du MFHQ dans l'acétonitrile, montre lors du processus d'absorption, un déplacement de la densité électronique du groupe furan vers la partie quinolone. La transition est également du type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ avec une force d'oscillateur proche de la moyenne (0.45). Ce processus est également accompagné du déplacement d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO. La réaction ESIPT est marquée par des moments dipolaires dont les valeurs sont proches de celles calculées par le FHQ dans l'acétonitrile. L'émission des photons à la forme tautomère est traduite par un déplacement de la densité d'un électron de l'orbitale LUMO vers l'orbitale HOMO. Il s'agit d'un déplacement de la densité de charge

électronique vers le groupe furan et d'une redistribution de la densité de charges électronique dans la partie quinolone et particulièrement vers l'anneau benzénique C. Les valeurs du moment dipolaire dans le n-hexane son également proches de celles calculées avec le FHQ dans le n-hexane.

3.2.5 ETUDE DES ENERGIES

I) Cas du BTHC

Pour comprendre le mécanisme du processus ESIPT dans l'acétonitrile, l'énergie de l'état de transition (TS) et les énergies de tous les autres états ont été calculées. Le diagramme d'énergies (Fig. 3.8) présente tous les états qui interviennent dans les propriétés photophysiques du BTHC, ainsi que leurs énergies relatives. En prenant en compte l'énergie de l'état fondamental S_0 , l'énergie de l'état excité S_1 , le gap d'énergie entre les états, $S_0(N^*)$ et $S'_0(N^*)$, 0.03eV, $S_1(N^*)$ et $S'_1(N^*)$, 0.22eV, $S'_0(N^*)$ et TS_0 , 0.38eV, TS et TS_0 , 2.13eV, le gap d'énergie calculé entre les états $S'_1(N^*)$ et TS est 0.28eV. Puisque le gap d'énergie entre les états $S'_1(N^*)$ et $S'_1(T^*)$ est de 0.28eV, l'état $S'_1(T^*)$ est énergétiquement plus favorable et conduit à un état à population prédominante [51]. La réaction ESIPT en l'absence d'une barrière d'activation, d'une différence d'énergie négligeable entre l'état TS et l'état $S'_1(T^*)$ et la réduction de la liaison intramoléculaire-H, est appelée à être irréversible et plus rapide (Fig. 3.10).

Par ailleurs, l'énergie de la transition $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$, dans le n-hexane, 0.19eV, est relativement plus petite que celle dans l'acétonitrile. Cependant le gap d'énergie nécessaire à la transition $S'_1(N^*) \rightarrow S'_1(T^*)$, 0.31eV, est légèrement plus élevé que dans l'acétonitrile. La réaction ESIPT devrait donc y être plus favorable (Fig. 3.11).

II) Cas du FHQ

Le calcul du gap d'énergie entre les états excités $S_1(N^*)$ et $S'_1(N^*)$, 0.21eV, a été déduit des énergies des processus d'absorption et de fluorescence d'une part, et du calcul du gap d'énergie entre les états $S'_0(N)$ et $S_0(N)$. En utilisant le gap d'énergie calculé entre les états $S'_0(N)$ et TS_0 , estimée à 0.23eV, et l'énergie entre les états TS et TS_0 estimée à 2.49eV, la différence d'énergie entre les états $S'_1(N^*)$ et TS est évaluée à 0.38eV. Par conséquent, il n'existe pas de barrière d'activation pour la réaction ESIPT. En prenant en compte le calcul d'énergie de la forme tautomère T^* , le gap d'énergie entre les états $S'_1(N^*)$ et $S'_1(T^*)$ est évaluée 0.38eV. La forme tautomère T^* est donc énergétiquement plus favorable. La réaction ESIPT sera par conséquent irréversible jusqu'à l'état de transition TS (Fig. 3.12).

Le calcul du gap d'énergie, 0.19eV, de la transition $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$, a été calculé dans le n-hexane. Cette valeur est identique au gap d'énergie de la transition $S'_0(N) \rightarrow S_0(N)$. Le gap d'énergie, 0.40eV, de la transition $S'_1(N^*) \rightarrow TS$, est en augmentation de 0.02 comparé à celui dans l'acétonitrile. Tout comme le BTHC, il n'existe pas de barrière d'activation et la réaction ESIPT est irréversible (Fig. 3.13).

III) Cas du MFHQ

Le diagramme de Jablonski (Fig. 3.14) montre un gap d'énergie de 0.46eV, pour la transition $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$, obtenu en combinant le gap d'énergie entre les états $S_0(N)$ et $S'_0(N)$, ainsi que les processus d'absorption et de fluorescence. Cette valeur est deux fois plus grande que le gap d'énergie observé dans le cas de la sonde FHQ. Par ailleurs le gap d'énergie, 0.005eV, entre les états $S'_0(N)$ et $S_0(N)$ est négligeable. Le gap d'énergie, 0.35eV, entre les états

$S'_1(N^*)$ et $S'_1(T^*)$, a été calculé en prenant en compte le gap de la transition $S'_0(N) \rightarrow TS_0$. Par conséquent, il n'y a pas de barrière d'activation, la forme tautomère T^* reste énergétiquement plus favorable et la réaction ESIPT irréversible.

Le diagramme de Jablonski (Fig. 3.14) montre une diminution du gap d'énergie de 0.01eV et 0.002eV pour les transitions $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ et $S'_0(N) \rightarrow S_0(N)$ respectivement. Cependant une augmentation du gap d'énergie de 0.03eV est observée pour la transition $S'_1(N^*) \rightarrow TS$. Tout comme pour la sonde FHQ, il n'y a pas de barrière d'activation, la réaction ESIPT est irréversible et la forme T^* est plus favorable. Le gap d'énergie, 0.45eV, de la transition $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$, est deux fois plus grand que celui du FHQ dans le n-hexane. Par conséquent, le groupe N-méthyl augmente le gap d'énergie du processus de relaxation. La réaction ESIPT demeure irréversible et il n'y a pas de barrière d'activation.

Les sondes BTHC, FHQ et MFHQ ont des propriétés photophysiques très intéressantes. La sonde BTHC devrait émettre un signal fluorescent intense dans les deux solvant en raison de son rendement quantique élevé. Sa détection est plus favorable dans l'acétonitrile en raison du déplacement de Stokes qui y est plus élevé. Sa planéité et son rendement la rend plus utile dans des séquences d'ADN[90]. Par ailleurs, les deux sondes hydroxyquinolones ont des caractères non anioniques très élevés. La sonde FHQ est particulièrement sensible à l'orientation du transfert de charges dans les deux solvants. Le groupe furan est tantôt accepteur, tantôt donneur de charges électroniques selon que l'on se trouve dans le n-hexane ou dans l'acétonitrile. Par ailleurs, l'ajout du groupe N-méthyl en première position de la sonde FHQ augmente le déplacement de Stokes, et entraîne les déplacements des bandes d'absorption et d'émission vers des les grandes longueurs d'onde. En outre, les gaps des énergies de relaxation aux états excités doublent tandis qu'ils deviennent négligeables aux états fondamentaux. La structure géométrique de la sonde MFHQ est plutôt distordue. La réaction ESIPT est d'autant plus favorable que la molécule est plane.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'intérêt de ce travail était donc de remplacer les nucléosides naturels par des nucléosides modifiés plus fluorescents basés sur les molécules 3HC et 3HQ. La raison en est que Les nucléosides naturels n'étant que peu fluorescents, une détection par fluorescence entraîne une modification des séquences oligonucléotidiques utilisées. Ces chromophores produisent deux bandes d'émission dues à un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité. Une forte réponse à l'interaction biomoléculaire n'étant possible que lorsque les deux bandes d'émission sont d'une intensité comparable. Le fluorophore 3HC a révélé une forte sensibilité environnementale de commutation entre les deux bandes de fluorescence, bien résolues, et un rendement quantique élevé dans l'ADN.

Pour élaborer notre travail, notre choix s'est porté sur les dérivés 3HC et 3HQ que sont : le BTHC, le FHQ et le MFHQ. Notre objectif principal était de faire ressortir les propriétés photophysiques de nos différentes sondes. Parmi ces propriétés, nous avons la planéité et le rendement quantique de ces différentes sondes en solution. Ces deux propriétés étant des conditions nécessaires mais non suffisantes pour une adéquation à une séquence d'ADN.

En utilisant la méthode TDDFT combinés à la base TZVP et à la fonctionnelle PBEO, dans les solvants aprotiques polaire acétonitrile et non polaire n-hexane, les calculs ab initio montrent que les sondes BTHC et FHQ ont une structure géométrique plane à l'état fondamental et aux états excités, contrairement à la sonde MFHQ qui possède une configuration distordue. Cependant, l'aplanissement de la sonde MFHQ, de l'état fondamental à la fluorescence de la forme tautomère, entraîne une augmentation du déplacement de Stokes. Par conséquent, la détection par fluorescence devrait être facilitée de façon pratique. La longueur de liaison-H intramoléculaire à l'état $S'_1(N^*)$ est beaucoup plus courte dans la sonde MFHQ que dans le BTHC et le FHQ. La réaction ESIPT s'en trouve favorisée. Les longueurs de liaison sont presque les mêmes dans l'acétonitrile et dans le n-hexane comme prédit dans les solvants aprotiques de façon générale. Par ailleurs les conformations des sondes restent presque inchangées dans les deux solvants. L'introduction du groupe N-méthyl apporte des modifications sur les gaps des énergies de relaxation et entraîne un déplacement des spectres d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde. La substitution de l'acétonitrile par le n-hexane par contre entraîne un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. Les forces d'oscillateur du BTHC à l'absorption et aux émissions des deux formes normale et tautomère sont environ deux fois plus élevées que celles des deux dérivés quinolones. Ceci explique une très forte efficacité d'absorption et une constante de vitesse de désactivation radiative très élevée et par conséquent un rendement quantique important. Les forces d'oscillateurs sont plus élevées dans le solvant polaire acétonitrile que dans le solvant non polaire n-hexane. En conséquence, la sonde BTHC qui allie planéité et rendement quantique élevé est la plus indiquée pour une insertion dans une séquence d'ADN. La sonde MFHQ dont les paramètres planéité et rendement quantique sont à l'opposé du BTHC est la moins indiquée. La dynamique moléculaire dans des séquences d'ADN et l'expérimentation comme perspectives devront définitivement trancher sur ces prédictions.

Les valeurs du pKa des trois sondes sont très élevées à l'état fondamental. Par conséquent, il n'y a pas de déprotonation à l'état fondamental et la réaction ESIPT est ainsi rendue possible. On note également dans les trois cas le manque des barrières d'activation et le gap d'énergie très faible entre l'état de transition TS et l'état $S'_1(T)$, la réaction ESIPT est prédite irréversible et rapide pour les trois sondes considérées. Le caractère non-anionique des sondes hydroxyquinolones FHQ et MFHQ est plus élevé que celui de la sonde BTHC. La réaction ESIPT devrait par conséquent être plus favorable pour le dérivé chromone. En somme,

cette étude a permis d'améliorer les connaissances des propriétés photophysiques des sondes hydroxychromones et hydroxyquinolones dans les solvants aprotiques polaire acétonitrile et non-polaires n-hexane. De façon particulière, nos résultats prédisent le caractère non-anionique des sondes fluorescentes étudiées dans leur environnement immédiat.

