



HAL
open science

Etude computationnelle de systèmes photochromiques innovants

Elise Lognon

► **To cite this version:**

Elise Lognon. Etude computationnelle de systèmes photochromiques innovants. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30288 . tel-04079782

HAL Id: tel-04079782

<https://theses.hal.science/tel-04079782>

Submitted on 24 Apr 2023

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Elise LOGNON

Le 27 octobre 2022

Etude computationnelle de systèmes photochromiques innovants

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

LCPQ - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

Thèse dirigée par

Martial BOGGIO-PASQUA et Ivan Rivalta

Jury

Mme Aurélie PERRIER-PINEAU, Rapporteur
M. Denis JACQUEMIN, Rapporteur
M. Antonio MONARI, Examineur
Mme Mai DINH PHUONG, Examinatrice
M. Martial BOGGIO-PASQUA, Directeur de thèse
M. Ivan RIVALTA, Co-directeur de thèse

A mamie Bernadette,

REMERCIEMENTS

Ce présent manuscrit est le fruit de nombreuses heures de travail menées durant ces quatre dernières années. Une période riche en émotions, des moments de joie, des moments de doutes, de longues recherches et dont la finalité n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes. Je souhaite donc adresser mes remerciements à toutes ces personnes pour tout ce qu'elles m'ont apporté dans la réalisation de mes travaux et dans l'aboutissement de cette aventure.

Tout d'abord, il convient de remercier Martial Boggio-Pasqua en sa qualité de directeur de thèse, pour sa confiance et son accompagnement. Son expérience et ses connaissances m'ont énormément aidée dans mes recherches et ma réflexion tant professionnelle que personnelle. Sans compter sur la grande autonomie qu'il m'a offerte lors de mes travaux de recherche qui est pour moi un gage de confiance et m'a permis de prendre confiance en moi et à m'affirmer dans mes recherches. Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour sans la contribution de Marie-Catherine Heitz qui a eu la patience de relire et corriger de nombreuses fois ce manuscrit, toujours avec une grande bienveillance. Je tiens également à la remercier pour sa disponibilité, sa pédagogie et son extrême gentillesse dont elle a fait preuve envers moi au long de ces quatre années. Je me dois également de remercier Isabelle Dixon, sans qui ma soutenance ne serait pas aussi bien déroulée. Mais également pour sa disponibilité et les nombreux conseils constructifs qu'elle a pu me donner à chaque préparation d'oral.

Ces quatre années auraient été dure à supporter sans la présence et le soutien de certains membres permanents du laboratoire. Tout d'abord, Jérôme Cuny, qui a toujours répondu présent à mes sollicitations, qui a sacrifié ses propres heures d'enseignement pour que je puisse avoir le plaisir d'enseigner la chimie théorique, qui à toujours su me conseiller et me soutenir dans mes choix. Nicolas Suaud

pour avoir toujours garder un oeil bienveillant sur moi. Sophie Hoyau pour sa bonne humeur et sa disponibilité. Ce fut un réel plaisir de faire mes premiers pas d'enseignement à ses côtés. Nadia Ben-Amor sans qui, à l'heure actuelle, je n'aurais toujours pas réussi à lancer mes calculs CASPT2. Mon expérience canadienne n'aurait pas été aussi merveilleuse sans toi. Ainsi, j'en arrive à Fabienne Bessac qui a été une magnifique rencontre, dont les conversations passionnante m'ont redonnée l'espoir d'atteindre mes objectifs malgré les difficultés.

Je tiens également à remercier particulièrement Thierry Leininger, notre incroyable directeur de laboratoire, pour son accueil, sa disponibilité et sa réactivité. Ainsi que notre ingénieur systèmes et réseaux, David Sanchez qui fait un travail remarquable dans des temps record et toujours avec bonne humeur.

Quatre années dans un même laboratoire signifie de nombreuses rencontres et nombreux partage avec des étudiants. Je remercie particulièrement Maen Salman qui est une source d'inspiration tant scientifique que humaine. Miguel Escobar Azor et Martin Van-horn pour leur gentillesse et soutien. Quentin Desdion pour tous les moments passés et j'espère venir.

Je ne peux écrire ces remerciement sans citer deux personnes particulièrement chères à mes yeux. Léa Mancuso dont le hasard de la vie m'as fait l'immense joie de t'amener à Toulouse auprès de moi. J'ai ainsi pu profiter de ton énergie, ton enthousiasme et ta bonne humeur. Enfin mes remerciement particulier à Sylvain Pitié que me supporte depuis bien longtemps maintenant et sans qui je ne serais jamais allé en doctorat.

Justement, avant d'arriver en doctorat, il a fallu faire du chemin. Durant ce chemin, j'ai eu la chance de rencontrer deux personnes formidables qui m'ont donné ma chance et ont toujours cru en moi. Je remercie donc Thibaud Etienne qui a toujours cru en moi et m'as initié aux secrets obscurs de la photochimie quantique. Ainsi que le Professeur Antonio Monari qui m'a toujours accordé sa confiance et abreuvé de son savoir sans limite.

Une rencontre aura tout de même particulièrement marqué ma thèse, Léo Gaspard. Merci de me supporter, de croire en moi plus que je ne le mérite, d'être aussi patient et indulgent envers moi. Et félicitations d'avoir tenu le coup jusque là.

En dernier lieu, j'adresse ma reconnaissance particulière à mes parents pour leur

soutient, leurs efforts et leur aide quotidienne, tant moralement que matériellement depuis 27 années, qui m'ont permis de mener à termes mes travaux et ce dans les meilleures conditions possibles.

Enfin, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à toutes les autres personnes, qui même sans être citées personnellement, par leur conseils et leurs diverses compétences, ont tout autant contribué à la réalisation de ces recherches.

*« It is written in my life-blood, such that it is, thick or thin ;
and I can no other. »*

J.R.R Tolkien

RÉSUMÉ

Un des défis les plus excitants en photochimie est l'élaboration de matériaux multifonctionnels intelligents capables de réaliser plusieurs fonctions de manière contrôlée par l'utilisation d'impulsions lumineuses. Les molécules photochromiques sont de plus en plus utilisées dans l'élaboration de tels matériaux innovants avec des applications dans les domaines des nanosciences, en biologie et comme dispositifs photoniques. Parmi ces systèmes, les dérivés du diméthylidihydropyrène (DHP) et les complexes de ruthénium à ligand nitrosyle (Ru-NO) ont des propriétés de photochimie remarquables. Ces deux systèmes peuvent subir des photo-isomérisations, respectivement en leurs isomères métacyclophanediène (CPD) et isonitrosyle (Ru-ON). Mais ils peuvent également libérer des molécules biologiquement actives, de l'oxygène singulet (1O_2) pour les dérivés du DHP et de l'oxyde d'azote ($NO\bullet$) pour les complexes Ru-NO. Dans le but d'étudier et de rationaliser ces propriétés, des méthodologies computationnelles avancées ont été utilisées et ont permis d'étudier par des approches statiques la photoréactivité de ces systèmes dans leur environnement. Parmi ces méthodes, l'application de la spin-flip TD-DFT (SF-DFT) sur l'étude du mécanisme de photoisomérisation du DHP vers le CPD s'est montré particulièrement pertinente. En effet, cette méthode innovante a permis de mettre en lumière le mécanisme de photoisomérisation du DHP en CPD par la mise en évidence de la présence d'une intersection conique entre les états S1 et S0 dont la nature électronique démontre un mélange entre un état ionique (correspondant à l'état électronique initialement peuplé) et l'état fondamental de nature covalente. La validation de la méthode SF-DFT par des calculs de références de hautes performances a permis d'appliquer cette méthode à des systèmes substitués permettant ainsi la rationalisation de la variation du rendement de photoisomérisation observé. Concernant les molécules de complexe métallique, l'étude des spectres d'absorption du Ru-NO selon la nature du contre-ion présent dans le système a permis de mettre en évidence l'influence

de l'environnement sur les propriétés d'absorption mais également de rationaliser les variations du rendement quantique de photoisomérisation de ce système selon le contre-ion associé au complexe. En effet, dans un premier temps une influence géométrique du contre-ion a été mise en évidence sur la structure du complexe isolé en phase gaz. Cette variation géométrique a pour conséquence de décaler le spectre d'absorption du complexe vers le bleu le long de la série de contre-ions étudiées. La présence du contre-ion dans l'environnement du complexe de ruthénium nitrosyle a également une influence électronique. En effet, l'analyse des transitions électronique associées aux bandes d'absorption met en évidence l'apparition d'un transfert de charge entre le contre-ion et le centre métallique ruthénium pour certains contre-ions décalant ainsi la bande d'absorption responsable de la photoisomérisation du Ru-NO en Ru-ON par rapport à la longueur d'onde d'excitation initiale. Ces deux effets de l'influence du contre-ion observés permet d'expliquer la baisse du rendement quantique de photoisomérisation observé le long de la série de contre-ions étudiées. Les propriétés remarquables et complémentaires des dérivés DHP et Ru-NO, que ce soit dans le domaine du photochromisme ou de l'activation de petites molécules d'intérêt biologique, offre une opportunité et un défi excitant pour l'élaboration de systèmes hybrides permettant de combiner les propriétés de photoisomérisation des deux systèmes mais également de conserver les propriétés de réactivité du DHP avec l'oxygène et la libération de NO• du complexe ruthénium nitrosyle. Dans ce but, une étude préliminaire du spectre d'absorption sur les composés hybrides DHP-Ru-NO montre que les propriétés d'absorption des deux systèmes distincts sont conservées, à savoir la partie DHP et la partie Ru-NO, en plus de faire apparaître des bandes d'absorption correspondant à un transfert de charge entre les deux systèmes. Ces résultats sont encourageants quant à la mise en place de systèmes hybrides performants.

Mots-clés : Chimie théorique, Photochimie, Photochromisme, Oxygène singulet, Intersection conique, Spin-flip TD-DFT.

ABSTRACT

One of the most exciting challenges in photochemistry is the design of smart multifunctional materials capable of performing several functions in a controlled way by the use of light. Photochromic molecules are increasingly used in the design of innovative functional materials with applications in nanoscience, biology and photonic devices. Among these systems, dimethyldihydropyrenes (DHP) and ruthenium nitrosyl (Ru-NO) complexes display fascinating photochemistries. Both systems can undergo photoisomerization, respectively to their cyclophanedienone (CPD) and isonitrosyl (Ru-ON) isomers. But they can also release biologically active molecules, singlet oxygen for DHP and nitric oxide for Ru-NO. The aim of this project is to study and rationalize these properties by using advanced computational methods. Application of spin flip TD-DFT (SF-DFT) on the study of the photoisomerization mechanism of DHP into CPD permit to highlight an S1/S0 conical intersection with an electronic nature as a result of a mix between an ionic and covalent state. Validation of SF-DFT by comparison with highly performance reference calculations permit to apply this method to substituted DHP systems and rationalize the variation of photoisomerization quantum yield. About metallic complex molecule, the study of absorption spectra of Ru-NO in function of the associated counter-ions can show the influence on these counter-ions on the absorption properties of the complex but also on the photoisomerization quantum yield of the complex. First a geometric influence of the counter-ion shows a red shift of the absorption spectra along the counter-ion series. A second effect, this time an electronic effect is observed by the appearance of charge transfer between the counter-ion and the ruthenium along the series. These complementary properties of DHP derivatives and Ru-NO as photochromism or as the activation of biological molecules can be the opportunity and an exciting challenge in the elaboration of hybrid systems. Preliminary works on absorption

spectra of a DHP-Ru-NO hybrid system show that absorption properties is conserve for the both isolated system but also new absorption band appears as charge transfer between DHP and ruthenium part. This is encouraging result for the construction of performant hybrid system.

Keywords: Theoretical chemistry, Photochemistry , Singlet oxygen, Conical intersection, Spin-flip TD-DFT.

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures	xx
Liste des tableaux	xxix
Acronymes	xxx
1 Introduction	1
1.1 Photochromisme	1
1.2 Présentation des principaux mécanismes de photoisomérisation dans les molécules organiques	2
1.2.1 Isomérisation cis-trans : Azobenzène :	2
1.2.2 Réaction électrocyclique :	3
1.3 Système organique étudié : Dihydropyrènes	4
1.4 Système inorganique étudié : Complexe ruthénium nitrosyle . .	7
1.5 Objectif de la thèse	8
2 Méthodes computationnelles	11
2.1 Photochimie théorique	11
2.1.1 Processus photochimiques :	11
2.1.2 Chemin de photoréaction	13
2.1.3 Intersection conique	14
2.2 Méthodes basées sur la fonction d'onde	16
2.2.1 CASSCF	17
2.2.2 RASSCF	18
2.2.3 CASPT2	19
2.2.4 Extensions	21
2.3 Étude des états excités d'après le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22

2.3.1	TD-DFT	22
2.3.2	SF-DFT	22
2.4	Traitement de l'environnement	26
2.4.1	Traitement du solvant :	26
2.4.2	Traitement de l'environnement cristallin :	26
3	DHP	28
3.1	Introduction	28
3.2	Des diagrammes de corrélation aux intersections coniques	31
3.3	Une nouvelle stratégie computationnelle	35
3.3.1	La SF-DFT :	35
3.3.2	Paramètres de calculs :	37
3.4	Structures électroniques et énergies de transition verticale	38
3.5	Étude des chemins de relaxation le long des états excités	41
3.5.1	Chemin de relaxation le long de l'état photoactif 1^1B_u :	41
3.5.2	Chemin de relaxation le long de l'état excité 2^1A_g :	44
3.5.3	Chemin de relaxation du processus de photoisomérisation :	46
3.6	Mécanisme de photoisomérisation du système parent	51
3.7	Systèmes substitués	53
3.7.1	Système tétra-pyridinium	53
3.7.2	Système donneur-accepteur	57
3.7.3	Dérivé benzo	62
3.8	Conclusion	65
4	Complexe Ruthénium nitrosyle	67
4.1	Mécanisme de photoisomérisation du complexe ruthénium nitrosyle	67
4.2	Objectifs :	69
4.3	Étude du spectre d'absorption de RuNO avec PF_6^-	70
4.4	Étude DFT/TD-DFT de l'influence des contre-ions sur l'état fondamental GS	71
4.4.1	Influence sur la géométrie du complexe	71
4.4.2	Étude TD-DFT de l'effet électronique des contre-ions :	74
4.4.3	Résultats	75
4.5	Complexe de ruthénium nitrosyle fonctionnalisé avec une unité DHP	81
4.6	Conclusion	83
5	Conclusions et perspectives	85

Bibliographie	90
Appendices	
A Annexes	108

TABLE DES FIGURES

1.1	Réaction de photochromisme entre deux isomères A et B d'une espèce chimique présentant deux spectres d'absorption distincts.	1
1.2	Photoisomérisation cis-trans de l'azobenzène.	3
1.3	Photochromisme par ouverture de cycle du spiropyrane formant l'espèce colorée photoinduite, mérocyanine.	3
1.4	Photochromisme par fermeture de cycle du diaryléthène.	4
1.5	Photoisomérisation par ouverture de cycle du dihydropyrène (DHP) menant au photoproduit cyclophanediène (CPD).	5
1.6	Mécanisme de photosensibilisation et relargage d'oxygène singulet par un dérivé DHP. Adaptée avec permission de [11]. Copyright 2022 the Royal Society of Chemistry.	7
1.7	mécanisme d'isomérisation par intraconversion du ligand NO. Reproduit avec permission à partir de la référence [21]. Copyright 2022 American Chemical Society.	8
2.1	Diagramme de Jablonski représentant les processus photophysiques les plus importants lors de l'absorption d'un photon (ligne droite bleue). Les lignes droites représentent les processus radiatifs, <i>c'est-à-dire</i> avec absorption ou émission d'un photon. En vert, le phénomène de fluorescence (F), quand la multiplicité de spin du système est conservée. En rouge, la phosphorescence (P), lors d'une transition avec transition de spin. Les lignes ondulées représentent les processus non-radiatifs, <i>c'est-à-dire</i> sans émission de photon. En jaune, les relaxations vibrationnelles. En violet, les conversions internes (IC) caractérisées par une transition entre deux états de même spin. En bleu clair, les conversions inter-système (ISC) caractérisées par une transition entre deux états de spin différents.	13

2.2	Chemin de photoréaction (flèches noires) établi le long des surfaces d'énergie potentielle (SEP) de l'état fondamental en bleu et d'un état excité en rouge. Le photoréactif est noté A dans son état fondamental, après absorption d'un photon le système est dans un état excité A^* puis il se relaxe le long des SEP jusqu'à former le photoproduit B en passant par une intersection conique notée CI.	14
2.3	Représentation d'une intersection conique entre l'état fondamental et un état excité (point de croisement entre deux SEP). Les vecteurs X_1 et X_2 représentent l'espace de branchement pour lequel la dégénérescence entre les deux surfaces est levée. Adaptée avec permission de la référence [32].	17
2.4	Méthodes basées sur le principe de l'espace actif. (a) CASSCF : les orbitales sont réparties en trois espaces, l'espace occupé (O), l'espace actif (A) et l'espace virtuel (V). L'ensemble des configurations possibles est généré au sein de l'espace actif (b) RASSCF : l'espace actif de référence est divisé en trois sous-espaces, RAS1 et RAS3 dans lesquels la création de trous (n) et de particules (m) est respectivement limitée et le RAS2 pour lequel l'ensemble des configurations est généré sans restriction. (c) CASPT2/RASPT2 : Traitement perturbatif de la fonction d'onde de référence en incluant de simple et double excitations de l'espace occupé ainsi que la possibilité de peupler les orbitales de l'espace virtuel.	20
2.5	Démonstration d'un schéma incomplet d'excitation conduisant à une contamination de spin pour $N_s = 2$. Dans le cadre vert, l'ensemble des états pour lesquels toutes les configurations sont obtenues. Dans le cadre rouge, les états pour lesquels il est impossible d'obtenir l'ensemble des configurations dans le cadre d'une mono-excitation à retournement de spin. Les configurations dans les ellipses rouges sont les configurations manquantes.	25
3.1	Présentation du couple photochromique dihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD) avec les différentes notations utilisées pour les paramètres géométriques tout au long de ce chapitre. La longueur de la liaison transannulaire C-C est définie par q. La planarité du squelette DHP est exprimé en fonction de l'angle dièdre Φ	29
3.2	(a) Diagramme de corrélation d'orbitales. (b) Diagramme de corrélation des états pour le photoisomérisation DHP/CPD.	32

3.3	Profils schématiques des énergies potentielles des différents états excités impliqués dans le processus de photoisomérisation du DHP/CPD basé sur des calculs d'énergie CASPT2 à l'aide de géométries optimisées en CASSCF le long du chemin de relaxation adiabatique. F : fluorescence, CI : intersection conique, (ME)CI : (point d'énergie minimale) intersection conique. Structures clés dont les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté. Flèche jaune : chemin photophysique, Flèche violette : chemin photochimique de photoisomérisation. Les codes couleurs des courbes de potentielle d'énergie sont basés sur la nature diabatique des états électroniques. Les lignes pleines correspondent aux courbes d'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction préservant la symétrie C_{2h} (C_{2h}) du système. Les lignes pointillées correspondent aux courbes suivant des coordonnées brisant la symétrie. Adaptée avec permission de la référence [125]. Copyright 2022 Wiley Books.	34
3.4	Représentation des configurations électroniques (déterminants de Slater) obtenues dans le formalisme Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory (SF-DFT) appliqué au système DHP/CPD. Les croix grises représentent les configurations non générées.	36
3.5	Surface d'énergie potentielle le long des coordonnées obtenus à l'aide d'une interpolation linéaire en coordonnées internes entre les différentes structures optimisées en SF-DFT décrivant le chemin de relaxation approximé de l'état 1^1B_u . Les résultats SF-DFT des quatre états électroniques d'intérêt sont illustrés, à gauche, et les résultats obtenus en Multi-State Complete active space at second order Perturbative Theory (MS-CASPT2) sont représentés pour l'ensemble des états du S_0 au S_6 , à droite. Les lignes pointillées correspondent aux états calculés uniquement en MS-CASPT2. Le code couleur est basé d'après les labels de symétrie des états pour le groupe C_{2h}	42
3.6	Interpolation LIIC en Complete active space at second order Perturbative Theory (CASPT2) entre les structures optimisées en Complete active space self-consistent field (CASSCF) et SF-DFT du minimum 1^1B_u	43

- 3.7 Surface d'énergie potentielle le long des coordonnées de l'interpolation linéaire décrivant le chemin de relaxation approximé de l'état 2^1A_g sur la base des optimisation en SF-DFT . Les résultats SF-DFT pour les quatre états d'intérêt sont représentés, à gauche, et les résultats MS-CASPT2 pour l'ensemble des états allant du S_0 au S_6 sont montrés à droite. Les lignes pointillées correspondent aux états non calculés en SF-DFT et les couleurs sont basées selon les labels de symétrie C_{2h} . 45
- 3.8 Structures optimisées du minimum d'énergie de l'intersection conique S_0/S_1 au niveau CASSCF (a) et SF-DFT (b). 47
- 3.9 Profils d'énergie potentielle le long des chemins interpolés en coordonnées internes décrivant le chemin approximé de relaxation entre le minimum de l'état 2^1A_g et le point de croisement d'énergie minimum S_0/S_1 . Les profils obtenus en SF-DFT le long des géométries CASSCF sont représentés à gauche (a) et les profils d'énergie obtenue en SF-DFT le long des géométries SF-DFT à droite (b). Seuls les quatre états d'intérêt sont représentés. Les labels de symétries des états sont strictement valables pour la structure de symétrie C_{2h} du minimum 2^1A_g (premier point à gauche de l'interpolation). L'énergie zéro est réglée au niveau du minimum 2^1A_g . La notation S_n est basée sur l'ordre des états au niveau du point de Franck-Condon. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques. 48
- 3.10 Profils d'énergie potentielle le long des coordonnées LIIC décrivant le chemin de relaxation approximé entre le minimum de l'état 1^1B_u et le MECI S_0/S_1 au niveau SF-DFT . Les quatre états d'intérêt ont été représentés. Les labels de symétrie sont strictement valables au point du minimum 1^1B_u en symétrie C_{2h} (premier point de l'interpolation linéaire à gauche). L'énergie zéro a été paramétrée pour correspondre au minimum de l'état 1^1B_u . La notation S_n des états est basée sur l'ordre des états au point de FC. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques. Les états corrélés à la géométrie du MECI sont montrés entre parenthèse. Les configurations électroniques principales des états en SF-DFT sont montrées pour le minimum 1^1B_u et à la géométrie optimisée de l'intersection S_0/S_1 pour l'ensemble des états d'intérêt. . . 49

- 3.11 Profils d'énergie potentielle le long des coordonnées interpolation linéaire en coordonnées internes (LIIC) décrivant le chemin de relaxation approximé entre le minimum de l'état 1^1B_u et le MECI S_0/S_1 au niveau RASPT2 à partir des géométries optimisées en SF-DFT . Les quatre états d'intérêt ont été représentés. Les labels de symétrie sont strictement valables au point du minimum 1^1B_u en symétrie C_{2h} (premier point de l'interpolation linéaire à gauche). L'énergie zéro a été paramétrée pour correspondre au minimum de l'état 1^1B_u . La notation S_n des états est basée sur l'ordre des états au point de FC. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques. Les états corrélés à la géométrie du MECI sont montrés entre parenthèse. Les configurations électroniques principales des états en SF-DFT sont montrées pour le minimum 1^1B_u et à la géométrie optimisée de l'intersection S_0/S_1 pour l'ensemble des états d'intérêt. 51
- 3.12 Profils d'énergie potentielle revisités pour les quatre états d'intérêt impliqués dans le photochromisme du système DHP/CPD sur la base des résultats SF-DFT . F : fluorescence, (ME)CI : (point d'énergie minimale) intersection conique. Structure clés dont les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté. Flèche jaune : chemin photophysique, Flèche violette : chemin photochimique de photoisomérisation. Les codes couleurs des courbes de potentielle d'énergie sont basées sur la nature diabatique des états électroniques. Les lignes pleines correspondent aux courbes d'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction préservant la symétrie C_{2h} du système. Les lignes pointillées correspondent aux courbes suivant des coordonnées brisant la symétrie 52
- 3.13 Structures des dérivés DHP piridynium. $DHPy^+$: DHP monopiridinium. $DHPPy_2^{2+}$: DHP bispiridinium. $DHPPy_4^{4+}$: DHP tétrapiridinium. 54

3.14	Illustration de la topologie des surfaces d'énergie potentielle S_1 et S_2 du composé DHPPy ₄ ⁴⁺ . Le point DHP* est un minimum de la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 , tandis que le point CPD* est un point-selle de premier ordre connecté de façon diabatique à l'état S_2 par le minimum de l'intersection conique S_2/S_1 . Les flèches bleues indique le chemin de relaxation préférentiel du CPD* au DHP*. La longueur de la liaisons transannulaire C-C (q) et l'angle de torsion moyen entre les groupements pyridinium et le DHP (Φ) sont indiqués pour les structures DHP* et CPD*. Reproduit avec permission à partir de la référence [138]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.	56
3.15	Système substitué DA-DHP. En vert, le groupement électro-accepteur pyridinium (A). En bleu, le groupe électro-donneur triphénylamine (D).	57
3.16	Chemin de photoisomérisation depuis l'état fondamental DA-DHP vers l'état fondamental DA-CPD. (a) Relaxation de l'état S_1 vers son minimum DA-DHP*. (b) Franchissement d'une barrière énergétique pour atteindre le point d'énergie minimum de l'intersection conique MECI S_0/S_1 . (c) Désactivation non radiative vers l'état S_0 et relaxation le long de l'état fondamental jusqu'au minimum DA-CPD. Reproduit avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.	59
3.17	Formation réversible des deux isomères (A) et (B) endoperoxide DA-CPDO ₂ par irradiation de lumière rouge du DA-DHP sous condition aérobique. Reproduit avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.	60
3.18	Chemin de cycloaddition concerté obtenu en DFT entre les deux isomères DA-CPD et ¹ O ₂ menant à la formation des endoperoxides DA-CPDO ₂ (A) et (B). L'ensemble des énergies sont données en <i>kcal.mol</i> ⁻¹ par rapport au complexe électrostatique DA-CPD... ¹ O ₂ (A), le plus bas en énergie. Les lignes noires et grises illustrent les deux chemins distincts menant respectivement aux deux endoperoxide (A) et (B). Adaptée avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.	61
3.19	Dérivés DHP. (a) Dérivé benzo[e]-fused DHP, BDHP. (b) Dérivé mono-substitué pyridinium, DHPPy ⁺ . (c) Dérivé benzo[e]-fused pyridinium DHP étudié, BDHPPy ⁺	63

3.20	Chemin de photoisomérisation depuis l'état fondamental BDHPPy ⁺ vers le photoproduit BCPDPy ⁺ . (a) Chemin de relaxation depuis l'état excité S ₁ vers son minimum BDHPPy ^{+*} . (b) Faible barrière d'activation pour atteindre S ₀ /S ₁ MECI. (c) Processus de désactivation non radiatif permettant de peupler S ₀ suivi d'une relaxation le long de l'état fondamental vers le photoproduit BCPDPy ⁺ . Reproduit avec permission à partir de la référence [benzo]. Copyright 2022 American Chemical Society.	65
4.1	Présentation des trois espèces mises en jeu dans le processus de photoisomérisation. (a) GS (b) MS1 (c) MS2	67
4.2	Étapes du mécanisme de photoisomérisation ²¹ . Adaptée avec permission à partir de la référence [157]. Copyright 2022 American Chemical Society.	68
4.3	Spectre d'absorption des trois isomères GS (en orange), MS1 (en vert) et MS2 (en noir) réalisé en Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) (B3lypP/Def2TZVp). La flèche bleue indique la bande d'absorption à irradier pour obtenir la photoisomérisation du complexe, aux alentours de 430 nm.	70
4.4	Spectre d'absorption DFT B3lyp/Def2TZVp des géométries GS sans les contre-ions pour l'ensemble de la série étudiée. En rouge, le spectre d'absorption du système à la géométrie du contre-ion PF ₆ ⁻ , en orange celui à la géométrie du Br ⁻ , en vert le spectre correspondant à la géométrie du BF ₄ ⁻ et enfin en bleu le système à la géométrie du Cl ⁻	71
4.5	Spectres d'absorption calculés à partir du système Ru(PF ₆) selon les paramètres de géométrie des autres systèmes. (a) Variation de la longueur de liaison N-O (b) Variation de l'angle de torsion des ligands pyridines.	73
4.6	Modèles des fragments utilisés. (a) RuNO à la géométrie du système PF ₆ ⁻ (b) RuNO avec les contre-ions PF ₆ ⁻ (c) RuNO avec les contre-ions Cl ⁻ (d) RuNO avec les contre-ions Cl ⁻ et quatre molécules d'eau (e) Ensemble d'un complexe RuNO avec les contre-ions Cl ⁻ et les molécules d'eau associées à un second complexe RuNO seul (voisin le plus proche).	74

4.7	Résultat de l'influence électronique du contre-ion PF_6^- sur le complexe ruthénium nitrosyle. Spectres d'absorption TD-DFT en B3lyp/Def2TZVp des fragments (a), en noir et (b) en orange selon un traitement explicite (ligne continue), en remplaçant les contre-ions par des point de charge (ligne tirets et pointillés) et en immergeant les fragments dans un bain de charges (ligne pointillée).	76
4.8	Illustration des orbitales associées à la transition correspondant à la bande d'absorption principale. Il s'agit d'une transition de type MLCT caractérisé par un transfert de charge entre le centre métallique ruthénium (orbitale d, à gauche) et le ligand nitrosyle (orbitales π^* , à droite).	77
4.9	Spectre d'absorption en TD-DFT avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (a), en noir, (c), en vert et (d), en bleu. Les contre-ions Cl^- et les molécules d'eau contenues dans les fragments (c) et (d) ont été remplacés par des charges ponctuelles.	78
4.10	Illustration des orbitales associées à la transition correspondant à la bande d'absorption principale de l'état GS pour le complexe en présence de l'ion Cl^- . Il s'agit d'une transition de type CT caractérisé par un transfert de charge entre le contre-ion Cl^- (orbitale p, à gauche) et le centre métallique ruthénium (orbitale d, à droite).	79
4.11	Spectre d'absorption en TD-DFT avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (c), en vert et (d), en bleu. L'ensemble des contre-ions Cl^- et des molécules d'eau contenue dans les fragments ont été pris en compte dans le calcul de manière explicite. Les traits verticaux rouges sont associés aux transitions de type MLCT . Les traits verticaux noirs sont associés aux transitions de type CT	79
4.12	Spectre d'absorption en TD-DFT avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (c), en vert, (d), en bleu et (e), en violet. Les fragments ont été immergés dans un bain de charges neutre de 60 angströms, généré à partir des coordonnées cristallographiques. Les traits verticaux rouges sont associés aux transitions de type MLCT . Les traits verticaux noirs sont associés aux transitions de type CT	80
4.13	(a) Système hybride étudié. (b) Résultats de l'optimisation de la structure en DFT (B3lyp+D3/Def2TZVp).	81

4.14	Spectre d'absorption TD-DFT (CAM-B3lyp/Def2TZVp) du système hybride RuNO-DHP à partir de la géométrie optimisée couche fermée. En rouge, les transitions associées au DHP. En bleu, les transitions associées au complexe RuNO. En noir, les transitions associées à un transfert de charge entre le DHP et le RuNO	82
4.15	Spectres d'absorption expérimentaux pour les systèmes associés aux contre-ions PF_6^- en rouge et Cl^- en bleu dans l'acétonitrile.	84
A.1	Profils des surfaces d'énergie potentielle le long du chemin de relaxation de l'état 1^1B_u réalisé en MS-CAPT2 à partir des géométries CASSCF.	108
A.2	Profils des surfaces d'énergie potentielle le long du chemin de relaxation de l'état 2^1A_g réalisé en MS-CAPT2 à partir des géométries CASSCF.	108

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Transitions électroniques verticales (eV) et configurations électroniques pour le DHP 1c.	39
3.2	Paramètres géométriques principaux (voir figure 3.1 pour les labels) pour la structure de l'état fondamental DHP, celle du minimum de l'état excité 1^1B_u CPD*, et celle du point d'énergie minimum de l'intersection conique $S_2(1^1B_u)/S_1(1^1A_u)$ pour différents niveaux de théories en symétrie C_{2h}	41
3.3	Paramètres géométriques principaux (voir figure 3.1 pour les labels) pour la structure du minimum de l'état excité 2^1A_g , et celle du point d'énergie minimum de l'intersection conique $S_2(2^1A_g)/S_1(1^1B_u)$ pour différents niveaux de théories en symétrie C_{2h}	45
3.4	Comparaison des deux premières transitions électroniques et des NTOs associées pour les systèmes DHP non substitué, DHPPy $_2^{2+}$ et DHPPy $_4^{4+}$	55
3.5	Transitions verticales calculées pour les systèmes DHP et DA-DHP au niveau TD-DFT ω B97X-D/6-311G(d,p).	58
3.6	Comparaison des deux premières transitions électroniques pour le DHP et le DA-DHP.	58
3.7	Énergies de transitions verticales $S_0 \rightarrow S_1$ en eV et représentation des paires d'orbitales naturelles de transitions (NTOs) principales caractérisant la transition électronique trou-particule associée, obtenues en TD-DFT.	64
4.1	Rendement quantique de photoisomérisation du complexe $trans-[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ en fonction du contre-ion. ¹⁵⁸	69
4.2	Paramètres de structures pour les différents systèmes étudiés.	72

ACRONYMES

C_{2h}	C_{2h} xxii, xxiii, xxiv, xxix, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 85
CASPT2	Complete active space at second order Pertubative Theory xxii, 9, 19, 21, 30, 31, 33, 35, 36, 37, 39, 40, 43, 44, 46, 51, 85, 86, 89
CASSCF	Complete active space self-consistent field xxii, xxiii, 9, 17, 18, 19, 20, 21, 30, 31, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 53, 85, 86
CI	intersection conique 14, 16
LIIC	interpolation linéaire en coordonnées internes xxiv, 14, 51
MS-CASPT2	Multi-State Complete active space at second order Pertubative Theory xxii, xxiii, 9, 21, 30, 31, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 85
PCM	Polarizable Continuum Model 26
RASSCF	Restricted active space self-consistent field 18, 19, 20, 38
SA-CASSCF	State-Average Complete active space self-consistent field 21, 37
SF-DFT	Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory xxii, xxiii, xxiv, 9, 11, 23, 24, 25, 30, 31, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 59, 64, 65, 66, 85, 86, 87
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory xxvi, xxvii, xxviii, xxix, 21, 22, 24, 25, 35, 36, 37, 42, 43, 46, 54, 56, 57, 58, 59, 64, 70, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 82, 86, 88, 89

INTRODUCTION

La photochimie est présente dans la vie quotidienne. L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de nombreux processus vitaux tels que la photosynthèse ou encore ceux qui interviennent dans le mécanisme de la vision. Il est alors primordial d'étudier ces mécanismes photochimiques dans le but de comprendre le monde qui nous entoure. La compréhension des processus photochimiques a mené au développement d'un domaine spécifique de la chimie qui étudie et développe des propriétés induites par la population des états électroniques excités sous irradiation. Les outils développés dans le cadre de la chimie théorique apportent une aide précieuse à la compréhension de l'ensemble de ces mécanismes et au développement de nouvelles propriétés photochimiques.

1.1 Photochromisme

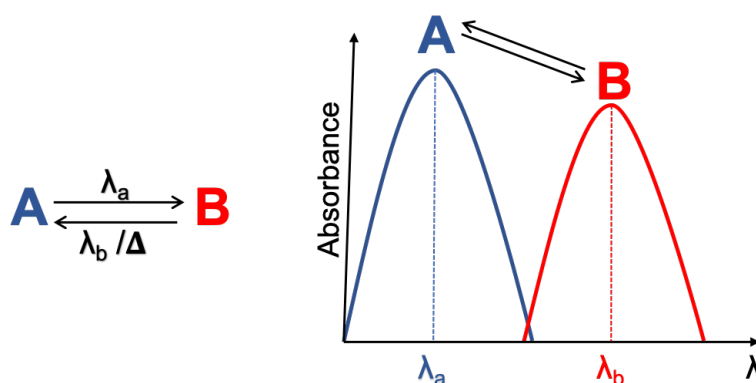


FIGURE 1.1 : Réaction de photochromisme entre deux isomères A et B d'une espèce chimique présentant deux spectres d'absorption distincts.

Le photochromisme est défini par une réaction de transformation moléculaire

réversible entre deux isomères A et B d'une espèce chimique possédant chacun un spectre d'absorption distinct, illustré figure 1.1. Cette réaction doit être induite dans au moins un sens par absorption de photon, il s'agit d'une réaction photo induite. Dans certains cas, une transformation spontanée en l'absence de lumière peut avoir lieu d'un isomère vers l'autre par retour thermique. Deux grandes familles de photochromes peuvent alors être distinguées :

- Les photochromes de type « P », dont la réaction retour est possible uniquement par voie photochimique.
- Les photochromes de type « T » dont la réaction retour peut également avoir lieu par voie thermique.

De plus, l'ensemble des photochromes peuvent être séparés en deux groupes selon leurs caractéristiques spectrales. D'un côté, les composés photochromiques dont le spectre d'absorption se situe entièrement dans la région du visible qui vont donc changer de couleur sous irradiation. De l'autre, les composés photochromiques présentant une transformation réversible entre une espèce colorée et une non colorée. Si cette transformation se fait d'une forme initiale non colorée vers une forme photoinduite colorée, il s'agit d'une espèce de photochrome positif. Dans le cas contraire, une transformation depuis une espèce colorée vers une espèce non colorée sera qualifiée de négative ou de photochrome négatif.

Les processus chimiques mis en jeu lors de l'irradiation sont nombreux. Ces processus peuvent cependant être classés en fonction du mécanisme de réaction observé selon les photochromes.

1.2 Présentation des principaux mécanismes de photoisomérisation dans les molécules organiques

1.2.1 Isomérisation cis-trans : Azobenzène :

Noble¹ a été le premier à synthétiser ce type de composés en 1856. Depuis lors, les azobenzènes sont devenus parmi les composés photochromes les plus largement utilisés. Le processus de photoisomérisation de ce type de système se base sur un mécanisme d'isomérisation cis-trans. En effet, sous irradiation UV, l'isomère trans qui est le plus stable énergétiquement, va former l'isomère cis (figure 1.2).

1.2. PRÉSENTATION DES PRINCIPAUX MÉCANISMES DE PHOTOISOMÉRISEMENT DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES

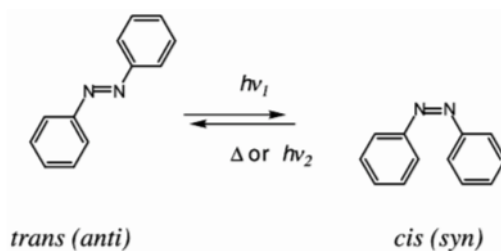


FIGURE 1.2 : Photoisomérisation cis-trans de l'azobenzène.

Les azobenzènes appartiennent à la classe de photochrome de type « T », *c'est-à-dire* que la réaction retour vers l'isomère trans peut se faire sous irradiation dans le visible, mais également par retour thermique après chauffage du photoproduit cis.

