

Molécules et lumière : une histoire d'électrons

Denis Jacquemin et Chantal Daniel

Résumé

Lorsqu'un photon est absorbé par une molécule, il se produit une transition de l'état électronique le plus stable de la molécule (*état fondamental*) vers un état électronique d'énergie supérieure (*état excité*). Le spectre d'absorption est ainsi une signature de la structure électronique moléculaire. L'état excité, instable, va restituer l'énergie reçue par des processus radiatifs (*émission de photons*) et/ou non radiatifs (*dissociation, isomérisation, transfert de charge*). Les enjeux de la chimie théorique sont notamment de simuler avec précision les spectres d'absorption/d'émission et de contribuer à leur interprétation, de déterminer les modifications structurales induites par la lumière, éventuellement de prévoir les voies de désactivation empruntées par les molécules excitées. Cet article présente des exemples récents d'applications des méthodes théoriques à différentes problématiques : le calcul de la couleur perçue par l'œil humain pour des colorants organiques d'intérêts industriels, la détermination de la géométrie des états excités de fluorophores, la compréhension des phénomènes photochromes dans des entités moléculaires complexes, l'isomérisation photo-induite dans un complexe inorganique de rhénium, la compétition entre transfert électronique et émission dans des complexes intercalaires de l'ADN.

Mots-clés

Excitation électronique, processus photo-induits, chromophores organiques et inorganiques, photochromisme, luminescence, isomérisation, transfert d'électrons.

Abstract

Molecules and light: a story of electron

When a photon is absorbed by a molecule, a transition from the most stable ground-state to a less stable electronically excited-state is induced. Therefore, the absorption spectrum of a molecule is a signature of its electronic structure. The unstable excited-state releases its excess of energy through radiative (fluorescence, phosphorescence) and/or non-radiative (dissociation, isomerization, charge transfer) processes. In that framework, key challenges of theoretical chemistry include the accurate simulations of the absorption/emission spectra of molecules, the determination of light-induced structural changes, as well as the prediction of excited-state reactive paths. This article illustrates through a series of recent examples the possibilities of *ab initio* approaches in the context of excited-states modeling: the calculation of the color perceived by the standard human eyes for industrial dyes, the determination of structural changes in fluorophores, the understanding of photochromic phenomena in complex molecular architectures, the photo-induced isomerization of a rhenium complex and the competition between electron transfer and luminescence in ruthenium DNA intercalators.

Keywords

Electronic excitation, photo-induced phenomena, organic and inorganic chromophores, photochromism, luminescence, isomerization, electron transfer.

Comprendre les perturbations complexes que subit une structure moléculaire sous l'effet de la lumière constitue un véritable défi. C'est la toute première étape vers le contrôle des processus élémentaires qui se cachent derrière grand nombre d'applications tant technologiques, tels les cellules photovoltaïques, le photochromisme ou les diodes électroluminescentes (« light emitting devices », LED) [1], que médicales, comme la photothérapie ou l'imagerie [2], sans oublier les phénomènes naturels telle la photosynthèse chlorophyllienne [3]. Ces processus élémentaires, activés par irradiation lumineuse UV/visible, vont de l'absorption/émission de photons au transfert d'électrons, en passant par la rupture de liaisons chimiques ou le changement de conformation moléculaire. Aux tous premiers instants suivant l'excitation électronique instantanée $S_0 \rightarrow S_1$ d'une molécule de l'état singulet S_0 , la molécule excitée (état singulet S_1) peut suivre différents chemins de restitution de l'énergie absorbée (*figure 1*).

Ces différentes voies de désactivation sont gouvernées par la topologie des surfaces d'énergie potentielle associées

aux états électroniques excités mis en jeu dans les processus élémentaires, tels l'absorption, l'émission ou les croisements intersystème (*figure 2*). Cette topologie dépend de la variation de l'énergie potentielle de la molécule en fonction des coordonnées spatiales des atomes qui la constituent. Les modèles et outils théoriques actuels permettent d'accéder non seulement à la structure moléculaire dans l'état fondamental singulet (S_0) ou dans l'état électronique singulet initialement excité (S_1), mais également à celle d'autres états excités de plus basse énergie (triplet, T_1), de plus longue durée de vie et pouvant jouer un rôle dans les processus d'émission. Il est en outre possible d'accéder à la topologie de tout ou partie des surfaces d'énergie potentielle pour décrire des processus de changements conformationnels, d'isomérisation ou de rupture de liaisons chimiques.

L'objectif de cet article est d'illustrer l'apport de la chimie quantique dans ce domaine de recherche par quatre études théoriques basées sur des approches de la fonction d'onde ou de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Deux études portent sur des chromophores organiques particulièrement

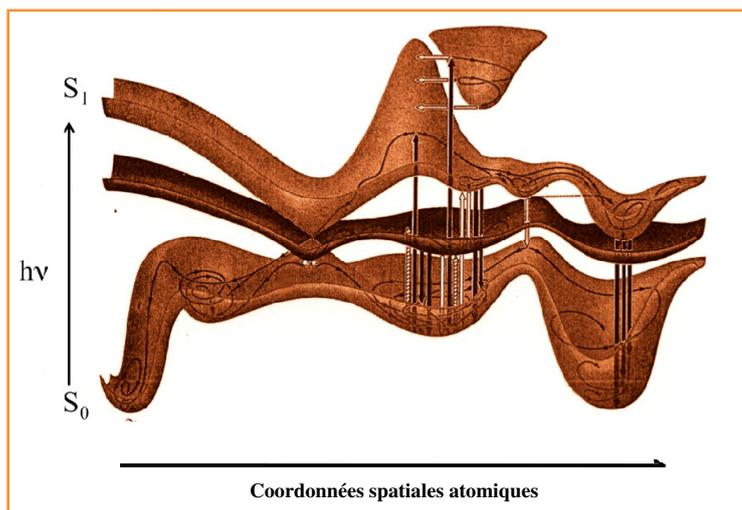


Figure 1 - Représentation schématique de surfaces d'énergie potentielle décrivant les processus photochimiques élémentaires.