- [1] Valeur B, (2004), Invitation à la fluorescence moléculaire, De boeck & Larcier s.a., p6.
- [2] Valeur B, (2004), Invitation à la fluorescence moléculaire, De boeck & Larcier s.a., p7.
- [3] Valeur B, (2004), Invitation à la fluorescence moléculaire, De boeck & Larcier s.a., p35.
- [4] Valeur B, (2004), Invitation à la fluorescence moléculaire, De boeck & Larcier s.a., p29.
- [5] Valeur B, (2004), Invitation à la fluorescence moléculaire, De boeck & Larcier s.a., p137.
- [6] Demchenko P A, (2015), Introduction to fluorescence sensing 2nd edn., Springer International Publishing Switzerland, p157.
- [7] Balter A, Nowak W, Pawelkiewicz W, Kowalczyk A, (1988), Some remarks on the interpretation of the spectral properties of prodan, *Chem Physics Letters* 143, pp565–570.
- [8] Benedetti E, Kocsis L S, Brummond KM, (2012), Synthesis and photophysical properties of a series of cyclopenta [b] naphthalene solvatochromic fluorophores, *J Am Chem Soc* 134, pp12418–12421.
- [9] Demchenko P A, (2006), Visualisation and sensing of intermolecular interactions with two-color fluorescent probes, *FEBS Letters* 580, pp2951-2957.
- [10] Demchenko A P, Tang K C, Chou P T, (2013), Excited-state proton coupled charge transfer modulated by molecular structure and media polarization, *Chem Soc Rev* 42, pp1379–1408.
- [11] Demchenko A P, Klymchenko A S, Pivovarenko V G, Ercelen S, Duportail G, Mely Y, (2003), Multiparametric color-changing fluorescence probes, *J Fluoresc* 13, pp291–295.
- [12] M'Baye G, Klymchenko A S, Yushchenko D A, Shvadchak V V, Ozturk T, Mely Y, Duportail G, (2007), Fluorescent dyes undergoing intramolecular proton transfer with improved sensitivity to surface charge in lipid bilayers, *Photochem Photobiol Sci* 6, pp71–76.
- [13] M'Baye G, Klymchenko A S, Yushchenko D A, Shvadchak V V, Ozturk T, Mely Y, Duportail G, (2007), Fluorescent dyes undergoing intramolecular proton transfer with improved sensitivity to surface charge in lipid bilayers, *Photochem Photobiol Sci* 6, pp71–76.
- [14] Yushchenko D A, Shvadchak V V, Bilokin M D, Klymchenko A S, Duportail G, Mely Y, Pivovarenko V G, (2006), Modulation of dual fluorescence in a 3-hydroxyquinolone dye by perturbation of its intramolecular proton transfer with solvent polarity and basicity, *Photochem Photobiol Sci* 5, pp1038–1044.

- [15] Han J, Burgess K, (2009), Fluorescent indicators for intracellular pH, *Chem Rev* 110, pp2709–2728.
- [16] Valeur B, (2004), *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De boeck & Larcier s.a., p161.
- [17] Laws W R, Brand L, (1979), Analysis of two-state excited-state reactions. The fluorescence decay of 2-naphthol, *J Phys Chem* 83, p795.
- [18] Valeur B, (2002), *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, chapitre 3, Weinheim, Wiley-VCH.
- [19] Wehry, (1990), Effects of Molecular Structure on Fluorescence and Phosphorescence dans *Practical Fluorescence*, Guibault (Ed.), Marcel Dekker, New York, pp75-125.
- [20] Rettig, (1994), Photoinduced Charge Separation via Twisted Intramolecular Charge Transfer States, *Topic Curr Chem* 169, pp253-299.
- [21] McMorro D, Kasha M, (1984), Intramolecular excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations, *J Phys Chem* 88, pp2235-2243.
- [22] Formosimo S J, Arnaut L G, (1993), Excited-state proton transfer reactions. II Intramolecular reactions, *J Photochem Photobiol A : Chem* 75, pp21-48.
- [23] Salman O A, Drickamer H G, (1981), The luminescence characteristics of 3-hydroxyflavone as a function of pressure and viscosity, *J Chem Phys* 75, pp572-576.
- [24] Salman O A, Drickamer H G, (1982), The effect of pressure and freezing on luminescence. I. 3-hydroxyflavone and indole, *J Chem Phys* 77, pp3329-3336.
- [25] Birks J B, (1970), *Photophysics of aromatic molecules*, Londres, Wiley Interscience.
- [26] Laws W R, Brand L, (1979), Analysis of two-state excited-state reactions. The fluorescence decay of 2-naphthol, *J Phys Chem* 83, pp795-802.
- [27] Woolfe G J, Thistlethwaite P J, (1981), Direct observation of excited state intramolecular proton transfer kinetics in 3-hydroxyflavone, *J Am Chem Soc* 103, pp6916-6923.
- [28] Ofran M, Feitelson J, (1973), Time dependence of dissociation in the excited state of -naphthol, *Chem Phys Lett* 19, pp427-431.
- [29] Thistlethwaite P J, Woolfe G J, (1979), Kinetic evidence for excited state proton transfer in salicylamide, *Chem Phys Lett* 63, pp401-405.
- [30] Larmer F, Elsaesser T, Kaiser W, (1988), Femtosecond spectroscopy of excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole, *Chem Phys Lett* 148, pp119-124.
- [31] Neuwahl F V R, Foggi P, Brown R G, (2000), Sub-picosecond and picosecond dynamics in the S1 state of [2,2'-bipyridyl]-3,3'-diol investigated by UV-visible transient absorption spectroscopy, *Chem Phys Lett* 319, pp157-163.
- [32] Brown R G, Entwistle N, Hepworth J D, Hodgson K W, May B, (1982), Photophysics of three pyridylbenzimidazoles in solution, *J Phys Chem* 86, pp2418-2420.
- [33] Ameer-Beg S, Ormson S M, Brown R M, Matousek P, Towrie M, Nibbering E T, Foggi P, Neuwahl F V R, (2001), Ultrafast measurements of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in room temperature solutions of 3-hydroxyflavone and derivatives, *J Phys Chem A* 105, pp3709-3718.
- [34] Shynkar V V, Klymchenko A S, Piémont E, Demchenko A P, Mély Y, (2004), Ab initio study of the solvent H-bonding effect on ESIPT reaction and electronic transitions of 3-hydroxychromone derivatives, *J Phys Chem A* 108, pp8151–9159.

- [35] Neudecker H, Magnus J R, (1988), Matrix differential calculus with applications in statistics and econometrics, John Wiley & sons, p136.
- [36] Li H, Pomelli S C, Jensen J H, (2002), Continuum solvation of large molecules described by QM/MM : a semi-iterative implementation of the PCM/EFP interface, Theoretical Chemistry Accounts.
- [37] Tomasi J, Persico M, (1994), Molecular Interactions in Solution : An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, Chem Rev 94, p2027.
- [38] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R, (2005), Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, Chem Rev 105, p2999 .
- [39] Kirkwood J G, (1934), Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions, J Chem Phys 2, p351.
- [40] Onsager L, (1936), Electric Moments of Molecules in Liquids, J Am Chem Soc 58, p1486.
- [41] Baldrige K, Klamt A, (1997), J Chem Phys 106, p6622.
- [42] Cossi M, Mennucci B, Pitarch J, Tomasi J, (1998), J Comput Chem 19, p833.
- [43] Yushchenko D, Bilokin M, Pyvovarenko O, Duportail G, Mély Y, Pivovarenko V, (2006), Synthesis and fluorescence properties of 2-aryl-3-hydroxyquinolones, a new class of dyes displaying dual fluorescence, Tetrahedron Letters 47, pp905-908.
- [44] Sengupta K P, Kasha M, (1979), Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin, Chem Phys Lett 68, pp382-385.
- [45] Chou P-T, Pu S-C, Cheng Y-M, Yu W-S, Yu Y-C, Hung F-T, Hu W-P, (2005), Femtosecond dynamics on excited-state proton/charge-transfer reaction in 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone. The role of dipolar vectors in constructing a rational mechanism, J Phys Chem A 109, pp3777-3787.
- [46] Casadesus R, Vendrell O, Moreno M, Lluch M J, Morokuma K, (2006), On the intramolecular proton transfer of 3-hydroxyflavone in the first singlet excited state : A theoretical study, Chem Phys 325, pp243-250.
- [47] Y, Hui L, Guomin X, Chengyan R, Ying S, Hongming W, Mingxing Jin, Dajun D, (2016), A novel non-fluorescent excited state intramolecular proton transfer phenomenon induced by intramolecular hydrogen bonds : an experimental and theoretical investigation, Srep 6, p19774.
- [48] Klymchenko S A, Shvadchak V V, Yushchenko A D, Jain N, Mély Y B, (2008), Excited-State Intramolecular proton Transfer Distinguishes microenvironments in Single And Double-Stranded DNA, J Phys Chem 112, pp12050-12055.
- [49] Klymchenko S A, Kenfack C, Duportail G, Mély Y, (2007), Effects of polar protic solvents on dual emissions of 3-hydroxychromones, J Chem Sci 119, pp83-89.
- [50] Yushchenko D A, Shvadchak V V, Klymchenko A S, Duportail G, Mély Y, Pivovarenko V G, (2006), 2-Aryl-3-hydroxyquinolones, a new class of dyes with solvent dependent dual emission due to excited state intramolecular proton transfer, New J Chem 30, pp774-781.
- [51] Shvadchak V V, (2009), Sondes fluorescentes à émission duale pour la caractérisation d'interactions impliquant des protéines : Application aux protéines rétrovirales. PhD thesis, University of Strasbourg.
- [52] Lakowicz J R, (2006), principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edn. University of Maryland, Baltimore, pp 205-235.

- [53] Klymchenko S A, Shvadchak V V, Yushchenko A D, Jain N, Mély Y B, (2008), Excited-State Intramolecular proton Transfer Distinguishes microenvironments in Single And Double-Stranded DNA, *J Phys Chem* 112, pp12050-12055.
- [54] Volker A, Erdmann, Jurga S, Barciszewski J, (2015), RNA and DNA diagnostics, Springer, p171.
- [55] Tor Y, (2007), Tetrahedron Symposium series 63 guest Ed.
- [56] Asseline U, (2006), Development and Applications of Fluorescent Oligonucleotides, *Curr Org Chem* 10, pp491-518.
- [57] Runge E, Gross E K U, (1984), Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys Rev Lett* 52, p997.
- [58] Valeur B, (2001), Molecular Fluorescence : Principles and Applications, Wile y-VCH Verlag GmbH.
- [59] Hartree D R, (1928), *Proc Cambridge Phil Soc* 34, p89.
- [60] Fock V, (1930), Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, *Physik Z* 61, p126.
- [61] Carsky P, (1998), *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons : Chichester 1, p485.
- [62] Kutzelnigg W, (1988), *J Mol Struct (THEOCHEM)* 181, p33.
- [63] Bernad E, (2016), Interaction de physisorption d'une molécule de dihydrogène avec une surface métallique, Université Paris-Est Marne-la-Vallée.
- [64] Hohenberg P, Kohn W, (1964), Inhomogeneous Electron Gas, *Phys Rev B* 136, p864.
- [65] Kohn W, Sham L J, (1965), Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys Rev A* 140, p1133.
- [66] Moller C, Plesset M S, (1934), Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys Rev* 46, p618.
- [67] Bartlett R J, (1981), Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory for Electron Correlation in Molecules, *Annu Rev Phys Chem* 32, p359.
- [68] Parr R G, Yang W, (1989), *Density Functional Theory for Atoms and Molecules*, Oxford University Press.
- [69] Deizler R M, Gross E K U, (1995), *Density Functional Theory*, Springer-Verlang :Heidelberg, Germany.
- [70] Pauli Jr W, (1925), *Z Physik* 31, p765.
- [71] Chalmet S, Ruiz-Lopez M F, (2006), The structures of ozone and HOx radicals in aqueous solution from combined quantum/classical molecular dynamics simulations, *J Chem Phys* 124, p194502.
- [72] Bernal-Uruchurtu M I, Martins-Costa M T C, Millot C, Ruiz-L opez M F, (2000), Amélioration de la description des liaisons hydrogènes au niveau semi-empirique : interactions eau-eau comme cas de test, *J Comput Chem* 21, p572.
- [73] Dirac P A M, (1930), Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Proc Camb Phil Soc* 26, p376.
- [74] Vosko S J, Wilk L, Nusair M, (1980), Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations—a critical analysis, *Can J Phys* 58, p1200.

