

UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Discipline :

Optique, Lasers, Physico-Chimie et Atmosphère

NICOLAS MOUTON

Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène
aniline par spectroscopie d'absorption transitoire
femtoseconde et analyse multivariée des données

Soutenue le 13 décembre 2011 devant le jury :

Rapporteurs

Thomas GUSTAVSSON	Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Christophe COUDRET	Chargé de Recherche, HDR, Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineurs

Anna DE JUAN	Professeur, Université de Barcelone (Espagne)
Stéphanie DELBAERE	Professeur, Université de Lille 2
Michel SLIWA	Chargé de Recherche, Université de Lille 1
Cyril RUCKEBUSCH	Maitre de Conférences, HDR, Université de Lille 1

Remerciements

Les travaux que j'ai réalisés au cours de ma thèse ont été effectués au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de l'Université de Lille 1 (LASIR, UMR 8516 CNRS). Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Guy BUNTINX, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années de thèse, ainsi que Monsieur Olivier POIZAT, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir intégré dans son équipe « *Photo-dynamique et réactivité en phase condensée* ». Je souhaite également remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour son financement sans lequel la réalisation de ces travaux n'aurait pas été possible. Mes remerciements vont aussi à la région Nord-Pas de Calais et à l'Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (EDSMRE) pour leurs aides financières m'ayant permis de participer à un échange avec l'Université de Barcelone d'une durée de 4 mois au total, ainsi que de participer à différents congrès d'envergures nationales et internationales.

Ces travaux ont été réalisés sous la direction de Monsieur Cyril RUCKEBUSCH, Maître de Conférences HDR à l'école d'ingénieurs Polytech'Lille de l'Université de Lille 1. Cette thèse a été également co-encadrée par Monsieur Michel SLIWA, Chargé de Recherche CNRS au LASIR. Je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements à tous les deux pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années, pour leur disponibilité, leur patience et pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances et de leurs expertises. Je les remercie également pour m'avoir transmis la motivation nécessaire pour poursuivre une carrière

Remerciements

d'enseignant-chercheur. Je souhaite également les remercier pour leur bonne humeur et leur convivialité qui ont fait de ces trois années une période riche en bons moments.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Stéphanie DELBAERE, Professeur de la Faculté de Sciences Pharmaceutiques de l'Université de Lille 2, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance, ainsi que pour m'avoir accordé sa confiance au travers d'un poste d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) au sein de son équipe, dans l'objectif de poursuivre les travaux menés durant ma thèse.

Que Messieurs Thomas GUSTAVSSON, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire Francis Perrin du CEA de Saclay (URA 2453 CNRS/CEA), et Christophe COUDRET, Chargé de Recherche HDR au Laboratoire des Interactions Moléculaires, Réactivité Chimique et Photochimique de l'Université P. Sabatier de Toulouse (IMRCP, UMR 5623 CNRS), trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à la lecture de mon manuscrit de thèse et pour m'avoir fait l'honneur de le juger.

Je tiens également à remercier chaleureusement Madame Anna De JUAN, Professeur au Département de Chimie Analytique de l'Université de Barcelone, pour sa collaboration dans la réalisation de ces travaux. Sa présence, son expertise et sa disponibilité furent une aide précieuse pour les développements méthodologiques réalisés lors de mes séjours à Barcelone. Sa bonne humeur ainsi que celle de l'ensemble de l'équipe de travail de Barcelone (Toni, Sara, Silvia, Joachim, Raimundo) m'ont permis de profiter pleinement de ces échanges avec l'Espagne. Je souhaite également la remercier pour avoir accepté de juger mon travail et pour avoir participé au jury de soutenance.

Je souhaite remercier Monsieur Abdenacer IDRISSE du LASIR pour sa collaboration aux calculs de chimie théorique. Je remercie également Monsieur Olivier DEVOS pour ses

Remerciements

conseils en matière d'analyse de données et pour son encadrement au cours de mon monitorat à Polytech'Lille.

Je tiens à saluer l'ensemble du personnel du LASIR qui a suivi de près ou de loin mon travail. Je les remercie pour avoir fait de ces trois années de thèse une période dont je me souviendrai longtemps. Je pense plus particulièrement à Matthieu « Lapin » HUREAU, pour sa constante bonne humeur, sa présence (qu'il s'agisse de discussions scientifiques ou non) et ses cannelés, et à Florence « Titiflo » FLECHELLE, pour m'avoir converti au café, pour sa patience lors de mes coups de stress, pour les longues discussions parfois sans queue ni tête et pour m'avoir détruit les deux bras. Je remercie également Julien « Juju » DUBOIS pour son aide en spectroscopie femtoseconde et pour son aptitude à partir dans des délires insoupçonnés, Jérémy « Chouchou » GAILLARD pour son humour et son style bien à lui, Bruno « Pingu » DEBUS, pour avoir été mon Padawan depuis son master jusqu'à sa thèse avec Plic et Ploc, Pascal « l'Amiral » WINDELS pour les instants syndicaux du jeudi midi et les longues discussions à la pause café, Alexandre « Alex » LEGRAND pour les soirées films régulières et pour les diverses BD échangées, Stéphanie SAY-LIANG FAT pour son humeur pétillante et sa réactivité face aux Lapins Crétins, et Maylis ORIO pour les nombreuses discussions autour d'un café ou d'une bière, ainsi que pour son aide en chimie théorique. J'adresse une mention spéciale à Marc « Bill » OFFROY, avec qui j'ai partagé l'« Aquarium » pendant ces trois ans de thèse, et à qui je dois bon nombre de délires et craquages encore non-expliqués (entre autres : le stabilo-ball, les tyrannosaures super sympas, l'IMI, etc.). J'ai également une petite pensée pour ceux que j'ai pu rencontrer au laboratoire ou ailleurs pendant ma thèse : Kasia, Myriam, Manue, Stéphane, Isabelle, Jean-Pierre, Cyrille, Seb, Jérémy, Mateuz, Suza, Gotard, Elodie et Thibaut.

Enfin, je voudrais adresser un grand merci à tous ceux qui m'ont suivi durant ces trois ans. Je pense en particulier à l'ensemble de mes proches pour leur continuel soutien et pour

Remerciements

leur présence, qu'ils soient tout près (Zaz, Lucie, Yannick, John, Esther, Elise, Philippe, Loïc, Mat, Vince, Laëtitia, Olivier, et l'ensemble des musiciens d'Atabak), ou plus loin (Jon, Justine, Julia, Raphou, Aurélie, Fanny, Chacha et Tosh, Nico G., FS, Guillaume, Lizzie, Flash, Damien et Alex). Enfin, je voudrais remercier mes parents, ma sœur, mon frère et ma belle-sœur, ainsi que tout le reste de ma famille, pour leur présence tout au long de cette thèse.

« Tout ce que je sais, c'est que je ne sais rien. »

Socrate (469 av. JC - 399 av. JC).

Sommaire

Remerciements	3
Sommaire	9
Listes	15
Introduction générale	17
Chapitre 1 : Photochromisme des salicylidène anilines	23
<i>Introduction</i>	25
1 <i>Photochromisme : historique et généralités</i>	25
2 <i>La famille des salicylidène anilines (ou anils)</i>	28
3 <i>Photo-dynamique du salicylidène aniline en solution</i>	32
3.1 Introduction	32
3.2 Spectroscopie électronique des différentes formes du SA dans l'état fondamental	33
3.3 Spectroscopie vibrationnelle des états fondamentaux du SA	36
3.4 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde des états excités du SA	38
3.4.a 1999 : Hypothèse de création de la forme trans-cétone à partir de la forme cis-cétone* non relaxée vibrationnellement.	38
3.4.b 2004 : Hypothèse de création de la forme trans-cétone à partir de la forme cis-cétone* froide	41
3.4.c 2007 : Etude du SA par spectroscopie de fluorescence femtoseconde up-conversion	43
3.4.d Existence de la forme cis-énol : étude du mécanisme de rotation concurrent à l'ESIPT	44
3.5 Etude théorique du SA : existence de la forme cis-énol	46
3.5.a Modélisation théorique par méthode Hartree-Fock	46
3.5.b Modélisation de la dynamique moléculaire du SA par méthode DFT	48

Sommaire

<i>Conclusion et bilan : objectifs de la thèse pour le SA</i>	50
Chapitre 2 : Analyse de données en spectroscopie femtoseconde	51
<i>Introduction</i>	53
1 Analyse cinétique des données spectrocinétiques femtosecondes	53
1.1 Principe d'acquisition des spectres d'absorption transitoire femtoseconde	53
1.2 Données spectrocinétiques d'absorption transitoire femtoseconde	56
1.2.a Généralités	56
1.2.b Artefacts cohérents de mesure	58
1.2.c Fonction de réponse instrumentale (IRF)	60
1.3 Modélisation paramétrique des données	63
1.3.a Analyse globale de déclin	63
1.3.b Analyse ciblée	66
1.3.c Discussion critique des approches paramétriques	66
2 Analyse multivariée de données spectrocinétiques femtosecondes	71
2.1 Description bilinéaire des données	71
2.2 Méthodes de résolution de courbes multivariées	74
2.2.a Principe de la méthode MCR-ALS	74
2.2.b Nombre de composantes et estimations initiales	76
2.2.c Contraintes	77
2.2.d Modélisation multi-expériences	78
2.2.e Contrainte cinétique en analyse multivariée	81
2.3 Discussion sur les performances des méthodes d'analyse multivariée en spectroscopie femtoseconde	83
<i>Conclusion et bilan : développements méthodologiques envisagés</i>	85
Chapitre 3 : Développements méthodologiques	87
<i>Introduction</i>	89
1 Méthode d'évaluation de la fonction de réponse instrumentale	89

Sommaire

1.1	Mesure de l'IRF	89
1.1.a	Comparaison de deux méthodes de mesure de l'IRF	89
1.1.b	Méthode de mesure de l'IRF adaptée dans le cadre de la thèse	92
1.2	Paramétrisation générale de l'IRF	93
2	<i>Prétraitement des retards du délai zéro dus à la GVD</i>	94
2.1	Mise en pratique du prétraitement	94
2.2	Programmes réalisés	97
3	<i>Convolution des modèles cinétiques dans les méthodes d'analyse multivariée de type MCR</i>	97
3.1	Etude de faisabilité	98
3.2	Développement d'une contrainte cinétique spécifique dans l'algorithme HS-MCR	101
4	<i>Validation des méthodes développées</i>	103
4.1	Présentation des lots de données simulées	103
4.1.a	Matrices simples	103
4.1.b	Données réalistes	106
4.2	Validation de la contrainte cinétique développée	108
4.2.a	MCR-ALS	108
4.2.b	HS-MCR	111
4.3	Tests de performance : données réalistes	113
4.3.a	Etude de rang	113
4.3.b	MCR-ALS	114
4.3.c	HS-MCR	116
	<i>Conclusion et bilan des développements effectués</i>	119
	Chapitre 4 : Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène aniline	121
	<i>Introduction</i>	123
1	<i>Etude des différents isomères du SA et du SAOMe</i>	124
1.1	Spectroscopie stationnaire des formes stables	124
1.1.a	Spectroscopie électronique	124
1.1.b	Spectroscopie vibrationnelle	127

Sommaire

1.2	Caractérisation des photoproduits métastables : effets de la longueur d'onde d'excitation	129
1.2.a	Modélisation par TD/DFT	130
1.2.b	Photoproduits métastables du SAOMe	133
1.2.c	Photoproduits métastables du SA	135
1.3	Bilan de l'étude des photoproduits du SA	142
2	<i>Etude du mécanisme de transfert de proton du SA par spectroscopie transitoire femtoseconde</i>	143
2.1	Mesures expérimentales	143
2.2	Etude du mécanisme du transfert de proton par analyse globale de déclin	146
2.3	Etude du mécanisme d'ESIPT par analyse multivariée	149
2.3.a	Exploration des données à l'aide de la méthode MCR-ALS	149
2.3.b	Modélisation cinétique du mécanisme d'ESIPT	155
2.4	Bilan sur le mécanisme d'ESIPT	159
3	<i>Etude de la photo-dynamique du SA après une excitation à 266 nm : caractérisation du mécanisme créant la forme cis-énol</i>	161
3.1	Etude de la photo-dynamique du SAOMe par d'absorption transitoire femtoseconde	162
3.1.a	Mesures expérimentales et premières interprétations	162
3.1.b	Etude du mécanisme de rotation du SAOMe par analyse multivariée	165
3.1.c	Modélisation cinétique du mécanisme de rotation	169
3.1.d	Bilan de l'étude du SAOMe	172
3.2	Etude de la photo-dynamique du SA excité à 266 nm	173
3.2.a	Mesures expérimentales	173
3.2.b	Séparation des espèces transitoires par analyse multivariée	176
3.3	Bilan de la caractérisation du mécanisme de rotation	183
	<i>Conclusion et bilan : Schéma réactionnel général de la photo-dynamique du SA</i>	184
	Chapitre 5 : Instrumentation et outils d'analyse de données	189
	<i>Introduction</i>	191
1	<i>Spectroscopie électronique</i>	191
1.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible stationnaire	191

Sommaire

1.2	Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde UV-visible	192
1.2.a	Instrumentation	192
1.2.b	Calcul de rendements quantiques	195
1.3	Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible	197
2	<i>Spectroscopie vibrationnelle</i>	202
2.1	Spectroscopie d'absorption IR stationnaire	202
2.2	Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR	202
3	<i>Outils d'analyse de données</i>	205
3.1	Algorithme de correction de GVD	205
3.2	Méthodes d'analyse multivariée de type MCR	207
3.2.a	Algorithme de résolution	207
3.2.b	Estimations initiales	208
3.2.c	Contraintes physico-chimiques	211
3.3	Algorithme de Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt	213
	Conclusion générale	217
	Annexes	223
	<i>Annexe 1 : Paramétrisation de la GVD</i>	225
	<i>Annexe 2 : Programmes réalisés</i>	227
	<i>Annexe 3 : Détails sur le code implémenté pour la prise en compte de l'IRF dans la méthode HS-MCR</i>	230
	<i>Annexe 4 : Etude de la robustesse du traitement de l'IRF en analyse multivariée</i>	232
	<i>Annexe 5 : Résidus des modélisations des jeux de données simulées par les méthodes MCR</i>	235
	<i>Annexe 6 : Décompositions en valeurs singulières des données expérimentales</i>	237
	<i>Annexe 7 : Liste des publications et des communications</i>	239
	Bibliographie	241

Listes

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile.

BSP : N,N'-bis(salicylidène)-p-phenylènediamine.

ESIPT : *Excited State Intramolecular Proton Transfer*.

EFA : *Evolving Factor Analysis*.

DADS : *Decay Associated Difference Spectra*.

GVD : *Group Velocity Dispersion*.

HS-MCR : *Hard- and Soft-Multivariate Curve Resolution*.

IR : Infrarouge.

IRF : *Instantaneous Response Function*.

IVR : *Intramolecular Vibrational Redistribution*.

MCR : *Multivariate Curve Resolution*.

MCR-ALS : *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares*.

NGLM : Algorithme de Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt.

SA : Salicylidène Aniline.

SADS : *Species-Associated Difference Spectra*.

SAOMe : *N-(2-methoxybenzylidène)aniline*.

SIMPLISMA : *SIMPLe to use Self-Modeling Mixture Analysis*.

SRA : *Stimulated Raman Amplification*.

SVD : *Singular Value Decomposition*.

TD/DFT : *Time-Dependent Density Functional Theory*.

UV : Ultra-violet.

VC : *Vibrational Cooling*.

XPM : *Cross-Phase Modulation*.

Liste des notations

* : Etat excité d'une molécule (niveau électronique).

θ, φ, ζ : Angle diédraux du SA.

ΔA : Variations d'absorbance.

a : Coefficient pré-exponentiel en analyse globale de déclin.

\mathbf{C} : Matrice de profils de concentration.

\mathbf{c} : Profil de concentration.

c : Représentation analytique de \mathbf{c} .

c_{ul} : Élément de la matrice \mathbf{C} .

cv : Critère de convergence.

Listes

D : Matrice de données spectrocinétiques.

d_{uv} : Élément de la matrice **D**.

E : Matrice de bruit.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

I : Expression analytique de la fonction de réponse instrumentale.

\mathbf{i}_σ : Description vectorielle de la fonction de réponse instrumentale.

J : Matrice Jacobienne.

K : Facteur empirique de correction de GVD.

k : Nombre d'espèces transitoires d'un mécanisme chimique.

k_i : Constante de réaction.

LOF : *Lack of Fit*.

p : Vecteur de paramètres.

p : Paramètre (modélisation paramétrique).

ρ : Terme de variance des résidus en analyse multivariée.

mp : Critère de Marquardt.

ϕ : Rendement quantique.

q : Quantité molaire.

S^T : Matrice de profils spectraux.

\mathbf{s}^T : Profil spectral.

s_{iv} : Élément de la matrice **S^T**.

ssq : *Sum of squares*.

σ : Paramètre de résolution temporelle.

t : Délai entre l'excitation de la molécule et l'instant d'observation.

t_{IRF} : Résolution temporelle.

τ_i : Temps caractéristique.

τ_{GVD} et τ_{BK7} : Retards.

Introduction générale

La photochimie est une science apparue au XIX^{ème} siècle qui s'intéresse au lien entre la lumière et les réactions chimiques. La lumière peut intervenir de plusieurs façons dans des réactions photochimiques, soit en tant que « réactif » lorsqu'elle est absorbée, soit comme un « catalyseur » si elle est absorbée puis réémise. Il existe de nombreux systèmes photochimiques naturels, les plus représentatifs étant la chlorophylle qui intervient dans le mécanisme de photosynthèse, l'ozone stratosphérique qui nous protège des rayonnements solaires ou encore la rhodopsine qui est une protéine de la rétine [1]. Dans cette thèse, nous allons nous intéresser aux molécules photochromes qui ont été étudiées depuis la fin du XIX^{ème} siècle. Ces molécules ont la particularité de posséder un mécanisme chimique photo-induit réversible (molécules photo-commutables), d'une part, et comme leur nom l'indique de présenter un changement de couleur sous irradiation, d'autre part [2, 3]. Plus généralement, le photochromisme d'une molécule correspond à un changement réversible de ses propriétés physiques sous irradiation. L'exemple d'application le plus parlant des molécules photochromes est le verre changeant de teinte en fonction de l'éclairement, largement utilisé en ophtalmologie. Concernant la photo-dynamique de ces composés, la vitesse de photo-commutation à température ambiante est très variable : elle peut s'étaler de la minute à la femtoseconde (10^{-15} seconde). Nous allons ici nous intéresser à des composés photochromes dont la vitesse de photo-commutation est extrêmement brève.

Parmi les molécules photochromes d'intérêt, les anils font intervenir un transfert de proton à l'état excité avec un temps caractéristique de l'ordre de 50 fs. L'intérêt de l'étude des anils réside dans la compréhension fondamentale de ce mécanisme de transfert de proton qui intervient également dans de nombreux processus naturels (protéines photochromes). Bien

que les anils aient fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques à l'échelle femtoseconde au cours de ces 20 dernières années, de récents travaux théoriques et expérimentaux ont amené à rouvrir la discussion concernant le mécanisme généralement admis pour décrire leur photochromisme. En effet, pour la description complète de ce processus, il faut prendre en considération l'existence d'un mécanisme compétitif au transfert de proton qui a été identifié dans les années 1960 lors d'études à l'échelle nanoseconde, mais qui n'a plus été mentionné par la suite dans les études femtosecondes pour des raisons liées à l'instrumentation. La compréhension complète de la photo-dynamique des anils photochromes implique donc la nécessité de caractériser de nouvelles espèces transitoires inconnues d'un point de vue spectral et cinétique. Pour ce faire, nous proposons dans cette thèse de réétudier cette photo-dynamique au travers du composé type qu'est le salicylidène aniline.

La spectroscopie résolue en temps à l'échelle femtoseconde est possible depuis l'avènement des lasers impulsions ultra-brefs [4-7]. Cette technique, basée sur le principe de la stroboscopie, permet d'observer l'évolution spectrale d'espèces transitoires dans les états excités de la molécule étudiée. On parle de spectroscopie transitoire femtoseconde et les données spectrocinétiques sont acquises par la technique optique pompe-sonde. La résolution temporelle est néanmoins limitée par la durée des impulsions lasers utilisées, correspondant à quelques centaines de femtosecondes pour les installations classiques. D'une manière générale, il convient de mesurer expérimentalement cette réponse qui ne peut pas être ignorée lors de l'analyse des données spectrocinétiques, en particulier pour l'étude de phénomènes photochimiques ultrarapides tels que les transferts de proton.

Parmi les méthodes d'analyse de données spectrocinétiques existantes, la plus courante en photochimie est l'analyse globale de déclin qui consiste à décrire l'évolution temporelle des données à l'aide de modèles paramétriques (sommées de fonctions

exponentielles) ajustés aux données à plusieurs longueurs d'onde simultanément. Cette méthode permet par ailleurs d'intégrer une description paramétrique de la réponse instrumentale. Néanmoins, pour l'analyse de systèmes complexes, tels que les mélanges spectrocinétiques, l'information produite par ces méthodes s'avère difficilement interprétable. Nous proposons donc de mettre en œuvre des méthodes originales d'analyse de données basées sur une approche chimiométrique et dédiées à la séparation des différentes contributions d'un mélange évolutif. Les méthodes de résolution de courbes multivariées permettent la description de données spectrocinétiques femtosecondes sous la forme d'une somme de contributions décrites par leurs profils temporels de concentration et les spectres purs qui leurs sont associés. Néanmoins, il est à ce jour nécessaire d'intégrer la fonction de réponse instrumentale dans des traitements chimiométriques (non-paramétriques). Ainsi, le second objectif majeur de cette thèse est d'adapter les méthodes d'analyse multivariée de façon à répondre à ce problème, dans l'optique de pouvoir caractériser le photo-dynamique ultrarapide des anils de manière efficace.

Ce manuscrit s'organise en cinq chapitres, complétés par sept annexes. Le premier chapitre propose une revue bibliographique critique des travaux majeurs menés sur la photochimie du salicylidène aniline. Il présentera le photo-mécanisme généralement admis dans la littérature. Il permettra enfin de pointer les lacunes concernant ce mécanisme et de cibler les études spectroscopiques à mener.

Le deuxième chapitre détaille la nature des données spectrocinétiques acquises par spectroscopie transitoire femtoseconde ainsi que les distorsions induites par la fonction de réponse instrumentale. Nous détaillerons également les méthodes d'analyse de données envisagées, aussi bien pour les approches paramétriques que pour les approches chimiométriques. L'objectif de ce chapitre est au final de déterminer les développements

méthodologiques à réaliser afin de prendre en compte la fonction de réponse instrumentale dans les méthodes de résolution de courbes multivariées.

Le troisième chapitre présente les différents développements méthodologiques réalisés. Nous discuterons de la technique de mesure de la fonction de réponse instrumentale et des informations qui en sont extraites. Nous détaillerons ensuite les développements effectués dans les outils d'analyse multivariée de type MCR-ALS (pour *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares*). Ces développements seront testés sur des données simulées. Cette partie du travail de thèse a été réalisée en collaboration avec le Dr. Anna de Juan du Département de Chimie Analytique de l'Université de Barcelone.

Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus pour la photo-dynamique du salicylidène aniline. Ces études ont été menées par spectroscopie d'absorption stationnaire, à l'échelle nanoseconde et à l'échelle femtoseconde, ainsi qu'à l'aide des outils développés dans le chapitre trois. Nous confirmerons tout d'abord l'existence du mécanisme concurrent au transfert de proton, puis nous le caractériserons. A l'issue de ce chapitre, nous proposerons un mécanisme général décrivant la photo-dynamique du salicylidène aniline, les spectres de l'ensemble des espèces transitoires identifiées, ainsi que les rendements quantiques de formation des différents photoproduits métastables créés. Etant donné le grand nombre de photoproduits et d'espèces transitoires identifiés dans ce chapitre, une aide-mémoire dépliant rappelant ses différentes conformations se situe après la bibliographie afin de permettre une lecture plus aisée.

Enfin, le dernier chapitre est un chapitre technique qui fournit le détail de différents systèmes de spectroscopie utilisés au laboratoire ainsi que des routines d'analyse de données. Si le lecteur n'est pas familier des techniques de spectroscopie d'absorption transitoire ou des

outils d'analyse multivariée, la lecture de ce chapitre constitue une base facilitant la compréhension des autres chapitres.

Cette thèse a été conduite dans le cadre d'un financement du Ministère de l'Education Nationale sur une durée de 3 ans. Le projet de recherche a fait partie intégrante d'un programme PICS CNRS (Projet International de Coopération Scientifique) établi entre le LASIR (Lille, UMR 8516), le LCP (UMR 8000), le Département de Chimie Analytique de l'Université de Barcelone (Espagne) et le Conseil Supérieur d'Investigation Scientifique de Barcelone (CSIS pour *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*). Cette collaboration a permis de financer un séjour de recherche de quatre mois au total à l'Université de Barcelone. Le LASIR fait également partie intégrante du Groupement de Recherche International *Phenics* (*Photoswitchable Organic Molecular Systems and Devices*). Les travaux exposés dans cette thèse ont été valorisés au travers de six publications (dont deux en tant que premier auteur) dans des revues internationales : deux dans des journaux de chimométrie et les quatre autres dans des revues de photochimie. Les résultats obtenus ont également été exposés lors de quatre communications orales au cours de congrès (trois congrès nationaux de photochimie et un congrès international de chimométrie).

Chapitre 1 : Photochromisme des salicylidène anilines

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le contexte chimique dans lequel s'inscrit ce travail, à savoir le photochromisme des salicylidène anilines. Nous allons pour cela faire un bilan des principaux résultats reportés à ce jour dans la littérature. Ces résultats nous permettront d'établir un mécanisme photochimique global pour ces composés. Nous nous intéresserons ensuite à préciser les points de ce mécanisme sur lesquels la littérature est évasive, voire incomplète, et qui nous semblent nécessiter des éclaircissements, en particulier concernant la dynamique des états excités de ces molécules. Cette étude bibliographique nous permettra enfin de tirer les objectifs à se fixer pour la caractérisation complète de la photodynamique du salicylidène aniline.

1 Photochromisme : historique et généralités

Le phénomène de photochromisme fut observé pour la première fois en 1867 par Fritzsche qui nota la décoloration d'une solution orangée de tétracène lors de son exposition à la lumière ainsi que sa régénération dans l'obscurité [8]. En 1876, ter Meer nota un changement de couleur, du jaune vers le rouge, d'un sel de potassium de dinitroéthane cristallin sous éclaircissement [9]. C'est en 1899 que Markwald décrivit les propriétés photochromes d'un composé organique (le 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1(4H)-one) et utilisa le terme « phototropie » [10]. Ce terme, utilisé jusque dans les années 1950, est aujourd'hui à éviter car il peut être confondu avec le « phototropisme » qui décrit la croissance des plantes

sous illumination. Hirshberg proposa la dénomination de « photochromisme », venant du grec *phos* (lumière) et *chroma* (couleur), lors de ses travaux sur les spiropyranes (cf. Tableau 1, page 22) et fut également à l'origine de l'idée d'utiliser les photochromes comme mémoires photochimiques [11-16].

Aujourd'hui, le photochromisme est défini comme la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes A et B, induite dans au moins un sens par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, les deux formes A et B possédant des spectres d'absorption différents [2, 17, 18]. La Figure 1 illustre cette définition et présente un exemple de cristaux photochromes de diaryléthènes (cf. Tableau 1) [19]. On distingue différentes classes de photochromes en fonction de la réaction retour de la forme B vers A. Si ce retour s'effectue thermiquement, il s'agit d'un photochrome de type T (thermique). Si, par contre, la réaction inverse se fait exclusivement de façon photochimique par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, on parle de photochromisme de type P (photochimique) [2, 17]. Les photochromes de type P sont bistables, c'est-à-dire qu'en l'absence d'irradiation, les deux formes A et B n'évoluent pas. Dans les années 1980, les photochromes de type T ont été appliqués dans la fabrication des verres ophtalmiques à transmission variable [3] qui est depuis devenue leur utilisation la plus répandue. De nos jours les photochromes de type T et P sont utilisés pour commuter de nombreuses autres propriétés physiques que l'absorbance. Récemment, de nombreux travaux ont été menés dans des domaines tels que les nanosystèmes photo-commutables [20-23], l'optique non-linéaire [24-27], la science des matériaux (semi-conducteurs) [28-30], la micromécanique [31-33], la microscopie de fluorescence haute résolution [34], ...

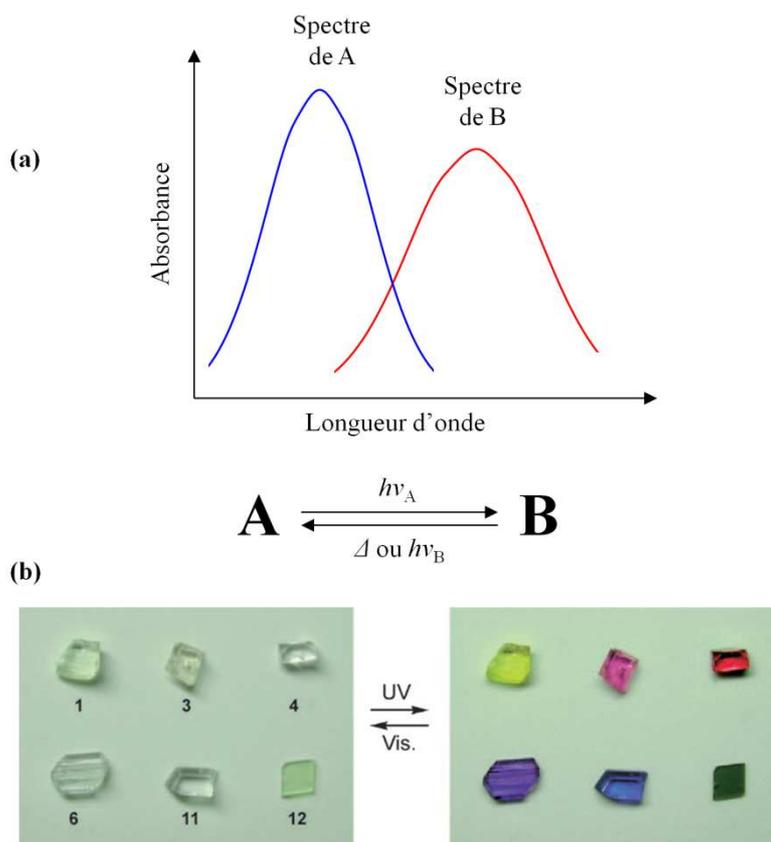
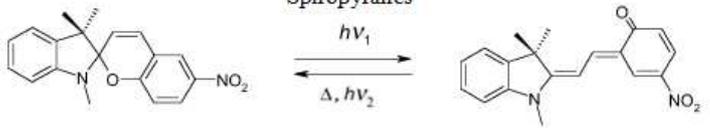
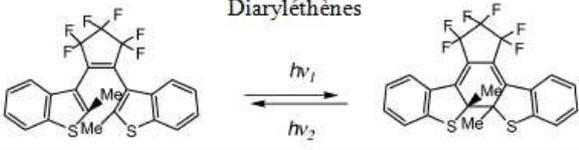
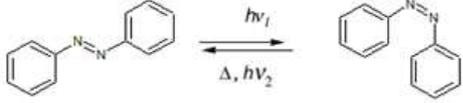
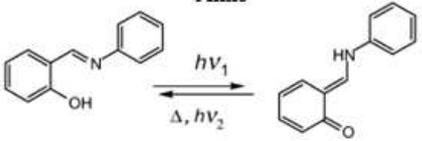


Figure 1 : Illustration du photochromisme. (a) L'espèce A évolue vers l'espèce B après absorption d'un photon de fréquence ν_A . Le retour de B vers A s'effectue soit par absorption d'un photon de fréquence ν_B , soit par voie thermique (symbole Δ). (b) Exemple du photochromisme à l'état cristallin des diaryléthènes [19].

Les différentes familles de molécules photochromes peuvent être regroupées selon la nature de la réaction induisant le photochromisme [2, 17, 18]. Le Tableau 1 présente ces différents groupes. On peut citer par exemple les réactions d'ouverture ou de fermeture de cycle et les familles associées : spiropyranes, spirooxazines, chromènes [23, 35-37], diaryléthènes [20, 30] ou fulgides [21]. Les réactions de photo-isomérisation de type *cis-trans* et/ou de tautomérisation sont aussi caractéristiques de nombreuses familles de molécules photochromes telles que les stilbènes et les azobenzènes [38-41], les salicylidène anilines (transfert de proton intramoléculaire suivi d'une isomérisation *cis-trans*) [42-57] ou encore certaines protéines photochromes [58-62].

Tableau 1 : Regroupement des familles de photochromes en fonction des réactions photo-induites et exemples associés [2, 17].

Réaction mise en jeu	Exemple
Ouverture de cycle	<p>Spiropyranes</p> 
Cyclisation photoinduite	<p>Diaryléthènes</p> 
Photo-iomérisation	<p>Azobenzènes</p> 
Tautomérisation	<p>Anils</p> 

2 La famille des salicylidène anilines (ou anils)

Les anils sont des bases de Schiff qui sont généralement synthétisées en solution alcoolique à partir d'un dérivé du salicyldaldéhyde et d'un dérivé d'aniline [63-65]. L'intérêt que l'on porte aux anils est double : 1) leur photochromisme cristallin permet de développer des photo-commutateurs moléculaires ultrarapides [20] qui peuvent supporter jusqu'à 50000 cycles sans dégradation ou perte des propriétés photochromes [66] ; 2) au niveau moléculaire (en solution), les bases de Schiff et les molécules faisant intervenir un transfert de proton intra/intermoléculaire photo-induit sont les molécules de bases de nombreux processus

naturels. L'étude des anils permet ainsi une meilleure compréhension au niveau fondamental de leurs photo-mécanismes.

Cinquante ans après leur découverte par Sénier et Shephard (début du XX^{ème} siècle) [67, 68], le groupe de Cohen a effectué une étude systématique des anils [42, 43, 47, 69]. Deux types d'anils existent à l'état solide : les anils photochromes et thermochromes [50, 70, 71]. Les anils photochromes sont caractérisés par le passage d'une poudre incolore / jaune à une poudre orange / rouge sous irradiation UV et dont le retour sous irradiation visible est très rapide (alors que leur retour thermique est de quelques minutes dans l'obscurité). D'autre part, les anils thermochromes sont caractérisés par un changement de couleur du jaune au rouge réversible en fonction de la température. Dans la littérature, il est mentionné que ces deux propriétés sont exclusives, mais il a été montré récemment que certains anils peuvent être à la fois thermochromes et photochromes [72]. De nombreuses études par spectroscopie stationnaire ou résolue en temps en absorption UV-visible et IR (de la milliseconde à la femtoseconde), par diffraction de rayons X sous irradiation et à différentes températures ont permis d'avancer qu'un transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol des anils (forme OH), stable et jaune, et la forme cétone orange-rouge (forme NH) est à l'origine de ces propriétés photochromes et thermochromes [50, 56, 73-76]. La différence essentielle entre ces deux propriétés réside dans la nature de la forme cétone et dans sa dynamique. Les anils thermochromes se caractérisent par un équilibre thermodynamique et un transfert de proton intramoléculaire dans l'état fondamental entre les formes énol et *cis*-cétone (jaune-orange, absorption vers 450 nm). Les anils photochromes sont caractérisés quant à eux par un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (ESIPT pour *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*) suivi d'une isomérisation *cis-trans* conduisant à la forme photochrome finale *trans*-cétone (orange-rouge, absorption vers 500 nm) [70]. La Figure 2 représente schématiquement les deux types d'anils et les mécanismes associés. Les groupements R₁ et R₂ représentent ici

les différents groupes fonctionnels pouvant être substitués au niveau des noyaux aromatiques. En solution tous les anils sont photochromes. Le retour à la forme énol thermodynamiquement stable s'effectue en quelques millisecondes par voie thermique en solution, alors qu'il peut se produire sur des échelles de temps s'étalant de la seconde au mois en phase cristalline [50, 77].

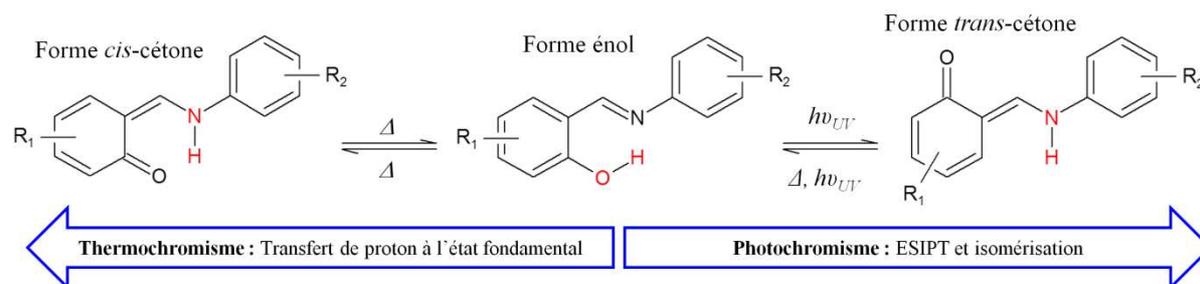


Figure 2 : Mécanismes des anils photochromes et thermo-chromes.

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement au mécanisme et à la photo-dynamique des anils photochromes en solution de manière à déterminer les différentes espèces transitoires ou métastables connues ainsi que leur cinétique. Plus précisément, le photochromisme des salicylidène anilines est caractérisé par un équilibre photo-induit entre une forme *trans*-énol jaune et une forme *trans*-cétone orange. Le mécanisme généralement mentionné est le suivant : l'absorption de lumière par la forme *trans*-énol stable induit un ESIPT ultrarapide (50 fs) conduisant à la forme *cis*-cétone excitée, notée *cis*-cétone*, puis à la forme finale *trans*-cétone par une isomérisation *cis-trans* en moins d'une dizaine de picoseconde (dans la suite le symbole * désignera la forme excitée d'un composé). Néanmoins certaines études théoriques et expérimentales suggèrent l'existence d'un chemin réactionnel compétitif à l'ESIPT : une photo-isomérisation *trans-cis* de la forme *trans*-énol excitée, notée *trans*-énol*.

Il faut noter que les noms des différents conformères des anils (*trans*-énol, *cis*-énol, *trans*-cétone, ...) peuvent porter confusion : la détermination *cis* / *trans* pour la forme énol fait référence à la double liaison C=N tandis que pour la forme cétone elle fait référence à la double liaison C=C. De plus l'utilisation des termes *cis* et *trans* seuls est simpliste car il existe différents conformères de chaque isomère en fonction de l'angle de torsion entre les deux cycles aromatiques. Il n'existe aucune expérience précise permettant de caractériser la géométrie des formes *cis/trans*-énol/cétone en solution. Seules les formes *trans*-énol et *trans*-cétone ont été déterminées par diffraction de rayon X. Enfin, les isomérisations peuvent impliquer différentes rotations concomitantes (doubles liaisons et angle de torsion entre les 2 groupes aromatiques) et/ou isomérisation par inversion / *hula twist*. Par souci de simplicité et de correspondance avec les travaux menés par le passé, nous conserverons les termes d'isomérisation *cis-trans* pour la double liaison C=N et *trans-cis* pour la double liaison C=C, ainsi que les notations *cis*-énol, *trans*-énol, *cis*-cétone et *trans*-cétone (cf. aide mémoire dépliant, après la bibliographie).

Ces dix dernières années, des progrès conséquents ont été réalisés concernant la compréhension du photochromisme des anils grâce aux techniques de spectroscopie transitoire femtoseconde. Cependant, il est difficile d'établir un mécanisme univoque car des informations précises manquent encore concernant leurs intermédiaires réactionnels mis en jeu, leur dynamique respective et leurs rendements quantiques. Nous allons donc faire le bilan des études publiées sur le photochromisme des anils en solution et à température ambiante pour mieux comprendre les enjeux de cette thèse et les études expérimentales qu'il nous faudra mener pour y répondre.