D'après Michl J., Bonačič-Koutecký V., *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, figure 2.12 p. 71, avec la permission des auteurs, © 1990, Wiley-Interscience pub.

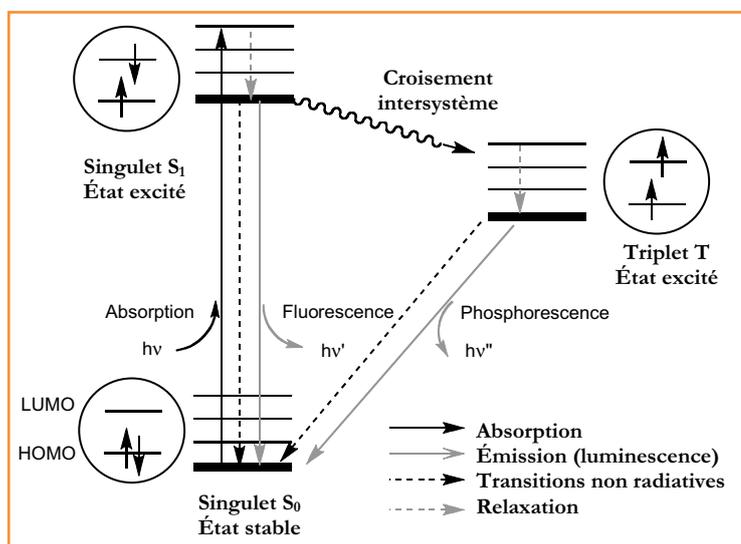


Figure 2 - Représentation schématique des processus élémentaires mis en jeu lors de la désactivation.

D'après Launey J.P., Verdaguer M., *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, avec la permission des auteurs, © 2013, Oxford University Press.

intéressants pour leurs propriétés optiques (absorption et fluorescence) ou photochromes. Celles-ci mettent l'accent sur les processus d'émission de photons et de changements de conformations. Les deux autres exemples concernent des complexes métalliques de ruthénium et de rhénium qui, activés par irradiation dans le domaine visible, sont le siège de processus compétitifs de luminescence, de transfert d'électrons et d'isomérisation.

Spectres d'absorption, d'émission et couleurs perçues de colorants organiques

L'absorption d'un photon du domaine visible par un chromophore incorporé dans un matériau entraîne une promotion électronique vers un état excité, tout en modifiant la gamme

des longueurs d'onde de la lumière réfléchiée par ce matériau, et en conséquence la couleur perçue par les êtres humains. Afin de simuler cette couleur, le théoricien doit d'abord déterminer l'énergie des photons absorbés, c'est-à-dire la différence d'énergie entre les états fondamentaux et les états excités. En fonction de l'illuminant et de la réponse de l'œil humain dit « standard », il est possible de calculer la couleur perçue [4]. L'œil humain étant un spectrophotomètre très performant, la détermination des énergies de transition doit être effectuée avec une précision suffisante pour atteindre une simulation pertinente. Ainsi, les spectres d'absorption de différentes anthraquinones (figure 3) ont été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT : « time-dependent density functional theory »), une méthode qui se révèle efficace pour ces composés [5].

Le spectre expérimental du **DV-1** [6] (*disperse violet 1* ou 1,4-diamino-9,10-antraquinone, figure 3), un colorant capillaire, possède une structure complexe avec plusieurs bandes d'absorption dans le domaine visible. De multiples phénomènes peuvent potentiellement expliquer ce résultat expérimental : i) l'existence de plusieurs états excités proches en énergie ; ii) l'agrégation : le spectre mesuré est la résultante des spectres individuels de différents complexes présentant des spectres d'absorption contrastés ; iii) la présence de différents isomères, typiquement des conformères ou des tautomères ; iv) une interaction significative entre les transitions électroniques et vibrationnelles (couplage vibronique). L'outil quantique permet de tester l'ensemble de ces hypothèses et donc d'analyser le spectre expérimental [5]. Ainsi, la première proposition peut être écartée car la seconde transition (permise par symétrie) prédite par le calcul se situe dans l'ultraviolet. Aucun complexe thermodynamiquement stable et présentant des signatures optiques différentes du colorant isolé ne pouvant être déterminé, on rejettera également la seconde hypothèse. Les tautomères, qui résultent du transfert d'un atome d'hydrogène des amines vers les groupes carbonyles, sont situés sur des points très énergétiques des surfaces d'énergie potentielle. La seule hypothèse restante, la présence de couplage vibronique, peut être confirmée par la TD-DFT. En effet, le résultat obtenu (figure 3) démontre l'excellent accord entre simulation théorique et mesure expérimentale.

Le *solvent blue 35*, **SB-35** (1,4-dibutylamino-9,10-antraquinone), qui apparaît bleu comme son nom l'indique, présente un spectre d'absorption structuré assez similaire à celui du **DV-1**. À partir des résultats du calcul vibronique, on peut déterminer sa couleur. Les résultats [5] reportés dans le *tableau 1* démontrent clairement la sensibilité de l'œil humain à la topologie exacte des bandes d'absorption. Ainsi, en éliminant le couplage vibronique du calcul, la couleur prédite devient jaune au lieu de bleue. Ce résultat permet ensuite, en analysant les modes de vibration qui influencent la forme du spectre expérimental, de proposer des modifications structurales permettant d'influencer de manière fine la couleur de la matière.