- [75] Perdew J P, Wang Y, (1986), Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation, *Phys Rev B* 33, p8800.
- [76] Becke A D, (1988), Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A* 38, p3098.
- [77] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, (1996), Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 77, p3865.
- [78] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, (1997), Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 78, p1396.
- [79] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R , Singh D J, Fiolhais C, (1992), Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys Rev B* 46, p6671.
- [80] Lee C, Yang W, Parr R G, (1988), Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys Rev B* 37, p785.
- [81] Hedin L, (1965), New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Phys Rev Lett* 139, p796.
- [82] Aulbur W G, Jonsson L, Wilkins J W, (2000), Quasiparticle calculations in solids, *Solid State Physics* 54, p1.
- [83] Becke A D, (1993), Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Chem J Phys* 98, p5648.
- [84] Perdew J P, Burke K, Wang Y, (1996), Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys Rev B* 54, p16533.
- [85] Becke A D, (1993), A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J Chem Phys* 98, p1372.
- [86] Adamo C, Barone V, (1999), Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model, *J Chem Phys* 110, p6158.
- [87] Leeuwen R van, (1999), Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys Rev Lett* 82, p3863.
- [88] Fetter A L, Walecka J D, (1971), *Quantum Theory for Many-Particle Systems*, McGraw-Hill : New-York.
- [89] Hirata S, Head-Gordon M, (1999), Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation, *Chem Phys Lett* 314, p291.
- [90] Ben Gaided N, Glasser N, Ramalanjaona N, Beltz H, Wolff P, Marquet R, Burger A, Mély Y, (2005), 8-vinyl-deoxyadenosine, an alternative fluorescent nucleoside analog to 2'-deoxyribosyl-2-aminopurine with improved properties, *Nucleic Acids Res* 33, p1031.
- [91] Kenfack C. A, Klymchenko A. S, Duportail G, Burger A, Mély Y, (2012), Ab initio study of the solvent H-bonding effect on ESIP-T reaction and electronic transitions of 3-hydroxychromone derivatives, *Phys Chem Chem Phys* 14, pp8910-8919.



Ab initio study of polar and non-polar aprotic solvents effects on some 3-hydroxychromones and 3-hydroxyquinolones derivatives

Gérard A. Ndongo^{1,2} · Marthe O. Boyomo^{2,3} · Pierre A. Owono²

Received: 20 September 2017 / Accepted: 22 February 2018 / Published online: 14 March 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

The photophysical properties of some 3-hydroxychromones (3-HC) and 3-hydroxyquinolones (3-HQ) derivatives are investigated in polar and non-polar aprotic solvents using the TDDFT method and the PCM formalism. In acetonitrile and n-hexane, 2-(2-benzothienyl)-3-HC (BTHC), 2-furyl-3-HQ (FHQ), and 1-methyl-2-furyl-3-HQ (MFHQ) have exhibited dual emission bands due to the excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction, leading to a single excited tautomer form. Our results indicate a very high BTHC light absorption efficiency and radiative rate constant. A charge transfer (CT) analysis suggests that the chromone moiety acts as an acceptor group while quinolone moiety acts as an electron donor. In addition, in non-polar n-hexane the furyl group may act as an acceptor, while in polar acetonitrile it may act as an electron donor. The energies of the upper and lower states of the normal form fluorescence have been decreased by the introduction of ortho-methyl group in FHQ. In all states, MFHQ exhibits large distortions of the dihedral angle between the chromone moiety and the furan group in para position. The ESIPT reaction is irreversible for the three derivatives in all cases studied in this work. Since experimental data with n-hexane are not available, results concerning this solvent are only predictions.

Keywords Polar · Non-polar · Aprotic · Solvent · 3-hydroxychromone · 3-hydroxyquinolone

Introduction

Fluorescence spectroscopy enables the development of ratiometric fluorescent molecular sensors. Dual fluorescent probes, the object of the present study, exhibit two emission bands. The aptitude of these fluorophores to undergo ESIPT reaction was pointed out and this class of probes was described [1]. The fluorescence spectroscopic properties of these molecular sensors have been used for

probing solvent polarity [2], ion binding [3], electric field [4], in different biological environments and for DNA labeling [5–7]. 3-hydroxychromones, high quantum yield fluorophores, have been introduced to address the quantum yield decrease of fluorescent nucleobases substitutes, due to interactions with nucleobases.

In this work some 3-hydroxychromones (3HC) and their analogues 3-hydroxyquinolones (3HQ) dyes are studied in aprotic solvents [8]. In these solvents, ESIPT reaction results in the formation of a tautomeric form in the excited state, which is highly emissive in the fluorescence spectra [8]. In the previous research works [9, 10], a model of normal (N*) and tautomeric (T*) states configurations was applied to describe the ESIPT reaction. This process, controlled by proton transfer, depends on electronic charges. The dynamic of ESIPT was investigated, using time resolved fluorescence spectroscopy, for several 3HC derivatives [3, 11–13]. The intramolecular H-bonding of 3HC and its derivatives forms a poorly stable 5-membered cycle which provides a dual emission, highly sensitive to the solvent properties [13, 14].

Due to their solvent dependent dual emission and suitable fluorescence quantum yields in highly polar media, a

✉ Marthe O. Boyomo
mboyomo@yahoo.fr

Gérard A. Ndongo
gerardnd@yahoo.fr

¹ Université de Maroua, Faculté des sciences, Département de Physique, BP 814, Maroua, Cameroun

² Laboratoire de Physique Nucléaire atomique moléculaire et biophysique, Université de Yaoundé I, BP 812, Yaoundé, Cameroun

³ Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Département de Mathématiques et Sciences Physiques, Université de Yaoundé I, BP8390, Yaoundé, Cameroun

study of FHC and BFHC was done by Klymchenko et al. [15]. It has been shown that the dual emission of 3HF, FHC, and BFHC dyes is weakly sensitive to the solvent polarity [2, 16, 17]. The positions of their N* and T* bands are also poorly sensitive to the polarity of aprotic solvents [2, 16]. These three dyes have also been approved as being insensitive to the solvent basicity.

3HQs are structural analogues of 3HFs. It has been reported that 2-aryl-3HQs also undergo ESIPT reaction in organic solvents [1]. The presence of electron-donating nitrogen in 3HQs, associated with a relatively long H-bond makes ESIPT reaction much slower in 3HQs than in 3HCs [8]. 3HQs have a higher photo stability as compared to 3HFs [8]. It has been shown that the dual emission of 3HQs is highly sensitive to solvent properties, especially polarity and H-bonding basicity [18].

In the present work, solvent effects on the photo physicochemical properties of BTHC, FHQ and its MFHQ analogue, in the polar aprotic solvent, acetonitrile, and non-polar aprotic solvent, n-hexane are investigated. The influence of the substitution of the phenyl group or the benzofuran group, in position 2 of the chromone moiety, by the benzothiophene group and the substitution of the phenyl group, in the position 2 of the quinolone moiety, by the furan group is pointed out. The effects of the methyl group on the heterocycle nitrogen of the quinolone moiety are also highlighted. The spectroscopic properties of BFHC, analog of BTHC, have already been studied in acetonitrile [14, 15, 19]. In this study, the molecular structure, the absorption efficiency and the radiative rate constant as well as the conjugation system and the charge redistribution on each state of BTHC are subject to special attention. To take into account the effects of substituents and solvents, an analysis of the normal and tautomer configurations in the ground (S_0) state and in the first relaxed excited (S'_1) state has been realized. We used the Jablonski diagram and underlined the singlet transitions in the ground state and in the excited states. To better understand the observed transitions and characterize the ESIPT reaction, quantum chemical calculations of the energies and charge densities, in the ground state and in the excited states, are performed. Many parameters were needed to characterize the impact of substituents and solvents on each electronic transition and to predict the photophysical properties of these 3HC and 3HQ dyes. The most important are: the pka values, the most stable geometry of the ground and excited states, the atomic bond lengths, the charge density distributions, the magnitude and orientation of the dipole moments of the solvated molecule, the maxima absorption and emission wavelengths, the absorption and emission bands, the energy gaps between different states of the molecules and especially between the N* and T* excited

states in the solvent-equilibrated configuration of the dyes.

Methods

Quantum calculations of geometry optimization, transition energies, the absorption and emission wavelengths maximum, dipole moments, were performed using Gaussian 09 computational chemistry program which includes an implementation of time dependent density functional theory method (TDDFT). In 1981, Ahlrichs and Taylor showed that the larger the basis set, the more quantitatively satisfactory the results [20]. To carry out a rigorous comparison of our results with the experimental data, we chose for all atoms the same polarized valence triple zeta improved basis set (TZVP) of Ahlrichs and Coworkers [20]. In 1999, an analysis of the performances of a parameter free density functional model PBE0, obtained by combining the PBE gradient generalized functional with a predefined amount of exact exchange, was made. The results of spectroscopic properties were satisfactory and close to those delivered by the most reliable functional including heavy parameterization [21]. In 2007, Jacquemin et al. performed calculations of many organic dyes of practical or industrial interest using PBE0 functional. The mean absolute error provided was found to be 0.14eV, with no deviation exceeding 0.50eV [22]. More recently, Kenfack et al. used the functional PBE0 which is accurate in predicting bond lengths and in performing excitation energies with a satisfactory mean absolute error. This functional was combined with TZVP basis set for the chemical quantum calculations of 4-(N,N-dimethylamino)-3-hydroxyflavone (DMAF) and 2-furanyl-3-hydroxychromone (FHC) in acetonitrile, methanol, and ethanol [14]. In the present work, we used the same couple PBE0/TZVP. Two 3HQ and one 3HC derivatives in normal and tautomer configurations were examined, in two aprotic solvents, acetonitrile and n-hexane. To predict bulk solvent effects on molecular properties [23], we used the polarized continuum model (PCM) initially proposed in 1999 by Karplus and York for the conductor and recently developed in Gaussian 09 [24]. Charge densities were evaluated using the Mulliken charge analysis performed by Gaussian 09. This method, one of the oldest and simplest, is known as being very basis set sensitive [25]. Using a bigger basis set in this work, we made the choice that yields us the most reliable energy results as well as qualitatively acceptable results for charge densities and dipole moments.

Acid-base properties are important for the study of the non-anionic character of the molecules. Therefore, the thermodynamic cycle has been used to calculate pka values as implemented by Coote and Ho [26].

Free energies (ΔG_{gaz}) are calculated using proton-based thermodynamic cycle.

$$\Delta G_s = \Delta G_{gaz} + \Delta G_s(A^-) + \Delta G_s(H^+) - \Delta G_s(HA) \quad (1)$$

and

$$\Delta G_{gaz} = G(H^+) + G(A^-) - G(HA) \quad (2)$$

where ΔG_s are free energies of solvation and ΔG_{gaz} free energies in gas-phase.

Both quantities are associated with the global hybrid functional TZVP basis set mentioned above. The pka value of molecule HA is calculated as follows:

$$pka = \frac{\Delta G_s}{RT \ln(10)} \quad (3)$$

These pka values are used to check the presence of the anionic species which could affect our fluorescence calculations [27, 28].

Results and discussion

Molecules undergo a cyclic process as shown in Jablonsky diagrams. In the initial state, the molecule in normal form is at ground state S_0 . Photon absorption leads it to the FC excited state S_1 . The excess of vibrational energy is then transferred to the solvent leading to a solvent equilibrated relaxation state $S'_1(N^*)$ where ESIPT transition takes place, resulting in the formation of the excited tautomeric form at $S'_1(T^*)$ state. The two excited forms emit fluorescence and return to ground state S_0 after a new vibrational relaxation.

Geometry optimization is performed for the three molecules in aprotic polar acetonitrile ($\epsilon = 35.69$) and non-polar n-hexane ($\epsilon = 1.88$). Intramolecular H-bond length and dihedral angle between the chromone moiety and benzothienyl group or between the quinolone moiety and the furan group are used to calculate absorption spectra and oscillator strengths. The electric charge calculation is carried out for each atom. The electric dipole moment direction is given with respect to the X axis along the bond joining ring C to ring B as shown on Fig. 1 in the case of BTHC. Charge transfer analysis, pka values and energy gaps between electronic states allow the study of the ESIPT reaction and electron shift.