1.2.2 Réaction électrocyclique :

1.2.2.1 Type « T » : Spiropyranes

Parmi les systèmes photochromiques, les spiropyranes sont parmi les systèmes les plus anciens et les plus répandus. Leur mécanisme de photoisomérisation est décrit par une réaction d'ouverture/ fermeture de cycle.

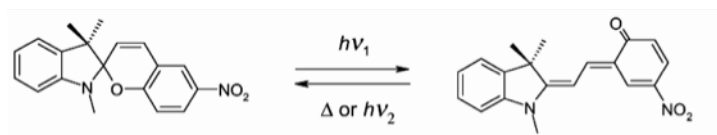


FIGURE 1.3 : Photochromisme par ouverture de cycle du spiropyrane formant l'espèce colorée photoinduite, mérocyanine.

La forme fermée est un composé bicyclique formé par un cycle indoline et un cycle benzopyrane lié par un atome commun (le plus souvent un carbone) dit "spiro". Cet atome est entièrement saturé, il ne peut donc être conjugué avec aucune liaison double des cycles. Sous irradiation UV, la forme fermée va produire la forme ouverte colorée appelé mérocyanine. Le mécanisme d'ouverture de cycle peut être décrit par la rupture hétérolytique de la liaison $C_{\text{spiro}}-O_{\text{benzo}}$ suivi d'une réorganisation cis/trans du composé mérocyanine. Du fait que les spiropyranes sont des composés de type « T », la réaction retour peut s'observer sous irradiation dans le visible, mais également par retour thermique. Les spiropyranes présentent également un excellent rendement quantique de photoisomérisation ainsi qu'une bonne résistance à la fatigue *c'est-à-dire* qu'un grand

nombre de cycles d'ouverture/fermeture de cycle peut être effectué sans observer de réduction du rendement quantique.

1.2.2.2 Type « P » : Diaryléthènes

Les composés diaryléthènes (DTEs) ont été synthétisés pour la première fois par Irie et Mohri en 1988².

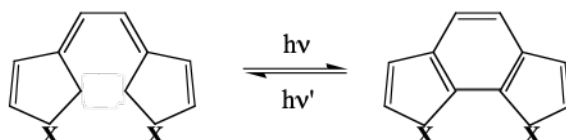


FIGURE 1.4 : Photochromisme par fermeture de cycle du diaryléthène.

Les diaryléthènes sont des dérivés du cis-stilbène construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryle en cis(1). Le mécanisme de photoisomérisation est associé à une fermeture/ouverture de cycle. Sous irradiation UV, l'isomère de forme ouverte possède assez d'énergie pour fermer le cycle central à six centres. La réaction retour d'ouverture de cycle s'effectue sous irradiation dans le visible. Appartenant à la classe des photochromes de type « P », aucun retour par voie thermique n'est observé, par conséquent, les deux isomères sont thermiquement stables.

Les DTEs sont d'excellents photochromes et font partie d'une des familles photochromiques les plus utilisées. En effet, il présente une bonne résistance à la fatigue ainsi qu'une bonne réversibilité des réactions d'ouverture/fermeture de cycle.

1.3 Système organique étudié : Dihydropyrènes

Le système organique étudié au cours de cette thèse est le couple photochromique diméthyl-dihydropyrène (DHP)/ diméthylcyclophanediène (CPD), présenté figure 1.5. Ce composé est un dérivé direct des diaryléthènes formé d'un groupement éthène reliant les deux groupes aryles en position méta du diaryléthène. Initialement préparé par Boekelheide au début des années 1960³ et dont le comportement photochrome a ensuite été mis en évidence en 1965 par Blattmann⁴, le système DHP/CPD a été largement exploité par le groupe de Reginald Mitchell⁵.

Le motif fermé DHP (trans-15,16-diméthyl-dihydropyrène) possède une structure conjuguée rigide, plane avec un système aromatique constitué de 14 électrons

π . Ce composé coloré contient deux groupements méthyle dits « internes » situés de part et d'autre du plan aromatique (forme "trans" DHP) et absorbe dans le domaine du visible entre 400 et 600 nm. Le motif DHP s'isomérise sous irradiation par de la lumière visible, pour conduire à la forme ouverte CPD par l'ouverture de la liaison C-C centrale. Cette déformation structurale a pour conséquence de réorganiser le système π avec la formation de deux cycles benzyliques non coplanaires liés par des ponts oléfiniques. L'isomère CPD, incolore, présente une bande d'absorption typique des noyaux benzyliques dans l'UV à 280 nm dans le cyclohexane⁵. La réaction d'isomérisation retour de la forme CPD vers la forme DHP, a été décrite par une électrocyclisation à 6 électrons π ⁴, et peut être réalisée par irradiation UV ou thermiquement. Il s'agit donc d'un photochrome de type "T". Ce retour thermique s'explique par le fait que la forme DHP est thermodynamiquement favorisée par rapport à la forme CPD qui possède une énergie plus haute de l'ordre de 30 kcal/mol.⁶ Les temps de vie moyens ($t_{1/2}$) à 20°C varient pour les dérivés CPD entre une heure et plusieurs jours selon la substitution⁷. Il est important de souligner que la forme thermodynamiquement stable étant la forme fermée et colorée DHP, ce système représente un rare exemple de photochrome négatif.

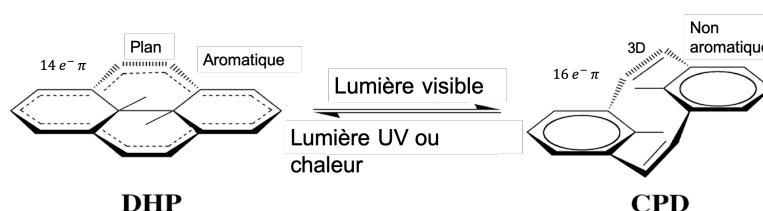


FIGURE 1.5 : Photoisomérisation par ouverture de cycle du dihydropyrène (DHP) menant au photoproduit cyclophanediène (CPD).

D'après la règle de Woodward-Hoffmann, le processus de retour thermique du CPD vers le DHP devrait être associé à un mécanisme disrotatoire s'agissant d'une réaction concertée, a contrario le processus photochimique est décrit selon un mécanisme conrotatoire. Pour ce système, lors du retour thermique, un mécanisme disrotatoire devrait conduire à la formation du *cis*-DHP, or expérimentalement, il s'agit du dérivé de départ *trans*-DHP selon un mécanisme conrotatoire, en violation de la règle de Woodward-Hoffman définie pour un mécanisme concerté⁸.

Bien qu'il soit connu depuis longtemps, le couple DHP/CPD a été très peu étudié en comparaison à d'autres photochromes pour plusieurs raisons. Tout d'abord, bien que de nouvelles stratégies de synthèse aient été développées par le groupe

de Mitchell⁹ rendant la production des dérivés DHP plus simple, la synthèse des dérivés du DHP reste fastidieuse, demandant de nombreuses étapes avec de faibles rendements.

Ensuite, les rendements quantiques de photoisomérisation du DHP vers le CPD observés sont faibles ($\Phi = 0,006$ à 480 nm)¹⁰. Au contraire, pour la réaction retour, de la forme CPD à la forme DHP par irradiation UV, un rendement quantique de l'ordre de $0,427$ est observé. De plus, comme mentionné ci-dessus, il s'agit d'un photochrome de type "T" ce qui signifie qu'un retour thermique de la forme CPD en DHP est possible, ce qui peut constituer un frein dans certaines applications. Cependant, l'un des avantages majeurs du couple photochromique DHP/CPD est que la fenêtre d'irradiation pour obtenir la photoisomérisation se situe dans le visible, s'approchant de longueur d'onde d'irradiation situées dans le rouge pour certains dérivés¹¹.

De plus, grâce à sa structure, le DHP offre une excellente plateforme moléculaire permettant la synthèse de nombreux dérivés DHP substitués. En effet, il est possible, de substituer les dix groupements C-H constituant le squelette carboné, ainsi que de remplacer les deux groupements méthyle internes par d'autres groupements. Cette multitude de possibilités de substitution a ouvert la voie à la formation de nombreux systèmes dérivés du DHP. Le plus remarquable avec ce système est, qu'une fois fonctionnalisé, il est possible d'obtenir des rendements quantiques nettement améliorés par rapport au système parent de référence, pouvant atteindre $0,66$, ainsi que de limiter le retour thermique¹².

De plus, une réactivité avec l'oxygène peut apparaître en fonction des substituants utilisés sous condition aérobie. En effet, des dérivés DHP peuvent être d'excellent photosensibilisateur d'oxygène, et donc produire de l'oxygène singulet sous irradiation dans le rouge. En plus de produire de l'oxygène singulet, ces composés ont la capacité de le stocker, le transporter puis de le relâcher¹¹. Durant l'irradiation sous condition aérobie, le système DHP réagit avec l'oxygène triplet pour former de l'oxygène singulet, mais il va également photoisomériser sous sa forme CPD. Le CPD ainsi formé va alors réagir avec l'oxygène singulet précédemment produit pour former un dérivé endoperoxide. Cet endoperoxide peut ensuite être facilement isolé et lorsqu'il est chauffé, va progressivement relâcher de l'oxygène singulet. Durant ce processus de relargage, le CPD va également petit à petit reformer l'espèce initiale DHP, comme illustré dans le mécanisme ci-dessous figure 1.6.

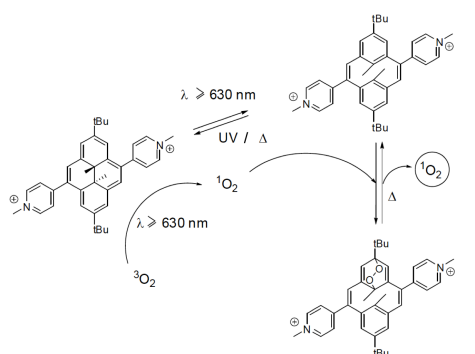


FIGURE 1.6 : Mécanisme de photosensibilisation et relargage d'oxygène singulet par un dérivé DHP. Adaptée avec permission de [11]. Copyright 2022 the Royal Society of Chemistry.

1.4 Système inorganique étudié : Complexe ruthénium nitrosyle

En plus des composés photochromes organiques, il existe également des composés photochromes organométalliques. Notamment, les complexes de ruthénium nitrosyle dont les propriétés sont très recherchées dans les applications médicales¹³. En effet, les complexes à base de ruthénium possèdent la même réactivité que le platine dans les processus de division cellulaire tout en étant moins toxique que le cis-platine^{14,15}. En fonction du ligand associé au ruthénium, le complexe formé peut présenter des propriétés photochimiques différentes des propriétés chimiques observés¹⁶. Cette réactivité en fait un candidat performant dans le développement de plateforme pharmaceutique métallo-organique. À cet effet, les composés de ruthénium peuvent s'avérer utile pour transporter et libérer des molécules d'intérêt biologique. Parmi ces molécules d'intérêt biologique, la complexation avec l'oxyde nitrique est recherchée. En effet, le NO joue un rôle crucial dans diverses fonctions physiologiques telles que la régulation de la pression sanguine¹⁷, dans le mécanisme de neurotransmission¹⁸, dans les processus de réponse immunitaire¹⁹ ou encore dans les actions antioxydante contre le cancer²⁰.

Le processus de photoisomérisation du complexe de ruthénium nitrosyle se base sur l'intraconversion du ligand nitrosyle par deux absorptions de photon consécutives²¹, illustré figure 1.7. Cette intraconversion de ligand se traduit par un changement de la nature de la liaison du ligand nitrosyle avec le centre métallique. Ce mécanisme de photoisomérisation fait entrer en jeu trois isomères, la première communément noté **GS** est caractérisée par une liaison N-Ru du ligand

nitrosyle au centre métallique. Par absorption d'un premier photon, l'espèce noté **MS2** est formée, elle est caractérisée par une liaison de part et d'autre du ligand nitrosyle avec le ruthénium (O-Ru-N). Cette espèce métastable va elle-même absorber un photon pour former l'espèce métastable noté **MS1**, caractérisée par la liaison O-Ru du ligand isonitrosyle avec le centre ruthénium.

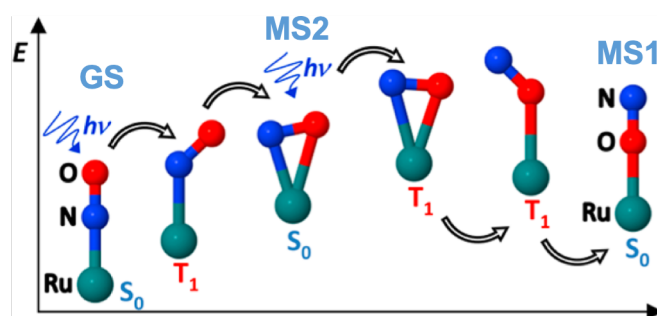


FIGURE 1.7 : mécanisme d'isomérisation par intraconversion du ligand NO. Reproduit avec permission à partir de la référence [21]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Il est important de noter que cette photoisomérisation est observée à l'état solide. De plus, une étude récente a permis de mettre en évidence que non seulement la nature des ligands a un impact sur les propriétés photochimiques du complexe ruthénium nitrosyle, mais également que la nature du contre-ion avait une influence directe sur le rendement quantique de photoisomérisation²².

En plus de leur capacité de photoisomérisation, les complexes de ruthénium nitrosyle sont également capables de libérer de l'oxyde nitrique sous irradiation. Des études théoriques^{23,24} ont mis en évidence que le mécanisme de libération de NO rentrait en compétition avec le processus de photoisomérisation du nitrosyle en isonitrosyle. En effet, dans les deux mécanismes, l'intermédiaire du **MS2** joue un rôle capital.

1.5 Objectif de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR visant à créer et à étudier des systèmes originaux photochromiques multi-états ainsi que des systèmes hybrides moléculaires pouvant à la fois activer, stocker et relarguer des radicaux NO ainsi que de l'oxygène singulet sous irradiation. La mise au point de ces systèmes se base sur l'association d'une unité de DHP et du complexe ruthénium nitrosyle. En effet, l'association de ces deux systèmes permettrait la mise au point d'un système

photochrome à quatre états pouvant sous certaines conditions activer des molécules d'intérêts biologique telles que l'oxygène singulet et les radicaux NO. Il est important de noter que, ces molécules actives sont impliquées dans de nombreux processus chimiques et biologiques et que l'association de ces deux molécules produit un effet synergique très prometteur pour des applications biomédicales comme la mise au point de traitement antibactérien par exemple²⁵.

Dans le but d'arriver à la mise au point d'un tel système, il est primordial d'étudier et de comprendre les mécanismes et les propriétés associées aux DHP et Ru-NO. Cette thèse propose donc une étude à l'aide de la chimie théorique de ces deux systèmes.

Les mécanismes d'isomérisation mis en jeu pour les dérivés DHP sont des processus complexes mettant en jeu de nombreux états. Une étude en 2007⁶ a proposé un mécanisme complet du processus de photoisomérisation du DHP parent. Cependant, dans cette étude les géométries des points critiques de ce mécanisme n'ont pas pu être optimisées au niveau [Complete active space at second order Pertubative Theory \(CASPT2\)](#). Il sera donc proposé dans le cadre de cette thèse de revisiter l'ensemble du mécanisme de photoisomérisation à l'aide de calculs de type [Complete active space self-consistent field \(CASSCF\)](#) et [Multi-State Complete active space at second order Pertubative Theory \(MS-CASPT2\)](#). Mais également d'explorer ce mécanisme à l'aide de la méthode [Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory \(SF-DFT\)](#) qui apparaît être un très bon candidat dans le traitement de ce type de problèmes. Une étude comparative entre les résultats obtenus en [MS-CASPT2](#) et en [SF-DFT](#) sera proposée dans le but de valider l'application de la méthode [SF-DFT](#) sur les systèmes DHP. Suivra une étude sur des systèmes substitués afin de comprendre l'augmentation du rendement quantique de photoisomérisation par rapport à celui du système parent.

Concernant le complexe de ruthénium nitrosyle, le mécanisme de photoisomérisation est connu. Il reste cependant à comprendre l'influence de l'environnement, plus particulièrement des contre-ions, sur le rendement de photoisomérisation. Dans ce but, une étude théorique des propriétés d'absorption du complexe de ruthénium *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ a été réalisée le long d'une série de contre-ions.

Ce manuscrit présentera dans un premier temps quelques notions de base de la photochimie théorique ainsi que les diverses méthodes étudiées dans le chapitre 2. Suivra le chapitre 3 qui réunit l'ensemble des études menées sur les systèmes DHPs. Enfin le chapitre 4 s'attardera sur les études menées sur le complexe de ruthénium nitrosyle et présentera également quelques résultats préliminaires sur

les systèmes hybrides. Enfin, une conclusion générale de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives du projet seront décrites au chapitre 5.

MÉTHODES COMPUTATIONNELLES

Dans ce chapitre, un aperçu des différentes méthodes computationnelles utilisées durant ces travaux de recherche sera présenté. Il ne s'agit pas ici de redévelopper complètement le formalisme de chaque méthode, mais plutôt de mettre en évidence les avantages et les limites des méthodes dans le cadre de la photochimie. Dans un premier temps, un rappel des différents processus photochimiques pouvant être rencontrés sera établi, ainsi que différents outils requis pour la résolution des problèmes rencontrés par un photochimiste théoricien. Ensuite, un aperçu des méthodes employées basées sur la fonction d'onde sera donné. Puis, les méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité seront brièvement décrites, avec notamment un accent mis sur la méthode dite " **SF-DFT** " qui a été au cœur de notre étude sur le système DHP/CPD (voir chapitre 3). Enfin, sera traitée la question de la prise en compte de l'environnement du système.

2.1 Photochimie théorique

La photochimie consiste en l'étude des processus physico-chimiques qui se produisent après l'absorption de photons par le système. L'étude théorique de ces processus permet de comprendre les différents mécanismes mis en jeu et d'établir des règles ou encore permet d'en améliorer l'efficacité. Il sera d'abord présenté un aperçu des processus pouvant être observés après l'absorption d'un photon par le système. Ensuite, les différents outils utilisés par le théoricien pour étudier ces processus seront présentés dans cette section.

2.1.1 Processus photochimiques :

De manière générale, une réaction photochimique peut être décomposée en trois étapes. Pour commencer, le processus d'absorption qui va faire passer le système

de l'état fondamental (S_0) à un état excité. Ensuite, le système rentre dans un processus de relaxation à travers les différents états excités, où différents processus photophysiques peuvent alors se dérouler (voir figure 2.1). Enfin, la relaxation finale du système s'effectue par son retour dans son état fondamental. C'est lors de cette dernière étape que peuvent se dérouler les processus radiatifs de fluorescence et de phosphorescence selon que le retour vers l'état fondamental se déroule respectivement sans ou avec un changement de spin. Il est important de noter que, le phénomène de fluorescence est un processus rapide de l'ordre de la nanoseconde ($10^{-10}s - 10^{-7}s$) tandis que le phénomène de phosphorescence est quant à lui plus lent, de l'ordre de la microseconde et pouvant aller jusqu'à la seconde ($10^{-6}s - 10s$). La seconde catégorie de processus pouvant se dérouler lors d'une réaction photochimique est constituée des processus dits non-radiatifs. Ces derniers sont rapides, de l'ordre de la picoseconde en moyenne, et se distinguent en deux sous-catégories, les conversions internes (IC) quand la transition se fait entre deux états de même spin et les conversions inter-système (CIS) quand il s'agit cette fois d'une transition entre deux états de spin différents. L'ensemble de ces processus radiatifs et non-radiatifs est communément représenté à l'aide d'un diagramme de Jablonski-Perrin, tel que sur la figure 2.1 ci-dessous. La première étape d'absorption est représentée à l'aide des flèches droites bleues depuis l'état fondamental S_0 du système vers les états excités. L'ensemble des processus radiatifs est représenté à l'aide d'une flèche droite, avec en vert le processus de fluorescence (F) et en rouge le processus de phosphorescence (P). L'ensemble des processus non-radiatifs sont quant à eux représentés à l'aide de flèches ondulées, avec en violet les conversions internes (IC) et en bleu clair les conversions inter-système (CIS). En jaune, sont représentés les processus de relaxation vibrationnelle.

Ce type de diagramme, bien que très utile pour illustrer les différents processus photophysiques pouvant intervenir, ne donne pas d'informations sur le mécanisme de réaction photochimique. En effet, ce diagramme n'inclut aucune information sur les coordonnées de relaxation nucléaire, les états de transition ou encore les énergies d'activation nécessaires à la formation du photoproduit. Pour obtenir l'ensemble de ces informations, il est nécessaire de réaliser des calculs de chimie quantique qui nous donnent accès aux informations mécanistiques du système, notamment de mettre en évidence le chemin de photoréaction par l'étude de la topologie des surfaces d'énergie potentielle. La section suivante développe les outils employés à la détermination de ce chemin de photoréaction.

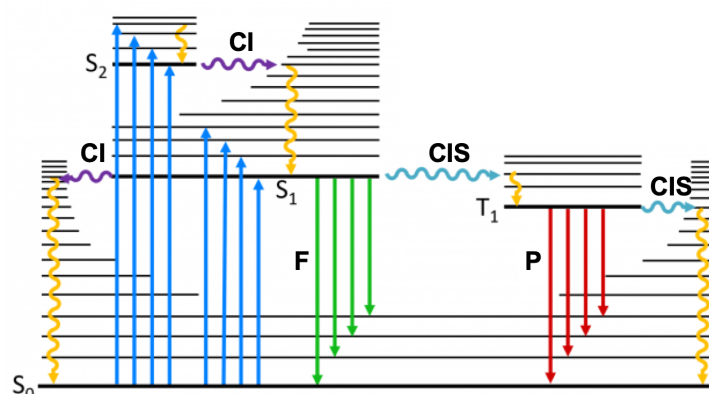


FIGURE 2.1 : Diagramme de Jablonski représentant les processus photophysiques les plus importants lors de l'absorption d'un photon (ligne droite bleue). Les lignes droites représentent les processus radiatifs, *c'est-à-dire* avec absorption ou émission d'un photon. En vert, le phénomène de fluorescence (F), quand la multiplicité de spin du système est conservée. En rouge, la phosphorescence (P), lors d'une transition avec transition de spin. Les lignes ondulées représentent les processus non-radiatifs, *c'est-à-dire* sans émission de photon. En jaune, les relaxations vibrationnelles. En violet, les conversions internes (IC) caractérisées par une transition entre deux états de même spin. En bleu clair, les conversions inter-système (ISC) caractérisées par une transition entre deux états de spin différents.

2.1.2 Chemin de photoréaction

L'étude classique des états excités consiste en l'analyse des transitions verticales depuis la géométrie de Franck-Condon. Cependant, il est nécessaire d'aller plus loin afin de comprendre la réaction d'un système après une photoexcitation. La détermination du chemin de photoréaction, comme illustré en figure 2.2, qui décrit le passage du photoréactif dans son état fondamental vers le photoproduit final est nécessaire afin de mettre en lumière les différentes étapes du mécanisme de photoréaction du système.

Le lien entre les propriétés spectroscopiques des systèmes moléculaires et l'occupation des orbitales dans les états excités est depuis longtemps établi, notamment par le concept de surface d'énergie potentielle (SEP). L'étude de la topologie des SEP d'un système permet de comprendre les différents mécanismes de réaction. Il devient alors possible de suivre l'évolution du système à travers les différentes surfaces d'énergie potentielle des états impliqués dans le processus photochimique. En effet, il est possible d'expliquer la réactivité des états excités, les phénomènes radiatifs ou encore les réactions non adiabatiques (non radiative)

avec les notions de topologie de l'état fondamental et des états excités. Il devient alors essentiel, de pouvoir identifier les points critiques le long de ces surfaces d'énergie potentielle comme les minimas, les états de transitions (TS) ou encore les points de croisement entre les différentes SEP.

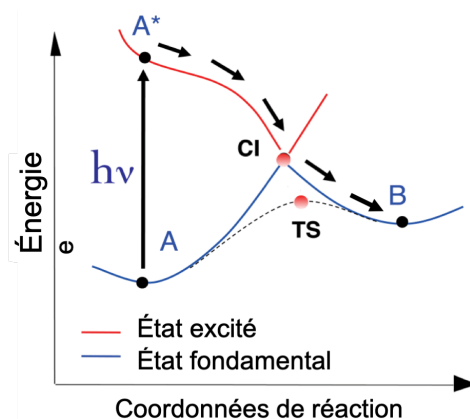


FIGURE 2.2 : Chemin de photoréaction (flèches noires) établi le long des surfaces d'énergie potentielle (SEP) de l'état fondamental en bleu et d'un état excité en rouge. Le photoréactif est noté A dans son état fondamental, après absorption d'un photon le système est dans un état excité A* puis il se relaxe le long des SEP jusqu'à former le photoproduit B en passant par une intersection conique notée CI.

Tout au long de cette thèse, l'approche utilisée pour la construction des profils d'énergie potentielle est celle de l' **interpolation linéaire en coordonnées internes (LIIC)**. Elle consiste à générer un ensemble de structures par interpolation linéaire entre deux géométries préalablement optimisées. Les géométries de départ et d'arrivée utilisées correspondent aux minima des différents états étudiés ou encore le point d'énergie minimum d'une intersection conique entre deux états. Ensuite, un simple calcul d'énergie est effectué pour chacune des structures ainsi obtenues. La construction de chemin **LIIC** ne donne qu'une approximation du chemin exacte de réaction, mais permet tout de même de fournir des informations sur les différentes barrières que le système doit franchir pour atteindre les différents points critiques. Ces caractéristiques peuvent ensuite, quand c'est possible, être affinées par une recherche explicite d'état de transition.

2.1.3 Intersection conique

Le terme d' **intersection conique (CI)**²⁶ fait référence à un point critique où deux surfaces d'énergie potentielle sont dégénérées, comme montré sur la figure

2.3. Afin que les énergies adiabatiques des deux états deviennent dégénérées, deux conditions indépendantes doivent être satisfaites. Soit H^{el} un Hamiltonien électronique pour lequel deux états électroniques Φ_1 et Φ_2 interagissent entre eux, défini par :

$$H^{el} = \begin{pmatrix} H_{11}(R) & H_{12}(R) \\ H_{21}(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

où $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H}^{el} | \Phi_j \rangle$, avec Φ_i et Φ_j représentant les fonctions d'onde diabatiques et R les coordonnées nucléaires. Les valeurs propres de l'Hamiltonien H^{el} sont obtenues par diagonalisation de la matrice 2x2 (eq.2.1), donnant les énergies adiabatiques suivantes :

$$E_{1,2} = \bar{H} \pm \sqrt{\Delta H^2 + H_{12}^2} \quad (2.2)$$

où $\bar{H} = (H_{11} + H_{22})/2$ et $\Delta H = (H_{11} - H_{22})/2$. Ainsi, pour obtenir la dégénérescence des énergies adiabatiques ($E_1 = E_2$), deux conditions indépendantes doivent être satisfaites :

$$\begin{aligned} (1) \quad & H_{11}(R) = H_{22}(R) \\ (2) \quad & H_{12}(R) = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Il est donc nécessaire que le système possède au moins deux degrés de liberté internes pour remplir les conditions de l'équation 2.3. Ces conditions ont servi à von Neumann et Wigner à établir les règles de non-croisement valides pour les molécules diatomiques²⁷. En effet, les molécules diatomiques ne possèdent qu'un seul degré de liberté, il est donc impossible pour deux états de même symétrie de devenir dégénérés. Lorsque deux états sont de symétrie différente (de spin ou spatiale) alors la seconde condition de l'équation 2.3 est satisfaite, ainsi les deux états peuvent devenir dégénérés lorsque la première condition est satisfaite. Il est à noter que pour les molécules polyatomiques, du fait de l'existence de nombreux degrés de liberté nucléaires qui permettent de remplir ces deux conditions, les règles de von Neumann et Wigner ne sont plus valables. Ainsi, il n'est pas rare que deux états électroniques de même symétrie puissent se croiser (voir chapitre 3).

Dans l'espace des $3N - 6$ degrés de liberté internes du système, une intersection conique entre deux états de même symétrie et de même spin, est décrite par un espace de dégénérescence (ou de couture) de $3N - 8$ degrés de liberté. Cette dégénérescence est localement levée au premier ordre par deux directions, d'où l'aspect conique de l'intersection, qui constituent un sous-espace à deux degrés de liberté dénommé espace de branchement²⁸, représenté par les vecteurs X_1 et X_2 de la figure 2.3 ci-dessous. Ces deux vecteurs représentent les coordonnées pour

lesquelles la dégénérescence des deux états est levée avec pour origine le point de coordonnées où les deux conditions de dégénérescence sont remplies (eq.2.3). Dans l'approximation linéaire²⁸, il peut être démontré²⁹ que les directions X_1 et X_2 peuvent respectivement être exprimées par le vecteur de différence des gradients entre les deux états (eq.2.4) :

$$X_1 = \frac{\partial(E_1 - E_2)}{\partial R} \quad (2.4)$$

et le couplage inter-état (eq.2.5) :

$$X_2 = \left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \hat{H}^{el}}{\partial R} \right| \Psi_2 \right\rangle \quad (2.5)$$

où Ψ_i représentent les fonctions d'onde adiabatiques. Le vecteur de couplage inter-état (X_2) est parallèle au vecteur de couplage non-adiabatique, ou couplage dérivatif \mathbf{h} défini équation 2.6, ci-dessous :

$$\mathbf{h}_{12} = \left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \Psi_2}{\partial R} \right\rangle = \frac{\left\langle \Psi_1 \left| \frac{\partial \hat{H}^{el}}{\partial R} \right| \Psi_2 \right\rangle}{(E_2 - E_1)} \quad (2.6)$$

Le couplage non-adiabatique entre ces deux états devient infini au niveau de l'intersection conique ($E_1 = E_2$) et permet alors une rapide transition non-radiative entre ces deux états. Du fait que l'espace de branchement soit en deux dimensions, les CI ne sont pas un point isolé dans l'espace, mais plutôt une infinité de points d'intersection conique connectés. L'ensemble de ces points forme la couture de croisement. Afin de déterminer les chemins photochimiques les plus probables, il est nécessaire de trouver le point d'énergie minimale le long de cette couture, noté MECI. La géométrie de ce point critique peut être optimisé de manière efficace en utilisant les codes standards de chimie quantique^{29,30}.

Il a été montré que les intersections coniques jouent un rôle majeur dans les mécanismes de photoréaction³¹. Il est essentiel de noter qu'au niveau de l'intersection conique l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable. De plus, du point de vue de la structure électronique, il est nécessaire, afin de décrire ce point critique, d'utiliser des méthodes multiconfigurationnelles.

2.2 Méthodes basées sur la fonction d'onde

Il vient d'être montré que pour étudier les mécanismes de photoréaction, il était essentiel de pouvoir caractériser les différents points critiques des surfaces d'énergie potentielle du système. Pour cela, les méthodes computationnelles employées

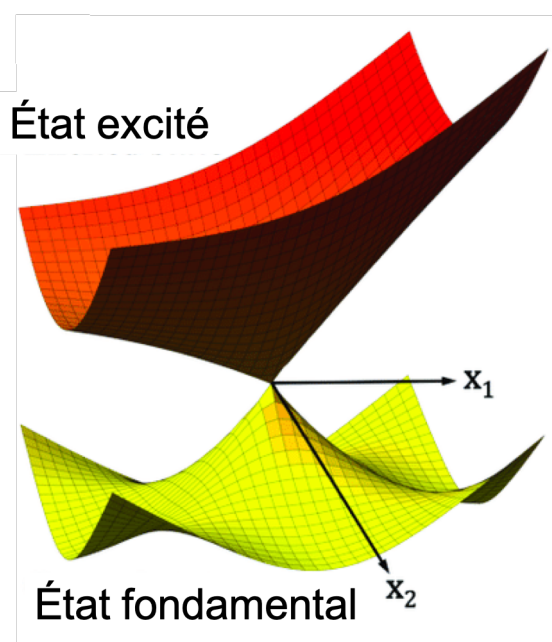


FIGURE 2.3 : Représentation d'une intersection conique entre l'état fondamental et un état excité (point de croisement entre deux SEP). Les vecteurs X_1 et X_2 représentent l'espace de branchement pour lequel la dégénérescence entre les deux surfaces est levée. Adaptée avec permission de la référence [32].

doivent être capables de décrire aussi bien l'état fondamental du système que ses états excités au niveau des géométries de la région de Franck-Condon (excitation verticale) mais également le long des chemins de relaxation, où plusieurs états peuvent être dégénérés. Pour décrire ces points critiques, le choix d'une méthode multiconfigurationnelle semble le plus adapté. Lors de ces travaux de recherche, le choix s'est notamment porté sur les méthodes basées sur le formalisme de l'espace actif complet (CAS). En effet, la méthode " [CASSCF](#) " permet d'optimiser les différentes géométries des états excités (minimum et TS), de déterminer la nature électronique de chaque état, mais également d'optimiser les points de croisement entre deux surfaces d'énergie potentielle.

2.2.1 CASSCF

Dans le formalisme [CASSCF](#)³³, les orbitales sont réparties en trois espaces, les orbitales occupées, les orbitales dites actives qui peuvent être occupées et inoccupées et enfin les orbitales virtuelles inoccupées. Dans l'espace des orbitales actives, l'ensemble des configurations possibles des électrons est considéré. Ce principe est illustré figure 2.4.(a). Le choix de l'espace actif est primordial pour la qualité des résultats obtenus à l'aide des méthodes CAS. En effet, l'espace actif

doit être capable de traduire l'ensemble de la physique du système, notamment inclure l'ensemble des orbitales dont l'occupation va varier durant le processus photochimique étudié. Le problème majeur dans les méthodes de type CAS est le coût calculatoire qui augmente de façon factorielle avec la taille de l'espace actif. Le nombre de déterminants de Slater générés à partir du nombre d'électrons contenus dans l'espace actif est donné par :

$$n_{\text{Slater}} = \binom{M}{N_{\alpha}} \binom{M}{N_{\beta}} \quad (2.7)$$

avec M le nombre d'orbitales actives, N_{α} et N_{β} le nombre d'électrons actifs respectivement de spin α et β et les éléments entre parenthèse sont définis comme des coefficients binomiaux tels que :

$$\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!} \quad (2.8)$$

Il est à noter que le nombre de configurations peut être diminué par la prise en compte d'un groupe de symétrie du système le cas échéant. De nos jours, la limite computationnelle de cette méthode est de 16 électrons dans 16 orbitales actives avec l'utilisation de la symétrie. Cependant, ces calculs restent extrêmement coûteux, c'est pourquoi il existe une alternative au CAS qui consiste à restreindre les configurations possibles dans l'espace actif, les méthodes RAS pour "Restricted Active Space".

2.2.2 RASSCF

Les méthodes RAS³⁴ peuvent être utilisées pour réduire le nombre de configurations générées dans le formalisme CAS en restreignant le nombre d'excitations possibles dans l'espace actif, comme illustré figure 2.4.(b). Pour cela, l'espace actif est divisé en trois sous-espaces. Le premier espace composé d'orbitales doublement occupées, dans l'état fondamental, pour lequel le nombre de trous va être limité, généralement noté RAS1. Le second espace, noté RAS2, qui peut être composé d'orbitales occupées et virtuelles pour l'état fondamental, dans lequel l'ensemble des configurations est possible. Enfin le dernier sous espace, noté RAS3, composé d'orbitales virtuelles dans l'état fondamental et dans lequel la création de particules est limitée. Cette méthode permet d'augmenter la taille de l'espace actif tout en limitant le coût de calcul.

Outre la taille de l'espace actif qui peut restreindre l'application des méthodes CASSCF et Restricted active space self-consistent field (RASSCF), il y a aussi le

traitement des systèmes à forte corrélation dynamique pour lesquels l'application du **CASSCF / RASSCF** atteint ses limites. En effet, dans ce formalisme, seules les interactions au sein de l'espace actif sont considérées, *c'est-à-dire* que les interactions électroniques des espaces occupés et virtuels sont négligées. L'effet de ces interactions sur l'espace actif est défini comme étant la corrélation dynamique du système. Cela conduit à une mauvaise description des états où la corrélation dynamique est forte comme dans les états ioniques. L'énergie des états ioniques obtenue en **CASSCF / RASSCF** est surévaluée du fait du manque de la prise en compte de cette corrélation dans le système. Une méthode pour prendre en compte cette corrélation dynamique, et ainsi pouvoir stabiliser l'énergie des états ioniques est le traitement perturbatif de la fonction d'onde au second ordre³⁵ à l'aide de la méthode **CASPT2**, par exemple.

2.2.3 CASPT2

L'espace de configurations **CASPT2** est généré en appliquant des opérateurs de simple et double excitations sur la fonction d'onde de référence Ψ_0 . Une fonction d'onde au premier ordre est alors définie telle que :

$$\Psi^1 = \sum_{pqrs} T_{pr}^{qs} \mathbf{E}_{pq} \mathbf{E}_{rs} \Psi_0 \quad (2.9)$$

Où T représente le nombre d'amplitude. L'opérateur \mathbf{E}_{pq} enlève un électron de l'orbitale q et le place dans l'orbitale p . L'orbitale q est une orbitale occupée pouvant appartenir à l'espace occupé ou à l'espace actif et l'orbitale p peut appartenir à l'espace actif ou à l'espace virtuel. Il s'agit ensuite de résoudre de manière itérative le système d'équations linéaires suivant :

$$(\mathbf{H}^0 - E^0)\Psi^1 = (\mathbf{H}^0 - \mathbf{H})\Psi^0 \quad (2.10)$$

avec \mathbf{H}^0 étant l'hamiltonien du système à l'ordre zéro défini tel que :

$$(\mathbf{H}^0) = (\mathbf{PFP} - \mathbf{QFP}) \quad (2.11)$$

dans le cadre du formalisme d'une fonction d'onde multiréférentielle. Dans l'équation 2.11, \mathbf{F} représente l'opérateur de Fock de la matrice de densité moyennée en spin au premier ordre de la fonction d'onde de référence. \mathbf{P} est l'opérateur de projection de la fonction d'onde de référence et \mathbf{Q} l'opérateur de projection

orthogonal à \mathbf{P} tel que $\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$.