Les molécules fluorescentes réémettent une partie de l'énergie lumineuse absorbée à partir d'un état excité, typiquement le premier état singulet situé au-dessus de l'état fondamental. Dans l'ensemble des chromophores organiques, les molécules présentant de grands rendements de fluorescence possèdent typiquement un ou plusieurs centres aromatiques rigides, comme les coumarines, les naphthalimides ou la série des bore-dipyrométhènes (BODIPY) [7]. Dans ce

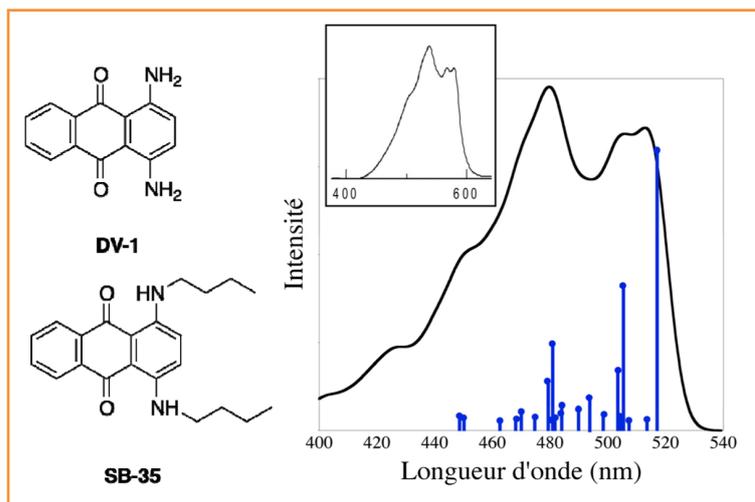


Figure 3 - À gauche, représentation de deux anthraquinones typiques : le DV-1 et SB-35. À droite : comparaison entre les spectres expérimentaux (encart) et théoriques résolus pour les couplages vibroniques pour le DV-1 [5].

Spectre expérimental reproduit avec permission de Khan *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **2003**, *59*, p. 1409 [6], © 2003, Elsevier. Spectre théorique reproduit de Jacquemin *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, p. 1882 [5a], © 2011, American Chemical Society.

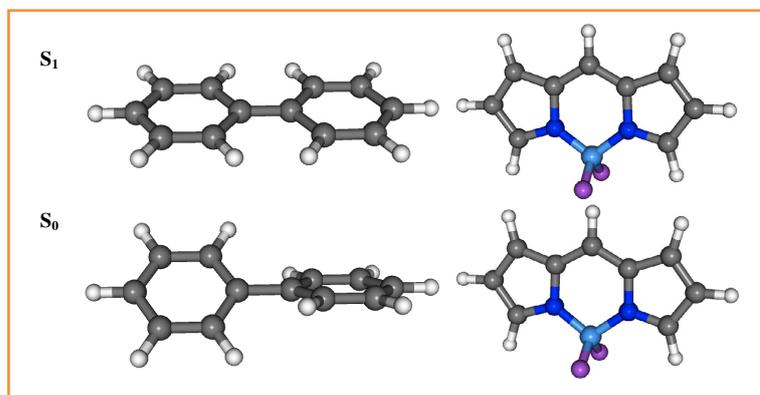


Figure 4 - Représentation des structures optimales des états fondamentaux (S_0) et excités émissifs (S_1) pour le biphenyle (à gauche) et le chromogène BODIPY (à droite). D'après les résultats de Jacquemin *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 2359 [8a], © 2012, American Chemical Society.

domaine, les outils quantiques permettent d'abord de prédire les différences structurales entre l'état fondamental et l'état émissif. La *figure 4* compare ces structures pour le biphenyle et le BODIPY le plus simple [8]. Le premier composé subit un changement de géométrie important : les deux cycles présentent un angle dièdre de $\sim 40^\circ$ dans l'état fondamental mais sont coplanaires dans l'état excité, plus délocalisé. Cette grande différence correspond logiquement à un important déplacement de Stokes (1 eV expérimentalement [9]) qui quantifie la séparation entre les maxima d'absorption et d'émission. Pour le BODIPY, les variations sont presque imperceptibles sur la *figure 4*. On note cependant une contraction des deux liaisons B-N de 1,548 à 1,539 Å entre S_0 et S_1 . Cette faible déformation correspond à un très petit déplacement de Stokes expérimental (0,03 eV) [10], ainsi qu'à des bandes d'absorption et de fluorescence miroir l'une de l'autre.

Photochromes organiques : les diaryléthènes isolés et couplés

Les photochromes sont des composés chimiques présentant deux formes aux propriétés électroniques (et parfois

Tableau I - Couleurs expérimentales et théoriques pour le SB-35. Données reproduites de Jacquemin *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, p.468 [5b], © 2012, American Chemical Society.

Expérience	Théorie (vibronique)	Théorie (un seul pic)

magnétiques) très différentes, le passage d'une forme à l'autre s'opérant uniquement par l'action d'ondes électromagnétiques [11]. Ce sont donc des commutateurs moléculaires, pouvant servir à la construction de dispositifs *on/off* à l'échelle nanométrique. Parmi les nombreuses familles de photochromes, citons les azobenzènes (*trans/cis*), les phénoxy-naphthacénonequinoxones (*trans/ana*), les naphthopyranes (*méro/spiro*), et enfin les diaryléthènes (DA, parfois dénommés dithiényléthènes, *figure 5*).

Les DA existent sous deux formes thermiquement stables : i) la forme ouverte peu conjuguée et souvent transparente, où les deux plans des cycles thiophènes sont presque perpendiculaires au pont central ; et ii) la forme fermée, moins stable, mais colorée suite à la forte conjugaison π résultant de la planéité des trois cycles à cinq membres. La réaction de fermeture est déclenchée par une irradiation UV, la réaction de retour s'effectuant à l'aide de lumière visible. Les DA sont une famille d'interrupteurs moléculaires des plus intéressants, car ils satisfont à de nombreux prérequis : une grande endurance à l'irradiation, une substantielle variation de polarisabilité entre les deux isomères, une réactivité directe et inverse déclenchée par des rayonnements bien séparés, une grande stabilité chimique et physique dans divers milieux [11].

Pour analyser complètement les réactions photochromes de ces composés, on doit recourir à des méthodes avancées de la fonction d'onde (voir plus loin). Toutefois, il a été montré que l'analyse des orbitales moléculaires impliquées dans les excitations électroniques calculées au niveau TD-DFT peut fournir les premières indications qualitatives [12]. Ainsi, un caractère liant pour les deux carbones réactifs (en rouge, *figure 5*) de l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) de la forme ouverte est un signe d'une cyclisation possible. De plus, la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire haute occupée (HO) et l'orbitale BV de la forme ouverte (fermée) doit être compatible avec une cyclisation (ouverture) induite par un rayonnement UV (visible). C'est bien le cas : pour les DA typiques, le *gap* HO-BV atteint environ 3,50-4,20 (2,00-3,00) eV pour l'isomère ouvert (fermé) [12].