2-(2-benzothienyl)-3HC in acetonitrile

The photophysical properties of BTHC were investigated. The most stable conformations of BTHC in its ground state S_0 (N) and relaxed $S'_1(N^*)$ and $S'_1(T^*)$ were first calculated in aprotic polar solvent acetonitrile (Table 1). The geometrical structure of BTHC obtained from the DFT calculations at PBE0/TZVP

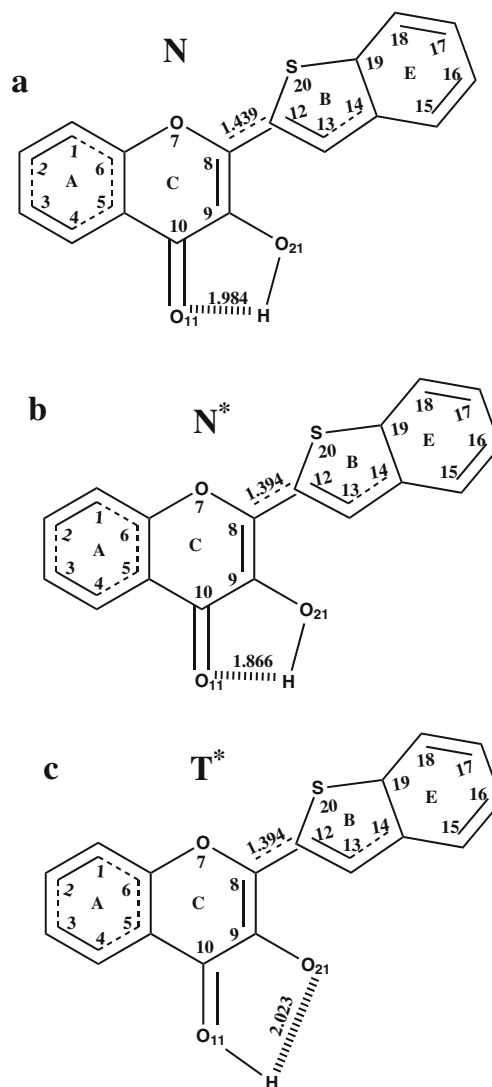


Fig. 1 Structure of 2-(2-Benzothienyl)-3HQ showing intramolecular H-bond and the bond length between the benzothienyl group (ring B + E) and the quinolone moiety in (a) the ground state normal form (N), (b) first relaxed excited state normal form (N^*), and (c) first relaxed excited state tautomer form (T^*) in acetonitrile

level is presented in Fig. 1a. Some bond length changes were observed between ground and relaxed excited states. The main differences are the shortening of C_8-C_{12} bond joining the benzo furan ring to the chromone moiety and that of C_9-O_{21} bond of the hydroxyl group, the lengthening of C_8-C_9 bond of the chromone moiety, the lengthening of $C_{10}-O_{11}$ bond of the carbonyl group and that of $C_{12}-C_{13}$ bond of the benzothiophene group. These bond length changes are probably due to electronic conjugation, which by the delocalization leads to a modification of the electronic distribution between the chromone moiety and the benzothiophene group [1]. In the ground state, the pka calculations indicate a value of 10.65. The hydroxyl group in acetonitrile is less acidic than in water by about 2 pka unit [29]. As a consequence there is no deprotonation of the dye in the ground state. The distance between

Table 1 Variations of bond lengths between atoms of 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-methyl-2-furyl-3HQ, in the ground state $S_0(N)$, first relaxed excited state of the normal form $S'_1(N)$, and first relaxed excited state of the tautomer form $S'_1(T)$ in acetonitrile

	2-(2-benzothienyl)-3HC Fig. 2			2-furyl-3HQ Fig. 4			1-methyl-2-furyl-3HQ Fig. 6		
	N	N*	T*	N	N*	T*	N	N*	T*
Intramolecular H-bond (Å)	1.984	1.866	2.023	1.967	1.862	2.032	1.952	1.830	2.023
C8-C9	1.361	1.402	1.433	1.367	1.415	1.441	1.367	1.411	1.445
C10-O11	1.231	1.257	1.329	1.238	1.260	1.336	1.238	1.261	1.337
O11-H	1.984	1.866	0.978	1.967	1.862	0.977	1.952	1.830	0.977
C10-C5	1.452	1.433	1.400	1.451	1.436	1.405	1.446	1.429	1.401
O21-H	0.979	0.993	2.023	0.980	0.995	2.032	0.980	0.997	2.023
C9-O21	1.341	1.320	1.260	1.343	1.316	1.262	1.343	1.316	1.262
C8-C12	1.439	1.394	1.394	1.439	1.403	1.402	1.452	1.415	1.412
C12-C13	1.365	1.413	1.413	1.364	1.392	1.389	1.362	1.391	1.389
C13-C14	1.425	1.393	1.393	1.422	1.407	1.409	1.422	1.407	1.409

the proton of hydroxyl group and the carbonyl oxygen is found to be 1.984 Å, supporting the formation of an intramolecular H-bond (Fig. 1a) [30–32]. In $S'_1(N^*)$ state, the length of intramolecular H-bond decreases to 1.866 Å (Fig. 1b), showing the tendency of the proton to approach the oxygen atom O_{11} and to depart from O_{21} [33]. The charge

redistribution that occurs in ESIPT reaction ($S'_1(N^*) \rightarrow S'_1(T^*)$) leads to an increase of intramolecular H-bond in T^* form (Fig. 1c). The excited T^* form presents a shortening of the C_9-O_{21} bond and the lengthening of $C_{10}-O_{11}$ that supports the intramolecular proton transfer distance. These variations have some impacts on bond angles. The

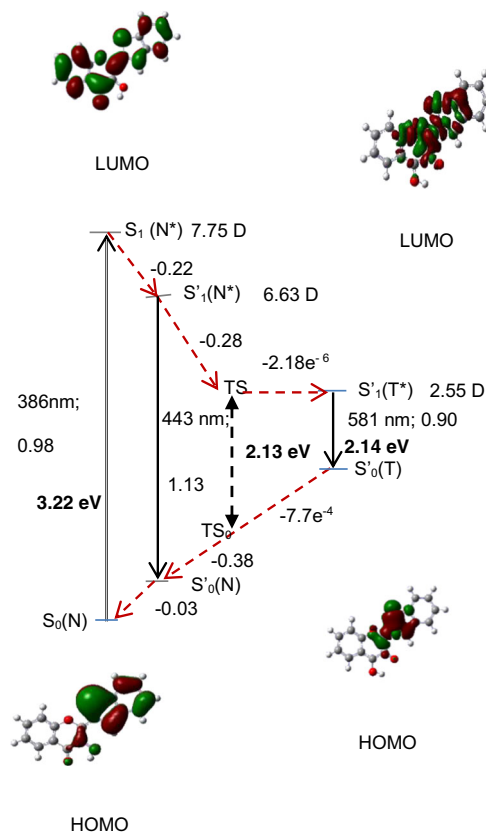
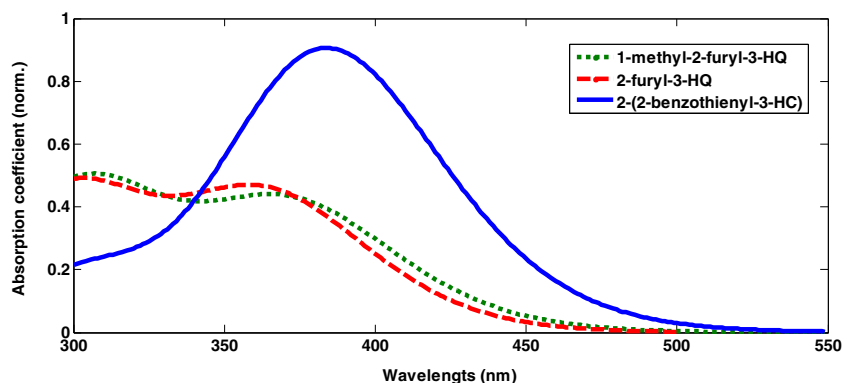


Fig. 2 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 2-(2-benzothienyl)-3HC in acetonitrile. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomer species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths, and the differences in

energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

Fig. 3 Absorption spectra of 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-methyl-2-furyl-3HQ in acetonitrile



molecule was found to be planar in ground and first relaxed excited state of the normal and tautomer forms.

The maximum absorption wavelength calculation presented in Jablonsky diagram (Fig. 2) reveals a value of 386 nm, obtained with a relative error of 8% with respect to data of its analog 2-(2-benzofuran)-3-HC (BFHC), published by Klymchenko et al. [15] for the $S_0(N) \rightarrow S_1(N^*)$ transition. This transition is of $\pi-\pi^*$ type as the oscillator strength 0.98 is high. As a consequence, the absorption spectrum shows high absorption efficiency (Fig. 3). Compared to the other molecules investigated in this work, the absorption band is the highest. The maximum emission wavelength of the N^* form at $S'_1(N^*)$ state is 443 nm. In the case of BFHC, the measured value, as reported by Klymchenko et al., is 418 nm [15]. The corresponding oscillator strength 1.10 remains high, leading to a high radiative rate constant since BTHC fluorescence quantum yield is important [15]. Consequently, the probability for the radiative deactivation from $S'_1(N^*)$ should be high. The T^* fluorescent wavelength maximum is 581 nm. The Stokes shift is found to be 8695 cm^{-1} . These results present a relative difference of 6% and 7% respectively for the N^* and the T^* , with respect to measured data of its analog [15]. The corresponding oscillator strength, 0.90, remains high.

To analyze the CT that occur in processes indicated in Jablonski diagram, the charge densities of the benzothienyl group (rings B + E), O_{11} oxygen atom of the carbonyl

group, O_{21} oxygen atom of the hydroxyl group, and the chromone moiety (ring A + C) were calculated. In the absorption process, there is a charge transfer from ring B + E to the rest of the molecule (Table 2). This shift of charge distribution from $S_0(N)$ to $S_1(N^*)$ state is due to one electron density jumping from HOMO to LUMO, as the Mulliken charge of ring B + E varies from -0.29 a.u. in the ground state to -0.11 a.u. in $S_1(N^*)$. Besides, we observe a decrease of electron density of ring A + C and O_{11} atom in $S'_1(N^*) \rightarrow S'_1(T^*)$ process. This ES IPT is accompanied by a CT from ring A + C and O_{11} atom to ring B + E and mostly to O_{21} atom. To understand the mechanism of the ES IPT process in acetonitrile, the energy of the transition state (TS) and the energies of all the others states were calculated. The energy diagram on Fig. 2 presents all the states that intervene in the photophysical properties of BTHC and their relative energies. By taking into account the energies of fundamental states S_0 , the energy of the excited states S_1 , the energy gap between the $S_0(N^*)$ and the $S'_0(N^*)$ states, 0.03 eV, that between $S_1(N^*)$ and $S'_1(N^*)$ states was found to be 0.22 eV. By evaluating the energy gap between $S'_0(N^*)$ and TS_0 states and that between TS and TS_0 , that are respectively 0.38 eV and 2.13 eV, the energy gap between $S'_1(N^*)$ and TS was found to be 0.28 eV. As the energy gap between $S'_1(N^*)$ and $S'_1(T^*)$ obtained at the PBE0/TZVP level is 0.28 eV, the $S'_1(T^*)$ state is energetically more favorable leading to a predominantly populated state [34]. The ES IPT reaction is expected to be fast and irreversible due to the lack of activation barrier, the very low energy between the TS and the $S'_1(T^*)$ states, and the intramolecular H-bond reduction. The emission of the T^* form from $S'_1(T^*)$ state is mainly characterized by an electronic transition from LUMO to HOMO. The charge transfer analysis is completed by the calculations of electric dipole moment. In the absorption process there is an important change in the magnitude of the dipole moment from (2.6 D; 78.77°) to (7.75 D; 20.68°). The drop in the magnitude of the dipole moment from (6.63 D; 27.37°) at $S'_1(N^*)$ to (2.27 D; 66.24°) at $S'_1(T^*)$ suggests that the T^* form is less stable than the N^* form.