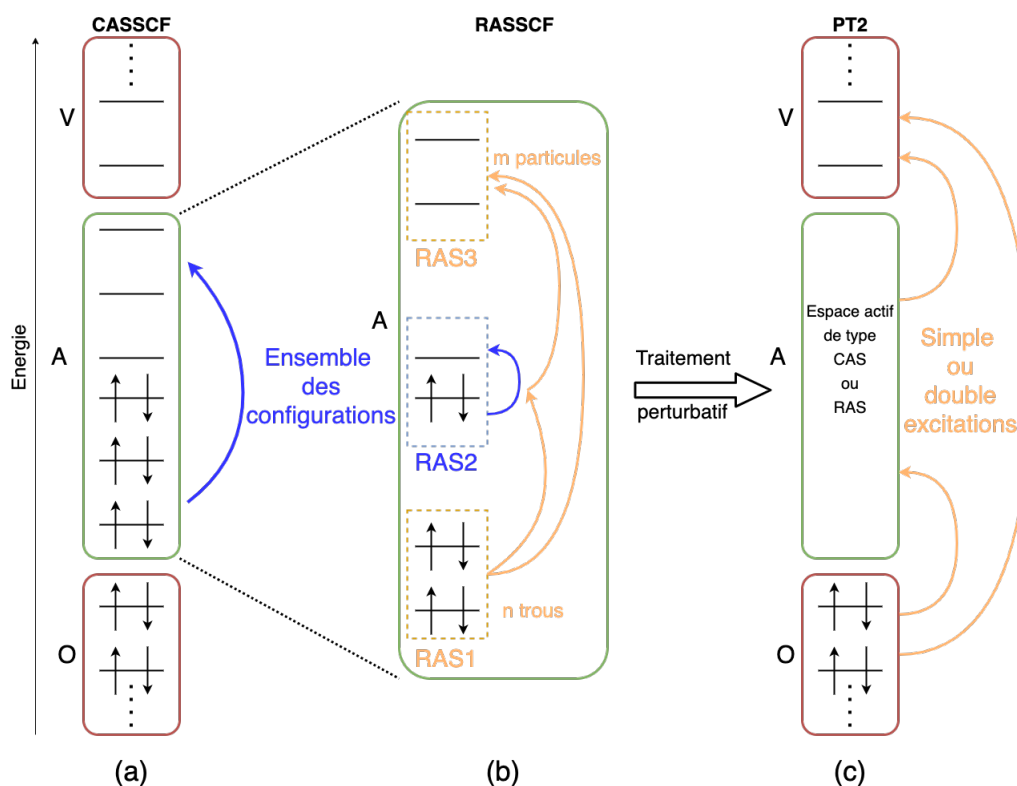


FIGURE 2.4 : Méthodes basées sur le principe de l'espace actif. (a) CASSCF : les orbitales sont réparties en trois espaces, l'espace occupé (O), l'espace actif (A) et l'espace virtuel (V). L'ensemble des configurations possibles est généré au sein de l'espace actif (b) RASSCF : l'espace actif de référence est divisé en trois sous-espaces, RAS1 et RAS3 dans lesquels la création de trous (n) et de particules (m) est respectivement limitée et le RAS2 pour lequel l'ensemble des configurations est généré sans restriction. (c) CASPT2/RASPT2 : Traitement perturbatif de la fonction d'onde de référence en incluant de simple et double excitations de l'espace occupé ainsi que la possibilité de peupler les orbitales de l'espace virtuel.

La méthode CASPT2 (figure 2.4.(c)) va ainsi pouvoir prendre en compte la corrélation dynamique du système en considérant les effets de la corrélation électronique des électrons se trouvant dans les espaces occupé et virtuel. Ainsi, les états excités fortement corrélés vont être stabilisés par rapport aux résultats obtenus avant le traitement perturbatif. Cela permet donc une meilleure description des surfaces d'énergie potentielle de ces états. Le traitement perturbatif peut donc changer la topologie des surfaces d'énergie des états étudiés et faire apparaître des croisements qui étaient jusqu'alors inaccessibles en CASSCF (ou RASSCF). Un tel effet sera montré dans le troisième chapitre concernant l'étude du système DHP.

2.2.4 Extensions

Les méthodes " [State-Average Complete active space self-consistent field \(SA-CASSCF \)](#) " et " [MS-CASPT2](#) " sont respectivement des extensions des méthodes [CASSCF](#) et [CASPT2](#) qui permettent d'améliorer les performances de ces dernières. Le développement de la méthode [SA-CASSCF](#) se base sur le fait qu'un seul jeu d'orbitales est utilisé pour l'ensemble des états. La particularité de ces orbitales est qu'elles sont optimisées sur l'ensemble des états. Ainsi, la matrice densité résultant de cette approche est moyennée sur l'ensemble des états. Un des avantages majeurs de ce développement est que l'ensemble des états ainsi obtenus sont orthogonaux entre eux.

Le développement de la méthode [MS-CASPT2](#) ³⁵ consiste en un traitement supplémentaire des états [CASPT2](#) obtenus à partir des états [SA-CASSCF](#) . Un hamiltonien effectif est construit de manière perturbative puis diagonalisé dans l'espace de référence, ce qui permet aux états [SA-CASSCF](#) d'interagir entre eux à travers cet hamiltonien. Ainsi, les états obtenus en [CASPT2](#) sont remélangés entre eux pour obtenir les états [MS-CASPT2](#) dont l'opérateur d'onde associé à l'état [MS-CASPT2](#) n'est autre qu'une combinaison linéaire des opérateurs d'onde de chaque état [CASPT2](#) ³⁶. De la même façon que pour la méthode [SA-CASSCF](#) , les états obtenus en [MS-CASPT2](#) sont également orthogonaux entre eux.

Malgré l'importance de l'utilisation de la méthode [CASPT2](#) afin d'obtenir une meilleure description du système, cette méthode n'en reste pas moins extrêmement couteuse au même titre que le [CASSCF](#) . Une alternative pour réduire le temps de calcul tout en conservant une bonne description des états excités est d'utiliser des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Dans la section suivante, la " [Time-Dependent Density Functional Theory \(TD-DFT \)](#) " sera introduite ainsi que son application dans le formalisme de type « spin-flip ».

2.3 Étude des états excités d'après le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3.1 TD-DFT

Dans le formalisme de DFT, la description des états excités se fait avec la théorie TD-DFT. Dans cette théorie basée sur la réponse linéaire, les différentes propriétés des états excités peuvent être obtenues grâce à l'équation de Casida³⁷ écrite ci-dessous (eq. 2.12).

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

tel que ω représente l'énergie d'excitation, les vecteurs \mathbf{X} et \mathbf{Y} contiennent les amplitudes de transitions et les éléments de matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} définis comme ci-dessous (eq.2.13). Les termes couplant les excitations électroniques contenues dans les blocs de matrice \mathbf{A} et \mathbf{B} correspondent à la dérivée partielle de la matrice de Fock par rapport à la matrice densité :

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{jb}}, \quad B_{ia,jb} = \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{jb}} \quad (2.13)$$

avec ε_i , l'énergie associée aux orbitales Khon-Sham ϕ_i .

L'ensemble du formalisme TD-DFT est résolu dans l'approximation adiabatique, ce qui signifie que la transition électronique est considérée comme instantanée lors d'une perturbation infinitésimale du système, ainsi que suivant la théorie de la réponse linéaire. Cela implique que la méthode TD-DFT soit une méthode monoréférentielle. De plus, l'approximation adiabatique implique uniquement des transitions monoélectroniques. En d'autres termes, dans le formalisme TD-DFT, la description des états doublement excités est impossible. Cela explique pourquoi la méthode TD-DFT n'est pas robuste face à des systèmes dits fortement corrélés.

2.3.2 SF-DFT

2.3.2.1 Principe :

Une alternative à la méthode TD-DFT « originale » est l'approche de type spin-flip, développée par Anna I Krylov³⁸. Dans ce formalisme, l'état de référence $|\phi_0\rangle$

est défini comme un état triplet ($M_s = 1$) avec deux électrons α non appariés. L'excitation est décrite d'après l'opérateur d'excitation \hat{R} , défini équation 2.14 dans le cadre d'une mono-excitation, qui représente une excitation à retournement de spin ("spin-flipping"). L'état excité tel que $M_s = 0$ résulte de la promotion d'un électron α vers une spin-orbitale virtuelle β .

$$R_1^{\hat{S}F} = \sum_{ia} r_i^a a_{\beta}^{\dagger} i_{\alpha} \quad (2.14)$$

Dans ce formalisme, un ensemble de déterminants va être généré tel que $\delta M_s = -1$ à partir de l'état de référence $|\phi_0\rangle$. Cela signifie qu'à partir d'un état de référence triplet ($M_s = 1$), l'ensemble des déterminants $M_s = 0$ vont être obtenus. Les déterminants ainsi obtenus correspondent donc à l'ensemble des états singulet, couche ouverte et couche fermée ainsi que les composantes $M_s = 0$ des états triplet.

Les états excités ainsi obtenus résultent d'une réponse linéaire, il est donc aisé d'appliquer le formalisme spin-flip à la théorie TD-DFT en utilisant, cette fois, un déterminant de type Khon-Sham pour décrire l'état de référence $|\phi_0\rangle$. En TD-DFT, seuls les blocs de la matrice \mathbf{X} (eq.2.12) dont le spin est conservé sont différents de zéro, *c'est-à-dire* les blocs $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$, cela signifie que le nombre d'électrons α et β est constant pendant l'excitation. Dans le formalisme **SF-DFT** ce qui va différer, *c'est que* ce sont uniquement les blocs $\alpha\beta$ qui vont être non nuls dans la matrice de réponse \mathbf{X} , car comme il a été montré dans le paragraphe précédent le nombre d'électrons α et β diffère durant l'excitation.

La méthode **SF-DFT** étant développée selon le formalisme DFT, les problèmes inhérents au choix de la fonctionnelle sont également présents. Mais, la plus grande limitation de cette méthode est la contamination de spin observée dans les états calculés. Les principales sources de contamination ont été identifiées et vont être discutées dans le paragraphe suivant.

2.3.2.2 Contamination de spin

Le formalisme de la méthode spin-flip amène à fortement mélanger des états électroniques avec des multiplicités de spin différentes. Cela a pour conséquence de créer de la contamination de spin dans les états calculés, *c'est-à-dire* que les états obtenus en **SF-DFT** n'apparaissent pas comme purement singulet ou triplet par exemple. Les deux sources principales de cette contamination peuvent venir de l'état de référence qui est lui-même contaminé de spin, mais aussi du schéma incomplet d'excitation obtenu après l'application de la **SF-DFT** (figure 2.5).

2.3.2.2.1 Contamination de spin de l'état de référence :

Avoir un état de référence contaminé de spin signifie que $\langle \hat{S}^2 \rangle > 2.0$. Obtenir un état de référence contaminé de spin signifie que l'état triplet de référence ne permet pas de bien décrire la nature multiconfigurationnelle du système. Cela peut également venir d'une mauvaise convergence de l'état de référence, *c'est-à-dire* que la convergence de l'état de référence n'a pas abouti sur l'état de plus basse énergie à la multiplicité de spin correspondante. Un moyen de vérifier la convergence de l'état de référence obtenue en **SF-DFT** est de regarder que la différence d'énergie entre l'état de référence et sa configuration $M_s = 0$ est faible. Le problème de contamination de spin de l'état de référence peut être amoindri à l'aide du formalisme "spin-restricted" noté ROKS (ou ROHF). Cependant, l'utilisation d'un tel formalisme peut conduire à des problèmes de convergence³⁹.

2.3.2.2.2 Schéma incomplet d'excitation

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, la contamination de spin observée en **SF-DFT** peut venir de l'état de référence. Cependant, la source principale de contamination de spin des états vient du schéma incomplet d'excitation obtenu lors de l'application de la spin-flip dans le cadre du formalisme monoréférentiel comme pour la méthode **SF-DFT**.

Il est aisé de s'apercevoir du schéma incomplet de spin lorsque l'opérateur d'excitation spin-flip ($\hat{R}_1^{\Delta M_s=1}$) avec une excitation monoélectronique est appliqué. Soit un opérateur monoélectronique spin-flip appliqué à un déterminant de Slater dit à haut-spin composé de N_s électrons de spin α non appariés, *c'est-à-dire* un état triplet ($N_s = 2$) ou quadruplet de spin ($N_s = 3$). Un ensemble de configurations va alors être généré. L'ensemble des configurations ainsi générées peut être séparé en deux catégories distinctes (voir figure 2.5). Dans un premier temps, N_s^2 configurations sont générées comprenant $N_s(N_s - 1)$ configurations avec $N_s - 2$ électrons non appariés dans les orbitales de référence simplement occupées de l'espace N_s , ainsi que N_s configurations avec N_s électrons non appariés. L'ensemble de ces configurations contient l'ensemble des déterminants requis pour que la fonction d'onde soit pure de spin. Dans un second temps, l'application de la **SF-DFT** dans le cadre de l'approximation adiabatique génère également des excitations depuis les orbitales doublement occupées vers des orbitales non occupées (virtuelle). Soit un système comprenant O orbitales occupées et V orbitales virtuelles. L'application de l'opérateur d'excitation spin-flip dans le cadre de la **TD-DFT** va alors générer en plus des N_s^2 configurations précédemment décrites, $N_s(O + V)$ configurations avec $N_s - 1$ électrons non appariés ainsi que $O + V$ configurations

2.3. ÉTUDE DES ÉTATS EXCITÉS D'APRÈS LE FORMALISME DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

avec $N_s + 2$ électrons non appariés. Ces configurations sont dites incomplètes de spin *c'est-à-dire* que l'ensemble des déterminants ne peut pas être obtenu dans le formalisme de monoexcitations de type spin-flip (voir ellipses rouges figure 2.5). Les états ainsi obtenus ne sont donc pas états propres de S^2 . La contamination de spin alors observée pour l'état calculé dépend du poids de la configuration incomplète de spin. Le résultat observé pour ces états incomplets de spin est une contamination de spin *c'est-à-dire* que la valeur du $\langle S^2 \rangle$ est une valeur moyenne entre deux multiplicités de spin.

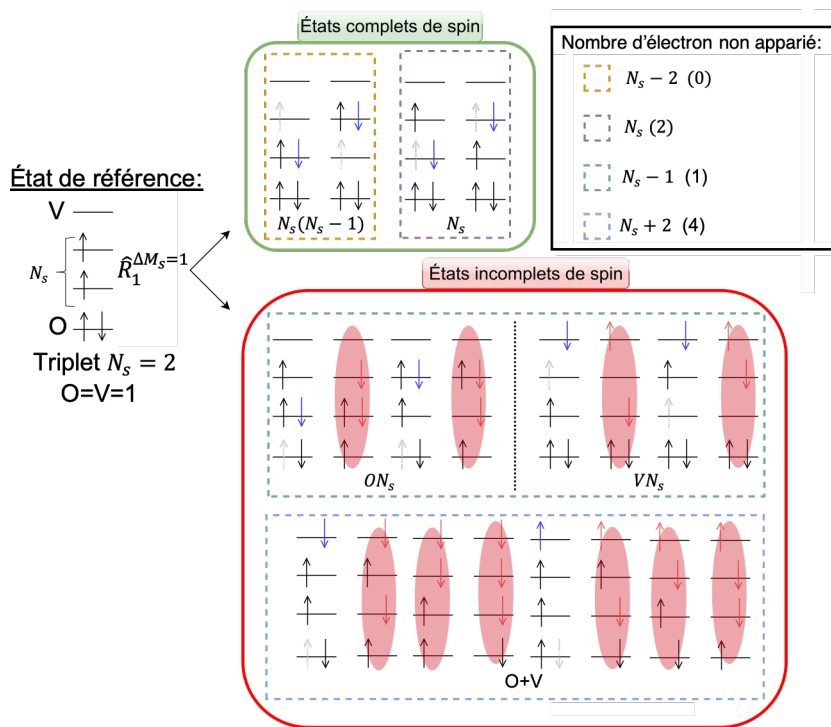


FIGURE 2.5 : Démonstration d'un schéma incomplet d'excitation conduisant à une contamination de spin pour $N_s = 2$. Dans le cadre vert, l'ensemble des états pour lesquels toutes les configurations sont obtenues. Dans le cadre rouge, les états pour lesquels il est impossible d'obtenir l'ensemble des configurations dans le cadre d'une mono-excitation à retournement de spin. Les configurations dans les ellipses rouges sont les configurations manquantes.

Différentes études ont montré la robustesse de la **SF-DFT** sur les systèmes fortement corrélés, mais également, dans l'identification des intersections coniques⁴⁰⁻⁴². Contrairement au formalisme classique de la **TD-DFT**, l'application de la spin-flip **TD-DFT** permet d'obtenir un état fondamental qui est corrélé avec les états excités, ce qui rend alors possible l'identification des points de croisement entre l'état fondamental et les états excités ce qui n'est pas le cas en **TD-DFT**. De plus, la **SF-DFT** permet d'obtenir des états à caractère multiconfigurationnel, comme

avec les méthodes de type CAS, tout en conservant un temps calculatoire réduit grâce au formalisme de type DFT.

2.4 Traitement de l'environnement

La description du système en phase gaz, sans interaction externe, n'est pas toujours suffisante pour comprendre les propriétés observées expérimentalement. Il est alors nécessaire d'inclure dans les calculs l'environnement afin de traiter l'influence de ce dernier sur le système. Il existe deux façons de traiter l'environnement. Soit de manière explicite, en considérant l'environnement comme faisant partie du système et en le traitant au même niveau de calcul que le système isolé, ou bien, de manière implicite en utilisant différents modèles pour approximer les effets de l'environnement sur le système.

2.4.1 Traitement du solvant :

La méthode la plus utilisée pour traiter les effets de solvant sur un système est la méthode « [Polarizable Continuum Model \(PCM \)](#) » développée par Tomasi, Scrocco et Miertuvs⁴³. Ce modèle consiste à considérer le solvant comme un continuum électrostatique interagissant avec le système. Pour cela, l'énergie libre du solvant est calculée selon trois termes :

$$G_{sol} = G_{es} + G_{dr} + G_{cav} \quad (2.15)$$

où G_{es} représente la contribution électrostatique à l'énergie libre, G_{dr} la contribution de la dispersion répulsion et enfin G_{cav} est l'énergie de cavitation.

2.4.2 Traitement de l'environnement cristallin :

Les propriétés physiques et chimiques étudiées ne sont pas toujours observées en phase gaz, certaines d'entre elles peuvent apparaître, par exemple, en phase solide dans un environnement cristallin. Or la simulation des états excités dans le solide peut s'avérer très coûteux d'un point de vue calculatoire, il est donc nécessaire d'utiliser des modèles permettant d'approximer au mieux l'effet du champ cristallin sur le système. Le modèle du fragment immergé représente une première approche efficace pour représenter l'effet électronique du champ cristallin sur le système pour des calculs non periodique.⁴⁴ Cette méthode consiste à placer un fragment, généralement constitué du système à étudier, dans un bain de charge.

Le bain de charge est généré à partir des coordonnées obtenues en diffraction rayons-X, où chaque atome du bain est remplacé par une charge ponctuelles.

3.1 Introduction

Les interrupteurs moléculaires sont apparus comme des nouvelles espèces photochimiques fascinantes dont le changement d'un isomère à l'autre peut être contrôlé à l'aide d'un stimulus optique externe. Ce type de système a été grandement développé lors des dernières décennies en raison de leur importante application dans des domaines extrêmement variés comme la biologie, les nanotechnologies ou encore en science des matériaux⁴⁵⁻⁵⁷. Dans le but de contrôler et d'optimiser les propriétés et fonctions de ces matériaux photochromiques sous irradiation, il est nécessaire de comprendre le mécanisme permettant le passage d'un isomère à l'autre des espèces moléculaires qui composent ces matériaux. Parmi ces matériaux, les systèmes photochromiques organiques ont été largement utilisés et étudiés aussi bien de l'aspect expérimental que théorique. Parmi les mécanismes les plus étudiés, il y a les réactions d'électrocyclisation, les isomérisations de type cis/trans, les cycloadditions, les transferts de proton ou encore les processus de dissociation⁵⁸.

Parmi la grande famille des molécules photochromiques connues à ce jour⁵⁸⁻⁶⁰, la famille des dérivés du dihydropyrène (DHP)⁵ nécessite une attention toute particulière pour de multiples raisons. En effet, sous irradiation de lumière visible, la conjugaison du système π de la partie annulène quasi-plane de l'isomère DHP est perdue durant l'ouverture de cycle formant l'isomère cyclophanediène (CPD), qui a une forme caractéristique de deux cycles benzène connectés par deux ponts éthyléniques comme illustré sur la figure 3.1. L'isomère métastable CPD peut ensuite être reconverti sous forme stable DHP soit photochimiquement sous lumière UV, ou bien de façon thermique. Cette perte de conjugaison du système π associée à la photoisomérisation du DHP vers le CPD a été notamment étudiée comme moyen possible pour contrôler la régulation de la conductance dans des

matériaux électroniques⁶¹⁻⁶⁷. De plus, la forme aromatique, DHP, absorbe dans la région du visible, tandis que la forme CPD, qui présente une aromaticité moindre, absorbe dans la région UV. Cette propriété signifie que le couple photochromique DHP/CPD appartient à la classe peu commune des photochromes dits négatifs. Le fait que la forme stable DHP absorbe à une longueur d'onde plus élevée que son isomère métastable CPD garantit, que sous irradiation continue de lumière visible de l'espèce DHP, il est impossible d'observer le processus de photoisomérisation inverse du CPD vers le DHP. De plus, l'existence d'un tel système pouvant être utilisé sous de faibles énergies d'irradiation offre un grand intérêt pour les applications biologiques.

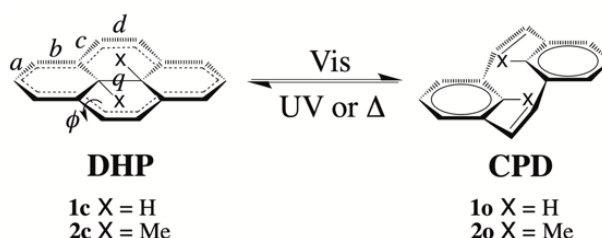


FIGURE 3.1 : Présentation du couple photochromique dihydropyrène (DHP) / cyclophanediène (CPD) avec les différentes notations utilisées pour les paramètres géométriques tout au long de ce chapitre. La longueur de la liaison transannulaire C-C est définie par q . La planarité du squelette DHP est exprimé en fonction de l'angle dièdre Φ .

Alors que les tout premiers systèmes DHP synthétisés étaient connus pour avoir une faible stabilité thermique ainsi qu'un rendement de photoisomérisation extrêmement faible^{4,68,69}, leurs fonctionnalisations chimiques ont pu conduire à l'amélioration de ce système⁷⁰⁻⁷⁸. Cela a permis d'utiliser les DHP dans la réalisation d'interrupteurs moléculaires multi-états^{79,80}, de composés à état de valence mixte^{81,82}, des systèmes hybrides pour des matériaux multifonctionnels⁸³⁻⁸⁸ ou encore dans des dispositifs pour porte logique⁸⁹. Plus récemment, des systèmes dérivés du DHP ont été utilisés dans des applications biologiques grâce à leur fenêtre d'application de photoréaction utile en médecine, mais également, car certains de ces systèmes sont capables de produire de l'oxygène singulet^{11,90,91}.

Outre les nombreuses applications intéressantes que peuvent offrir les systèmes basés sur les propriétés de photoisomérisation du DHP, ces systèmes représentent également un grand défi d'un point de vue de la chimie théorique. Un des plus grands défis à traiter ce type de système d'un point de vue théorique vient

du fait que le mécanisme de photoisomérisation implique de nombreux états excités électroniques couplés de nature différente (covalent, ionique, simplement et doublement excité)^{92,93}. Cette complexité se reflète dans la fonction d'onde électronique qui requiert l'utilisation de méthodes de chimie quantique de type multiconfigurationnelles basées sur la fonction d'onde qui permettent de considérer les corrélations statiques et dynamiques de l'ensemble des électrons corrélés du système afin de décrire l'ensemble des états électroniques au même niveau de théorie. La méthode la plus efficace et utilisée pour traiter ce genre d'étude est la méthode CASPT2 présentée dans le chapitre précédent 2.2.3 ainsi que sa variante « multi-state », MS-CASPT2 . Depuis plus de trente ans, la méthode CASPT2 reste une méthode de référence pour les études en photochimie computationnelle. En effet, encore aujourd'hui, elle est la méthode *ab initio* la plus efficace d'un point de vue calculatoire pour traiter les systèmes fortement corrélés⁹⁴. De plus, cette méthode a pu être améliorée au fil des années afin d'offrir une meilleure fiabilité⁹⁵⁻⁹⁷ et rapidité⁹⁸⁻¹⁰¹. Dernièrement, le développement et l'implantation des gradients d'énergie analytiques¹⁰²⁻¹⁰⁷ comprenant également les couplages dérivatifs¹⁰⁸ offrent désormais la possibilité de calculer des chemins de relaxation le long des états excités en passant par des croisements d'états (*c'est-à-dire* des intersections coniques)¹⁰⁹⁻¹¹¹ et de pouvoir calculer des simulations de dynamique de type « on-the-fly » à un niveau théorique MS-CASPT2¹¹². Cependant, l'utilisation de cette méthode reste limitée par la taille de l'espace actif de référence comme expliqué au chapitre précédent 2.2 ainsi que par le nombre d'électrons corrélés à considérer dans le traitement perturbatif qui alourdit le calcul. Pour rappel, le nombre de termes dans l'expansion d'interaction de configurations complètes résultant de la distribution des électrons actifs au sein des orbitales actives dans le calcul de référence CASSCF augmente de façon exponentielle avec la taille de l'espace actif.

L'étude du processus de photoisomérisation du DHP en CPD implique d'inclure seize électrons actifs répartis dans seize orbitales actives, ce qui peut être calculé en MS-CASPT2 pour les calculs d'énergie « single-point » mais devient trop grand pour le calcul des gradients d'énergie. Ainsi, la détermination du chemin complexe de photoisomérisation pour ce système nécessite une méthode computationnelle plus efficace. Dans ce contexte, la SF-DFT offre une alternative puissante pour obtenir les chemins de photoréaction impliquant des intersections coniques. En particulier, cette méthode permet de décrire des états excités singulet couplés avec l'état fondamental singulet couches fermées, l'état excité singulet couche ouverte ainsi que l'état singulet couches fermées doublement excité qui

joue tous un rôle majeur dans le mécanisme de photoisomérisation du couple DHP/CPD, comme il sera démontré par la suite.

L'implémentation des gradients d'énergie analytiques ainsi que, des couplages dérivatifs ont permis à la méthode **SF-DFT** de devenir une référence dans le domaine de la photochimie computationnelle. L'étude des processus photochimiques non adiabatiques peuvent maintenant être étudiés aussi bien d'un point de vue statique, mais également d'un point de vue dynamique pour des systèmes moléculaires grands ou encore des systèmes en phase condensée^{113,114}.

Ce chapitre sera organisé comme suit. Dans la prochaine section, les diagrammes de corrélation des orbitales et des états seront présentés pour le système DHP/CPD ainsi qu'un rappel sur le mécanisme général proposé lors de l'étude CASPT2//CASSCF précédente en 2007⁶. La section suivante s'attardera ensuite sur la stratégie computationnelle adoptée pour le traitement du système. Ensuite, une description des résultats obtenus en **SF-DFT** suivi d'une comparaison de ces résultats avec de nouveaux calculs de référence **MS-CASPT2** ainsi qu'avec les anciens résultats **CASPT2 // CASSCF**. Ensuite deux études réalisées à l'aide de la méthode **SF-DFT** des mécanismes de photoisomérisation de systèmes substitués seront présentées.

3.2 Des diagrammes de corrélation aux intersections coniques

Les diagrammes de corrélation d'orbitales et d'états ont longtemps été utilisés pour donner une idée intuitive et qualitative du mécanisme de photoisomérisation de l'état fondamental et des états excités des réactions péricycliques¹¹⁵. Établis sur la simple corrélation entre les orbitales moléculaires du réactif et du produit le long de la coordonnée de réaction qui conserve la symétrie, des informations pertinentes sur la topologie des surfaces d'énergie potentielles de l'état fondamental et des états excités peuvent être obtenues, comme la présence ou non de barrière d'énergie potentielle le long des coordonnées de réaction de l'état électronique considéré^{116,117}.

Les diagrammes de corrélation d'orbitales et d'états le long de la coordonnée de réaction de cycloréversion préservant la symétrie C_{2h} (C_{2h}) sont montrés en figure 3.2. Les orbitales frontières du réactif DHP (HOMO-1 : b_g ; HOMO : a_g ; LUMO : b_u et LUMO+1 : a_u) sont corrélées avec les orbitales du produit CPD

(HOMO-1 : b_g ; HOMO : b_u ; LUMO : a_g et LUMO+1 : a_u), montrant une inversion des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO (Figure 3.2(a)). Cela implique que l'état fondamental électronique du DHP HOMO² corrèle avec l'état doublement excité LUMO² du CPD et inversement (Figure 3.2(b)). Du fait que ces deux états électroniques soient totalement symétriques et appartiennent à la même représentation irréductible (A_g) du groupe de symétrie ponctuelle C_{2h} , un croisement évité entre les états 1^1A_g et 2^1A_g est attendu le long de la coordonnée d'isomérisation du DHP vers CPD. Il apparaît également que la cyclisation thermique est un processus interdit par symétrie, mais que la photocyclisation dans les états HOMO/LUMO est autorisé par symétrie.

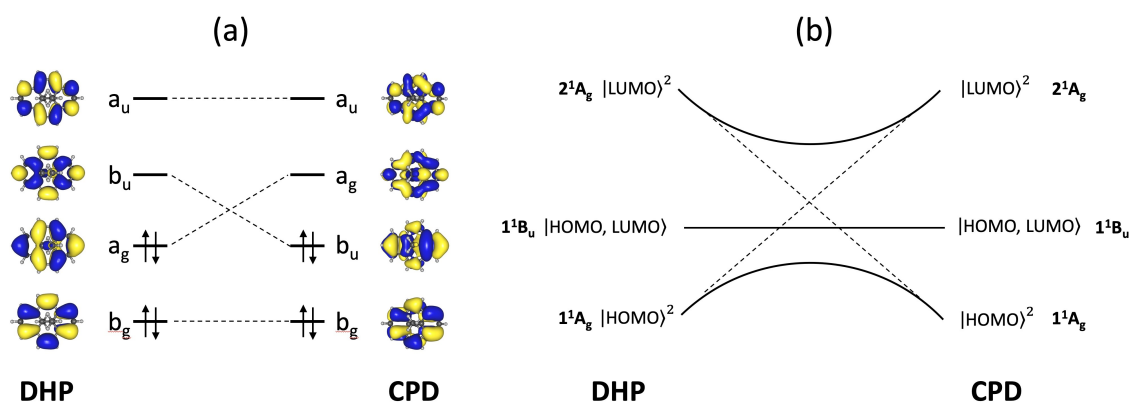


FIGURE 3.2 : (a) Diagramme de corrélation d'orbitales. (b) Diagramme de corrélation des états pour le photoisomérisation DHP/CPD.

Ces diagrammes de corrélation ne permettent d'obtenir qu'une image simplifiée du mécanisme de photoisomérisation. Notamment, ces diagrammes se basent sur le fait que les coordonnées de réaction préservent la symétrie C_{2h} du réactif (DHP) et du produit (CPD) le long de la photoisomérisation. Cependant, ils permettent d'obtenir des informations importantes sur la localisation des barrières et les possibilités conversion interne entre les différents états électroniques. La figure 3.2(b) montre la présence d'une barrière d'énergie dans l'état fondamental dû à la présence d'un croisement évité local dans la symétrie C_{2h} . Ce croisement évité implique également qu'une intersection conique entre l'état fondamental et l'état doublement excité est attendue, brisant la symétrie C_{2h} du système. De plus, l'état HOMO/LUMO, qui est prédit comme étant l'état prédisposé pour une photoisomérisation sans barrière, peut potentiellement croiser l'état fondamental. Dans le but de comprendre le mécanisme d'ouverture/fermeture de cycle de ce système photochromique, il est primordial d'identifier et de caractériser l'intersection conique responsable de la photoisomérisation DHP/CPD.

En 2007, une étude sur le mécanisme de photoisomérisation DHP/CPD a été menée en se basant sur des calculs **CASPT2**⁶. Ces calculs ont été réalisés le long du chemin de photoisomérisation estimé à l'aide des structures optimisées en **CASSCF**. Pour rappel, la réaction électrocyclique du système DHP/CPD implique une réorganisation de 16 électrons (14 π et 2 σ dans le DHP et 16 π dans le CPD) répartis dans 16 orbitales. La prise en compte complète de cet espace actif implique un grand coût calculatoire. C'est pourquoi, dans ces travaux antérieurs, seuls les états excités les plus bas de chaque représentation irréductible ont été calculés en symétrie C_{2h} à l'aide de calcul **CASPT2** en « state-specific » en corrélant uniquement (12e,12o) avec une base de type polarisé double zeta. Le point d'énergie minimal de l'intersection conique S_0/S_1 (MECI) a été optimisé au niveau **CASSCF** à l'aide d'un espace actif de référence réduit de (12e,12o).

Le schéma mécanistique qui ressort de cette étude **CASPT2 // CASSCF** est résumé figure 3.3. Les profils d'énergie potentielle correspondant aux états excités impliqués dans le mécanisme sont représentés le long de la coordonnée de réaction (Rx) correspondant à l'ouverture fermeture de cycle (2c) vers (2o). L'état excité initialement peuplé est l'état actif $S_2(1^1B_u)$. Comme montré sur la structure du minimum de l'état $S_2(1^1B_u)$, figure 3.3, cet état est caractérisé par une transition HOMO/LUMO avec un fort caractère zwitterionique^{92,93}. Après une relaxation vibrationnelle le long de cet état, le système évolue vers un état intermédiaire qui est un précurseur du CPD, noté CPD* sur la figure. Cet état intermédiaire est associé à une géométrie du système ayant une longueur de la liaison C-C transannulaire, noté q figure 3.1, allongée et une perte de planarité de la structure DHP caractéristique de l'état fondamental. Une intersection conique facilement accessible S_1/S_2 se trouvant dans la région du minimum de l'état excité correspondant au CPD* offre une voie privilégiée de désactivation non radiative du système vers l'état excité plus bas $S_1(1^1A_u)$. Cet état S_1 est un état excité covalent pouvant être décrit comme une combinaison d'excitation H-1/L et H/L+1^{92,93}. La population de cet état conduit à un minimum de l'état excité noté DHP* dont la symétrie spatiale est identique à celle de l'état fondamental DHP, ce chemin est représenté à l'aide de la flèche jaune figure 3.3. Depuis DHP*, le système peut se désactiver vers l'état fondamental initial DHP soit par désactivation radiative (fluorescence) soit de façon non radiative (conversion interne et croisement inter-système). Il est donc à noter que la population de l'état $S_1(1^1A_u)$ ne conduit pas à la photoisomérisation du système, mais qu'elle est responsable de la photophysique du DHP. Pour aller à la réaction d'ouverture de cycle du DHP

en CPD, le système doit atteindre le croisement entre l'état zwitterionique photoactif 1^1B_u et l'état excité diradical 2^1A_g , représenté par l'intersection conique S_1/S_2 au milieu de la figure 3.3. Après la population de l'état excité diradicalaire, le système peut ensuite se désactiver vers l'état fondamental via une intersection conique S_0/S_1 qui brise la symétrie C_{2h} du système et qui permet de former le produit CPD (flèche violette figure 3.3). Ce point d'énergie minimum de l'intersection conique S_0/S_1 correspond à un croisement d'état corrélant les deux états électroniques de symétrie 1^1A_g dont le croisement évité est prédit en symétrie C_{2h} par le diagramme de corrélation. Ce type de croisement correspond à une classe d'intersection conique connue, couplant faiblement trois électrons π . Cette classe d'intersection conique est très documentée dans la littérature et est également connue, comme une intersection conique formée de liaisons trois électrons trois centres formant une structure locale triangulaire¹¹⁸⁻¹²⁴.

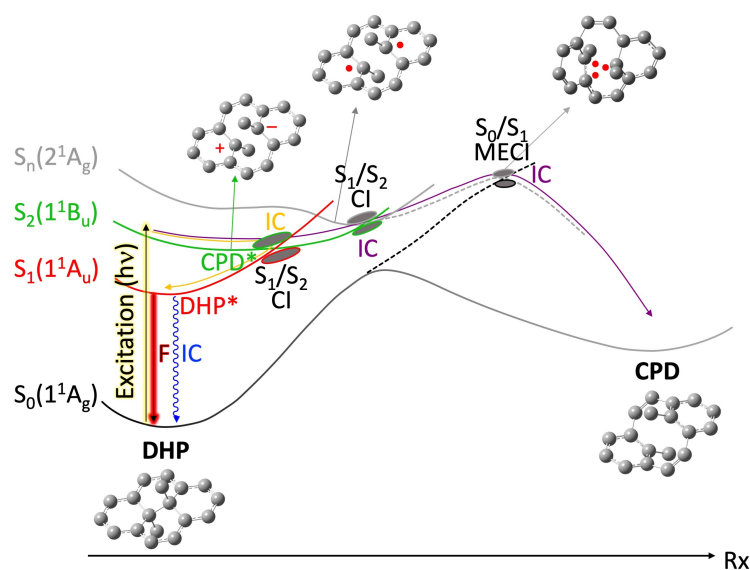


FIGURE 3.3 : Profils schématiques des énergies potentielles des différents états excités impliqués dans le processus de photoisomérisation du DHP/CPD basé sur des calculs d'énergie CASPT2 à l'aide de géométries optimisées en CASSCF le long du chemin de relaxation adiabatique. F : fluorescence, CI : intersection conique, (ME)CI : (point d'énergie minimale) intersection conique. Structures clés dont les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté. Flèche jaune : chemin photophysique, Flèche violette : chemin photochimique de photoisomérisation. Les codes couleurs des courbes de potentielle d'énergie sont basés sur la nature diabatique des états électroniques. Les lignes pleines correspondent aux courbes d'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction préservant la symétrie C_{2h} du système. Les lignes pointillées correspondent aux courbes suivant des coordonnées brisant la symétrie. Adaptée avec permission de la référence [125]. Copyright 2022 Wiley Books.

Il y a cependant une importante limite à cette étude du fait qu'elle présente des énergies **CASPT2** basées sur des optimisations géométriques effectuées en **CASSCF** le long du chemin de relaxation. Il faut noter, que cette stratégie était considérée comme une référence à l'époque où cette étude a été menée. Néanmoins, les effets de la corrélation dynamique le long du chemin photochimique DHP→CPD ont été grandement négligés. Ces effets sont pourtant cruciaux,^{110,126-128} notamment quand la variation de la corrélation électronique du système est fortement dépendante de l'inclusion de la corrélation dynamique. La localisation des intersections coniques peut être très sensible à cette corrélation, comme c'est le cas pour les croisements de type ionique/covalent^{129,130}. Ce cas de figure est également rencontré pour le système photochromique DHP/CPD pour lequel certains des croisements les plus importantes impliquent l'état photoactif zwitterionique 1^1B_u . Ces croisements ne peuvent pas être optimisés en utilisant une stratégie **CASPT2 // CASSCF** et requièrent l'utilisation de méthode de chimie quantique permettant la description à la fois de la corrélation électronique statique et dynamique ainsi que le calcul des gradients analytiques. De plus, l'intersection conique S_0/S_1 optimisée au niveau de théorie **CASSCF** est décrite comme étant un croisement entre deux états covalents. Les deux états qui se croisent peuvent être corrélés aux deux états $1A_g$ de la symétrie C_{2h} . Cependant, la présence d'un état excité zwitterionique 1^1B_u en dessous soulève également la question de la possible implication de cet état dans le mécanisme de photoisomérisation, qui pourrait avoir été mal décrit par la stratégie **CASPT2 // CASSCF**.

3.3 Une nouvelle stratégie computationnelle

3.3.1 La SF-DFT :

La stratégie computationnelle pour le traitement du système DHP/CPD dans le cadre de cette thèse s'établit sur l'utilisation de la méthode **SF-DFT**¹³¹. Cette approche consiste à utiliser un état triplet de référence à partir duquel un ensemble d'excitations mono-électroniques à retournement de spin est généré. Les principales configurations électroniques générées par les excitations dans les quatre orbitales frontières sont illustrées figure 3.4 pour le système 1c DHP. Les états excités ayant un caractère diexcité sont difficiles à modéliser à l'aide des méthodes mono-référentielles conventionnelles¹³². Un des principaux avantages de la **SF-DFT** par rapport à la **TD-DFT** est que l'état doublement excité 2^1A_g est physiquement bien décrit tandis qu'il n'est pas décrit dans le formalisme d'excitation mono-électronique de la **TD-DFT**.