Si un DA peut emmagasiner un *bit* d'information, les capacités théoriques d'une molécule renfermant plusieurs unités commutables sont encore plus captivantes. En effet, un trimère

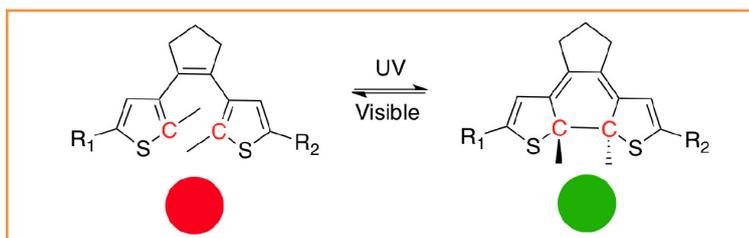


Figure 5 - Représentation d'un diaryléthène typique : forme ouverte à gauche, forme fermée à droite.

Reproduit de Perrier *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 1173 [13a], © 2012, American Chemical Society.

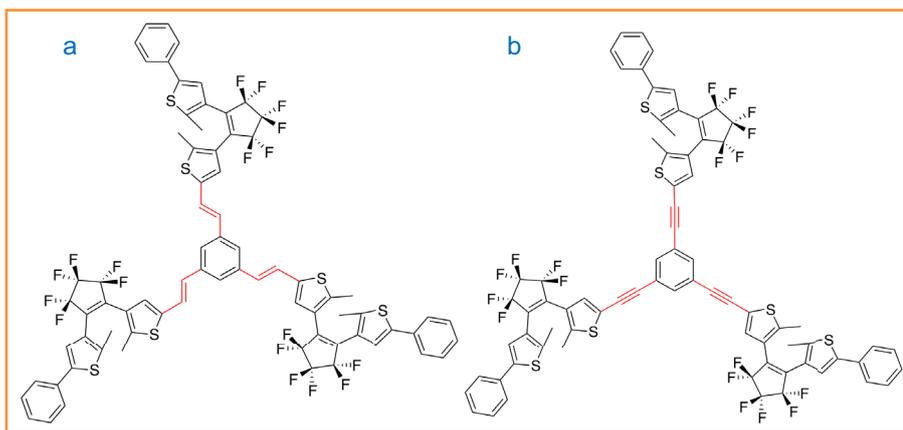


Figure 6 - Représentation de deux molécules constituées de trois unités de diaryléthène (DA).

entièrement fonctionnel peut présenter huit isomères distincts et pourrait donc stocker un octet plutôt qu'un seul *bit* de données. Cependant, seuls quelques exemples de molécules comprenant plus d'un interrupteur moléculaire ont été proposés et la plupart sont peu fonctionnels : seule une partie de la molécule conserve les propriétés photochromes [13]. Sur le plan théorique, il a été démontré que la fermeture (partielle ou complète) de ces dérivés ne peut être appréhendée qu'en s'affranchissant de la vision simpliste fournie par les seules orbitales frontières (HO-BV). En effet, c'est la topologie des orbitales moléculaires virtuelles $BV + n$ (avec $n = 1, 2$ ou 3) impliquées dans la bande UV intense qui régit la photocyclisation de l'unité ouverte pour les isomères hybrides fermé/ouvert, alors que les HO et BV sont systématiquement localisées sur l'unité déjà fermée de ces isomères : ces orbitales frontières ne fournissent donc pas d'indications pertinentes pour la fermeture de l'unité ouverte. Un exemple frappant est la paire de triades photochromes représentée *figure 6* [14]. Bien que ces deux composés multiphotochromes ne diffèrent que par le lien vinylique (a) ou acétylénique (b), leurs propriétés photochromes sont distinctes : il n'est en effet possible de fermer simultanément les trois DA que dans le premier cas [14]. Ce résultat est d'autant plus surprenant que la forme et la position des bandes d'absorption des deux composés sont extrêmement proches. Toutefois, le calcul TD-DFT effectué pour les isomères présentant deux DA fermés et un DA ouvert révèle qu'une excitation correspondant à la bande UV dominante n'implique pas les mêmes processus pour les deux trimères [13]. Ainsi, pour le composé présentant des triples liaisons entre le cœur et les DA, cette bande implique uniquement des déplacements électroniques sur les deux unités déjà fermées, alors que pour le système vinylique, une excitation dans l'UV correspond à une variation de la densité électronique principalement localisée sur l'unique DA ouvert. De plus, une analyse des orbitales virtuelles impliquées indique la possibilité de former une liaison σ entre les deux carbones réactifs (*figure 5*) pour le composé vinylique.

Isomérisation photo-induite d'un ligand de type stilbène coordonné à un complexe de Re(I) polypyridyl

La fonction de commutateur moléculaire permet de sonder ou de modifier la conformation de biomolécules [15] ou de rendre opérationnelles les machines supramoléculaires. Elle peut être activée par irradiation UV/visible [16]. La plupart des photocommutateurs sont basés sur des processus

d'ouverture/fermeture de cycles ou d'isomérisation de doubles liaisons C=C (stilbène) et N=N (azobenzène), comme illustré précédemment dans le cas des photochromes organiques. Alors que la photoisomérisation des composés organiques est activée par irradiation UV [17], la photoisomérisation de ligands coordonnés à des complexes métalliques est accessible à partir de 450 nm [18] ; ceci ouvre la voie à de nombreuses applications, en particulier dans les systèmes biologiques. L'efficacité du chromophore se décline en termes de réversibilité, stabilité et rendement quantique d'isomérisation qui sont modulés par la nature des ligands,

du centre

métallique et de l'environnement. Afin d'élucider le mécanisme de photoisomérisation dans le complexe $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N},\text{N})(\text{L})]^+$ – avec N,N = 2,2'-bipyridine (bpy) et L = 4-styrylpyridine (stpy) (*figure 7*) –, des expériences de spectroscopie infrarouge (IR) et résonance Raman (RR) résolues en temps court (femtoseconde-picoseconde) ont été réalisées récemment [19].