Table 2 Mulliken partial charge of 2-(2-benzothienyl)-3HC in the ground state S_0 , FC excited state S_1 and first relaxed excited state S'_1 in acetonitrile (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 2)

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
Acetonitrile				
Ring A + C	0.583	0.423	0.482	0.519
O_{11}	-0.357	-0.420	-0.432	0.090
O_{21}	0.059	0.107	0.114	-0.383
Ring B + E	-0.285	-0.110	-0.164	-0.227

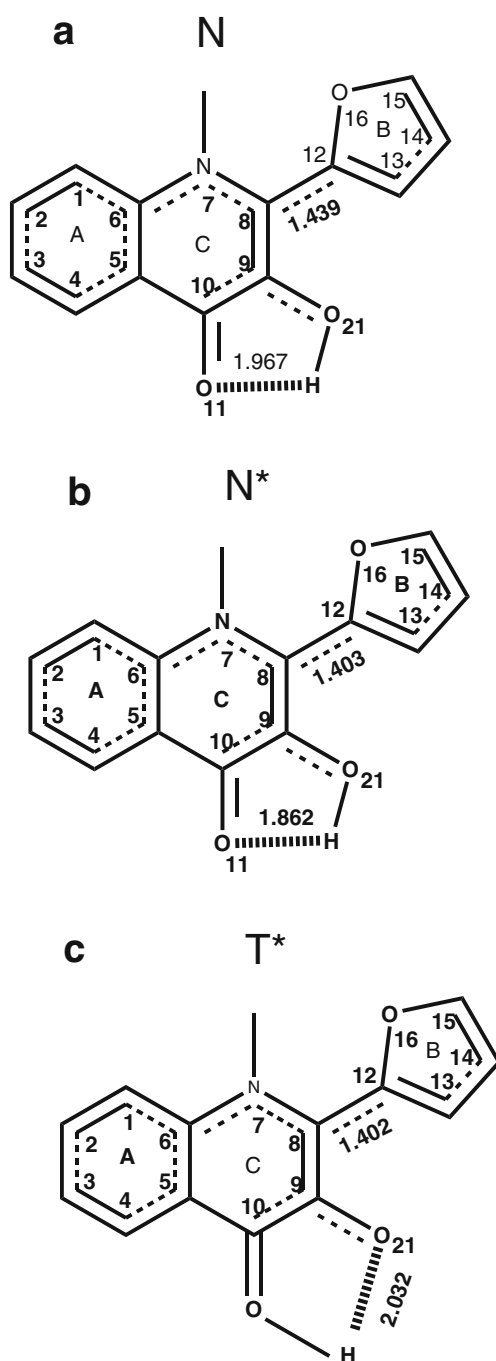


Fig. 4 Structure of 2-furyl-3HQ showing intramolecular H-bond and the bond length between the furan group (ring B) and the quinolone moiety in (a) the ground state normal form (N), (b) first relaxed excited state normal form (N*), and (c) first relaxed excited state tautomer form (T*) in acetonitrile

2-furyl-3HQ in acetonitrile

The most stable conformations of FHQ in ground $S_0(N)$ state and relaxed excited $S'_1(N^*)$ and $S'_1(T^*)$ states were calculated in aprotic polar solvent acetonitrile (Table 1). The molecule is found to be planar. The geometric structure of FHQ obtained from the DFT calculations at the

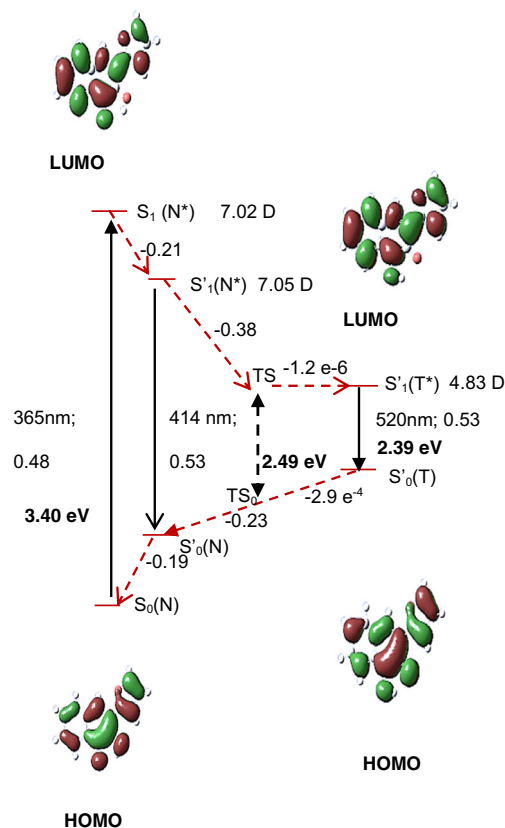


Fig. 5 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 2-furyl-3HQ in acetonitrile. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomer species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths, and the differences in energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

PBE0/TZVP level is presented in Fig. 4a. We observed the shortening of the bond C_8-C_{12} joining the quinolone moiety and the furan group and that of C_9-O_{21} of the hydroxyl group. On the other hand we observed the lengthening of C_8-C_9 bond of the quinolone moiety and that of $C_{10}-O_{11}$ bond of the carbonyl group. The change in bond lengths is due to electronic delocalization between the quinolone moiety and the furan group. In the ground state, an intramolecular H-bond of 1.967 Å between the

Table 3 Mulliken partial charge of 2-furyl-3HQ in the ground state S_0 , FC excited state S_1 and first relaxed excited state S'_1 in acetonitrile (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 4)

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
Acetonitrile				
Ring A + C	0.503	0.508	0.534	0.503
O_{11}	-0.382	-0.417	-0.433	0.072
O_{21}	0.048	0.127	0.129	-0.374
Ring B	-0.241	-0.218	-0.230	-0.202

proton of the hydroxyl group and the carbonyl oxygen is observed. This value is reduced to 1.862 Å in $S'_1(N^*)$ (Fig. 4b). However, we observe an increase of intramolecular H-bond to 2.032 Å in $S'_1(T^*)$ state (Fig. 4c). These values are close to those calculated above for BTHC. The bond lengths between the quinolone moiety and the furan group in para position are 1.44 Å in ground $S_0(N)$ state and 1.40 Å in both normal $S'_1(N^*)$ and tautomer $S'_1(T^*)$ excited states. In addition the geometric structure remains stable due to the pka value of 15.57 that is higher than that of the BTHC. The photo dissociation of

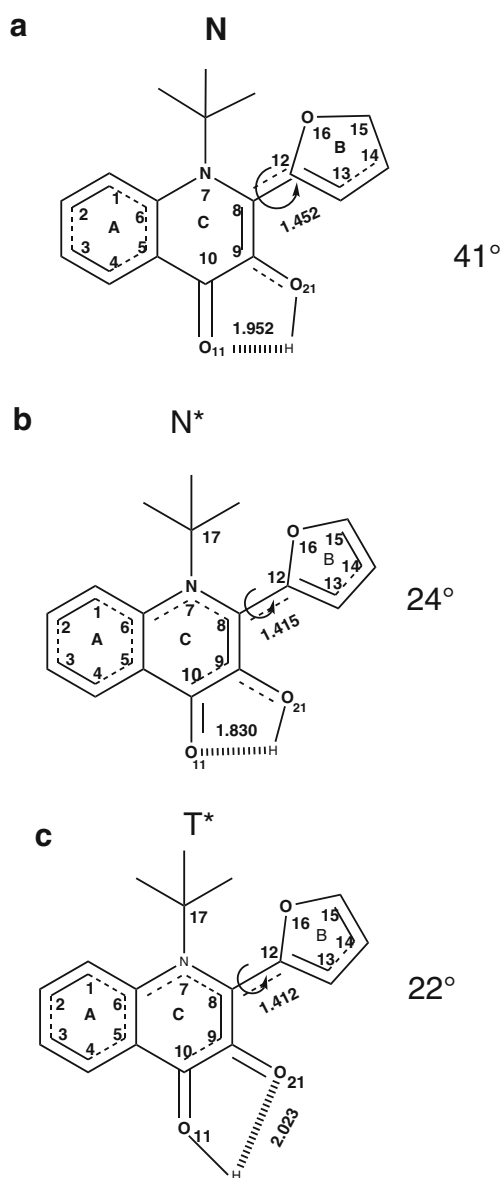


Fig. 6 Structure of 1-methyl-2-furyl-3HQ showing intramolecular H-bond and the bond length between the furan group (ring B) and the quinolone moiety in (a) the ground state normal form (N), (b) first relaxed excited state normal form (N^*), and (c) first relaxed excited state tautomer form (T^*) in acetonitrile

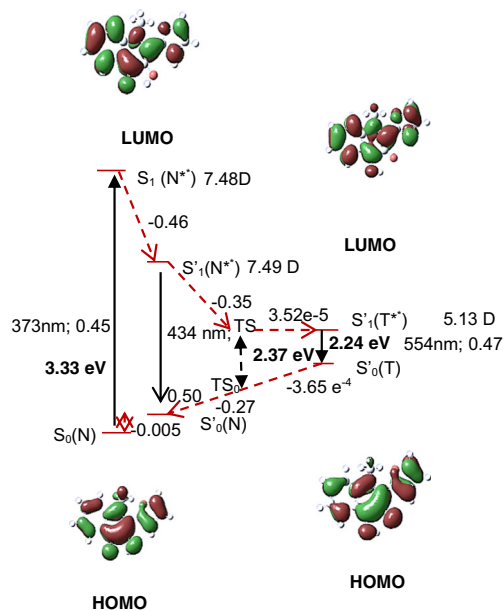


Fig. 7 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 1-methyl-2-furyl-3HQ in acetonitrile. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomer species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths, and the differences in energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

the dye is therefore excluded, providing additional support to the ESIP dynamic.

The Jablonski diagram in Fig. 5 reveals a maximum absorption wavelength of 365 nm. This value is in the range of some hydroxyquinolone derivatives maximum absorption wavelengths [8]. The oscillator strength, 0.48, indicates a mean absorption efficiency.

The maximum wavelength of the normal form emission was found to be 414 nm and the corresponding oscillator strength, 0.53. The calculated maximum wavelength 520 nm of the tautomer form emission is very close to that measured, 518 nm for the 2-thienyl-3HQ [8]. The Stokes shift is found to be 8166 cm^{-1} . The

Table 4 Mulliken partial charge of 1-methyl-2-furyl-3HQ in the ground state S_0 , FC excited state S_1 , and first relaxed excited state S'_1 in acetonitrile (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 6)

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
Acetonitrile				
Ring A + C	0.278	0.309	0.179	0.204
O ₁₁	-0.384	-0.418	-0.434	0.067
O ₂₁	0.046	0.114	0.115	-0.381
Ring B	-0.128	-0.235	-0.080	-0.105

oscillator strength, 0.53, is the same for the T^* form and for the N^* form in $S'_1(N^*)$ state. Equal radiative constants can therefore be predicted for both N^* and T^* forms.

The energy gap between the $S_1(N^*)$ and the $S'_1(N^*)$, 0.21 eV, was deducted from the absorption and fluorescence energies and the calculated energy gap between the $S_0(N)$ and the $S'_1(N^*)$ states. Using the calculated energy gap between $S'_0(N)$ and TS_0 states estimated to be 0.23 eV and that between the TS and TS_0 states estimated to be 2.49 eV, the energy difference between the $S'_1(N^*)$ and TS states was evaluated to 0.38 eV. As a result, the ESIPT reaction is barrierless. According to the results of T^* form, the energy difference between $S'_1(N^*)$ and $S'_1(T^*)$ was evaluated to 0.38 eV. Thus, T^* form is energetically more favorable. The ESIPT reaction is therefore predicted as irreversible down to the TS state (Fig. 5).