3 Photo-dynamique du salicylidène aniline en solution

3.1 Introduction

Il existe un très grand nombre d'anils et nous avons décidé de nous focaliser sur le composé le plus étudié : le 2-(hydroxybenzylidène)aniline, communément appelé salicylidène aniline et noté SA [49, 53, 55, 63, 64, 66, 74, 76]. Ce composé est présenté en Figure 3.a. L'intérêt principal du SA est qu'il est le composé à la base du mécanisme photochrome généralement établi pour l'ensemble des anils. De plus, ce composé est la molécule la moins substituée de sa famille ce qui permet de réaliser des études théoriques avec des temps de calcul raisonnables. A titre de comparaison, nous ferons également référence au *N*-(2-methoxybenzylidène)aniline (noté SAOMe, cf. Figure 3.b), qui est le dérivé méthylé du SA pour lequel la fonction alcool est substituée par un groupement méthoxy [63, 73, 78-80]. Cet anil n'est donc pas photochrome car le transfert de proton n'existe pas. Nous nous référerons aussi aux travaux menés récemment sur le *N,N'*-bis(salicylidène)-*p*-phénylènediamine (noté BSP, cf. Figure 3.c) [52, 56, 81-89]. Bien que cette molécule symétrique possède deux fonctions SA, il a été montré dans la littérature qu'un seul site subissait la photo-transformation sous irradiation. L'avantage du BSP est que son maximum d'absorbance pour la forme énol se trouve dans le visible (autour de 400 nm) ce qui a permis de réaliser de nombreuses études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. D'autre part, un grand nombre d'études (expérimentales et théoriques) ont été publiées très récemment à son sujet et semblent remettre en cause le mécanisme photochimique général des anils [56, 81, 82].

La Figure 3 représente donc les différents composés cités ci-dessus : on numérote les différents atomes de carbone du SA de façon à pouvoir discuter de l'évolution de sa structure

après irradiation. Cette numérotation est transposable au SAOMe et au BSP, en particulier pour la chaîne O-C₁₃-C₈-C₇-N-C₆-C₁. On définit également trois angles diédraux θ , φ et ζ formés respectivement par les atomes C₇-N-C₆-C₁, C₈-C₇-N-C₆, et C₁₃-C₈-C₇-N.

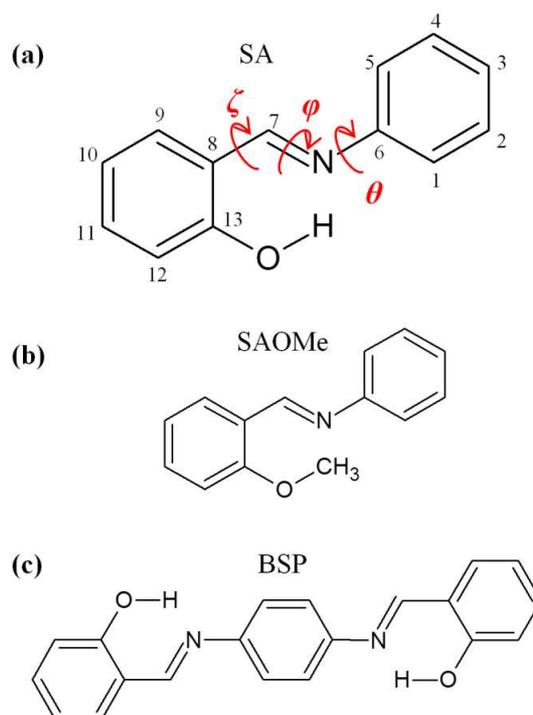


Figure 3 : Formules chimiques (a) du SA, (b) du SAOMe et (c) du BSP.

3.2 Spectroscopie électronique des différentes formes du SA dans l'état fondamental

La Figure 4 présente le spectre d'absorption stationnaire du SA dans l'acétonitrile ainsi que son spectre d'émission de fluorescence lors d'une excitation à 390 nm [55]. Cette figure montre également le spectre d'excitation du SA. Le spectre d'absorption stationnaire UV-visible de la forme *trans*-énol du SA montre essentiellement deux maxima d'absorption dans l'ultraviolet : l'un vers 335 nm, correspondant à une transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) ($\epsilon_{335} \sim 10000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l'autre vers 270 nm, attribué à une transition de plus haute énergie de type ($n \rightarrow \pi^*$) ($\epsilon_{266} \sim 12500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [53, 63, 76].

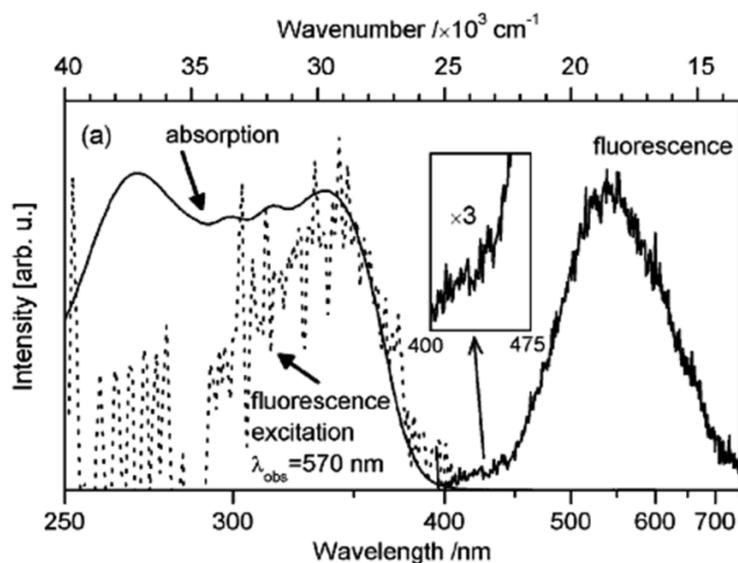


Figure 4 : Spectre stationnaire d'absorption UV-visible, d'émission ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$) et d'excitation du SA dans l'acétonitrile, d'après [55].

Le spectre d'émission de fluorescence du SA excité à 390 nm dans l'acétonitrile est caractérisé par une large bande entre 450 et 700 nm, présentant un maximum à $\sim 540 \text{ nm}$, correspondant à un déplacement de Stokes d'environ 10000 cm^{-1} [48, 49, 55, 79, 90]. Ce déplacement de Stokes anormalement élevé est significatif à la fois d'un changement de géométrie et d'un changement d'espèce chimique, *i.e.* il s'agit de la fluorescence de la forme *cis*-cétone* formée à la suite du transfert de proton photo-induit [91]. On observe également un léger épaulement de la fluorescence à 425 nm qui est généralement attribué à la fluorescence de la forme *trans*-énol* [49, 55]. La désactivation de la forme *cis*-cétone* par fluorescence est un processus minoritaire (rendement quantique 10^{-4} dans l'acétonitrile) par rapport à la relaxation non radiative vers la forme *cis*-cétone fondamentale et l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇ donnant la forme *trans*-cétone.

Le temps de vie de la forme *trans*-cétone étant de quelques millisecondes à température ambiante, elle ne peut être observée que par spectroscopie transitoire nanoseconde. Les premières études sur le SA ont été menées dans les années 1960 par

photolyse éclair à l'aide d'une lampe flash équipée d'un filtre passe-bas (250 – 400 nm) [92], dans différents solvants, à différentes températures, ou encore en fonction du pH. [44, 45, 64, 93, 94]. Deux bandes apparaissent instantanément : une bande d'absorption large centrée à 480 nm, caractéristique de la forme *trans*-cétone (cf. Figure 5), et une bande négative qui est caractéristique de la dépopulation en forme *trans*-énol fondamentale (non observable sur la Figure 5).

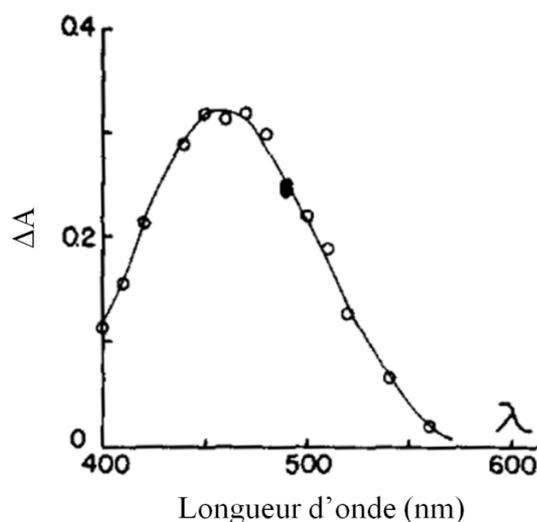


Figure 5 : Spectre de variation d'absorbance (ΔA) de la forme *trans*-cétone du SA obtenu par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde d'après [44].

Le temps de vie de la forme *trans*-cétone est mesuré grâce au déclin de la bande d'absorption qui lui est associé. Ce déclin suit une cinétique mono-exponentielle de quelques millisecondes dans des solvants polaires aprotiques (3.5 ms dans l'acétonitrile) [55]. Dans les mêmes conditions, la bande de dépopulation suit quant à elle un déclin bi-exponentiel caractérisé par un temps de l'ordre de la milliseconde et un autre temps de quelques secondes. Le premier temps est relatif à la disparition de la forme *trans*-cétone qui repeuple l'état fondamental. Le second temps caractéristique est attribué à l'espèce *cis*-énol métastable, issue d'un mécanisme de rotation du SA à partir de la forme *trans*-énol* et autour sa double liaison C₇-N (cf. Figure 3, page 33). En milieu basique, seule la rotation est observée car la bande de

dépopulation suit un déclin mono-exponentiel avec un temps de vie de quelques secondes [44, 45]. Ce mécanisme de rotation est en compétition avec l'ESIPT et, par conséquent, avec la formation de la forme *trans*-cétone. Les études montrent que le retour thermique de la forme *trans*-cétone est catalysé par le pH de la solution alors que celui de la forme *cis*-énol est quasiment indépendant du solvant. Des études récentes ont montré que, dans le cas du BSP, la forme *cis*-énol absorbe vers 260 nm [56]. Ceci explique qu'aucune bande d'absorption positive n'ait été observée pour cette forme du SA dans le domaine visible du spectre. L'existence de la forme *cis*-énol a été validée par des calculs de TD/DFT sur le BSP mais n'a jamais pu être mise en évidence pour le SA expérimentalement (bandes d'absorption caractéristiques, ...). Ces calculs ont démontré qu'il était possible de créer une forme énol twistée à l'état fondamental en passant par une intersection conique lors de la rotation de la forme *trans*-énol* autour de la double liaison C₇-N [53]. Etonnamment, dans les années 1990, les études par spectroscopie transitoire nanoseconde et femtoseconde ne font plus mention que du mécanisme d'ESIPT créant la forme *trans*-cétone, et ne traitent plus du mécanisme de rotation.

3.3 Spectroscopie vibrationnelle des états fondamentaux du SA

La Figure 6 présente le spectre stationnaire IR du SA dans l'acétonitrile deutéré, observé entre 1400 et 1700 cm⁻¹ [95]. L'attribution des bandes vibrationnelles a été réalisée en étudiant des échantillons du SA synthétisés avec les isotopes ¹⁵N et ¹⁸O [95-97]. Les bandes situées à 1620, 1574 et 1460 cm⁻¹ sont caractéristiques des modes d'élongation de la double liaison C₇-N de la fonction imine. Les autres bandes vibrationnelles correspondent aux modes de vibration des cycles aromatiques.

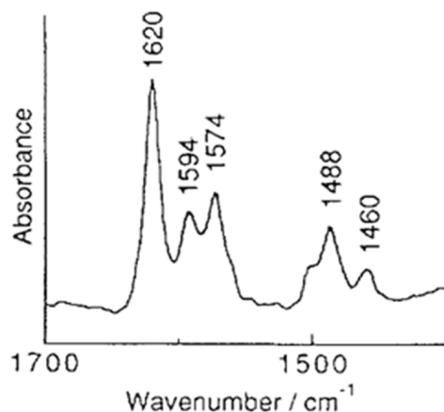


Figure 6 : Spectre d'absorption IR stationnaire du SA dans l'acétonitrile deutéré [95].

Une étude par spectroscopie vibrationnelle à l'échelle microseconde a été réalisée en 1993 par le groupe de Yuzawa et Hamaguchi pour avoir plus d'information sur la cinétique d'apparition de la forme *trans*-énol [95]. La Figure 7 représente les variations d'absorbance du SA dans l'acétonitrile deutéré entre 0 et 9 μ s après une excitation à 262 nm.

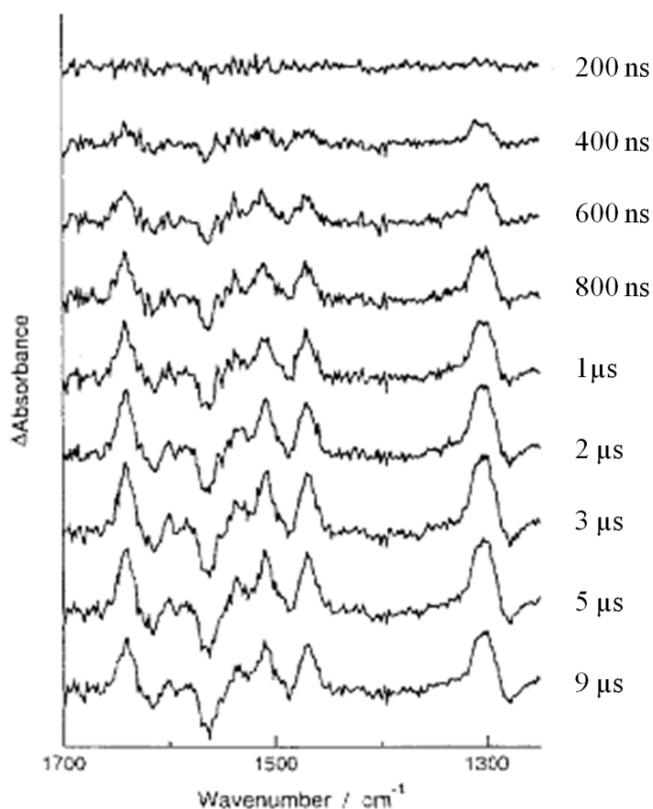


Figure 7 : Variations d'absorbance IR entre 0 et 9 μ s du SA excité à 262 nm dans l'acétonitrile deutéré [95].

Il faut noter que les auteurs ne font jamais mention de la forme *cis*-énol dans cette étude. Ils attribuent les quatre nouvelles bandes vibrationnelles apparaissant instantanément (respectivement à 1360, 1480, 1510 et 1640 cm^{-1}) à une seule espèce : la forme *trans*-cétone, dont le temps de vie est mesuré à 150 μs . Nous verrons dans la suite de cette thèse qu'en réalité, ces bandes peuvent au moins en partie être attribuées à la forme *cis*-énol.

3.4 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde des états excités du SA

Au cours des 20 dernières années, de nombreuses études sur le SA et ses dérivés ont été menées par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde en solution, en phase gazeuse et à l'état solide. Dans la suite, nous allons principalement nous focaliser sur les résultats obtenus en solution et à température ambiante.

3.4.a 1999 : Hypothèse de création de la forme trans-cétone à partir de la forme cis-cétone non relaxée vibrationnellement.*

Les premières études du SA en solution par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées en 1999 par Tamai et Mitra [98, 99] et ont été complétées en 2003 [48]. La Figure 8 représente les spectres d'absorption transitoire du SA excité à 360 nm dans l'acétonitrile à différents temps [48]. Elle représente également le photo-mécanisme proposé pour décrire la dynamique des états excités du SA (cf. Figure 8.b).

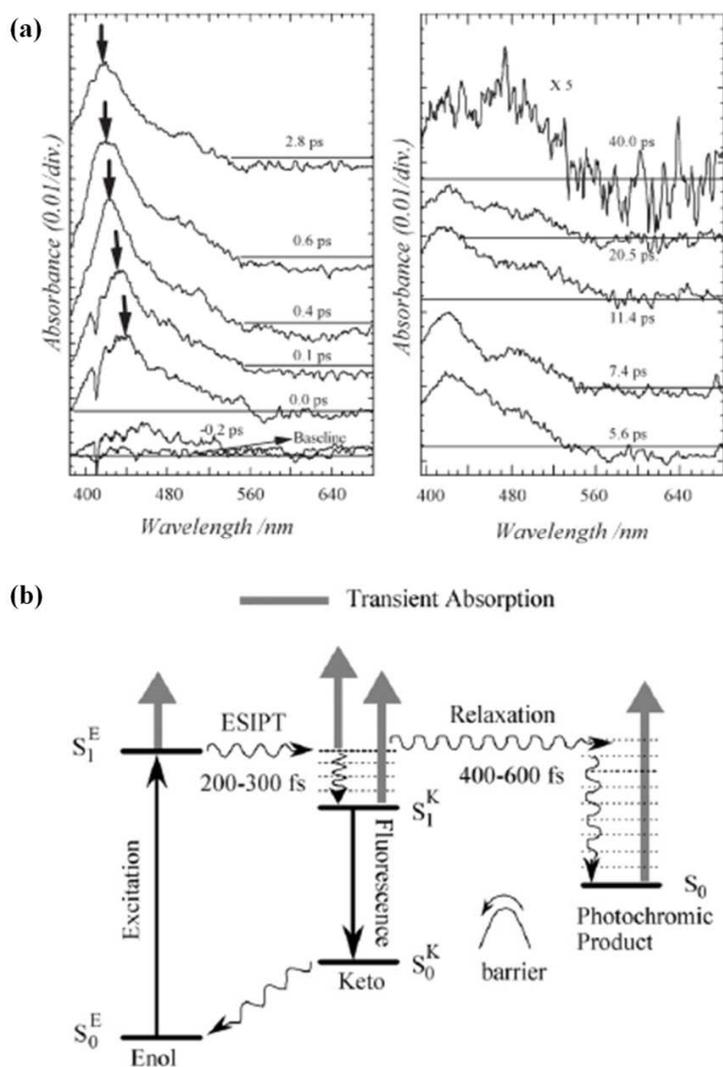


Figure 8 : Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde du SA dans l'acétonitrile, excité à 360 nm [48]. (a) Variations d'absorbance à différents temps entre -0.3 et 15 ps après une excitation à 360 nm, et (b) photo-mécanisme proposé pour le SA.

Sur les spectres de la Figure 8.a, on observe l'apparition instantanée d'une large bande d'absorption transitoire entre 400 et 600 nm attribuée à l'absorption de la forme *trans*-énol*, créée immédiatement après excitation de la forme *trans*-énol fondamentale. Cette bande disparaît très rapidement pour donner naissance à une bande large, caractérisée par une bande d'absorption positive ayant son maximum à 420 nm et une bande négative au-delà de 550 nm. La bande d'absorption est attribuée à la transition S_1 - S_n ($\pi \rightarrow \pi^*$) de la forme *cis*-cétone* [48, 55, 98, 99]. Par comparaison avec le spectre de fluorescence stationnaire (cf. Figure 4, page

34), la bande négative au-delà de 550 nm correspond au signal d'émission stimulée de la forme *cis*-cétone*. L'apparition de ces bandes est attribuable au transfert de proton et un temps caractéristique de l'ordre de 200 à 300 fs a été mesuré pour cette étape [48]. Il faut noter que ce temps correspond à la limite de résolution temporelle de l'expérience. Les auteurs ont observé que le maximum de la bande d'absorption de la forme *cis*-cétone* se déplaçait légèrement vers le bleu en 500 fs, de façon concomitante avec un rétrécissement de sa largeur spectrale. Ils ont attribué ce phénomène à la combinaison de plusieurs processus. Premièrement, la forme *cis*-cétone* issue du transfert de proton et non relaxée vibrationnellement (forme *cis*-cétone* « chaude »), formée juste après l'ESIPT, relaxe par un processus vibrationnel intramoléculaire (noté IVR pour *Intramolecular Vibrational Redistribution* [100]) ou par une interaction avec le solvant (noté VC pour *Vibrational Cooling* [100]) pour donner la forme *cis*-cétone* relaxée fluorescente (forme *cis*-cétone* « froide »). Deuxièmement, la forme *cis*-cétone* chaude évolue soit vers une forme *trans*-cétone non relaxée vibrationnellement, soit vers une forme *trans*-cétone ayant une géométrie intermédiaire par rapport à la forme finale. La bande d'absorption positive et l'émission stimulée de la forme *cis*-cétone* disparaissent de façon mono-exponentielle avec le même temps caractéristique d'environ 5 ps. Les auteurs ont confirmé ce temps par spectroscopie de fluorescence picoseconde.

Après cette disparition, on observe une bande d'absorption positive avec un maximum à 480 nm qui n'évolue plus et qui correspond au spectre de la forme *trans*-cétone dans son état fondamental, tel qu'il a déjà été observé par absorption transitoire nanoseconde (cf. Figure 5, page 35). Mitra et Tamai ont conclu que la forme *trans*-cétone finale était obtenue à partir de la forme *cis*-cétone* chaude en passant par une forme *trans*-cétone intermédiaire et que sa formation était inférieure à 5 ps (cf. Figure 8.b). Il semble néanmoins très difficile

d'être affirmatif concernant le temps réel d'apparition de la forme *trans*-cétone finale car sa bande d'absorption caractéristique est largement recouverte par celle de la forme *cis*-cétone*.

3.4.b 2004 : Hypothèse de création de la forme *trans*-cétone à partir de la forme *cis*-cétone* froide

En 2004, Ziolk *et al.* ont réalisé une nouvelle étude du SA dans l'acétonitrile en l'excitant à 390 nm par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde avec une résolution temporelle de 50 fs [55]. La Figure 9.a présente les spectres d'absorption transitoire observés entre 0 et 80 ps. La Figure 9.b présente quant à elle l'évolution temporelle de la réponse spectrale du SA à 420 nm (carrés), 470 nm (triangles) et 620 nm (cercles). Contrairement à l'étude précédente, ils n'ont pas observé la bande large d'absorption apparaissant instantanément, attribuée à l'absorbance de la forme *trans*-énol*, ni le déplacement et le rétrécissement de la bande d'absorption de la forme *cis*-cétone*, caractéristiques de sa relaxation vibrationnelle. Ils justifient leurs résultats par le fait que dans les travaux de Mitra et Tamai, la fonction de réponse instrumentale n'avait pas été correctement prise en compte (résolution temporelle, réponse du solvant, ...). Une autre raison pouvant expliquer les résultats de Ziolk est l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation plus faible en énergie que celle de Mitra et Tamai. Après le transfert de proton, l'énergie excédentaire de la forme *cis*-cétone* chaude est plus faible et le signal de relaxation vibrationnelle diminue. Les auteurs ont également observé les deux bandes d'absorption transitoire associées à la forme *cis*-cétone* (une bande d'absorption positive avec un maximum à 420 nm et une bande d'émission stimulée). La modélisation cinétique de l'évolution temporelle de ces bandes montre qu'elles apparaissent instantanément (cf. entête de la Figure 9.b). Ils déduisent donc que le transfert de proton s'effectue en moins de 50 fs, en accord avec la littérature sur des systèmes chimiques similaires [101-105].

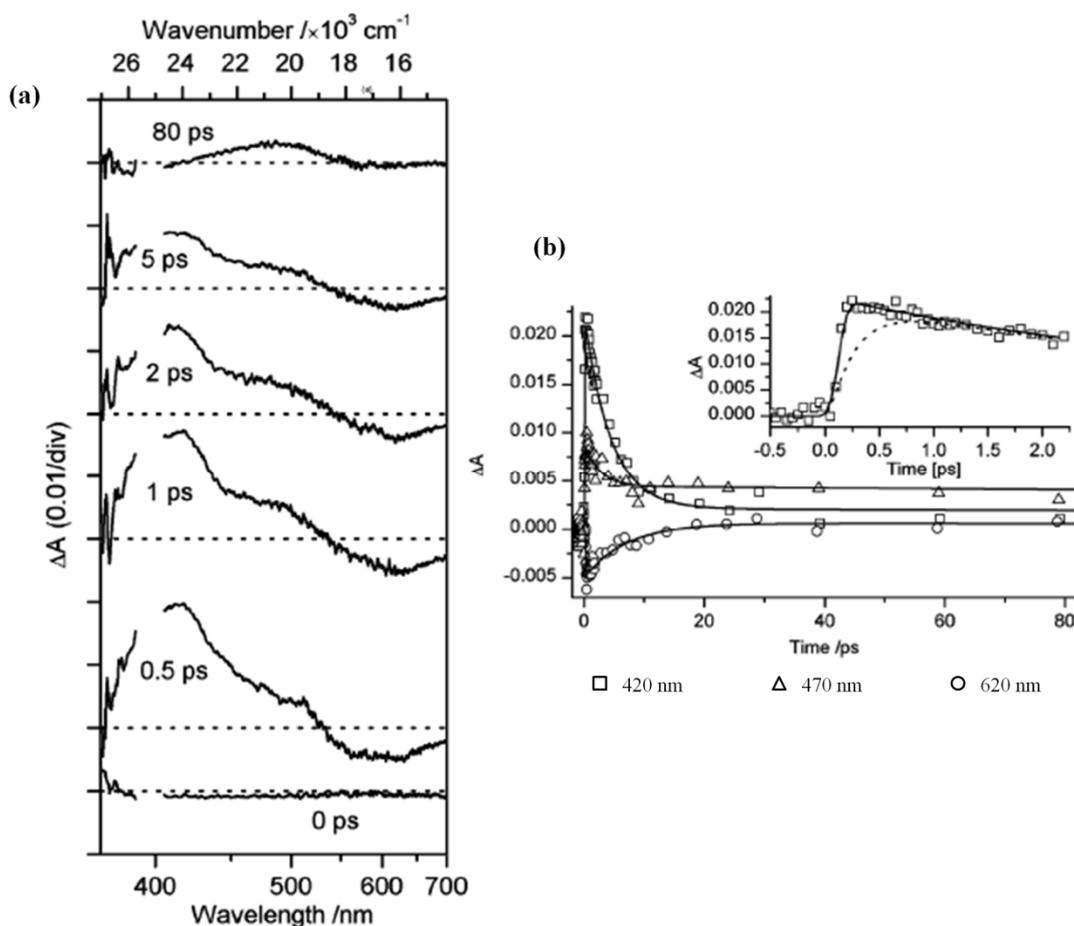


Figure 9 : Etude du SA excité à 390 nm dans l'acétonitrile par le groupe de Ziolk [55]. (a) Evolution des spectres transitoires entre 0 et 80 ps, (b) variations temporelles d'absorbance observées à 420 nm (carrés), 470 nm (triangles) et 620 nm (cercles).

Ziolk *et al.* ont observé que la bande d'absorption de la forme *cis*-cétone* était caractérisée par un déclin bi-exponentiel, dont le premier temps caractéristique est de 7 ps et le second est inférieur à 2 ps. A contrario, la bande d'émission stimulée disparaît avec un seul temps caractéristique estimé à environ 7 ps. Ils ont discuté de la nature du temps caractéristique court et ont abouti à deux hypothèses : 1) l'existence d'une forme *trans*-énol* twistée ($n \rightarrow \pi^*$), stabilisée par rotation selon la double liaison C₇-N et issue de la relaxation de la forme *trans*-énol* ($\pi \rightarrow \pi^*$), 2) l'existence de la relaxation vibrationnelle de la forme *cis*-cétone* chaude. Nous rediscuterons de la première hypothèse dans la section 3.5.a (page 46) de ce chapitre. Les auteurs envisagent plutôt la seconde hypothèse et considèrent que la forme

trans-cétone finale est issue de la forme *cis*-cétone* froide. Malheureusement, pour les raisons déjà évoquées précédemment, il n'y a aucune preuve expérimentale directe de cette hypothèse concernant l'apparition de la forme *trans*-cétone. Nous pouvons donc seulement conclure que la forme *trans*-cétone apparaît avec un temps caractéristique inférieur à 7 ps.

3.4.c 2007 : Etude du SA par spectroscopie de fluorescence femtoseconde up-conversion

Le mécanisme proposé par Ziolk *et al.* a été confirmé en 2007 par des études réalisées par le groupe de Peon. Ceux-ci ont étudié le SA en l'excitant à 385 nm dans l'acétonitrile par fluorescence femtoseconde up-conversion [49]. La Figure 10 présente les analyses cinétiques des profils temporels de fluorescence à différentes longueurs d'onde entre 500 et 650 nm. L'étude des déclinés de ces profils a permis d'extraire trois temps caractéristiques : 50 fs, 430 fs et 5,2 ps. Le premier temps n'est associé qu'aux longueurs d'onde inférieures à 560 nm et est dominant pour les courtes longueurs d'onde. Ce temps caractéristique est associé au transfert de proton, en accord avec les résultats précédents [55]. Le deuxième temps, observé en dessous de 590 nm, est associé à la fois à la relaxation vibrationnelle intramoléculaire (IVR) et au refroidissement vibrationnel (VC) de la forme *cis*-cétone* chaude. Pour les signaux de fluorescence correspondant à des longueurs d'onde au dessus de 600 nm, ces processus de relaxation vibrationnelle ne sont plus observés. Il s'agit donc de l'évolution de la forme *cis*-cétone* froide fluorescente seule, dont le temps de vie correspond au dernier temps caractéristique de 5,2 ps. Les auteurs ont également montré qu'il n'existait pas de barrière d'énergie à franchir lors de du transfert de proton grâce à une étude menée sur le SA deutéré dans les mêmes conditions expérimentales. Ce photo-mécanisme du SA (ESIPT en 50 fs, IVR et VC en 430 fs de la forme *cis*-cétone* chaude, et disparition de la forme *cis*-cétone* froide en 5 ps) est en accord avec des études par absorption transitoire

femtoseconde UV-visible et IR menées sur le HBT (2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole) [101, 104, 105].

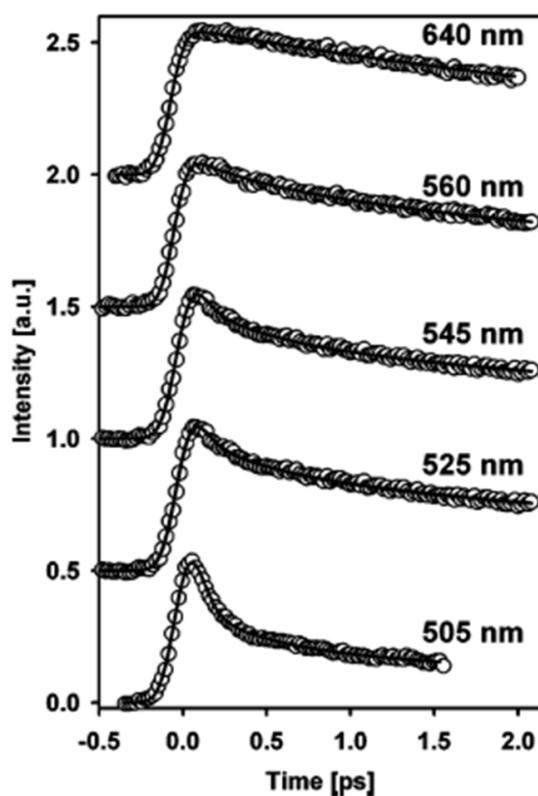


Figure 10 : Etude du SA excité à 385 nm dans l'acétonitrile par le groupe de Peon (profils temporels de fluorescence) [49].

Le seul point indéterminé reste toujours le mécanisme précis de création de la forme *trans*-cétone. De la même façon que Ziolk *et al.*, le groupe de Peon fait ici l'hypothèse que la forme *cis*-cétone* froide est le précurseur de l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇, sachant que le transfert de proton et les processus d'IVR/VC sont ultrarapides [49].

3.4.d Existence de la forme *cis*-énol : étude du mécanisme de rotation concurrent à l'ESIPT

Bien que le mécanisme de rotation du SA ait été mis en évidence lors des études par absorption transitoire nanoseconde [44, 45], il est surprenant de constater que la forme *cis*-énol et son mécanisme de formation n'aient jamais été pris en compte dans les études

femtosecondes pour le SA. Une explication possible est que la forme *cis*-énol n'absorbe pas dans le domaine spectral visible [56] et que les expériences d'absorption transitoire femtoseconde n'ont sondé que la fenêtre visible à ce jour. Il est également possible que l'apparition de la forme *cis*-énol soit dépendante de la longueur d'onde d'excitation. Les études menées dans les années 1960 étaient réalisées avec une lampe flash couvrant toutes les longueurs d'onde de l'UV, ce qui a peut-être permis d'observer la forme *cis*-énol à l'époque. Dans les années 1980 les études par absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde utilisaient au contraire des lasers impulsions monochromatiques (excitation à 355 nm en photolyse nanoseconde et autour de 390 nm en spectroscopie femtoseconde). Il est donc possible que la forme *cis*-énol ne soit pas créée à ces longueurs d'onde.

En 2006, Ziolek *et al.* ont sondé la bande de dépopulation du BSP excité à 400 nm par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. La conclusion de leurs observations a été qu'il existe un chemin réactionnel compétitif à l'ESIPT, correspondant à la formation de la forme *cis*-énol du BSP [56, 86, 88]. Le photo-mécanisme du BSP issu de ces travaux est présenté en Figure 11 et fait intervenir l'état ($n \rightarrow \pi^*$) de la forme *trans*-énol* comme précurseur de la forme *cis*-énol. Les auteurs ont introduit cet état suite à des calculs théoriques Hartree-Fock prédisant l'existence d'un minimum d'énergie (géométrie d'une forme énol twistée intermédiaire aux formes *cis* et *trans*) se situant en dessous de l'état S_1 (π, π^*) du BSP [52, 76]. Cet état peut être atteint par une rotation de la molécule autour de sa liaison C₇-N par rapport à la forme *trans*-énol*. Il n'y a actuellement aucune preuve expérimentale de cet état hormis le déclin bi-exponentiel des bandes d'absorption transitoire positives du BSP. Comme nous l'avons vu précédemment [55], ce déclin bi-exponentiel est probablement plutôt dû à l'existence de processus vibrationnels (IVR et VC) de la forme *cis*-cétone*.

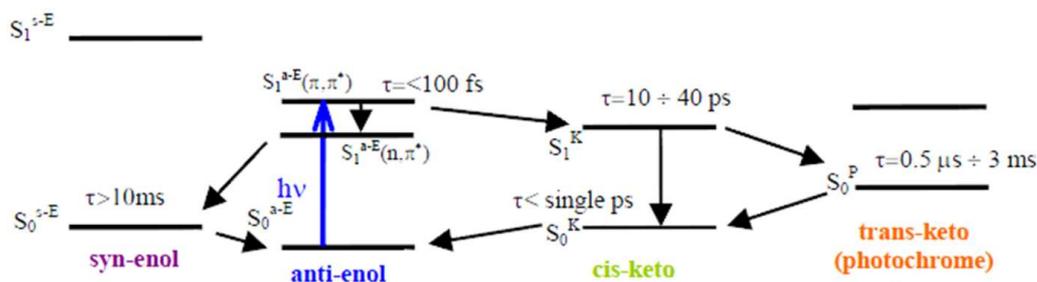


Figure 11 : Mécanisme proposé pour la photo-dynamique du BSP excité à 400 nm [88].

Une récente étude expérimentale du BSP couplée à des calculs de chimie théorique par TD/DFT a montré que l'état *trans*-énol* (n,π^*) n'existe pas en réalité, et que la forme *cis*-énol est créée en faisant intervenir une intersection conique [56]. Ces résultats nous amènent à revenir sur les différentes modélisations théoriques du SA reportées dans la littérature.

3.5 Etude théorique du SA : existence de la forme *cis*-énol

3.5.a Modélisation théorique par méthode Hartree-Fock

Dans les années 2000, le groupe du Professeur Grabowska a mené une première étude théorique approfondie du SA pour caractériser les différentes espèces transitoires et les chemins réactionnels photo-induits [76]. Ces travaux proposent une étude détaillée de la structure et des énergies des différents isomères du SA dans leur état fondamental et dans les états excités (*trans*-énol, *trans*-énol*, *cis*-cétone, *cis*-cétone*, *trans*-cétone, *trans*-cétone*) en utilisant la méthode Hartree-Fock (approche d'interaction de configuration ou CI, base 6-31G*) [106]. Le mécanisme qu'ils ont établi est présenté en Figure 12. A l'état fondamental, la géométrie de la forme énol du SA présente bien une conformation *trans*- car l'angle diédral φ est de 180° (cf. Figure 3, page 33). Par ailleurs, le noyau aromatique de l'aniline n'est pas dans le même plan que le noyau aromatique du salicylaldéhyde, de sorte qu'un angle de torsion est observé entre les deux cycles ($\theta \sim 45^\circ$). La liaison hydrogène entre la fonction énol

et la fonction imine implique que le noyau aromatique du salicylaldéhyde est coplanaire au pont formé entre les deux cycles.

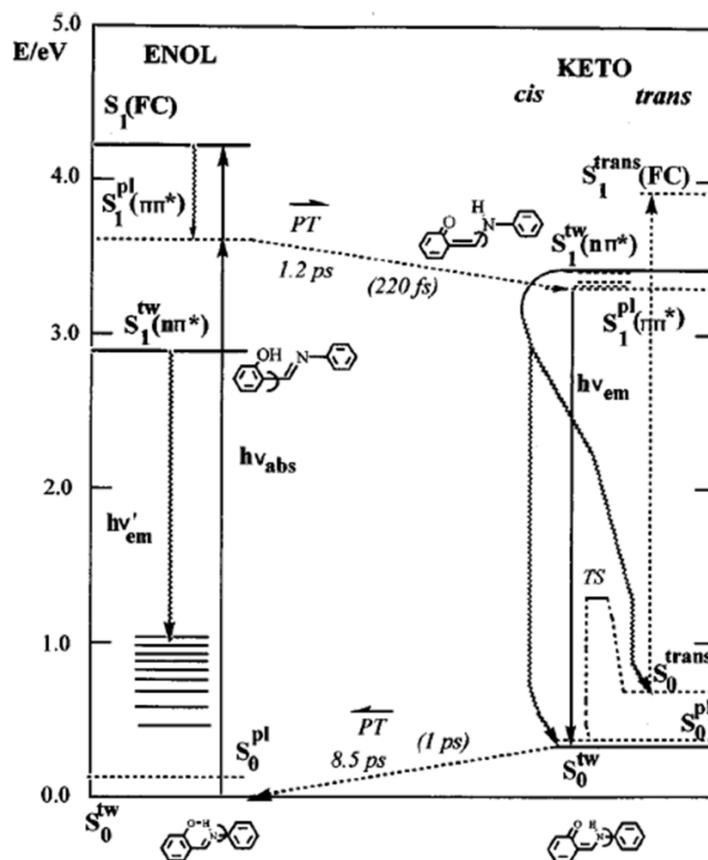


Figure 12 : Diagramme d'énergie présentant le photo-mécanisme du SA déterminé par méthode Hartree-Fock [76].

La première transition électronique autorisée lors de l'excitation du SA est de type $(\pi \rightarrow \pi^*)$ et l'état S_1 de la forme *trans*-énol* a une géométrie prédisposée pour le transfert de proton en raison de la liaison hydrogène entre les fonctions énol et imine. Les calculs de Grabowska *et al.* ont montré qu'il était possible de stabiliser une forme *trans*-énol* twistée par une rotation autour de la double liaison C₇-N faisant intervenir une conversion interne ($S_1(\pi-\pi^*)$, $\varphi = 0^\circ \rightarrow S_1(n-\pi^*)$, $\varphi = 80^\circ$) [76]. Cependant, ces calculs ne font pas état d'une forme *cis*-énol S_0 , comme le suggèrent pourtant les résultats expérimentaux obtenus par absorption transitoire nanoseconde.

3.5.b Modélisation de la dynamique moléculaire du SA par méthode DFT

En 2008, Moreno *et al.* [53] ont entrepris le même travail que le groupe de Grabowska en utilisant l'approche DFT et TD/DFT (*Time-Dependant Density Funtional Theory*, bases 6-31G(*d,p*) et 6-31G+(*d,p*), fonctionnelle B3LYP [107-112]). Ils ont mené une étude complète du photo-mécanisme du SA. Pour la forme *trans*-énol fondamentale, les résultats obtenus sont similaires à ceux du groupe de Grabowska : l'angle θ est estimé à 36° pour le SA. La Figure 13 présente le mécanisme qu'ils ont proposé pour la photo-dynamique du SA [53]. Contrairement aux calculs Hartree-Fock, leurs résultats ne montrent aucun état (n,π^*) pour la forme *trans*-énol* S_1 .