Ces expériences ont permis de mesurer la cinétique de désactivation des états électroniques excités et de proposer un schéma qualitatif du processus photo-induit d'isomérisation $\text{trans}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+ \rightarrow \text{cis}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+$ qui se déroule en quelques dizaines de picosecondes via les états électroniques triplets les plus bas en énergie. Ces états correspondent à des états de type transfert de charge métal vers ligand (TCML) et intraligand (IL) décrits respectivement par une excitation de l'orbitale d du rhénium vers une orbitale π^* du ligand bpy (TCML) et une excitation π vers π^* (IL) localisée sur la double liaison C=C isomérisable (*figure 8*).

Les calculs de chimie quantique basés sur des approches fonction d'onde précises mais coûteuses en ressources calculatoires ont permis d'élucider le mécanisme de photoisomérisation pour ce complexe et de rationaliser le comportement de toute une série de molécules similaires possédant des combinaisons de ligands N,N/L différentes [20]. Le mécanisme de photoisomérisation diffère en fonction de la longueur d'onde d'irradiation utilisée (400 ou 313 nm).

Après redistribution rapide de l'énergie absorbée par l'état TCML initialement peuplé (irradiation à 400 nm) vers les états triplets TCML en quelques dizaines de femtosecondes, l'état clé $^3\text{IL} (\pi\pi^*)$ conduit le processus d'isomérisation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ avec une efficacité modeste due à la topologie plane de la surface d'énergie potentielle qui lui est associée (*figure 9*, chemin 1). Le facteur déterminant la cinétique et le rendement d'isomérisation est la différence d'énergie entre les états $^3\text{TCML}$ et ^3IL qui doit être réduite pour obtenir une meilleure efficacité. Ceci explique le plus grand rendement observé lorsque le ligand bpy est remplacé par des ligands de type phénanthroline qui stabilisent l'orbitale π^* du ligand accepteur N,N.

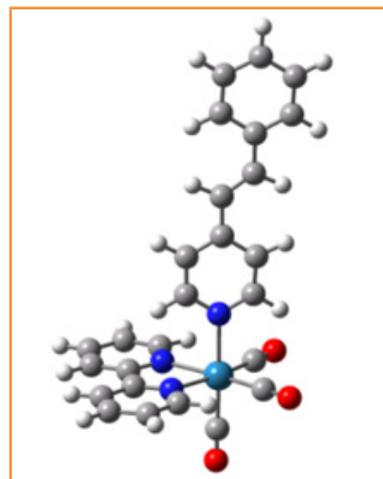


Figure 7 - Structure moléculaire du complexe $\text{trans}-[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{stpy})]^+$.

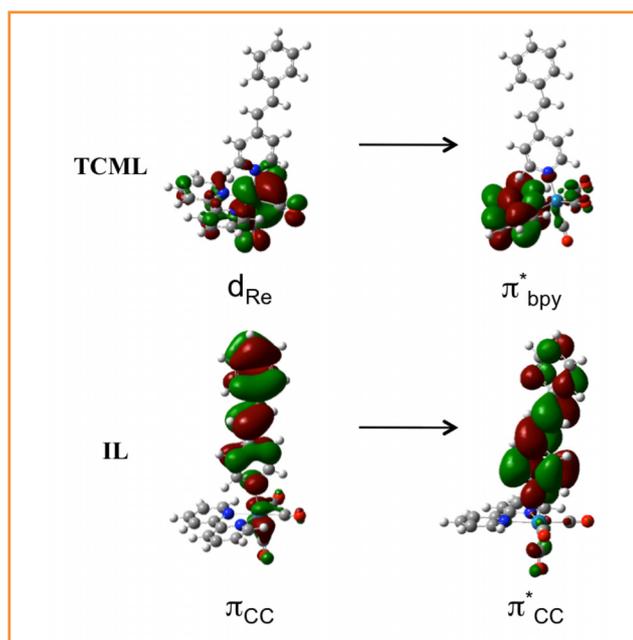


Figure 8.

L'irradiation à 313 nm permet de peupler l'état singulet ^1IL localisé sur la double liaison C=C isomérisable, soit directement, soit par couplage vibronique et spin-orbite avec les états TCML (figure 9, chemin 2). L'isomérisation du ligand L peut alors se produire *via* la surface d'énergie potentielle associée (figure 9, chemin 3), impliquant un allongement de la double liaison C=C afin de franchir la barrière d'énergie qui caractérise ce chemin. Une autre voie de désactivation à partir de l'état ^1IL *via* les états singulet et triplet TCML et triplet IL est également ouverte (figure 9, chemin 1).

L'étude théorique a permis de montrer que la position relative des états ^1IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) et TCML ($d_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*$) dans la région Franck-Condon (transition sans changement de la géométrie que l'on dit verticale), l'éventuelle présence d'intersections coniques [21] entre ces états et leur degré de couplage sont autant de facteurs qui contrôlent le rapport de branchement

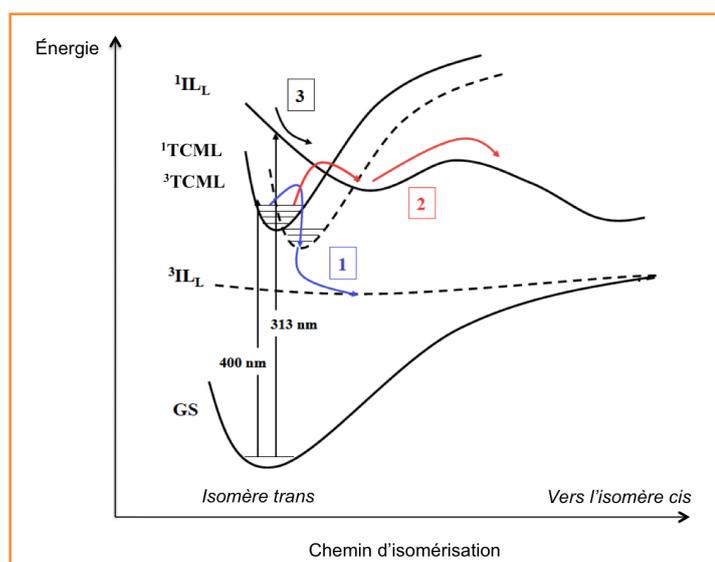


Figure 9 - Énergies de l'état fondamental (GS) et des états excités des molécules $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{L}]^+$ et mécanisme de désactivation après excitation visible (400 nm) et UV (313 nm).

entre les deux chemins de désactivation de la molécule accessibles par irradiation UV. En outre, l'analyse théorique indique que l'efficacité et la cinétique d'isomérisation après irradiation dans le domaine visible sont entièrement contrôlées par l'écart énergétique entre les états triplets TCML ($d_{\text{Re}} \rightarrow \pi^*$) et IL ($\pi \rightarrow \pi^*$) les plus bas. Cet écart énergétique s'élève typiquement de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1} .