De plus, du fait que l'état fondamental 1^1A_g est déterminé à partir de la même équation séculaire que les états excités, la configuration de ce dernier est mélangée avec celles des états excités ainsi, son caractère multiconfigurationnel est alors bien décrit. En particulier, le mélange avec la configuration doublement excitée de l'état 2^1A_g (comme prévu par le diagramme de corrélation et les études [CASPT2](#) // [CASSCF](#) précédentes) et avec la configuration HOMO/LUMO de l'état zwitterionique 1^1B_u . À noter que cet aspect est également négligé en [TD-DFT](#). Toutefois, l'utilisation de la [SF-DFT](#) a aussi des limites. En effet, la figure 3.4 montre que l'état 1^1A_u est incomplet de spin dans le formalisme [SF-DFT](#) (seules deux des quatre configurations sont générées), ce qui signifie que cet état est décrit avec une forte contamination de spin. Malgré cela, la [SF-DFT](#) apparaît comme un bon candidat pour décrire le chemin de photoisomérisation du DHP en CPD contrairement à la [TD-DFT](#). Cependant, il est attendu que le chemin photophysique soit moins bien décrit en [SF-DFT](#) qu'en [TD-DFT](#)⁷⁸ dû à la contamination de spin de l'état 1^1A_u .

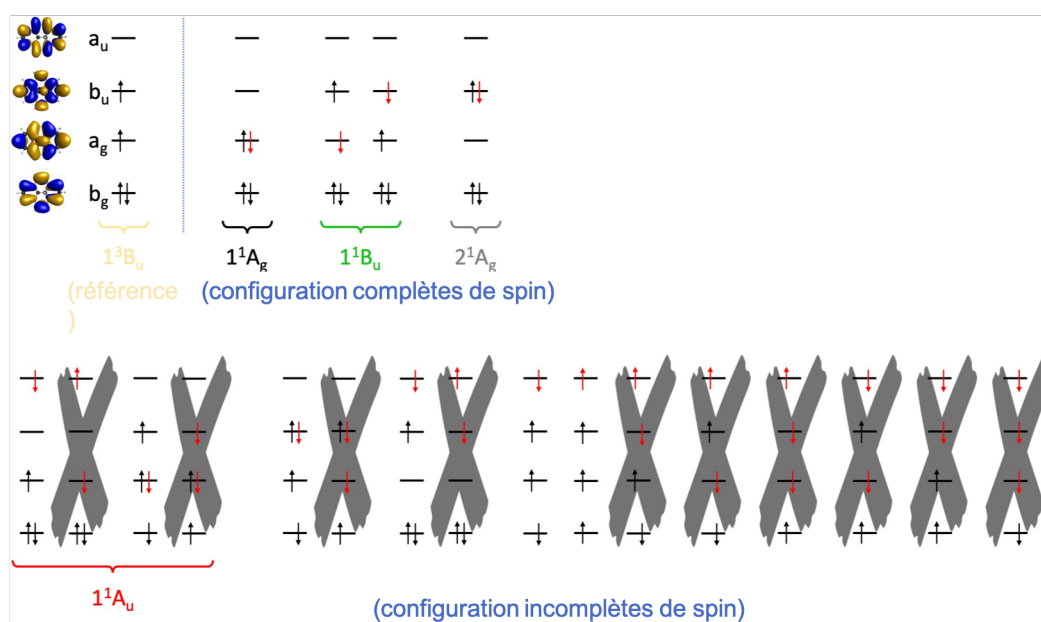


FIGURE 3.4 : Représentation des configurations électroniques (déterminants de Slater) obtenues dans le formalisme [SF-DFT](#) appliqué au système DHP/CPD. Les croix grises représentent les configurations non générées.

Les chemins photochimiques ont été calculés au niveau [SF-DFT](#) en considérant les chemins de relaxation le long des deux états excités impliqués dans le mécanisme de photoisomérisation de DHP/CPD. Ces deux états sont l'état zwitterionique 1^1B_u et l'état covalent doublement excité 2^1A_g . L'ensemble des minima et des intersections coniques ont également été optimisés à l'aide de la [SF-DFT](#)

et les géométries obtenues ont servi pour construire les chemins de photoisomérisation. Un travail semblable a également été effectué, mais cette fois au niveau **CASSCF** pour servir de référence avec un espace actif comprenant (16o,16e). Les calculs **MS-CASPT2** ont été réalisés d'après les chemins de relaxation obtenus à la fois en **SF-DFT** et en **CASSCF** afin de les valider. En particulier, ces calculs **MS-CASPT2** permettent de rationaliser les différences entre les schémas mécanistiques obtenus en **SF-DFT** et **CASPT2 // CASSCF**.

3.3.2 Paramètres de calculs :

L'ensemble des calculs **SF-DFT** ont été réalisés dans le cadre de l'approximation de Tamm-Dancoff avec des triplets de référence restreint de spin et non restreint de spin. Du fait que la contamination de spin de l'état de référence triplet se propage dans les états singulets cibles, la contamination de spin des états spin-flip sera plus importante dans le formalisme non restreint de spin. D'un autre côté, les calculs restreints de spin sont plus sensibles aux problèmes de convergence. Dans la suite de ce manuscrit, seuls les résultats en **SF-DFT** dans le formalisme restreint de spin seront présentés. L'ensemble des calculs en **SF-DFT** ont été réalisés avec la fonctionnelle 50-50 BHHLYP¹³³ pour laquelle les performances ont déjà été démontrées pour ce type de système^{131,134-136}. La base choisie est la 6-311G(d,p) utilisée dans des calculs DFT et **TD-DFT** lors de l'étude précédente des DHPs^{77,78,137,138}. Des calculs de fréquences ont été faits, dans le but de vérifier la nature des différents points stationnaires calculés incluant les minima et les états de transition. L'ensemble des calculs restreint de spin ont été réalisés à l'aide du programme GAMESS¹³⁹. Les calculs **TD-DFT** ont été réalisés avec le programme Q-CHEM 5.2¹⁴⁰ avec la fonctionnelle B3LYP¹⁴¹ et la même base que l'ensemble des autres calculs.

Les calculs **CASSCF** sont quant à eux réalisés en incluant seize électrons actifs dans seize orbitales actives comprenant quatorze électrons π et deux électrons σ dans le DHP et seize électrons π dans le CPD. L'ensemble des minima ont été optimisés en conservant le groupe de symétrie ponctuelle C_{2h} du système avec des calculs en « state-specific » à l'aide du programme MOLPRO 2019¹⁴². Le point d'énergie minimum du croisement S_0/S_1 (MECI) a été optimisé avec un calcul **CASSCF** en «state average» sans contrainte de symétrie. Du fait que l'espace actif choisi (16e,16o) génère un grand nombre de configurations dans la symétrie C_1 , il est nécessaire d'utiliser un espace actif réduit (12e,12o) pour la localisation du MECI. Les calculs **MS-CASPT2** ont été réalisés après les calculs SA-CASSCF(16,16) en utilisant le programme MOLCAS. Les calculs **SA-CASSCF**

ont pris en compte le state average sur deux états 1A_g , trois états 1A_u , trois états 1B_u et trois 1B_g lorsque la symétrie C_{2h} est imposée. Pour les calculs MS-CASPT2 a été utilisé la valeur standard de décalage IPEA soit 0.25 u.a.^{97,143,144} et un niveau de décalage imaginaire de 0.1 u.a a été choisi dans le but de minimiser la contribution des états intrus. Pour le chemin menant au MECI S_0/S_1 brisant la symétrie, un calcul de type state average sur cinq états a été réalisé. Une référence RASSCF a été utilisée pour réduire le nombre de configurations générées par l'espace actif (16e,16o) et des calculs MS-RASPT2 ont été faits avec les résultats RASSCF^{145,146}. L'espace RAS2 (interaction de configurations complètes) est composé des quatre orbitales frontières montrées figure 3.4. Les six orbitales occupées en dessous ont été incluses dans l'espace RAS1 et les six virtuelles au-dessus dans le RAS3 en combinaison avec un niveau d'excitation incluant les simples, doubles et triples excitations.

Les minima respectifs des surfaces d'énergie potentielle ainsi que les intersections coniques entre ces surfaces ont été totalement optimisés. Les profils des SEP ont été calculés le long des chemins d'interpolation linéaire en coordonnées internes (LIIC) connectant les différentes structures critiques. les chemins LIIC ont été générés à la fois avec les géométries optimisées en CASSCF et en SF-DFT donnant lieu à deux chemins de relaxation de photoisomérisation distincts. Les calculs MS-CASPT2 (et MS-RASPT2) ont ensuite été réalisés le long de ces chemins d'interpolation linéaire LIIC, permettant de tester la fiabilité du chemin photochimique obtenu en SF-DFT. Pour l'ensemble des calculs CASSCF, MS-CASPT2 et RASPT2, la base cc-pVTZ¹⁴⁷ a été utilisée.

Des calculs de type « Coupled-Cluster » au troisième ordre (CC3)¹⁴⁸ ont été effectués aux géométries CASSCF optimisées de l'état fondamental du système 1c DHP dans le but d'obtenir les énergies de transition verticale (VTEs). Ce niveau de calcul permet d'obtenir des VTEs précises pour les états excités ayant un caractère électronique dominant de mono-excitation^{132,149-153}. Ces calculs ont été réalisés avec le programme CFOUR¹⁵⁴.

3.4 Structures électroniques et énergies de transition verticale

Dans cette section, les différentes structures électroniques des six premiers états excités singulet vont être décrites en détail. Une comparaison des résultats obtenus en SF-DFT avec des calculs de référence performants tel que MS-CASPT2 et CC3 sera proposée. Les résultats des énergies de transition verticale ainsi que

3.4. STRUCTURES ÉLECTRONIQUES ET ÉNERGIES DE TRANSITION VERTICALE

des états excités impliqués sont présentés dans le tableau 3.1.

Etats	Excitation ^a	Coeff. config. ^b	CASSCF	CASPT2	MS-CASPT2	SF-DFT	CC3
$S_0(1^1A_g)$	–	–	0	0	0	0	0
$S_1(1^1A_u)$	H-1→L	+0.56	1.842	2.075	2.067	2.187	2.057
	H→L+1	-0.54					
$S_2(1^1B_u)$	H→L	-0.76	4.633	2.802	2.712	3.300	3.022
	H-1→L+1	-0.44					
$S_3(2^1A_u)$	H→L+1	-0.59	5.446	3.310	3.221	3.157	3.562
	H-1→L	-0.56					
$S_4(2^1B_u)$	H-1→L+1	+0.64	6.012 ^c	4.176	3.611	–	4.102
	H→L	-0.38					
	H ² →(L)(L+1)	-0.37					
$S_5(1^1B_g)$	H-2→L	+0.37	3.994	4.084	4.075	4.150	4.233
	(H-1)(H)→L ²	-0.34					
	H→L+2	+0.33	H ² →L ²	+0.46			
	H-3→L	+0.36					
$S_6(2^1A_g)$	H→L+4	+0.31	3.990	4.140	4.140	4.256	4.388
	(H-1) ² →(L+1) ²	-0.26					
	H-2→L+1	-0.21					

^a Excitations électroniques principales basées sur les configurations CASSCF.

^b Coefficient d'interaction de configuration CASSCF correspondant aux excitations électroniques obtenues à partir des orbitales canonique en "state-average".

^c Correspond à l'état 3^1B_u au niveau CASSCF.

TABLE 3.1 : Transitions électroniques verticales (eV) et configurations électroniques pour le DHP 1c.

Comme décrit précédemment, les deux premiers états excités sont les états $S_1(1^1A_u)$ et $S_2(1^1B_u)$. Le premier est décrit comme un mélange équivalant d'excitations H-1/L et H/L+1, tandis que le second état est dominé par une excitation H/L avec une faible contribution de l'excitation H-1/L+1. Alors que la SF-DFT ne peut pas décrire de façon rigoureuse l'état $S_1(1^1A_u)$ dû au schéma incomplet des configurations générées donnant une forte contamination de spin ($\langle S^2 \rangle = 1,06$), il reste cependant suffisamment bien décrit comme étant un mélange des excitations H-1/L et H/L+1 avec des coefficients d'interaction de configuration respectivement égaux à +0,64 et -0,72, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus en CASSCF (voir tableau 3.1). De plus, les VTEs associées sont de façon surprenante en très bon accord avec les résultats MS-CASPT2 et CC3. Dans la

section suivante, il apparaîtra que de façon fortuite et dû aux compensations d'erreurs, la **SF-DFT** permet également d'avoir une description correcte du chemin de relaxation photophysique impliquant cet état. L'état $S_2(1^1B_u)$ en **SF-DFT** se situe à 0,3 eV au-dessus de la VTE la plus précise obtenue en CC3 qui est de 3,02 eV, tandis que le calcul **MS-CASPT2** sous-estime cette valeur de référence de 0,3 eV. Cet état est entièrement dominé par l'excitation H/L au niveau **SF-DFT** (94 % de la fonction d'onde) du fait que l'excitation H-1/L+1 ne peut pas être générée par une mono-excitation de type spin-flip, ce qui se traduit par à la fois la faible contamination de spin de cet état ($\langle S^2 \rangle = 0,07$) et le fait qu'il est trop haut en énergie. Les deux états excités suivant sont le $S_3(2^1A_u)$ et le $S_4(2^1B_u)$. L'état $S_3(2^1A_u)$ est décrit comme un mélange des excitations H-1/L et H/L+1 avec respectivement des coefficients d'interaction de configuration de +0.74 et +0.66, encore une fois en bon accord avec les résultats **CASSCF**. Pour la même raison (contamination de spin) que pour l'état $S_1(1^1A_u)$, une forte contamination de spin ($\langle S^2 \rangle = 1,01$) est obtenue, cependant une bonne énergie de transition verticale est obtenue proche de la valeur **MS-CASPT2**. L'état $S_4(2^1B_u)$ est quant à lui dominé par une excitation H-1/L+1 ce qui ne peut pas être décrit en **SF-DFT**. Enfin, les deux derniers états sont le $S_5(1^1B_g)$ et le $S_6(2^1A_g)$ dont la symétrie ne permet pas l'absorption de lumière à partir de S_0 . Ces deux états impliquent un mélange de mono-excitations et de doubles excitations. D'après les calculs **SF-DFT**, les excitations principales pour les états $S_5(1^1B_g)$ sont H/L+2, H-2/L, H²/L,L+1 et H-1,H/L² avec des coefficients respectifs de +0.58, -0.49, +0.48 et -0.39. Ces résultats sont également en accord avec les résultats obtenus en **CASSCF** et les énergies d'excitation sont encore une fois excellentes malgré la haute contamination de spin présente dans cet état ($\langle S^2 \rangle = 1,03$). Enfin, l'état $S_6(2^1A_g)$ dominé par une double excitation H²/L² au niveau **CASSCF**, et principalement décrit en **SF-DFT** par : H-1,H/L,L+1, H-3/L, H²/L² et H/L+4 avec des coefficients respectivement égaux à +0.57, +0.50, +0.42, +0.33. Tandis que les trois dernières excitations sont également obtenues en **CASSCF** avec une contribution non négligeable, la première doublement excitée obtenue en **SF-DFT** n'a qu'un coefficient de contribution faible au niveau **CASSCF** avec un coefficient de -0,09. De plus, l'état $S_6(2^1A_g)$ est également décrit avec un schéma de spin incomplet et une forte contamination en résulte de l'ordre de $S^2 = 1,18$. L'énergie de transition verticale de cet état en **SF-DFT** diffère de 0,1 eV avec les valeurs **MS-CASPT2** et CC3. Il est également important de noter, que les résultats **CASPT2** sont plus fiables que les calculs **MS-CASPT2** pour les VTEs d'après les valeurs de référence CC3. Les valeurs des VTEs obtenues en CC3 ne sont également pas performantes pour les états $S_5(1^1B_g)$ et $S_6(2^1A_g)$ qui partagent un caractère de double excitation non

négligeable.

L'ensemble de ces résultats permet de démontrer que l'utilisation de la méthode **SF-DFT** sur le système DHP est pertinente. En effet, les résultats obtenus en **SF-DFT** sont en bon accord avec les calculs de références **MS-CASPT2** et **CC3**.

3.5 Étude des chemins de relaxation le long des états excités

3.5.1 Chemin de relaxation le long de l'état photoactif 1^1B_u :

Le processus de photoisomérisation DHP/CPD étant initié par l'excitation de l'état $S_2(1^1B_u)$, il est primordial d'explorer le chemin de relaxation le long de sa surface d'énergie potentielle. La figure 3.5 rassemble les surfaces d'énergie potentielle des différents états électroniques, le long du chemin de relaxation de l'état 1^1B_u . Ces surfaces ont été obtenues par calcul **SF-DFT** et **MS-CASPT2** d'après un chemin obtenu à l'aide d'une interpolation linéaire en coordonnées internes (LIIC) entre les géométries optimisé en **SF-DFT**. Les surfaces **MS-CASPT2** ont également été calculées le long des chemins d'interpolation linaires en coordonnées internes (LIIC) entre les géométries optimisées en **CASSCF** pour des raisons de comparaison, ces résultats seront référencés en annexe figure A.1. Les chemins LIIC de relaxation sont obtenus par interpolation linéaire entre le minimum de l'état fondamental du côté DHP, le minimum de l'état excité 1^1B_u et le minimum de l'état fondamental du côté CPD.

Paramètres géométriques ^a	minimum $S_0 (C_{2h})$			minimum CPD* $1^1B_u (C_{2h})$			MECI $S_2(1^1B_u)/S_1(1^1A_u) (C_{2h})$	
	SF-DFT	DFT	CASSCF	SF-DFT	TD-DFT	CASSCF	SF-DFT	TD-DFT
<i>a</i>	1.389	1.399	1.400	1.389	1.403	1.396	1.387	1.403
<i>b</i>	1.382	1.392	1.392	1.380	1.389	1.387	1.380	1.390
<i>c</i>	1.395	1.400	1.400	1.431	1.433	1.433	1.434	1.430
<i>d</i>	1.381	1.395	1.396	1.360	1.375	1.368	1.356	1.377
<i>q</i>	1.510	1.520	1.541	1.662	1.615	1.782	1.717	1.604
ϕ	0.3	0.2	0.9	16.2	11.6	18.1	19.8	10.5

^a Distances en Angstroms et angles en degrés.

q correspond à la longueur de la liaison transannulaire C-C.

ϕ correspond à l'angle dièdre associé à la planarité de la structure DHP.

TABLE 3.2 : Paramètres géométriques principaux (voir figure 3.1 pour les labels) pour la structure de l'état fondamental DHP, celle du minimum de l'état excité 1^1B_u CPD*, et celle du point d'énergie minimum de l'intersection conique $S_2(1^1B_u)/S_1(1^1A_u)$ pour différents niveaux de théories en symétrie C_{2h} .

Comme il a été précédemment rapporté^{78,92}, la surface d'énergie potentielle correspondant à l'état zwitterionique 1^1B_u ne présente qu'un seul minimum, dont

les paramètres géométriques sont rassemblés dans la table 3.2. Ces paramètres montrent une élongation de la liaison C-C transannulaire, noté q , (de 0,15 Ångström au niveau SF-DFT) ainsi qu'une perte de planarité de la structure DHP (de 16 degrés au niveau SF-DFT) par rapport à la structure de l'état fondamental. Ce minimum sera identifié comme CPD* (figure 3.5) tout au long de ce manuscrit et il représente le premier état excité intermédiaire peuplé le long de la relaxation initiale depuis l'état excité initialement peuplé S_2 (1^1B_u) dont les caractéristiques structurales montrent une distorsion du DHP vers la forme CPD. La structure CPD* obtenue en SF-DFT se situe entre les structures optimisées en TD-DFT et CASSCF. En effet, les calculs TD-DFT prédisent une structure plus proche du DHP avec une planarité plus importante et une liaison transannulaire C-C plus courte, tandis que les calculs CASSCF ont tendance à exagérer la distorsion de la structure vers la forme CPD avec une liaison transannulaire C-C plus longue. Les profils d'énergie potentielle obtenus en MS-CASPT2 (figure 3.5) ont tendance à confirmer la position du minimum CPD* au niveau de la structure optimisée en SF-DFT plutôt que celle en CASSCF. Pour confirmer ce résultat, le profil énergétique de l'état 1^1B_u a été calculé en MS-CASPT2, à l'aide d'un chemin LIIC entre la structure du CPD* optimisée au niveau SF-DFT et CASSCF (figure 3.6). Cela confirme que le minimum CPD* en MS-CASPT2 est plus proche de la structure obtenue en SF-DFT.

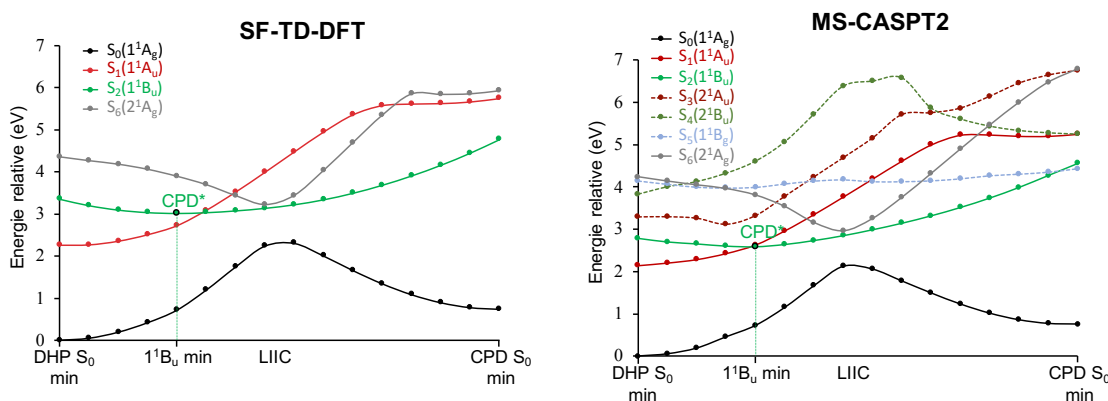


FIGURE 3.5 : Surface d'énergie potentielle le long des coordonnées obtenus à l'aide d'une interpolation linéaire en coordonnées internes entre les différentes structures optimisées en SF-DFT décrivant le chemin de relaxation approximé de l'état 1^1B_u . Les résultats SF-DFT des quatre états électroniques d'intérêt sont illustrés, à gauche, et les résultats obtenus en MS-CASPT2 sont représentés pour l'ensemble des états du S_0 au S_6 , à droite. Les lignes pointillées correspondent aux états calculés uniquement en MS-CASPT2. Le code couleur est basé d'après les labels de symétrie des états pour le groupe C_{2h} .

Les profils des surfaces d'énergie potentielle obtenues en **SF-DFT** représentés sur la figure.3.5 montrent qu'un croisement (intersection conique) arrive entre les états $S_2(1^1B_u)$ et $S_1(1^1A_u)$ proche du minimum CPD* de l'état $S_2(1^1B_u)$. Ce résultat est en total accord avec les profils de surfaces d'énergie potentielle obtenues en **MS-CASPT2** (figure 3.5) ainsi qu'avec les calculs des études précédentes en **CASSCF**⁹² et **TD-DFT**⁷⁸. La structure optimisée du minimum d'énergie de l'intersection conique (MECI) $S_2(1^1B_u)/S_1(1^1A_u)$, reportée dans le tableau 3.2, montre que cette dernière se trouve proche du minimum $S_2(1^1B_u)$ CPD* aussi bien au niveau de théorie **SF-DFT** que **TD-DFT**. De plus, ce minimum de l'intersection conique est énergétiquement accessible, il se situe à $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus du CPD* au niveau **SF-DFT**. Il est également important de noter qu'au niveau **TD-DFT**, le MECI arrive avant d'atteindre le minimum 1^1B_u CPD* et se situe à $0,03 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus. Ce croisement joue alors un rôle néfaste dans le mécanisme de photoisomérisation (photophysical funnel). Il est responsable de la dépopulation ultra-rapide attendue de l'état photoactif $S_2(1^1B_u)$ vers l'état non réactif $S_1(1^1A_u)$ (voir figure 3.2). Pour rappel, aucune photoisomérisation n'a été observée expérimentalement après excitation directe de cet état $S_1(1^1A_u)$ ⁹¹. La plus grande différence entre les profils énergétiques **SF-DFT** et **MS-CASPT2** est la position de ce croisement, qui intervient au niveau du minimum CPD* en **MS-CASPT2**. Ceci est dû principalement à la position énergétique de l'état $S_2(1^1B_u)$ dont l'énergie est légèrement sous-évaluée en **MS-CASPT2** et légèrement sur-évaluée en **SF-DFT** en comparaison avec des calculs de référence CC3, discutés ci-dessous et représentés dans le tableau 3.1.

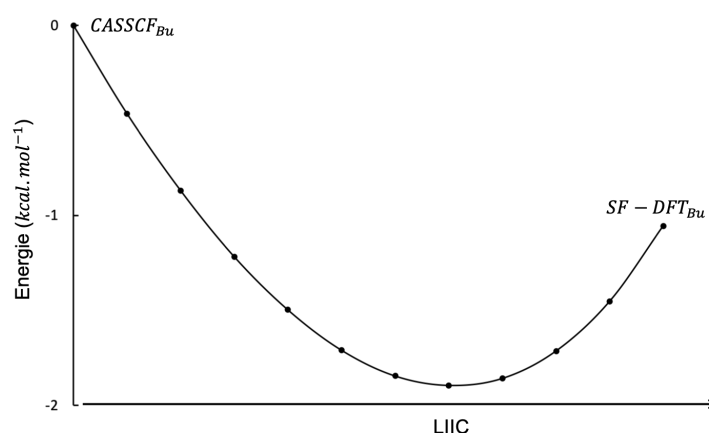


FIGURE 3.6 : Interpolation LIIC en **CASPT2** entre les structures optimisées en **CASSCF** et **SF-DFT** du minimum 1^1B_u .

Une autre information importante à extraire de ces profils d'énergie potentielle est la présence d'une quasi-dégénérescence entre les états excités 1^1B_u et 2^1A_g le long du chemin de relaxation de l'état 1^1B_u qui apparait aussi bien au niveau [SF-DFT](#) que [MS-CASPT2](#). Cette quasi-dégénérescence apparait après le minimum CPD*, et requiert une importante distorsion géométrique le long de la coordonnée de réaction d'ouverture de cycle. Il devient donc intéressant de s'intéresser au chemin de relaxation de l'état excité 2^1A_g afin de déterminer si une voie de désactivation est possible entre ces deux états, comme il a été suggéré dans les études [CASPT2](#) // [CASSCF](#) précédentes, résumées figure 3.3⁹².

Notons que les états $S_3(2^1A_u)$ et $S_4(2^1B_u)$ ne sont pas censés jouer un rôle dans le mécanisme de photoisomérisation sous irradiation direct de l'état $S_2(1^1B_u)$, du fait que leurs surfaces d'énergie potentielle ne sont pas couplées avec celle de l'état excité 1^1B_u ni avec celle de l'état fondamental 1^1A_g .

3.5.2 Chemin de relaxation le long de l'état excité 2^1A_g :

La figure 3.7 ci-dessous montre les profils d'énergie potentielle obtenus en [SF-DFT](#) et [MS-CASPT2](#) le long du chemin de relaxation de l'état 2^1A_g . Ce chemin de relaxation est approximé avec la même méthode d'interpolation que pour le chemin de relaxation de l'état 1^1B_u (LIIC). Ce chemin a donc été obtenu par interpolation linéaire entre les structures optimisées en [SF-DFT](#) du minimum l'état fondamental côté DHP, le minimum de l'état excité 2^1A_g et le minimum de l'état fondamental côté CPD. La figure A.2 montre les courbes d'énergie correspondantes basées sur les structures optimisées en [CASSCF](#).

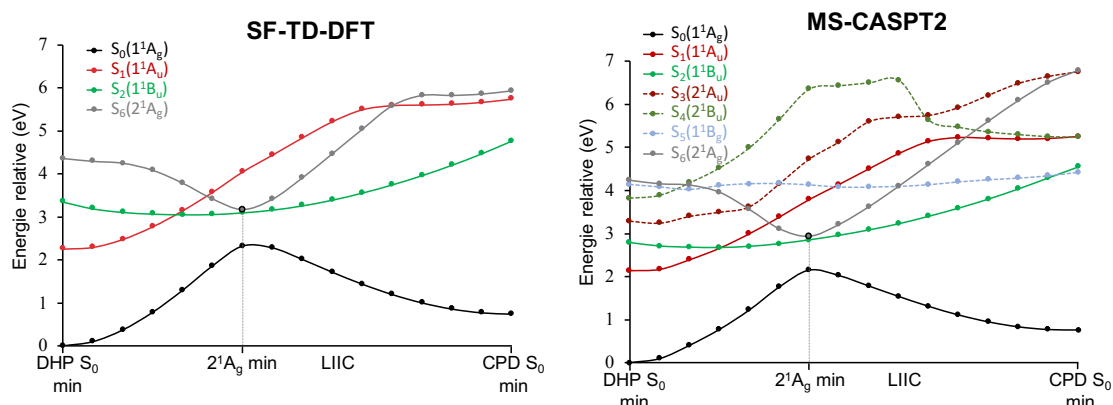


FIGURE 3.7 : Surface d'énergie potentielle le long des coordonnées de l'interpolation linéaire décrivant le chemin de relaxation approximé de l'état 2^1A_g sur la base des optimisation en SF-DFT. Les résultats SF-DFT pour les quatre états d'intérêt sont représentés, à gauche, et les résultats MS-CASPT2 pour l'ensemble des états allant du S_0 au S_6 sont montrés à droite. Les lignes pointillées correspondent aux états non calculés en SF-DFT et les couleurs sont basées selon les labels de symétrie C_{2h} .

La surface d'énergie potentielle correspondant à l'état excité covalent 2^1A_g présente, comme l'état 1^1B_u , un seul minimum appartenant à la symétrie C_{2h} . Les paramètres géométriques de ce minimum sont collectés dans la table 3.3.

Paramètres géométriques ^a	Minimum 2^1A_g (C_{2h})		MECI $S_2(2^1A_g)/S_1(1^1B_u)$ (C_{2h}) SF-DFT
	SF-DFT	CASSCF	
a	1.389	1.399	1.389
b	1.384	1.393	1.384
c	1.438	1.437	1.439
d	1.360	1.384	1.359
q	1.945	2.045	1.944
ϕ	25.0	23.0	25.2

^a Distances en Angstroms et angles en degrés.

q correspond à la longueur de la liaison transannulaire C-C.

ϕ correspond à l'angle dièdre associé à la planarité de la structure DHP.

TABLE 3.3 : Paramètres géométriques principaux (voir figure 3.1 pour les labels) pour la structure du minimum de l'état excité 2^1A_g , et celle du point d'énergie minimum de l'intersection conique $S_2(2^1A_g)/S_1(1^1B_u)$ pour différents niveaux de théories en symétrie C_{2h} .

Ce minimum est le résultat d'un croisement évité avec l'état fondamental 1^1A_g appartenant à la même symétrie, comme prédit par le diagramme de corrélation

figure 3.2. En comparaison avec la structure du minimum 1^1B_u CPD*, celle-ci est caractérisée par une longueur liaison transannulaire C-C plus importante ($\delta q = +0,28\text{\AA}$) ainsi qu'une distorsion de la planarité du système également plus importante de 8,8 degrés. Cette structure obtenue en SF-DFT est en bon accord avec celle calculée en CASSCF. Cependant, il est important de noter qu'au niveau CASSCF, un second minimum local apparaît avec une structure moins distordue, plus proche de celle du DHP, à une énergie plus haute⁹². Ce minimum n'existe pas en SF-DFT et les calculs MS-CASPT2 appuient la présence d'un unique minimum sur la surface d'énergie potentielle de l'état 2^1A_g dont la structure présentant une forte distorsion de la planarité se rapproche de la structure du CPD. Ce minimum coïncide également avec une intersection conique entre les états 2^1A_g et 1^1B_u aussi bien au niveau SF-DFT que MS-CASPT2, comme montré figure 3.7. Ces deux états sont désormais respectivement associés aux surfaces d'énergie potentielle des états S_2 et S_1 , dû aux nombreux croisements d'états intervenant le long de ce chemin de relaxation. La structure optimisée en SF-DFT correspondant au minimum d'énergie du croisement $S_2(2^1A_g)/S_1(1^1B_u)$ est quasiment indiscernable de la structure du minimum 2^1A_g (table 3.3). Ce minimum est localisé à seulement $3,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessous du minimum de l'état 1^1B_u CPD*.

Cela met en évidence la possibilité d'un transfert de la population électronique de l'état excité zwitterionique 1^1B_u vers l'état excité covalent 2^1A_g à ce point de croisement, comme suggéré lors des études précédentes CASPT2 // CASSCF⁹². À noter également que ce point de croisement ne peut être optimisé ni au niveau TD-DFT, de par la nature doublement excitée de l'état 2^1A_g , ni au niveau CASSCF, du fait du caractère ionique de l'état 1^1B_u induisant une forte corrélation dynamique.

3.5.3 Chemin de relaxation du processus de photoisomérisation :

De par la présence d'un croisement évité entre l'état fondamental 1^1A_g et l'état diradicalaire 2^1A_g , la logique serait de trouver une intersection conique entre ces deux états en brisant la symétrie C_{2h} à cause du couplage inter-états non symétrique. Ce croisement⁹² a d'abord été identifié au niveau CASSCF comme un croisement S_0/S_1 mettant en jeu une structure triangulaire locale due à la présence

d'un croisement trois électrons/trois centres de liaisons. Ce type de structure d'intersection conique fait référence à une classe d'intersection très bien connue impliquant trois électrons faiblement couplés rappelant celle présente dans la molécule H_3 pour toutes géométries incluant une structure avec un triangle équilatéral.¹²⁴ La structure **CASSCF** de ce minimum d'énergie S_0/S_1 est montrée figure 3.8(a). Ce minimum a été identifié comme étant un croisement entre deux états covalents en corrélation avec les deux états de symétrie 1A_g jouant un rôle dans le processus de photoisomérisation du DHP vers le CPD. Cependant, ce minimum d'intersection conique est situé à près de 20 kcal.mol^{-1} au-dessus du minimum de l'état excité $^2^1A_g$ au niveau de théorie **CASSCF** (16,16)/cc-pVTZ soulevant une interrogation quant à son accessibilité énergétique. De plus, les deux états dégénérés S_0 et S_1 se sépare de 18 kcal.mol^{-1} au niveau **MS-CASPT2** pour cette géométrie et de 17 kcal.mol^{-1} au niveau **SF-DFT**. Cela met en évidence l'importance du traitement de la corrélation dynamique pour décrire de manière performante ce type de processus de photoisomérisation.

La recherche de l'intersection conique menant au photoproduit CPD au niveau de théorie **SF-DFT** conduit à une structure différente de celle obtenue en **CASSCF**, comme montré figure 3.8(b). Alors que la géométrie **CASSCF** montre une alternance de liaisons simple et double avec l'arrangement de trois carbones formant un triangle isocèle conduisant au faible couplage des trois électrons π , la géométrie **SF-DFT** brise cette formation locale en triangle isocèle, mais conserve l'alternance des simple et double liaisons. Afin d'éclairer l'origine de cette différence dans la structure du minimum d'énergie de l'intersection conique S_0/S_1 obtenue en **SF-DFT**, il est essentiel de déterminer la nature des états impliqués dans ce croisement.

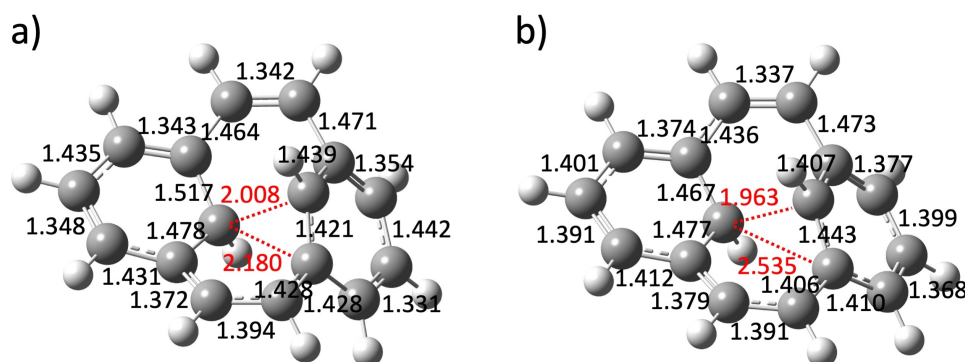


FIGURE 3.8 : Structures optimisées du minimum d'énergie de l'intersection conique S_0/S_1 au niveau **CASSCF** (a) et **SF-DFT** (b).

La première hypothèse est de considérer que le MECI S_0/S_1 met en jeu le croisement entre deux états corrélés avec les deux états de symétrie 1A_g , comme trouvé à l'aide des calculs **CASSCF**. Les profils des surfaces d'énergie potentielle le long du chemin de relaxation approximé entre le minimum de l'état excité 2^1A_g et le minimum d'énergie de l'intersection conique S_0/S_1 ont donc été calculés et représentés figure 3.9. Dans un premier temps, les profils **SF-DFT** le long des géométries **CASSCF** ont été considérés. Le long de ce chemin menant à la structure de type triangle isocèle (figure 3.9(a)) l'écart entre les deux états corrélés avec les deux états de symétrie 1A_g augmente. Cependant, un autre croisement est trouvé en **SF-DFT** entre l'état fondamental 1A_g et l'état zwitterionique 1B_u le long de ce chemin de relaxation. Les mêmes profils, mais cette fois réalisés le long d'un chemin d'interpolation **LIIC** en utilisant les structures optimisées en **SF-DFT** (figure 3.9(b)), confirme que le point de croisement d'énergie minimum S_0/S_1 trouvé en **SF-DFT** implique un croisement entre l'état fondamental et l'état excité zwitterionique.

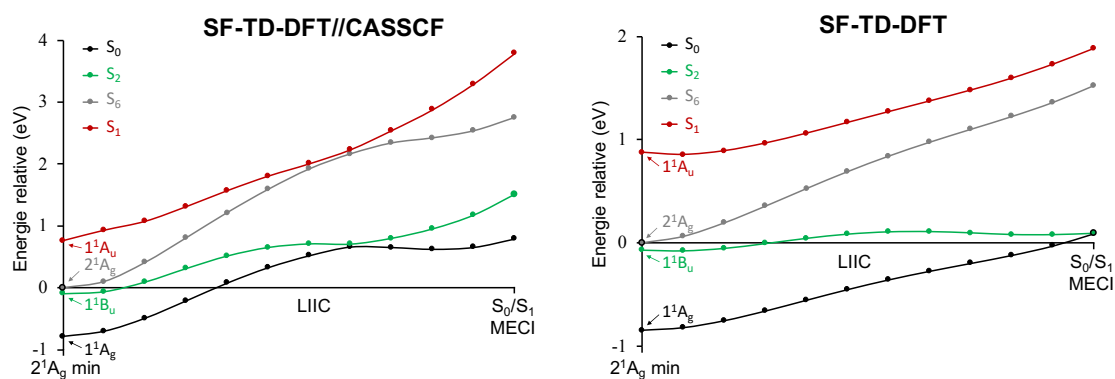


FIGURE 3.9 : Profils d'énergie potentielle le long des chemins interpolés en coordonnées internes décrivant le chemin approximé de relaxation entre le minimum de l'état 2^1A_g et le point de croisement d'énergie minimum S_0/S_1 . Les profils obtenus en **SF-DFT** le long des géométries **CASSCF** sont représentés à gauche (a) et les profils d'énergie obtenue en **SF-DFT** le long des géométries **SF-DFT** à droite (b). Seuls les quatre états d'intérêt sont représentés. Les labels de symétries des états sont strictement valables pour la structure de symétrie C_{2h} du minimum 2^1A_g (premier point à gauche de l'interpolation). L'énergie zéro est réglée au niveau du minimum 2^1A_g . La notation S_n est basée sur l'ordre des états au niveau du point de Franck-Condon. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques.