CT analysis for the absorption process (Table 3) indicates a negligible contribution of ring A + C. This CT occurs from ring B and O_{21} atom to O_{11} atom. The furan group is therefore a donor as the phenyl group [19]. The increase of O_{11} basicity favors the ESIPT reaction that leads to an increase in electron density on quinolone moiety.

To confirm the CT in the ESIPT dynamic, the dipole moments in relaxed excited normal and tautomer states are respectively (7.05D; 46.66) and (4.83D; 77.13°).

1-methyl-2-furyl-3HQ in acetonitrile

Bond lengths in the MFHQ, in the most stable conformation in the ground state, are quite similar to that of the FHQ. The intramolecular H-bond lengths in $S_0(N)$, $S'_1(N^*)$, and $S'_1(T^*)$ states are respectively 1.952 Å, 1.830 Å, and 2.023 Å (Fig. 6). These values are slightly lower than those of FHQ. The molecular conformation is not planar. The pKa calculation indicates 16.26 in the ground state. Thus, MFHQ is less acidic than FHQ parent in the ground state. The dihedral angle between the quinolone moiety and furan group is 41° for the N form and 27° for the T form at the ground state. These angles decrease respectively to 24° at $S'_1(N^*)$ state and 22° at $S'_1(T^*)$ state. Distortions are due to a steric hindrance between the furan and the N-methyl group as suggested in the previous studies [19]. The flattening of the molecule in excited N^* and T^* states, due to an increase in electronic conjugation, would decrease the upper S_1 level energies. In addition, the lack of flatness of the molecule increases its ground state energy. Consequently, Stokes shift might be increased. The introduction of methyl group leads to a calculated Stokes shift increase of 593 cm^{-1} . As suggested in previous works, the lower the distortion the more favorable the ESIPT reaction [19].

Absorption spectra of FHQ and MFHQ are almost overlapping (Fig. 3) in agreement with previous works on 3HQs [8]. Introduction of 1-methyl group on nitrogen heterocycle shifts

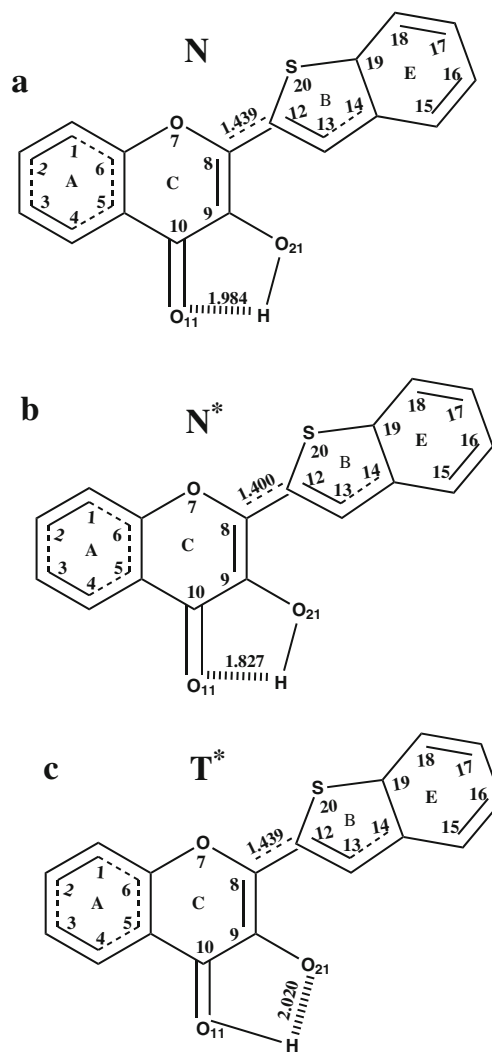


Fig. 8 Structure of 2-(2-benzothieryl)-3HC showing intramolecular H-bond, the bond length between the benzothieryl group (ring B + E) and the chromone moiety in (a) the ground state, (b) first relaxed excited state of the normal form (N^*), and (c) first relaxed excited state of the tautomer form (T^*) in n-hexane

the absorption and emission maxima to longer wavelengths. The corresponding oscillator strength of the T^* form 0.47 is lower than that of FHQ leading to a lower radiative rate constant of the T^* band. The Jablonski diagram (Fig. 7) shows an energy gap of 0.46 eV for $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ transition, obtained by combining the absorption and the fluorescence processes and the energy gap between $S'_0(N)$ and $S'_0(N)$. This value is twice the energy gap observed in FHQ; otherwise, the energy gap between $S'_0(N)$ and $S_0(N)$, 0.005 eV, is negligible. The energy gap of 0.35 eV between the $S'_1(N^*)$ and the $S'_1(T^*)$ states was calculated by taking into account the energy gap of the $S'_0(N) \rightarrow TS_0$ transition. As a consequence there's no activation barrier, the T^* form remains energetically more favorable and the ESIPT reaction irreversible. The emission wavelength of the normal form is almost the same as in FHQ molecule.

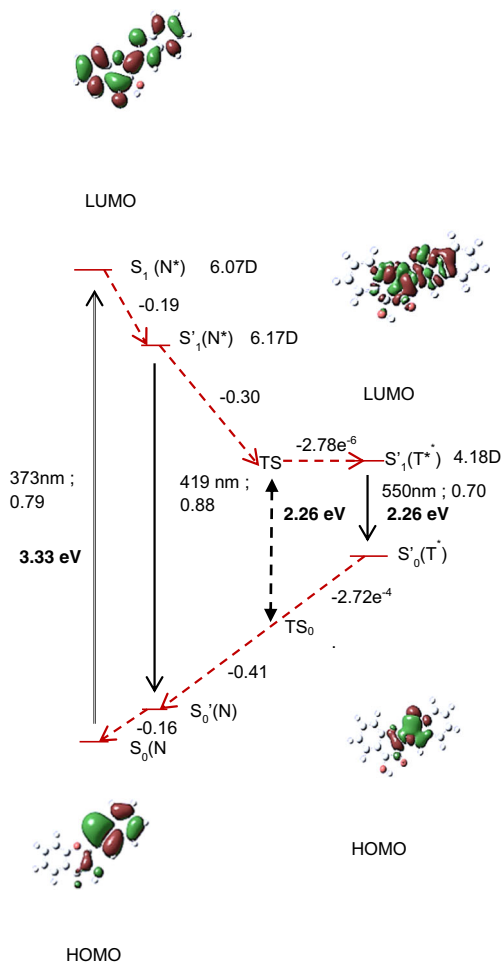
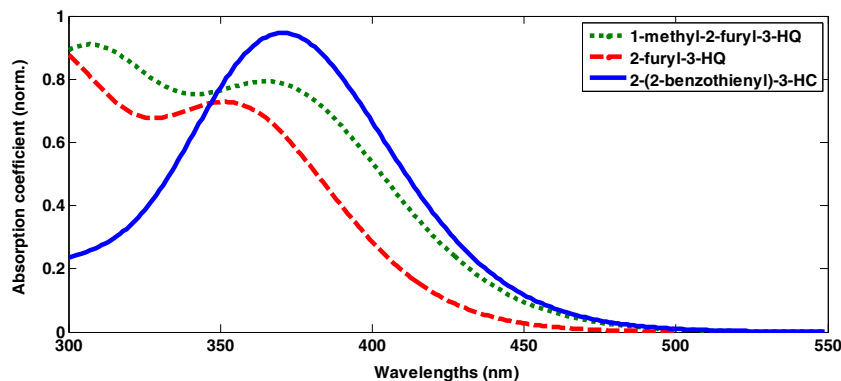


Fig. 9 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 2-(2-benzothienyl)-3HC in n-hexane. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomeric species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths and the differences in energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

A charge distribution analysis in absorption process indicates, contrary to FHQ case, a CT from ring A + C and O_{21} atom to ring B and O_{11} atom (Table 4). The dipole moments remain very close to those calculated for FHQ.

Fig. 10 Absorption spectra of 2-(2-benzothienyl)-3-HC, 2-furyl-3-HQ, 1-methyl-2-furyl-3-HQ, in n-hexane



2-(2-benzothienyl)-3HC in n-hexane

In all states the molecular conformation in n-hexane (Fig. 8) is the same as in acetonitrile. The calculated pka value is 27.73 in the ground state. BTHC deprotonation is therefore much harder in n-hexane.

The Jablonski diagram (Fig. 9) shows a maximum absorption wavelength of 370 nm and an oscillator strength of 0.86. These values are slightly lower than those calculated in acetonitrile. Since the oscillator strength remains high, the absorption transition should be of π - π^* character. The absorption spectrum (Fig. 10) shows that the absorption band intensity is the highest of the three molecules studied here.

In n-hexane solvent, absorption and emission wave bands are blue-shifted: the maximum emission wavelength of the N^* form is 415 nm while the T^* form emission wavelength is 544 nm. The Stokes shift has decreased by about 50 cm^{-1} . The oscillator strengths, 0.91 for N^* form and 0.71 for T^* form remain relatively high. The energy gap in $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ transition, 0.19 eV, is relatively lower than that in acetonitrile while the energy gap in $S'_1(N^*) \rightarrow S'_1(T)$, 0.31 eV, is a little larger than that in acetonitrile.

CT analysis in the absorption process shows that, as in acetonitrile, the chromone group is the acceptor. As predictable by the evolution of the Stokes shift observed above, the polarity of this molecule is lower in n-hexane solvent [35]. Otherwise, in FC excited state, O_{11} and O_{21} atoms are respectively donor and acceptor in n-hexane, acceptor and donor in acetonitrile (Table 5) The dipole moment of the T^* form is smaller than the N^* one, reflecting, as in the case of acetonitrile, the instability of the excited tautomeric form. With respect to CT analysis, ESIPT reaction should be more favorable in acetonitrile. However, energy diagram analysis indicates that ESIPT is slightly more irreversible in n-hexane than in acetonitrile.

2-furyl-3HQ in n-hexane

The molecular conformation is almost the same as in acetonitrile (Table 6) However, a twist of 180° of the furan group with

Table 5 Mulliken partial charge of 2-(2-benzothienyl)-3HC in the ground state S_0 , FC excited state S_1 , and first relaxed excited state S'_1 in n-hexane (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 8)

	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
Solvent	n-Hexane			
Ring A + C	0.583	0.424	0.473	0.511
O11	-0.357	-0.402	-0.410	0.090
O21	0.059	0.103	0.113	-0.366
Ring B + E	-0.285	-0.125	-0.176	-0.235

respect to quinolone moiety is observed at $S'_1(N^*)$ state. (Fig. 11, Table 6) In the ground state, the calculated pKa in the n-hexane, 34.15, is about twice the value obtained in the acetonitrile. The non-anionic character of the dye in the ground state is increased.

The Jablonski diagram presented in Fig. 12 reveals an absorption wavelength maximum of 357 nm. The oscillator strength, 0.34, is lower than that calculated in acetonitrile. Maximum emission wavelength for N^* form and for T^* form are respectively 401 and 509 nm. The corresponding oscillator strength, 0.37, is the same for both N^* form and T^* form. These spectroscopic values are lower than those calculated in acetonitrile.

The energy gap of 0.19 eV for $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ transition was calculated. This gap remains the same for the $S'_0(N) \rightarrow S_0(N)$ transition. The energy gap, 0.40 eV, for $S_1(N^*) \rightarrow TS$ transition is increased by 0.02 compared to that in the acetonitrile. There is no activation barrier and the ES IPT reaction is irreversible (Fig. 12).

The CT in the absorption process indicates a shift of electron density from O_{21} atom and ring A + C to O_{11} atom and ring B (Table 7). In n-hexane, the furan group is an acceptor. Dipole moments are lower than those in acetonitrile (Fig. 12).