Luminescence vs. transfert d'électrons dans les complexes de ruthénium intercalateurs d'ADN

Les fonctions de luminescence et d'initiateur de transfert d'électrons activées par lumière visible jouent un rôle fondamental dans notre connaissance du comportement électronique des systèmes biologiques. C'est ainsi que de nombreuses molécules peuvent être utilisées comme sonde à usage diagnostique pour leurs propriétés de luminescence, ou comme agents thérapeutiques en communiquant par transferts d'électrons réversibles ou non avec les sites actifs des systèmes biologiques (ADN, protéines...) [22]. La découverte en 1990 par Barton, Sauvage *et coll.* [23] des propriétés de commutateur moléculaire du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (bpy : 2,2'-bipyridine ; dppz : dipyrindophénazine) qui devient luminescent lorsqu'il est intercalé dans l'ADN a suscité de nombreuses études expérimentales en vue de comprendre les modes d'intercalation et les interactions des complexes des métaux de transition avec l'ADN, de découvrir les mécanismes photophysiques mis en jeu et leurs conséquences au niveau biologique. Dans le cas des complexes de Ru(II) intercalateurs d'ADN, deux processus sont mis en évidence : la luminescence et le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe, le rapport de branchement entre ces deux processus étant très sensible à l'environnement et aux conditions expérimentales (figure 10) [24].

Par exemple, si le complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (phen : 1,10-phénanthroline) adopte un comportement d'interrupteur moléculaire, par activation de la fonction luminescence après intercalation dans l'ADN, le complexe analogue $[\text{Ru}(\text{tap})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (tap : 1,4,5,8-tétra-azaphénanthrène) est le siège d'un transfert d'électrons de la guanine vers le complexe après irradiation dans le domaine visible.

L'étude des structures, des modes d'intercalation et d'interaction, des propriétés spectroscopiques et photophysiques du système complexe constitué par la molécule métallique et son environnement biologique représente un champ d'investigation immense pour la chimie théorique. La difficulté consiste à modéliser à un niveau d'approximation réaliste des phénomènes locaux, telles les excitations électroniques, des interactions entre complexe et paires de base et des perturbations induites par l'environnement, ceci en jonglant avec les différentes méthodes théoriques disponibles, en les interfaçant au besoin pour aboutir à une description cohérente des phénomènes physico-chimiques observés.

Les spectres d'absorption théoriques des complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (a) et $[\text{Ru}(\text{tap})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (b) représentés figure 11 ont été modélisés par une approche TD-DFT pour la partie mécanique quantique (QM) interfaçée à une méthode de type mécanique moléculaire à champs de forces (MM) pour le traitement de l'ADN [25]. Chaque complexe est une hélice qui peut tourner à droite ou à gauche et possède donc deux énantiomères (Δ et Λ). Il peut s'insérer de diverses

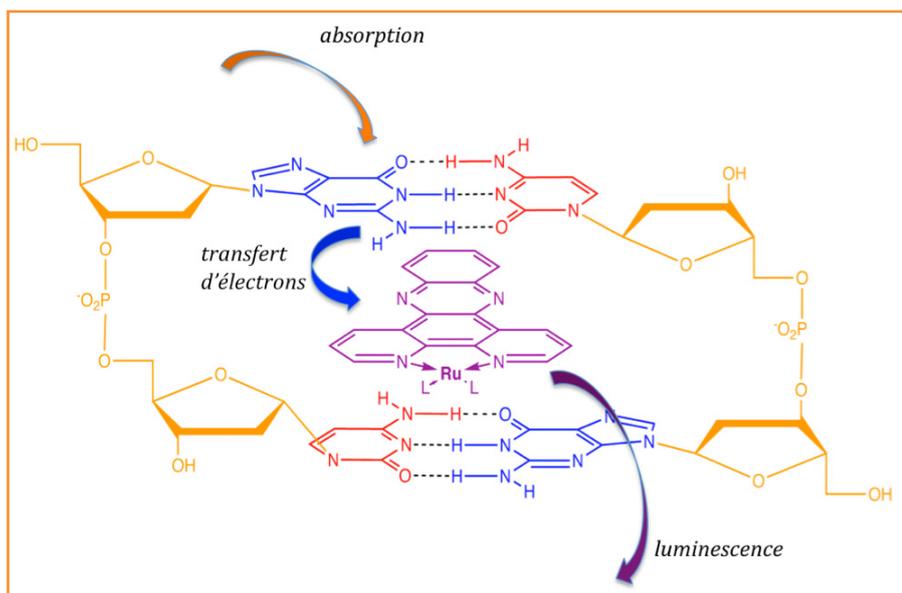


Figure 10 - Représentation schématique d'un complexe $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{dppz})]^{2+}$ inséré entre deux paires de bases cytosine/guanine et des processus de désactivation mis en jeu, à savoir le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe et l'émission de photons, après absorption à 450 nm.

manières dans les sillons, mineur ou majeur (*minor* ou *major grooves*), de l'ADN.