En se basant sur les résultats ci-dessus, il est facile de déduire que l'état 2^1A_g n'a pas besoin d'être peuplé pour accéder à l'intersection conique menant directement à la formation du photoproduit CPD. De ce fait, l'intersection conique S_0/S_1

faisant directement intervenir l'état zwitterionique 1^1B_u initialement peuplé, le système peut directement accéder à ce point de croisement critique. Les profils des surfaces d'énergie potentielle calculés par LIIC d'après les structures optimisées en SF-DFT, sont montrés figure 3.10.

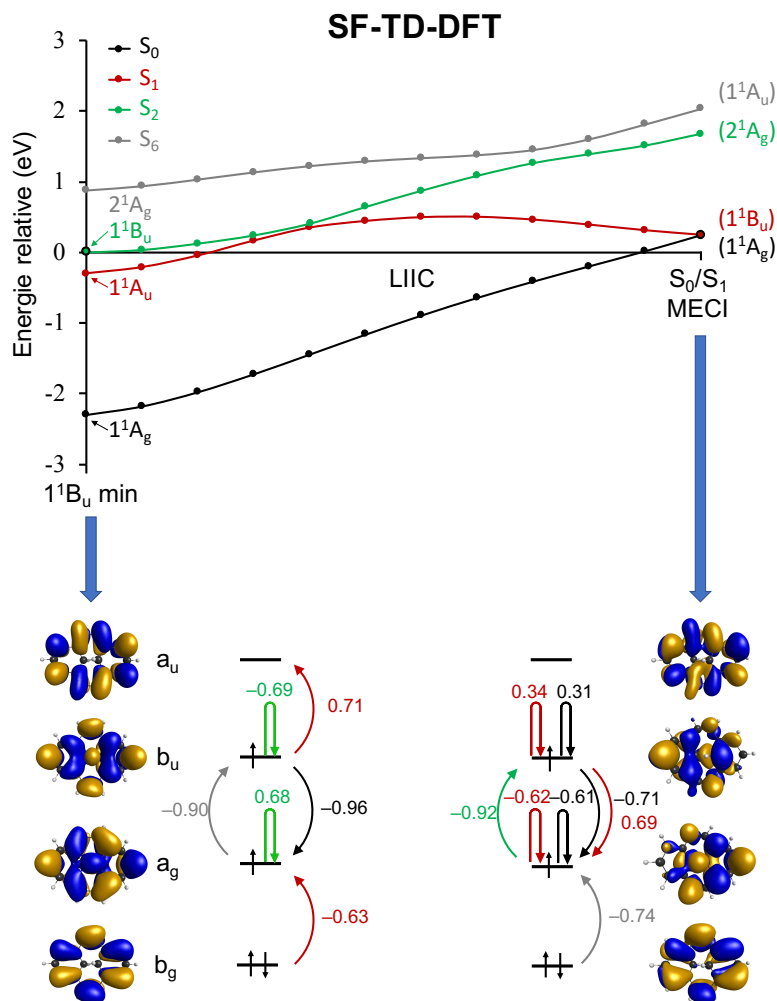


FIGURE 3.10 : Profils d'énergie potentielle le long des coordonnées LIIC décrivant le chemin de relaxation approximé entre le minimum de l'état 1^1B_u et le MECI S_0/S_1 au niveau SF-DFT. Les quatre états d'intérêt ont été représentés. Les labels de symétrie sont strictement valables au point du minimum 1^1B_u en symétrie C_{2h} (premier point de l'interpolation linéaire à gauche). L'énergie zéro a été paramétrée pour correspondre au minimum de l'état 1^1B_u . La notation S_n des états est basée sur l'ordre des états au point de FC. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques. Les états corrélés à la géométrie du MECI sont montrés entre parenthèse. Les configurations électroniques principales des états en SF-DFT sont montrées pour le minimum 1^1B_u et à la géométrie optimisée de l'intersection S_0/S_1 pour l'ensemble des états d'intérêt.

Ces profils montrent que l'état de nature zwitterionique 1^1B_u , après un premier croisement avec l'état covalent plus bas en énergie 1^1A_u (déjà observé le long du chemin de relaxation de l'état 1^1B_u préservant la symétrie C_{2h} du système, figure 3.5) doit franchir une barrière d'énergie potentielle de 12 kcal.mol^{-1} (surestimé dû à l'utilisation d'un chemin approximé LIIC) avant de croiser l'état fondamental. Cette intersection conique apparaît à $5,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au-dessus du minimum 1^1B_u , ce qui rend ce point critique énergétiquement accessible contrairement à ce qui avait été trouvé au niveau CASSCF. La configuration électronique principale pour les quatre états d'intérêt est également illustrée sur la figure 3.10 pour le minimum 1^1B_u et le MECI S_0/S_1 . Cela met clairement en évidence l'échange des configurations entre les états 1^1A_u et 1^1B_u (échange correspondant au croisement entre les courbes rouge et verte figure 3.10) mais également entre les états 1^1A_u et 2^1A_g (échange correspondant au croisement évité entre les courbes verte et grise figure 3.10).

Des calculs RASPT2 le long de ces chemins permettent d'apporter une confirmation supplémentaire de ce nouveau schéma mécanistique. En effet, les profils d'énergie potentielle correspondant à ce niveau de théorie montrent également une diminution de l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état zwitterionique le long des chemins allant vers le point d'énergie minimum du croisement S_0/S_1 obtenue en SF-DFT, comme montré figure 3.11.

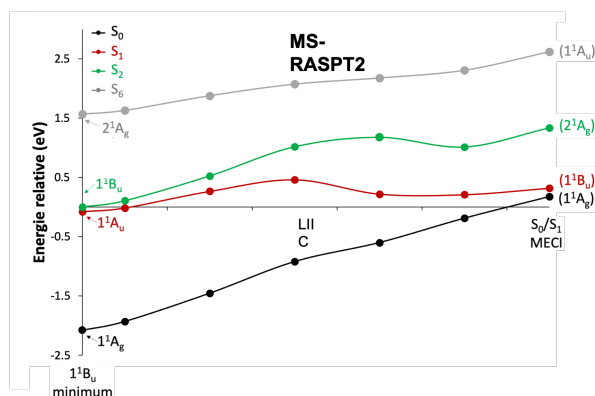


FIGURE 3.11 : Profils d'énergie potentielle le long des coordonnées LIIC décrivant le chemin de relaxation approximé entre le minimum de l'état 1^1B_u et le MECI S_0/S_1 au niveau RASPT2 à partir des géométries optimisées en SF-DFT. Les quatre états d'intérêt ont été représentés. Les labels de symétrie sont strictement valables au point du minimum 1^1B_u en symétrie C_{2h} (premier point de l'interpolation linéaire à gauche). L'énergie zéro a été paramétrée pour correspondre au minimum de l'état 1^1B_u . La notation S_n des états est basée sur l'ordre des états au point de FC. Le code couleur est basé sur les états adiabatiques. Les états corrélés à la géométrie du MECI sont montrés entre parenthèse. Les configurations électroniques principales des états en SF-DFT sont montrées pour le minimum 1^1B_u et à la géométrie optimisée de l'intersection S_0/S_1 pour l'ensemble des états d'intérêt.

3.6 Mécanisme de photoisomérisation du système parent

La photoisomérisation DHP en CPD implique un mécanisme de couplage multi-états qui requiert un traitement à la fois de la corrélation statique et de la corrélation dynamique des électrons le long du chemin de réaction des états excités dû à l'implication d'états électroniques de nature très différente dans ce mécanisme (couplage entre état covalent et ionique, couplage entre états simplement et doublement excités). Cette étude a permis de mettre en évidence que la SF-DFT apporte une méthode de calculs de structure électronique aussi bien puissante que robuste, capable de décrire le mécanisme complexe de photoisomérisation de ce système photochromique. D'après les résultats présentés dans ce manuscrit, il est maintenant possible de réviser le mécanisme de photoisomérisation établi sur la base d'une étude CASPT2 // CASSCF dont l'absence de la corrélation dynamique électronique à l'étape d'optimisation du point critique, représenté par l'intersection conique S_0/S_1 , constitue sa principale limitation. Le nouveau

schéma mécanistique est résumé figure 3.12, qui n'est autre qu'une mise à jour du schéma représenté figure 3.3. Après photoexcitation de l'état zwitterionique photoactif $S_2(1^1B_u)$, le système se relaxe le long de la surface d'énergie potentielle correspondant à cet état jusqu'à atteindre un intermédiaire noté CPD* caractérisé par une liaison transannulaire C-C allongée et une perte de planarité de la structure du DHP en comparaison à la structure de l'état fondamental côté DHP. À proximité de ce minimum de l'état excité se trouve une intersection conique facilement accessible avec l'état excité covalent non réactif de plus basse énergie $S_1(1^1A_u)$, offrant ainsi un chemin de réaction photophysique efficace qui est à l'origine du faible rendement quantique de photoisomérisation de ce système modèle. Afin de former le photoproduit CPD, le système a besoin d'accéder au point de croisement critique menant directement au photoproduit, identifié comme étant le point d'énergie minimum de l'intersection conique S_0/S_1 impliquant l'état excité zwitterionique.

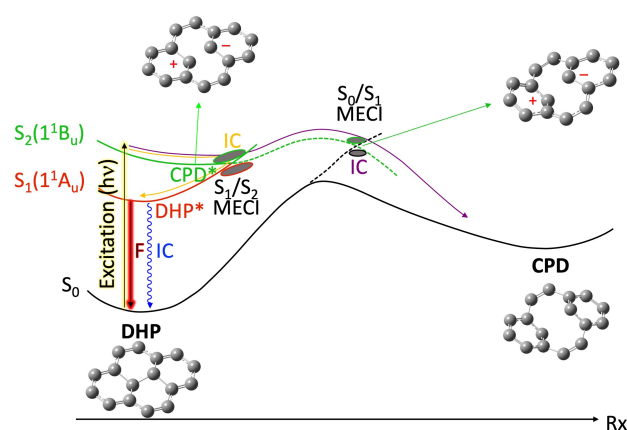


FIGURE 3.12 : Profils d'énergie potentielle revisités pour les quatre états d'intérêt impliqués dans le photochromisme du système DHP/CPD sur la base des résultats SF-DFT. F : fluorescence, (ME)CI : (point d'énergie minimale) intersection conique. Structure clés dont les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté. Flèche jaune : chemin photophysique, Flèche violette : chemin photochimique de photoisomérisation. Les codes couleurs des courbes de potentielle d'énergie sont basées sur la nature diabatique des états électroniques. Les lignes pleines correspondent aux courbes d'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction préservant la symétrie C_{2h} du système. Les lignes pointillées correspondent aux courbes suivant des coordonnées brisant la symétrie

Alors que la barrière d'énergie observée sur la courbe de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental est due à la présence d'un croisement évité avec l'état doublement excité de même symétrie (2^1A_g), comme prédit dans le

diagramme de corrélation (figure 3.2), les calculs SF-DFT ne prédisent pas l'implication de cet état excité dans le chemin de réaction photochimique. De plus, la nouvelle intersection conique identifiée menant directement à la formation du photoproduit CPD est énergétiquement accessible, contrairement à celle identifiée lors des calculs CASSCF. De par la présence d'un chemin de réaction photophysique plus facilement accessible par une intersection conique S_1/S_2 , l'accès au chemin de réaction photochimique permettant la photoisomérisation du système DHP/CPD est un événement rare ce qui se traduit par le faible rendement quantique de photoisomérisation observé sur ce système non substitué.

3.7 Systèmes substitués

La structure particulière du DHP en fait une excellente plateforme moléculaire pouvant être facilement modifiée par voie chimique afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Des études ont montré que la fonctionnalisation du DHP avec des substituants pyridinium a eu deux effets notables sur ce système.¹³⁸ Tout d'abord, le rendement quantique de la conversion d'ouverture de cycle DHP/CPD a été augmenté de manière significative, d'environ deux ordres de grandeur par rapport au système de référence (2c). Enfin, le système ainsi substitué est désormais capable de réagir avec le dioxygène. En effet, la forme fermée (DHP) du système substitué peut jouer le rôle de photosensibilisateur de dioxygène par la production d'oxygène singulet. De plus, ce système peut également produire des dérivés endoperoxide avec irradiation de lumière rouge sous condition aérobique en mettant en jeu cette fois la forme ouverte (CPD). D'après ces résultats fort encourageants, une partie des travaux menés durant cette thèse a consisté à étudier de nouveaux systèmes substitués.

3.7.1 Système tétra-pyridinium

Des études ont montré que la fonctionnalisation du DHP par un (DHPPy⁺; figure 3.13) ou deux (DHPPy₂²⁺; figure 3.13) groupements pyridinium permettait d'augmenter de façon significative le rendement de photoisomérisation, respectivement à 0,040 et 0,042¹¹, mais également de décaler la fenêtre d'activation vers le rouge par comparaison au système DHP non substitué. Les équipes expérimentales ont alors décidé de synthétiser un DHP substitué avec quatre unités pyridinium (DHPPy₄⁴⁺; figure 3.13), afin de voir s'il y a un effet d'amplification. Cependant, le rendement de photoisomérisation est devenu quasi-nul ($1,4 \cdot 10^{-4}$)¹³⁷. Les études

théoriques menées en TD-DFT présentées ci-dessous, tentent de rationaliser ce phénomène¹³⁸.

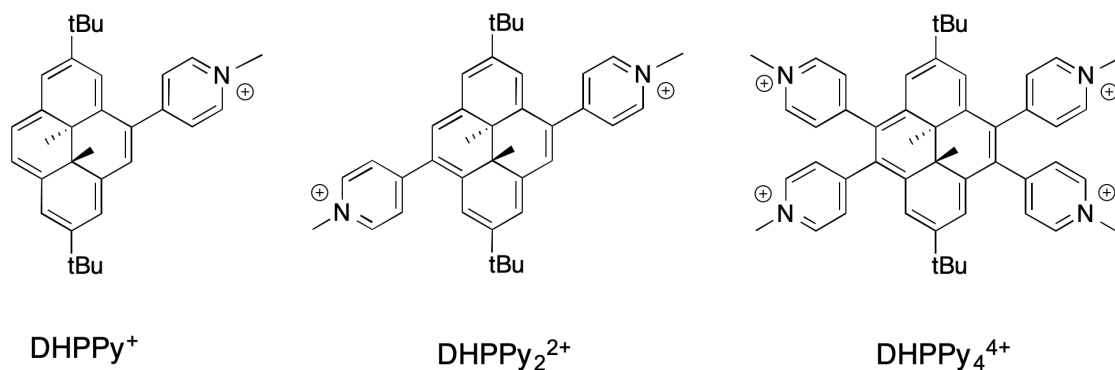


FIGURE 3.13 : Structures des dérivés DHP pyridinium. DHPy⁺ : DHP monopyrindinium. DHPPy₂²⁺ : DHP bispyridinium. DHPPy₄⁴⁺ : DHP tétrapyridinium.

3.7.1.1 Photoisomérisation des composés mono et bis pyridinium

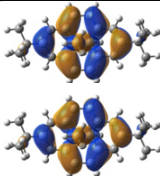
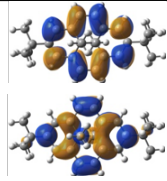
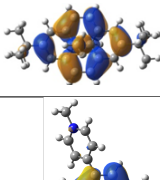
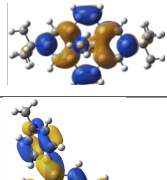
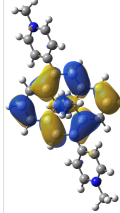
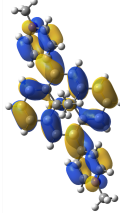
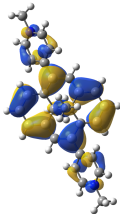
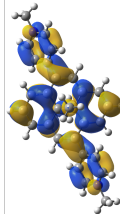
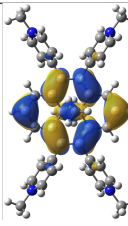
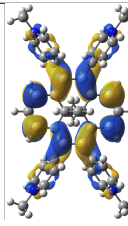
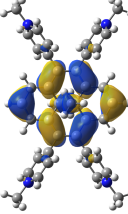
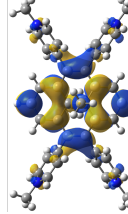
D'après une étude antérieure¹⁰, la photoisomérisation du DHP non substitué est induite sous irradiation dans le bleu ($\lambda = 480$ nm), permettant la population de l'état excité zwitterionique S₂ dominé par un caractère HOMO-LUMO⁶. Cet état est dit photoactif, *c'est-à-dire* qu'il mène à la photoisomérisation. Cependant, il se dépeuple en grande partie sur l'état S₁, non réactif, par le biais d'une intersection conique énergétiquement accessible S₁/S₂.⁶

Dans les systèmes substitués du DHP mono et bispyridinium, les états S₁ et S₂ développent un caractère à transfert de charge et l'état S₁ devient l'état photoactif (responsable de la photoisomérisation) sous irradiation de lumière rouge ($\lambda > 630$ nm)¹¹, ayant pour conséquence une augmentation du rendement quantique de photoisomérisation.

3.7.1.2 Structures électroniques du DHPPy₄⁴⁺

D'après les calculs réalisés en TD-DFT, les bandes d'absorption du spectre expérimental peuvent être attribuées à des transitions de type π - π^* principalement localisées sur le squelette DHP. Les orbitales NTOs pour les transitions S₀ vers S₁ et s₀ vers S₂ ressemblent très fortement aux orbitales NTOs correspondantes du système de référence (2c). Contrairement aux systèmes DHPPy₂²⁺ et mono il n'y a pas de transfert de charge significatif entre le DHP et le pyridinium. D'après le tableau 3.4, il est donc évident que les états S₁ et S₂ du DHPPy₄⁴⁺ corréleront avec les états S₁ et S₂ du DHP non substitué. Il apparaît également, que les énergies de

transitions verticales du DHPPy_4^{4+} sont voisines de celles du DHP de référence. Il n'y a donc pas de décalage dans le rouge significatif pour ce composé, contrairement aux dérivés mono et bis pyridinium. Néanmoins, les énergies de transitions sont très légèrement plus faibles (environ 0,15 eV) que celles du DHP 2c, en raison de la très légère délocalisation de la densité électronique vers les pyridinium.

Système	Etat	Énergie d'excitation	NTOs ^(a)	
DHP non substitué	S ₁	2,189		
	S ₂	2,567		
DHPPy ₂ ²⁺	S ₁	1,968		
	S ₂	2,284		
DHPPy ₄ ⁴⁺	S ₁	2,052		
	S ₂	2,403		

(a) Principale paire d'orbitales naturelles de transition.

TABLE 3.4 : Comparaison des deux premières transitions électroniques et des NTOs associées pour les systèmes DHP non substitué, DHPPy_2^{2+} et DHPPy_4^{4+} .

3.7.1.3 Chemin photophysique du DHPPy_4^{4+}

Le rendement quantique de photoisomérisation du DHP-tétrapyridinium, DHPPy_4^{4+} , est de $1,4 \cdot 10^{-4}$ à 480 nm. Une baisse aussi radicale de ce rendement est certainement liée à un changement dans la topologie des surfaces d'énergie potentielle. Afin de comprendre d'où vient ce changement, des calculs TD-DFT ont été réalisés pour explorer ces surfaces impliquées dans le mécanisme de photoisomérisation.

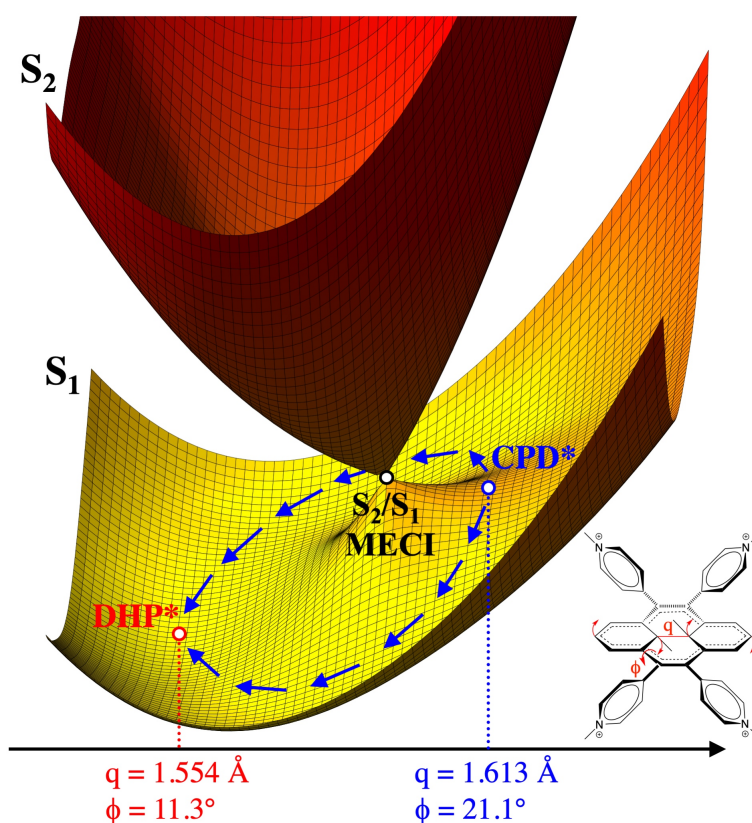


FIGURE 3.14 : Illustration de la topologie des surfaces d'énergie potentielle S_1 et S_2 du composé DHPPy_4^{4+} . Le point DHP^* est un minimum de la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 , tandis que le point CPD^* est un point-selle de premier ordre connecté de façon diabatique à l'état S_2 par le minimum de l'intersection conique S_2/S_1 . Les flèches bleues indiquent le chemin de relaxation préférentiel du CPD^* au DHP^* . La longueur de la liaisons transannulaire C-C (q) et l'angle de torsion moyen entre les groupements pyridinium et le DHP (Φ) sont indiqués pour les structures DHP^* et CPD^* . Reproduit avec permission à partir de la référence [138]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

Comme illustré sur la figure 3.14, les surfaces d'énergie potentielle S_1 et S_2 du DHPPy_4^{4+} et du DHP ont une topologie très similaire, à savoir que l'état $S_2(B_u)$ de nature zwitterionique croise l'état $S_1(A_u)$ covalent proche de la structure CPD^* .

Une différence notable peut néanmoins être remarquée. La structure CPD* correspond à un point-selle sur la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 du composé DHPPy $_4^{4+}$ et non à un minimum comme observé pour le DHP. Cela est caractéristique d'un effet Jahn-Teller au second ordre, où le couplage dérivatif entre les états S_1 et S_2 est responsable de la courbure négative au niveau du CPD*. Cet intermédiaire CPD* est donc instable dans le composé DHPPy $_4^{4+}$ et la relaxation depuis ce point-selle conduira préférentiellement au minimum DHP*. Cette topologie particulière observée pour le composé DHPPy $_4^{4+}$ permet d'expliquer la baisse drastique du rendement de photoisomérisation vers la forme ouverte.

L'ajout de quatre substituants pyridinium est donc préjudiciable à la photoisomérisation. La perte du caractère à transfert de charge des états excités ne permet donc plus la photoisomérisation à l'état S_1 à hautes longueurs d'onde comme c'était le cas pour les systèmes mono et bis pyridinium.

3.7.2 Système donneur-accepteur

Une étude a été menée sur la caractérisation d'un nouveau dérivé DHP de type donneur/accepteur, noté DA-DHP⁹¹. Ce système, illustré figure 3.15, est constitué d'un système DHP substitué d'un côté par un groupe électro-accepteur pyridinium (A), et de l'autre un groupe électro-donneur triphénylamine (D).

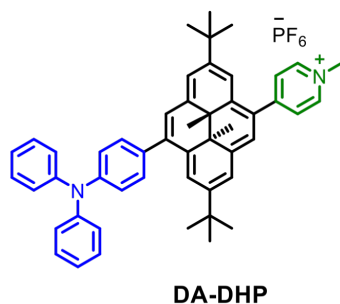


FIGURE 3.15 : Système substitué DA-DHP. En vert, le groupement électro-accepteur pyridinium (A). En bleu, le groupe électro-donneur triphénylamine (D).

3.7.2.1 Spectre d'absorption

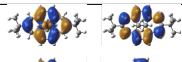
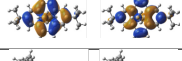
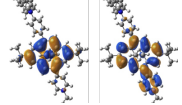
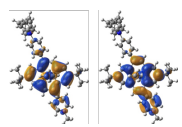
Le spectre d'absorption du DA-DHP a été calculé à l'aide d'un calcul TD-DFT avec la fonctionnelle hybride ω B97X-D et la base 6-311G(d,p). De plus, le modèle de solvation de type PCM a été utilisé pour modéliser le solvant acétonitrile utilisé expérimentalement. L'ensemble des résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.5, ci-dessous :

Système	Transitions verticales ^(a) λ (nm) ($f^{(b)}$)
DHP	589 (0,009); 503 (0,090); 378 (0,333); 340 (1,419)
DA-DHP	628 (0,073); 547 (0,144); 422 (1,088); 382 (0,266); 352 (0,306); 323 (0,362); 308 (0,174)

(a) Seules les transitions au-dessus de 300 nm sont reportées. (b) Force d'oscillateur

TABLE 3.5 : Transitions verticales calculées pour les systèmes DHP et DA-DHP au niveau TD-DFT ω B97X-D/6-311G(d,p).

Dans la fenêtre de longueur d'onde située de 300 à 800 nm, le spectre d'absorption du DHP montre plusieurs transitions π/π^* impliquant les états électroniques singulet du DHP. Pour le système substitué DA-DHP, contrairement aux attentes, aucun transfert de charge intramoléculaire n'est observé entre le groupe donneur triphénylamine et le groupe accepteur pyridinium. Le calcul des NTOs pour les états S_1 et S_2 de DA-DHP confirme qu'il n'y a pas de transfert de charge entre les substituants, mais seulement du DHP vers le groupement pyridinium (voir table 3.6). Cependant, le spectre d'absorption du DA-DHP est fortement décalée vers le rouge par rapport au système DHP parent. En particulier pour la bande d'absorption de plus basse énergie correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, localisée expérimentalement à 641 nm pour le DHP, qui se retrouve à 676 nm pour le DA-DHP ($\Delta E = -0,100$ eV). Les calculs TD-DFT sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour lesquels la bande du DHP apparaît à 503 nm et se retrouve à 547 nm pour le DA-DHP (voir tableau 3.5), soit un décalage de -0,198 eV.

Système	État	Énergie d'excitation	NTOs ^(a)	$k^{(b)}$
DHP	S_1	2,103		0,68
	S_2	2,467		0,84
DA-DHP	S_1	1,974		0,77
	S_2	2,269		0,83

(a) Principale paire d'orbitales naturelles de transition.

(b) Valeurs propres associées aux NTOs.

TABLE 3.6 : Comparaison des deux premières transitions électroniques pour le DHP et le DA-DHP.

3.7.2.2 Mécanisme de photoisomérisation

Afin d'étudier le mécanisme de photoisomérisation du DA-DHP, le chemin de relaxation de l'état excité S_1 a été calculé à partir de la région Franck-Condon du DA-DHP jusqu'au photoproduit DA-CPD en passant par l'intersection S_0/S_1 . Ce chemin de relaxation, représenté figure 3.16, a été réalisé à l'aide de calcul SF-DFT en phase gaz à l'aide de la fonctionnelle BHHLYP dans la base 6-311G(d,p).

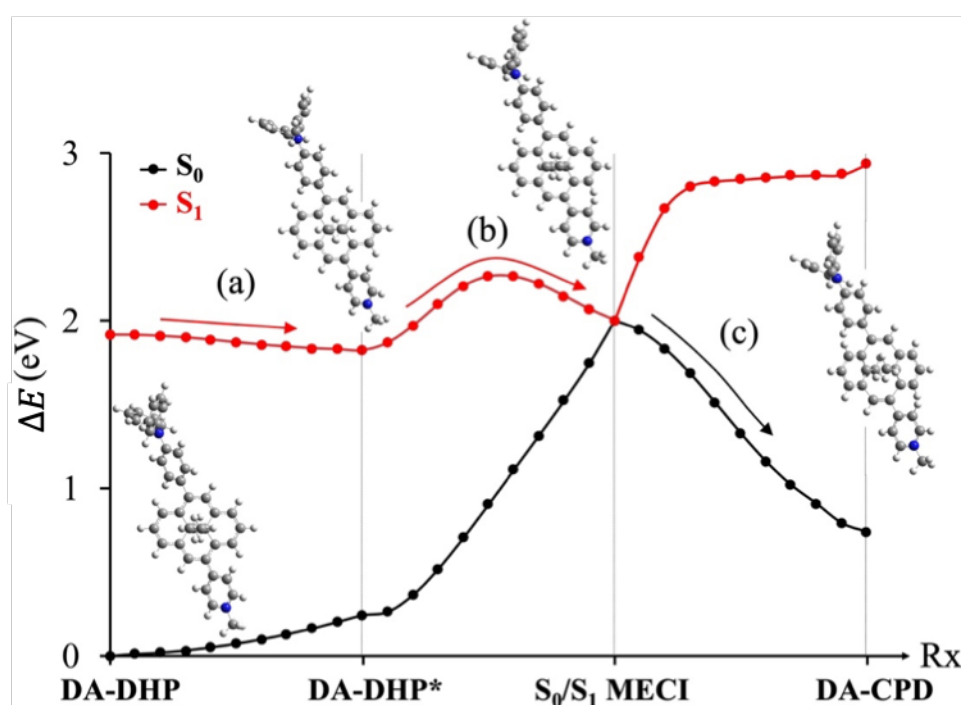


FIGURE 3.16 : Chemin de photoisomérisation depuis l'état fondamental DA-DHP vers l'état fondamental DA-CPD. (a) Relaxation de l'état S_1 vers son minimum DA-DHP*. (b) Franchissement d'une barrière énergétique pour atteindre le point d'énergie minimum de l'intersection conique MECI S_0/S_1 . (c) Désactivation non radiative vers l'état S_0 et relaxation le long de l'état fondamental jusqu'au minimum DA-CPD. Reproduit avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

Les résultats obtenus montrent que sous excitation, le système va peupler l'état excité S_1 pour ensuite se relaxer le long de cet état pour atteindre son minimum, noté DA-DHP*. Les coordonnées de relaxation associées à cette relaxation montrent une déformation du squelette carbone du DHP. Afin d'atteindre le point d'énergie minimum de l'intersection conique S_0/S_1 , le système perd sa planarité, la liaison transannulaire C-C s'allonge et le groupement pyridinium se réoriente. Il s'agit d'un processus activé et l'état de transition S_1 optimisé en TD-DFT le long de ce chemin de relaxation montre une barrière d'activation de 0,272 eV (6,3

$kcal.mol^{-1}$). L'intersection conique S_0/S_1 conduisant au photoproduit DA-CPD est énergétiquement accessible, se situant à 0,180 eV ($4,1 kcal.mol^{-1}$) en dessous du minimum S_1 , DA-DHP*.

La différence majeure avec le système parent DHP, est que l'état excité S_1 du DA-DHP mène directement à la photoisomérisation, ce qui n'est pas le cas pour le DHP. En effet, pour le DHP, c'est l'état S_2 qui est initialement peuplé sous irradiation. Pour rappel, le faible rendement quantique de photoisomérisation du DHP est dû à la dépopulation efficace de l'état S_2 vers l'état non réactif S_1 . Pour le système DA-DHP, l'état S_1 initialement peuplé est l'état menant directement à la photoisomérisation, ce qui explique le meilleur rendement quantique d'isomérisation observé.

3.7.2.3 Réactivité en présence d'oxygène :

Sous condition aérobique, le système DA-DHP peut agir comme photosensibilisateur d'oxygène permettant ainsi la production d'oxygène singulet 1O_2 . Il peut également servir à la formation de deux dérivés endoperoxides grâce à la réaction entre le photoproduit DA-CPD et les singulets oxygènes 1O_2 précédemment produits, comme illustré sur la figure 3.17, ci-dessous.

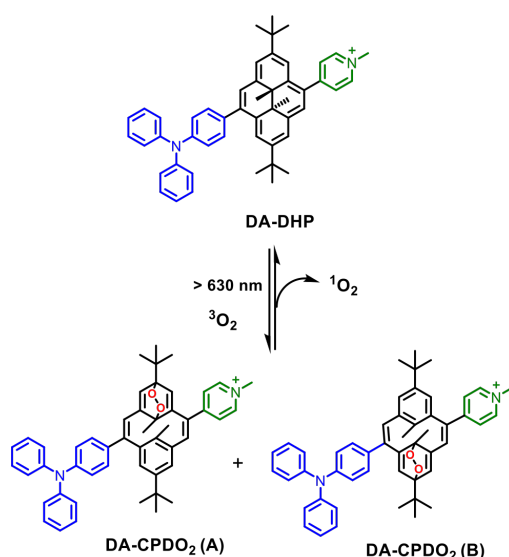


FIGURE 3.17 : Formation réversible des deux isomères (A) et (B) endoperoxide DA-CPDO₂ par irradiation de lumière rouge du DA-DHP sous condition aérobique. Reproduit avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

Les calculs DFT ont confirmé l'existence de deux isomères endoperoxide (A) et (B). Afin de déterminer le chemin de cycloaddition de 1O_2 avec DA-CPD, deux

complexes électrostatiques DA-CPD...¹O₂ (A) et DA-CPD...¹O₂ (B) ont été optimisés avec ¹O₂ s'approchant du DA-CPD par ses deux cycles benzène. Ces complexes offrent des structures stables permettant aux deux réactifs d'interagir afin de former les isomères endoperoxides. Selon une étude DFT précédente¹⁵⁵, le processus de cycloaddition concerté du ¹O₂ sur un cycle benzène est le plus favorable comparé au mécanisme de cycloaddition par étape. Seul ce mécanisme a été étudié durant cette thèse. Les résultats de l'étude du mécanisme de cycloaddition du ¹O₂ sur les deux isomères DA-CPD (A) et (B) sont représentés figure 3.18, ci-dessous.

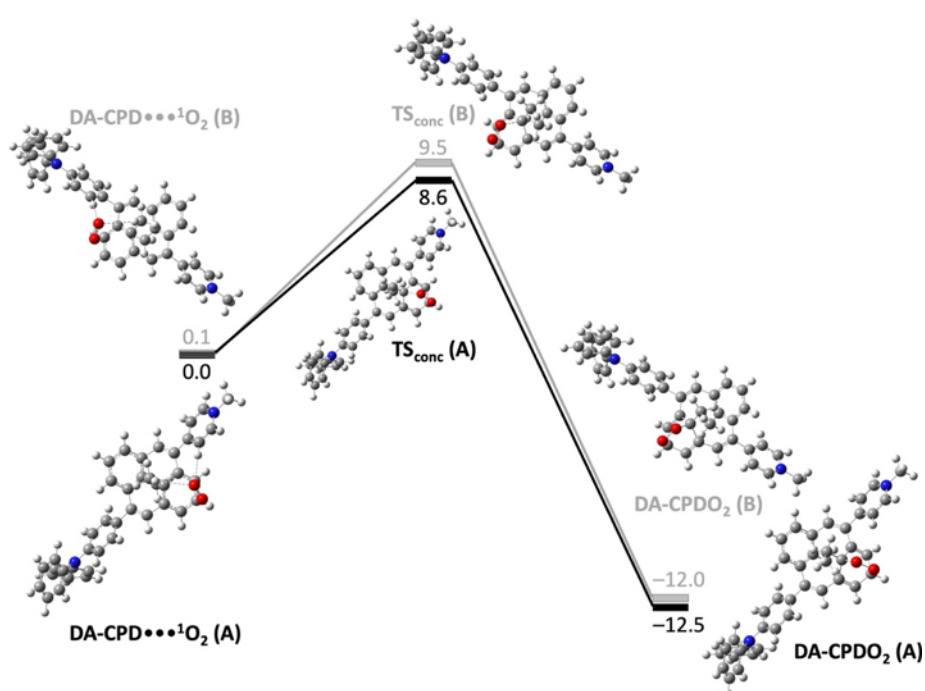
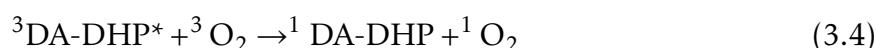
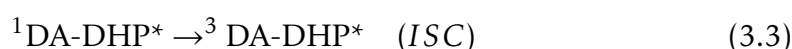
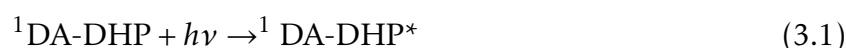


FIGURE 3.18 : Chemin de cycloaddition concerté obtenu en DFT entre les deux isomères DA-CPD et ¹O₂ menant à la formation des endoperoxides DA-CPDO₂ (A) et (B). L'ensemble des énergies sont données en *kcal.mol*⁻¹ par rapport au complexe électrostatique DA-CPD...¹O₂ (A), le plus bas en énergie. Les lignes noires et grises illustrent les deux chemins distincts menant respectivement aux deux endoperoxide (A) et (B). Adaptée avec permission à partir de la référence [91]. Copyright 2022 John Wiley and Sons.

Les deux complexes de départ sont séparés de seulement 0,1 *kcal.mol*⁻¹ et peuvent être considéré comme dégénérés. Les états de transitions obtenus pour le processus concerté sont associés à une barrière d'énergie potentielle respective de 8,6 et 9,5 *kcal.mol*⁻¹ pour les isomères (A) et (B). La formation des deux endoperoxides associé est énergétiquement favorable. Ils se situent à environ 12 *kcal.mol*⁻¹ au dessus des complexes électrostatiques de départ. Les deux espèces

endoperoxides peuvent également être considérées comme quasi-dégénérées avec l'isomère (A) se trouvant en dessous de l'isomère (B) de seulement $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les résultats de ces deux chemins de cycloaddition concertée tendent à montrer que la formation de l'isomère (A) serait légèrement plus favorable que la formation de l'espèce (B).

La formation de ces deux endoperoxides peut être résumée par les mécanismes simplifiés ci-dessous (eq 1-5) :



Sous irradiations, le DA-DHP est excité dans sa forme DA-DHP* (eq. 3.1) puis photoisomérisé pour former la forme ouverte DA-CPD (eq. 3.2). À partir de la forme excitée DA-DHP*, le système peut aussi former la forme triplet ${}^3\text{DA-DHP}^*$ après un croisement intersystème (ISC) (eq. 3.3). Le système agit alors en photosensibilisateur d'oxygène et produit de l'oxygène singulet ${}^1\text{O}_2$ (eq. 3.4). Le DA-CPD peut alors à son tour réagir avec l'oxygène singulet formé pour générer les dérivées endoperoxides ${}^1\text{DA-CPDO}_2$ (A) et (B). À noter que ce mécanisme est possible uniquement si l'état excité triplet de plus basse énergie peut être peuplé par un croisement intersystème (eq. 3.3). Les calculs théoriques des triplets le long du chemin de relaxation de l'état S_1 montre que la différence d'énergie entre le S_1 et les états triplets T_2 et T_3 diminue le long du chemin de relaxation de S_1 jusqu'à atteindre une différence $3,5$ et $1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au minimum S_1 . Le couplage spin-orbite entre le minimum S_1 et les deux triplets est de $1,5$ et $2,5 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. De plus, le point de croisement d'énergie minimum entre S_1 et T_3 est énergétiquement très accessible, se situant à $0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en dessous du minimum S_1 . L'ensemble de ces résultats confirme que le croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_3$ est possible.