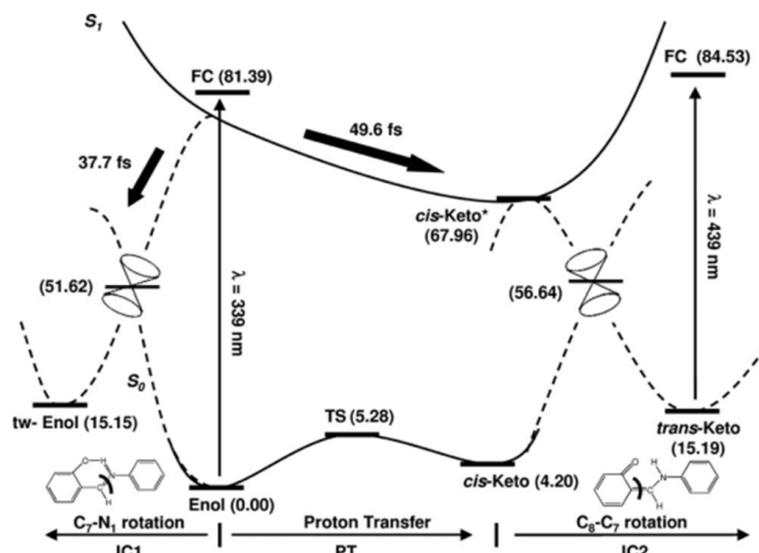


Figure 13 : Mécanisme décrivant la photo-dynamique du SA obtenu par TD/DFT et dynamique moléculaire. Les symboles coniques représentent des intersections coniques [53].

L'état S_1 de l'énol se désactive en faisant intervenir un ES IPT pour donner la forme *cis*-cétone* dans son état $S_1(\pi-\pi^*)$. Ce transfert de proton se fait sans franchir de barrière d'énergie et des simulations de dynamique moléculaire ont permis d'estimer son temps caractéristique à 49,6 fs [53]. La forme *cis*-cétone* issue de l'ES IPT n'est pas stable. La molécule va donc subir une rotation autour de la double liaison C_8-C_7 qui a pour effet de diminuer la différence d'énergie entre les états S_1 et S_0 de la forme cétone. La désactivation de

la forme *cis*-cétone* peut alors se produire selon plusieurs chemins réactionnels. Le premier processus est minoritaire et correspond à la fluorescence du SA dont le temps de vie est de quelques picosecondes (cf. section 3.2 de ce chapitre, page 33). Le second processus est une intersection conique entre les états S_1 et S_0 de la forme cétone par rotation autour de la liaison C_8-C_7 . En effet, les résultats des calculs TD/DFT ont montré que cette intersection conique a une énergie proche de la forme *cis*-cétone*. L'existence de cette intersection conique permet à la forme *cis*-cétone* issue du transfert de proton 1) de s'isomériser par rotation complète autour de la liaison C_8-C_7 pour donner la forme *trans*-cétone dans son état fondamental, ou 2) de redonner la forme *cis*-cétone dans son état fondamental, qui va par la suite repeupler l'état thermodynamiquement stable du SA.

Le mécanisme proposé en Figure 13 montre qu'il existe aussi un chemin réactionnel concurrent à l'ESIPT. En effet, la différence d'énergie entre les états S_1 et S_0 de la forme énoil diminue considérablement lorsque l'angle diédral φ tend vers 90° [53], favorisant ainsi la possibilité d'une intersection conique entre ces deux états. Selon cette approche, le mécanisme concurrent à l'ESIPT correspond donc à une rotation du SA autour de sa double liaison C_7-N , donnant une forme énoil twistée S_0 en passant par une intersection conique en 37,7 fs. L'étude de Moreno semble concorder avec la création de la forme *cis*-énoil observée par absorption transitoire nanoseconde. Ces hypothèses sont également en accord avec les calculs théoriques menés récemment sur le BSP [56]. L'interprétation de ces calculs reste limitée car, comme nous l'avons mentionné précédemment, chaque isomérisation *cis-trans* fait intervenir plusieurs rotations / inversions possibles pour obtenir les formes *cis* et *trans*-énoil. Par ailleurs, l'interprétation de ces calculs n'élucide pas le mécanisme de création de la forme *trans*-cétone. Les résultats expérimentaux par diffraction de rayons X invoquent plutôt une isomérisation *cis-trans* de la liaison C_8-C_7 sans rotation du squelette de la molécule (isomérisation dans le plan du pont imine, ou processus d'inversion) [113-115].

Conclusion et bilan : objectifs de la thèse pour le SA

En comparaison avec les études récentes menées par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde [48, 49, 55] et par des calculs théoriques [53], il est raisonnable de supposer que le mécanisme du SA est similaire à celui du BSP [56, 84, 88]. Il apparaît donc nécessaire de considérer le mécanisme de rotation concurrent à l'ESIPT dans la description des études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Par le passé, ce mécanisme n'a pas été considéré car la forme *cis*-énol est transparente dans la fenêtre spectrale visible, d'une part, et car sa formation peut être influencée par la longueur d'onde d'excitation, d'autre part. Différentes études ont également remarqué que les rendements quantiques de formation de la forme *trans*-cétone et de fluorescence sont inversement proportionnels à la longueur d'excitation [46]. A ce jour, ces résultats peuvent être remis en question puisque le chemin de rotation n'a jamais été pris en compte dans ces études.

Au cours de cette thèse, nous allons donc effectuer une étude approfondie du SA par spectroscopie d'absorption transitoire (nanoseconde et femtoseconde UV-visible) en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation. Nous essayerons de préciser le mécanisme de création de la forme *trans*-cétone, ainsi que le mécanisme de rotation. Pour la caractérisation du mécanisme de rotation, nous utiliserons le SAOMe comme composé de référence. Il faut noter que ce composé n'a par ailleurs jamais été mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ou femtoseconde. Enfin, nous déterminerons les rendements quantiques de formation des différents photoproduits pour les différentes longueurs d'excitation considérées.

Chapitre 2 : Analyse de données en spectroscopie femtoseconde

Introduction

Les mécanismes chimiques que nous souhaitons caractériser dans cette thèse font appel à des techniques de spectroscopie très spécifiques et requièrent des méthodes d'analyse de données adaptées. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser aux spécificités des données spectrocinétiques femtosecondes, puis nous évoquerons les méthodes paramétriques existantes pour traiter ces données. Nous verrons quelles sont leurs limites et pourquoi nous nous sommes orientés vers des outils chimiométriques d'analyse de données. Nous présenterons donc le principe de la résolution de courbes multivariées (MCR pour *Multivariate Curve Resolution*), ses avantages ainsi que ses limitations dans le cadre de la spectroscopie femtoseconde. Nous conclurons ce chapitre en évoquant les développements méthodologiques à réaliser sur ces méthodes d'analyse multivariée pour une étude efficace de la photo-dynamique des anils.

1 Analyse cinétique des données spectrocinétiques femtosecondes

1.1 Principe d'acquisition des spectres d'absorption transitoire femtoseconde

Contrairement aux techniques d'absorption transitoire nanoseconde qui utilisent une lumière de sonde stationnaire, les détecteurs utilisés en spectroscopie d'absorption transitoire

femtoseconde n'ont pas une réponse temporelle suffisante pour enregistrer les variations de signal en dessous d'une dizaine de picoseconde. La femtochimie a donc recours au principe de stroboscopie en utilisant deux impulsions lasers femtosecondes [116-123]. La Figure 14 illustre l'acquisition réalisée lors de l'étude de la photo-transformation d'une espèce A en une forme B par cette technique.

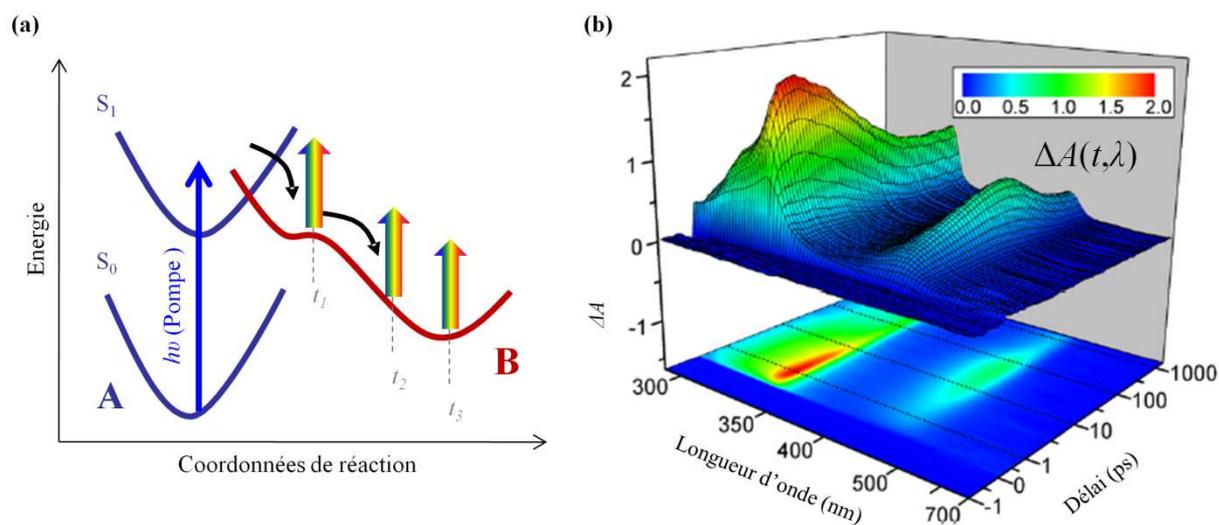


Figure 14 : Principe d'acquisition de données en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. (a) Photo-transformation d'une espèce A en une forme B. La flèche bleue représente l'excitation par la pompe, les autres flèches représentent les transitions S₁-S_n des états excités à différents délais t₁, t₂ et t₃; (b) variations d'absorbance acquises pour différents délais pompe-sonde [124].

Une impulsion femtoseconde de pompe monochromatique de forte puissance permet de déclencher la photo-réaction en faisant passer une certaine quantité de molécules (environ 5%) vers les niveaux électroniques excités, par transition verticale de type Franck-Condon. Une seconde impulsion femtoseconde de faible puissance, dite de sonde (généralement polychromatique, on parle de continuum spectral [125]), permet d'enregistrer à l'aide d'un détecteur multicanal l'absorbance des molécules excitées en traversant l'échantillon à un instant t après l'excitation. Il est ainsi possible de « prendre une photographie » des molécules excitées au délai t . Pour cela, l'impulsion sonde est divisée en deux faisceaux : un faisceau de

référence et un faisceau sonde, comme pour un spectrophotomètre d'absorbance à double faisceaux. Le délai t est déterminé en contrôlant le chemin optique de l'impulsion pompe par rapport de l'impulsion sonde, à l'aide d'une ligne à retard optique. Le pas de déplacement de cette ligne à retard est de $0,1 \mu\text{m}$, un déplacement de $0,3 \mu\text{m}$ correspondant à un délai de 1 fs. L'acquisition est répétée pour différents délais t afin d'observer l'évolution des molécules après excitation (entre chaque excitation par la pompe, l'ensemble des molécules excitées de l'échantillon doit être revenu au même état fondamental). En réalité, l'impulsion sonde mesure l'absorbance totale de l'échantillon, c'est-à-dire celle des molécules excitées par la pompe (environ 5%) et celle des molécules non excitées (95%). Sachant que l'on s'intéresse à la dynamique des espèces excitées, il est plus adéquat de travailler avec des données de différence, *i.e.* les données acquises correspondent à la variation d'absorbance $\Delta A(t, \lambda)$ (il est également possible de trouver dans la littérature le terme ΔOD pour *optical density variation*). Ces variations d'absorbance sont enregistrées en mesurant l'absorbance de l'échantillon sans et avec excitation par la pompe pour un même délai (cf. relation (1)) [126-128]. De cette façon, seule l'évolution spectrale des espèces excitées est observée. Ceci est d'une grande utilité dans la mesure où les variations d'absorbance caractéristiques des états excités sont généralement faibles par rapport au niveau d'absorbance du spectre stationnaire de l'échantillon. Un descriptif plus détaillé des expériences d'absorption transitoire femtoseconde que nous avons utilisé au laboratoire est donné dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

$$(1) \quad \Delta A(t, \lambda) = A^{\text{avec pompe}}(t, \lambda) - A^{\text{sans pompe}}(t, \lambda)$$

Les données spectrocinétiques sont donc dépendantes du temps et de la longueur d'onde et peuvent se représenter de manière bidimensionnelle (cf. Figure 14.b).

La résolution temporelle de ce type d'acquisition est égale au produit des largeurs temporelles des impulsions de pompe et de sonde. Elle est généralement d'une centaine de femtosecondes pour les installations de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde classiques. Les méthodes de filtrage par transformée de Fourier [129-133] permettent certes de diminuer les limitations de la résolution temporelle mais déforment les données acquises, ce qui peut biaiser leur analyse et leur interprétation.

1.2 Données spectrocinétiques d'absorption transitoire femtoseconde

1.2.a Généralités

Les données spectrocinétiques femtosecondes résultent de la superposition de trois signaux issus de phénomènes physiques distincts, représentés sur la Figure 15 [134] :

1) la première contribution est appelée « dépopulation » ou « blanchiment » (flèche bleue, cf. Figure 15.a) et correspond au dépeuplement de l'état fondamental de l'échantillon lorsque celui-ci est excité. Après l'excitation, la population des molécules dans leur état fondamental va diminuer et la sonde va être moins absorbée dans la région spectrale associée au spectre d'absorption stationnaire. Cela se traduit ainsi par des variations d'absorbance négatives (cf. Figure 15.b).

2) Le second type de signal observable est également caractérisé par des variations d'absorbance négatives. Il correspond à l'émission stimulée des états excités (transitions représentées par la flèche verte, cf. Figure 15.a). Ce signal provient de la désexcitation radiative de ces états excités induite par la sonde. Même si les probabilités de fluorescence et d'émission stimulée sont différentes, on observe généralement ce signal dans la région

spectrale correspondant à la fluorescence stationnaire du système chimique étudié car elle correspond à une transition permise.

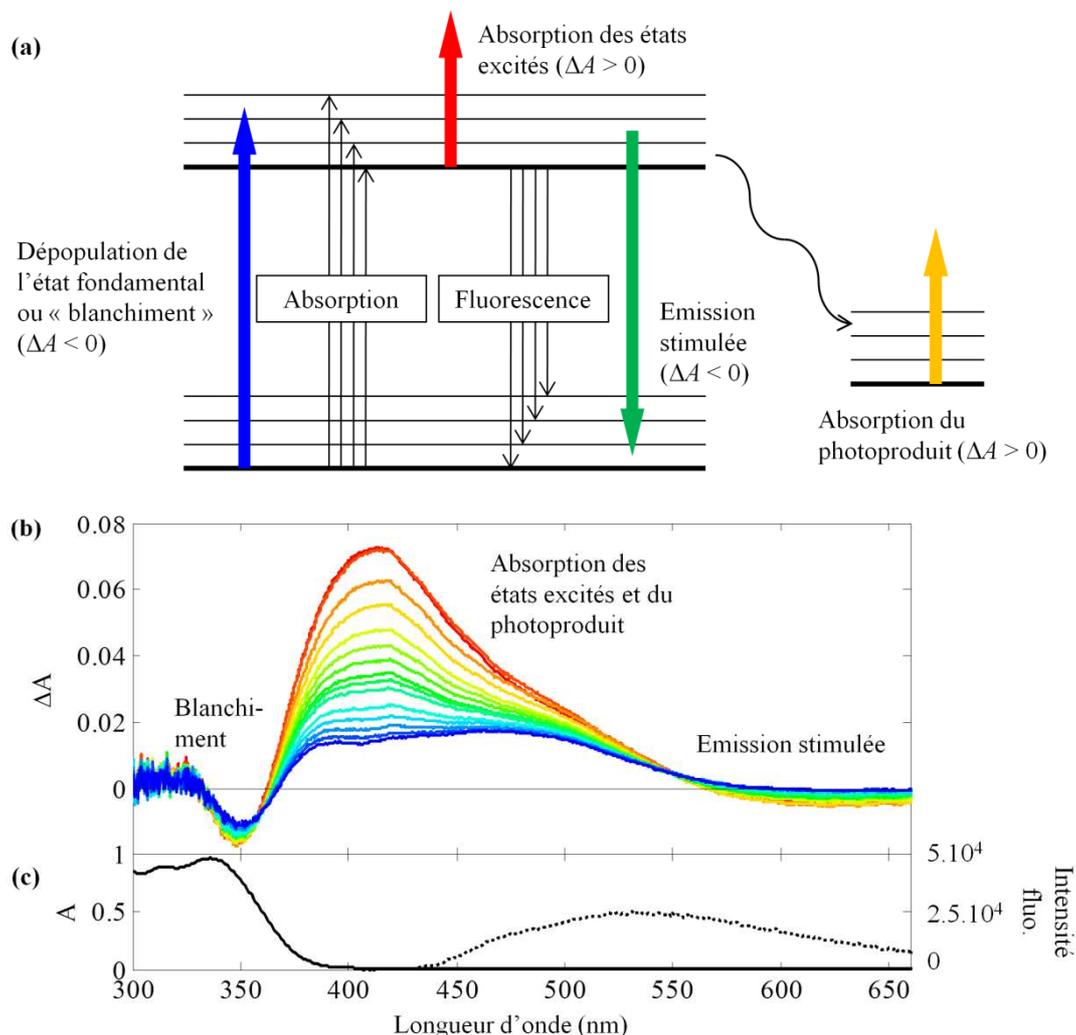


Figure 15 : Signaux contribuant aux données observées en d'absorption transitoire femtoseconde. (a) Schéma décrivant les transitions observées par la sonde, (b) variations d'absorbance illustrant la dépopulation, l'émission stimulée et l'absorption des états excités, (c) spectres d'absorption stationnaire (trait plein) et de fluorescence (trait discontinu).

3) Le dernier type de signal contribuant aux spectres de variation d'absorbance est lié à l'absorption des différents états excités et des photoproduits finaux (transitions représentées par les flèches rouge et jaune, cf. Figure 15.a). Ces contributions se traduisent par des variations d'absorbance positives [4]. L'étude de ces bandes d'absorption et de leurs évolutions respectives permet de caractériser les différentes espèces transitoires. Néanmoins,

leurs recouvrements sont parfois importants et des outils d'analyse de données spécifiques peuvent être nécessaires pour séparer les différentes espèces intervenant.

1.2.b Artefacts cohérents de mesure

En réalité, les données sub-picosecondes acquises par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sont encore plus complexes. En effet, il faut également tenir compte des signaux propres au système d'acquisition (cellule, fenêtre) et au milieu dans lequel est étudié l'échantillon (solvant) à ces échelles de temps. L'observation de ces signaux est liée à l'absorption d'impulsions femtosecondes de forte puissance crête. Parmi ces signaux, nous allons principalement nous pencher sur les signaux perturbateurs liés à des artefacts cohérents de mesure. Ceux-ci se superposent aux réponses spectrocinétiques des espèces transitoires de l'échantillon excité et doivent être pris en compte dans les méthodes d'analyse de données pour obtenir un mécanisme photochimique final correct.

Les artefacts cohérents de mesure correspondent à la réponse à l'excitation du milieu dans lequel est étudié l'échantillon. La génération de ces artefacts résulte de la présence simultanée d'un photon de la pompe et d'un photon de la sonde, ce qui n'est possible que lors du recouvrement temporel des deux impulsions aux délais sub-picosecondes [135-137]. Cette réponse du solvant est souvent inévitable en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. On recense majoritairement trois types d'artefacts cohérents : 1) l'absorption à deux photons qui correspond à l'absorption simultanée d'un photon de pompe et d'un photon de sonde par le solvant [138, 139], 2) l'amplification Raman stimulée (ou SRA : *Stimulated Raman Amplification*) qui est une diffusion Raman stimulée par un photon de sonde [140, 141], et 3) la modulation de phase croisée (ou XPM pour *Cross-Phase Modulation*) qui est induite par des variations locales de l'indice de réfraction du milieu lors du passage de la pompe (effet Kerr) [136, 142]. La Figure 16 illustre ces trois types de signaux perturbateurs. La Figure 16.a représente le signal d'absorption à deux photons obtenu dans une lame de BK7

de 150 μm d'épaisseur, excitée à 400 nm et sondée à plusieurs longueurs d'onde entre 425 et 525 nm. La Figure 16.b présente quant à elle les signaux de SRA et XPM observables en excitant un échantillon d'acétonitrile pur (chemin optique de 2 mm) à 400 nm. On notera que les variations d'absorbance sont normalisées et présentées avec un facteur -1 dans ce dernier exemple. Sur cette dernière figure, les tracés représentés par des cercles et des triangles désignent les mesures expérimentales observées respectivement à 445 et 450 nm, tandis que les traits pleins et discontinus désignent la modélisation de ces signaux par une fonction gaussienne. Sur les mesures expérimentales (triangles), on observe une grande bande positive qui correspond au SRA (amplitude maximale à 0.5 ps) et un signal négatif faible (maximum à 0.4 ps) est attribué au XPM. Il faut noter qu'en fonction des éléments optiques utilisés, du solvant, de l'absorbance et de l'épaisseur de l'échantillon [137], les contributions des ces différents signaux peuvent être minimisées.

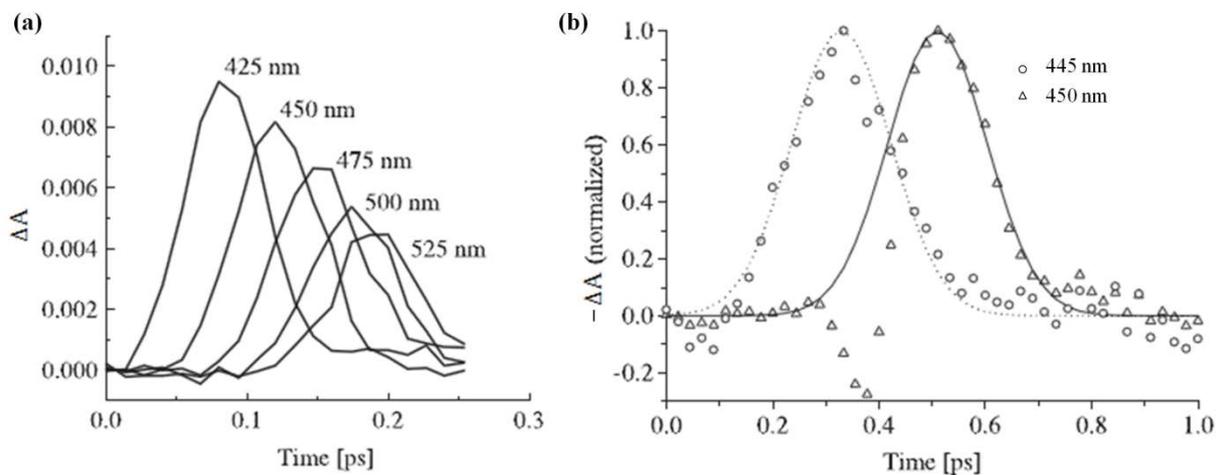


Figure 16 : Artefacts cohérents de mesure [137]. (a) Absorption à deux photons observée dans une lame de 150 μm de BK7 excitée à 400 nm, (b) SRA et XPM observés dans une cuve de 2 mm d'épaisseur d'acétonitrile excitée à 400 nm. Les signaux expérimentaux sont ceux représentés par des cercles et des triangles.

1.2.c Fonction de réponse instrumentale (IRF)

Les données caractéristiques de phénomènes physico-chimiques ultra-brefs sont affectées par la fonction de réponse instrumentale du système d'acquisition (IRF pour *Instantaneous Response Function*) dans le domaine temporel sub-picoseconde. Les variations d'absorbance caractéristiques du système chimique observé sont en réalité convoluées avec l'IRF.

L'IRF est déterminée par le recouvrement des impulsions de pompe et de sonde, et son expression mathématique correspond à la fonction de corrélation-croisée entre les enveloppes temporelles des deux impulsions [122, 123, 137]. Elle peut être mesurée expérimentalement en observant les signaux faisant intervenir le recouvrement pompe-sonde, tels que les artefacts de mesure. En pratique, il a été montré que cette mesure pouvait se faire facilement en observant le signal d'absorption à deux photons dans une lame de microscope (BK7, cf. Figure 16.a) ou dans un solvant pur [139, 143, 144]. Dans l'exemple de la Figure 16.a, la fonction de corrélation-croisée pompe-sonde peut être assimilée à une fonction gaussienne en raison de l'enveloppe temporelle gaussienne des impulsions lasers. A partir de cette mesure, deux informations peuvent être extraites pour chaque longueur d'onde de sonde. Tout d'abord, le délai zéro de la mesure peut être obtenu à partir de la position temporelle du maximum des profils de corrélation-croisée. De plus, une estimation de la résolution temporelle des mesures effectuées peut être obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des profils gaussiens.

La mesure de l'IRF soulève un problème important pour l'analyse de données spectrocinétiques sub-picoseconde. En effet, le délai zéro (position des profils de corrélation-croisée) est dépendant de la longueur d'onde de sonde (cf. Figure 16.a). Ce problème est intrinsèque à l'expérience pompe-sonde et ne peut être supprimé. Il est lié à la dispersion de vitesse de groupe (ou GVD pour *Group Velocity Dispersion*) des différentes longueurs d'onde

composant des impulsions de pompe et de sonde [145, 146]. La vitesse de groupe d'une onde électromagnétique est dépendante de la longueur d'onde lors de la traversée de milieux dispersifs (lentille, fenêtre de cellule, ...). Ainsi, à la sortie d'un matériau dispersif, la GVD a introduit un retard entre deux photons d'énergies différentes. Ce retard est d'autant plus important que les longueurs d'onde de ces photons sont différentes et que les milieux dispersifs traversés sont épais. Les retards induits par la GVD entre les photons de pompe et de sonde s'ajoutent au délai t fixé par la ligne à retard optique. Si ce délai est nul, on observe directement la dispersion du délai zéro en fonction de la longueur d'onde. En pratique, les retards induits par la GVD sont de l'ordre de quelques centaines femtosecondes.

D'après les équations de Sellmeier [147, 148], qui relie l'indice de réfraction d'un milieu dispersif à la longueur d'onde, les retards induits par la GVD peuvent être décrits à toutes les longueurs d'onde par une fonction exponentielle ou un polynôme de degré 3. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 1 pour plus de détails concernant cette paramétrisation. La Figure 17 illustre cette situation pour une mesure réalisée en observant le signal d'absorption à deux photons dans différents cristaux [149]. Cette figure montre également la modélisation par une fonction polynomiale des retards induits par la GVD. On peut ainsi estimer les retards pour toutes les longueurs d'onde de sonde. Sur l'exemple de la Figure 17, il faut remarquer principalement que le signal expérimental représenté par les croix n'apparaît qu'au-delà de 550 nm (cas de la lame de CdS excitée à 800 nm, épaisseur 1 mm). Ce constat est important puisqu'il montre que la mesure de l'IRF, et donc des retards, n'est pas toujours possible sur l'ensemble de la fenêtre spectrale de sonde. Nous verrons dans le chapitre 3 comment trouver un compromis entre la qualité de la mesure de l'IRF sur toute la fenêtre spectrale observée et les conditions expérimentales associées à l'étude d'un système photochimique.

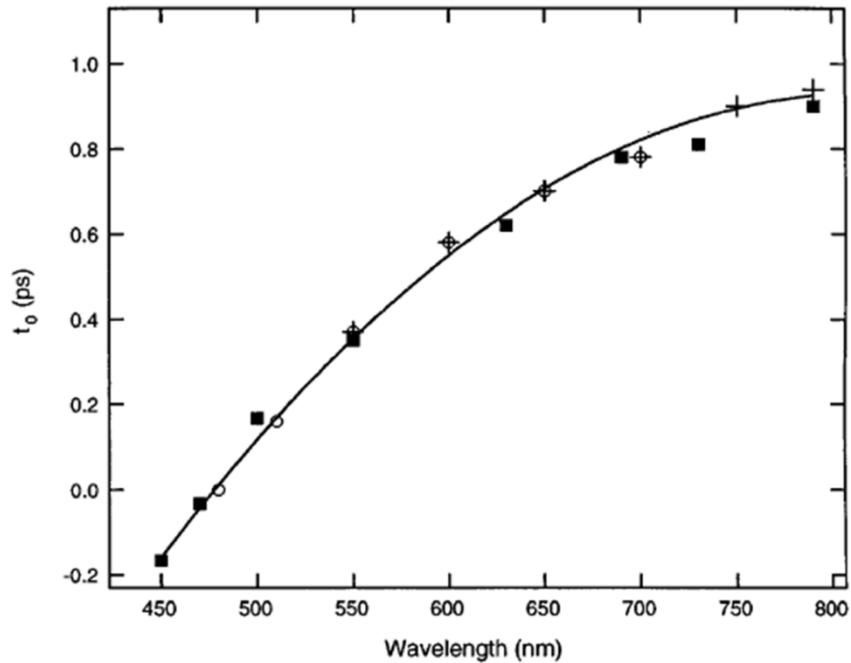


Figure 17 : Mesure des retards du délai zéro en observant le signal d'absorption à deux photons dans différents cristaux (carrés : ZnS excité à 800 nm, 1 mm d'épaisseur, croix : CdS excité à 800 nm, 0.1 mm d'épaisseur, cercles : saphir excité à 400 nm, 1 mm d'épaisseur) [149].

Une seconde conséquence de la GVD est l'élargissement temporel de l'impulsion femtoseconde lors de sa propagation dans des milieux dispersifs. Cet élargissement temporel dépend de la largeur temporelle de l'impulsion source, de sa longueur d'onde et de l'épaisseur du milieu dispersif. De ce fait, le signal de corrélation-croisée est plus large à la sortie d'un matériau dispersif pour les longueurs d'onde dans le rouge que dans le bleu [137]. Des mesures d'IRF dans des lames BK7 de différentes épaisseurs ont montré que l'élargissement temporel est négligeable pour des impulsions d'une durée d'une centaine de femtoseconde et pour des milieux dispersifs de faible épaisseur ($> 200 \mu\text{m}$) [137]. Il est raisonnable de considérer que l'impulsion de pompe est fortement absorbée lors de l'étude de solutions concentrées, limitant les effets de la GVD sur l'élargissement temporel de la sonde.

1.3 Modélisation paramétrique des données

1.3.a Analyse globale de déclin

L'approche la plus courante selon la littérature pour l'analyse de données de spectroscopie d'absorption transitoire est inspirée de l'analyse de données des expériences de comptage de photons uniques [5] et de la détermination des temps de vie d'espèces fluorescences indépendantes [150]. Il s'agit d'une méthode d'analyse proposée en 1985 par le groupe de Beechem pour l'analyse de données spectrocinétiques de fluorescence [151-153]. L'approche repose sur le principe suivant : si l'on considère i populations d'espèces fluorescentes indépendantes, la population de chaque espèce décline de façon mono-exponentielle avec un temps caractéristique τ_i . Un modèle paramétrique peut alors être ajusté aux mesures des déclin de fluorescence, correspondant à une somme de fonctions exponentielles de temps caractéristique τ_i et pondérées par les coefficients pré-exponentiels a_i^λ . Ce modèle est convolué avec une fonction I décrivant l'IRF de l'appareil (en l'absence de GVD) [144, 154, 155]. On parle d'analyse « globale » de déclin car les temps caractéristiques τ_i sont mis en commun pour tous les déclin modélisés simultanément [62, 151-154, 156-158]. De la même façon, les variations temporelles d'absorbance $\Delta A_\lambda(t)$ à la longueur d'onde λ observées au cours du temps peuvent être décrites en s'appuyant sur une base de fonctions exponentielles, comme le définit la relation (2) [150].

$$(2) \quad \Delta A_\lambda(t) = \sum_{i=1}^k a_i^\lambda \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) * I(t)$$

L'optimisation des paramètres τ_i et a_i^λ est réalisée en utilisant une régression non-linéaire de type Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt (abrégé NGLM) en minimisant les résidus entre le modèle ajusté et les données. Dans cette situation, le tracé des pondérations a_i^λ de chaque temps caractéristique τ_i en fonction de la longueur d'onde permet de

reconstruire les « spectres » de différence associés aux déclins (ou DADS pour *Decay Associated Difference Spectra*) [127]. La Figure 18 (cf. page suivante) donne un exemple d'analyse globale de déclins appliquée à l'étude d'une vitamine par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde [159]. Les données spectrocinétiques sont représentées sur la Figure 18.a en deux dimensions. La Figure 18.b présente des variations temporelles d'absorbance à quelques longueurs d'onde (les longueurs d'onde correspondant à chaque profil sont montrées en traits discontinus sur la Figure 18.a). Ces données ont été ici modélisées à l'aide d'une somme de trois fonctions exponentielles et les DADS obtenus sont présentés en Figures 18.c-e.

L'objectif de l'analyse globale de déclins est de déterminer les paramètres τ_i optimaux permettant de décrire au mieux les données. Cette méthode permet donc une exploration des données du système chimique tout en extrayant des informations cinétiques quantitatives les caractérisant. Dans certains cas simples, les temps caractéristiques sont directement attribuables aux temps de vie des différentes espèces transitoires et les DADS peuvent être considérés comme de bonnes estimations des spectres des différentes espèces transitoires (on parle de SADS pour *Species-Associated Difference Spectra*). Cependant, dans le cas général, lorsque les différentes espèces sont impliquées dans des mécanismes consécutifs et/ou parallèles, ayant chacun des constantes de réaction spécifiques, les DADS ne peuvent être interprétés. La méthode d'analyse globale de déclin devrait de ce fait être limitée à la modélisation de mécanismes chimiques linéaires du premier ordre (consécutifs ou parallèles). Néanmoins, il est toujours possible d'augmenter la taille du modèle pour affiner l'ajustement lors de l'étude de mécanismes complexes. C'est en particulier une solution pour modéliser les processus physico-chimiques non-linéaires (relaxations vibrationnelles [100], effets de solvation [160], ...).

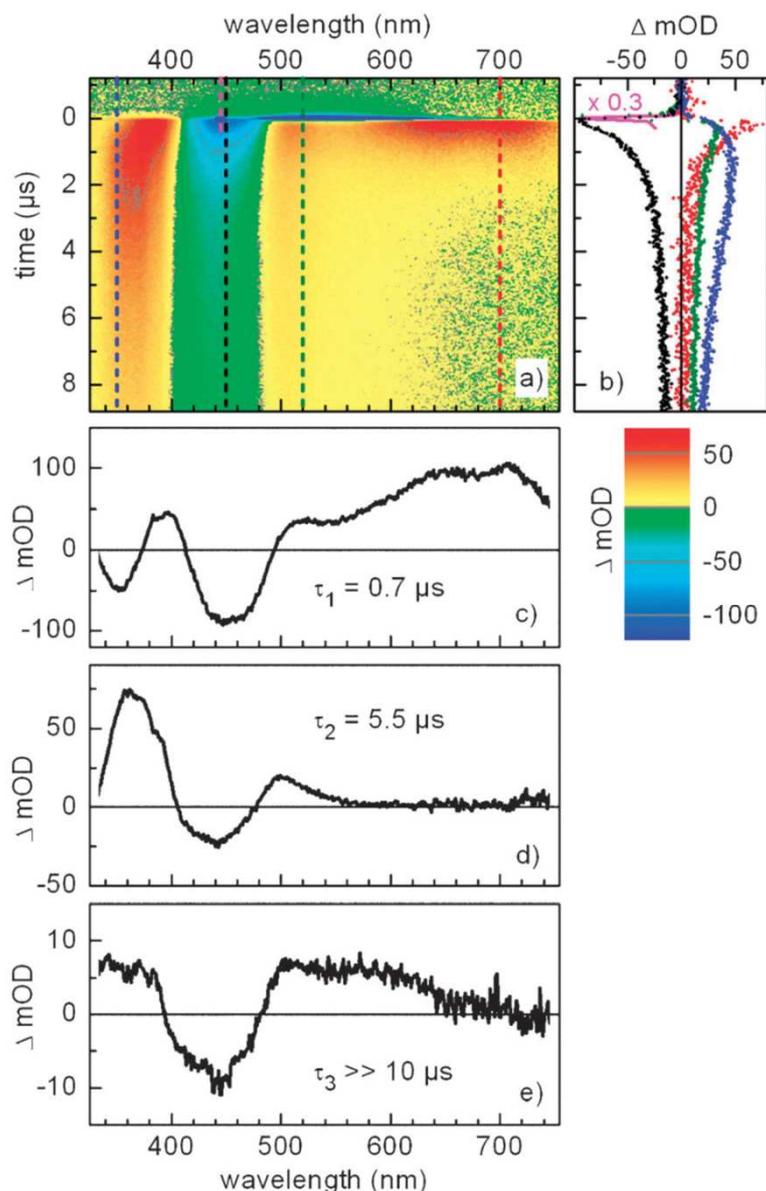


Figure 18 : Exemple de résultats d'analyse globale de déclins d'après [159]. (a) Données spectrocinétiques en représentation bidimensionnelle, (b) variations temporelles d'absorbance pour quelques longueurs d'onde, (c) à (e) DADS associés aux temps caractéristiques.

Par ailleurs, la modélisation de mécanismes complexes faisant intervenir un grand nombre d'espèces transitoires requiert des modèles de grandes tailles, ce qui accroît le nombre de paramètres ainsi que le risque de sur-paramétrisation. Les résultats sont donc fortement dépendants des estimations initiales [161-165]. Ces limitations sont à l'origine des récents efforts pour réduire la complexité des modèles paramétriques, par exemple en liant entre eux

l'ensemble des paramètres linéairement dépendants du modèle (algorithme de projection de variable [166, 167]).

1.3.b Analyse ciblée

Pour pouvoir affiner la modélisation de systèmes chimiques complexes, la méthode d'analyse ciblée propose une description paramétrique phénoménologique des données en incorporant la connaissance *a priori* de ces systèmes [153, 154]. Dans ce cas là, les données ne sont plus modélisées sur une base de fonctions, mais par un modèle cinétique, spectral, voire spectrocinétique, construit sur la base de mécanismes réactionnels identifiés. Ces modèles peuvent être déterminés *a priori* ou résulter de l'analyse exploratoire des données effectuée par analyse globale de déclin, par exemple. Dans les cas où le mécanisme chimique étudié fait intervenir un grand nombre d'espèces transitoires, des processus complexes (des réactions du deuxième ordre par exemple) ou des phénomènes non-linéaires, le modèle utilisé ne peut donc se baser que sur la connaissance théorique du système chimique étudié. La difficulté majeure de l'analyse ciblée reste la validité du modèle et des paramètres utilisés [152, 161, 168]. Ceci a conduit à la mise en œuvre de méthodes d'analyse Bayésienne, qui restent néanmoins marginales en termes d'applications [169-174]. Les difficultés mentionnées ici s'ajoutent à celles liées aux estimations initiales des paramètres de la même façon qu'en analyse globale de déclin.

1.3.c Discussion critique des approches paramétriques

Les méthodes d'analyse globale intègrent la description de l'IRF. Les modèles purs (idéaux) sont convolués avec la description paramétrique I de l'IRF (cf. relation (2)). La Figure 19 représente la modélisation de variations temporelles d'absorbance à quelques longueurs d'onde par la méthode d'analyse globale de déclin [144]. Dans cet exemple, le modèle cinétique est convolué avec une fonction I décrivant une IRF mesurée expérimentalement. On observe que la modélisation correcte des variations d'absorbance ne

peut être réalisée qu'en prenant en compte l'IRF (traits pleins), par comparaison au modèle ne prenant pas en compte la convolution (trait discontinu).