Les spectres théoriques (en couleur) sont comparés aux spectres expérimentaux obtenus pour les complexes intercalés dans de l'ADN de thymus de veau (bâtonnets noirs). La simulation doit prendre en compte les deux énantiomères (Δ et Λ) et les deux modes d'intercalation dans les sillons de l'ADN (*minor* ou *major groove*). L'accord entre les spectres théoriques et expérimentaux est remarquable malgré les approximations du modèle. Ceci s'explique par le fait que la signature spectroscopique dans le domaine UV-visible du système $\text{Ru}(\text{II})/\text{ADN}$ est locale et donc peu affectée par l'environnement. Ceci n'est pas vrai pour la spectroscopie d'émission qui passe par les états excités triplets les plus bas. En effet, les calculs montrent que l'état excité triplet ${}^3\text{TCML}$ qui est responsable des propriétés de luminescence (phosphorescence) des complexes de ruthénium est particulièrement sensible à son environnement. L'énergie et la nature du transfert de charge vers le ligand dppz intercalé ou vers les ligands ancillaires *phen* ou *tap* sont modifiées selon que le

complexe est isolé dans l'eau (transfert de charge vers dppz) ou inséré dans l'ADN (transfert de charge vers *phen* ou *tap*), sa position énergétique variant par rapport à celle de l'état électronique triplet non luminescent localisé sur le ligand dppz et correspondant à une excitation $\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi^*_{\text{dppz}}$.

Dans cet exemple, qui se situe à la limite des possibilités théoriques actuelles, l'étude a permis de montrer que seuls deux états électroniques triplets contrôlent la photophysique du complexe de ruthénium intercalé dans l'ADN.

En fonction de l'environnement et des ligands ancillaires (*phen* ou *tap*), l'énergie d'excitation visible est restituée via l'état ${}^3\text{TCML}$ triplet luminescent ou via l'état intraligand (IL) initiateur de transfert d'électrons de la guanine vers le complexe. Cette première conclusion permet d'expliquer pourquoi la fonction de commutateur moléculaire n'est pas toujours activée par irradiation dans le visible, comme ceci a été démontré par spectroscopie laser pompe/sonde pour $[\text{Ru}(\text{tap})_2(\text{dppz})]^{2+}$. En effet, si la population de l'état triplet ${}^3\text{IL}$ est privilégiée, cette fonction

sera inhibée par le transfert d'électrons de la guanine vers le complexe, ouvrant la voie à la chimie des radicaux cations de la guanine dans le système biologique.

Conclusion

Les exemples présentés dans cet article illustrent l'apport de la chimie théorique dans le domaine des états électroniques excités et des processus complexes induits par l'irradiation lumineuse d'un chromophore organique ou inorganique. L'étude théorique peut apporter des informations qualitatives qui seront exploitées pour prédire le comportement et l'efficacité de toute une série de chromophores. Une étude précise et détaillée aboutira à la compréhension semi-quantitative des processus complexes et permettra de rationaliser les observations expérimentales. Tout comme le calcul précis de surfaces d'énergie potentielle à haute dimensionnalité, la prise en compte d'un environnement complexe demeure un défi pour le théoricien. Les méthodes couplant des approches statiques et dynamiques s'appliquent encore

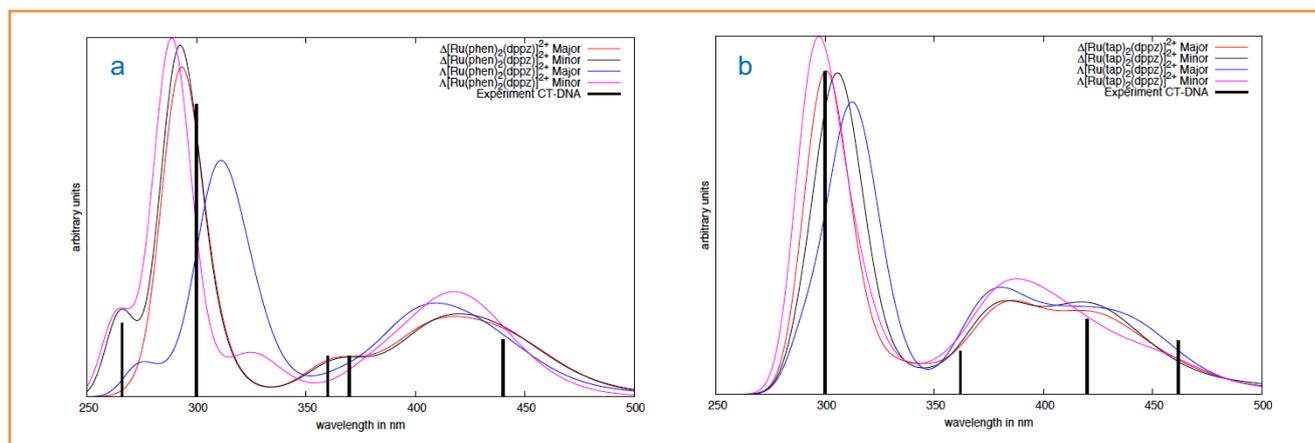


Figure 11 - Spectres d'absorption théoriques (absorbance en unité arbitraire, longueur d'onde en nm) des complexes $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{dppz})]^{2+}$ (a) et $[\text{Ru}(\text{tap})(\text{dppz})]^{2+}$ (b).

Reproduits avec la permission des auteurs de la réf. [25].

difficilement aux états excités, en particulier lorsque la densité d'états électroniques est élevée, comme dans les complexes des métaux de transition.

Chantal Daniel remercie Étienne Gindensperger (LCQS, Strasbourg) et Horst Köppel (Université Heidelberg) pour leur contribution importante au travail sur les complexes du rhénium, et Xavier Assfeld et Antonio Monari (Université de Lorraine, Nancy) qui ont largement contribué à l'étude portant sur les complexes de Ru(II) intercalaires de l'ADN. Denis Jacquemin remercie Carlo Adamo (ENSCP, Paris), Éric Brémond (ENSCP, Paris), Ilaria Ciofini (ENSCP, Paris), Boris Le Guennic (ISCR, Rennes), François Maurel (UP7, Paris), Olivier Maury (ENS Lyon), Éric A. Perpète (FUNDP, Namur), Aurélie Perrier (UP7, Paris) et Aurélien Planchat (CEISAM, Nantes) pour leur participation aux travaux sur les colorants organiques et les photocromes, ainsi que l'European Research Council et la Région des Pays de la Loire pour leur soutien dans le cadre, respectivement, d'une bourse ERC « Starting Grant » (StG) (projet Marches 278845) et d'un recrutement sur poste stratégique.