3.7.3 Dérivé benzo

L'étude sur les systèmes substitués de type donneur-accepteur a mis en évidence qu'il était possible de modifier la longueur d'onde nécessaire pour la photoactivation du DHP mais également que la fonctionnalisation du DHP par des groupements électro-donneur et électro-accepteur permet d'obtenir une forte augmentation du rendement quantique de photoisomérisation. Dans ce contexte,

le développement de nouveaux systèmes substitués se poursuit toujours dans l'objectif d'obtenir un meilleur rendement quantique avec une longueur d'onde d'activation dans le visible, mais aussi que ces propriétés soient conservées dans un environnement aqueux.

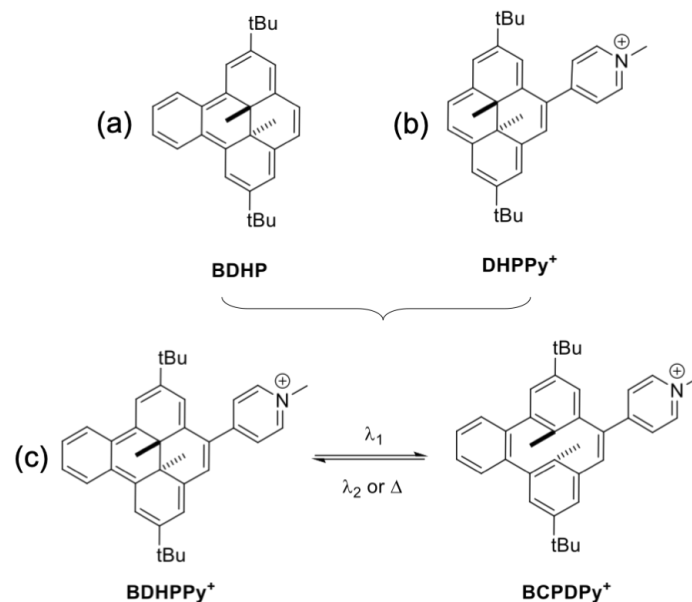
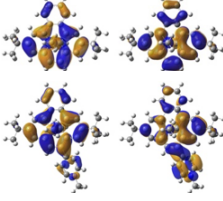



FIGURE 3.19 : Dérivés DHP. (a) Dérivé benzo[e]-fused DHP, BDHP. (b) Dérivé monosubstitué pyridinium, DHPPy⁺. (c) Dérivé benzo[e]-fused pyridinium DHP étudié, BDHPPy⁺.

Des études expérimentales, menées par le groupe de Mitchell, ont montré que l'ajout d'un cycle benzène à la structure du DHP pouvait grandement améliorer son rendement quantique. En effet, ces composés benzo-DHP, noté BDHP figure 3.19(a), ont un rendement quantique d'ouverture de cycle de $\Phi_{f-o} = 7,4\%$ sous excitation à $\lambda_{ex} = 551$ nm dans le toluène¹². Plus récemment, l'équipe de Guy Royal, a permis de mettre en évidence que la fonctionnalisation du DHP par un groupement pyridinium permettait également d'augmenter le rendement quantique de photoisomérisation mais également de réduire l'énergie nécessaire à la photoactivation. Tout particulièrement, le système monosubstitué DHPPy⁺, figure 3.19(b), qui peut être isomérisé à une longueur d'onde de $\lambda_{ex} = 660$ nm avec un rendement quantique de $\Phi_{f-o} = 9,3\%$ dans l'acétonitrile¹⁵⁶. Ces deux études ont mené à l'élaboration d'un dérivé DHP, noté BDHPPy⁺, constitué à la fois d'un cycle benzène sur la structure du DHP et un groupement méthyl-pyridinium, figure 3.19(c). À noter que le choix du groupement pyridinium est pertinent non seulement pour ces effets électroniques, mais également, car il permet d'augmenter l'hydrophilie du système grâce à sa charge positive.

3.7.3.1 Énergies de transition verticale :

Les données expérimentales d'absorption montrent que le système BDHPPy⁺ présente un spectre d'absorption décalé vers le rouge comparé au système parent DHP, avec une bande d'absorption située à 660 nm contre 470 nm pour le DHP. Ces observations ont été confirmées par les calculs TD-DFT des énergies de transitions verticales ainsi que les orbitales naturelles de transition (NTOs), illustrés table 3.7.

Système	VTE	NTOs ^(a)	$k^{(b)}$
BDHP	2,26		0,94
BDHPPy ⁺	2,04		0,96

(a) Principale paire d'orbitales naturelles de transition.
(b) Valeurs propres associées aux NTOs.

TABLE 3.7 : Énergies de transitions verticales $S_0 \rightarrow S_1$ en eV et représentation des paires d'orbitales naturelles de transitions (NTOs) principales caractérisant la transition électronique trou-particule associée, obtenues en TD-DFT.

La transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ est caractérisée par un transfert de charge significatif partant de la structure benzo[e]-fused DHP vers le groupement pyridinium pour le système BDHPPy⁺. Cela a pour conséquence de diminuer l'énergie de transition de 0,22 eV comparé au système BDHP, expliquant le décalage du spectre d'absorption vers le rouge observé expérimentalement.

3.7.3.2 Mécanisme de photoisomérisation :

Les calculs SF-DFT du mécanisme de photoisomérisation le long de l'état excité de plus basse énergie S_1 du système BDHPPy⁺ permettent de comprendre l'augmentation du rendement quantique d'ouverture de cycle comparé au système parent DHP. En effet, les profils de surfaces d'énergie potentielle, représentés figure 3.20, montrent un chemin de relaxation depuis l'état S_1 favorable menant à l'intersection conique S_0/S_1 responsable de la désactivation non radiative du système vers l'état fondamental S_0 permettant ainsi la formation du photoproduit BCPDPPy⁺. Depuis l'état initialement peuplé S_1 , le système doit franchir une

faible barrière énergétique de $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour atteindre le point d'énergie minimum de l'intersection conique, S_0/S_1 MECI. Le MECI se situe à 3 kcal.mol^{-1} en dessous du minimum du premier état excité, BDHPPy^{+*} , ce qui permet une photoisomérisation rapide et efficace.

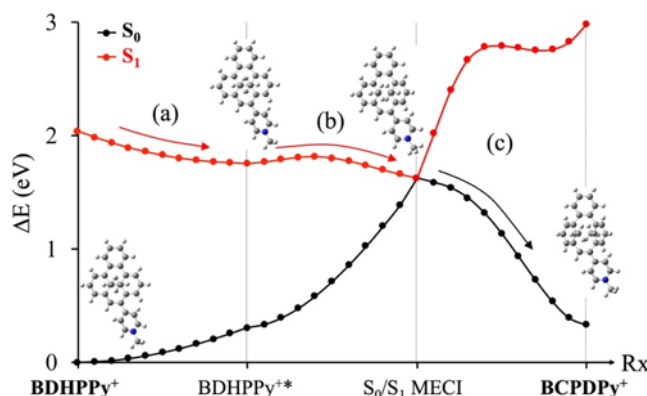


FIGURE 3.20 : Chemin de photoisomérisation depuis l'état fondamental BDHPPy^+ vers le photoproduit BCPDpy^+ . (a) Chemin de relaxation depuis l'état excité S_1 vers son minimum BDHPPy^{+*} . (b) Faible barrière d'activation pour atteindre S_0/S_1 MECI. (c) Processus de désactivation non radiatif permettant de peupler S_0 suivi d'une relaxation le long de l'état fondamental vers le photoproduit BCPDpy^+ . Reproduit avec permission à partir de la référence [benzo]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Ce mécanisme fait écho au mécanisme proposé pour le système de type donneur-accepteur, présenté dans la section précédente. Cependant, pour le système BDHPPy^+ la barrière désactivation de l'état excité pour atteindre l'intersection conique est plus petite. De plus, le point critique S_0/S_1 MECI est plus bas que le minimum S_1 contrairement au système donneur-accepteur. Cette variation d'énergie pourrait expliquer le fait qu'un meilleur rendement quantique de photoisomérisation est observé pour le système BDHPPy^+ ($\Phi_{f-o} = 16,5\%$) comparé au système DA-DHP ($\Phi_{f-o} = 13,3\%$) dans l'acétonitrile pour une longueur d'onde d'excitation de 660 nm.

3.8 Conclusion

Durant cette thèse, la méthode **SF-DFT** a été utilisée dans l'étude du chemin de photoisomérisation du système photochromique DHP. Les résultats obtenus confirment le principe du mécanisme précédemment proposé lors d'une étude basée sur des calculs CASPT2 réalisés à partir des géométries optimisées en CASSCF.

Mais cette étude a également mis en avant des différences notables, particulièrement concernant la nature de l'intersection conique principale S_0/S_1 responsable de la photoisomérisation entre le DHP et le CPD. Ceci est le résultat direct de la prise en compte de la corrélation dynamique des électrons dans l'optimisation des géométries critiques, qui n'était pas envisageable précédemment pour ce type de système complexe.

Grâce aux études menées sur le système parent DHP ayant conduit à la validation de la méthode **SF-DFT** pour ce type de système, le mécanisme de différents systèmes substitués a pu être étudié. Les études théoriques ont permis de montrer que la fonctionnalisation du système photochromique DHP permettait de modifier les propriétés d'absorption et de photoisomérisation du DHP. L'ajout de groupe pyridinium électro-attracteur est bénéfique pour la photoisomérisation lorsqu'un ou deux substituants sont utilisés. Ce n'est pas le cas lorsque quatre groupes pyridinium sont présents sur le DHP. Dans ce cas, le système se comporte de manière similaire au système non substitué (chemin photophysique prédominant devant le chemin de photoisomérisation). Pour le système DA-DHP, un décalage du spectre d'absorption vers le rouge est observé et une photoisomérisation sous irradiation à 660 nm est alors possible de manière efficace (rendement quantique de 13,3%), alors que la photoconversion du DHP s'observe à 470 nm avec un faible rendement. Le même effet est observé sur le BDHPPy⁺ avec un rendement quantique de photoisomérisation fortement amélioré (16,5%). Il a également été montré que sous condition aérobie à température ambiante, le DA-DHP est capable de produire de l'oxygène singulet, mais également de former deux dérivés endoperoxide ¹DA-CPDO₂.

COMPLEXE RUTHÉNIUM NITROSYLE

4.1 Mécanisme de photoisomérisation du complexe ruthénium nitrosyle

La photoisomérisation du complexe $trans-[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ étudié met en jeu trois espèces qui sont illustrées figure 4.1. L'espèce de plus basse en énergie dans l'état fondamental, noté **GS**, est caractérisée par la liaison Ru-NO entre le ligand nitrosyle et le centre métallique Ruthénium, formant un cristal orange (4.1.a). Sous irradiation, l'espèce **GS** forme deux isomères métastables (MS) différents formant les espèces notées **MS1** (4.1.b), cristal vert, et **MS2** (4.1.c). Elles sont respectivement caractérisées par la liaison Ru-ON du groupement isonitrosyle (O-N) au ruthénium, et par les liaisons Ru-O et Ru-N du ligand nitrosyle au centre métallique ruthénium.

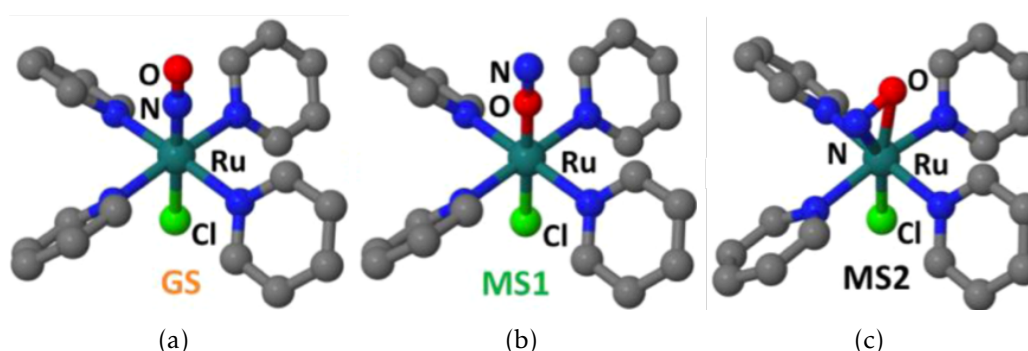


FIGURE 4.1 : Présentation des trois espèces mises en jeu dans le processus de photoisomérisation. (a) **GS** (b) **MS1** (c) **MS2**.

Une étude menée par Juan Sanz-García²¹ sur le mécanisme de photoisomérisation du complexe de ruthénium nitrosyle partant du **GS** pour former l'espèce

MS1 a montré qu'il s'agit d'un mécanisme en deux étapes où l'espèce **MS2** joue un rôle central. Ce mécanisme peut être décrit par deux absorptions consécutives d'un photon, présenté figure 4.2. De plus, les études ont montré que le processus de photoisomérisation est défavorable d'un point de vue cinétique et thermodynamique.

Dans un premier temps, sous excitation de lumière bleue, à partir de l'état fondamental singulet, **GS**, l'état triplet ^3GS va se peupler. Une conversion inter-système (ISC) permet de peupler l'état **MS2** singulet. À partir de là, afin de poursuivre la photoisomérisation et donc d'atteindre l'état **MS1**, l'absorption d'un second photon est nécessaire. Cela va permettre au système d'atteindre l'état triplet $^3\text{MS2}$ qui va ensuite se désactiver vers l'état triplet $^3\text{MS1}$. La dernière étape de la photoisomérisation du complexe ruthénium nitrosyle consiste au travers d'une dernière ISC à peupler l'état singulet **MS1**.

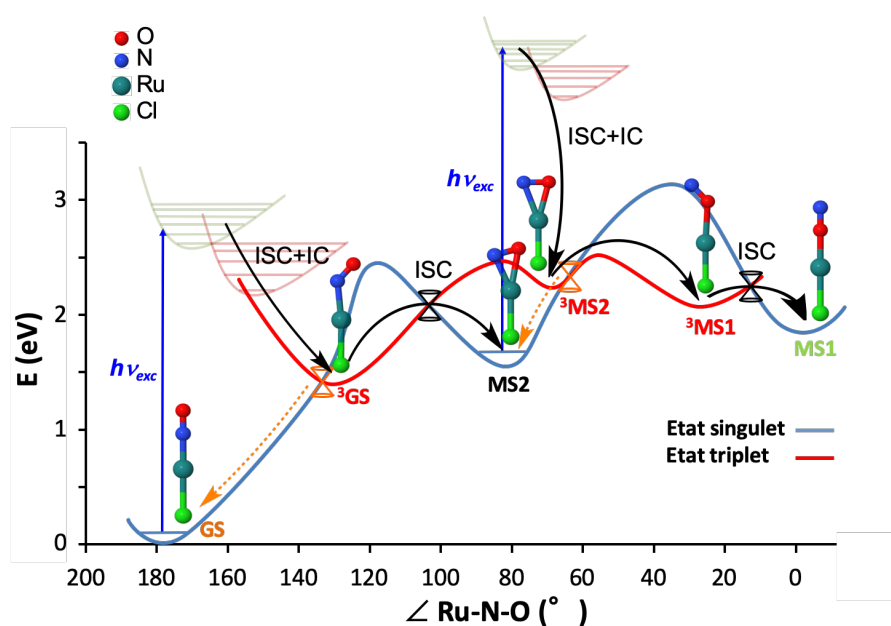


FIGURE 4.2 : Étapes du mécanisme de photoisomérisation²¹. Adaptée avec permission à partir de la référence [157]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Afin d'obtenir un processus de photoisomérisation efficace, il est primordial d'observer un recouvrement entre les spectres d'absorption des espèces **GS** et **MS2**. Les études expérimentales ont montré que la longueur d'onde d'irradiation du **GS** afin d'obtenir un maximum d'espèce **MS1** était de 473 nm. L'espèce **MS2** doit donc absorber dans cette région. Il est important de noter que pour conserver un processus efficace de photoisomérisation et donc de ne pas induire de processus retour du **MS1** vers le **GS**, l'état **MS1** ne doit pas absorber dans la région

d'excitation du **GS**.

4.2 Objectifs :

Une étude sur une série de complexes ruthénium nitrosyle, associés à différents contre-ions, a montré que la nature du contre-ion avait une influence sur le rendement de photoisomérisation du complexe.¹⁵⁸ En effet, l'étude menée sur 4 contre-ions montre une évolution du rendement de photoisomérisation allant de 76 à 11 % (voir table 4.1) sur le complexe *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$, noté RuNO par la suite. Il est à noter qu'expérimentalement, les trois isomères n'ont pas pu être systématiquement isolés et caractérisés le long de la série de contre-ions. En effet, seule l'espèce **GS** a pu être obtenue pour l'ensemble des quatre systèmes. C'est pourquoi, la suite du travail mené s'est porté uniquement sur les géométries RX du **GS** obtenues expérimentalement.

	PF_6^-	BF_4^-	Br^-	Cl^-
rendement	76	45	17	11

TABLE 4.1 : Rendement quantique de photoisomérisation du complexe *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ en fonction du contre-ion.¹⁵⁸

Les travaux menés durant cette thèse sur les complexes de ruthénium nitrosyle se sont portés sur la compréhension de ce changement de rendement de photoisomérisation. Les recherches se sont divisées en deux parties. Dans un premier temps, seul le complexe RuNO en présence du contre-ion PF_6^- a été étudié afin de confirmer le résultat précédemment obtenu sur le mécanisme de photoisomérisation, notamment d'un point de vue des conditions de recouvrement des différents spectres d'absorption entre les états **GS**, **MS1** et **MS2**. Dans un second temps, afin de comprendre l'influence du contre-ion sur le rendement quantique de photoisomérisation, une étude comparative a été menée entre le système RuNO en présence du contre-ion PF_6^- et du contre-ion Cl^- . En effet, d'après le rendement quantique de photoisomérisation, c'est le système en présence du contre-ion Cl^- qui montre un plus grand écart avec le système de référence *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}, PF_6^-$.

La première partie de ce chapitre présentera les études menées sur les différents spectres d'absorption du complexe RuNO en présence du contre-ion PF_6^- .

La seconde partie se concentrera quant à elle, sur une étude TD-DFT de l'influence de la nature du contre-ion associé au complexe RuNO sur le spectre d'absorption

de l'état fondamental **GS** à l'aide de divers modèles. Deux paramètres ont été étudiés, les variations de géométrie du complexe ruthénium nitrosyle le long de la série de contre-ions ainsi que l'effet électronique des contre-ions.

Enfin, une dernière partie exposera les résultats de calculs préliminaires menés en **TD-DFT** sur un complexe de ruthénium fonctionnalisé avec une unité DHP afin de former un système hybride.

4.3 Étude du spectre d'absorption de RuNO avec PF_6^-

Afin de confirmer cette hypothèse de recouvrement entre les différentes régions d'absorption des trois isomères, les spectres d'absorption de ces trois isomères ont été calculés à l'aide de calcul **TD-DFT**. Après le test de plusieurs fonctionnelles (B3lyp, TPSsh et M06), il s'est avéré que la fonctionnelle B3lyp était un bon compromis pour décrire l'ensemble des trois états. L'ensemble des résultats présentés dans cette section seront donc ceux obtenus à l'aide de cette fonctionnelle avec la base Def2TZVp. Les géométries utilisées sont les géométries extraites des données cristallographiques expérimentales, obtenue par diffraction RX.

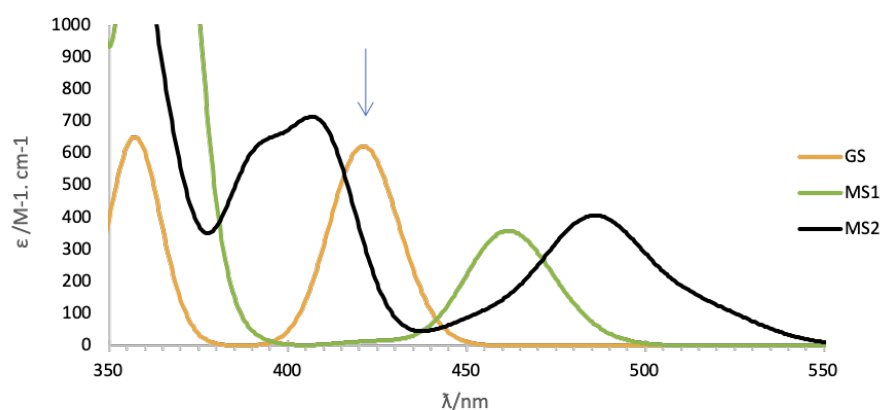


FIGURE 4.3 : Spectre d'absorption des trois isomères **GS** (en orange), **MS1** (en vert) et **MS2** (en noir) réalisé en **TD-DFT** (B3lypP/Def2TZVp). La flèche bleue indique la bande d'absorption à irradier pour obtenir la photoisomérisation du complexe, aux alentours de 430 nm.

Le graphe 4.3 ci-dessus, montre que les conditions nécessaires de recouvrement des absorptions des différents isomères sont respectées. En effet, les isomères **GS** (orange) et **MS1** (vert) ont deux régions distinctes d'absorption respectivement situées aux alentours de 430 et 460 nm. De plus, l'espèce **MS2** (noir) présente bien un recouvrement dans la région d'irradiation de la molécule dans la région des

430 nm (flèche bleue), mais également un recouvrement avec la bande d'absorption du **MS1**.

4.4 Étude DFT/TD-DFT de l'influence des contre-ions sur l'état fondamental **GS**

4.4.1 Influence sur la géométrie du complexe

4.4.1.1 Spectre d'absorption sans les contre-ions :

Dans un premier temps, l'influence géométrique des contre-ions sur le complexe du ruthénium nitrosyle a été étudiée. Pour ce faire, les géométries **RX** des quatre systèmes ont été extraites pour la forme **GS** en supprimant les contre-ions. Les spectres d'absorptions ont ensuite été calculés par calcul TD-DFT en B3lyp/Def2TZVP. Les spectres obtenus sont présentés figure 4.4. La courbe rouge représente le système composé du complexe ruthénium nitrosyle *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ en présence du contre-ion PF_6^- , noté " $Ru(PF_6)$ ". De la même manière, la courbe orange représente le système en présence du contre-ion Br^- , la courbe verte le système avec le contre-ion BF_4^- , et enfin, la courbe bleue pour le système avec le contre-ion Cl^- .

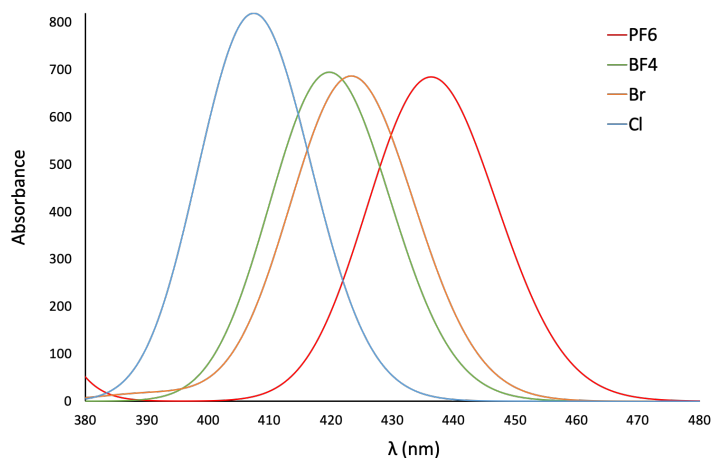


FIGURE 4.4 : Spectre d'absorption DFT B3lyp/Def2TZVp des géométries **GS** sans les contre-ions pour l'ensemble de la série étudiée. En rouge, le spectre d'absorption du système à la géométrie du contre-ion PF_6^- , en orange celui à la géométrie du Br^- , en vert le spectre correspondant à la géométrie du BF_4^- et enfin en bleu le système à la géométrie du Cl^- .

La tendance générale qui se dégage de ce calcul est un décalage vers le bleu de la bande d'absorption du **GS** le long de la série de contre-ions d'environ 30 nm.

En effet, la bande d'absorption caractéristique du **GS** se situant à 436 nm pour la géométrie PF_6^- se retrouve décalée vers le bleu le long de la série de contre-ions jusqu'à atteindre 408 nm pour la géométrie du Cl^- , en passant respectivement par 423 et 420 nm pour les géométries Br^- et BF_4^- .

4.4.1.2 Paramètres géométriques :

En étudiant les différents paramètres de structure géométrique des systèmes, deux tendances se dégagent le long de la série de contre-ions. En effet, comme montré dans la table 4.2 ci-dessous, la longueur de la liaison N-O se réduit le long de la série de contre-ions. Passant de 1.146 Å pour le système PF_6^- à 1.117 Å pour le système Cl^- . La seconde tendance qui se dégage de ces paramètres géométriques le long de la série, concerne l'angle dièdre correspondant à la torsion des ligands pyridine par rapport au centre métallique ruthénium. En effet, la table 4.2 montre une diminution d'environ 8° de la torsion des pyridines le long de la série de contre-ions.

	Angle Ru-N-O	Longueur Ru-Cl	Longueur Ru-N	Longueur N-O	Angle de torsion des pyridines	Distance Ru/contre-ions
<i>Ru</i> (PF_6^-)	178.3	2.320	1.755	1.146	137.8	5.561 / 6.019
<i>Ru</i> (BF_4^-)	177.6	2.317	1.757	1.120	135.2	5.856 / 5.264
<i>Ru</i> (Br^-)	176	2.325	1.753	1.126	136.4	5.741 / 4.880
<i>Ru</i> (Cl^-)	180	2.329	1.117	1.117	132.4	4.926

TABLE 4.2 : Paramètres de structures pour les différents systèmes étudiés.

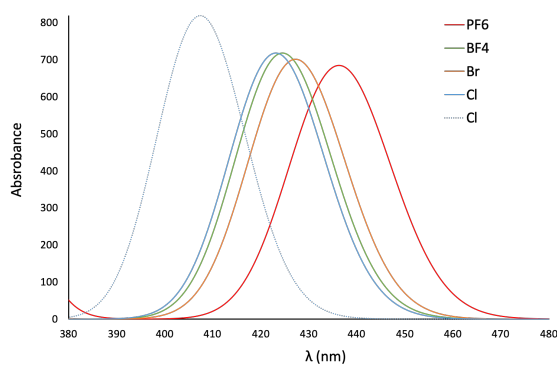
Ces observations mettent en évidence une possible corrélation entre le décalage vers le bleu des raies d'absorption du **GS** le long de la série de contre-ions et la longueur de liaisons N-O ainsi que la torsion des ligands pyridine.

Afin de confirmer cette hypothèse, le spectre d'absorption du **GS** a été recalculé à partir de la géométrie RX du PF_6^- tout en faisant varier la longueur de liaison N-O selon les paramètres de structure des autres contre-ions (figure 4.5.(a)).

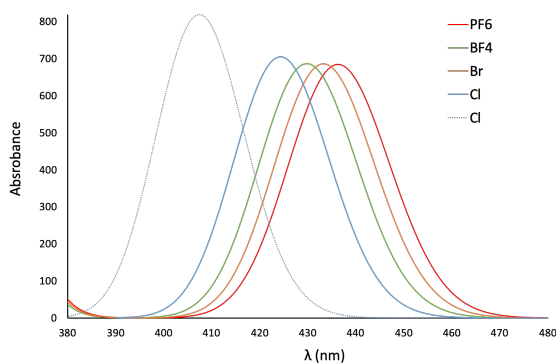
Les spectres ainsi obtenus montrent également un décalage dans le bleu de la raie d'absorption du **GS** le long de la série de contre-ions. L'ordre de décalage des raies d'absorption le long de la série est le même que précédemment, c'est-à-dire, que c'est le système avec les paramètres de longueur de la liaison N-O correspondant à celui du système à la géométrie du Cl^- qui est le plus décalé vers le bleu (424 nm). Cependant, ce décalage est moins important, de l'ordre de 10 nm au lieu de 30 nm pour les systèmes réels.

4.4. ÉTUDE DFT/TD-DFT DE L'INFLUENCE DES CONTRE-IONS SUR L'ÉTAT FONDAMENTAL GS

De la même manière, le spectre d'absorption a été encore une fois calculé à partir de la géométrie RX du système PF_6^- en faisant varier l'angle de torsion des pyridines selon les valeurs des autres systèmes tel que référencé dans la table 4.2. Encore une fois, le spectre d'absorption ainsi obtenu, figure 4.5.(b), montre un décalage vers le bleu de la raie d'absorption principal de l'état GS.



(a)



(b)

FIGURE 4.5 : Spectres d'absorption calculés à partir du système $Ru(PF_6)$ selon les paramètres de géométrie des autres systèmes.

(a) Variation de la longueur de liaison N-O (b) Variation de l'angle de torsion des ligands pyridines.

L'influence de la variation de géométrie en fonction du contre-ion du complexe ruthénium nitrosyle sur l'absorption de l'état GS a pu être démontrée. En effet, le décalage vers le bleu observé le long de la série de contre-ions est en corrélation directe avec la variation de la longueur de liaisons N-O du groupement nitrosyle ainsi que la torsion des ligands pyridines.

4.4.2 Étude TD-DFT de l'effet électronique des contre-ions :

Les calculs menés sur la série de complexes, dans le but d'étudier l'influence l'environnement, ont permis de déterminer les effets de la géométrie des différents contre-ions sur la structure du complexe de ruthénium nitrosyle. Il reste à traiter l'effet électronique des contre-ions sur le complexe. Pour ce faire, une série de calculs de spectres d'absorption sur les systèmes avec les contre-ions PF_6^- et Cl^- dans l'état **GS** a été réalisée en incluant cette fois-ci les contre-ions. Afin d'établir un modèle de calcul le plus proche de la réalité, différents fragments ont été utilisés lors des calculs.

4.4.2.1 Modèle de fragments

L'ensemble des fragments utilisés pour l'étude de l'effet électronique sur le complexe de ruthénium nitrosyle sont représentés figure 4.6. Tout d'abord le fragment (a) constitué du complexe ruthénium nitrosyle sans les contre-ions a été utilisé pour la géométrie associée au système avec les contre-ions PF_6^- . Les fragments (b) et (c) correspondent respectivement à la géométrie du complexe avec les contre-ions PF_6^- et Cl^- . La maille cristalline du système associé au contre-ion Cl^- contient quatre molécules d'eau cristallographique tout en conservant la symétrie du système. Afin de vérifier l'influence de ces molécules d'eau sur les propriétés d'absorption du complexe ruthénium nitrosyle, le fragment (d) inclut à la fois les contre-ions Cl^- , mais également les quatre molécules d'eau. Enfin, du fait que dans un environnement cristallin deux complexes peuvent être suffisamment proches pour que le contre-ion interagisse avec les deux complexes, le fragment (e) est constitué d'un complexe RuNO avec ses contre-ions et molécules d'eau associés ainsi qu'un second complexe sans ses contre-ions, considéré comme étant le plus proche voisin dans la maille cristalline.

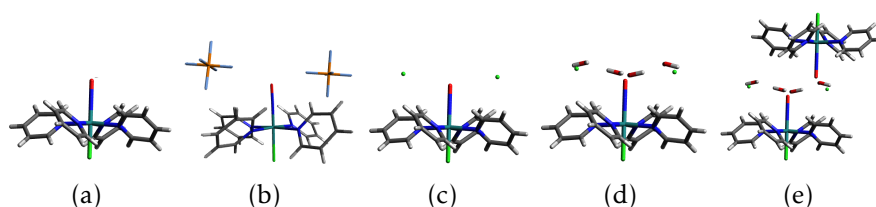


FIGURE 4.6 : Modèles des fragments utilisés.

(a) RuNO à la géométrie du système PF_6^- (b) RuNO avec les contre-ions PF_6^- (c) RuNO avec les contre-ions Cl^- (d) RuNO avec les contre-ions Cl^- et quatre molécules d'eau (e) Ensemble d'un complexe RuNO avec les contre-ions Cl^- et les molécules d'eau associées à un second complexe RuNO seul (voisin le plus proche).

4.4.2.2 Stratégie de calcul

Les spectres d'absorption de l'ensemble des fragments présentés ci-dessus ont été calculés au niveau TD-DFT à l'aide de la fonctionnelle B3lyp pour les complexes associés aux contre-ions PF_6^- et Cl^- , en base Def2-TZVp. Pour des raisons de comparaison, différents traitements de l'environnement ont été utilisés sur les fragments. Le modèle le plus simple est le traitement explicite des contre-ions appliqué aux fragments (b), (c) et (d) qui consiste à calculer le spectre d'absorption en phase gaz avec l'ensemble des atomes du fragment pris en compte.

La seconde méthode classique utilisée est un traitement explicite de l'environnement qui consiste à remplacer l'ensemble de l'environnement du fragment considéré (ici, il s'agit des contre-ions et des molécules d'eau) par des charges ponctuelles, pour cela les fragments (b), (c) et (d) ont été utilisés. Il existe une méthode plus élaborée basée sur la présence d'un bain de points de charge, il s'agit de la méthode du fragment immergé.

Cette méthode consiste à plonger un fragment dans un bain de charges représentant la maille cristalline, ici les fragments utilisés sont (a), (b), (d) et (e) et le bain de charges a été généré à partir des coordonnées cristallographiques. Pour l'ensemble des calculs réalisés avec un bain de charges, la taille du bain a été fixé à 60 angströms. La génération du fragment ainsi que du bain a été réalisée à l'aide d'un code développé au laboratoire LCPQ "CRYSTAL-MEC"¹⁵⁹. Ensuite, un traitement du système ainsi obtenu a permis de neutraliser le bain de charges bien que des calculs réalisés avec un bain de charges chargé n'ont montré aucune différence. Ceci s'explique par la taille du bain qui est suffisamment grande pour que les effets de charge de bord n'aient pas d'influence sur les propriétés d'absorption du fragment étudié.

4.4.3 Résultats

4.4.3.1 Système avec PF_6^-

L'ensemble des résultats obtenus avec les différents traitements des fragments associés au contre-ion PF_6^- sont représentés dans le graphe, ci-dessus, figure 4.7. Pour cette étude, les fragments (a) et (b) ont été considérés, ils sont respectivement représentés en noir et orange sur le graphe. Le spectre obtenu par le traitement explicite du fragment est représenté en ligne continue, alors que le traitement par charge ponctuelle et bain de charges sont respectivement associés aux courbes représentées par une ligne de tirets et pointillés et une ligne pointillée.

Pour l'ensemble des modèles utilisés pour le traitement du contre-ion PF_6^- , un

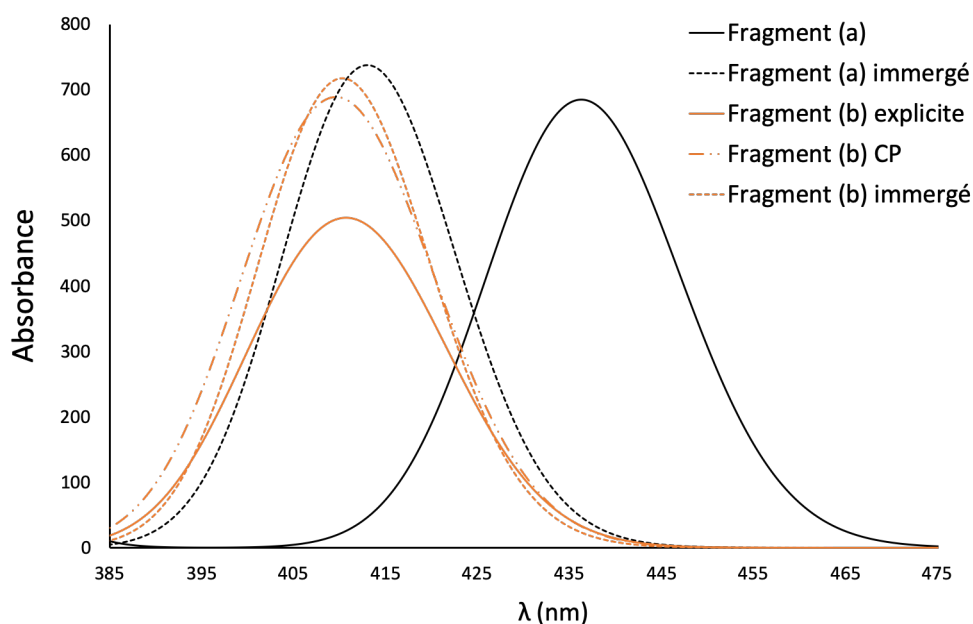


FIGURE 4.7 : Résultat de l'influence électronique du contre-ion PF_6^- sur le complexe ruthénium nitrosyle. Spectres d'absorption TD-DFT en B3lyp/Def2TZVp des fragments (a), en noir et (b) en orange selon un traitement explicite (ligne continue), en remplaçant les contre-ions par des point de charge (ligne tirets et pointillés) et en immergeant les fragments dans un bain de charges (ligne pointillée).

décalage vers le bleu de la bande d'absorption est à noter. En effet, en comparaison avec la bande de référence située à 436 nm (correspondant au fragment (a) traité de façon implicite), l'ensemble des modèles absorbe aux alentours de 410 nm.

La nature électronique de cette bande d'absorption est une transition de type "MLCT" pour "metal to ligand charge transfert". Elle se caractérise par un transfert de charge entre les orbitales d du ruthénium vers les orbitales π^* du ligand nitrosyle comme illustré sur la figure 4.8 ci-dessous.

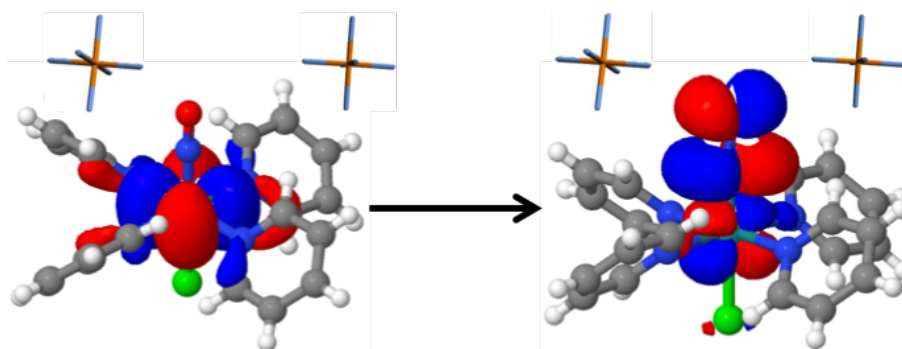


FIGURE 4.8 : Illustration des orbitales associées à la transition correspondant à la bande d'absorption principale. Il s'agit d'une transition de type **MLCT** caractérisé par un transfert de charge entre le centre métallique ruthénium (orbitale d, à gauche) et le ligand nitrosyle (orbitales π^* , à droite).

La présence de cette bande d'absorption dans la zone d'irradiation du système est primordial pour obtenir une photoisomérisation du RuNO.

4.4.3.2 Système avec Cl^-

4.4.3.2.1 Traitement par charges ponctuelles

Dans un premier temps, il s'agit d'étudier l'influence électronique du contre-ion Cl^- sur le complexe *trans* – $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$. Pour ce faire, une comparaison du spectre d'absorption de ce système entre le complexe seul (fragment (a)) et le complexe associé à son environnement direct (fragment (c) et (d)) traité par des charges ponctuelles a été menée, les résultats sont représentés sur le graphe figure 4.9.