1-methyl-2-furyl-3HQ in n-hexane

The conformation is almost the same as in acetonitrile (Fig. 13, Table 6) pKa calculations give 34.91 in the ground state. As a consequence, the non-anionic character of MFHQ is higher than that of FHQ parent in n-hexane.

Absorption and emission bands are red shifted by the introduction of the methyl group on nitrogen heterocycle probably due to both non planetary conformation in the ground state and molecule flattening in the excited state; an increase of 658 cm^{-1} of the Stokes shift is observed. On the contrary, the change in solvent blue-shifted wavelength maxima (Fig. 14). However, Stokes shift remains almost the same. The oscillator strength is decreased by 0.1 when using n-hexane. In addition we observed a very slight decrease (0.04) by the introduction of N-methyl group.

The Jablonski diagram shows a decrease of the energy gap by 0.01 eV and by 0.002 eV, for $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ and $S'_0(N) \rightarrow S_0(N)$ transition respectively. However, an increase of the energy gap by 0.03 eV for $S'_1(N^*) \rightarrow TS$ transition is observed. As for the FHQ dye, there's no activation barrier, the ES IPT is irreversible and the T^* form is more favorable. As in acetonitrile solvent, the energy gap, 0.45 eV, of the $S_1(N^*) \rightarrow S'_1(N^*)$ transition is twice that of FHQ in n-hexane. As a consequence, the methyl group increases

Table 6 Variations of bond lengths between atoms of 2-(2-benzothienyl)-3HC, 2-furyl-3HQ, 1-methyl-2-furyl-3HQ, in the ground state $S_0(N)$, first relaxed excited state of the normal form $S'_1(N)$ and first relaxed excited state of the tautomer form $S'_1(T)$ in n-hexane

2-(2-benzothienyl)-3HC Fig. 8	2-furyl-3HQ Fig. 11			1-methyl-2-furyl-3HQ Fig. 13					
	N	N^*	T^*	N	N^*	T^*	N	N^*	T^*
Intramolecular H-bond (Å)	1.984	1.827	2.020	1.967	1.842	2.037	1.952	1.830	2.023
C8-C9	1.361	1.395	1.428	1.367	1.410	1.436	1.367	1.411	1.445
C10-O11	1.231	1.253	1.328	1.238	1.255	1.334	1.238	1.261	1.337
O11-H	1.984	1.827	0.979	1.967	1.842	0.977	1.952	1.830	0.977
C10-C5	1.452	1.430	1.402	1.451	1.437	1.410	1.446	1.429	1.410
O21-H	0.979	0.997	2.020	0.980	0.997	2.037	0.980	0.997	2.023
C9-O21	1.341	1.318	1.264	1.343	1.316	1.266	1.343	1.316	1.266
C8-C12	1.439	1.400	1.399	1.439	1.408	1.407	1.452	1.415	1.412
C12-C13	1.365	1.407	1.392	1.364	1.387	1.384	1.362	1.391	1.389
C13-C14	1.425	1.397	1.405	1.422	1.409	1.411	1.422	1.407	1.409

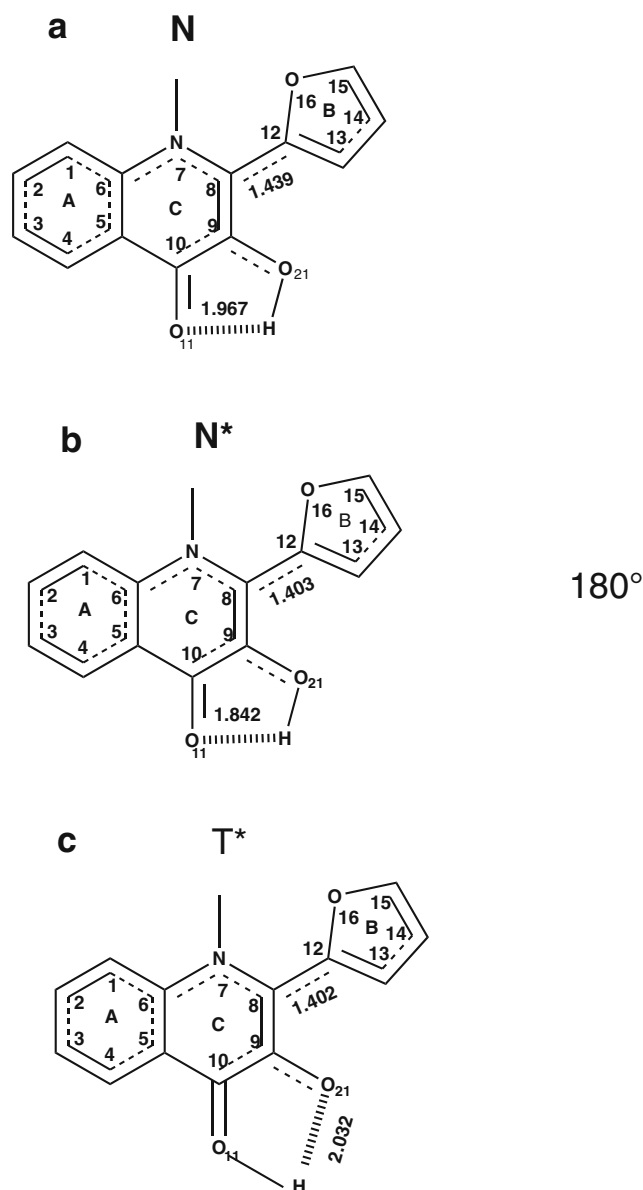


Fig. 11 Structure of 2-furyl-3HQ showing intramolecular H-bond and the bond length between the furan group (ring B) and the quinolone moiety in (a) the ground state normal form (N), (b) first relaxed excited state normal form (N*), and (c) first relaxed excited state tautomer form (T*) in n-hexane

the energy gap of the relaxation process. The ESIPT reaction remains irreversible and there's no activation barrier.

Mulliken partial charge analysis shows that MFHQ undergoes an increase of electron density from ring A + C and O₂₁ atom to ring B and O₁₁ atom (Table 8). As in acetonitrile, charge density analysis (Table 8) indicates electron density transfer from quinolone moiety to furan group. It is the same for ESIPT reaction. The dipole moments are close to those calculated for FHQ in n-hexane.

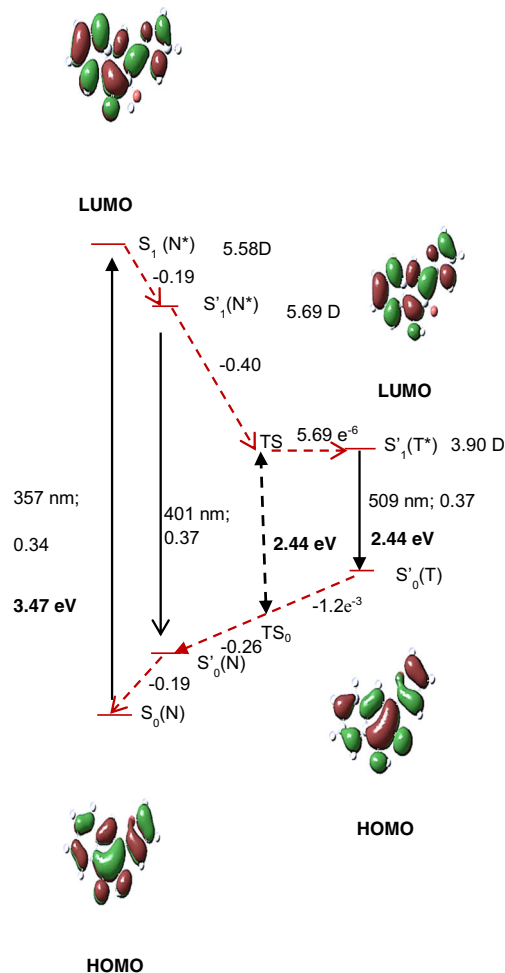


Fig. 12 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 2-furyl-3HQ in n-hexane. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomer species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths, and the differences in energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

Conclusions

In this paper, ab initio calculations are performed to investigate photophysical properties of one hydroxychromone derivative, BTHC, and two hydroxyquinolones derivatives, FHQ and MFHQ, in both polar and non-polar aprotic solvents.

Table 7 Mulliken partial charge of 2-furyl-3HQ in the ground state S₀, FC excited state S₁, and first relaxed excited state S₁' in n-hexane (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 11)

	S ₀ (N)	S ₁ (N*)	S ₁ '(N*)	S ₁ '(T*)
Solvent	n-Hexane			
Ring A + C	0.503	0.522	0.534	0.495
O ₁₁	-0.382	-0.396	-0.409	0.075
O ₂₁	0.048	0.126	0.129	-0.357
Ring B	-0.241	-0.253	-0.254	-0.213

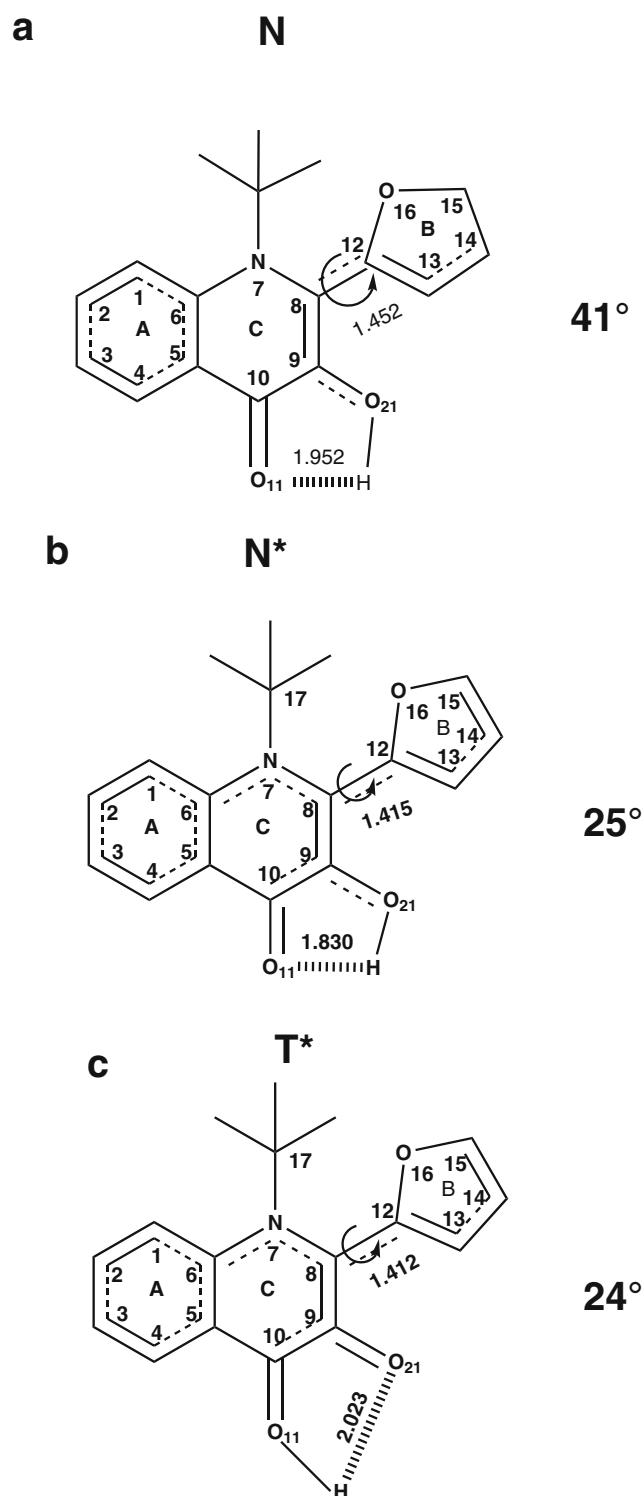


Fig. 13 Structure of 1-methyl-2-furyl-3HQ showing intramolecular H-bond and the bond length between the furan group (ring B) and the quinolone moiety in (a) the ground state normal form (N), (b) first relaxed excited state normal form (N*), and (c) first relaxed excited state tautomer form (T*) in n-hexane