Références

- [1] a) Hagfeldt A., Grätzel M., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 269 ; b) *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, H. Klauk (ed), Wiley-VCH, **2006** ; c) *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, K. Müllen, U. Scherf (eds), Wiley-VCH, **2006** ; d) Boisard V., Les OLED affichent la couleur, *Photoniques*, **2003**, *9*, p. 42.
- [2] Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R., *Talanta*, **2000**, *51*, p. 415.
- [3] Maxwell K., Johnson G.N., *J. Exp. Botany*, **2000**, *51*, p. 659.
- [4] Laurent A.D., Wathelet V., Bouhy M., Jacquemin D., Perpète E.A., Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques, *Techniques de l'Ingénieur*, **2010**, *810*, AF6.
- [5] a) Jacquemin D., Brémond E., Planchat A., Ciofini I., Adamo C., *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, p. 1882 ; b) Jacquemin D., Brémond E., Ciofini I., Adamo C., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *73*, p. 468.
- [6] Khan M.S., Khan Z.H., *Spectrochim. Acta A*, **2003**, *59*, p. 1409.
- [7] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, **2001** ; b) Lakowicz J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **1999**, Springer.
- [8] a) Jacquemin D., Planchat A., Adamo C., Mennucci B., *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, p. 2359 ; b) Le Guennic B., Maury O., Jacquemin D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, p. 157.
- [9] Du H., Fuh R.A., Li J., Corkan A., Lindsey J.S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, *68*, p. 141.
- [10] Tram K., Yan H., Jenkins H.A., Vassiliev S., Bruce D., *Dyes Pigm.*, **2009**, *82*, p. 392.
- [11] a) Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1685 ; b) Kobatake S., Takami D., Muto H., Ishikawa T., Irie M., *Nature*, **2007**, *446*, p. 778 ; c) Singer M., Jäschke A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 8372.
- [12] a) Perrier A., Maurel F., Aubard J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *189*, p. 167 ; b) Laurent A., André J.M., Perpète E.A., Jacquemin D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *192*, p. 211.
- [13] Voir : a) Perrier A., Maurel F., Jacquemin D., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 1173 et réf. citées ; b) Jacquemin D., Perpète E.A., Maurel F., Perrier A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, p. 7994.
- [14] Choi H., Jung I., Song K.H., Song K., Hin D.S., Kang S.O., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, p. 9059.
- [15] Birge R.R., Parson B., Song Q.W., Tallent J.R., *Molecular Electronics*, J. Jortner, M. Ratner (eds), Blackwell Science, **1997**, p. 439-472.
- [16] a) Balzani V., Scandola F., *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Herwood, **1991** ; b) Balzani V., Venturi M., Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, **2003**.
- [17] Görner H., Kühn H.J., *Advances in Photochemistry*, D.C. Neckers, D.H. Volman, G. Bünau (eds), J. Wiley & Sons, **1995**, vol. 19, p. 1.
- [18] a) Schanze K.S., Lucia L.A., Cooper M., Walters K.A., Ji H.-F., Sabina O., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 5577 ; b) Yam V.W., Lau V.C.-Y., Wu L.-X., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, p. 1461 ; c) Itokazu M.K., Polo A.S., Iha N.Y.M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, *160*, p. 27 ; *ibid* **2006**, *181*, p. 73.
- [19] a) Busby M., Matousek P., Towrie M., Vlček A. Jr., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, p. 3000 ; b) Busby M., Hartl F., Matousek P., Towrie M., Vlček A. Jr., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, p. 6912.
- [20] a) Bossert J., Daniel C., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, p. 4835 ; b) Gindensperger E., Köppel H., Daniel C., *Chem. Commun.*, **2012**, *46*, p. 8225 ; c) Kayanuma M., Daniel C., Köppel H., Gindensperger E., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, p. 2693 ; d) Kayanuma M., Gindensperger E., Daniel C., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, p. 13191.
- [21] *Conical Intersections: Electronic Structures, Dynamics and Spectroscopy, Advances Series in Physical Chemistry*, vol. 15, W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel (eds), World Scientific Publishing, **2004**.
- [22] a) Zeglis B.M., Pierre V.C., Barton J.K., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 4565 ; b) Liu H.-K., Sadler P.J., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, p. 349 ; c) Shih C.,

- Museth A.K., Abrahamsson M., Blanco-Rodriguez A.M., Di Bilio A.J., Sudhamsu J., Crane B.R., Ronayne K.L., Towrie M., Vlček A. Jr, Richards J.H., Winkler J.R., Gray H.B., *Science*, **2008**, *320*, p. 1760.
- [23] Frideman E., Chambon J.-C., Sauvage J.-P., Turro N.J., Barton J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 4960.
- [24] a) Olson E.J.C., Hu D., Hörmann A., Jonkman A.M., Arkin M.R., Stemp E.D.A., Barton J.K., Barbara P.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 11458 ; b) Ortmans I., Elias B., Kelly J.M., Moucheron C., Kirsch-DeMesmaeker A., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 668.
- [25] a) Ambrosek D., Loos P.-F., Assfeld X., Daniel C., *J. Inorg. Biochem.*, **2010**, *104*, p. 893 ; b) Atsumi M., González L., Daniel C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *190*, p. 310.



D. Jacquemin

Denis Jacquemin

est professeur au Département de Chimie et Laboratoire CEISAM (Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation)*. Il pilote actuellement le projet ERC StG Marches et est membre junior de



C. Daniel

l'Institut Universitaire de France depuis 2012.

Chantal Daniel

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg**, laboratoire dont elle a été responsable de 2007 à 2013.

* Département de Chimie et Laboratoire CEISAM, UMR 6230 CNRS/ Université de Nantes, UFR des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes Cedex 3.

Courriel : Denis.Jacquemin@univ-nantes.fr

** Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex.

Courriel : c.daniel@unistra.fr



Alerts & Events

Videos & Blogs

News & Articles

Join - register - benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy - fast - exciting
updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:
ChemistryViews.org