Pour rappel, le maximum de la bande d'absorption caractéristique de l'état **GS** pour la géométrie du complexe associé au contre-ion Cl^- se trouve à 408 nm, d'après les calculs **TD-DFT** en B3lyp/def2TZVp (courbe en noire avec des pointillées sur la figure 4.9). Tout comme pour le système en présence du PF_6^- , le spectre d'absorption est décalé vers le bleu lors de l'ajout des charges ponctuelles dans le calcul. À noter que, les molécules d'eau présentent dans l'environnement direct du cristallin (fragment (d)) n'ont que peu d'influence sur les propriétés d'absorption de ce système. En effet, la courbe bleu (369 nm) n'est décalée que de 7 nm par rapport à la courbe verte (379 nm) sur le graphe figure 4.9. Ce décalage n'est pas significatif du fait qu'il se situe dans la marge d'erreur de la méthode de calcul.

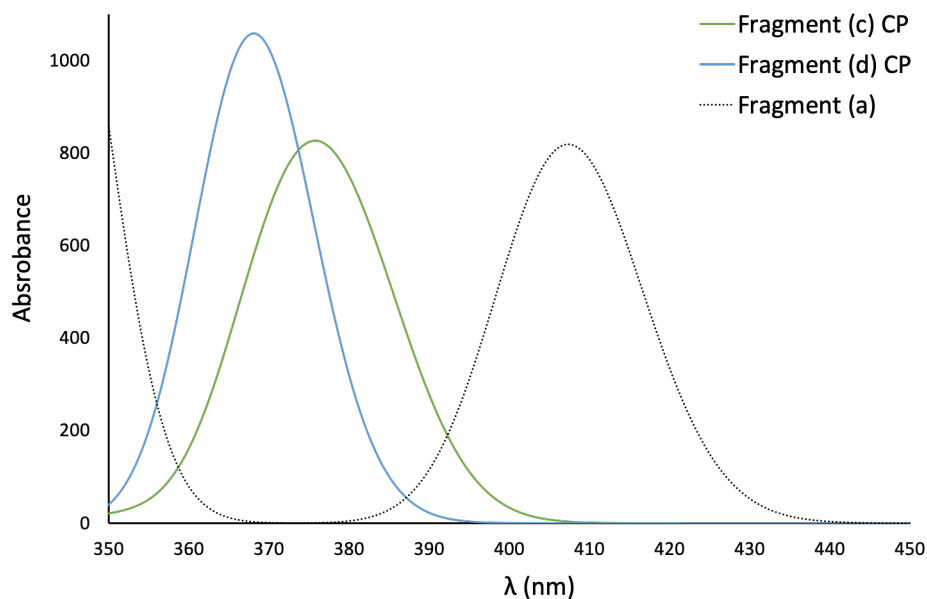


FIGURE 4.9 : Spectre d'absorption en TD-DFT avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (a), en noir, (c), en vert et (d), en bleu. Les contre-ions Cl^- et les molécules d'eau contenues dans les fragments (c) et (d) ont été remplacés par des charges ponctuelles.

4.4.3.2 Traitement explicite des contre-ions

Lors de la prise en compte de l'environnement direct du complexe de ruthénium nitrosyle associé au contre-ion Cl^- , l'analyse de la transition électronique associée à la bande d'absorption caractéristique de l'état **GS** montre, de façon inattendue, qu'il s'agit d'une transition de type transfert de charge, "CT", entre les orbitales p de l'ion Cl^- et les orbitales d du ruthénium (figure 4.10). En effet, cette bande qui est supposée correspondre à une transition de type MLCT, se situe dans la fenêtre d'irradiation expérimentale du système à respectivement 458 nm et 583 nm pour les fragments (c) et (d). À noter que contrairement à la bande MLCT, l'inclusion des molécules d'eau (fragment (d)) a un impact sur la transition CT. En effet, cette bande se retrouve décaler de plus de 100 nm vers le rouge par rapport au fragment (c).

4.4. ÉTUDE DFT/TD-DFT DE L'INFLUENCE DES CONTRE-IONS SUR L'ÉTAT FONDAMENTAL GS

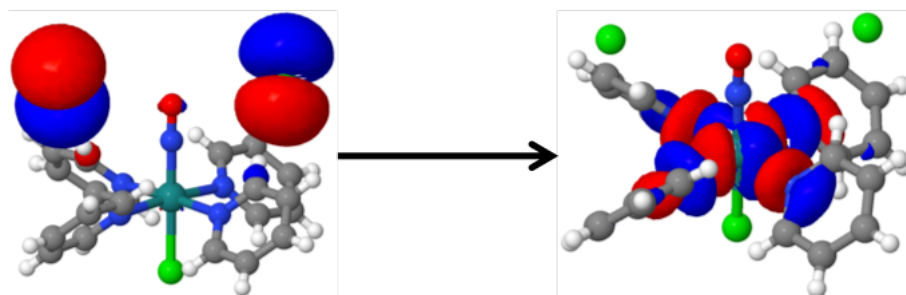


FIGURE 4.10 : Illustration des orbitales associées à la transition correspondant à la bande d'absorption principale de l'état **GS** pour le complexe en présence de l'ion Cl^- . Il s'agit d'une transition de type **CT** caractérisé par un transfert de charge entre le contre-ion Cl^- (orbitale p, à gauche) et le centre métallique ruthénium (orbitale d, à droite).

La bande correspondant à la transition MLCT se trouve plus haute en énergie, comme montré sur le spectre d'absorption obtenue pour le fragment (c) et (d), figure 4.11 lorsque l'ensemble du fragment a été considéré dans le calcul **TD-DFT** en B3lyp du spectre d'absorption.

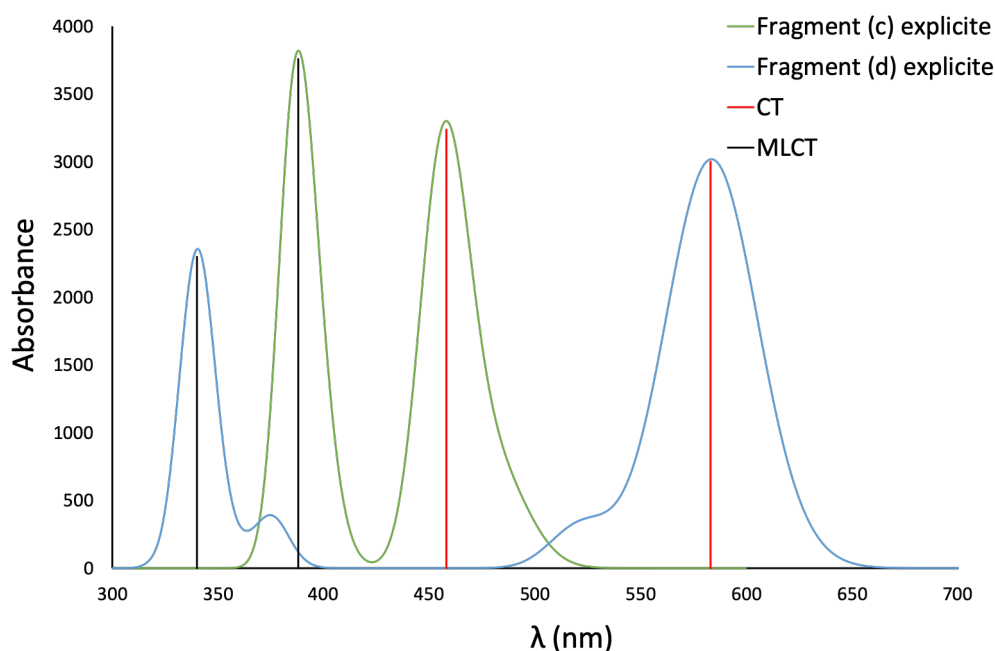


FIGURE 4.11 : Spectre d'absorption en **TD-DFT** avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (c), en vert et (d), en bleu. L'ensemble des contre-ions Cl^- et des molécules d'eau contenue dans les fragments ont été pris en compte dans le calcul de manière explicite. Les traits verticaux rouges sont associés aux transitions de type MLCT. Les traits verticaux noirs sont associés aux transitions de type CT.

En effet, sur le graphe figure 4.11, les transitions de type MLCT correspondant aux bandes signalisées par un trait verticale noire. Pour le fragment (c), le maximum d'absorption de cette transition se situe à 388 nm, tandis que pour le fragment (d), le maximum est encore plus décalé vers le bleu, à 340 nm. Comparer au modèle avec les charges ponctuelles, les molécules d'eau jouent un rôle plus significatif sur les propriétés d'absorption du complexe observées.

Comme mentionné plus haut, les propriétés expérimentalement sont observées en phase solide. C'est pourquoi le traitement consistant à immerger les fragments dans un bain de charges a été également utilisé, afin de rendre compte de l'effet électrostatique des champs cristallin sur les fragments. Pour les calculs de ces spectres d'absorption en TD-DFT (B3lyp/Def2TZVp), les fragments (c) et (d) ont été utilisés, mais également le fragment (e), constitué de deux complexes ruthénium nitrosyle se partageant les contre-ions Cl^- ainsi que les quatre molécules d'eau.

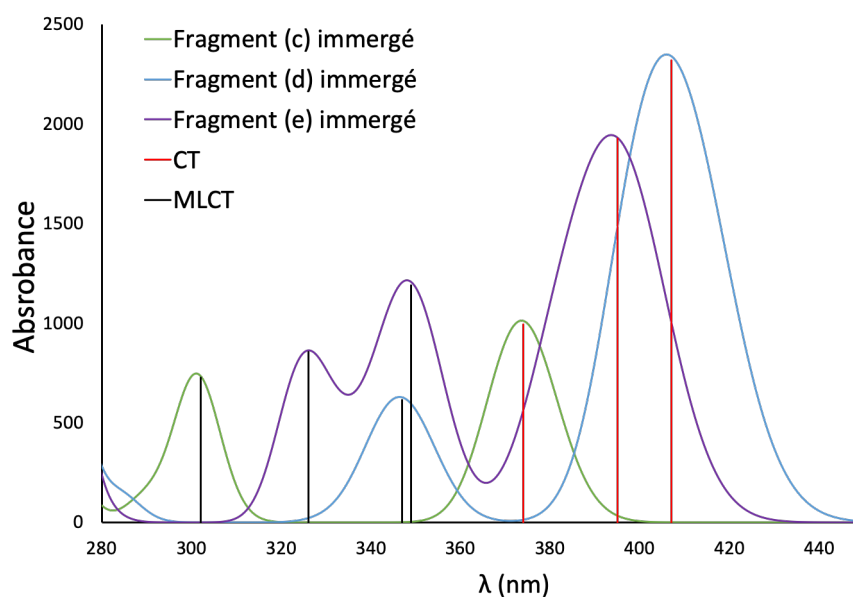


FIGURE 4.12 : Spectre d'absorption en TD-DFT avec la fonctionnelle B3lyp sur les fragments (c), en vert, (d), en bleu et (e), en violet. Les fragments ont été immergés dans un bain de charges neutre de 60 angströms, généré à partir des coordonnées cristallographiques. Les traits verticaux rouges sont associés aux transitions de type MLCT. Les traits verticaux noirs sont associés aux transitions de type CT.

L'ensemble des spectres d'absorption obtenus sont représentés sur la figure 4.12. Les transitions de type CT sont indiqués à l'aide des traits verticaux rouges

et les transitions de type MLCT avec des traits verticaux noirs. De manière générale, les spectres d'absorption sont décalés vers le bleu, en comparaison aux spectres sans le bain de charges. En effet, les bandes MLCT des fragments (e), (d) et (e) se retrouvent respectivement à 300, 347 et 350 nm. À noter, que la présence d'un second complexe (fragment (e)) dans le calcul du spectre d'absorption diminue l'effet du décalage dans le rouge des bandes CT. Cependant, la présence du second complexe n'impacte pas la bande MLCT. En effet, le maximum d'absorption correspondant à la transition MLCT sont proches pour le fragment (d) et (e), respectivement à 398 nm et 405 nm. Ce maximum d'absorption se retrouve le plus décalé vers le bleu pour le fragment (e) à 375. L'utilisation d'un bain vient donc stabiliser les effets électroniques des molécules d'eau présente dans le fragment.

La présence de ces transitions CT dans la zone d'irradiation du complexe pourrait expliquer la diminution du rendement quantique de photoisomérisation de ce complexe. En effet, en irradiant le cristal à 435 nm, le système ne peut pas procéder à la transition métal-ligand nécessaire à la photoisomérisation.

4.5 Complexe de ruthénium nitrosyle fonctionnalisé avec une unité DHP

Des calculs préliminaires ont été réalisés sur un système hybride RuNO-DHP. Ce système, représenté figure 4.13.(a) est composé d'un complexe ruthénium nitrosyle fonctionnalisé avec une unité DHP par le biais d'un pont composé d'un cycle benzénique et d'un cycle pyridinium.

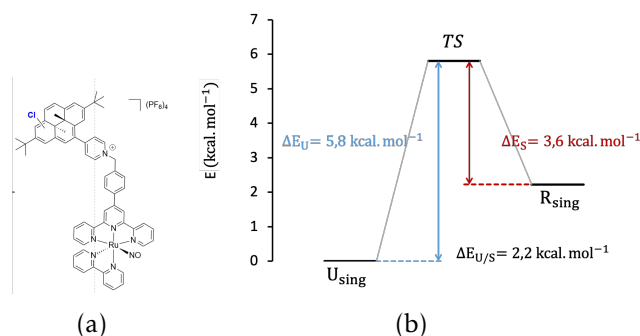


FIGURE 4.13 : (a) Système hybride étudié. (b) Résultats de l'optimisation de la structure en DFT (B3lyp+D3/Def2TZVp).

Les calculs d'optimisation menés en DFT avec la fonctionnelle B3lyp+D3 ont révélé l'existence de deux isomères stables, illustrés figure 4.13.(b). L'isomère le bas énergétiquement, noté U_{sing} est un diradical dont la structure électronique est décrite par un singulet couche ouverte. Cette structure correspond à un transfert d'un électron de la partie DHP vers la partie RuNO. Le second isomère stable, noté R_{sing} est quant à lui décrit par un singulet couche fermée, il se situe à 2,2 kcal.mol⁻¹ du singulet couche ouverte. La recherche de l'état de transition a montré que la barrière énergétique à franchir est faible, 5,8 kcal.mol⁻¹ pour aller de la couche ouverte à la couche fermée et seulement 3,6 kcal.mol⁻¹ dans l'autre sens.

Enfin, le spectre d'absorption de l'isomère R_{sing} a été réalisé en TD-DFT avec la fonctionnelle CAM-B3lyp. Sur ce spectre, représenté en figure 4.14, les transitions associées à l'unité DHP sont représentées à l'aide des traits verticaux rouges.

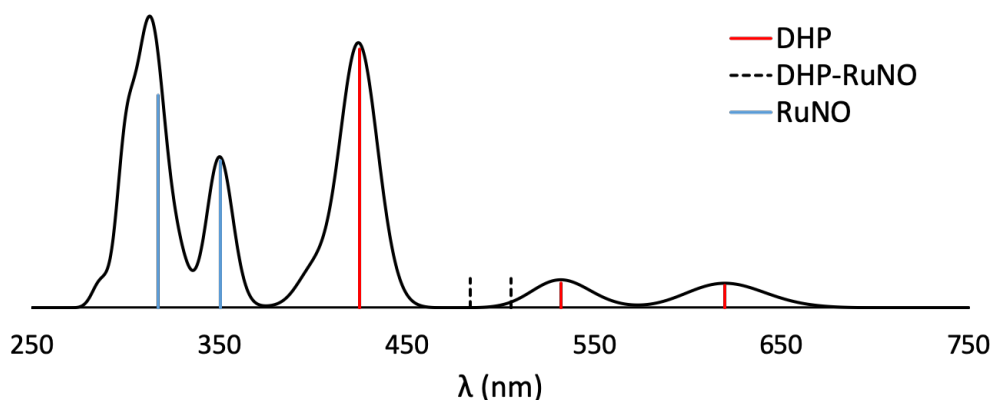


FIGURE 4.14 : Spectre d'absorption TD-DFT (CAM-B3lyp/Def2TZVp) du système hybride RuNO-DHP à partir de la géométrie optimisée couche fermée. En rouge, les transitions associées au DHP. En bleu, les transitions associées au complexe RuNO. En noir, les transitions associées à un transfert de charge entre le DHP et le RuNO

L'ensemble des raies d'absorption caractéristique du DHP sont présentes entre 400 et 600 nm. Dans la région UV du spectre, les raies associées aux transitions caractéristiques du complexe de ruthénium sont présentes et indiquées avec les traits bleus verticaux sur la figure 4.14. À noter, que la présence de deux états correspondant à un transfert de charge entre le complexe RuNO et le DHP (traits verticaux en pointillés noirs) ont été trouvés, mais ces derniers n'absorbent pas.

4.6 Conclusion

L'étude menée sur le système ruthénium nitrosyle *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$ le long de la série de contre-ions a permis de mettre en lumière l'influence de ces derniers. En effet, le changement de contre-ions dans l'environnement du complexe ruthénium nitrosyle a un effet direct sur son rendement de photoisomérisation en complexe ruthénium isonitrosyle. Les calculs théoriques menés en TD-DFT sur les propriétés d'absorption de ce système ont permis de rationaliser l'influence de l'environnement sur le complexe métallique. La première observation montre que le long de la série de contre-ions en allant du PF_6^- à Cl^- , le spectre d'absorption se décale vers le bleu. Ce décalage a également été observé expérimentalement, montrant un décalage dans le bleu de la bande principale d'absorption pour le système avec le contre-ion Cl^- , illustré sur la figure 4.15, avec l'apparition d'un épaulement sur la courbe d'absorption aux alentours de 367 nm. La poursuite des études théoriques a permis de mettre en corrélation ce décalage avec deux effets notables, l'un sur la structure géométrique du complexe et l'autre de nature électronique avec l'apparition d'un transfert de charge entre le contre-ion Cl^- et le ruthénium. Cette bande de transfert de charge se situe dans la fenêtre d'irradiation du système ruthénium nitrosyle pour la photoisomérisation. Le décalage de la bande MLCT vers le bleu ainsi que l'apparition d'une bande à transfert de charge dans la zone d'irradiation empêchant ainsi l'excitation permettant la photoisomérisation du système permet d'expliquer la grande différence du rendement quantique de photoisomérisation du complexe ruthénium nitrosyle observée entre le système associé au contre-ion PF_6^- (76%) et celui avec le contre-ion Cl^- (11%).

Les calculs préliminaires menés sur un complexe de RuNO associé à une unité DHP ont révélé deux structures électroniques distinctes pour l'isomère le plus stable (isomère DHP couplé à l'isomère RuNO). De manière inattendue, une structure biradicalaire impliquant un transfert d'un électron du DHP vers la partie complexe RuNO a été identifiée. De plus, le spectre d'absorption de cet isomère calculé pour la structure couche fermée présente des transitions électroniques caractéristiques de chacun des deux sous-systèmes (RuNO et DHP).

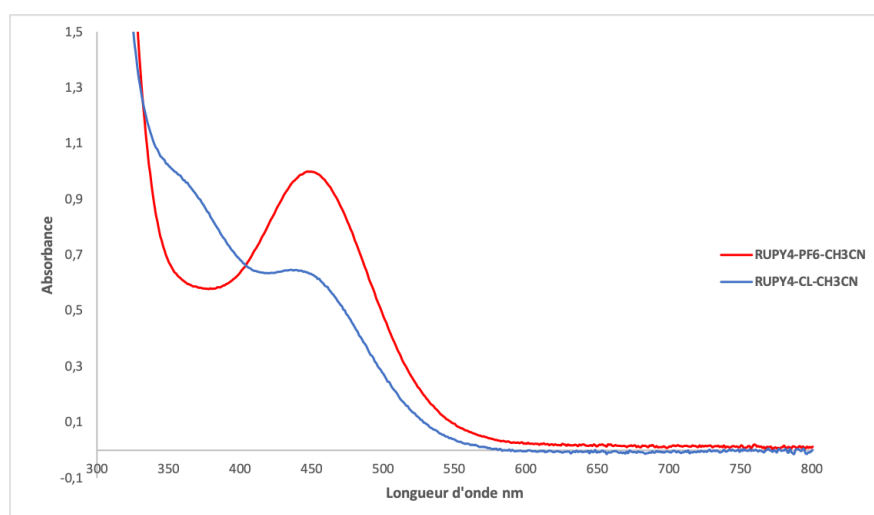


FIGURE 4.15 : Spectres d'absorption expérimentaux pour les systèmes associés aux contre-ions PF_6^- en rouge et Cl^- en bleu dans l'acétonitrile.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail mené durant cette thèse s'est concentré sur des études théoriques du comportement de deux familles de photochromes, les dihydropyrènes (DHPs) et les complexes ruthénium nitrosyle (RuNO).

Tout d'abord ce travail propose une revisite du mécanisme de photoisomérisation du couple DHP/CPD sur le système parent, à l'aide de la méthode de calcul **SF-DFT**. Afin de valider les résultats obtenus en **SF-DFT**, des calculs de référence ont également été menés à des fins comparatives. Pour ce faire, une nouvelle étude complète du chemin de photoisomérisation a été effectuée en **MS-CASPT2** en corrélant les 16 électrons de l'espace actif. Une étude datant de 2007 avait proposé un mécanisme de photoisomérisation de ce système, basé sur des calculs **CASPT2** à partir de géométries optimisées en **CASSCF**. Le mécanisme de photoisomérisation alors proposé était caractérisé par la mise en jeu de deux intersections coniques pour atteindre le photoproduit CPD. En effet, après excitation de l'état zwitterionique 1^1B_u le système se relaxe sur l'état doublement 2^1A_g par le biais d'une intersection conique S_1/S_2 . Ensuite, la symétrie C_{2h} du système se brise et il se relaxe le long de l'état 2^1A_g jusqu'à atteindre l'intersection conique S_0/S_1 lui permettant de se désexciter vers l'état fondamental et de former le photoproduit CPD.

L'étude menée en **SF-DFT** a permis d'amener un nouveau regard quant à la nature de l'intersection conique S_0/S_1 . L'optimisation de ce point critique avec cette méthode révèle un mélange entre un état ionique HOMO/LUMO et un état covalent, corrélant respectivement avec les états 1^1B_u et fondamental 1^1A_g .

Afin de confirmer les résultats obtenus en **SF-DFT**, une étude MS-RASPT2 a été menée le long des chemins de relaxation à partir du minimum 1^1B_u jusqu'à l'intersection conique S_0/S_1 pour les géométries obtenues en **CASSCF** et en **SF-DFT**. Les résultats obtenus ont permis de confirmer le mécanisme de photoisomérisation **SF-DFT** impliquant un croisement entre l'état zwitterionique

1^1B_u et l'état fondamental 1^1A_g . Cette étude a donc permis, en plus de valider la méthode **SF-DFT**, de mettre en lumière le mécanisme de photoisomérisation du couple DHP/CPD mais également de rationaliser le faible rendement quantique dû à la présence d'une intersection conique S_1/S_2 aisément accessible et offrant une voie de désactivation non radiative au système.

Cela a également permis de mettre en évidence l'importance de décrire efficacement les différentes corrélations électroniques entre des états électroniques de différent caractères dans la recherche des intersections coniques et des chemins de réaction photochimique. Alors que la méthode **CASSCF** est un outil largement utilisé dans l'exploration des processus photochimiques impliquant des intersections coniques, cette étude montre cependant que le seul fait de corriger l'énergie au second ordre avec la théorie des perturbations (**CASPT2**), comme fait dans la plupart des cas, n'est pas suffisant pour obtenir un chemin de réaction photochimique fiable selon la nature des états impliqués dans le mécanisme. C'est particulièrement le cas lorsque les intersections coniques rencontrées le long du chemin réactionnel impliquent des états où la corrélation dynamique est importante. Dans ce cas, il est important d'optimiser ces intersections avec des méthodes incluant cette corrélation dynamique, comme c'est le cas avec la méthode **SF-DFT**. Quelques études ont récemment montré combien l'utilisation de la méthode **SF-DFT** est performante dans la recherche et l'optimisation de ce type de structure critique¹⁶⁰⁻¹⁶². La méthode **SF-DFT** promet d'être une excellente alternative dans la recherche en photochimie pour des systèmes moléculaires complexes pour lesquelles l'optimisation des intersections coniques à l'aide de la méthode **CASPT2** n'est toujours pas accessible.

Le couple photochromique DHP/CPD est connu pour avoir un faible rendement quantique de photoisomérisation. Cependant, des études expérimentales sur la fonctionnalisation du DHP par un ou deux groupements pyridinium ont permis d'obtenir un rendement quantique d'un ordre de grandeur supérieur au système parent, passant de 0,006 à respectivement 0.040 et 0.042. Les études se sont donc poursuivies sur ces systèmes substitué en considérant cette fois l'ajout de quatre groupes pyridinium. Cependant, les analyses du rendement quantique de photoisomérisation ont révélé que ce dernier était encore plus faible que celui du système parent. Dans le but de rationaliser ce résultat surprenant, des investigations théoriques en **TD-DFT** ont été menées sur les propriétés de photoconversion du tétrapyrindinium-DHP.

Les comparaisons des structures électroniques des deux premiers états singulets

excités sur les différents dérivés pyridinium avec le système parent ont montré que le tétrapyrindinium-DHP partageait les mêmes états excités que le système parent. De plus, la topologie des surfaces d'énergie potentielle prédit que le minimum de l'état S_1 côté CPD (CPD*) observé dans le système parent est décrit dans le tétrapyrindinium-DHP comme étant un point-selle. Cette structure est donc instable et possède une durée de vie très courte. De plus, il est accessible depuis l'état S_2 , peuplé via l'intersection conique S_1/S_2 . Après une relaxation non radiative efficace de S_2 vers CPD*, le système va préférentiellement se relaxer vers le minimum de l'état non réactif S_1 (DHP*) expliquant le très faible rendement quantique de photoisomérisation.

Au vu des propriétés améliorées de l'unité DHP par l'ajout d'un groupement pyridinium, il a été mis au point un système de type donneur-accepteur composé d'un substituant électro-accepteur pyridinium d'un côté du DHP et d'un groupement électro-donneur triphénylamine de l'autre. Cette fonctionnalisation du DHP a pour conséquence un décalage significatif vers le rouge du spectre d'absorption du DA-DHP. Il est également apparu que la photoisomérisation du DA-DHP en son isomère DA-CPD sous irradiation à faible énergie avait un rendement quantique de 13,3%. De plus, le DA-DHP est capable sous irradiation dans le rouge et condition aérobique à température ambiante de photosensibiliser l'oxygène et donc, de produire de l'oxygène singulet. Le photoproduit DA-CPD est quant à lui capable de capturer cet oxygène singulet et de former deux isomères endoperoxides DA-CPDO₂ A et B. À noter que cette réaction est réversible, il est donc possible, après chauffage de la solution contenant les endoperoxides, de reformer le DHP et libérer l'oxygène singulet.

Enfin, un dernier système substitué a été étudié durant cette thèse, il s'agit de l'espèce benzo-DHP substitué avec un groupement pyridinium. La particularité de ce système est que le processus de photoisomérisation s'effectue entièrement sous irradiation dans le visible (réaction aller et retour), tout en maintenant un rendement quantique élevé de l'ordre de 15%.

Afin d'aller plus loin que l'approche statique, une étude dynamique serait intéressante sur ces systèmes notamment pour confirmer le mécanisme de photoisomérisation prédit par l'approche statique et pour accéder à des informations sur les durées de vie des différentes espèces intermédiaires et au rendement quantique. Pour cela, une approche de dynamique non adiabatique directe (*on-the-fly*) à l'aide de calculs [SF-DFT](#) pourrait être envisagée.

Concernant la photosensibilisation, la recherche de systèmes toujours plus efficaces et opérationnels à plus grandes longueurs d'onde sera intéressante pour

l'application dans le domaine médical.

Une seconde partie des travaux s'est concentrée sur un complexe de ruthénium nitrosyle, le *trans* - $[RuCl(NO)(py)_4]^{2+}$. Le mécanisme de photoisomérisation de ce complexe par intraconversion du ligand nitrosyle est connu. Il s'agit d'un mécanisme en deux étapes, nécessitant l'absorption d'un photon pour chacune d'elle. Les états mis en jeu lors de ce processus sont l'état fondamental (**GS**) ainsi que deux états métastables **MS1** et **MS2**, respectivement caractérisés par une liaison Ru-O et O-Ru-N entre le ligand NO et le centre métallique ruthénium. En présence du contre-ion PF_6^- , ce processus possède un rendement quantique de photoisomérisation de 76% à l'état solide. De plus, la capacité de ce complexe à libérer des radicaux NO en fait un excellent candidat pour des applications biologiques. Cependant, une étude expérimentale récente a mis en évidence que la nature du contre-ion de ce complexe pouvait avoir un impact significatif sur ce rendement quantique. En effet, le long d'une série de quatre contre-ions, composée de PF_6^- , BF_4^- , Br^- et Cl^- , le rendement quantique observé a diminué jusqu'à atteindre 11% pour le système en présence de Cl^- .

Dans l'objectif de rationaliser ce phénomène, des études théoriques sur l'influence de l'environnement sur le complexe RuNO ont été menées durant cette thèse. Pour cela, une étude comparative en **TD-DFT** des spectres d'absorption menée essentiellement sur les espèces **GS** des systèmes associés aux contre-ions PF_6^- et Cl^- a été réalisée. Afin d'étudier l'influence des contre-ions sur la géométrie du complexe, les spectres d'absorption de chaque système ont été calculés sur le complexe seul, d'après les données cristallographiques. Il est alors apparu un décalage vers le bleu de la bande d'absorption du **GS** le long de la série de contre-ions. Après analyse des données géométriques, il a été possible de mettre en corrélation l'élongation de la liaison N-O du ligand nitrosyle et la variation de l'angle de torsion des pyridines avec le décalage de la bande d'absorption. Dans le but de valider cette observation, les spectres d'absorption ont été recalculés à partir de la géométrie du complexe associé au contre-ion PF_6^- en faisant varier respectivement la valeur de la longueur de la liaison N-O et l'angle de torsion des pyridines correspondant aux valeurs observées en présence des autres contre-ions de la série.

Ensuite, l'influence électronique des contre-ions sur le complexe de ruthénium nitrosyle a été étudiée. Pour ce faire, une étude comparative entre les systèmes associés aux contre-ions PF_6^- et Cl^- a été réalisée, à l'aide de différents modèles de fragments et de traitements de la prise en compte des contre-ions dans les calculs **TD-DFT** des spectres d'absorption. Pour le système avec PF_6^- , il apparaît pour l'ensemble des modèles un décalage vers le bleu de la bande d'absorption caractéristique de l'état **GS**. À noter que la transition associée à cette bande, se

situant dans la zone d'irradiation expérimentale, est une transition de type MLCT permettant la photoisomérisation du complexe. Pour le système en présence du contre-ion Cl^- , on observe également un décalage vers le bleu de la transition MLCT lorsque l'on introduit les ions Cl^- dans le système. Cependant, l'analyse des transitions électroniques dans la fenêtre de longueur d'onde d'excitation expérimentale montre l'apparition de transitions de type CT, avec un transfert de charge entre l'ion Cl^- et le centre métallique ruthénium.

Les études menées sur ces systèmes ont permis de mettre en évidence une correspondance entre la différence de rendement quantique observée pour les systèmes PF_6^- et Cl^- . L'influence du contre-ion sur la géométrie du système décale son spectre d'absorption vers le bleu par rapport à la fenêtre d'irradiation. De plus, la bande susceptible d'être irradiée dans le système avec Cl^- correspond à un transfert de charge entre le contre-ion et le ruthénium, et non la bande MLCT.

Les calculs ont été réalisés en [TD-DFT](#). Afin de les valider, il serait nécessaire de faire une étude comparative avec des calculs de type [CASPT2](#). Des calculs sont en cours de réalisation dans ce sens, mais ne permettent pas à ce jour d'arriver à une conclusion. De plus, après validation ou non de la présence des états à transfert de charge dans la fenêtre d'irradiation du complexe, il serait intéressant de poursuivre les études de l'influence de l'environnement avec des calculs QM/MM plus performants pour ce type de problématique.

Concernant les systèmes hybrides RuNO-DHP, une étude préliminaire a été amorcée à l'aide de calcul DFT et [TD-DFT](#) sur un système prototype. Les résultats ont montré que l'isomère le plus stable présentait une dualité dans sa structure électronique, avec un caractère à la fois couche fermée et biradicalaire. Le calcul du spectre d'absorption révèle des transitions électroniques distinctes pour les deux sous-systèmes. Il convient de poursuivre l'étude de ce système afin de caractériser tous les isomères possibles et leurs structures électroniques. Il serait intéressant de pouvoir prédire si ces structures peuvent être accessibles par voie photochimique afin d'obtenir des interrupteurs multi-états. Par ailleurs, la production simultanée d'oxygène singulet et de radicaux NO sera recherchée et les calculs peuvent contribuer au design de tels systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. NOBLE. "III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins". In : *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 98.2 (1856), p. 253-256 (cf. p. 2).
- [2] M. IRIE et M. MOHRI. "Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives". In : *The Journal of Organic Chemistry* 53.4 (1988), p. 803-808 (cf. p. 4).
- [3] D. J. WILSON, V. BOEKELHEIDE et R. W. GRIFFIN JR. "Proton Magnetic Resonance Studies. I. Cyclophanes". In : *Journal of the American Chemical Society* 82.24 (1960), p. 6302-6304 (cf. p. 4).
- [4] H.-R. BLATTMANN et al. "Photoisomerization of trans-15, 16-DHP". In : *Journal of the American Chemical Society* 87.1 (1965), p. 130-131 (cf. p. 4, 5, 29).
- [5] R. H. MITCHELL. "The metacyclophanediene-dihydropyrene photochromic π switch". In : *European journal of organic chemistry* 1999.11 (1999), p. 2695-2703 (cf. p. 4, 5, 28).
- [6] M. BOGGIO-PASQUA, M. J. BEARPARK et M. A. ROBB. "Toward a mechanistic understanding of the photochromism of dimethyldihydropyrenes". In : *The Journal of Organic Chemistry* 72.12 (2007), p. 4497-4503 (cf. p. 5, 9, 31, 33, 54).
- [7] K. AYUB et al. "Suppressing the thermal CPD to DHP isomerization : Synthesis and rearrangement of 8, 16-dicyano [2.2] metacyclophane-1, 9-diene and evidence supporting the proposed biradicaloid mechanism". In : *The Journal of Organic Chemistry* 73.2 (2008), p. 451-456 (cf. p. 5).
- [8] R. HOFFMANN et R. WOODWARD. "Selection rules for concerted cycloaddition reactions". In : *Journal of the American Chemical Society* 87.9 (1965), p. 2046-2048 (cf. p. 5).

- [9] R. H. MITCHELL et al. "Synthesis and photochromic properties of molecules containing [e]-annelated dihydropyrenes. Two and three way π -switches based on the dimethyldihydropyrene- metacyclophanediene valence isomerization". In : *Journal of the American Chemical Society* 125.10 (2003), p. 2974-2988 (cf. p. 6).
- [10] M. A. SHEEPWASH, R. H. MITCHELL et C. BOHNE. "Mechanistic Insights into the Photochromism of trans-10b, 10c-Dimethyl-10b, 10c-dihydropyrene Derivatives". In : *Journal of the American Chemical Society* 124.17 (2002), p. 4693-4700 (cf. p. 6, 54).
- [11] S. COBO et al. "Reactivity of a pyridinium-substituted dimethyldihydropyrene switch under aerobic conditions : self-sensitized photo-oxygenation and thermal release of singlet oxygen". In : *Chemical Communications* 51.73 (2015), p. 13886-13889 (cf. p. 6, 7, 29, 53, 54).
- [12] K. AYUB et al. "Calculation driven synthesis of an excellent dihydropyrene negative photochrome and its photochemical properties". In : *Journal of the American Chemical Society* 133.11 (2011), p. 4040-4045 (cf. p. 6, 63).
- [13] M. J. CLARKE. "Ruthenium metallopharmaceuticals". In : *Coordination Chemistry Reviews* 232.1-2 (2002), p. 69-93 (cf. p. 7).
- [14] B. J. REEDIJK. "Metal-ligand exchange kinetics in platinum and ruthenium complexes". In : *Platinum Metals Review* 52.1 (2008), p. 2-11 (cf. p. 7).
- [15] G. SAVA et al. "Pharmacological control of lung metastases of solid tumours by a novel ruthenium complex". In : *Clinical and experimental metastasis* 16.4 (1998), p. 371-379 (cf. p. 7).
- [16] J. BORDINI et al. "Acidity and photolability of ruthenium salen nitrosyl and aquo complexes in aqueous solutions". In : *Inorganica Chimica Acta* 361.8 (2008), p. 2252-2258 (cf. p. 7).
- [17] L. J. IGNARRO. "Endothelium-derived nitric oxide : actions and properties". In : *The FASEB Journal* 3.1 (1989), p. 31-36 (cf. p. 7).
- [18] J. GARTHWAITE. "Glutamate, nitric oxide and cell-cell signalling in the nervous system". In : *Trends in neurosciences* 14.2 (1991), p. 60-67 (cf. p. 7).
- [19] J. B. HIBBS JR et al. "Nitric oxide : a cytotoxic activated macrophage effector molecule". In : *Biochemical and biophysical research communications* 157.1 (1988), p. 87-94 (cf. p. 7).

- [20] D. A. WINK et al. "The multifaceted roles of nitric oxide in cancer." In : *Carcinogenesis* 19.5 (1998), p. 711-721 (cf. p. 7).
- [21] J. SANZ GARCÍA et al. "Establishing the two-photon linkage isomerization mechanism in the nitrosyl complex trans-[RuCl(NO)(py) 4] 2+ by DFT and TDDFT". In : *Inorganic Chemistry* 54.17 (2015), p. 8310-8318 (cf. p. 7, 8, 67, 68).
- [22] B. CORMARY et al. "Structural influence on the photochromic response of a series of ruthenium mononitrosyl complexes". In : *Inorganic Chemistry* 51.14 (2012), p. 7492-7501 (cf. p. 8).
- [23] J. S. GARCIA et al. "Is photoisomerization required for NO photorelease in ruthenium nitrosyl complexes?" In : *Journal of molecular modeling* 22.11 (2016), p. 1-10 (cf. p. 8).
- [24] F. TALOTTA, L. GONZÁLEZ et M. BOGGIO-PASQUA. "CASPT2 Potential Energy Curves for NO Dissociation in a Ruthenium Nitrosyl Complex". In : *Molecules* 25.11 (2020), p. 2613 (cf. p. 8).
- [25] J. DOLANSKY et al. "Antibacterial nitric oxide-and singlet oxygen-releasing polystyrene nanoparticles responsive to light and temperature triggers". In : *Nanoscale* 10.5 (2018), p. 2639-2648 (cf. p. 9).
- [26] D. R. YARKONY. "Diabolical conical intersections". In : *Reviews of Modern Physics* 68.4 (1996), p. 985 (cf. p. 14).
- [27] J. V. NEUMANN et E. WIGNER. "On the behaviour of eigenvalues in adiabatic processes". In : (2000), p. 25-31 (cf. p. 15).
- [28] G. J. ATCHITY, S. S. XANTHEAS et K. RUEDENBERG. "Potential energy surfaces near intersections". In : *The Journal of chemical physics* 95.3 (1991), p. 1862-1876 (cf. p. 15, 16).
- [29] I. N. RAGAZOS et al. "Optimization and characterization of the lowest energy point on a conical intersection using an MC-SCF Lagrangian". In : *Chemical physics letters* 197.3 (1992), p. 217-223 (cf. p. 16).
- [30] M. J. BEARPARK, M. A. ROBB et H. B. SCHLEGEL. "A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing". In : *Chemical physics letters* 223.3 (1994), p. 269-274 (cf. p. 16).
- [31] B. G. LEVINE et T. J. MARTÍNEZ. "Isomerization through conical intersections". In : *Annual Review of Physical Chemistry* 58.1 (2007), p. 613-634 (cf. p. 16).