BTHC and FHQ optimization gave rise to plane molecules. MFHQ optimization in the ground state resulted in a

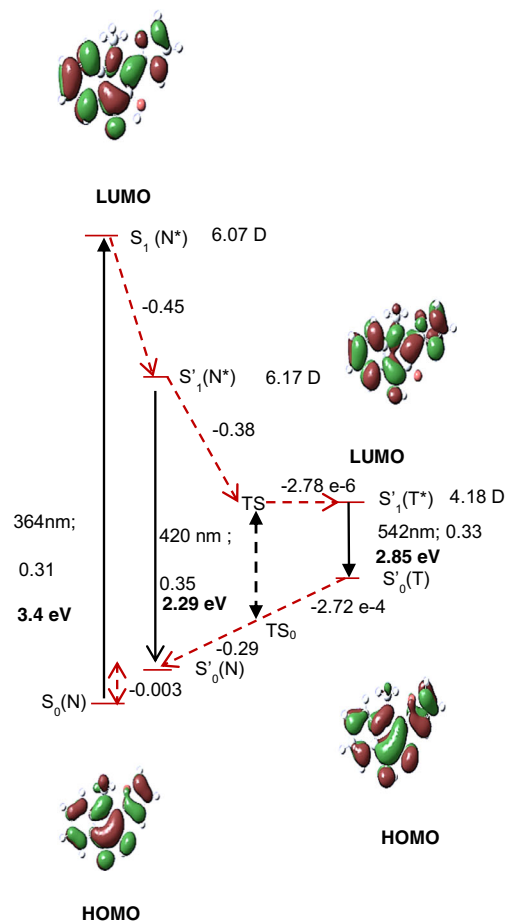


Fig. 14 Jablonski diagram and singlet excited state transitions of 1-methyl-2-furyl-3HQ in n-hexane. The molecular orbitals of the ground state and excited state of both normal and tautomer species, the transition energies (thick arrows), the oscillator strengths, and the differences in energy expressed in eV (dashed arrows). TS is the transition state. Dashed arrows indicate the processes happening in the excited and ground states

non-planar configuration. Intramolecular H-bond lengths are of the same order of magnitude in the three cases. Since the intramolecular H-bond length, in the $S'_1(N^*)$ state is lower in MFHQ than in BTHC and FHQ, the ESIPT reaction is more facilitated. These lengths are almost the same in acetonitrile and n-hexane as predicted in aprotic solvents. In addition, the molecular conformations remain almost unchanged in both

Table 8 Mulliken partial charge of 1-methyl-2-furyl-3HQ in the ground state S_0 , FC excited state S_1 and first relaxed excited state S'_1 in n-hexane (the names of the rings and numbering of the atoms are defined in Fig. 13)

State	$S_0(N)$	$S_1(N^*)$	$S'_1(N^*)$	$S'_1(T^*)$
Solvent	n-Hexane			
Ring A + C	0.278	0.334	0.200	0.222
O11	-0.384	-0.399	-0.409	0.069
O21	0.046	0.113	0.117	-0.363
Ring B	-0.127	-0.267	-0.115	-0.130

solvents. The introduction of the N-methyl group modified the relaxation energy gaps and shifted the absorption and emission spectra to longer wavelengths. The replacement of acetonitrile by n-hexane blue-shifted absorption and emission spectra. The flattening of MFHQ in the excited levels of the molecule led to the increase of the Stokes shift. As a result, in practice, fluorescence detection should be easier for the MFHQ molecule as we move from acetonitrile to n-hexane. The oscillator strength of the chromone derivative is about twice as high as that of the two quinolone derivatives leading to greater absorption efficiency and greater radiative deactivation. On the other hand, the oscillator strengths are higher in the polar aprotic solvent than in the non-polar. In the ground state, the pKa of the three dyes are very high. As a consequence, there is no deprotonation of these dyes in the ground state. This fact makes the ESIPT reaction possible. On the other hand, due to the lack of activation barrier and the very low energy gap between TS state and $S_1(T^*)$ state, the ESIPT reaction is expected to be fast and irreversible for all the dyes considered. The non-anionic character of FHQ and MFHQ is higher than that of BTHC. The ESIPT reaction should therefore be more favorable for quinolone derivatives. This study improves the knowledge of the photophysical properties of hydroxychromones and hydroxyquinolones in polar and nonpolar aprotic solvents. In particular, our results predict the effect of the surrounding media on the non-anionic character of the fluorescent probes considered in this work.

Acknowledgments This work was supported by LABORATOIRE D'OPTIQUE ET APPLICATIONS of CEPAMOQ. All our thanks to Université de Strasbourg for access to its facilities.

References

- Yushchenko D, Bilokin M, Pyvovarenko O, Duportail G, Mély Y, Pivovarenko V (2006) Synthesis and fluorescence properties of 2-aryl-3-hydroxyquinolones, a new class of dyes displaying dual fluorescence. *Tetrahedron Lett* 47:905–908
- McMorrow D, Kasha M (1984) Intramolecular excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone. Hydrogen-bonding solvent perturbations. *J Phys Chem* 88:2235
- Roshal DA, Organero AJ, Douhal A (2003) Tuning the mechanism of proton-transfer in a hydroxyflavone derivative. *Chem Phys Lett* 379:53–59
- Klymchenko SA, Demchenko PA (2003) Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer. *Phys Chem Chem Phys* 5:461–468
- Shvadchak VV, Klymchenko SA, de Rocquigny H, Mely Y (2009) Sensing peptide–oligonucleotide interactions by a two-color fluorescence label: application to the HIV-1 nucleocapsid protein. *Nucleic Acids Res* 37:1–12
- Sytnik A, Gormin D, Kasha M (1994) Interplay between excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in flavonols and their use as protein-binding-site fluorescence probes. *Proc Natl Acad Sci U S A* 91:11968–11972
- Postupalenko YV, Shvadchak VV, Duportail G, Pivovarenko GV, Klymchenko SA, Mely Y (2011) Monitoring membrane binding and insertion of peptides by two-color fluorescent label. *Biochim Biophys Acta Biomembr* 1808:424–432
- Yushchenko DA, Shvadchak VV, Klymchenko AS, Duportail G, Mély Y, Pivovarenko VG (2006) 2-Aryl-3-hydroxyquinolones, a new class of dyes with solvent dependent dual emission due to excited state intramolecular proton transfer. *New J Chem* 30:774–781
- Woolfe JG, Thistlethwaite JP (1981) Direct observation of excited state intramolecular proton transfer kinetics in 3-hydroxyflavone. *J Am Chem Soc* 103:6916–6923
- Itoh M, Tokumuna K, Tanimoto Y, Okada Y, Takeuchi H, Obi K, Tanaka I (1982) Time-resolved and steady-state fluorescence studies of the excited-state proton transfer in 3-hydroxyflavone and 3-hydroxychromone. *J Am Chem Soc* 104:4146–4150
- Ormsom S, Brown R (1994) Excited state intramolecular proton transfer part 2: Esipt to oxygen. *Prog React Kinet* 19:211–275
- Das R, Klymchenko SA, Duportail G, Mély Y (2009) Unusually slow proton transfer dynamics of a 3-hydroxychromone dye in protic solvents. *Photochem Photobiol Sci* 8:1583–1589
- Shynkar VV, Klymchenko SA, Piémont E, Demchenko PA, Mély Y (2004) Dynamics of intermolecular hydrogen bonds in the excited states of 4'-Dialkylamino-3-hydroxyflavones. On the pathway to an ideal fluorescent hydrogen bonding sensor. *J Phys Chem A* 108:8151–9159
- Kenfack AC, Klymchenko SA, Duportail G, Burger A, Mély Y (2012) Ab initio study of the solvent H-bonding effect on ESIPT reaction and electronic transitions of 3-hydroxychromone derivatives. *Phys Chem Chem Phys* 14:8910–8919
- Klymchenko SA, Kenfack C, Duportail G, Mély Y (2007) Effects of polar protic solvents on dual emissions of 3-hydroxychromones. *J Chem Sci* 119:83–89
- Klymchenko SA, Pivovarenko GV, Oztürk T, Demchenko PA (2003) Modulation of the solvent-dependent dual emission in 3-hydroxychromones by substituents. *New J Chem* 27:1336
- Klymchenko SA, Pivovarenko GV, Demchenko PA (2003) Perturbation of planarity as the possible mechanism of solvent-dependent variations of fluorescence quantum yield in 2-aryl-3-hydroxychromones. *Spectrochim. Acta A Mol Biomol Spectrosc* 59:787–792
- Yushchenko AD, Shvadchak VV, Klymchenko SA, Duportail G, Pivovarenko GV, Mély YA (2007) Steric control of the excited-state intramolecular proton transfer in 3-Hydroxyquinolones: steady-state and time-resolved fluorescence study. *J Phys Chem* 111:8986–8992
- Klymchenko SA, Shvadchak VV, Yushchenko AD, Jain N, Mély YB (2008) Excited-state intramolecular proton transfer distinguishes microenvironments in single and double-stranded DNA. *J Phys Chem* 112:12050–12055
- Ahlrichs R, Taylor P (1981) The choice of gaussian basis sets for molecular electronic structure calculations. *J Chim Phys* 78:315–324
- Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J Chem Phys* 110:6158–6170
- Jacquemin D, Perpète EA, Scuseria GE, Ciofini I, Adamo C (2008) TD-DFT performance for the visible absorption spectra of organic dyes: conventional versus long-range hybrids. *J Chem Theory Comput* 4:123–135
- Mennucci B, Tomasi J, Cammi R, Cheeseman JR, Frisch MJ, Devlin FJ, Gabriel S, Stephens PJ (2002) Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules. *J Phys Chem A* 106:6102
- York DM, Karplus M (1999) Smooth solvation potential based on the conductor-like screening model. *J Phys Chem A* 103:11060–11079
- Jensen F (2003) Introduction to computational chemistry. Wiley, Chichester

26. Ho JM, Coote ML (2010) A universal approach for continuum solvent pK(a) calculations: are we there yet? *Theor Chem Accounts* 125:3–21
27. Parthenopoulos AD, Kasha M (1990) Ground state anion formation and picosecond excitation dynamics of 3-hydroxyflavone in formamide. *Chem Phys Lett* 173:303–309
28. Chou P-T, Pu S-C, Cheng Y-M, Yu W-S, Yu Y-C, Hung F-T, Hu W-P (2005) Femtosecond dynamics on excited-state proton/charge-transfer reaction in 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone. The role of dipolar vectors in constructing a rational mechanism. *J Phys Chem A* 109:3777–3787
29. Mandal KP, Samanta A (2003) Evidence of ground-state proton-transfer reaction of 3-Hydroxyflavone in neutral alcoholic solvents. *J Phys Chem A* 107:6334–6339
30. Klymchenko SA, Demchenko PA (2004) 3-Hydroxychromone dyes exhibiting excited-state intramolecular proton transfer in water with efficient two-band fluorescence. *New J Chem* 28:687–692
31. Sengupta KP, Kasha M (1979) Excited state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin. *Chem Phys Lett* 68: 382–385
32. Casadesus R, Vendrell O, Moreno M, Lluch MJ, Morokuma K (2006) On the intramolecular proton transfer of 3-hydroxyflavone in the first singlet excited state: a theoretical study. *Chem Phys* 325:243–250
33. Hang Y, Hui L, Guomin X, Chengyan R, Ying S, Hongming W, Jin M, Dajun D (2016) A novel non-fluorescent excited state intramolecular proton transfer phenomenon induced by intramolecular hydrogen bonds: an experimental and theoretical investigation. *Scr Theol* 6:19774
34. Shvadchak, V. V (2009) Sondes fluorescentes à émission duale pour la caractérisation d'interactions impliquant des protéines: Application aux protéines rétrovirales. PhD thesis, University of Strasbourg
35. Lakowicz JR (2006) Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edn. University of Maryland, Baltimore, pp 205–235