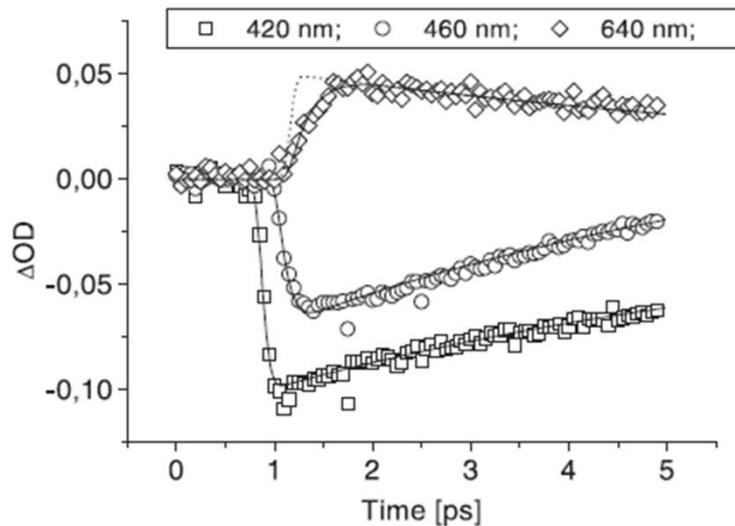


Figure 19 : Exemple de modélisation de variations temporelles d'absorbance par analyse globale de déclins avec prise en compte de l'IRF [144]. Les cercles, carrés et losanges désignent les valeurs expérimentales, les traits pleins désignent le modèle convolué optimisé, et le trait discontinu désigne le modèle idéal non convolué.

Une première difficulté apparaît si l'on considère le problème de la GVD. Certains modèles paramétriques incorporent une paramétrisation des retards dus à la GVD [137, 141, 144, 175], mais il ne s'agit pas du cas général. Ainsi, plusieurs propositions de prétraitements des données ont été faites afin de corriger les retards du délai zéro en amont de la modélisation des données. Une correction expérimentale peut être effectuée lors de l'acquisition à l'aide d'un système « étireur-compresseur » optique : l'enveloppe temporelle de l'impulsion de sonde est modifiée optiquement pour compenser les effets de la GVD [149, 176]. Ce type de correction n'est cependant pas simple à mettre en place car il nécessite un ajustement pour chaque modification des paramètres expérimentaux (longueur d'onde d'excitation, fenêtre spectrale de sonde, nature de l'échantillon, ...). Un prétraitement numérique des données est donc à privilégier selon nous. Pour ce faire, la connaissance des retards du délai zéro pour chaque longueur d'onde de sonde est nécessaire. Ceci implique

donc de mesurer l'IRF de manière minutieuse sur toute la fenêtre spectrale observée. Connaissant les retards, le prétraitement consiste alors à imposer un décalage temporel aux données pour toutes les longueurs d'onde de sonde afin de synchroniser les délais zéro. La Figure 20 illustre schématiquement cette correction, se basant sur l'algorithme proposé par Nakayama *et al.* (le détail de cette correction est présenté dans le chapitre 5) [177]. La Figure 20 montre d'une part les données brutes et d'autre part les données corrigées. Sur cette figure, les données spectrocinétiques sont représentées de manière bidimensionnelle et chaque colonne représente des variations temporelles d'absorbance à différentes longueurs d'onde. Les points désignent la position observée du délai zéro pour chaque longueur d'onde, avant et après correction.

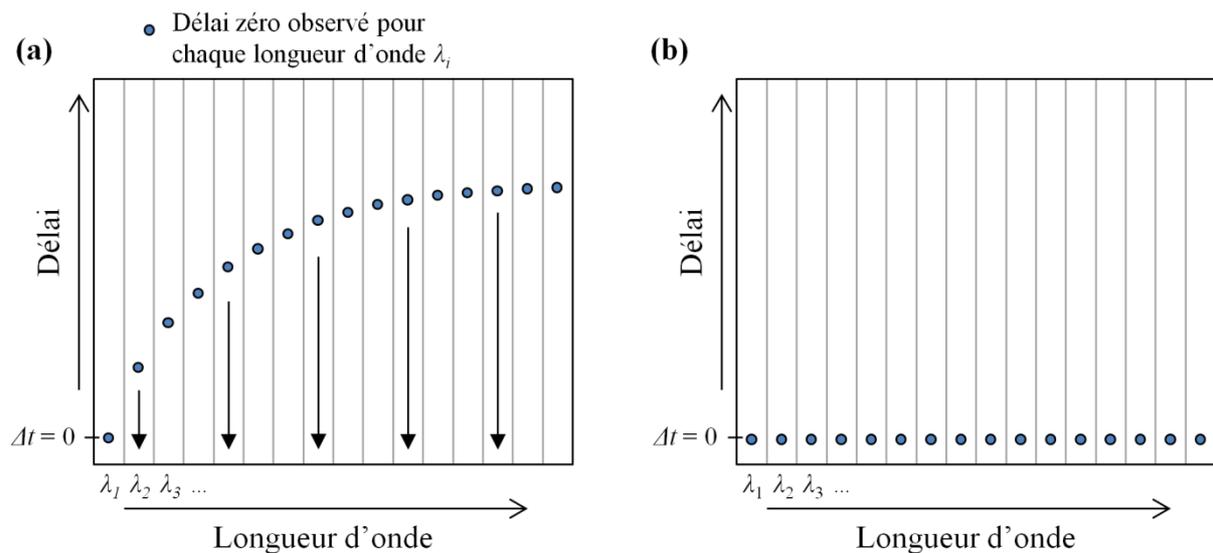


Figure 20 : Illustration du prétraitement numérique de correction de GVD. (a) Données brutes et (b) données prétraitées (algorithme proposé dans la référence [177]).

Une difficulté supplémentaire pour la modélisation paramétrique est liée à la présence des artefacts de mesure. L'approche triviale en analyse globale consiste à analyser les données à des longueurs d'onde hors du domaine spectral affecté par ces signaux. Néanmoins, si l'on envisage une modélisation par une approche multivariée, il faut considérer des prétraitements plus élaborés. On peut tenter de mesurer ces artefacts de manière reproductible et

indépendamment des variations d'absorbance du système chimique (c'est-à-dire dans le solvant seul) pour les soustraire directement aux données analytiques. En pratique, ces artefacts ne sont pas toujours parfaitement reproductibles car les interactions entre le composé et le solvant modifient leur réponse spectrocinétique et leur intensité. Ceci est principalement dû au fait qu'ils soient dépendants de la qualité du recouvrement pompe-sonde (intensité de la pompe, chemin optique d'absorption, ...). Il faut donc envisager d'autres approches plus fines. D'après la littérature, nous citerons principalement les méthodes basées sur un filtrage de fréquence [178], sur des approches statistiques [179, 180], ou sur des lissages polynômiaux [181, 182]. Récemment, Devos *et al.* ont proposé un prétraitement des artefacts à l'aide un lissage des données par moindres carrés asymétriques [183, 184]. Ces méthodes présentent malgré tout l'inconvénient de modifier la nature des données.

Certains auteurs privilégient les approches qui intègrent une description paramétrique des artefacts au sein des méthodes d'analyse globale. Ainsi, le groupe d'Ernsting a réalisé une étude minutieuse des différents types artefacts mentionnés précédemment afin d'en déterminer une paramétrisation à intégrer aux modèles spectrocinétiques utilisés en analyse ciblée [141, 185, 186]. A titre d'exemple, la Figure 21 représente les signaux expérimentaux (cercles) correspondant à la réponse spectrocinétique de lames de SiO₂ de 160 μm d'épaisseur excitées à 476 nm. Les signaux observés pour différentes longueurs d'onde correspondent uniquement à des artefacts de mesure (absorption à deux photons et XPM). Le modèle utilisé décrit correctement ces données (traits pleins) mais reste très complexe et semble difficile à appliquer dans un cas général. Du fait de la complexité des modèles théoriques des artefacts, une alternative à cette description est leur modélisation par des sommes de fonctions gaussiennes qui dépendent du temps et de la longueur d'onde [140, 141, 169, 187]. Il est par ailleurs envisageable de modéliser les artefacts en analyse globale de déclin : les travaux de Lorenc ont permis de décrire qualitativement les artefacts en se basant sur leur dépendance

linéaire à l'intensité des faisceaux de pompe et de sonde (cf. Figure 16.b, page 53) [137]. Ces approches nécessitent néanmoins de modéliser les artefacts à partir de la réponse du solvant pur, et dépendent donc de leur reproductibilité.

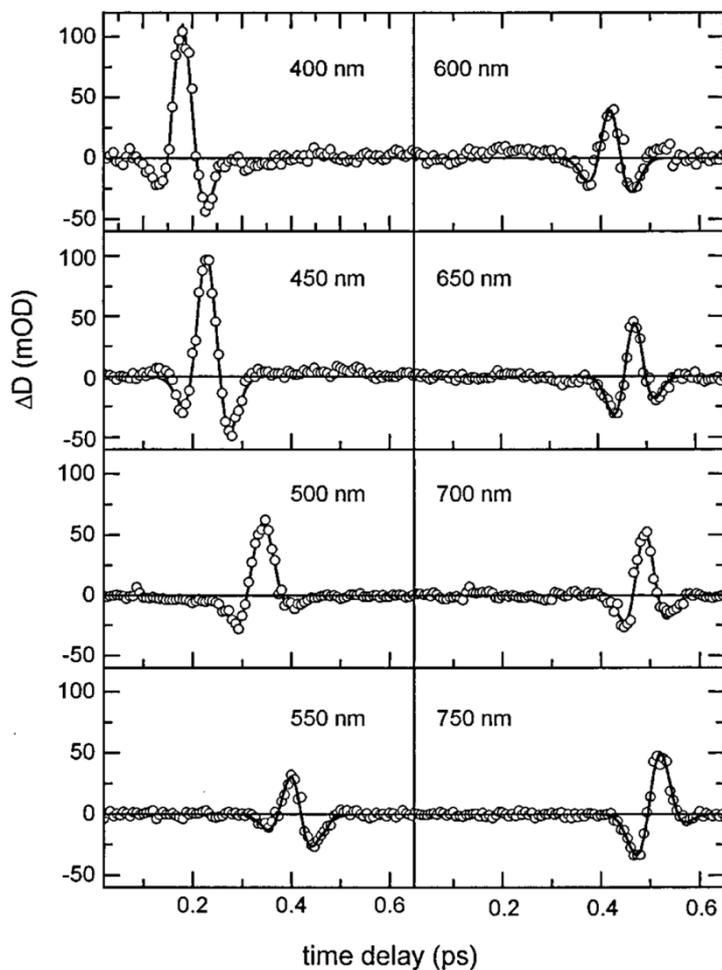


Figure 21 : Exemple de modélisation d'artefacts de mesures observés dans une lame de SiO_2 excitée à 476 nm [141]. Les cercles désignent les données expérimentales et les traits plein correspondent au modèle optimisé.

Les principaux avantages de la modélisation paramétrique sont l'extraction d'informations cinétiques quantitatives concernant l'évolution des données, la robustesse des algorithmes de résolution et la possibilité de décrire n'importe quel phénomène physique autre que l'évolution du système chimique, si tant est qu'il soit connu et modélisable. Dans la méthode d'analyse globale de déclin, il est possible de minimiser le nombre de paramètres à

utiliser dans le modèle, mais dans ces cas là, il est souvent difficile de déterminer le mécanisme photochimique à partir des DADS. De plus, le choix du nombre de fonctions exponentielles est un paramètre critique qui n'est pas forcément directement lié au nombre d'espèces. En pratique, on s'appuie la plupart du temps sur les résultats d'analyses par décomposition en valeurs singulières (SVD pour *Singular Value Decomposition*) des données d'absorption transitoire femtoseconde pour déterminer le nombre de fonctions exponentielles à utiliser [188-193].

2 Analyse multivariée de données spectrocinétiques femtosecondes

2.1 Description bilinéaire des données

Les méthodes d'analyse factorielle présentent une alternative intéressante pour la description des données spectrocinétiques femtosecondes. Les variations d'absorbance sont décomposées sur un ensemble de facteurs qui sont des combinaisons linéaires des variables observables [191, 194]. On parle donc ici de variables latentes [195]. L'analyse en composantes principales (PCA pour *Principal Component Analysis*) [196, 197] ou la SVD [188-193], sont les approches les plus connues. Elles imposent l'orthogonalité des composantes factorielles lors de la décomposition des données, ce qui garantit l'unicité de la décomposition mais ne confère pas de sens physico-chimique direct aux résultats. Toute la difficulté réside alors dans de fait de restituer un sens physique aux décompositions.

L'approche factorielle est à la base des méthodes chimiométriques pour la résolution de mélanges évolutifs de données, méthodes dites de *soft-modeling* [196]. Il s'agit d'approches exploratoires des données qui ne requièrent aucune connaissance *a priori* du système chimique étudié. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux méthodes de résolution de courbes multivariées ou MCR (pour *Multivariate Curve Resolution*), pour lesquelles les variations d'absorbance peuvent être décrites à partir de la loi de Beer-Lambert [191]. A une longueur d'onde λ donnée, les variations temporelles d'absorbance $\Delta A_\lambda(t)$ s'écrivent en effet comme la somme des coefficients d'extinction molaire ε_i^λ des k espèces transitoires absorbant dans la fenêtre d'observation, pondérés par les concentrations respectives c_i (cf. relation (3)). La constante l représente le trajet optique [62, 127, 154, 198].

$$(3) \quad \Delta A_\lambda(t) = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i^\lambda l c_i(t)$$

D'une manière plus générale, les variations d'absorbance $\Delta A(t, \lambda)$ à tous les temps et à toutes les longueurs d'onde sont des données deux-voies [199, 200]. Elles peuvent se présenter naturellement sous forme d'une matrice \mathbf{D} de dimension $(m \times n)$ dont chaque élément d_{uv} correspond à la variation d'absorbance observée au délai t_u et à la longueur d'onde λ_v . Les données sont acquises pour m délais différents et pour n longueurs d'onde différentes. Chaque ligne u de \mathbf{D} représente donc le spectre de l'échantillon excité au délai t_u et chaque colonne v contient les variations temporelles d'absorbance à la longueur d'onde λ_v . Il est donc possible de réécrire la relation (3) sous forme matricielle dans l'hypothèse d'une décomposition bilinéaire (cf. relation (4)).

$$(4) \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T$$

Cette décomposition structurelle fait intervenir une matrice $\mathbf{C}(m \times k)$, dont la colonne \mathbf{c}_i correspond au profil temporel de concentration de la $i^{\text{ème}}$ espèce transitoire, et une matrice

$\mathbf{S}^T(k \times n)$ dont la ligne \mathbf{s}_i^T contient le spectre pur associé à cette espèce. Les données expérimentales étant bruitées, le modèle (4) s'écrit finalement selon la relation (5).

$$(5) \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T + \mathbf{E}$$

Les résidus contenus dans la matrice \mathbf{E} correspondent à la différence entre les données mesurées \mathbf{D} et les données reconstruites par le produit $\mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T$. Idéalement, la matrice \mathbf{E} ne décrit que le bruit de mesure, dans l'hypothèse d'un bruit homoscédastique. La Figure 22 illustre le modèle bilinéaire donné par l'équation (5).

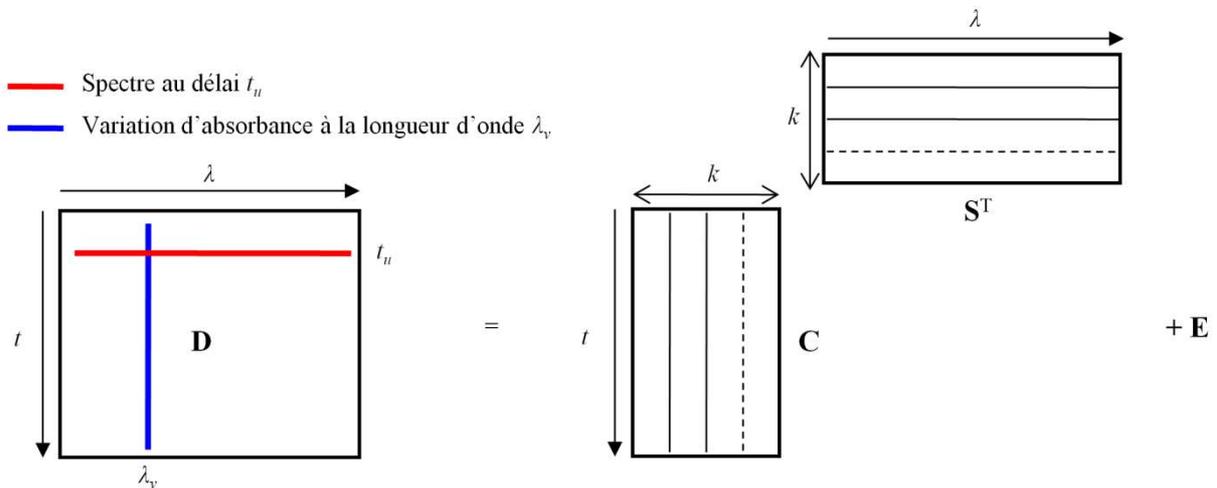


Figure 22 : Modélisation bilinéaire selon la relation (5) d'une matrice \mathbf{D} en matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T pour k espèces transitoires.

La description bilinéaire des données permet de mettre en évidence la séparabilité des réponses spectrocinétiques de chacune des espèces transitoires. La matrice \mathbf{D} peut donc être considérée comme étant une superposition de k composantes bilinéaires $\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{s}_i^T$ correspondant idéalement aux réponses spectrocinétiques des k espèces transitoires. La Figure 23 illustre cette séparabilité sur un exemple de processus chimique faisant intervenir trois espèces transitoires.

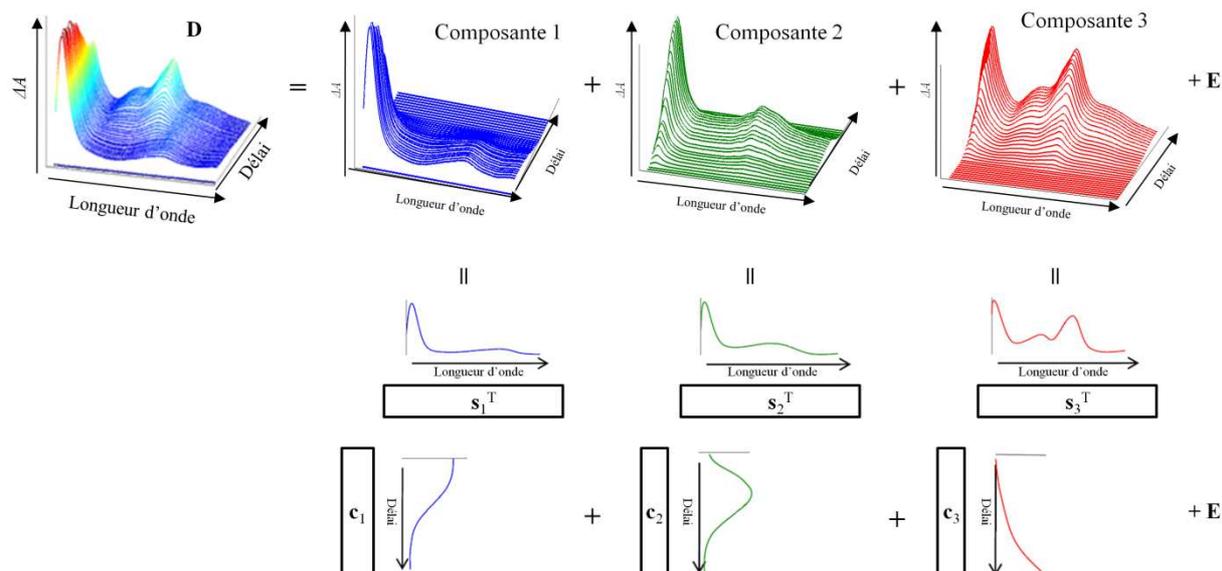


Figure 23 : Décomposition bilinéaire des données spectrocinétiques sur un exemple d'une matrice de données contenant 3 espèces transitoires.

Dans la suite, on parlera d'analyse multivariée pour désigner l'étude de données spectrocinétiques à partir du modèle bilinéaire (5).

2.2 Méthodes de résolution de courbes multivariées

2.2.a Principe de la méthode MCR-ALS

La méthode d'analyse multivariée MCR-ALS (*Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares*) est basée sur le modèle bilinéaire (5) et a été développée à l'origine pour la séparation d'espèces chimiques en chromatographie [201-203]. Cette méthode a été ensuite appliquée à l'analyse de données spectroscopiques et en particulier aux données résolues en temps, pour ce qui nous concerne dans cette thèse [126, 204-206]. Le but de cette méthode est de calculer itérativement les matrices contenant les profils temporels de concentration \mathbf{C} et les spectres \mathbf{S}^T à partir de \mathbf{D} par moindres carrés alternés sous contraintes (ALS pour *Alternating Least Squares*) de façon à minimiser d'une itération à l'autre la

différence quadratique entre les données mesurées \mathbf{D} et les données reconstruites à partir du produit $\mathbf{C}\mathbf{S}^T$. Afin d'évaluer la qualité de l'ajustement du modèle aux données, on définit la grandeur LOF (pour *Lack of Fit*) selon la relation (6), qui permet d'estimer la distance euclidienne moyenne entre le modèle bilinéaire $\mathbf{C}\mathbf{S}^T$ et les données \mathbf{D} à analyser. Dans cette expression, les termes c_{ul} et s_{lv} désignent respectivement les éléments des matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T .

$$(6) \quad LOF = 100 \sqrt{\frac{\sum_{u,v} \left(d_{uv} - \sum_l c_{ul} s_{lv} \right)^2}{\sum_{u,v} d_{uv}^2}}$$

La Figure 24 illustre les profils de concentration et les spectres obtenus en décomposant une matrice de données spectrocinétiques simulées contenant trois espèces transitoires par la méthode MCR-ALS.

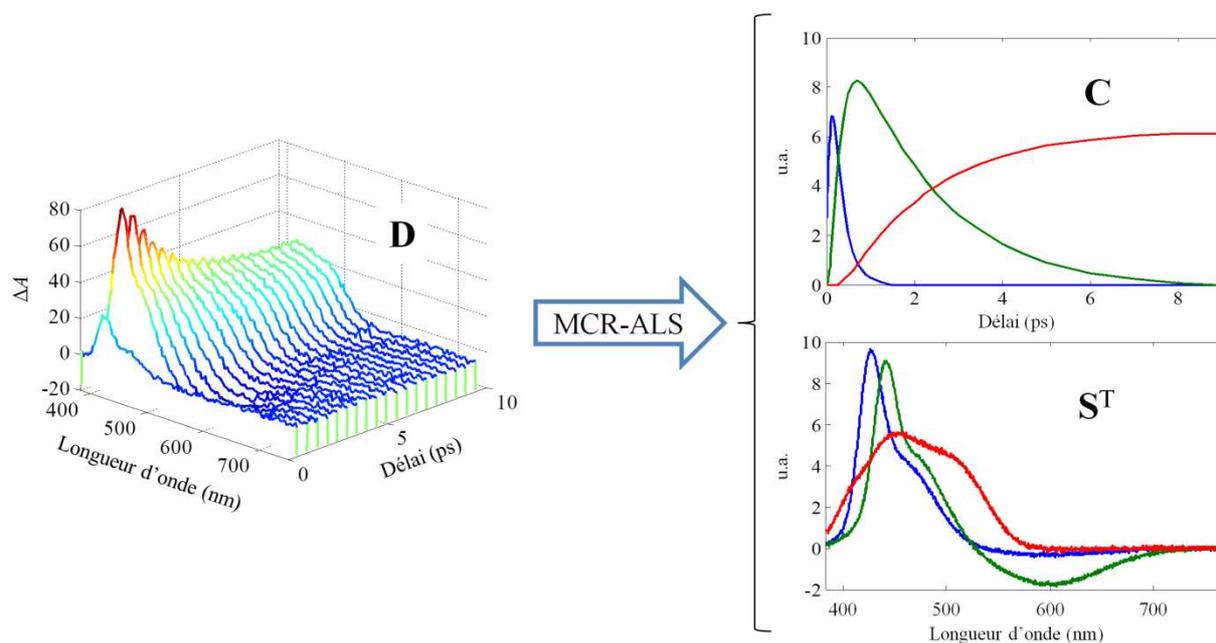


Figure 24 : Résultats obtenus par analyse MCR-ALS d'une matrice \mathbf{D} contenant trois espèces transitoires (profils temporels de concentration \mathbf{C} et spectres transitoires \mathbf{S}^T).

2.2.b Nombre de composantes et estimations initiales

Le nombre d'espèces chimiques composant l'échantillon n'est pas toujours connu *a priori*, d'où l'utilité de développer des approches d'analyse exploratoire de données performantes. La première étape de l'analyse d'une matrice de données spectrocinétiques consiste à estimer le nombre de composantes factorielles nécessaires à la description correcte des variations d'absorbance. Il existe plusieurs méthodes et on citera en particulier l'estimateur de maximum de vraisemblance (MLE pour *Maximum Likelihood Estimator*) [207] et la méthode SVD [188-193]. Nous nous intéresserons principalement dans cette thèse à la seconde méthode, qui permet une estimation du rang de \mathbf{D} , *i.e.* mathématiquement, du nombre de lignes ou de colonnes de \mathbf{D} linéairement indépendantes. Le rang est estimé à partir du nombre de valeurs singulières significatives. Idéalement, le rang correspond au nombre d'espèces transitoires absorbantes. On parle alors de matrice de rang plein.

La décomposition des données par analyse multivariée requiert une estimation initiale de la matrice \mathbf{C} ou \mathbf{S}^T . La méthode d'analyse de facteurs évolutifs (EFA pour *Evolving Factor Analysis*) [208-210] propose une estimation initiale de \mathbf{C} . Pour ce faire, cette méthode calcule les valeurs singulières sur un certain nombre de lignes de la matrice \mathbf{D} . Le tracé de l'évolution des valeurs singulières en fonction du nombre de lignes considérées, *i.e.* en fonction du temps, est assimilable à l'évolution temporelle des différentes composantes décrivant la matrice. Par ailleurs, la méthode SIMPLISMA (*SIMPLE to use Interactive Self-Modeling Algorithm*) [211, 212] permet quant à elle de fournir une estimation initiale des spectres \mathbf{S}^T . Le principe de cette méthode est de parcourir les lignes de la matrice \mathbf{D} , *i.e.* les spectres à chaque délai, et de sélectionner les plus purs parmi eux. Le critère de pureté est défini à partir de la moyenne et de la variance de chaque spectre. Le détail de ces méthodes d'estimation initiales de \mathbf{C} et \mathbf{S}^T est donné dans le chapitre 5.

En pratique, le bruit associé aux mesures expérimentales et la présence d'espèces chimiques minoritaires ou ayant des réponses très semblables compliquent fortement l'estimation du nombre de valeurs singulières significatives et l'obtention des estimations initiales. Il est donc toujours préférable de travailler par « essai/erreur » lors de l'étude d'une même matrice de données en faisant varier le nombre de composantes. Ceci a pour but de trouver le meilleur compromis entre la qualité de la modélisation (*LOF*, structure des résidus, etc.) et l'interprétabilité des résultats.

2.2.c Contraintes

Au cours de l'ALS, des informations mathématiques et/ou physico-chimiques sont intégrées sous forme de contraintes de façon à faciliter la convergence et à ne conserver que les solutions acceptables d'un point de vue analytique. Ces contraintes sont appliquées dans l'ALS lors de l'optimisation des matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T . Les contraintes classiques appliquées pour l'analyse de données spectrocinétiques sont la non-négativité (les profils ne peuvent pas être négatifs) [213, 214], l'unimodalité (les profils ne peuvent avoir qu'un seul maximum) [214-216] et éventuellement la contrainte dite de système fermé qui traduit la loi d'action de masse (la somme des profils sous contrainte est inférieure ou égale à une constante en tout point). Le détail de ces contraintes sera présenté dans le chapitre 5. D'autres contraintes sont envisageables de façon à intégrer des informations complémentaires, comme par exemple la connaissance du spectre d'une des espèces transitoires [217, 218].

En analyse multivariée, les contraintes peuvent être appliquées au cours de l'ALS de manière indépendante sur chaque profil des matrices \mathbf{C} et/ou de \mathbf{S}^T [199, 201, 202, 219]. Cette flexibilité est le principal avantage des méthodes MCR car cela permet d'une part de donner un sens physico-chimique individuel à chaque profil de \mathbf{C} et \mathbf{S}^T , et d'autre part de modéliser les composantes selon qu'elles décrivent des processus chimiques ou des processus plus complexes (variations de ligne de base, artefacts, ...). Le second avantage de la méthode

MCR-ALS est le fait qu'aucun modèle cinétique ou spectral (au sens d'une description paramétrique d'un de ces deux modes) ne soit requis pour la décomposition des données, ni dans les contraintes, ce qui permet d'explorer et de décrire les données sans connaissance *a priori* du système chimique étudié. Ceci implique qu'aucune information quantitative (temps caractéristiques, coefficients d'extinction molaire, ...) caractéristique du système étudié n'est fournie par la méthode MCR-ALS. On notera qu'il est néanmoins possible de modéliser d'un point de vue paramétrique les profils des matrices solution \mathbf{C} et \mathbf{S}^T *a posteriori* de la décomposition afin d'en extraire des informations quantitatives.

2.2.d Modélisation multi-expériences

L'un des atouts majeurs de l'approche matricielle de l'analyse de données est qu'il est possible de résoudre simultanément des matrices de données acquises dans différentes conditions expérimentales en les concaténant. Cette approche est envisageable dans le cadre de l'étude de composés photochimiques dans différents solvants, à différentes longueurs d'onde d'excitation et/ou de sonde, sur différents composés aux comportements similaires, etc. On parle dans ce cas de modélisation multi-expériences (ou d'augmentation de matrices) [220]. Le modèle bilinéaire décrit dans l'équation (5) peut être utilisé pour décrire l'ensemble des matrices de données dans la mesure où une partie de l'information cinétique ou spectrale est commune à toutes les mesures. La Figure 25 illustre trois types de décomposition factorielle bilinéaire permettant d'analyser des matrices de données concaténées. Premièrement, l'augmentation en ligne des matrices \mathbf{D}_1 à \mathbf{D}_N (cf. Figure 25.a) permet de partager les informations cinétiques communes à toutes ces matrices. Cette augmentation est notée $[\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2 \dots \mathbf{D}_N] = \mathbf{C} \cdot [\mathbf{S}_1^T \mathbf{S}_2^T \dots \mathbf{S}_N^T]$. On observe qu'une seule matrice \mathbf{C} est obtenue lors de la modélisation bilinéaire. Cette matrice exprime le fait que l'évolution des composantes est identique dans chacune des matrices \mathbf{D}_{1-N} . Par contre, ces composantes ont une réponse spectrale spécifique à chaque mesure. Deuxièmement, l'augmentation en colonnes des

matrices \mathbf{D}_1 à \mathbf{D}_M (cf. Figure 25.b) met en commun l'information spectrale \mathbf{S}^T . Cette augmentation est notée $[\mathbf{D}_1; \mathbf{D}_2; \dots; \mathbf{D}_M] = [\mathbf{C}_1; \mathbf{C}_2; \dots; \mathbf{C}_M].\mathbf{S}^T$. La décomposition bilinéaire montre qu'une seule matrice \mathbf{S}^T est nécessaire pour décrire les spectres de toutes les composantes qui sont partagées par toutes les matrices. Enfin, le dernier type d'augmentation correspond à la combinaison des deux types précédents (cf. Figure 25.c).

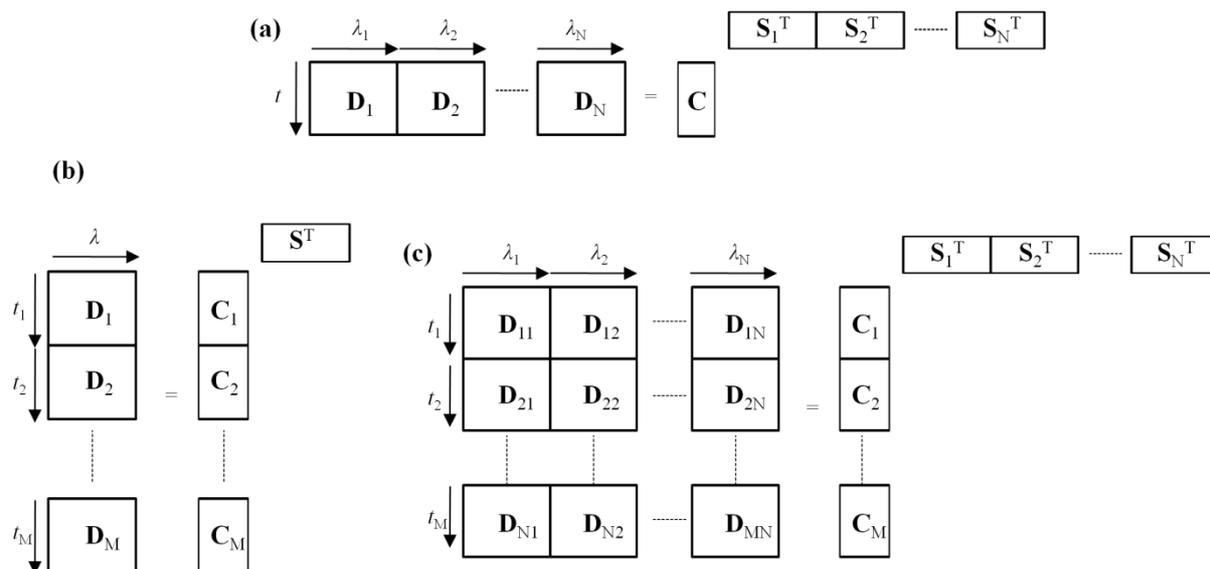


Figure 25: Différents types d'augmentation de matrices en modélisation multi-expériences et leur décomposition bilinéaire (cf. relation (4)). (a) Augmentation en ligne, (b) en colonne, et (c) dans les deux dimensions.

Il faut noter que lors de modélisations multi-expériences, toutes les composantes sont par défaut partagées par toutes les matrices. Cela signifie qu'en l'absence de contrainte spécifique, toutes les composantes contribuent à toutes les matrices concaténées. Il peut être implémenté une contrainte de correspondance [200, 221, 222] qui impose l'absence de certaines composantes dans une ou plusieurs matrices, en fonction de la connaissance *a priori* du système chimique.

L'avantage principal de la modélisation multi-expériences est la diminution de la variance des profils optimisés [201]. En d'autres termes, la concaténation et l'organisation de

matrices spectrocinétiques issues de mesures différentes permet une meilleure description des systèmes chimiques étudiés et une meilleure séparation des contributions spectrales et cinétiques. Par ailleurs, tout comme lors de la modélisation bilinéaire de matrices simples, les contraintes physico-chimiques (unimodalité, non-négativité, ...) peuvent être appliquées indépendamment sur chaque profil de chaque matrice [221]. Enfin, la contrainte de correspondance permet également d'estimer plus rigoureusement le rang, notamment dans des situations complexes où des colinéarités entre les contributions sont avérées [209, 223-226].

La littérature propose des exemples de modélisations multi-expériences intéressants pour notre étude. Ainsi, le système *Rhodobacter Sphaeroides* a été étudié sous illumination pour différentes intensités. L'influence de l'intensité d'illumination sur les vitesses de réaction de la bactérie et sur sa photo-dégradation a été caractérisée par analyse multivariée effectuée sur l'ensemble des matrices concaténées [227]. Par ailleurs, la concaténation de données descriptives d'un même système chimique sondé par des systèmes de spectroscopie différents peut également être envisagée. Les performances de cette approche ont été montrées en étudiant les processus biologique d'une protéine de référence (la myoglobine) à la fois par spectroscopie électronique et par dichroïsme circulaire [228]. Enfin, de récents travaux ont montré l'intérêt d'analyser simultanément des données acquises sur des composés différents (mais au comportement similaire) dans les mêmes conditions expérimentales, dans le cadre de l'analyse globale. Les auteurs ont ainsi montré que des chemins réactionnels spécifiques sont ouverts ou interdits selon la nature de ces composés [229, 230]. Cela a également permis de caractériser chacun de ces chemins réactionnels. Ces travaux sont d'un intérêt particulier dans la mesure où ce genre d'approche est aisément envisageable par une modélisation multi-expériences bilinéaire.

2.2.e *Contrainte cinétique en analyse multivariée*

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'une des limites principales à de la méthode MCR-ALS, notamment pour des études photochimiques, est le caractère non quantitatif des résultats obtenus en l'absence de modélisation paramétrique *a posteriori* des résultats. Ainsi, une approche plus élaborée de la méthode MCR-ALS a été développée, en intégrant une contrainte cinétique (paramétrique ou de *hard-modeling*) au sein de l'ALS. Cette approche hybride entre la modélisation paramétrique et le *soft-modeling* est appelée HS-MCR (pour *Hard- and Soft-Multivariate Curve Resolution*) [231-233]. Le principe général de résolution de la méthode HS-MCR est présenté en Figure 26.

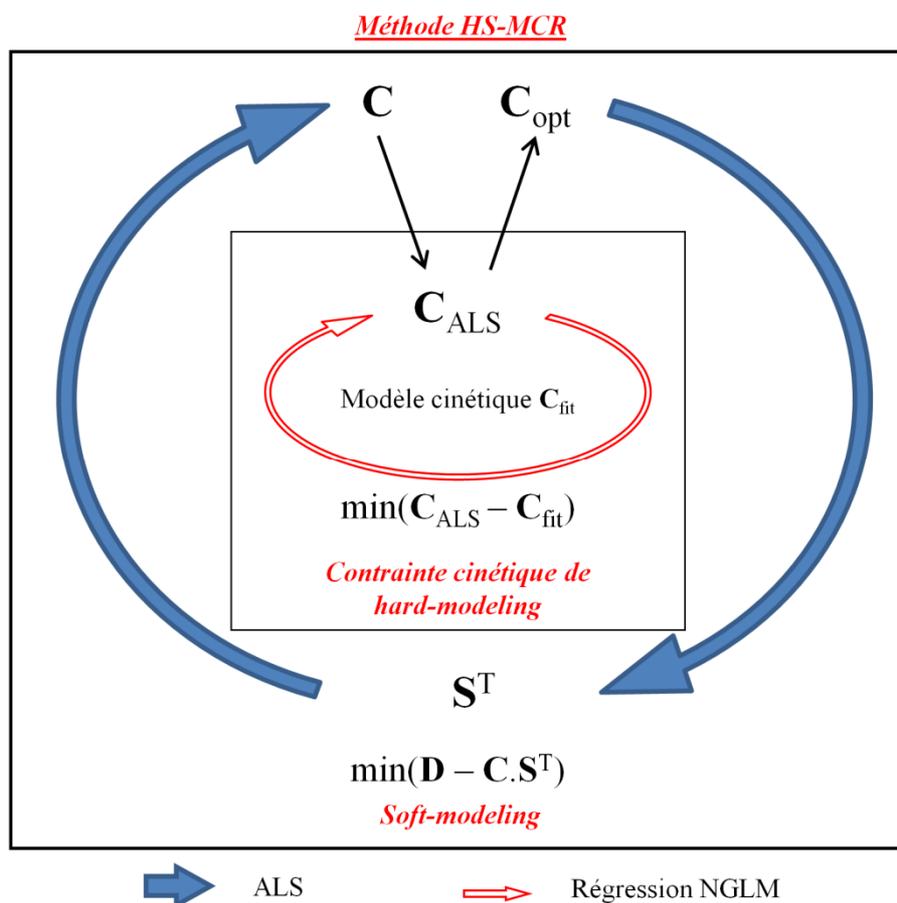


Figure 26 : Procédure de la méthode HS-MCR. Les flèches pleines représentent le calcul des matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T par ALS sous contraintes, la flèche rouge désigne la modélisation paramétrique de la contrainte de hard-modeling.

A chaque itération la boucle ALS, la contrainte cinétique consiste en un ajustement d'un modèle paramétrique \mathbf{C}_{fit} à des profils temporels de concentration \mathbf{C}_{ALS} de la matrice \mathbf{C} . L'ajustement du modèle se fait à l'aide d'un algorithme NGLM, qui est l'algorithme standard pour ce type de problème [234, 235] (cf. chapitre 5). L'optimisation se fait en minimisant les résidus quadratiques issus de la différence entre les profils contraints \mathbf{C}_{ALS} et le modèle \mathbf{C}_{fit} . Par la suite, le modèle optimisé \mathbf{C}_{fit} est réinjecté dans la boucle ALS au travers de profils de concentration \mathbf{C}_{opt} . Au final, la méthode HS-MCR permet de renvoyer les matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T ainsi que les estimations des constantes de réaction k_i optimisées sur modèle.