- [32] M. BOGGIO-PASQUA. "Computational mechanistic photochemistry : The central role of conical intersections". Habilitation a diriger des recherches. University Toulouse III, juill. 2015. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01184241> (cf. p. 17).
- [33] B. O. ROOS. "The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations". In : *Advances in chemical physics* 69 (1987), p. 399-445 (cf. p. 17).
- [34] P. A. MALMQVIST, A. RENDELL et B. O. ROOS. "The restricted active space self-consistent-field method, implemented with a split graph unitary group approach". In : *Journal of Physical Chemistry* 94.14 (1990), p. 5477-5482 (cf. p. 18).
- [35] K. ANDERSSON et al. "Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function". In : *Journal of Physical Chemistry* 94.14 (1990), p. 5483-5488 (cf. p. 19, 21).
- [36] J. FINLEY et al. "The multi-state CASPT2 method". In : *Chemical physics letters* 288.2-4 (1998), p. 299-306 (cf. p. 21).
- [37] M. E. CASIDA. "Time-dependent density functional response theory for molecules". In : *Recent Advances In Density Functional Methods : (Part I)*. World Scientific, 1995, p. 155-192 (cf. p. 22).
- [38] Y. SHAO, M. HEAD-GORDON et A. I. KRYLOV. "The spin-flip approach within time-dependent density functional theory : Theory and applications to diradicals". In : *The Journal of chemical physics* 118.11 (2003), p. 4807-4818 (cf. p. 22).
- [39] P. POKHILKO, D. IZMODENOV et A. I. KRYLOV. "Extension of frozen natural orbital approximation to open-shell references : Theory, implementation, and application to single-molecule magnets". In : *The Journal of Chemical Physics* 152.3 (2020), p. 034105 (cf. p. 24).
- [40] N. MINEZAWA et M. S. GORDON. "Optimizing conical intersections by spin-flip density functional theory : application to ethylene". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.46 (2009), p. 12749-12753 (cf. p. 25).
- [41] N. MINEZAWA et M. S. GORDON. "Photoisomerization of stilbene : A spin-flip density functional theory approach". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 115.27 (2011), p. 7901-7911 (cf. p. 25).

- [42] M. HUIX-ROTLANT et al. "Description of conical intersections with density functional methods". In : *Density-functional methods for excited states* (2015), p. 445-476 (cf. p. 25).
- [43] C. S. POMELLI et J. TOMASI. "A new formulation of the PCM solvation method : PCM-QINTn". en. In : *Theor Chem Acc* 96.1 (avr. 1997), p. 39-43. ISSN : 1432-2234. DOI : [10.1007/s002140050201](https://doi.org/10.1007/s002140050201). URL : <https://doi.org/10.1007/s002140050201> (cf. p. 26).
- [44] Z. BARANDIARAN et L. SEIJO. "The abinitio model potential representation of the crystalline environment. theoretical study of the local distortion on NaCl : Cu⁺". In : *The Journal of chemical physics* 89.9 (1988), p. 5739-5746 (cf. p. 26).
- [45] H. TIAN et S. YANG. "Recent progresses on diarylethene based photochromic switches". In : *Chemical Society Reviews* 33.2 (2004), p. 85-97 (cf. p. 28).
- [46] Q. YU et al. "Photomechanical organic crystals as smart materials for advanced applications". In : *Chemistry–A European Journal* 25.22 (2019), p. 5611-5622 (cf. p. 28).
- [47] J. BOELKE et S. HECHT. "Designing molecular photoswitches for soft materials applications". In : *Advanced Optical Materials* 7.16 (2019), p. 1900404 (cf. p. 28).
- [48] Z. L. PIANOWSKI. "Recent implementations of molecular photoswitches into smart materials and biological systems". In : *Chemistry–A European Journal* 25.20 (2019), p. 5128-5144 (cf. p. 28).
- [49] A. GOULET-HANSENS, F. EISENREICH et S. HECHT. "Enlightening materials with photoswitches". In : *Advanced Materials* 32.20 (2020), p. 1905966 (cf. p. 28).
- [50] H. G. HELLER et S. OLIVER. "Photochromic heterocyclic fulgides. Part 1. Rearrangement reactions of (E)- α -3-furylethylidene (isopropylidene) succinic anhydride". In : *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1981), p. 197-201 (cf. p. 28).
- [51] G. BERKOVIC, V. KRONGAUZ et V. WEISS. "Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches". In : *Chemical reviews* 100.5 (2000), p. 1741-1754 (cf. p. 28).

- [52] U. PISCHEL. "Digital Operations with Molecules—Advances, Challenges, and Perspectives". In : *Australian journal of chemistry* 63.2 (2010), p. 148-164 (cf. p. 28).
- [53] M.-M. RUSSEW et S. HECHT. "Photoswitches : from molecules to materials". In : *Advanced Materials* 22.31 (2010), p. 3348-3360 (cf. p. 28).
- [54] W. SZYMANSKI et al. "Reversible photocontrol of biological systems by the incorporation of molecular photoswitches". In : *Chemical reviews* 113.8 (2013), p. 6114-6178 (cf. p. 28).
- [55] A. ASADIRAD. "S. p. Boutault, Z. Erno, NR Branda". In : *J. Am. Chem. Soc* 136 (2014), p. 3024-3027 (cf. p. 28).
- [56] T. KIM et al. "Organic photomechanical materials". In : *ChemPhysChem* 15.3 (2014), p. 400-414 (cf. p. 28).
- [57] I. TOCHITSKY et al. "Restoring vision to the blind with chemical photoswitches". In : *Chemical reviews* 118.21 (2018), p. 10748-10773 (cf. p. 28).
- [58] H. DURR et H. BOUAS-LAURENT. *Photochromism : molecules and systems*. Elsevier, 2003 (cf. p. 28).
- [59] J. C. CRANO et R. J. GUGLIEMETTI. *Organic photochromic and thermochromic compounds : volume 2 : physicochemical studies, biological applications, and thermochromism*. Springer, 2002 (cf. p. 28).
- [60] B. L. FERINGA et W. R. BROWNE. *Molecular Switches, 2 Volume Set*. John Wiley et Sons, 2011 (cf. p. 28).
- [61] D. ROLDAN et al. "Charge transport in photoswitchable DHP-type single-molecule junctions". In : *Journal of the American Chemical Society* 135.16 (2013), p. 5974-5977 (cf. p. 29).
- [62] Y. TSUJI et R. HOFFMANN. "Frontier orbital control of molecular conductance and its switching". In : *Angewandte Chemie International Edition* 53.16 (2014), p. 4093-4097 (cf. p. 29).
- [63] A. BAKKAR et al. "Bidirectional light-induced conductance switching in molecular wires containing a dimethyldihydropyrene unit". In : *Nanoscale* 10.12 (2018), p. 5436-5441 (cf. p. 29).
- [64] G.-P. ZHANG et al. "Optimizing the conductance switching performance in photoswitchable dimethyldihydropyrene/cyclophanediene single-molecule junctions". In : *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 109 (2019), p. 1-5 (cf. p. 29).

- [65] Y.-Q. MU et al. "Odd-even effect of the switching performance for dimethyldihydropyrene/cyclophanediene single-molecule switch modulated by carbon atomic chains". In : *Organic Electronics* 81 (2020), p. 105665 (cf. p. 29).
- [66] S. GHOSH et al. "Light-Gated Modulation of Electronic Mobility of a Dihydropyrene-Based Photochromic Coordination Polymer". In : *ACS Applied Materials and Interfaces* 12.47 (2020), p. 52983-52991 (cf. p. 29).
- [67] X. HUANG et T. LI. "Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules". In : *Journal of Materials Chemistry C* 8.3 (2020), p. 821-848 (cf. p. 29).
- [68] V. BOEKELHEIDE et T. MIYASAKA. "Aromatic molecules bearing substituents within the cavity of the π -electron cloud. Synthesis of trans-15, 16-diethyldihydropyrene". In : *Journal of the American Chemical Society* 89.7 (1967), p. 1709-1714 (cf. p. 29).
- [69] R. SCOTT MURPHY, T. R. WARD, R. H. MITCHELL et al. "Photophysical studies on the photochromism of trans-10b, 10c-dimethyldihydropyrene". In : *Chemical Communications* 20 (1999), p. 2097-2098 (cf. p. 29).
- [70] R. H. MITCHELL et al. "Annelated Dimethyldihydropyrenes. Electrophilic Substitution and Valence Isomerization to Metacyclophanedienes". In : *The Journal of Organic Chemistry* 61.15 (1996), p. 5116-5120 (cf. p. 29).
- [71] M. A. SHEEPWASH, R. H. MITCHELL et C. BOHNE. "Mechanistic Insights into the Photochromism of trans-10b, 10c-Dimethyl-10b, 10c-dihydropyrene Derivatives". In : *Journal of the American Chemical Society* 124.17 (2002), p. 4693-4700 (cf. p. 29).
- [72] M. A. SHEEPWASH et al. "Mechanistic studies on the photochromism of [e]-annelated dimethyldihydropyrenes". In : *Photochemical and Photobiological Sciences* 2.2 (2003), p. 104-112 (cf. p. 29).
- [73] R. V. WILLIAMS et al. "A DFT study of the thermal, orbital symmetry forbidden, cyclophanediene to dihydropyrene electrocyclic reaction. Predictions to improve the dimethyldihydropyrene photoswitches". In : *Journal of the American Chemical Society* 127.46 (2005), p. 16207-16214 (cf. p. 29).
- [74] R. H. MITCHELL et al. "The effect of addition of fluorescent moieties to dihydropyrenes : Enhancing photochromicity and fluorescence monitoring". In : *The Journal of Organic Chemistry* 72.21 (2007), p. 7939-7946 (cf. p. 29).

- [75] K. AYUB et al. "Calculation driven synthesis of an excellent dihydropyrene negative photochrome and its photochemical properties". In : *Journal of the American Chemical Society* 133.11 (2011), p. 4040-4045 (cf. p. 29).
- [76] N. KHAN et al. "Towards thermally stable cyclophanediene-dihydropyrene photoswitches". In : *Journal of Molecular Modeling* 21.6 (2015), p. 1-11 (cf. p. 29).
- [77] D. ROLDAN et al. "A Multi-Addressable Switch Based on the Dimethyldihydropyrene Photochrome with Remarkable Proton-Triggered Photo-opening Efficiency". In : *Chemistry—A European Journal* 21.1 (2015), p. 455-467 (cf. p. 29, 37).
- [78] M. BOGGIO-PASQUA et M. GARAVELLI. "Rationalization and design of enhanced photoinduced cycloreversion in photochromic dimethyldihydropyrenes by theoretical calculations". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 119.23 (2015), p. 6024-6032 (cf. p. 29, 36, 37, 41, 43).
- [79] R. H. MITCHELL et al. "Pi-switches : synthesis of three-way molecular switches based on the dimethyldihydropyrene-metacyclophanediene valence isomerization". In : *Journal of the American Chemical Society* 121.11 (1999), p. 2601-2602 (cf. p. 29).
- [80] R. H. MITCHELL et al. "Multistate π switches : Synthesis and photochemistry of a molecule containing three switchable annelated dihydropyrene units". In : *The Journal of Organic Chemistry* 71.1 (2006), p. 327-336 (cf. p. 29).
- [81] S. MURATSUGU, S. KUME et H. NISHIHARA. "Redox-Assisted Ring Closing Reaction of the Photogenerated Cyclophanediene Form of Bis(ferrocenyl)dimethyldihydropyrene with Interferrocene Electronic Communication Switching". In : *Journal of the American Chemical Society* 130.23 (2008). PMID : 18479105, p. 7204-7205. DOI : [10.1021/ja8016494](https://doi.org/10.1021/ja8016494). eprint : <https://doi.org/10.1021/ja8016494>. URL : <https://doi.org/10.1021/ja8016494> (cf. p. 29).
- [82] S. MURATSUGU et al. "Comparative Study of Photochromic Ferrocene-Conjugated Dimethyldihydropyrene Derivatives". In : *Chemistry—A European Journal* 19.51 (2013), p. 17314-17327. DOI : <https://doi.org/10.1002/chem.201303456>. eprint : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.201303456>. URL : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201303456> (cf. p. 29).

- [83] N. VILÁ et al. "Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands". In : *Inorganic Chemistry* 50.21 (2011), p. 10581-10591 (cf. p. 29).
- [84] S. MURATSUGU et H. NISHIHARA. " π -Conjugation modification of photochromic and redox-active dimethyldihydropyrene by phenyl-and ethynyl-terpyridines and Ru (bis-terpyridine) complexes". In : *New Journal of Chemistry* 38.12 (2014), p. 6114-6124 (cf. p. 29).
- [85] A. BAKKAR et al. "A redox-and photo-responsive quadri-state switch based on dimethyldihydropyrene-appended cobalt complexes". In : *Journal of Materials Chemistry C* 4.6 (2016), p. 1139-1143 (cf. p. 29).
- [86] A. BAKKAR et al. "Self-assembled dimethyldihydropyrene-pyridyl substituted ligands with zinc (II) meso-tetraphenylporphyrin via axial coordination". In : *Dalton Transactions* 45.41 (2016), p. 16453-16462 (cf. p. 29).
- [87] M. JACQUET et al. "Efficient Photoswitch System Combining a Dimethyldihydropyrene Pyridinium Core and Ruthenium (II) Bis-Terpyridine Entities". In : *Inorganic Chemistry* 56.8 (2017), p. 4357-4368 (cf. p. 29).
- [88] M. JACQUET et al. "All Visible Light Switch Based on the Dimethyldihydropyrene Photochromic Core". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.7 (2020), p. 2682-2688 (cf. p. 29).
- [89] S. D. STRAIGHT et al. "Molecular AND and INHIBIT gates based on control of porphyrin fluorescence by photochromes". In : *Journal of the American Chemical Society* 127.26 (2005), p. 9403-9409 (cf. p. 29).
- [90] M. BOGGIO-PASQUA, M. L. VIDAL et M. GARAVELLI. "Theoretical mechanistic study of self-sensitized photo-oxygenation and singlet oxygen thermal release in a dimethyldihydropyrene derivative". In : *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 333 (2017), p. 156-164 (cf. p. 29).
- [91] Z. ZIANI et al. "Synthesis of a Negative Photochrome with High Switching Quantum Yields and Capable of Singlet-Oxygen Production and Storage". In : *Chemistry—A European Journal* 27.67 (2021), p. 16642-16653 (cf. p. 29, 43, 57, 59-61).
- [92] M. BOGGIO-PASQUA, M. J. BEARPARK et M. A. ROBB. "Toward a mechanistic understanding of the photochromism of dimethyldihydropyrenes". In : *The Journal of Organic Chemistry* 72.12 (2007), p. 4497-4503 (cf. p. 30, 33, 41, 43, 44, 46).

- [93] R. SARKAR et al. "Electronic Excited States and UV-Vis Absorption Spectra of the Dihydropyrene/Cyclophanediene Photochromic Couple : a Theoretical Investigation". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 124.8 (2020), p. 1567-1579 (cf. p. 30, 33).
- [94] D. ROCA-SANJUÁN, F. AQUILANTE et R. LINDH. "Multiconfiguration second-order perturbation theory approach to strong electron correlation in chemistry and photochemistry". In : *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* 2.4 (2012), p. 585-603 (cf. p. 30).
- [95] B. O. ROOS et K. ANDERSSON. "Multiconfigurational perturbation theory with level shift—the Cr2 potential revisited". In : *Chemical physics letters* 245.2-3 (1995), p. 215-223 (cf. p. 30).
- [96] N. FORSBERG et P. MALMQVIST. "Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift". In : *Chemical Physics Letters* 274.1-3 (1997), p. 196-204 (cf. p. 30).
- [97] G. GHIGO, B. O. ROOS et P.-Å. MALMQVIST. "A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)". In : *Chemical physics letters* 396.1-3 (2004), p. 142-149 (cf. p. 30, 38).
- [98] P. CELANI et H.-J. WERNER. "Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions". In : *The Journal of Chemical Physics* 112.13 (2000), p. 5546-5557 (cf. p. 30).
- [99] F. AQUILANTE et al. "Cholesky decomposition-based multiconfiguration second-order perturbation theory (CD-CASPT2) : application to the spin-state energetics of CoIII (diiminato)(NPh)". In : *Journal of chemical theory and computation* 4.5 (2008), p. 694-702 (cf. p. 30).
- [100] F. AQUILANTE et al. "Systematic truncation of the virtual space in multiconfigurational perturbation theory". In : *The Journal of chemical physics* 131.3 (2009), p. 034113 (cf. p. 30).
- [101] T. YANAI et al. "Multistate complete-active-space second-order perturbation theory based on density matrix renormalization group reference states". In : *Journal of chemical theory and computation* 13.10 (2017), p. 4829-4840 (cf. p. 30).
- [102] P. CELANI et H.-J. WERNER. "Analytical energy gradients for internally contracted second-order multireference perturbation theory". In : *The Journal of chemical physics* 119.10 (2003), p. 5044-5057 (cf. p. 30).

- [103] T. SHIOZAKI et al. "Communication : Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory : Energy and nuclear gradients". In : *The Journal of Chemical Physics* 135.8 (2011), p. 081106 (cf. p. 30).
- [104] W. GYORFFY et al. "Analytical energy gradients for second-order multi-reference perturbation theory using density fitting". In : *The Journal of Chemical Physics* 138.10 (2013), p. 104104 (cf. p. 30).
- [105] M. K. MACLEOD et T. SHIOZAKI. "Communication : Automatic code generation enables nuclear gradient computations for fully internally contracted multireference theory". In : *The Journal of Chemical Physics* 142.5 (2015), p. 051103 (cf. p. 30).
- [106] B. VLAISAVLJEVICH et T. SHIOZAKI. "Nuclear energy gradients for internally contracted complete active space second-order perturbation theory : Multistate extensions". In : *Journal of chemical theory and computation* 12.8 (2016), p. 3781-3787 (cf. p. 30).
- [107] J. W. PARK et al. "Imaginary shift in CASPT2 nuclear gradient and derivative coupling theory". In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 15.7 (2019), p. 4088-4098 (cf. p. 30).
- [108] J. W. PARK et T. SHIOZAKI. "Analytical Derivative Coupling for Multistate CASPT2 Theory". In : *J. Chem. Theory Comput.* 13.6 (juin 2017). Publisher : American Chemical Society, p. 2561-2570. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.7b00018](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00018). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00018> (cf. p. 30).
- [109] B. G. LEVINE, J. D. COE et T. J. MARTÍNEZ. "Optimizing conical intersections without derivative coupling vectors : application to multistate multireference second-order perturbation theory (MS-CASPT2)". eng. In : *J Phys Chem B* 112.2 (jan. 2008), p. 405-413. ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/jp0761618](https://doi.org/10.1021/jp0761618) (cf. p. 30).
- [110] T. MORI et S. KATO. "Dynamic electron correlation effect on conical intersections in photochemical ring-opening reaction of cyclohexadiene : MS-CASPT2 study". In : *Chemical Physics Letters* 476.1-3 (2009), p. 97-100 (cf. p. 30, 35).
- [111] J. W. PARK. "Single-State Single-Reference and Multistate Multireference Zeroth-Order Hamiltonians in MS-CASPT2 and Conical Intersections". In : *J. Chem. Theory Comput.* 15.7 (juill. 2019). Publisher : American Chemical Society, p. 3960-3973. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc](https://doi.org/10.1021/acs.jctc).

- 9b00067. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00067> (cf. p. 30).
- [112] J. W. PARK et al. "Multireference Electron Correlation Methods : Journeys along Potential Energy Surfaces". In : *Chem. Rev.* 120.13 (juill. 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 5878-5909. ISSN : 0009-2665. DOI : [10.1021/acs.chemrev.9b00496](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00496). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00496> (cf. p. 30).
- [113] N. MINEZAWA et T. NAKAJIMA. "Quantum mechanical/molecular mechanical trajectory surface hopping molecular dynamics simulation by spin-flip time-dependent density functional theory". In : *J. Chem. Phys.* 152.2 (jan. 2020). Publisher : American Institute of Physics, p. 024119. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.5132879](https://doi.org/10.1063/1.5132879). URL : <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5132879> (cf. p. 31).
- [114] H. URATANI, T. YOSHIKAWA et H. NAKAI. "Trajectory Surface Hopping Approach to Condensed-Phase Nonradiative Relaxation Dynamics Using Divide-and-Conquer Spin-Flip Time-Dependent Density-Functional Tight Binding". In : *J. Chem. Theory Comput.* 17.3 (mars 2021). Publisher : American Chemical Society, p. 1290-1300. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.0c01155](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01155). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01155> (cf. p. 31).
- [115] H. LONGUET-HIGGINS et E. ABRAHAMSON. "The electronic mechanism of electrocyclic reactions". In : *Journal of the American Chemical Society* 87.9 (1965), p. 2045-2046 (cf. p. 31).
- [116] H. HIRAO. "Correlation diagram approach as a tool for interpreting chemistry : an introductory overview". en. In : *WIREs Computational Molecular Science* 1.3 (2011). ISSN : 1759-0884. DOI : [10.1002/wcms.20](https://doi.org/10.1002/wcms.20) (cf. p. 31).
- [117] R. HOFFMANN et R. B. WOODWARD. "Conservation of orbital symmetry". en. In : 1 (1968), p. 6 (cf. p. 31).
- [118] F. BERNARDI, M. OLIVUCCI et M. ROBB. "Modelling Photochemical Reactivity of Organic Systems — A New Challenge to Quantum Computational Chemistry". en. In : *Israel Journal of Chemistry* 33.3 (1993). _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ijch.199300033>, p. 265-276. ISSN : 1869-5868. DOI : [10.1002/ijch.199300033](https://doi.org/10.1002/ijch.199300033). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ijch.199300033> (cf. p. 34).

- [119] P. CELANI et al. "Molecular "Trigger" for the Radiationless Deactivation of Photoexcited Conjugated Hydrocarbons". In : *J. Am. Chem. Soc.* 117.46 (nov. 1995). Publisher : American Chemical Society, p. 11584-11585. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja00151a026](https://doi.org/10.1021/ja00151a026). URL : <https://doi.org/10.1021/ja00151a026> (cf. p. 34).
- [120] M. GARAVELLI et al. "Relaxation Paths and Dynamics of Photoexcited Polyene Chains : Evidence for Creation and Annihilation of Neutral Soliton Pairs". In : *J. Am. Chem. Soc.* 122.23 (juin 2000). Publisher : American Chemical Society, p. 5568-5581. ISSN : 0002-7863. DOI : [10.1021/ja0003851](https://doi.org/10.1021/ja0003851). URL : <https://doi.org/10.1021/ja0003851> (cf. p. 34).
- [121] M. BOGGIO-PASQUA et al. "Can Diarylethene Photochromism Be Explained by a Reaction Path Alone? A CASSCF Study with Model MMVB Dynamics". In : *J. Phys. Chem. A* 107.50 (déc. 2003). Publisher : American Chemical Society, p. 11139-11152. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp036862e](https://doi.org/10.1021/jp036862e). URL : <https://doi.org/10.1021/jp036862e> (cf. p. 34).
- [122] M. GARAVELLI. "Computational Organic Photochemistry : Strategy, Achievements and Perspectives". en. In : *Theor Chem Acc* 116.1 (août 2006), p. 87-105. ISSN : 1432-2234. DOI : [10.1007/s00214-005-0030-z](https://doi.org/10.1007/s00214-005-0030-z). URL : <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0030-z> (cf. p. 34).
- [123] S. VANNI, M. GARAVELLI et M. A. ROBB. "A new formulation of the phase change approach in the theory of conical intersections". en. In : *Chemical Physics. Ultrafast Photoinduced Processes in Polyatomic Molecules* 347.1 (mai 2008), p. 46-56. ISSN : 0301-0104. DOI : [10.1016/j.chemphys.2007.09.055](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030101040700448X). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030101040700448X> (cf. p. 34).
- [124] M. A. ROBB. "Chapter Three - In This Molecule There Must Be a Conical Intersection". en. In : *Advances in Physical Organic Chemistry*. Sous la dir. d'I. H. WILLIAMS et N. H. WILLIAMS. T. 48. Academic Press, jan. 2014, p. 189-228. DOI : [10.1016/B978-0-12-800256-8.00003-5](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128002568000035). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128002568000035> (cf. p. 34, 47).
- [125] M. BOGGIO-PASQUA. "Computational Methods and Photochromism". In : juill. 2022, p. 19-37. ISBN : 9783527351046. DOI : [10.1002/9783527827626.ch2](https://doi.org/10.1002/9783527827626.ch2) (cf. p. 34).

- [126] L. LIU, J. LIU et T. J. MARTINEZ. “Dynamical Correlation Effects on Photoisomerization : Ab Initio Multiple Spawning Dynamics with MS-CASPT2 for a Model trans-Protonated Schiff Base”. In : *J. Phys. Chem. B* 120.8 (mars 2016). Publisher : American Chemical Society, p. 1940-1949. ISSN : 1520-6106. DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b09838](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09838). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09838> (cf. p. 35).
- [127] M. BARBATTI, J. PAIER et H. LISCHKA. “Photochemistry of ethylene : A multireference configuration interaction investigation of the excited-state energy surfaces”. In : *J. Chem. Phys.* 121.23 (déc. 2004). Publisher : American Institute of Physics, p. 11614-11624. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1807378](https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1807378). URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1807378> (cf. p. 35).
- [128] S. GOZEM et al. “Dynamic Electron Correlation Effects on the Ground State Potential Energy Surface of a Retinal Chromophore Model”. In : *J. Chem. Theory Comput.* 8.11 (nov. 2012). Publisher : American Chemical Society, p. 4069-4080. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/ct3003139](https://doi.org/10.1021/ct3003139). URL : <https://doi.org/10.1021/ct3003139> (cf. p. 35).
- [129] M. BOGGIO-PASQUA et al. “A computational strategy for geometry optimization of ionic and covalent excited states, applied to butadiene and hexatriene”. In : *J. Chem. Phys.* 120.17 (mai 2004). Publisher : American Institute of Physics, p. 7849-7860. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1690756](https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1690756). URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1690756> (cf. p. 35).
- [130] V. SANTOLINI et al. “Photochemical reaction paths of cis-dienes studied with RASSCF : the changing balance between ionic and covalent excited states”. In : *Molecular Physics* 113.13-14 (juill. 2015). Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1025880>, p. 1978-1990. ISSN : 0026-8976. DOI : [10.1080/00268976.2015.1025880](https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1025880). URL : <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1025880> (cf. p. 35).
- [131] Y. SHAO, M. HEAD-GORDON et A. I. KRYLOV. “The spin-flip approach within time-dependent density functional theory : Theory and applications to diradicals”. In : *J. Chem. Phys.* 118.11 (mars 2003). Publisher : American Institute of Physics, p. 4807-4818. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.1545679](https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1545679). URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1545679> (cf. p. 35, 37).

- [132] P.-F. LOOS et al. "Reference Energies for Double Excitations". In : *J. Chem. Theory Comput.* 15.3 (mars 2019). Publisher : American Chemical Society, p. 1939-1956. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.8b01205](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01205). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01205> (cf. p. 35, 38).
- [133] A. D. BECKE. "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories". In : *The Journal of chemical physics* 98.2 (1993), p. 1372-1377 (cf. p. 37).
- [134] N. MINEZAWA et M. S. GORDON. "Optimizing Conical Intersections by SpinFlip Density Functional Theory : Application to Ethylene". In : *J. Phys. Chem. A* 113.46 (nov. 2009). Publisher : American Chemical Society, p. 12749-12753. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/jp908032x](https://doi.org/10.1021/jp908032x). URL : <https://doi.org/10.1021/jp908032x> (cf. p. 37).
- [135] E. SALAZAR et S. FARAJI. "Theoretical study of cyclohexadiene/hexatriene photochemical interconversion using spin-Flip time-Dependent density functional theory". In : *Molecular Physics* 118.19-20 (oct. 2020). Publisher : Taylor & Francis_eprint : <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1764120>, e1764120. ISSN : 0026-8976. DOI : [10.1080/00268976.2020.1764120](https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1764120). URL : <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1764120> (cf. p. 37).
- [136] Z. RINKEVICIUS, O. VAHTRAS et H. ÅGREN. "Spin-flip time dependent density functional theory applied to excited states with single, double, or mixed electron excitation character". In : *J. Chem. Phys.* 133.11 (sept. 2010). Publisher : American Institute of Physics, p. 114104. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.3479401](https://doi.org/10.1063/1.3479401). URL : <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.3479401> (cf. p. 37).
- [137] A. BAKKAR et al. "Electrochemical control of the switching process of photochromic dimethyldihydropyrene derivatives". en. In : *Chemical Communications* 53.67 (2017). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 9360-9363. DOI : [10.1039/C7CC05223E](https://doi.org/10.1039/C7CC05223E). URL : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cc/c7cc05223e> (cf. p. 37, 53).
- [138] E. LOGNON et al. "Dependency of the Dimethyldihydropyrene Photochromic Properties on the Number of Pyridinium Electron-Withdrawing Groups". In : *ChemPhysChem* 21.14 (2020), p. 1571-1577 (cf. p. 37, 53, 54, 56).
- [139] M. W. SCHMIDT et al. "General atomic and molecular electronic structure system". en. In : *Journal of Computational Chemistry* 14.11 (1993), p. 1347-1363. ISSN : 1096-987X. DOI : [10.1002/jcc.540141112](https://doi.org/10.1002/jcc.540141112) (cf. p. 37).

- [140] A. I. KRYLOV et P. M. GILL. “Q-Chem : an engine for innovation”. en. In : *WIREs Computational Molecular Science* 3.3 (2013), p. 317-326. ISSN : 1759-0884. DOI : [10.1002/wcms.1122](https://doi.org/10.1002/wcms.1122). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1122> (cf. p. 37).
- [141] A. D. BECKE. “Density-functional thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange”. In : *J. Chem. Phys.* 97.98 (déc. 1993). Publisher : American Institute of Physics, p. 5648-5662. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913) (cf. p. 37).
- [142] H.-J. WERNER et al. “Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package”. en. In : *WIREs Computational Molecular Science* 2.2 (2012). *_eprint* : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.82>, p. 242-253. ISSN : 1759-0884. DOI : [10.1002/wcms.82](https://doi.org/10.1002/wcms.82). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.82> (cf. p. 37).
- [143] J. PATRICK ZOBEL, J. J. NOGUEIRA et L. GONZÁLEZ. “The IPEA dilemma in CASPT2”. en. In : *Chemical Science* 8.2 (2017). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 1482-1499. DOI : [10.1039/C6SC03759C](https://doi.org/10.1039/C6SC03759C). URL : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/sc/c6sc03759c> (cf. p. 38).
- [144] R. SARKAR et al. “Assessing the Performances of CASPT2 and NEVPT2 for Vertical Excitation Energies”. In : *J. Chem. Theory Comput.* 18.4 (avr. 2022). Publisher : American Chemical Society, p. 2418-2436. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.1c01197](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c01197). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c01197> (cf. p. 38).
- [145] P. Å. MALMQVIST et al. “The restricted active space followed by second-order perturbation theory method : Theory and application to the study of CuO₂ and Cu₂O₂ systems”. In : *J. Chem. Phys.* 128.20 (mai 2008). Publisher : American Institute of Physics, p. 204109. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.2920188](https://doi.org/10.1063/1.2920188). URL : <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2920188> (cf. p. 38).
- [146] V. SAURI et al. “Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory Restricted Active Space (RASPT2) Method for Electronic Excited States : A Benchmark Study”. In : *J. Chem. Theory Comput.* 7.1 (jan. 2011). Publisher : American Chemical Society, p. 153-168. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/ct100478d](https://doi.org/10.1021/ct100478d). URL : <https://doi.org/10.1021/ct100478d> (cf. p. 38).

- [147] T. H. DUNNING. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen". In : *J. Chem. Phys.* 90.2 (jan. 1989). Publisher : American Institute of Physics, p. 1007-1023. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.456153](https://doi.org/10.1063/1.456153). URL : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.456153> (cf. p. 38).
- [148] H. KOCH et al. "The CC3 model : An iterative coupled cluster approach including connected triples". In : *The Journal of chemical physics* 106.5 (1997), p. 1808-1818 (cf. p. 38).
- [149] P.-F. LOOS et al. "A Mountaineering Strategy to Excited States : Highly Accurate Reference Energies and Benchmarks". In : *J. Chem. Theory Comput.* 14.8 (août 2018). Publisher : American Chemical Society, p. 4360-4379. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.8b00406](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00406). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00406> (cf. p. 38).
- [150] P.-F. LOOS et al. "A Mountaineering Strategy to Excited States : Highly Accurate Energies and Benchmarks for Medium Sized Molecules". In : *J. Chem. Theory Comput.* 16.3 (mars 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 1711-1741. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.9b01216](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01216). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01216> (cf. p. 38).
- [151] P.-F. LOOS et al. "Mountaineering Strategy to Excited States : Highly Accurate Energies and Benchmarks for Exotic Molecules and Radicals". In : *J. Chem. Theory Comput.* 16.6 (juin 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 3720-3736. ISSN : 1549-9618. DOI : [10.1021/acs.jctc.0c00227](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00227). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00227> (cf. p. 38).
- [152] P.-F. LOOS et D. JACQUEMIN. "A Mountaineering Strategy to Excited States : Highly Accurate Energies and Benchmarks for Bicyclic Systems". In : *J. Phys. Chem. A* 125.47 (déc. 2021). Publisher : American Chemical Society, p. 10174-10188. ISSN : 1089-5639. DOI : [10.1021/acs.jpca.1c08524](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08524). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08524> (cf. p. 38).
- [153] M. VÉRIL et al. "QUESTDB : A database of highly accurate excitation energies for the electronic structure community". en. In : *WIREs Computational Molecular Science* 11.5 (2021), e1517. ISSN : 1759-0884. DOI : [10.1002/wcms.1517](https://doi.org/10.1002/wcms.1517) (cf. p. 38).
- [154] D. A. MATTHEWS et al. "Coupled-cluster techniques for computational chemistry : The CFOUR program package". In : *J. Chem. Phys.* 152.21 (juin 2020). Publisher : American Institute of Physics, p. 214108. ISSN :

- 0021-9606. DOI : [10.1063/5.0004837](https://doi.org/10.1063/5.0004837). URL : <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/5.0004837> (cf. p. 38).
- [155] M. BOGGIO-PASQUA, M. L. VIDAL et M. GARAVELLI. "Theoretical mechanistic study of self-sensitized photo-oxygenation and singlet oxygen thermal release in a dimethyldihydropyrene derivative". In : *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 333 (2017), p. 156-164 (cf. p. 61).
- [156] D. ROLDAN et al. "A multi-addressable switch based on the dimethyldihydropyrene photochrome with remarkable proton-triggered photo-opening efficiency". In : *Chemistry—A European Journal* 21.1 (2015), p. 455-467 (cf. p. 63).
- [157] F. TALOTTA et al. "Linkage photoisomerization mechanism in a photochromic ruthenium nitrosyl complex : new insights from an MS-CASPT2 study". In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 13.12 (2017), p. 6120-6130 (cf. p. 68).
- [158] B. CORMARY et al. "Structural influence on the photochromic response of a series of ruthenium mononitrosyl complexes". In : *Inorganic Chemistry* 51.14 (2012), p. 7492-7501 (cf. p. 69).
- [159] L. GASPARD. *Crystal-MEC programm*. <https://github.com/LeoGaspard/Crystal-MEC>. 2022 (cf. p. 75).
- [160] A. NIKIFOROV et al. "Assessment of approximate computational methods for conical intersections and branching plane vectors in organic molecules". In : *The Journal of chemical physics* 141.12 (2014), p. 124122 (cf. p. 86).
- [161] S. LEE et al. "Conical Intersections in Organic Molecules : Benchmarking Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent DFT (MRSF-TD-DFT) vs Spin-Flip TD-DFT". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 123.30 (2019), p. 6455-6462 (cf. p. 86).
- [162] M. WINSLOW, W. B. CROSS et D. ROBINSON. "Comparison of Spin-Flip TDDFT-Based Conical Intersection Approaches with XMS-CASPT2". In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 16.5 (2020), p. 3253-3263 (cf. p. 86).

ANNEXES

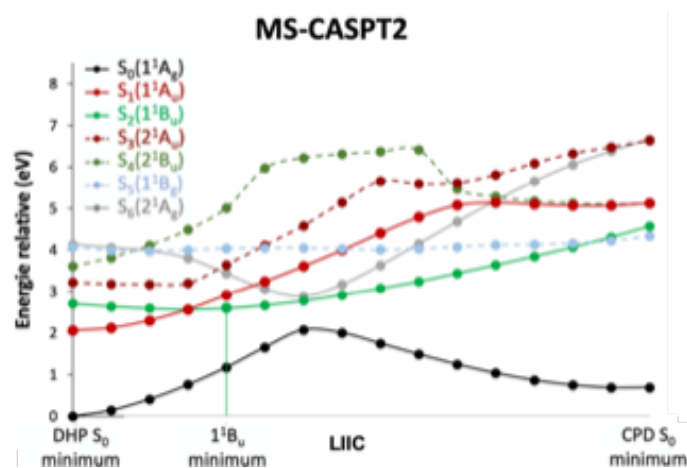


FIGURE A.1 : Profils des surfaces d'énergie potentielle le long du chemin de relaxation de l'état 1^1B_u réalisé en MS-CAPT2 à partir des géométries CASSCF.

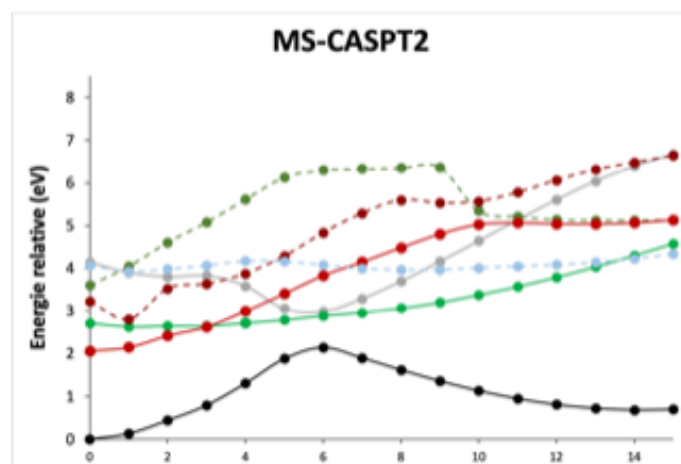


FIGURE A.2 : Profils des surfaces d'énergie potentielle le long du chemin de relaxation de l'état 2^1A_g réalisé en MS-CAPT2 à partir des géométries CASSCF.