Le modèle cinétique utilisé peut être obtenu à partir des équations bilan du système chimique connues *a priori* ou déterminé à partir des résultats de l'analyse multivariée exploratoire par MCR-ALS. On notera que les modèles cinétiques sont également adaptés de façon à prendre en compte l'existence d'éventuelles espèces chimiques non absorbantes (espèces transparentes) [236]. Ce point est d'un intérêt particulier pour l'analyse de données spectrocinétiques de différence.

L'avantage principal de l'approche hybride par rapport aux modélisations paramétriques classiques est sa flexibilité. Il est en effet possible de sélectionner les profils temporels de concentration à contraindre parmi ceux de la matrice \mathbf{C} et de laisser les autres évoluer librement. De plus, cette modélisation paramétrique s'applique directement à des profils de concentration alors que les méthodes paramétriques d'analyse globale sont optimisées sur l'ensemble de la matrice \mathbf{D} . Les profils de concentration décrivant des phénomènes non attribués au système chimique étudié peuvent donc être exclus de la modélisation paramétrique. Par ailleurs, dans le cadre de modélisation multi-expériences, la contrainte de *hard-modeling* peut s'appliquer indépendamment sur les différentes matrices concaténées et avec différents modèles cinétiques. Enfin, l'ensemble de ces avantages est complémentaire de ceux de la méthode MCR-ALS.

2.3 Discussion sur les performances des méthodes d'analyse multivariée en spectroscopie femtoseconde

Les méthodes d'analyse multivariée ne sont appliquées à des données spectrocinétiques femtosecondes que depuis quelques années [54, 237-239]. Ces méthodes sont performantes mais discutables, en particulier du point de vue de l'unicité du couple de matrices solutions (\mathbf{C} , \mathbf{S}^T). En effet, l'optimisation de la décomposition bilinéaire s'effectue en minimisant la différence $|\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{S}^T|$. C'est donc le produit $\mathbf{C}\mathbf{S}^T$ qui est optimisé et non chacune des deux matrices séparément, ce qui pose un problème d'unicité des solutions. On parle dans ce cas là d'ambiguïtés de rotation [202, 219, 240, 241]. Le seul moyen de limiter ces ambiguïtés est d'appliquer des contraintes telles que celles que nous avons vues précédemment. Ces contraintes réduisent très fortement le nombre de solutions et permettent dans certains cas d'obtenir une solution unique [242].

Certaines réponses spectrocinétiques ne correspondent pas toujours à des espèces transitoires. En effet, il peut également s'agir de phénomènes physico-chimiques complexes. Pour certains processus non-linéaires, il se peut que la structure bilinéaire même des données en soit affectée, ce qui empêche une modélisation directe par les méthodes d'analyse multivariée. On citera par exemple les phénomènes induisant des déplacements spectraux continus dans le temps tels que les mécanismes de relaxation vibrationnelle [100], de solvation, les variations de ligne de base, ou encore les artefacts de mesure tels que le SRA. Même si la stricte séparabilité des informations temporelles et spectrales est alors contestable, ces phénomènes non-linéaires peuvent néanmoins être modélisés par une succession de composantes bilinéaires décrivant au mieux les variations d'absorbance [172]. Pour ce qui est du cas spécifique des artefacts cohérents de mesure, il a été montré récemment que leur traitement est possible par résolution multi-expériences. On analyse pour cela simultanément les données de la réponse du solvant pur augmentées avec la réponse de l'échantillon à étudier

(augmentation en colonne) [54]. Les contributions des artefacts sont chacune modélisées par une succession de composantes bilinéaires. La contrainte de correspondance est ensuite appliquée de façon à imposer l'absence des composantes associées au système chimique dans la matrice contenant la réponse du solvant, comme cela est illustré sur la Figure 27. Dans cet exemple, la matrice de données spectrocinétiques à traiter est la matrice **D** et la réponse du solvant seul est la matrice **D_S**. La description des artefacts nécessite ici trois composantes (notées 1, 2 et 3) et les composantes A, B et C sont strictement associées aux espèces transitoires.

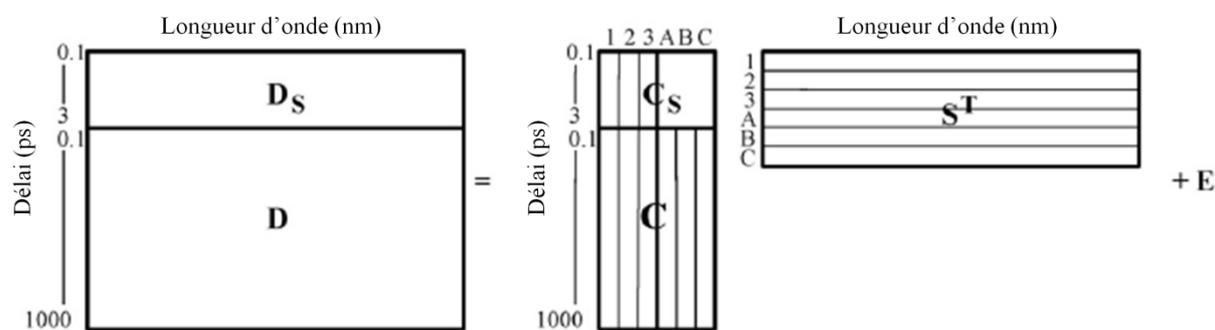


Figure 27 : Séparation des artefacts en analyse multivariée par modélisation multi-expériences. Les matrices **D** et **D_S** désignent respectivement les réponses spectrocinétiques du composé et du solvant.

Ce type d'approche permet de clairement distinguer quelles sont les composantes associées aux contributions des artefacts et quelles sont celles décrivant le mécanisme photochimique étudié au sein d'une décomposition bilinéaire.

Enfin, la limite la plus importante dans le cadre de notre étude est le fait que les méthodes MCR ne sont pas adaptées à la prise en compte de la convolution des données avec la fonction de réponse instrumentale, même dans la contrainte cinétique de la méthode HS-MCR.

Conclusion et bilan : développements méthodologiques envisagés

Nous avons exposé dans ce chapitre un ensemble de méthodes couramment appliquées dans le cadre de l'analyse de données spectrocinétiques femtosecondes. Nous avons en particulier attiré l'attention sur les problèmes liés à l'analyse de données en présence d'artefacts de mesure et lorsque les données sont convoluées avec la fonction de réponse instrumentale. L'approche la plus efficace pour corriger les retards du délai zéro induits par la GVD semble être l'application d'un prétraitement numérique des données. Dans le cadre de cette thèse, c'est cette option que nous choisirons de manière systématique.

Nous avons également montré l'intérêt de l'analyse multivariée pour notre étude, en particulier pour la séparation des artefacts de mesure sans altérer la structure des données. Malgré les nombreux avantages des méthodes MCR, celles-ci ne prennent pas en compte les perturbations liées à l'IRF et en particulier la limite de résolution temporelle. La fonction de réponse instrumentale ne peut en effet être prise en compte que par une modélisation paramétrique. Ainsi, par analogie aux méthodes d'analyse globale, la convolution des données semble pouvoir être prise en compte au sein de la contrainte cinétique de la méthode HS-MCR. Le développement d'une contrainte cinétique répondant à ce cahier des charges a été l'un des objectifs majeurs de cette thèse.

Chapitre 3 : Développements méthodologiques

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux développements méthodologiques réalisés au cours de cette thèse afin de mettre en place des outils adaptés à l'analyse de données d'absorption transitoire femtoseconde. Dans un premier temps, nous discuterons des techniques de mesure de l'IRF et présenterons la méthode qui semble la plus adaptée à notre cadre de travail. Nous aborderons donc par la suite la méthode pratique pour corriger les effets de la GVD ainsi que les différents programmes développés dans cette optique. Nous détaillerons ensuite de la prise en compte de la convolution des données spectrocinétiques avec l'IRF dans l'algorithme de la méthode HS-MCR. Enfin, afin de valider ces développements réalisés, nous discuterons des résultats obtenus sur des systèmes modèles de complexité croissante. Nous garderons en ligne de mire que ces développements doivent être avant tout adaptés aux problématiques liées à l'étude femtoseconde de la photo-dynamique du salicylidène aniline.

1 Méthode d'évaluation de la fonction de réponse instrumentale

1.1 Mesure de l'IRF

1.1.a Comparaison de deux méthodes de mesure de l'IRF

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la mesure de l'IRF en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde consiste à observer le signal de

corrélation-croisée entre les faisceaux de pompe et de sonde. L'IRF peut donc être estimée expérimentalement dès lors que l'on observe des phénomènes résultant du recouvrement de ces deux impulsions. Cela peut se faire en observant le signal d'absorption à deux photons obtenu dans une lame de microscope (BK7, 150 μm d'épaisseur) (cf. Figure 16, page 59). On notera que pour ce type de mesure, la GVD observée n'est principalement induite que par la propagation de la sonde dans le cristal permettant de générer le continuum spectral. Toutefois, pour les études en solution qui nous intéressent, les fenêtres de la cellule contenant l'échantillon ainsi que le solvant sont également des milieux dispersifs qui vont induire des retards du délai zéro, qu'il conviendrait en toute rigueur de prendre en compte.

En pratique, nous avons mesuré le signal de corrélation-croisée en observant les artefacts cohérents obtenus dans une cuve d'acétonitrile pur (trajet optique de 1 mm, fenêtres en CaF_2 de 1 mm d'épaisseur). Dans ce solvant et avec l'installation de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde dont nous disposons (cf. chapitre 5), les artefacts cohérents observés pour une excitation à 384 nm correspondent majoritairement à la contribution du SRA [137, 144]. A titre de comparaison, nous avons également mesuré l'IRF en observant le signal d'absorption à deux photons dans une lame de BK7 de 150 μm d'épaisseur avec la même longueur d'onde d'excitation. La Figure 28 représente ces deux mesures. Les Figures 28.a et 28.c montrent les variations temporelles d'absorbance enregistrées entre -0,1 et 0,6 ps à différentes longueur d'onde de sonde. Les Figures 28.b et 28.d donnent une représentation bidimensionnelle de ces variations d'absorbance.

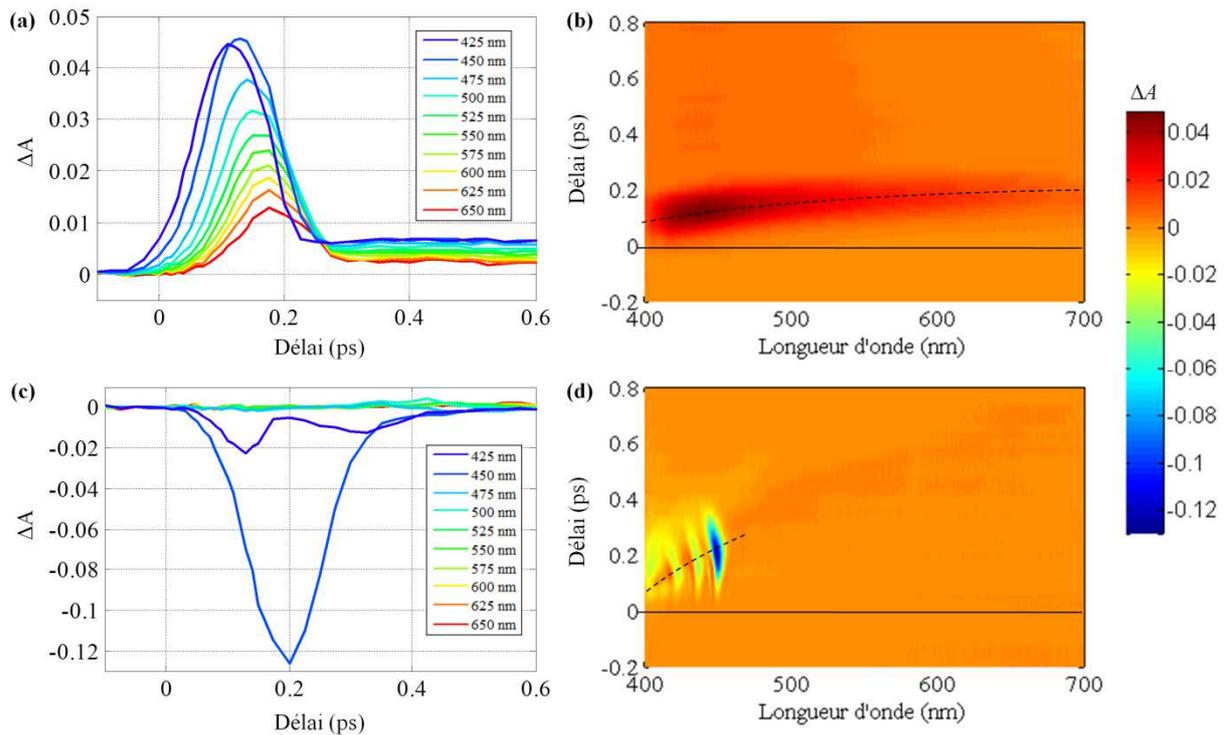


Figure 28 : Mesure de l'IRF. (a) Représentation temporelle et (b) bidimensionnelle du signal de SRA obtenu dans une cellule d'acétonitrile pur de 1 mm d'épaisseur. (c) Représentation temporelle et (d) bidimensionnelle du signal d'absorption à deux photons obtenu dans une lame de BK7 de 150 μm d'épaisseur.

La comparaison de ces deux mesures amène plusieurs remarques. Premièrement, la résolution temporelle peut aussi bien être mesurée dans les deux cas à partir de la largeur à mi-hauteur des signaux de corrélation-croisée. Il est néanmoins préférable de mesurer la résolution temporelle à partir de la largeur à mi-hauteur des signaux de SRA dans l'acétonitrile car cette mesure est plus proche de celle affectant les échantillons eux-mêmes. Cela permet par ailleurs de prendre en compte l'éventuel élargissement temporel de l'impulsion de sonde induit par la GVD dans les fenêtres de la cellule. Dans la suite, la résolution temporelle sera notée t_{IRF} .

Deuxièmement, sur les représentations bidimensionnelles des mesures de l'IRF, les tracés discontinus désignent le délai zéro déduit de la position des maxima de corrélation-croisée. Les traits pleins désignent la valeur souhaitée du délai zéro. On observe ainsi une

courbure des données aux délais sub-picoseconde, liée à l'influence de la GVD. Cette courbure est plus importante pour la mesure dans le solvant pur que dans la lame de microscope. Cette différence est due aux retards supplémentaires induits par la GVD dans les fenêtres de la cellule et dans le solvant. On constate par ailleurs que la contribution du SRA n'apparaît qu'entre 400 et 450 nm et dépend de la longueur d'onde d'excitation (cf. Figure 28.d) [141]. En effet, la contribution du SRA est nulle au-delà de 450 nm. Ce problème empêche donc une mesure des retards dus à la GVD pour toutes les longueurs d'onde dans ce cas là. A contrario, la mesure dans la lame de BK7 présente un signal de corrélation-croisée sur toute la fenêtre spectrale observée, ce qui permet de mesurer facilement les retards pour toutes les longueurs d'onde. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux mesures afin de pouvoir extraire un maximum d'information décrivant l'IRF. Dans la suite, nous noterons respectivement $\tau_{GVD}(\lambda)$ et $\tau_{BK7}(\lambda)$ les retards mesurés dans le solvant pur et dans la lame de BK7.

1.1.b Méthode de mesure de l'IRF adaptée dans le cadre de la thèse

Nous proposons une mesure de l'IRF basée d'une part sur l'enregistrement de la réponse spectrocinétique du solvant pur dans les conditions expérimentales similaires à celles de l'étude à mener sur l'échantillon d'intérêt (même énergie de pompe, même longueur d'onde d'excitation, même échantillonnage temporel, ...), et d'autre part sur l'enregistrement du signal d'absorption à deux photons d'une lame de BK7 dans les mêmes conditions expérimentales. De la première mesure sera déduite la valeur de t_{IRF} et de la seconde seront extraits les retards du délai zéros $\tau_{BK7}(\lambda)$ à toutes les longueurs d'onde. Dans l'hypothèse où un coefficient de proportionnalité peut s'appliquer à la courbure des données entre les deux mesures (et par extension à l'échantillon), les retards du délai zéro $\tau_{GVD}(\lambda)$ peuvent se déduire des valeurs de $\tau_{BK7}(\lambda)$ par la relation (7), où K est une constante empirique.

$$(7) \quad \tau_{GVD}(\lambda) = K \cdot \tau_{BK7}(\lambda)$$

Il est à noter que les valeurs de $\tau_{BK7}(\lambda)$ peuvent être modélisées par une fonction exponentielle ou par un polynôme de degré 3 (cf. Annexe 1).

1.2 Paramétrisation générale de l'IRF

D'après la littérature, le modèle paramétrique I décrivant l'IRF peut être défini comme une fonction gaussienne si les impulsions lasers ont une enveloppe temporelle gaussienne [137, 144, 154]. Ce modèle $I(t, \lambda, \sigma)$ est donné par l'équation (8), où σ représente l'écart-type. Le paramètre σ est lié à la résolution temporelle t_{IRF} par la relation (9) et peut dépendre de la longueur d'onde. Le modèle I dépend également des retards $\tau_{GVD}(\lambda)$. D'une manière générale, les variations d'absorbance $\Delta A(t, \lambda, \sigma)$ mesurées en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde correspondent donc aux variations d'absorbance pures $\Delta A_{pur}(t, \lambda)$ (non convoluées) convoluées avec la fonction $I(t, \lambda, \sigma)$, comme l'exprime la relation (10).

$$(8) \quad I(t, \lambda, \sigma) = a \exp\left(-\frac{(t - \tau_{GVD}(\lambda))^2}{2\sigma(\lambda)^2}\right)$$

$$(9) \quad \sigma = 2t_{IRF} \sqrt{2 \ln(2)}$$

$$(10) \quad \Delta A(t, \lambda, \sigma) = \Delta A_{pur}(t, \lambda) * I(t, \lambda, \sigma) = a \int_0^\infty \Delta A_{pur}(t', \lambda) \exp\left(-\frac{((t-t') - \tau_{GVD}(\lambda))^2}{2\sigma(\lambda)^2}\right) dt'$$

Même si la convolution des données spectrocinétiques avec l'IRF peut s'écrire relativement simplement en tout temps t et longueur d'onde λ , la conséquence sur l'ensemble de la structure des données spectrocinétiques est assez importante. En effet, le fait que l'IRF soit une fonction dépendante de la longueur d'onde pose un problème évident pour un traitement multivarié des données. Aux délais sub-picosecondes, il faudra donc considérer une

étape de prétraitement des données spectrocinétiques pour se replacer dans un cadre favorable d'une décomposition bilinéaire.

2 Prétraitement des retards du délai zéro dus à la GVD

2.1 Mise en pratique du prétraitement

Le prétraitement que nous avons choisi d'appliquer pour corriger les effets de la GVD est celui proposé par Nakayama *et al.* (cf. Figure 20, page 68) [177]. Le détail de l'algorithme de ce prétraitement est présenté dans le chapitre 5. Les retards $\tau_{GVD}(\lambda)$ nécessaires au prétraitement étant déduits de la relation (7), la difficulté réside dans la détermination de la valeur K adaptée à la correction de la GVD perturbant la réponse du solvant ou de l'échantillon. Prenons l'exemple de la correction de la GVD pour les données spectrocinétiques du SA excité à 384 nm dans l'acétonitrile (cuve de 1 mm d'épaisseur, avec des fenêtres en CaF_2 de 1 mm d'épaisseur). La Figure 29 donne une représentation bidimensionnelle des données mesurées entre -0,1 et 0,6 ps avant et après prétraitement. Les retards dus à la GVD sont représentés par la courbure en trait plein. Dans cet exemple, on suppose que les variations d'absorbance caractéristiques du SA apparaissent simultanément et instantanément à toutes les longueurs d'onde, c'est-à-dire au délai pompe-sonde égal à 0 ps pour toutes les longueurs d'onde. La correction se fait visuellement sur les données en ajustant la valeur de K de façon à vérifier cette hypothèse. Dans le cas présent, la valeur optimale est $K = 3,31$. Après correction, l'ensemble des signaux apparaît au délai 0 ps et aucune courbure caractéristique de la GVD n'est observée (cf. Figure 29.b).

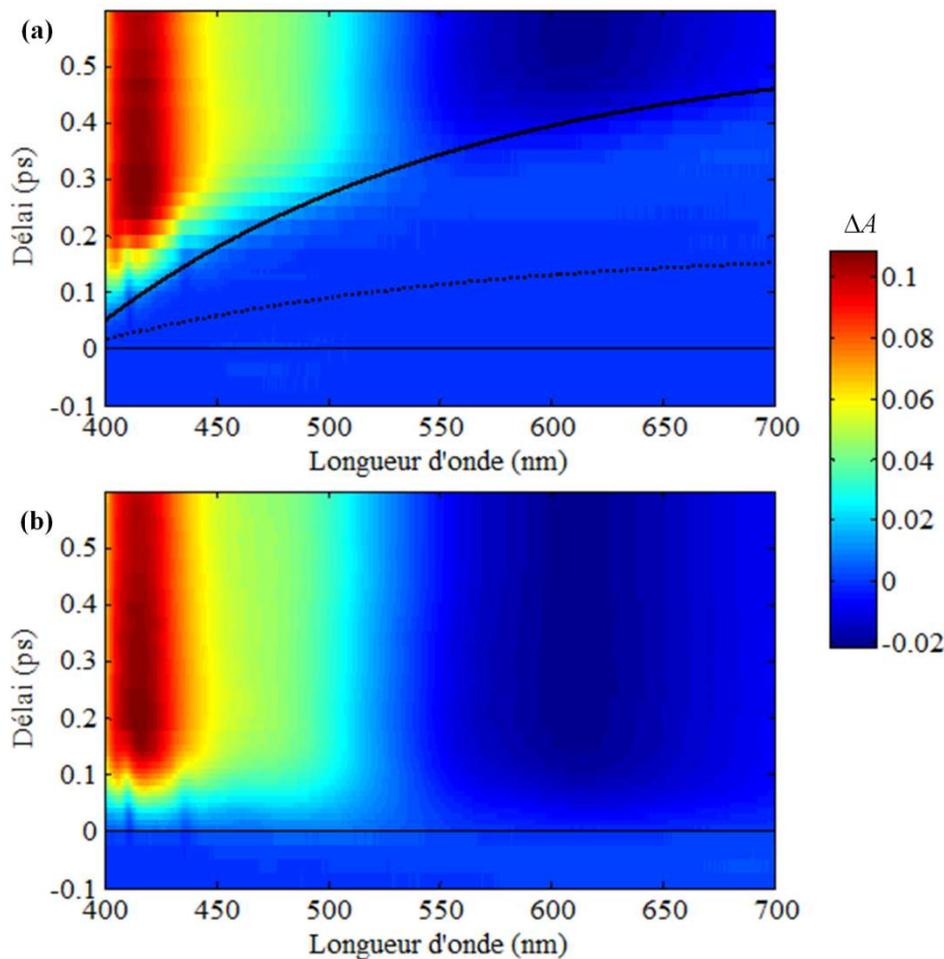


Figure 29 : Prétraitement de donnée spectrocinétiques acquises sur le SA dans l'acétonitrile et excité à 384 nm. (a) Données brutes, les retards $\tau_{\text{BK7}}(\lambda)$ sont représentés en trait discontinu et les retards $\tau_{\text{GVD}}(\lambda)$ en trait plein épais, (b) données prétraitées.

Après avoir corrigé la courbure des données ($\tau_{\text{GVD}}(\lambda) \sim 0$ pour tout λ), seul le terme $\sigma(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde dans la relation (8). Cela traduit la variation de la largeur à mi-hauteur des signaux de corrélation-croisée en fonction de la longueur d'onde. La Figure 30 présente les profils temporels de corrélation-croisée obtenus dans la lame de BK7 excitée à 384 nm pour différentes longueurs d'onde. Pour la Figure 30.a, il s'agit des données brutes tandis que pour la Figure 30.b, ces profils sont prétraités et normalisés en intensité. Après prétraitement, on peut constater que l'ensemble des profils présente approximativement la même largeur à mi-hauteur, quelle que soit la longueur d'onde de sonde entre 425 et 650 nm. De plus, ces profils sont centrés au délai $t = 0$ ps. Il semble donc raisonnable de négliger en

première approximation la dépendance de la résolution temporelle t_{IRF} à la longueur d'onde lors de la description des données. Dans la suite, nous ferons la même hypothèse pour toutes les analyses expérimentales. Dans cette hypothèse, la description de l'IRF (8) s'écrit selon la relation (11), comme une fonction de t de σ .

$$(11) \quad I(t, \sigma) = a \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right)$$

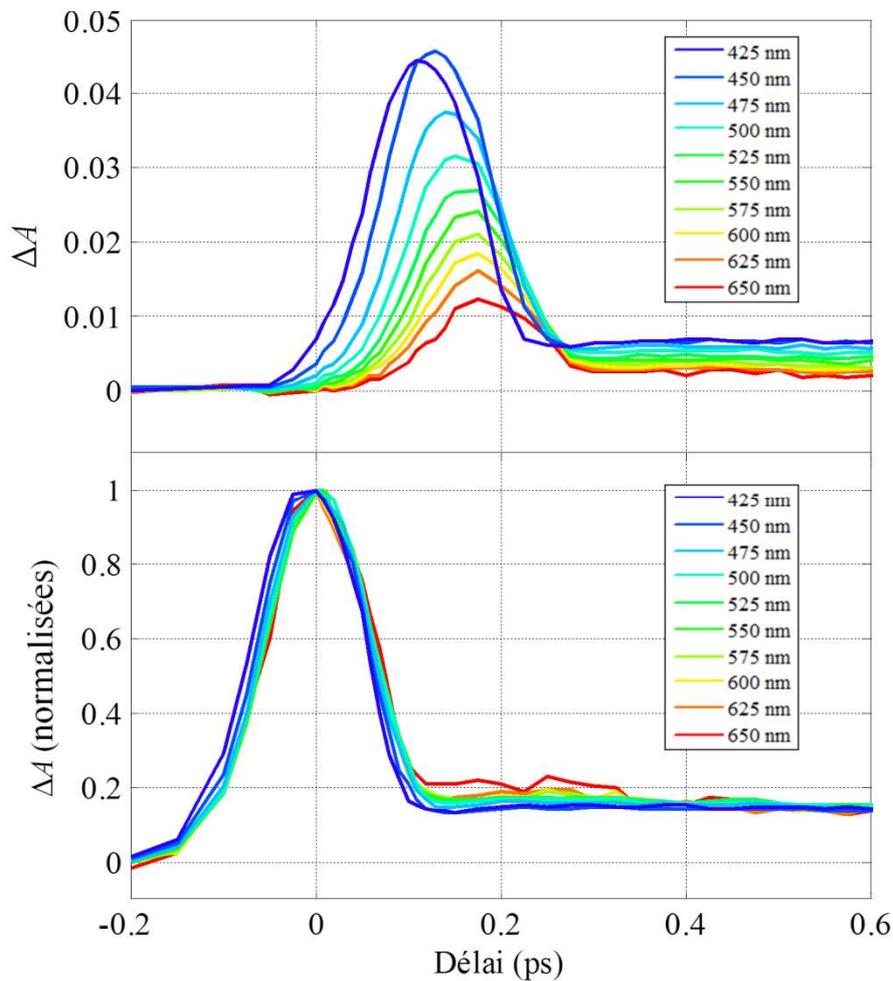


Figure 30 : Prétraitement de la GVD observée dans une lame de BK7 (150 μm d'épaisseur). (a) Profils temporels de corrélation-croisée bruts, (b) profils corrigés et normalisés en intensité.

Dans les hypothèses de travail énoncées ci-dessus, il est possible d'envisager une décomposition bilinéaire des données spectrocinétiques dans le cadre de l'analyse multivariée.

Dans les études femtosecondes réalisées au laboratoire, toutes les données sont corrigées des effets de la GVD de manière systématique [243, 244].

2.2 Programmes réalisés

Parmi les nombreux travaux algorithmiques menés au cours de cette thèse, ceux portant sur la mesure et la paramétrisation de l'IRF ont eu pour but de proposer un outil complet permettant de prétraiter des données spectrocinétiques femtosecondes. Cela regroupe la mise en place de routines permettant l'extraction automatique des retards dus à la GVD à partir de mesures expérimentales, leur paramétrisation, et le prétraitement proprement dit. Ces routines permettent également d'extraire directement la valeur de la résolution temporelle t_{IRF} . Après avoir validé ces routines dans le cadre de l'étude photochimique, une série d'interfaces graphiques a pu être mise en place afin de rendre ces outils accessibles à tous. Un aperçu des interfaces graphiques réalisées pour le prétraitement des données est présenté en Annexe 2. Ces programmes ont été développés sous environnement Matlab (*The MathWorks Ltd.*, Natick, Massachusetts).

3 Convolution des modèles cinétiques dans les méthodes d'analyse multivariée de type MCR

Les méthodes MCR sont des approches basées sur la structure mathématique des données. Ces approches ne prennent en compte la nature physico-chimique des données qu'au travers des contraintes appliquées lors de l'étape d'optimisation linéaire. Ainsi, si la matrice

de données \mathbf{D} est composée de variations d'absorbance résultant de la convolution des contributions chimiques idéales avec une fonction de réponse instrumentale, alors les matrices solutions \mathbf{C} et \mathbf{S}^T seront également affectées, à moins d'appliquer une contrainte spécifique lors de la résolution. L'idée générale qui sera développée par la suite est de prendre en compte la convolution des données avec l'IRF au travers de modèles cinétiques paramétriques appliqués aux profils temporels de concentration \mathbf{C} dans une approche hybride de type HS-MCR. Il s'agit donc en quelque sorte d'écrire une contrainte cinétique spécifique au traitement des données spectrocinétiques sub-picosecondes.

3.1 Etude de faisabilité

Avant d'entreprendre explicitement l'écriture d'une contrainte spécifique pour la méthode HS-MCR, il nous a semblé prudent d'évaluer la possibilité de modéliser les profils de concentration résultant d'une décomposition bilinéaire par MCR-ALS classique. Il s'agit en quelque sorte d'une étape de *post-processing* des profils de la matrice \mathbf{C} . Cette approche, plus simple que celle qui sera envisagée par la suite, doit nous permettre d'avancer pas à pas vers l'implémentation d'une contrainte adaptée dans la méthode HS-MCR.

Le principe de la méthodologie développée en premier lieu est le suivant : à l'issue de la résolution, on sélectionne les profils \mathbf{C}_{ALS} à modéliser parmi ceux de la matrice \mathbf{C} solution. On ajuste ensuite un modèle cinétique paramétrique \mathbf{C}_{fit} sur ces profils. L'optimisation du modèle \mathbf{C}_{fit} se fait de manière classique grâce à un algorithme NGLM en minimisant la différence $\mathbf{C}_{fit} - \mathbf{C}_{ALS}$ (minimisation des résidus quadratiques). De façon à intégrer les informations concernant l'IRF, le modèle cinétique est adapté pour correspondre à un modèle pur \mathbf{C}_{pur} , idéal, convolué avec la fonction paramétrique I décrivant l'IRF. La relation (12) explicite le modèle \mathbf{C}_{fit} , où \mathbf{i}_o désigne la représentation vectorielle de I (cf. relation (11)) [245].

$$(12) \quad \mathbf{C}_{\text{fit}} = \mathbf{C}_{\text{pur}} * \mathbf{i}_{\sigma}$$

Contrairement à ce qui sera développé par la suite lorsque l'on considérera explicitement des mécanismes réactionnels, le modèle cinétique \mathbf{C}_{pur} appliqué ici repose sur une base de fonctions exponentielles. On note $\mathbf{c}_{\text{pur}}^i$ le vecteur de la matrice \mathbf{C}_{pur} associé à la i -ième composante de la matrice de profils contraints \mathbf{C}_{ALS} . La représentation analytique de $\mathbf{c}_{\text{pur}}^i$ est $c_{\text{pur}}^i(t)$ et répond à la relation (13). D'après la relation (12), la représentation analytique $c_{\text{fit}}^i(t)$ de chaque vecteur du modèle \mathbf{C}_{fit} répond aux relations (14-15). Dans ces expressions, la fonction *erf* désigne la fonction erreur (cf. relation (16)).

$$(13) \quad c_{\text{pur}}^k(t) = \sum_j B_j \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right)$$

$$(14) \quad c_{\text{fit}}^k(t, \sigma) = a \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) * c_{\text{pur}}^k(t)$$

$$(15) \quad c_{\text{fit}}^k(t, \sigma) = a \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \sum_j \left[B_j \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau_j^2} - \frac{t}{\tau_j}\right) \left(1 - \text{erf}\left(\frac{\sigma^2 - t\tau_j}{\sqrt{2}\sigma\tau_j}\right)\right) \right]$$

$$(16) \quad \text{erf}(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^t \exp(-z^2) dz$$

La modélisation des profils temporels de concentration \mathbf{C} par cette approche constitue une première étape dans l'analyse de données spectrocinétiques et présente de nombreux avantages pour l'interprétation des résultats obtenus par MCR-ALS. En effet, cette étape permet *a posteriori* d'extraire les temps caractéristiques de chacun des profils de la matrice \mathbf{C}_{ALS} . Par ailleurs, si ces profils décrivent l'évolution d'espèces transitoires pures, les temps caractéristiques obtenus en *post-processing* peuvent être reliés aux temps de vie de ces espèces. Cela présente un intérêt notable pour la détermination du modèle phénoménologique

à appliquer ensuite dans la contrainte cinétique de *hard-modeling* dans la méthode HS-MCR. Les temps caractéristiques extraits servent également d'estimation initiale des paramètres de cette contrainte. Par ailleurs, l'intégration du paramètre σ dans le modèle (15) permet d'estimer les temps caractéristiques de processus évoluant en deçà de la limite de résolution temporelle. Il faut néanmoins rester prudent dans l'interprétation de ces temps.

En pratique, le modèle (15) a été implémenté de façon à ce que le paramètre σ puisse être libre ou fixé. Si σ est libre, il est considéré comme un paramètre à optimiser au cours de l'ajustement. Cette option est utile lorsque la résolution temporelle t_{IRF} n'est pas mesurable (par exemple lorsque la mesure de l'IRF dans le solvant est impossible ou peu fiable). La seconde option est au contraire intéressante lorsque la résolution temporelle t_{IRF} est connue. Dans ce cas, les seuls paramètres à optimiser sont les temps caractéristiques τ_i . Il est également à noter que dans l'implémentation, il n'y a pas d'étape de convolution à proprement parler. En effet, les profils sélectionnés C_{ALS} sont directement ajustés par le modèle (15). Ceci permet d'éviter les difficultés de codage liées à la convolution.

Le troisième avantage concerne la description de processus non-linéaires. Celle-ci se fait grâce à une succession de composantes élémentaires bilinéaires [172]. La modélisation des profils de concentration de chacune de ces composantes permet d'estimer la cinétique de ces processus. Par contre, l'interprétation du phénomène physique ou chimique en lui-même reste délicate.

Enfin, en comparaison avec les méthodes d'analyse globale, la sélectivité des profils C_{ALS} permet de ne modéliser que des composantes liées à des processus caractéristiques du composé étudié. Il n'est donc pas nécessaire de modéliser explicitement l'évolution des composantes associées à des artefacts de mesure, par exemple. On retrouve là le principal avantage de l'analyse multivariée.

La modélisation *a posteriori* des résultats obtenus par MCR-ALS comporte néanmoins quelques limitations. Tout d'abord, et comme pour la méthode d'analyse globale de déclin, l'ajustement du modèle (15) devrait en toute rigueur se limiter aux processus chimiques du premier ordre. Par ailleurs, les résultats de la modélisation des profils de concentration dépendent directement des solutions \mathbf{C} et \mathbf{S}^T de la décomposition par MCR-ALS. Si ces solutions sont non justes, du fait de la convolution elle-même, la modélisation *a posteriori* est difficilement interprétable.

3.2 Développement d'une contrainte cinétique spécifique dans l'algorithme HS-MCR

Le développement d'une contrainte cinétique de *hard-modeling* intégrant la description de l'IRF au sein de la méthode HS-MCR doit être considéré comme le prolongement de la méthode précédente. Le modèle \mathbf{C}_{fit} ajusté lors de cette contrainte répond à la relation (12). Le modèle pur \mathbf{C}_{pur} correspond cette fois-ci à l'expression d'un mécanisme réactionnel à partir d'équations bilans [246]. Le modèle optimisé au cours de la contrainte est ensuite réintroduit dans les profils de concentration \mathbf{C}_{opt} utilisés dans l'ALS (cf. Figure 26). Ceci permet d'affiner le modèle au cours de la décomposition bilinéaire. Par ailleurs, aucune étape de déconvolution des données n'est requise. En effet, une procédure de déconvolution modifie la structure des données alors que dans notre cas, celle-ci est préservée car c'est le modèle qui s'adapte à elle. Le détail du code implémenté est présenté en Annexe 3.

Cette approche conserve l'ensemble des avantages de la méthode HS-MCR, c'est-à-dire la sélectivité des profils \mathbf{C}_{ALS} , la possibilité de réaliser des modélisations multi-expériences, etc. Cette contrainte renvoie par ailleurs une estimation des constantes de réaction k_i réelles du mécanisme chimique étudié, indépendamment de la résolution

temporelle. L'un des avantages majeurs de cette implémentation par rapport à la méthode précédente est qu'il n'y a pas de restriction au niveau du modèle cinétique utilisé. Il est donc possible de modéliser des processus chimiques d'une grande complexité. En particulier, l'introduction d'espèces transparentes (non absorbantes) dans le modèle permet d'une part de modéliser des données de différence, et d'autre part de faire intervenir des processus chimiques non-radiatifs [236]. Comme précédemment, le paramètre σ peut être libre ou fixé par l'expérience. De plus, dans le cadre d'analyse multi-expériences, la sélectivité des matrices et des profils pouvant être soumis à la contrainte cinétique est conservée. Il est également possible de choisir si le paramètre σ est lié ou non dans chacune des expériences modélisées. Cette flexibilité permet la modélisation simultanée de données spectrocinétiques complexes en prenant en compte les conditions expérimentales de chaque acquisition.

La contrainte développée présente néanmoins certaines limitations. D'une part, il est impératif de prendre en compte l'échantillonnage temporel des données et un sur-échantillonnage des profils C_{ALS} est souvent nécessaire afin d'avoir un pas temporel constant lors de la convolution du modèle. Cette étape de sur-échantillonnage peut être critique et peut ralentir considérablement la résolution. Il est donc nécessaire de choisir un échantillonnage temporel adéquat lors de l'acquisition de données. D'autre part, les erreurs d'estimation initiale du paramètre σ lorsqu'il est fixé (*i.e.* de mesure de la résolution temporelle t_{IRF}) peuvent entraîner de grandes variations sur l'estimation des constantes de réaction.

4 Validation des méthodes développées

4.1 Présentation des lots de données simulées

4.1.a Matrices simples

Une première série de matrices a été simulée en superposant les réponses spectrocinétiques de systèmes chimiques élémentaires, sans recouvrement spectral ni temporel. L'axe des temps comporte 42 points entre 0 et 9 ps avec un pas d'échantillonnage non-linéaire. L'axe des longueurs d'onde est échantillonné sur 1340 points avec un pas constant, entre 400 et 765 nm. Un modèle cinétique du premier ordre à quatre contributions a été considéré, soit $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$ avec $k_1 = 2,00 \text{ ps}^{-1}$, $k_2 = 0,50 \text{ ps}^{-1}$ et $k_3 = 0,175 \text{ ps}^{-1}$ pour les constantes de réactions. Ces constantes correspondent respectivement à des temps caractéristiques de $\tau_1 = 0,50 \text{ ps}$, $\tau_2 = 2,00 \text{ ps}$ et $\tau_3 = 5,71 \text{ ps}$. La Figure 31.a montre les profils de concentration simulés, qui ont été convolués avec une fonction de réponse instrumentale gaussienne centrée en $t = 0 \text{ ps}$ et d'une largeur à mi-hauteur $t_{IRF} = 0,30 \text{ ps}$. Pour ces données simples, on notera que les perturbations engendrées par la convolution avec de l'IRF sont assez faibles (cf. tracés continus par rapport aux tracés discontinus sur la Figure 31.a). En effet, après convolution, les profils de concentration ne présentent pas de recouvrement, mais ces perturbations suffisent néanmoins à dégrader la modélisation cinétique des profils de concentration C_{ALS} . A titre d'exemple, une modélisation des ces profils simulés par une somme de fonctions exponentielles sans prendre en compte la fonction de réponse instrumentale ferait appel à une contribution supplémentaire s'ajustant à l'apparition du premier profil de concentration (profil bleu), alors qu'en réalité, cette espèce ne fait que décroître.

Les spectres simulés pour A , B , C et D correspondent quant à eux à des fonctions gaussiennes parfaitement sélectives (*i.e.* isolées les unes des autres, cf. Figure 31.b).

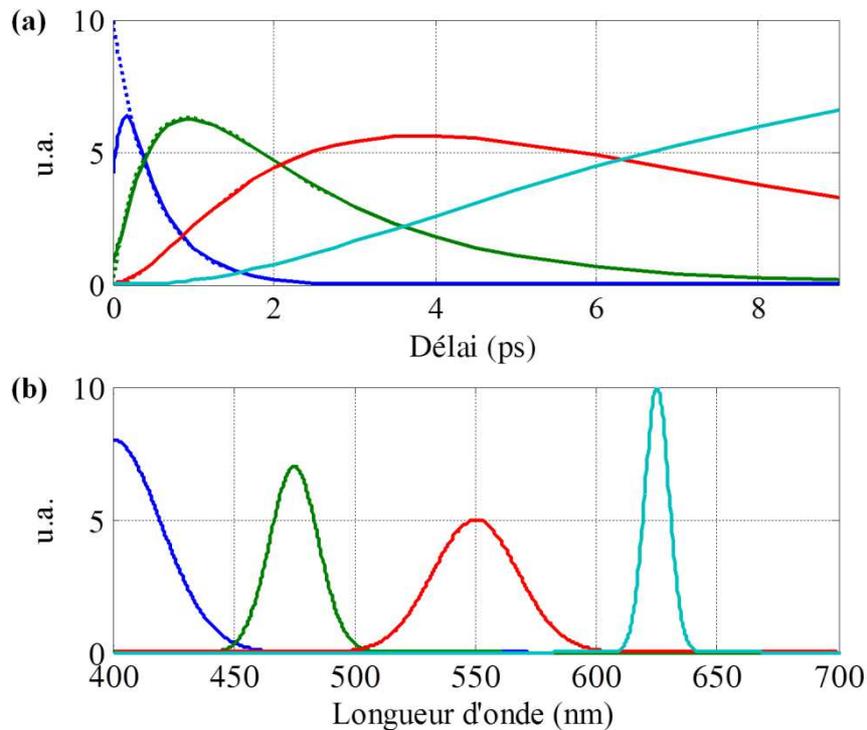


Figure 31 : Profils simulés pour les matrices de données simples. (a) Profils de concentration purs (traits discontinus) et convolués (traits pleins), (b) profils spectraux. Les espèces A , B , C et D correspondent respectivement aux tracés bleus, verts, rouges et cyans.

A l'aide de ces profils, on génère d'abord la matrice \mathbf{D}_0 , selon la relation (4) (cf. page 72). On crée ensuite trois matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} à partir de \mathbf{D}_0 par ajout d'un bruit \mathbf{E} homoscedastique dont l'amplitude équivaut respectivement à 1%, 5% et 10% de l'amplitude totale de la matrice \mathbf{D}_0 . La Figure 32 représente les variations d'absorbance simulées pour les matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} .

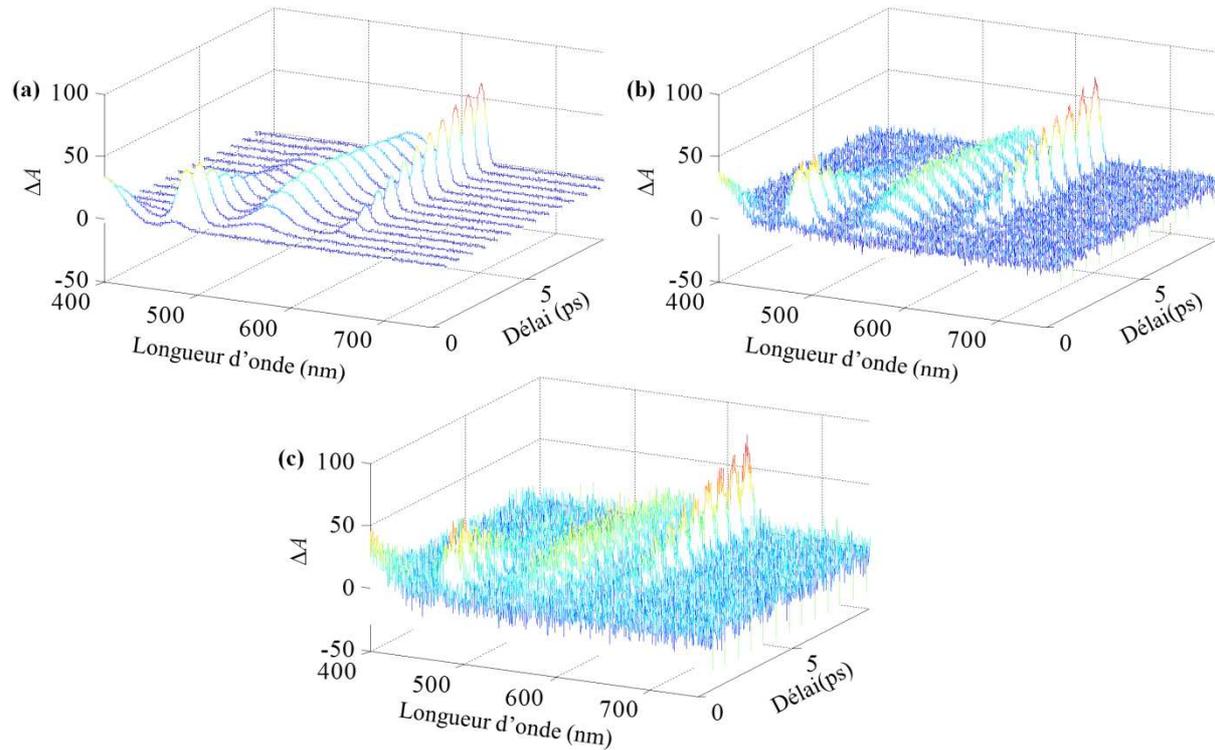


Figure 32 : Variations d'absorbance des matrices élémentaires simulées ((a) D_0^1 , (b) D_0^5 , (c) D_0^{10}).

Par analogie à la définition du *LOF* (cf. relation (6), page 75), on estime le niveau de bruit *NB* des matrices D_0^1 , D_0^5 et D_0^{10} selon la relation (17). Le niveau de bruit *NB* est respectivement de 5,64%, 27,12% et 48,95% pour les matrices D_0^1 , D_0^5 et D_0^{10} .

$$(17) \quad NB = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2}}$$

La grandeur *NB* rend compte de la proportion du signal observé correspondant au bruit simulé. Ainsi, si la valeur du *LOF* - l'amplitude des résidus dans les résolutions MCR - est du même ordre de grandeur que *NB*, on peut considérer que la variance associée aux variations d'absorbance est modélisée. Il s'agit là d'un critère quantitatif qui ne permet pourtant pas à lui seul de juger de la qualité des solutions. Les profils \mathbf{C} et \mathbf{S}^T calculés doivent par ailleurs être comparés aux profils simulés.

4.1.b Données réalistes

Quatre matrices, nommées \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , \mathbf{D}_3 et \mathbf{D}_4 , ont par ailleurs été générées afin de simuler des données spectrocinétiques plus réalistes que les précédentes, leur complexité allant croissante. Les axes temporels et spectraux utilisés sont les mêmes que dans la simulation des matrices précédentes. Ces données ont été simulées en considérant un mécanisme du premier ordre en cascade, mais avec les constantes de réaction suivantes : $k_1 = 20,00 \text{ ps}^{-1}$, $k_2 = 4,00 \text{ ps}^{-1}$ et $k_3 = 0,50 \text{ ps}^{-1}$. Ces constantes correspondent respectivement à des temps caractéristiques de $\tau_1 = 50 \text{ fs}$, $\tau_2 = 250 \text{ fs}$ et $\tau_3 = 2,00 \text{ ps}$. Le modèle cinétique s'écrit $(A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D)$ avec l'espèce A étant transparente. Les profils de concentration simulés \mathbf{c}_B , \mathbf{c}_C et \mathbf{c}_D pour chacune des espèces B , C et D sont ensuite convolués avec une IRF gaussienne de résolution temporelle égale $0,15 \text{ ps}$. Enfin, on construit les spectres de différence $\mathbf{s}_B - \mathbf{s}_A$, $\mathbf{s}_C - \mathbf{s}_A$ et $\mathbf{s}_D - \mathbf{s}_A$, puis on génère les matrices \mathbf{D}_{1-4} à l'aide de la relation (4).

Des contributions supplémentaires qui évoluent indépendamment du modèle cinétique sont ajoutées pour accroître la complexité des données afin de s'approcher des situations réelles (on parlera de contributions interférentes). La Figure 33 représente les profils simulés pour les matrices \mathbf{D}_{1-4} .

La matrice \mathbf{D}_1 est le jeu de données le plus simple : aucune contribution interférente n'est considérée (cf. Figures 33.a et 33.b). Les autres matrices sont créées à partir de \mathbf{D}_1 comme suit. La matrice \mathbf{D}_2 contient une contribution interférente supplémentaire dont la concentration relative augmente de manière quadratique avec le temps. Le spectre correspondant à cet interférent est spécifique et ne présente pas de recouvrement avec les spectres des autres contributions (cf. profils cyans sur les Figures 33.c et 33.d).

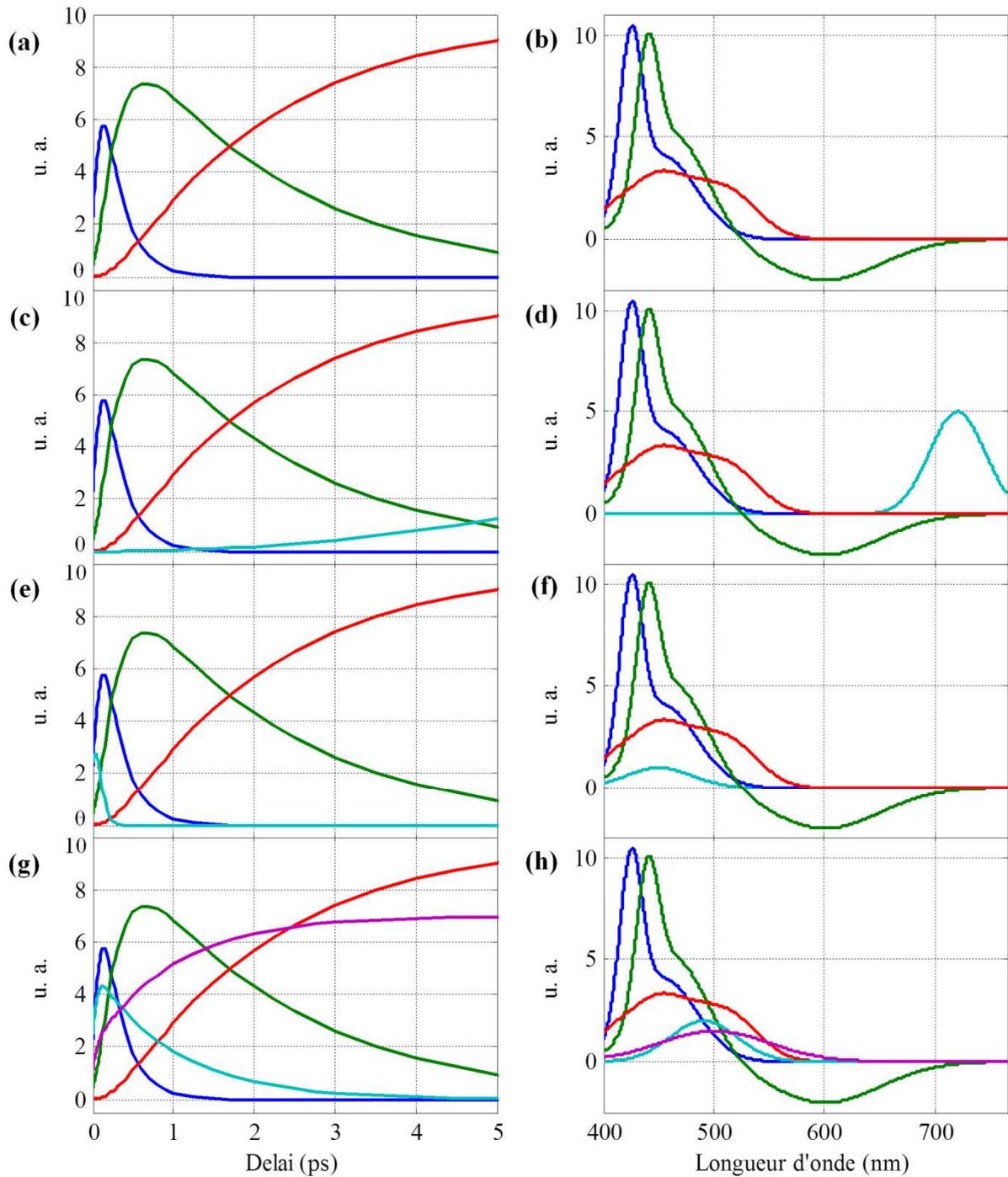


Figure 33 : Données simulées D_{1-4} , espèces B (tracés bleus), C (tracés verts), et D (tracés rouges). Les profils cyans et pourpres représentent les contributions interférentes.

La matrice D_3 comprend une seule contribution interférente évoluant dans la limite de résolution temporelle, et son spectre présente de forts recouvrements avec ceux des autres espèces (cf. profils cyans sur les Figures 33.e et 33.f). Il faut noter que dans l'optique de tester

la séparabilité de l'espèce interférente par résolution multi-expériences, la matrice \mathbf{Ds}_3 a également été créée et contient uniquement la réponse de cette contribution. Enfin, la matrice \mathbf{D}_4 a pour objectif de simuler un cas extrême, considérant deux contributions interférentes présentes aux temps très courts et avec peu de sélectivité spectrale. Comme précédemment, la matrice \mathbf{Ds}_4 est conservée (cf. profils cyans et pourpres sur les Figures 33.g et 33.h).

Enfin, un bruit homoscédastique \mathbf{E} a été ajouté dans chaque cas. L'amplitude du bruit considérée représente 1% de l'amplitude maximale de la matrice simulée. Les niveaux de bruit NB ont été respectivement calculés à 4,80%, 4,79%, 4,75% et 4,29% pour les matrices \mathbf{D}_{1-4} , et à 6,69% et 5,95% pour les matrices de données augmentées en colonne $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$.

4.2 Validation de la contrainte cinétique développée

Dans un premier temps, nous allons analyser les matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} pour montrer que l'IRF est correctement traitée dans les méthodes d'analyse multivariée MCR-ALS et HS-MCR.

4.2.a MCR-ALS

Nous avons tout d'abord procédé à l'analyse des matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} en appliquant la méthode MCR-ALS. Pour ces matrices, 4 composantes sont clairement identifiées par SVD pour les trois matrices et les estimations initiales des profils de concentration \mathbf{C} ont été obtenues à partir de la méthode EFA [208, 210]. Les contraintes appliquées sont la non-négativité et l'unimodalité de tous les profils de concentration \mathbf{C} . Les résidus des décompositions réalisées sont présentés en Figure 34. Ceci permet de vérifier que

la distribution des résidus est homogène et donc que l'ensemble des variations de signal simulées est décrite par les solutions \mathbf{C} et \mathbf{S}^T .

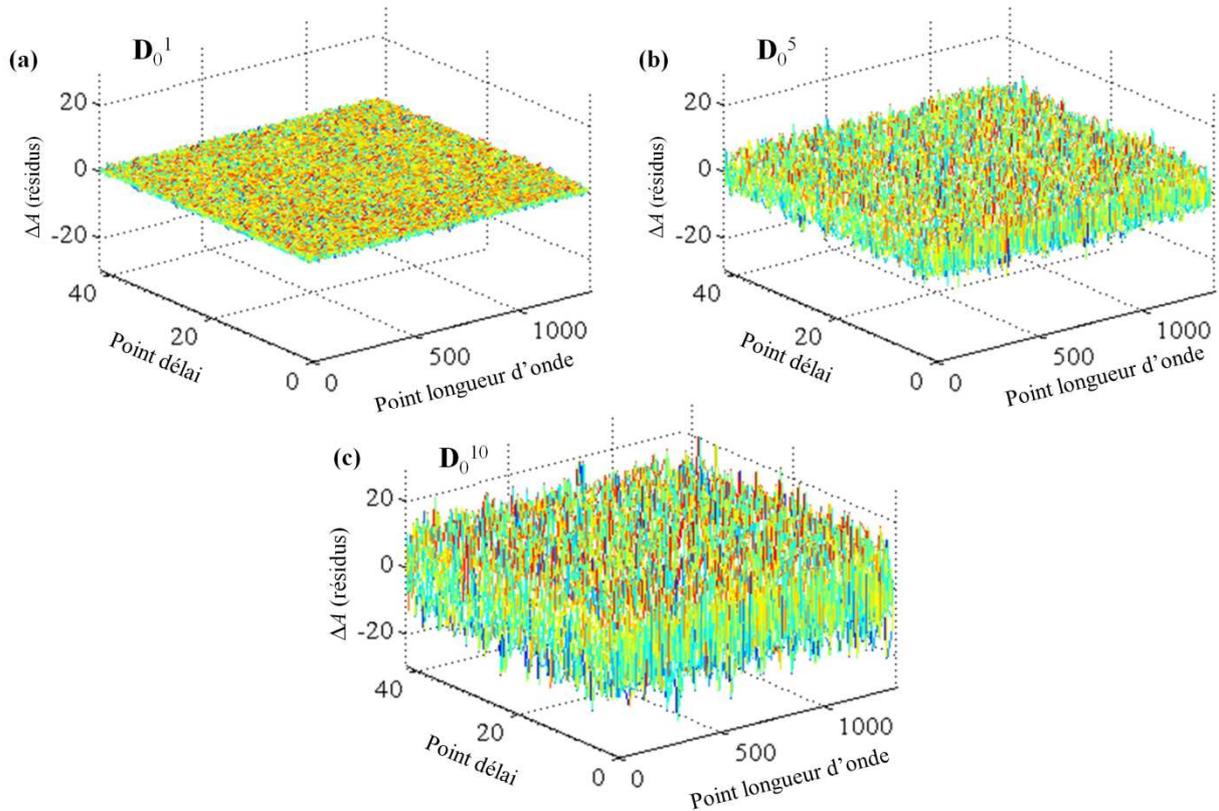


Figure 34 : Résidus obtenus pour la modélisation des matrices (a) \mathbf{D}_0^1 , (b) \mathbf{D}_0^5 et (c) \mathbf{D}_0^{10} par MCR-ALS.

A la suite de la résolution, les profils de concentration ont tous été modélisés selon la méthode de *post-processing* décrite précédemment. Deux approches différentes ont été considérées. Dans le premier cas, le paramètre de résolution temporelle σ est fixé et l'estimation initiale de la résolution temporelle est égale à la valeur simulée $t_{IRF} = 0,3$ ps. Le deuxième cas de figure propose la même résolution mais avec le paramètre σ libre et tel que l'estimation initiale de t_{IRF} soit de 0,75 ps. Les conditions initiales sur les temps caractéristiques sont respectivement 0,2, 1 et 10 ps pour τ_{1-3} . Les résultats obtenus pour cette modélisation *a posteriori* sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résultats obtenus lors de la modélisation cinétique des profils de concentrations issus de la résolution des matrices D_0^1 , D_0^5 et D_0^{10} par MCR-ALS.

Matrice	D_0^1		D_0^5		D_0^{10}	
	σ fixe	σ libre	σ fixe	σ libre	σ fixe	σ libre
t_{IRF} initial (ps)	0,3	0,75	0,3	0,75	0,3	0,75
NB (%)	5,64		27,12		48,95	
LOF (%)	5,62		27,24		48,99	
t_{IRF} optimisé (ps)	-	0,2994	-	0,2965	-	0,324
τ_1 (ps)	0,485	0,485	0,482	0,486	0,487	0,459
(valeur simulée : 0,5 ps)	$\pm 0,003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,009$	$\pm 0,011$	$\pm 0,020$	$\pm 0,023$
τ_2 (ps)	2,083	2,081	2,049	2,036	2,066	2,147
(valeur simulée : 2 ps)	$\pm 0,031$	$\pm 0,032$	$\pm 0,095$	$\pm 0,096$	$\pm 0,211$	$\pm 0,224$
τ_3 (ps)	5,508	5,513	5,582	5,611	5,650	5,502
(valeur simulée : 5,71 ps)	$\pm 0,094$	$\pm 0,095$	$\pm 0,301$	$\pm 0,303$	$\pm 0,664$	$\pm 0,652$

Les temps caractéristiques sont tout à fait en accord avec ceux simulés, que le paramètre σ soit fixé ou libre, et quel que soit le niveau de bruit. La précision des résultats obtenus est en accord avec les niveaux de bruit associés aux différentes matrices (on note par exemple un facteur 10 sur la précision des temps caractéristiques entre les matrices D_0^1 et D_0^{10}). En comparant les valeurs du LOF et du NB, on constate également que la variance significative des données est correctement décrite dans tous les cas simulés. Nous nous sommes également interrogés sur la robustesse de cette méthode, en particulier face aux variations de l'estimation initiale de t_{IRF} . Les résultats obtenus ont été jugés très satisfaisants et sont présentés en Annexe 4.

4.2.b HS-MCR

Les matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} ont ensuite été analysées par la méthode HS-MCR en appliquant la contrainte cinétique développée dans ce chapitre. Les conditions de travail sont les mêmes que pour la MCR-ALS (estimations initiales, ...). La contrainte cinétique a été appliquée de deux manières différentes, identiques aux modélisations réalisées précédemment. Les résidus obtenus pour les modélisations des matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} sont comparables à ceux obtenus précédemment (cf. Annexe 5). Les résultats concernant les constantes de réactions sont présentés dans le Tableau 3. Ils sont complétés par la Figure 35 qui met en comparaison les profils de concentration simulés et calculés par la méthode HS-MCR.

Tableau 3 : Résultats de la décomposition des matrices \mathbf{D}_0^1 , \mathbf{D}_0^5 et \mathbf{D}_0^{10} par HS-MCR.

Matrice	\mathbf{D}_0^1		\mathbf{D}_0^5		\mathbf{D}_0^{10}	
	σ fixe	σ libre	σ fixe	σ libre	σ fixe	σ libre
t_{IRF} initial (ps)	0,3	0,75	0,3	0,75	0,3	0,75
NB (%)	5,64		27,12		48,95	
LOF (%)	5,36		25,81		46,62	
t_{IRF} optimisé (ps)	-	0,3312	-	0,3052	-	0,3115
k_1 (ps^{-1}) (valeur simulée : 2 ps^{-1})	1,997 $\pm 0,001$	2,009 $\pm 0,004$	1,990 $\pm 0,005$	2,041 $\pm 0,005$	1,96 $\pm 0,01$	2,04 $\pm 0,01$
k_2 (ps^{-1}) (valeur simulée : $0,5 \text{ ps}^{-1}$)	0,517 $\pm <0,001$	0,526 $\pm 0,001$	0,535 $\pm 0,001$	0,492 $\pm 0,001$	0,571 $\pm 0,003$	0,561 $\pm 0,003$
k_3 (ps^{-1}) (valeur simulée : $0,175 \text{ ps}^{-1}$)	0,170 $\pm <0,001$	0,164 $\pm <0,001$	0,174 $\pm 0,001$	0,184 $\pm 0,001$	0,172 $\pm 0,001$	0,175 $\pm 0,001$

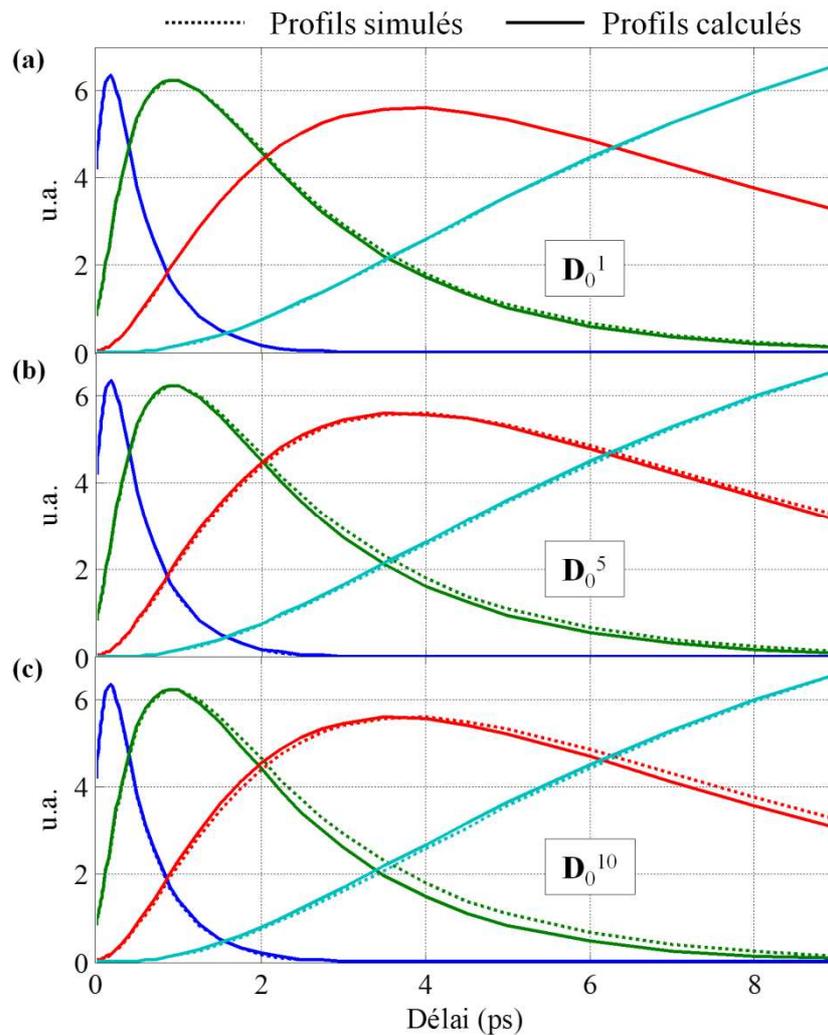


Figure 35 : Comparaison entre profils simulés (traits discontinus) et calculés (traits pleins) lors de l'analyse des matrices (a) \mathbf{D}_0^1 , (b) \mathbf{D}_0^5 (c) et \mathbf{D}_0^{10} par HS-MCR.

D'après le Tableau 3, on observe comme précédemment un très bon accord des résultats avec les valeurs simulées. Cela se traduit également par une bonne corrélation entre les profils de concentration calculés et simulés. Etant donné la structure des résidus, il est clair que les spectres simulés sont également correctement recouvrés. Les faibles variations de ces résultats observées sur la Figure 35 sont induites par le bruit ajouté aux données. Ces résultats montrent que l'incorporation des informations de l'IRF dans la méthode HS-MCR est efficacement implémentée et renvoie des résultats cohérents. Tout comme pour la méthode

MCR-ALS, nous avons étudié la robustesse de la méthode HS-MCR face aux variations de l'estimation initiale de t_{IRF} . Les résultats de ces tests sont également montrés en annexe 4.

L'ensemble de ces résultats permet de constater de l'implémentation correcte du traitement de la convolution de données dans la méthode HS-MCR. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux performances de cette méthode sur des données spectrocinétiques réalistes.

4.3 Tests de performance : données réalistes

4.3.a Etude de rang

Pour les données plus complexes \mathbf{D}_{1-4} , l'estimation du nombre de composantes par SVD est plus délicate. Le Tableau 4 regroupe les premières valeurs singulières obtenues par SVD pour les matrices \mathbf{D}_{1-4} , les matrices associées aux interférents seuls \mathbf{Ds}_{3-4} , ainsi que celles des matrices augmentées $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$. Ces résultats montrent la difficulté à laquelle l'analyste doit couramment faire face lors de l'étude de systèmes inconnus. En effet, la présence ici de contributions interférentes influence de manière très critique les estimations liées au rang des matrices, en particulier en présence de forts recouvrements temporels et spectraux. Ainsi, pour la matrice \mathbf{D}_1 , on détecte 3 composantes, conformément au système chimique simulé (matrice de rang plein). De la même manière, pour la matrice \mathbf{D}_2 , 4 sources de variance sont identifiées puisque l'espèce supplémentaire possède une évolution spectrocinétique sélective. Par contre, pour la matrice \mathbf{D}_3 , la situation est différente : seules 3 valeurs singulières possèdent des contributions significatives. Cette situation dite de déficience de rang est imputable aux forts recouvrements entre les signaux des différentes espèces chimiques en présence. On note pourtant que l'analyse de la matrice de données

augmentées $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ permet l'estimation correcte du rang, égal ici à 4. Enfin, la situation pour la matrice \mathbf{D}_4 est encore plus critique (rang estimé à 3 au lieu de 5 pour la matrice \mathbf{D}_4 seule). De la même manière, l'analyse des matrices concaténées $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$ permet de se ramener à un système décrit par le nombre correct de contributions, *i.e.* égal à 5. D'après cette étude, les jeux de données à décomposer par analyse multivariée sont nécessairement \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$.

Tableau 4 : Première valeurs singulières des matrices \mathbf{D}_{1-4} , \mathbf{Ds}_{3-4} , $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$, obtenues par SVD.

Matrices de données	\mathbf{D}_1	\mathbf{D}_2	\mathbf{D}_3	\mathbf{Ds}_3	$[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$	\mathbf{D}_4	\mathbf{Ds}_4	$[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$
Nombre théorique de composantes	3	4	4	1	4	5	2	5
Rang estimé	3	4	3	1	4	3	2	5
1	4849,0	4848,8	4895,6	122,4	4896,1	5642,3	1130,2	5709,2
2	918,3	953,9	915,5	42,8	918,1	980,3	123,6	1198,7
3	673,1	708,9	677,4	42,0	675,6	693,7	44,9	699,5
4	42,3	198,9	42,4	41,6	49,9	46,6	43,8	188,4
5	41,8	42,1	42,1	41,2	45,3	44,1	43,4	97,5
6	41,2	41,7	41,4	40,9	44,4	42,8	42,8	46,8
7	41,1	41,2	41,0	40,5	44,2	42,5	41,9	46,2
...

4.3.b MCR-ALS

Les matrices \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$ ont tout d'abord été décomposées avec la méthode MCR-ALS à partir d'estimations initiales des profils spectraux \mathbf{S}^T , obtenues grâce à la méthode SIMPLISMA [211, 212]. Les seules contraintes appliquées ici sont l'unimodalité

et la non-négativité de l'ensemble des profils de concentration \mathbf{C} . Pour les matrices de données augmentées $[\mathbf{D}\mathbf{s}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{D}\mathbf{s}_4; \mathbf{D}_4]$, la contrainte de correspondance impose que les composantes associées aux espèces chimiques B , C et D soient nulles dans les matrices $\mathbf{D}\mathbf{s}_3$ et $\mathbf{D}\mathbf{s}_4$. Les résidus montrent que toutes les décompositions bilinéaires sont efficaces car leur distribution est homogène pour chaque jeu de données étudié (cf. Annexe 4).

Pour chacune des résolutions, certains profils de concentration \mathbf{C} solutions ont été modélisés *a posteriori* afin d'en extraire les principales informations cinétiques. Seuls les profils de concentration identifiés comme étant associés aux espèces chimiques B , C et D ont été modélisés lors de cette étape de *post-processing*. Une somme de trois fonctions exponentielles leur a été ajoutées, convoluée avec une fonction de réponse instrumentale modèle. Les estimations initiales des temps caractéristiques sont de 0,1 ps, 0,5 ps et 1 ps. Le paramètre σ a été laissé libre dans ces modélisations et la résolution temporelle t_{IRF} a été estimée initialement à 0,3 ps alors que la valeur simulée est de 0,15 ps.

Le Tableau 5 regroupe les résultats pour ces modélisations. Les valeurs de t_{IRF} et l'ensemble des temps caractéristiques optimisés sont en accord avec valeurs simulés, malgré la présence de contributions interférentes et de la résolution temporelles. On notera néanmoins que la justesse de ces valeurs est critiquable pour la résolution de la matrice \mathbf{D}_2 . Ceci est dû au fait que, dans ce cas là, la contribution interférente n'a pas été traitée par une modélisation multi-expérience. Le même constat est réalisable en observant les précisions des paramètres optimisés. Les intervalles de confiance augmentent en particulier lorsque des signaux interférents évoluent en dessous de la limite de résolution temporelle, comme c'est le cas pour les matrices \mathbf{D}_3 et \mathbf{D}_4 . Ceci s'explique par le fait que la présence de ces interférents couplée aux effets de la convolution avec l'IRF complique leur séparation malgré l'analyse multi-expériences. Dans ces cas simulés, les résultats obtenus sont tout à fait interprétables, mais en

pratique, cela implique de rester prudent sur l'interprétation des temps caractéristiques des processus évoluant en dessous de la résolution temporelle.

Tableau 5 : Résultats de la modélisation des profils de concentration de *C* associés aux espèces *B*, *C* et *D* et issus de la résolution des matrices \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$ par MCR-ALS.

	\mathbf{D}_1	\mathbf{D}_2	$[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$	$[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$
<i>LOF</i> (%)	4,61	4,54	6,55	5,76
<i>NB</i> (%)	4,80	4,79	6,69	5,95
τ_1 (ps)	0,049	0,040	0,045	0,051
(valeur simulée : 0,050 ps)	± 0,001	± 0,009	± 0,006	± 0,004
τ_2 (ps)	0,247	0,264	0,253	0,247
(valeur simulée : 0,250 ps)	± 0,003	± 0,007	± 0,005	± 0,0045
τ_3 (ps)	1,982	1,686	1,941	2,037
(valeur simulée : 2,000 ps)	± 0,015	± 0,029	± 0,023	± 0,018
t_{IRF} optimisé (ps)	0,1499	0,1551	0,1539	0,1540

4.3.c HS-MCR

Les matrices \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , $[\mathbf{Ds}_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{Ds}_4; \mathbf{D}_4]$ ont été ensuite analysées en utilisant la méthode HS-MCR. Les mêmes contraintes et estimations initiales que dans la résolution précédente ont été appliquées. Le modèle cinétique utilisé dans la contrainte cinétique correspond au modèle simulé $(A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D)$ en considérant que l'espèce *A* est transparente. Seules les composantes associées aux espèces *B*, *C* et *D* sont assujetties à la contrainte de cinétique. Les estimations initiales des constantes de réactions k_i sont respectivement 100, 20 et 0,01 ps⁻¹ alors que les valeurs simulées sont 20, 4 et 0,5 ps⁻¹. Dans

cette modélisation le paramètre σ est laissé libre et la résolution temporelle t_{IRF} est estimée initialement à 0,3 ps.

Le Tableau 6 regroupe les résultats obtenus, c'est-à-dire la résolution temporelle et les constantes de réaction optimisées, ainsi que les valeurs du *LOF* pour chaque jeu de données analysé en comparaison avec le *NB*. Les résultats obtenus montrent que les constantes de réaction estimées sont toutes en accord avec les valeurs simulées, malgré la résolution temporelle et la présence des interférents. Il en va de même pour la valeur optimisée de la résolution temporelle.

Tableau 6 : Résultats de l'analyse des matrices D_1 , D_2 , $[Ds_3; D_3]$ et $[Ds_4; D_4]$ par HS-MCR.

	D_1	D_2	$[Ds_3; D_3]$	$[Ds_4; D_4]$
<i>LOF</i> (%)	4,61	4,54	6,56	5,77
<i>NB</i> (%)	4,80	4,79	6,69	5,95
k_1 (ps ⁻¹) (valeur simulée : 20 ps ⁻¹)	19,709 ± 0,061	19,551 ± 0,067	18,970 ± 0,131	19,096 ± 0,133
k_2 (ps ⁻¹) (valeur simulée : 4 ps ⁻¹)	4,022 ± 0,005	4,067 ± 0,005	4,269 ± 0,011	4,208 ± 0,011
k_3 (ps ⁻¹) (valeur simulée : 0,5 ps ⁻¹)	0,501 ± <0,001	0,489 ± <0,001	0,483 ± 0,001	0,469 ± 0,001
t_{IRF} optimisé (ps)	0,1501	0,1505	0,1565	0,1525

Afin de constater la qualité des profils cinétiques C et spectraux S^T issus de ces modélisations, nous nous sommes également intéressés à la corrélation entre les profils simulés et calculés. La Figure 36 représente donc les profils calculés et simulés des matrices

\mathbf{C} et \mathbf{S}^T obtenus lors des analyses des matrices \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , $[\mathbf{D}s_3; \mathbf{D}_3]$ et $[\mathbf{D}s_4; \mathbf{D}_4]$. L'attribution des tracés est la même que pour la Figure 33 (cf. page 107).

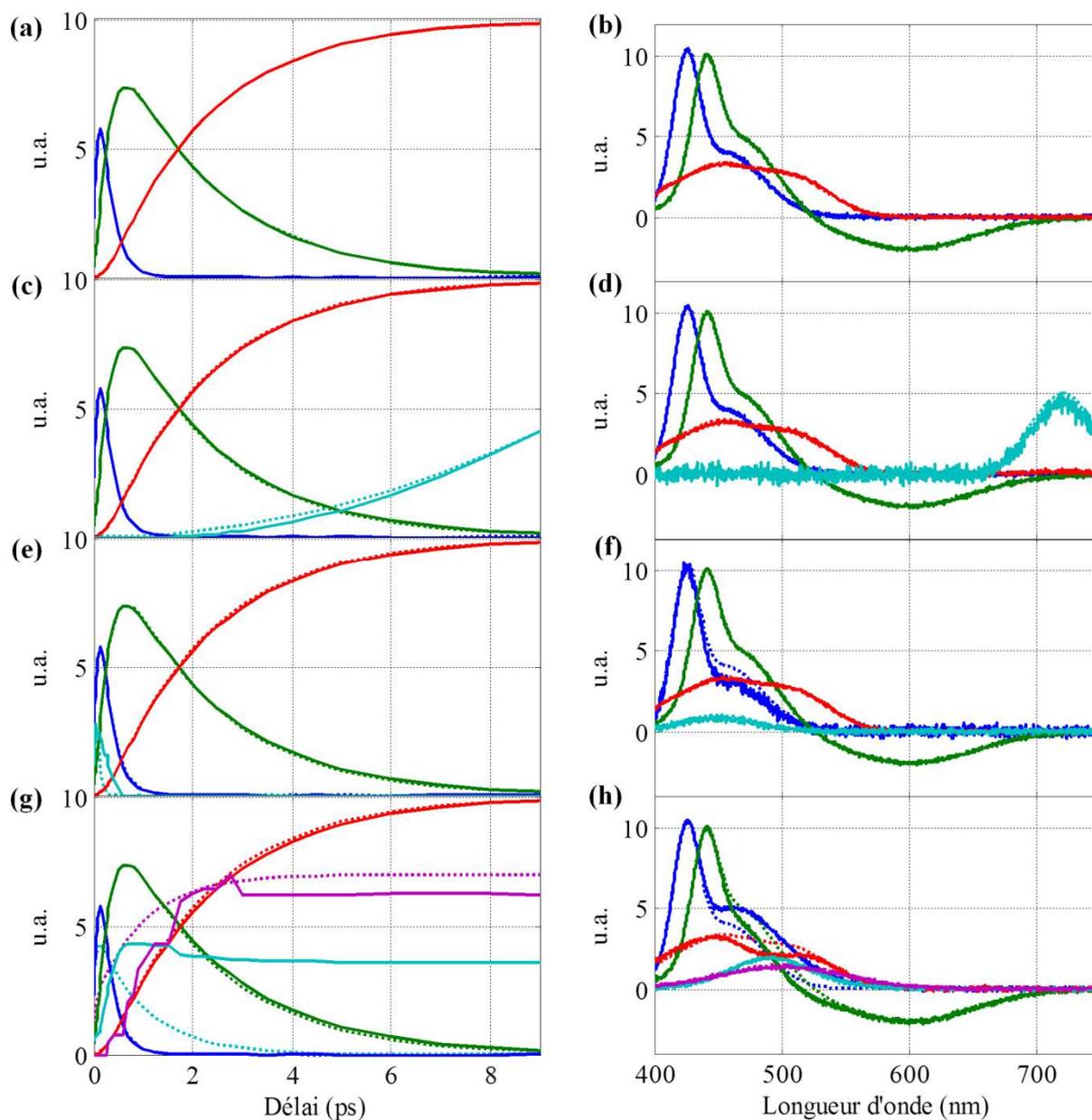


Figure 36 : Comparaison entre les profils simulés (tracés discontinus) et calculés par HS-MCR (tracés pleins) pour les matrices (a) et (b) \mathbf{D}_1 , (c) et (d) \mathbf{D}_2 , (e) et (f) $[\mathbf{D}s_3; \mathbf{D}_3]$ et (g) et (h) $[\mathbf{D}s_4; \mathbf{D}_4]$.

On constate pour ces figures que pour l'ensemble des matrices analysées, les profils cinétiques associés aux espèces chimiques B , C et D sont toujours bien corrélés aux profils

simulés, indépendamment de la nature des signaux interférents et malgré la convolution des données. Il faut néanmoins noter que les spectres sont légèrement plus difficiles à retrouver en présence d'interférents complexes (cf. Figure 36.h), bien que cela n'affecte pas pour autant la qualité de l'estimation des constantes de réactions. Il s'agit uniquement d'ambiguïtés de rotation sur les spectres. Si on s'intéresse aux contributions interférentes, il est à noter que celles-ci sont correctement retrouvées lorsqu'elles n'évoluent pas aux limites de la résolution temporelle (cf. Figure 36.c et d). Dans le cas contraire, il est bien plus difficile de les modéliser (cf. Figure 36.e et f). Pour le jeu de données augmentées [\mathbf{D}_s ; \mathbf{D}_4] en particulier, les profils de concentration associés aux contributions interférentes sont très mal reproduits. Il faut pourtant retenir que les composantes soumises à la contrainte cinétique sont bien recouvrées lorsque le modèle cinétique est correctement choisi [246].

Conclusion et bilan des développements effectués

Nous avons vu dans ce chapitre la méthode la plus adaptée pour une mesure efficace de l'IRF et qui reste compatible avec les études de spectroscopie transitoire à effectuer. Nous avons également montré quelle logique adopter pour prétraiter correctement des données spectrocinétiques des effets de la GVD. Enfin, nous avons donné une expression analytique à l'IRF permettant d'adapter les méthodes d'analyse multivariée au traitement du problème de convolution.

Nous avons par la suite mis en place une nouvelle contrainte cinétique permettant de prendre en compte les informations de l'IRF au sein de la méthode HS-MCR. Outre le fait de pouvoir extraire les constantes de réaction des mécanismes modélisés en dessous de la limite

Chapitre 3 : Développements méthodologiques

de résolution, cette contrainte conserve l'ensemble des avantages des méthodes d'analyse multivariée de type MCR. L'ensemble des développements effectués répond au cahier des charges fixé en conclusion du chapitre 2, et a été validé sur des données simulées. Ceci nous permet de fournir un panel d'outils d'analyse de données spectrocinétiques complètement adaptés à la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde.

Chapitre 4 : Ré-investigation de la photodynamique du salicylidène aniline

Introduction

Ce chapitre traite des principaux résultats et des interprétations proposées pour l'étude de la photo-dynamique du SA par spectroscopie d'absorption transitoire et par analyse multivariée des données. Dans ce chapitre, nous allons étudier et caractériser pour la première fois les deux photo-mécanismes concurrents (ESIPT et rotation) du SA identifiés dans la littérature. Ces processus donnent lieu à deux photoproduits métastables du SA : la forme *trans*-cétone (transfert de proton et isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇) et la forme *cis*-énol (isomérisation *trans-cis* autour de la liaison C₇-N). La caractérisation de ces mécanismes et des différents photoproduits sera réalisée par comparaison avec le SAOMe, pour lequel le transfert de proton n'existe pas.

Nous allons tout d'abord commencer par présenter les résultats des études d'absorption stationnaire (sans et avec irradiation UV) et d'absorption transitoire nanoseconde UV-visible. Nous caractériserons les différents photoproduits métastables, leurs spectres, leurs temps de vie respectifs et leurs rendements quantiques de formation. Cette étude sera accompagnée de calculs de chimie théorique que l'on comparera aux résultats expérimentaux. Dans un deuxième temps, nous déterminerons la photo-dynamique générale du SA par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde à deux longueurs d'onde d'excitation. Une première étude sera menée après excitation du SA à 384 nm, pour laquelle seul le transfert de proton est sollicité. Une seconde étude sera ensuite réalisée en excitant le SA à 266 nm, mettant en œuvre les deux mécanismes concurrents. L'analyse de cette dernière expérience sera effectuée en comparaison avec le SAOMe et en utilisant les outils chimiométriques développés dans le chapitre précédent. Ceci nous permettra de proposer un

photo-mécanisme général du SA et d'obtenir une estimation des constantes de réaction pour 7 espèces transitoires photo-induites. Leurs spectres caractéristiques respectifs seront également observés.

1 Etude des différents isomères du SA et du SAOMe

1.1 Spectroscopie stationnaire des formes stables

1.1.a Spectroscopie électronique

Les spectres d'absorption stationnaire et d'émission de fluorescence (excitation à 355 nm) du SA et du SAOMe dans l'acétonitrile sont présentés en Figure 37.

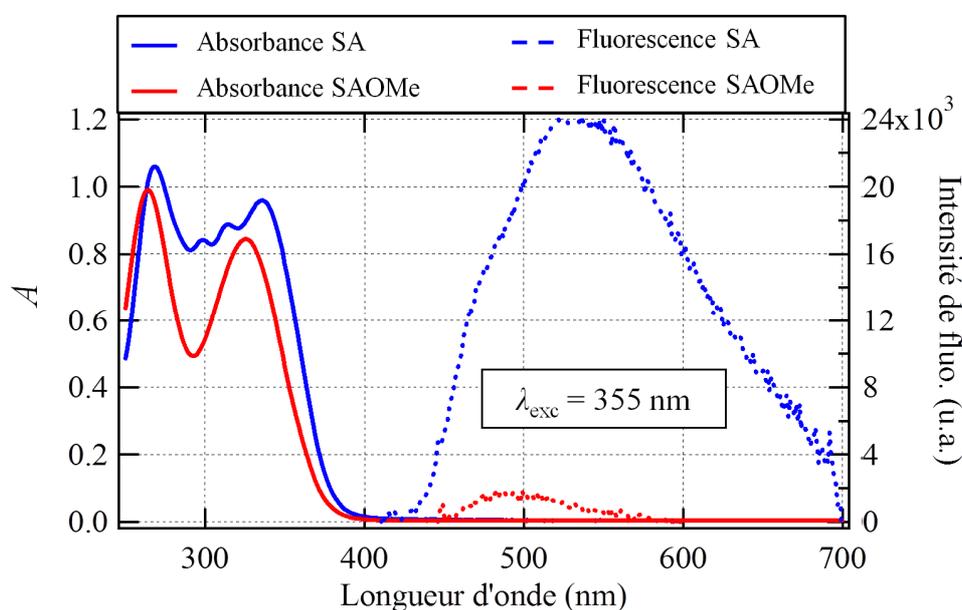


Figure 37 : Spectres d'absorption stationnaire (traits pleins) et spectres d'émission de fluorescence après une excitation à 355 nm (traits pointillés) pour le SA (tracés bleus) et le SAOMe (tracés rouge).

Comme il a été décrit par différents auteurs [48, 49, 55, 98, 99], les spectres d'absorption stationnaire du SA et du SAOMe sont similaires et présentent deux bandes d'absorption : 1) une bande large avec un maximum à 335 nm (bande large structurée) pour le SA et à 325 nm pour le SAOMe, et 2) une bande d'absorption située respectivement à 266 et à 260 nm pour ces deux composés. Des calculs de chimie théorique ont été faits à titre de comparaison. L'optimisation de la géométrie des molécules a été effectuée au niveau DFT B3LYP/6-31G+(d,p) et le calcul des premières transitions électroniques au niveau TD/DFT B3LYP/6-31G+(d,p). La base et la fonctionnelle sont celles utilisées par Moreno [53], lui permettant de trouver que deux photo-réactions étaient possibles pour le SA : d'une part, une isomérisation autour de la double liaison C₇-N (mécanisme de rotation), et d'autre part le mécanisme d'ESIPT suivi d'une isomérisation *cis-trans* autour de la double liaison C₈-C₇ (cf. Figure 3, page 33). La Figure 38 présente les géométries des formes thermodynamiquement stables du SA et du SAOMe.

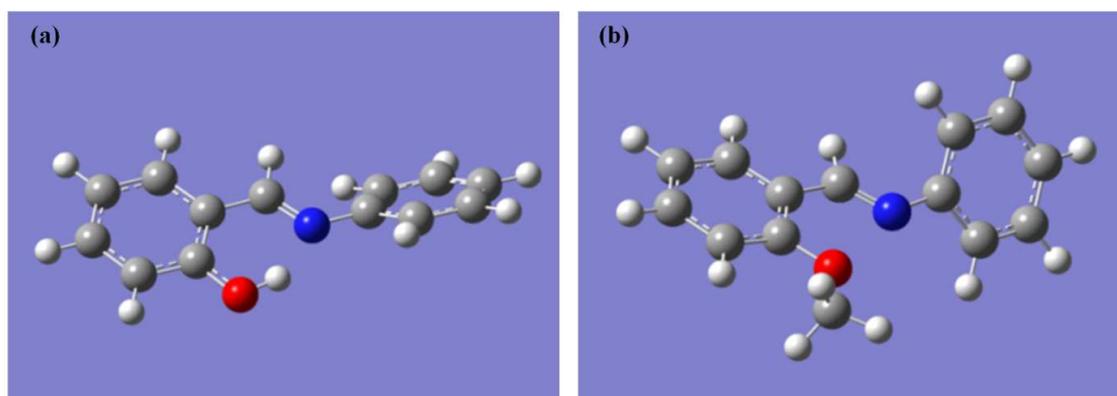


Figure 38 : Géométries des formes thermodynamiquement stables (a) du SA et (b) du SAOMe obtenues par DFT.

Comme reporté dans la littérature, la forme fondamentale stable du SA est la forme *trans*-énol (isomère *trans* pour la double liaison C₇-N et forme énol), avec un angle de torsion de 36° entre les deux cycles aromatiques. Par ailleurs, la liaison hydrogène entre la fonction hydroxy et l'imine impose que le cycle aromatique portant la fonction hydroxy soit

dans le même plan que la double liaison C₇-N (angle diédral $\varphi \sim 180^\circ$). De la même façon, le SAOMe est majoritairement sous une forme *trans* à température ambiante. Ce composé montre un angle de torsion de -43° entre les deux cycles et la liaison C₇-N est dans le même plan que le cycle portant la fonction méthoxy. La différence avec le SA est le groupe méthyl de la fonction méthoxy qui se place à l'extérieur de la molécule par rapport à l'azote de la fonction l'imine, ceci afin de minimiser la gêne stérique (cf. Figure 38.b). Néanmoins, la similitude des géométries du SAOMe et du SA nous conforte dans l'idée d'utiliser le SAOMe comme système modèle du SA pour le mécanisme de rotation.

La Figure 39 présente les spectres calculés par DFT du SA et du SAOMe dans leur état fondamental. Les calculs théoriques reproduisent correctement le spectre stationnaire mesuré pour ces deux composés, en particulier pour les deux premières bandes d'absorption électronique. On observe un décalage bathochrome des résultats théoriques (molécules en phase gaz) par rapport à l'expérimental, en particulier pour le SAOMe. Le solvant n'a pas été pris en compte dans les calculs théoriques et peut modifier légèrement la géométrie des composés et les transitions électroniques (cf. Tableau 7).

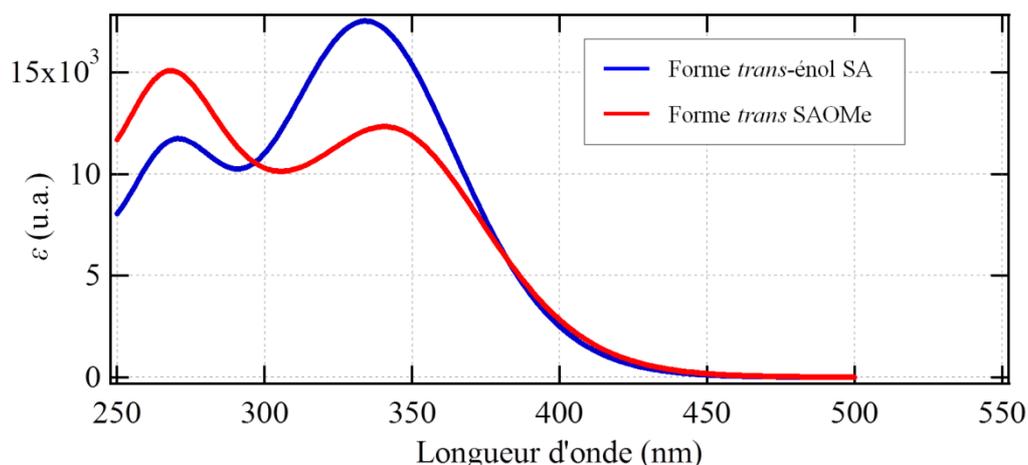


Figure 39 : Modélisation TD/DFT des formes *trans* thermodynamiquement stables du SA (tracé bleu) et du SAOMe (tracé rouge).

Tableau 7 : Maxima d'absorption des spectres stationnaires du SA et du SAOMe (comparaison des résultats théoriques avec les mesures expérimentales).

Composé	Transitions théoriques	Transitions expérimentales
SA	334 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)	335 nm
	270 nm ($n \rightarrow \pi^*$)	266 nm
SAOMe	340 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$)	325 nm
	268 nm ($n \rightarrow \pi^*$)	260 nm

Les spectres d'émission fluorescence du SA et du SAOMe obtenus pour une excitation à 355 nm sont également donnés en Figure 37. Le SA présente un spectre de fluorescence d'intensité faible de 450 nm à 700 nm avec un maximum autour de 530 nm (le rendement quantique est estimé ici à $\phi_F = 0,82 \cdot 10^{-4}$) [48, 49, 55, 98, 99]. Ce signal de fluorescence, qui présente un important déplacement de Stokes d'environ 10000 cm^{-1} , est caractéristique du mécanisme d'ESIPT et de la création de la forme *cis*-cétone*. On observe également un très faible signal de fluorescence vers 420 nm correspondant à l'émission des états excités de la forme *trans*-énol [55]. Enfin un léger épaulement est observé à 480 nm. Le même signal très faible apparaît aussi pour le SAOMe. Le déplacement de Stokes associé à cet épaulement est d'environ 9500 cm^{-1} et tend à considérer que cette fluorescence est due à un conformère du SA ayant une géométrie différente de la forme fondamentale. Cette forme peut donc être une forme intermédiaire entre les conformations *cis* et *trans* de l'énol par rotation autour de la double liaison C₇-N et avec un angle de torsion différent entre les deux cycles aromatiques. La faible intensité de ces signaux de fluorescence est due au temps de vie très faible des états excités leur étant associés [49, 53, 55].

1.1.b Spectroscopie vibrationnelle

La Figure 40 présente le spectre d'absorption stationnaire IR théorique du SA et le spectre expérimental dans l'acétonitrile deutéré (il faut noter qu'un facteur multiplicatif égal à

0,955 a été utilisé pour ajuster le spectre théorique à l'expérimental). L'attribution des bandes de vibration de ces spectres a été faite en les comparant à celles reportées dans la littérature [95] et en visualisant la nature des vibrations calculées. Le spectre mesuré de la forme *trans*-énol du SA est en bon accord avec le spectre théorique (molécules isolées en phase gaz). On observe un ajustement adéquat pour les bandes intenses à 1620 cm^{-1} (vibration de la double liaison $\text{C}_7\text{-N}$) et à 1280 cm^{-1} (vibration de la liaison $\text{C}_{13}\text{-O}$). Les intensités relatives et les fréquences des autres bandes observées correspondent aux vibrations des doubles liaisons des cycles aromatiques et s'ajustent un peu moins bien.

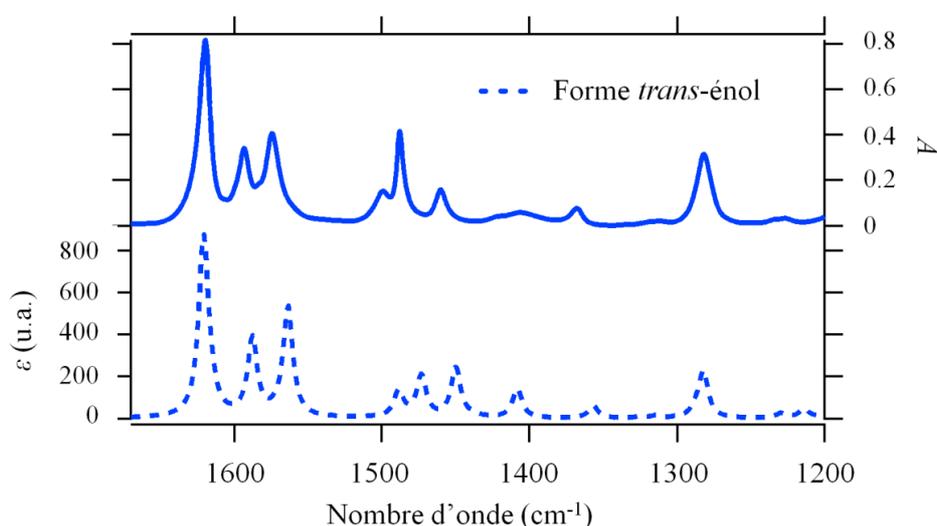


Figure 40 : Spectre d'absorption stationnaire IR du SA mesuré dans l'acétonitrile deutéré (trait plein) et spectre théorique (trait discontinu).

La Figure 41 présente les spectres d'absorption stationnaire IR mesuré et calculé pour la forme *trans* du SAOMe. Pour ce composé, la correspondance du spectre expérimental avec la théorie est également correcte pour les bandes de vibration de la double liaison $\text{C}_7\text{-N}$ (1630 cm^{-1}) et la liaison $\text{C}_{13}\text{-O}$ (1254 cm^{-1}). Néanmoins, l'accord entre les données théoriques et expérimentales est moins bon que pour le SA, comme pour le spectre d'absorption électronique stationnaire. Une hypothèse possible est que la géométrie calculée de la forme

stable du SAOMe soit légèrement différente en solution (angle de torsion entre les deux cycles aromatiques ou géométrie autour de la double liaison C₇-N).

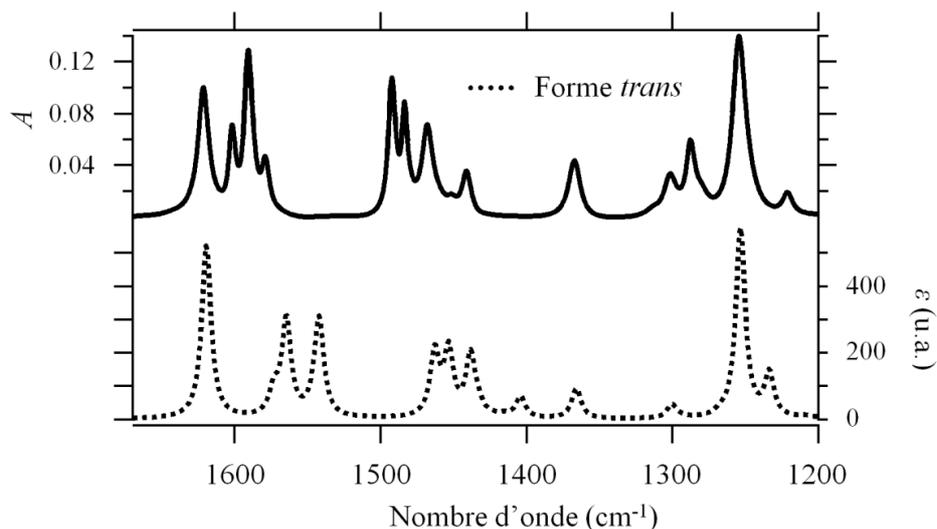


Figure 41 : Spectre d'absorption stationnaire IR du SAOMe mesuré dans l'acétonitrile deutéré (trait plein) et spectre théorique (trait discontinu).

1.2 Caractérisation des photoproduits métastables : effets de la longueur d'onde d'excitation

Il a été reporté dans la littérature que les déclin des différents photoproduits du SA sont de quelques millisecondes pour la forme *trans*-cétone (isomère *trans* pour la double liaison C₈-C₇ et forme cétone) et jusqu'à quelques secondes pour la forme *cis*-énol (isomère *cis* pour la double liaison C₇-N et forme énol) [44, 45, 55]. De plus, la forme *cis*-énol n'a été observée que sous une irradiation UV large (lampe flash, 200 - 400 nm) tandis que seule la forme *trans*-cétone a été observée pour une excitation entre 355 et 400 nm. Nous avons donc réalisé différentes expériences d'absorption transitoire nanoseconde pour le SA et le SAOMe et pour différentes longueurs d'onde d'excitation afin de caractériser plus précisément les deux photoproduits, ainsi que l'évolution de leurs rendements quantiques de formation

respectifs [247]. La Figure 42 présente les spectres transitoires mesurés entre 0 et 20 ms pour le SAOMe après excitation à 266 nm, et pour le SA après excitation à 266 et à 355 nm. Les variations d'absorbance du SAOMe après excitation à 355 nm sont identiques à celles obtenues après excitation à 266 nm.

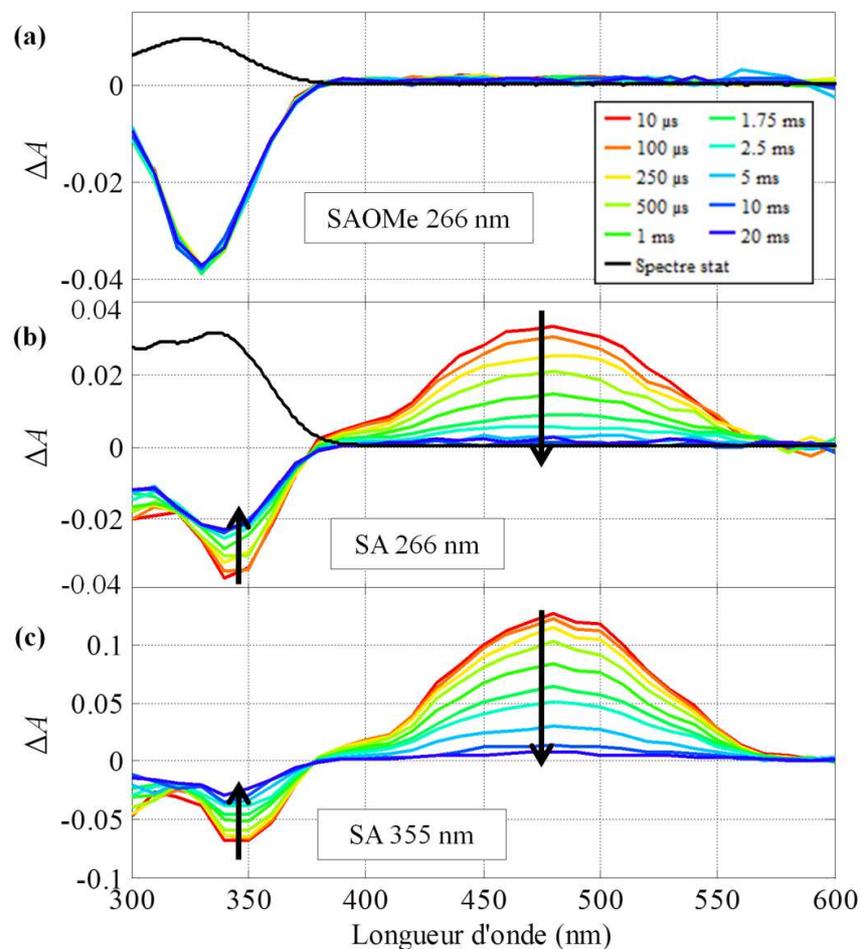


Figure 42 : Evolution entre 0 et 20 ms des spectres transitoires (a) du SAOMe après excitation à 266 nm, (b) du SA après excitation à 266 nm et (c) à 355 nm.

1.2.a Modélisation par TD/DFT

La Figure 43 présente les spectres calculés par TD/DFT et les géométries des différents photoproduits métastables de ces composés, *i.e.* les formes *cis*-énol et *trans*-cétone pour le SA et la forme *cis* pour le SAOMe. Les longueurs d'onde des maxima d'absorbance de ces photoproduits sont reportées dans le Tableau 8. Concernant la géométrie des

photoproduits obtenus par les calculs de chimie théorique, on peut remarquer que la forme *trans*-cétone pour le SA, issue de l'ESIPT, est plane avec un angle diédral φ de 180° et un angle nul entre les 2 cycles aromatiques. A l'opposé les géométries des photoproduits issus de l'isomérisation / rotation autour de la double liaison C₇-N sont non planes et présentent un angle diédral φ de 8° pour SA et de 12° pour le SAOMe. Ceci justifie la dénomination *cis* bien que l'on observe également des angles de torsion entre les cycles aromatiques de 60° pour le SA et 37° pour le SAOMe. Comme mentionné dans la littérature et dans le chapitre 1, les photoproduits issus d'isomérisation autour des doubles liaisons C₇-N ou C₈-C₇ sont complexes et font également intervenir différentes rotations des liaisons simples du pont imine. Il peut donc exister de nombreux conformères de chaque photoproduit avec des angles diédraux φ et entre les deux cycles aromatiques différents. Le solvant doit influencer fortement l'existence et la géométrie de ces différents conformères. N'ayant aucune preuve expérimentale de la géométrie exacte des différents conformères (par exemple par rayons X), nous avons pris le parti de dénommer simplement par « forme *cis*-énol » et « forme *trans*-cétone » les photoproduits finaux des isomérisations respectives autour des doubles liaisons C₇-N et C₈-C₇ (après ESIPT), de façon similaire à la littérature. Les résultats de la littérature et de nos calculs montrent que ces isomérisations ne sont pas de simples rotations et des mécanismes de type hula-twist ou inversion peuvent exister. Les résultats dans la littérature par spectroscopie de rayons X sur la forme *trans*-cétone du SA font état d'un mécanisme sans mouvement des groupes aromatiques pour l'isomérisation du mécanisme d'ESIPT (double liaison C₈-C₇) [75] tandis que des expériences en milieu confiné ont montré l'absence du photoproduit *cis*-énol issu de l'isomérisation pour la double liaison C₇-N [57]. Ce dernier point suggère l'existence d'une rotation demandant plus d'espace libre. C'est pour cela que l'isomérisation autour de la double liaison C₇-N est appelée « mécanisme de rotation » même si la géométrie exacte de la forme finale et la nature de cette rotation (plusieurs rotations

concomitantes possibles autour des différentes liaisons du pont imine) ne sont pas correctement définies.

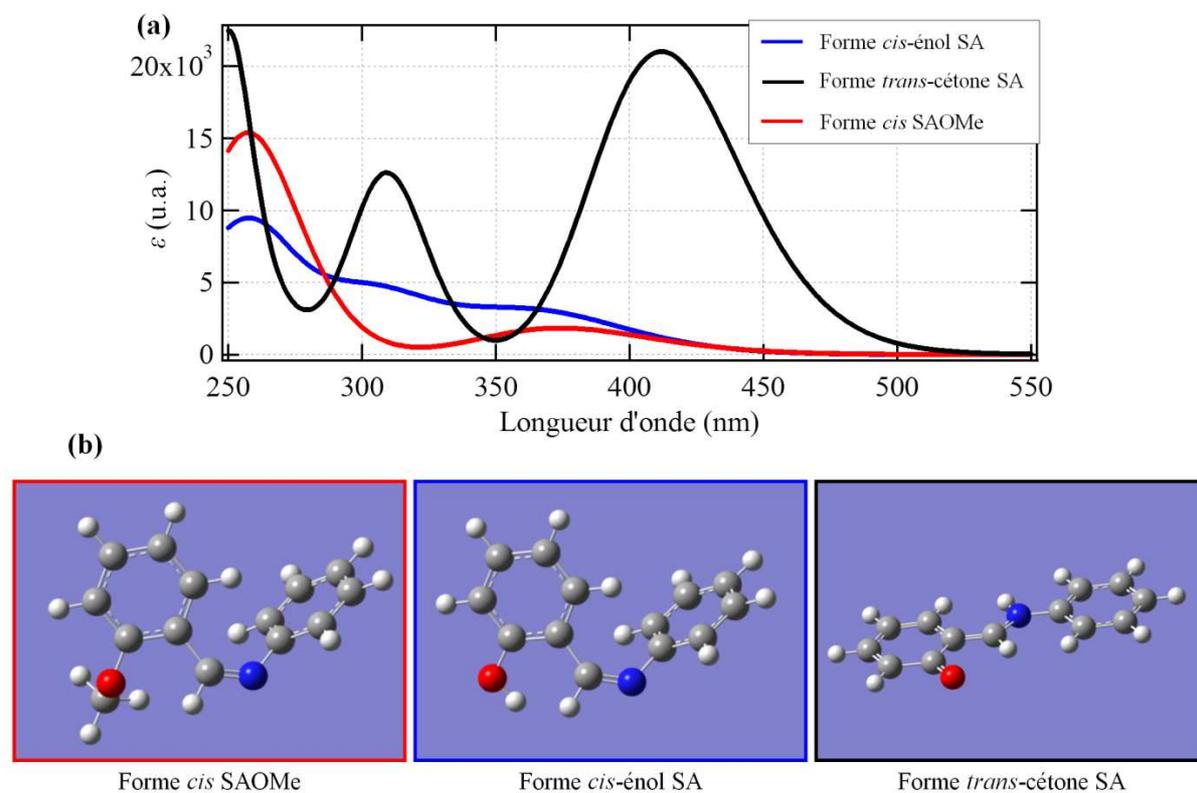


Figure 43 : (a) Spectres simulés par TD/DFT et (b) géométries des formes métastables *cis*-énol (tracé bleu) et *trans*-cétone (tracé noir) du SA et de la forme *cis* du SAOMe (tracé rouge).

Tableau 8 : Maxima d'absorption des photoproduits métastables du SA et du SAOMe (comparaison des résultats théoriques aux mesures expérimentales).

Photoproduit métastable	Maximum d'absorption théorique	Maximum d'absorption expérimental
<i>cis</i> -énol SA	257 nm	< 300 nm
<i>trans</i> -cétone SA	412 nm	480 nm
<i>cis</i> SAOMe	259 nm	< 300 nm

On observe sur la Figure 43 et dans le Tableau 8 que les formes *cis*-énol du SA et *cis* du SAOMe n'absorbent quasiment pas dans la fenêtre spectrale au-delà de 300 nm. Ceci suggère que ces espèces ne peuvent pas être observées directement par spectroscopie d'absorption transitoire UV-visible.

1.2.b Photoproduits métastables du SAOMe

Les spectres transitoires observés pour le SAOMe (cf. Figure 42.a) dans l'acétonitrile montrent qu'une bande négative entre 300 et 380 nm apparaît instantanément après excitation (résolution temporelle de 5 ns). Cette bande large présente un maximum à 330 nm et correspond au spectre d'absorption stationnaire inversé. Elle est donc attribuée à la dépopulation de l'état fondamental du SAOMe. Cette dépopulation est stable jusqu'à 100 ms (limite temporelle de l'expérience). La comparaison des spectres stationnaires enregistrés avant et après la mesure par spectroscopie nanoseconde ne montre pas de variation. Il n'y a donc pas eu de dégradation du composé au cours de l'étude nanoseconde. En accord avec la littérature pour le BSPMe₂ (dérivé du BSP où les groupements hydroxy sont remplacés par des groupements méthoxy) [88] et le SA en milieu basique [45], la bande de dépopulation est caractéristique de la formation d'un photoproduit n'absorbant pas dans le domaine 300 – 600 nm et revenant à l'état fondamental en quelques secondes. Comme pour les études mentionnées précédemment, il n'est pas possible d'invoquer le transfert de proton pour le SAOMe. La formation de ce photoproduit fait donc intervenir le mécanisme d'isomérisation / rotation autour de la double liaison C₇-N et l'apparition de la forme métastable de type *cis* du SAOMe, par comparaison avec les calculs théoriques. Les calculs théoriques TD/DFT (cf. Tableau 8) de la forme *cis* sont en accord avec l'expérience car cette forme n'absorbe presque pas au dessus de 300 nm et expliquent l'observation d'une bande de dépopulation seule par spectroscopie transitoire nanoseconde entre 300 et 600 nm.

Si l'on considère que seule la forme *trans* du SAOMe absorbe à 330 nm, il est possible de déterminer un rendement quantique de formation de la forme *cis* en mesurant la variation d'absorbance du triplet de la benzophénone dans les mêmes conditions (même absorbance à la longueur d'onde d'excitation), sachant que son rendement quantique de formation est environ 1. Cela requiert également la connaissance du coefficient d'extinction molaire du triplet de la benzophénone et de la forme *trans* du SAOMe. Le détail de cette méthode de détermination des rendements quantiques de formation est donné dans le chapitre 5. Nous avons ainsi déterminé un rendement quantique de formation de 45% pour la forme *cis* du SAOMe, indépendamment de la longueur d'onde d'excitation.

Etant donné le temps de vie de la forme *cis* du SAOMe est de quelques secondes, il devrait être possible d'observer sa formation par des expériences d'absorption stationnaire IR sous irradiation continue. Nous avons donc mesuré la variation d'absorption stationnaire du spectre IR avec une irradiation large dans l'UV (200 - 400 nm). Le détail de cette expérience est présenté dans le chapitre 5. La Figure 44 montre le spectre stationnaire du SAOMe, les spectres théoriques de ses différents isomères calculés par DFT, et la variation d'absorbance mesurée sous irradiation continue. D'après les spectres théoriques calculés (cf. Figure 44.b), il est possible d'observer une bande d'absorption spécifique à la forme *cis* du SAOMe vers 1640 cm^{-1} . La variation d'absorbance mesurée sous irradiation continue (cf. Figure 44.c) montre différentes bandes de dépopulation de la forme *trans* du SAOMe ainsi que l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. On note essentiellement une bande intense apparaissant à 1636 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la double liaison $\text{C}_7\text{-N}$ de la forme *cis* du SAOMe. Il s'agit ici de la première expérience permettant d'observer les bandes d'absorption spécifiques de la forme *cis* du SAOMe. Ceci n'était pas possible en spectroscopie électronique car cette espèce n'absorbe qu'en dessous de 300 nm.

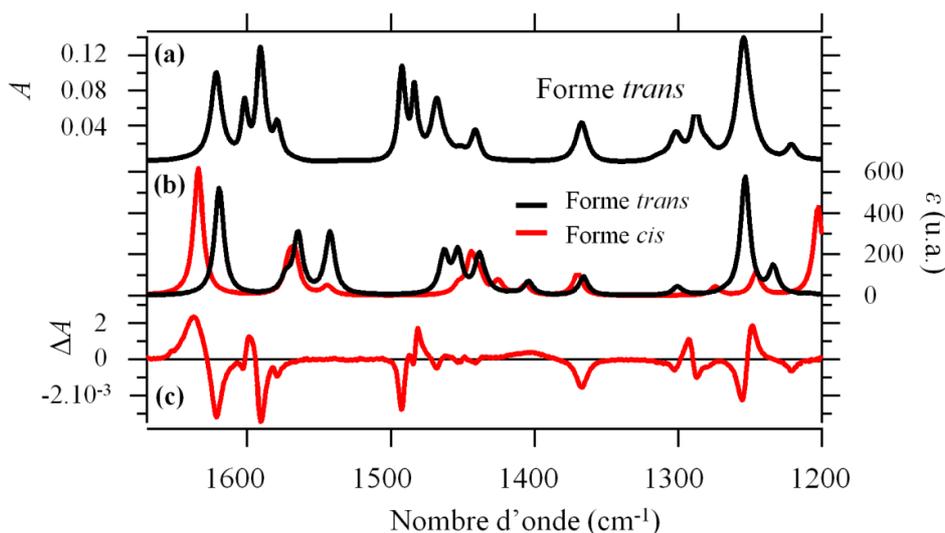


Figure 44 : Spectres d'absorption stationnaire IR du SAOMe (a) sans irradiation et (b) théorique (formes *cis* et *trans* respectivement en noir et rouge), et (c) variation d'absorbance sous irradiation continue.

1.2.c Photoproduits métastables du SA

Pour le SA, les variations d'absorbance observées par spectroscopie transitoire nanoseconde UV-visible après excitation à 266 et à 355 nm (cf. Figure 42.b et c) sont caractérisées par deux bandes. On observe d'une part une bande d'absorption positive avec un maximum à 480 nm et disparaissant en quelques millisecondes. Cette bande est caractéristique de la forme *trans*-cétone du SA. D'autre part, il existe une bande négative avec un maximum à environ 350 nm, qui est attribuée à la dépopulation de l'état fondamental. Ces deux bandes apparaissent instantanément après excitation. La Figure 45 représente les variations temporelles d'absorbance pour le SA observées à 350 nm (dépopulation) et 480 nm (maximum d'absorption de la forme *trans*-cétone). Tout d'abord, la bande de dépopulation diminue de façon concomitante à la bande d'absorption de la forme *trans*-cétone, traduisant la repopulation de l'état fondamental *trans*-énol du SA en quelques millisecondes. Après la disparition de la forme *trans*-cétone et comme pour le SAOMe, la bande de dépopulation n'est pas nulle et reste stable jusqu'à 100 ms. La comparaison des spectres d'absorption stationnaire UV-visible du SA enregistrés avant et après la mesure par spectroscopie

nanoseconde ne montre pas de variation. Il n'y a donc pas eu de dégradation du composé au cours de l'étude nanoseconde, que ce soit en excitant à 355 nm ou à 266 nm. De la même façon que pour le SAOMe, on attribue indirectement cette dépopulation persistante à la présence de la forme *cis*-énol du SA qui a un temps de vie de quelques secondes. Ces résultats sont en accord avec les premières études expérimentales de photolyse nanoseconde par lampe flash réalisées en 1964 [44]. Les spectres théoriques (cf. Figure 43.a et Tableau 8) confirment l'attribution de ces différentes bandes d'absorption. D'une part le spectre calculé des deux formes présentent une absorption faible entre 330 et 380 nm, favorisant ainsi l'apparition de la bande de dépopulation, et, d'autre part, le spectre calculé de la forme *trans*-cétone montre une transition intense dans le visible. La différence observée entre l'expérience et la théorie pour le maximum d'absorbance de la forme *trans*-cétone peut s'expliquer par une géométrie différente et le fait que nous n'avons pas pris en compte le solvant dans les calculs. En effet, un angle de torsion peut exister entre les groupes aromatiques et donner une transition électronique légèrement différente en énergie.

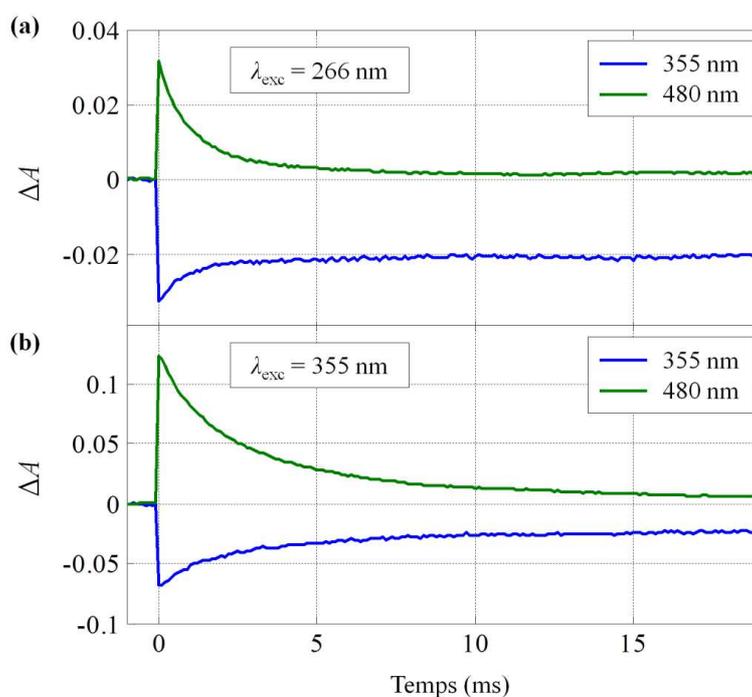


Figure 45 : Evolution temporelle des variations d'absorbance du SA après excitation à (a) 266 nm et (b) 355 nm observées à 350 nm (tracés bleus) et à 480 nm (tracés verts).

De la même façon que pour le SAOMe, la spectroscopie d'absorption stationnaire IR sous irradiation continue a été utilisée pour observer directement l'apparition de la forme *cis*-énol du SA. On note que dans ce cas là, il n'est pas possible d'observer la forme *trans*-cétone car son temps de vie n'est que de quelques millisecondes. La Figure 46 présente le spectre d'absorption stationnaire IR mesuré pour le SA (forme *trans*-énol) et la variation d'absorbance stationnaire du SA sous irradiation continue. Cette figure montre également les spectres stationnaires IR calculés pour les formes *trans*-énol, *cis*-énol et *trans*-cétone.

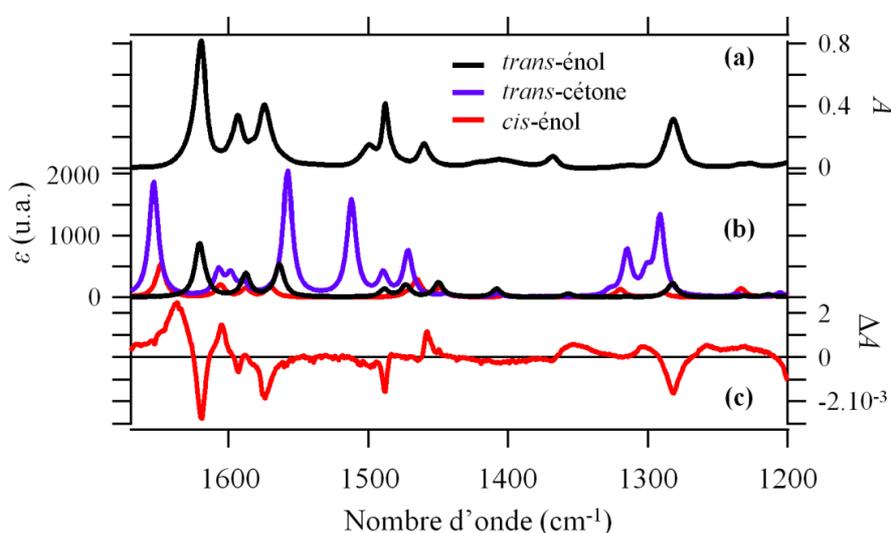


Figure 46 : Spectres d'absorption stationnaire IR du SA (a) sans irradiation et (b) calculé par DFT (formes *trans*-énol, *cis*-énol et *trans*-cétone respectivement en noir, rouge et bleu), et (c) variation d'absorbance sous irradiation continue.

Le spectre de différence enregistré sous irradiation UV continue (cf. Figure 46.c) montre l'apparition d'une bande centrée à 1637 cm^{-1} attribuée à la vibration de la double liaison $\text{C}_7\text{-N}$ de la forme *cis*-énol, ainsi que des bandes de dépopulation caractéristiques de la forme *trans*-énol. Cette expérience est la première mise en évidence de bandes vibrationnelles spécifiques à la forme *cis*-énol du SA. D'après les spectres théoriques, la forme *trans*-cétone possède des bandes d'absorption assez intenses à 1510 et 1480 cm^{-1} (cf. Figure 46.b, tracé bleu) qui ne sont pas observées sur le spectre sous irradiation continue, en particulier à 1510

cm^{-1} . Ceci confirme que la forme *trans*-cétone a un temps de vie trop court pour être observée à l'état photo-stationnaire.

L'existence des formes *cis*-énol et *trans*-cétone du SA étant démontrée, nous avons caractérisé plus précisément le temps de vie de la forme *trans*-cétone. La littérature suggère un retour à l'état fondamental de la forme *trans*-cétone en suivant un déclin mono-exponentiel. Cependant, des cinétiques du deuxième ordre ont également été reportées pour des dérivés du BSP (interaction intermoléculaire avec une autre molécule de forme *trans*-énol) ainsi que des déclins bi-exponentiels, caractéristiques de l'existence de plusieurs conformères *trans*-cétone [88]. Dans notre étude, aucune variation du déclin de la bande d'absorption de la forme *trans*-cétone n'a été observée lorsque l'on fait varier d'un facteur 10 la concentration de l'échantillon étudié, ce qui nous amène à considérer une cinétique de premier ordre. Nous avons modélisé les données d'absorption transitoire nanoseconde par analyse globale de déclins afin de déterminer le temps de disparition de la forme *trans*-cétone pour les deux excitations à 266 et 355 nm. Cette modélisation peut se faire indifféremment avec une ou deux fonctions exponentielles et une fonction constante décrivant la bande de dépopulation stable caractéristique de la forme *cis*-énol du SA. Le Tableau 9 regroupe les résultats obtenus.

La Figure 47 représente les DADS obtenus pour ces modélisations des variations des spectres d'absorption transitoire du SA après excitation à 266 nm ainsi que le modèle optimisé ajustant les données spectrocinétiques pour les maxima de la bande de dépopulation et d'absorption. Pour les données acquises en excitant à 355 nm, les résultats sont similaires.

Tableau 9 : Analyse globale de déclin de la disparition de la forme trans-cétone du SA en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Longueur d'onde d'excitation	Disparition mono-exponentielle	Disparition bi-exponentielle	
	τ (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
266 nm	1.26 ± 0.027	2.11 ± 0.077	0.63 ± 0.008
355 nm	2.93 ± 0.045	4.92 ± 0.027	1.19 ± 0.008

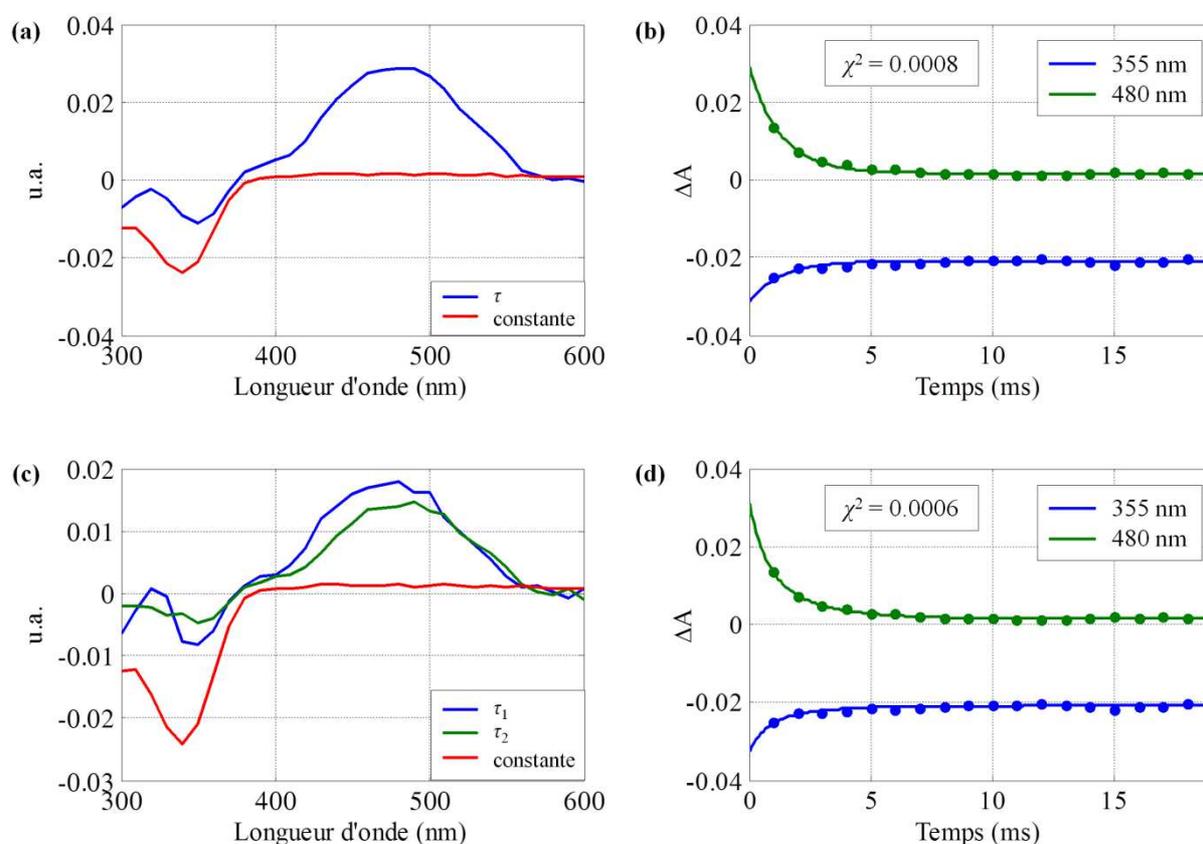


Figure 47 : Modélisation des variations d'absorbance du SA après excitation à 266 nm. (a) DADS et (b) variations d'absorbance (trait discontinu) modélisées par un modèle mono-exponentiel (trait plein) à 355 nm (tracé bleu) et à 480 nm (tracé vert), (c) DADS et (d) variations d'absorbance (trait discontinu) modélisées par un modèle bi-exponentiel (trait plein) à 355 nm (tracé bleu) et à 480 nm (tracé vert).

Pour les deux modélisations réalisées, la valeur du χ^2 ne varie quasiment pas. De plus, les DADS obtenus en considérant deux fonctions exponentielles sont quasiment identiques à

ceux ne considérant qu'une seule fonction exponentielle. Ainsi, en considérant le théorème du rasoir d'Ockham et la littérature sur SA [44, 45, 55], un déclin mono-exponentiel est plus probable même si l'on ne peut pas exclure l'existence de plusieurs conformères de la forme *trans*-cétone (il peut exister différentes géométries possibles ayant le même spectre d'absorption, par exemple en faisant varier l'angle de torsion entre les deux cycles aromatiques). Le temps de vie de la forme *trans*-cétone est de quelques millisecondes et augmente avec la longueur d'onde d'excitation. Nous pouvons supposer la formation de formes *trans*-cétone ayant des géométries légèrement différentes en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Comme pour le SAOMe, il est possible de déterminer une valeur approximative du rendement quantique de formation des formes *cis*-énol et *trans*-cétone en considérant que ces espèces n'absorbent pas (ou faiblement) au niveau du maximum de dépopulation. Les rendements quantiques de formation globaux ont respectivement été estimés à 35% et 25% pour les excitations à 266 nm et 355 nm. Il est également possible de déterminer les quantités de formes *cis*-énol et *trans*-cétone créées dans chaque expérience en étudiant le rapport entre le maximum de la bande de dépopulation et son minimum après la disparition de la forme *trans*-cétone. Avec une excitation à 266 nm, 66% du rendement global correspond à des molécules sous la forme *cis*-énol et 34% sous la forme *trans*-cétone. Avec une excitation à 355 nm, 45 % du rendement global est attribuable à la forme *cis*-énol et 55% à la forme *trans*-cétone. Ces résultats montrent que les deux mécanismes (rotation et ESIPT) sont sollicités différemment en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Connaissant le rendement global minimum en espèces photo-commutées, on détermine les rendements minimaux en formes *cis*-énol et *trans*-cétone en fonction de la longueur d'onde d'excitation (cf. Tableau 10). Ces résultats montrent qu'en excitant à 266 nm, l'apparition de la forme *cis*-énol est le mécanisme majoritaire, alors qu'à 355 nm, le mécanisme d'ESIPT du SA est privilégié. Ceci

suggère donc que l'excitation d'états électroniques supérieurs à S_1 ouvre de nouveaux chemins réactionnels dont le mécanisme de rotation autour de la double liaison C₇-N.

Tableau 10 : Rendements quantiques de formation minimaux en formes *cis*-énol et *trans*-cétone du SA.

Longueur d'onde d'excitation	ϕ_{global}	$\phi_{trans-cétone}$	$\phi_{cis-énol}$
266 nm	35%	12%	23%
355 nm	25%	14%	11%

Pour compléter ces résultats, nous avons calculé les rendements quantiques de formation minimaux de chaque photoproduit pour différentes longueurs d'onde d'excitation entre 266 et 370 nm. La Figure 48 représente l'évolution de ces rendements (erreur de $\pm 10\%$ près).

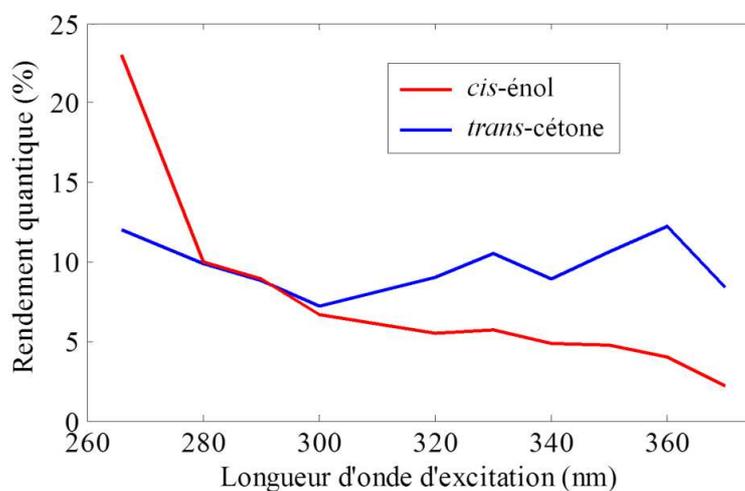


Figure 48 : Evolution des rendements quantiques de formation des formes *trans*-cétone (tracé bleu) *cis*-énol (tracé rouge) du SA en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Cette figure montre que le rendement en forme *trans*-cétone est quasi constant en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Par contre, on peut constater que plus l'énergie d'excitation est élevée, plus est le rendement quantique de formation de la forme *cis*-énol

augmente. L'interprétation de ce résultat est assez complexe et requiert le calcul des courbes d'énergies potentielles pour suivre la nature exacte des différentes isomérisations. Ces calculs sont actuellement en cours.

1.3 Bilan de l'étude des photoproduits du SA

La Figure 49 propose un schéma réactionnel décrivant la formation des différents photoproduits métastables *cis*-énol et *trans*-cétone du SA.

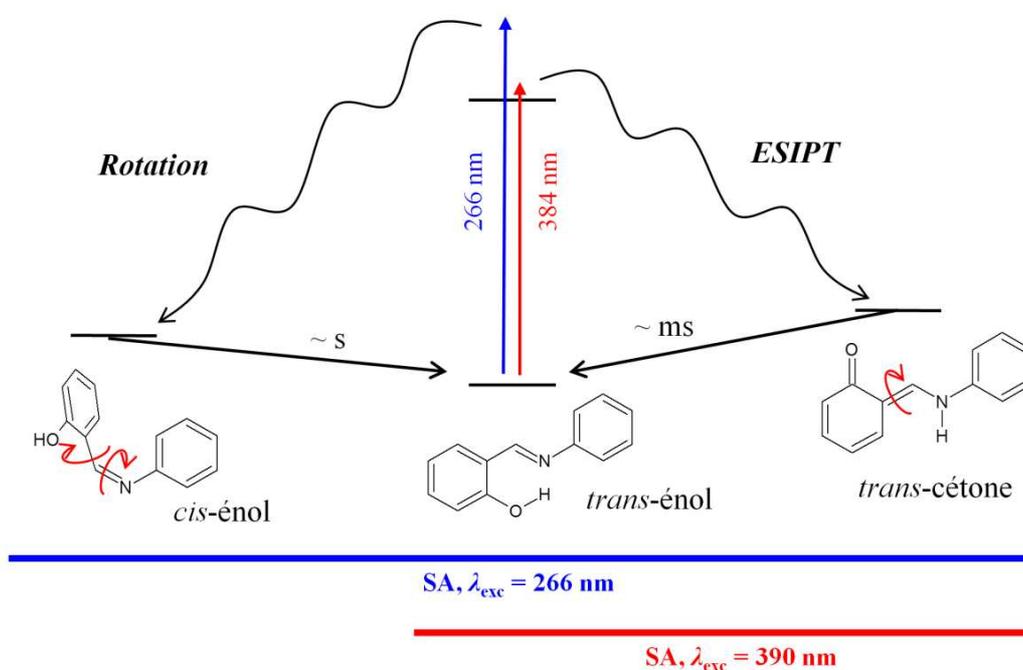


Figure 49 : Photoproduits métastables du SA formés en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Les premières mesures par photolyse nanoseconde ont utilisé une lampe flash l'UV large comme lumière d'excitation, ce qui facilite l'observation des deux photoproduits. Si l'on considère maintenant les expériences récentes de Ziolk [55] et de Peon [49], leurs résultats sont valables même s'ils ne considèrent pas le mécanisme d'isomérisation / rotation autour de la double liaison C₇-N car ils utilisent une longueur d'excitation à 390 nm et pour laquelle le

rendement quantique de formation de la forme *cis*-énol est négligeable. Par contre, dans le cas de Tamai [48, 98, 99], l'existence de la forme *cis*-énol ne peut être négligée car l'excitation du SA est réalisée à 360 nm. Ceci peut expliquer les différentes bandes observées sur leurs données, par rapport aux mesures de Ziolek, et des différentes interprétations proposées, comme l'apparition de la forme *trans*-cétone à partir de la forme *cis*-cétone* chaude (cf. chapitre 1).

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible menées à deux longueurs d'onde d'excitation afin de caractériser complètement la photo-dynamique du SA : la première étude a été réalisée après une excitation du SA à 384 nm dans l'optique de caractériser l'ESIPT seul. Nous allons pour cela comparer nos données à des résultats déjà publiés [49, 55]. La seconde étude a été menée après une excitation à 266 nm lorsque le mécanisme de rotation et l'ESIPT sont en compétition. Afin de faciliter la seconde étude, nous avons tout d'abord considéré le SAOMe pour investiguer uniquement le mécanisme d'isomérisation / rotation autour de la double liaison C₇-N. Ceci est d'un grand intérêt car il n'y a aucune information dans la littérature sur ce mécanisme aux échelles femtosecondes pour les anils.

2 Etude du mécanisme de transfert de proton du SA par spectroscopie transitoire femtoseconde

2.1 Mesures expérimentales

Les mesures ont été réalisées sur le SA dans l'acétonitrile (noté ACN) après excitation à 384 nm. Cette énergie d'excitation porte la molécule à l'état excité S₁ (transition de type

($\pi \rightarrow \pi^*$). Les mesures de spectroscopie transitoire femtoseconde couvrent une fenêtre spectrale entre 400 et 700 nm et une fenêtre temporelle de 0 et 20 ps (échantillonnage temporel non-linéaire¹). La mesure du solvant seul a été faite entre 0 et 0,8 ps, c'est-à-dire dans les temps pendant lesquels peuvent être observés les artefacts de mesure. A partir de cette mesure, la résolution temporelle est estimée à 0,15 ps. L'ensemble des données acquises est présenté sur la Figure 50. Les données spectrocinétiques ont été corrigées de la GVD selon la méthode présentée dans le chapitre 3 et les conditions expérimentales permettent de considérer que la résolution temporelle entre 400 et 700 nm est constante. La matrice de données contenant la réponse du SA est notée \mathbf{D}_{SA}^{384} , et celle contenant la réponse du solvant seul est notée \mathbf{D}_{ACN}^{384} .

La réponse du solvant \mathbf{D}_{ACN}^{384} présente des signaux typiques du SRA, c'est-à-dire des bandes fines et intenses observées entre 400 et 450 nm qui existent seulement pendant le recouvrement temporel pompe-sonde entre 0 et 0,25 ps (cf. Figure 50.a). Le signal de SRA apparaît également sur les données du SA entre 0 et 0,25 ps dans la même fenêtre spectrale (cf. Figure 50.b). Ce signal recouvre les bandes d'absorption transitoire du SA. Les bandes caractéristiques du SRA sont d'intensités différentes par rapport à la mesure dans le solvant seul. Cette non-reproductibilité des signaux du SRA pour un chemin optique de 1 mm rend difficile une soustraction efficace de la réponse spectrocinétique du solvant.

¹ 15 points entre 0 et 0,15 ps avec un pas de 10 fs ; 34 points entre 0,15 ps et 1 ps avec un pas de 25 fs ; 20 points entre 1 ps et 2 ps avec un pas de 50 fs ; 20 points entre 2 ps et 4 ps avec un pas de 100 fs ; 14 points entre 4 ps et 7,5 ps avec un pas de 250 fs et 13 points entre 7,5 ps et 20 ps avec un pas de 1 ps.

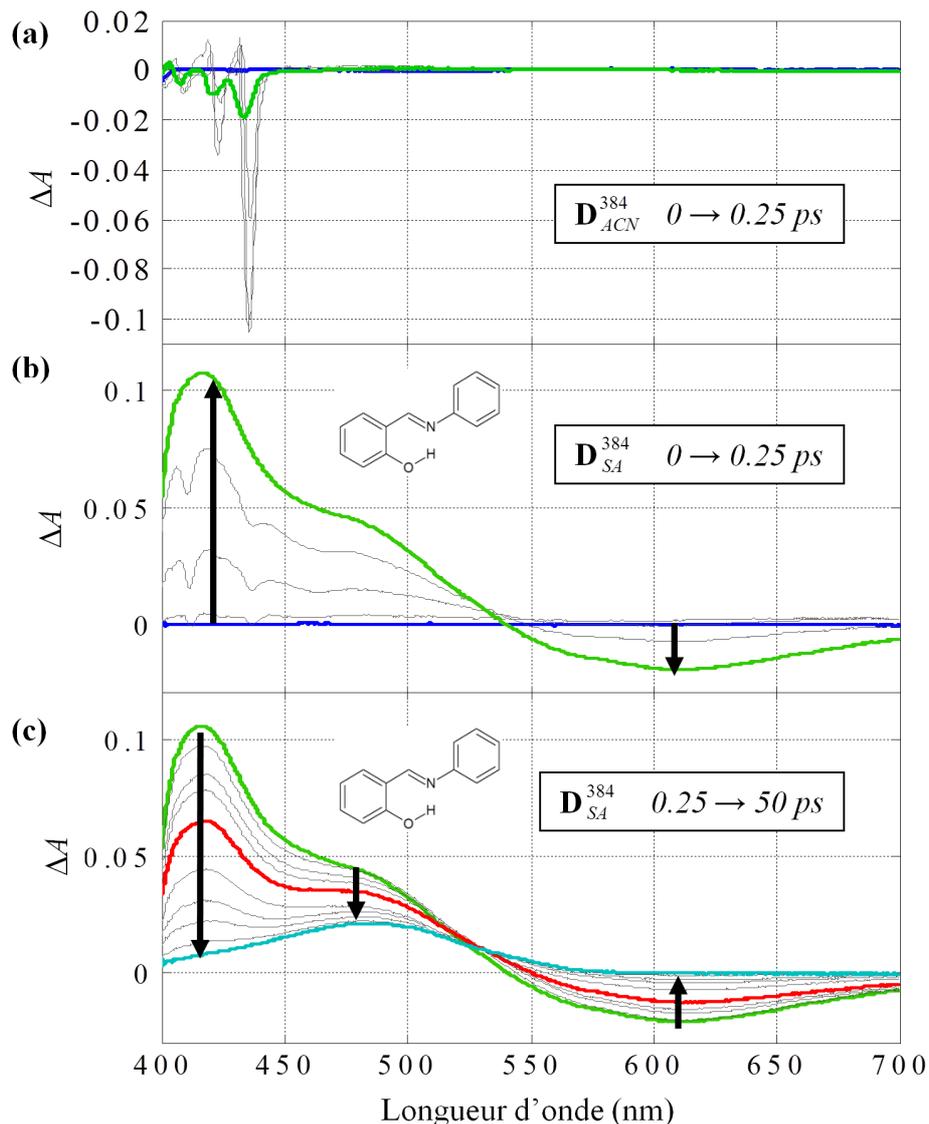


Figure 50 : Evolution des spectres transitoires acquis après une excitation à 384 nm (a) de l'acétonitrile pur entre 0 et 0,25 ps, (b) du SA entre 0 et 0,25 ps, et (c) entre 0,25 et 20 ps. Les tracés bleu, vert, rouge et cyan correspondent respectivement à $t = 0$ ps, 0,25 ps, 3 ps et 20 ps.

Pour le SA, les variations d'absorbance sont similaires à celles reportées dans la littérature. On observe tout d'abord l'apparition de deux bandes dans l'impulsion : 1) une bande large d'absorption positive entre 400 et 550 nm présentant un maximum d'absorption à 420 nm et un épaulement vers 460 nm ; et 2) une bande d'émission stimulée entre 550 et 700 nm. Ces signaux sont caractéristiques de la forme *cis*-cétone* du SA issue du transfert de proton. Par ailleurs, la bande d'émission stimulée couvre une fenêtre spectrale similaire à la

fluorescence mesurée par spectroscopie stationnaire. La Figure 51 montre les variations temporelles d'absorbance à 420 nm, 480 nm et 610 nm, d'une part entre 0 et 0,75 ps et d'autre part entre 0,75 et 20 ps. Les bandes d'absorption et d'émission stimulée disparaissent en une dizaine de picosecondes. Après cette disparition, il reste une bande large entre 400 et 600 nm avec un maximum à 480 nm. Cette bande est stable dans le temps jusqu'à quelques nanosecondes (cf. Figure 51.b, tracé vert). Elle est par ailleurs identique à la bande d'absorption caractéristique de la forme *trans*-cétone observée par absorption transitoire nanoseconde UV-visible.

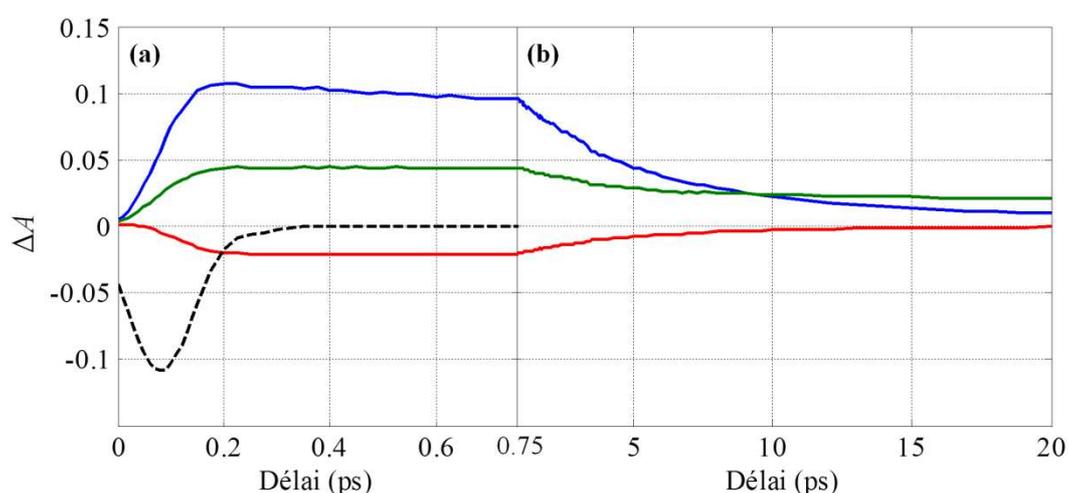


Figure 51 : Variations temporelles d'absorbance du SA après une excitation à 384 nm, enregistrées entre (a) 0 et 0,75 ps et entre (b) 0,75 et 20 ps. Les signaux bleu, vert et rouge désignent les évolutions respectives des variations d'absorbance à 420 nm, 480 nm et 610 nm. Le tracé noir représente l'évolution du SRA à 435 nm.

2.2 Etude du mécanisme du transfert de proton par analyse globale de déclins

Etant donné la non-reproductibilité des artefacts de mesure, nous avons appliqué dans un premier temps la méthode d'analyse globale de déclin à nos données entre 450 et 700 nm afin d'éviter les signaux du SRA. Pour ce faire, les variations temporelles d'absorbance de la

matrice D_{SA}^{384} ont été modélisées tous les 10 nm en moyennant sur ± 5 nm dans cette fenêtre.

L'ensemble de ces profils est donc modélisé par une somme de trois fonctions exponentielles et une fonction constante. Ce modèle incorpore une description paramétrique gaussienne de l'IRF de 150 fs de largeur à mi-hauteur. La Figure 52 représente des exemples de profils temporels modélisés ainsi que les DADS obtenus. Les résidus de cet ajustement sont homogènes et le χ^2 est de 0,002 (cf. Figure 52.c). L'ajout d'une fonction exponentielle dans le modèle n'améliore pas le χ^2 .

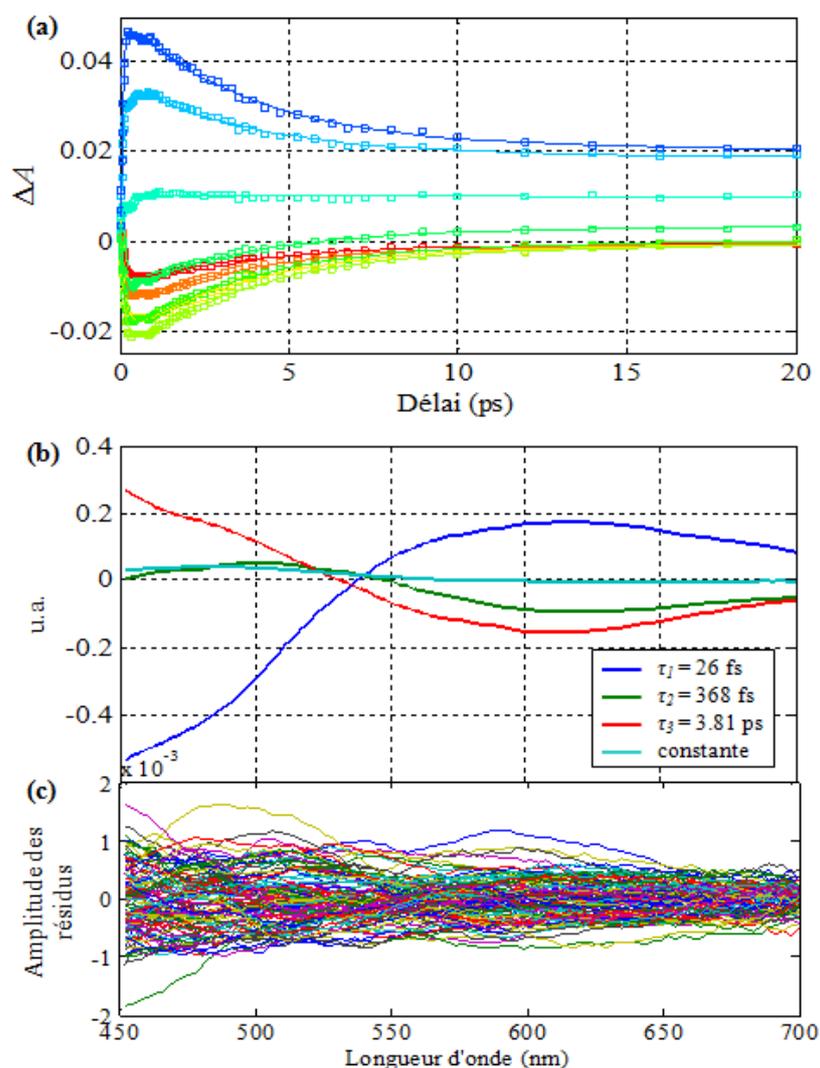


Figure 52 : Analyse globale de déclins de la matrice D_{SA}^{384} entre 450 et 700 nm. (a) Ajustement du modèle (traits continus) aux données expérimentales (carrés), (b) DADS associés aux trois temps caractéristiques, (c) résidus ($\chi^2 \sim 0,002$).

Les trois temps caractéristiques issus de cette modélisation sont : 26 ± 3 fs, 368 ± 50 fs et $3,81 \pm 0,15$ ps. Les intervalles de confiance sont inférieurs à 10% pour chaque temps caractéristique estimé, cependant il faut prendre le premier temps de 26 fs avec précaution sachant que la résolution temporelle est de l'ordre de 150 fs. Ce temps est un temps de montée (DADS bleu positif sur la bande négative d'émission stimulée et négative pour la bande d'absorption positive) et correspond à l'apparition de la forme *cis*-cétone* par transfert de proton. Les deux autres temps caractéristiques correspondent au déclin des bandes d'absorption caractéristiques de la forme *cis*-cétone* (DADS vert et rouge). Enfin, on note que le DADS associé à la fonction constante présente un maximum à 480 nm, caractéristique la forme finale *trans*-cétone.

Les différents temps extraits de cet ajustement paramétrique correspondent à ceux déterminés par spectroscopie de fluorescence femtoseconde pour le SA dans l'acétonitrile [49] : un transfert de proton ultrarapide (< 50 fs) avec l'apparition d'une forme *cis*-cétone* chaude, une relaxation vibrationnelle en 400 fs et enfin un déclin de la forme *cis*-cétone* en 5 ps. Nos résultats sont également en accord avec les récents résultats publiés par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde qui faisaient intervenir deux à trois espèces transitoires (1 ou 2 formes *cis*-cétone* et la forme *trans*-cétone finale) et un transfert de proton intramoléculaire a été estimé en moins de 50 fs. Le déclin des bandes caractéristiques de la forme *cis*-cétone* pouvait être modélisé selon une ou deux fonctions exponentielles avec un temps inférieur à 2 ps et un autre temps de 7 ps [55]. Nos résultats et la comparaison avec d'autres anils confirment l'hypothèse du déclin bi-exponentiel des bandes caractéristiques de la forme *cis*-cétone*. En effet, le rapport signal sur bruit de nos données permet de discriminer une ou deux fonctions exponentielles sur les DADS pour le déclin des bandes d'absorption positives selon la longueur d'onde observée. Ceci est visible en particulier autour de 450 nm, où seul le déclin en 3.8 ps est observé (DADS rouge), alors qu'aux alentours de 500 nm, le

déclin est bi-exponentiel, faisant intervenir les temps de 368 fs et de 3.8 ps. On peut en déduire que la relaxation vibrationnelle de la forme *cis*-cétone* implique un déplacement spectral de sa bande d'absorption vers les basses longueurs d'onde. Les DADS vert et rouge montrent également que la bande d'émission stimulée au-delà de 550 nm présente un déclin bi-exponentiel. Ceci suggère que cette émission stimulée peut provenir des deux formes *cis*-cétone* chaude et froide.

Toutefois, aucune des analyses précédentes ne permet de tirer de conclusion sur le temps d'apparition de la forme *trans*-cétone et sur son précurseur (forme *cis*-cétone* chaude ? forme relaxée ?). Nous proposons donc de réaliser l'étude des données spectrocinétiques \mathbf{D}_{SA}^{384} et \mathbf{D}_{ACN}^{384} à l'aide des méthodes d'analyse multivariée présentées dans le chapitre 3, afin de pouvoir séparer les contributions de chaque espèce transitoire du SA.

2.3 Etude du mécanisme d'ESIPT par analyse multivariée

2.3.a Exploration des données à l'aide de la méthode MCR-ALS

L'étude par analyse multivariée est réalisée cette fois-ci sur toute la fenêtre spectrale (entre 400 et 700 nm) en utilisant une modélisation multi-expériences afin de séparer les contributions du SRA des réponses spectrocinétiques des différentes espèces transitoires du SA. L'augmentation de matrice en colonne est notée $[\mathbf{D}_{ACN}^{384}; \mathbf{D}_{SA}^{384}]$. Il est nécessaire de déterminer par SVD le nombre minimum de composantes nécessaires pour décrire les données augmentées. Cette analyse a révélé que la réponse du solvant \mathbf{D}_{ACN}^{384} peut se décomposer selon 3 composantes décrivant les signaux du SRA, et qu'un total de 7 composantes est requis pour décrire l'ensemble des données augmentées. Les résultats de cette décomposition en valeurs singulières sont présentés en Annexe 6. Parmi ces 7

composantes, 3 sont donc utilisées à la description du SRA, les 4 autres permettant de décrire les variations d'absorbance caractéristiques des espèces transitoires du SA. Notons que les tentatives de modélisation avec des nombres de composantes différents (6 ou 8, par exemple) n'ont pas donné de résultats probants, car les résidus obtenus n'étaient pas améliorés ou montraient que les données n'étaient pas complètement décrites.

La Figure 53 présente la méthodologie utilisée pour l'étude des données augmentées $[\mathbf{D}_{ACN}^{384} ; \mathbf{D}_{SA}^{384}]$ par analyse multivariée. Cette résolution se base sur une estimation initiale des profils de concentration obtenue par EFA sur chacune des deux matrices en augmentation. Les contraintes appliquées pour la décomposition des données par MCR-ALS sont l'unimodalité et la non-négativité sur les profils de concentration des composantes associées aux espèces transitoires du SA (composantes 4-7).

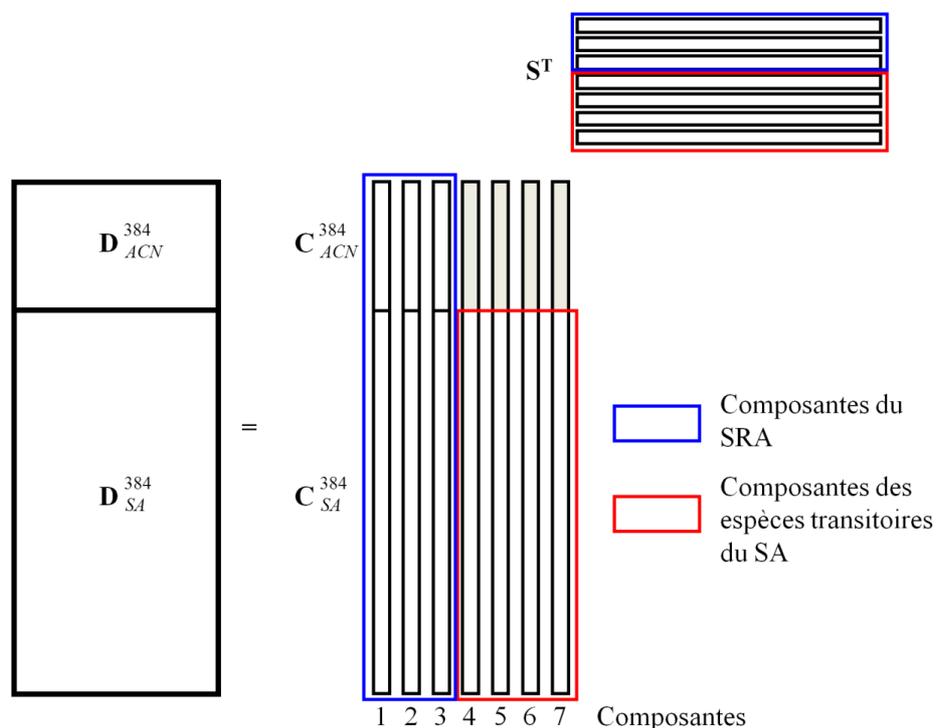


Figure 53 : Méthodologie de la modélisation de la réponse spectrocinétique du SA (matrice $[\mathbf{D}_{ACN}^{384} ; \mathbf{D}_{SA}^{384}]$) en analyse multivariée.

Pour l'analyse multi-expériences, nous avons appliqué la contrainte de correspondance afin d'interdire l'existence des composantes 4-7 dans la sous-matrice \mathbf{D}_{ACN}^{384} (les profils de concentration \mathbf{C}_{ACN}^{384} de ces composantes sont nuls). Enfin, on impose que les composantes 1-3, associées au SRA, aient chacune une concentration nulle pour des échelles de temps supérieures à 0.3 ps dans les deux matrices, en accord avec la mesure de l'IRF. Les résultats obtenus par cette modélisation sont présentés en sur la Figure 54.

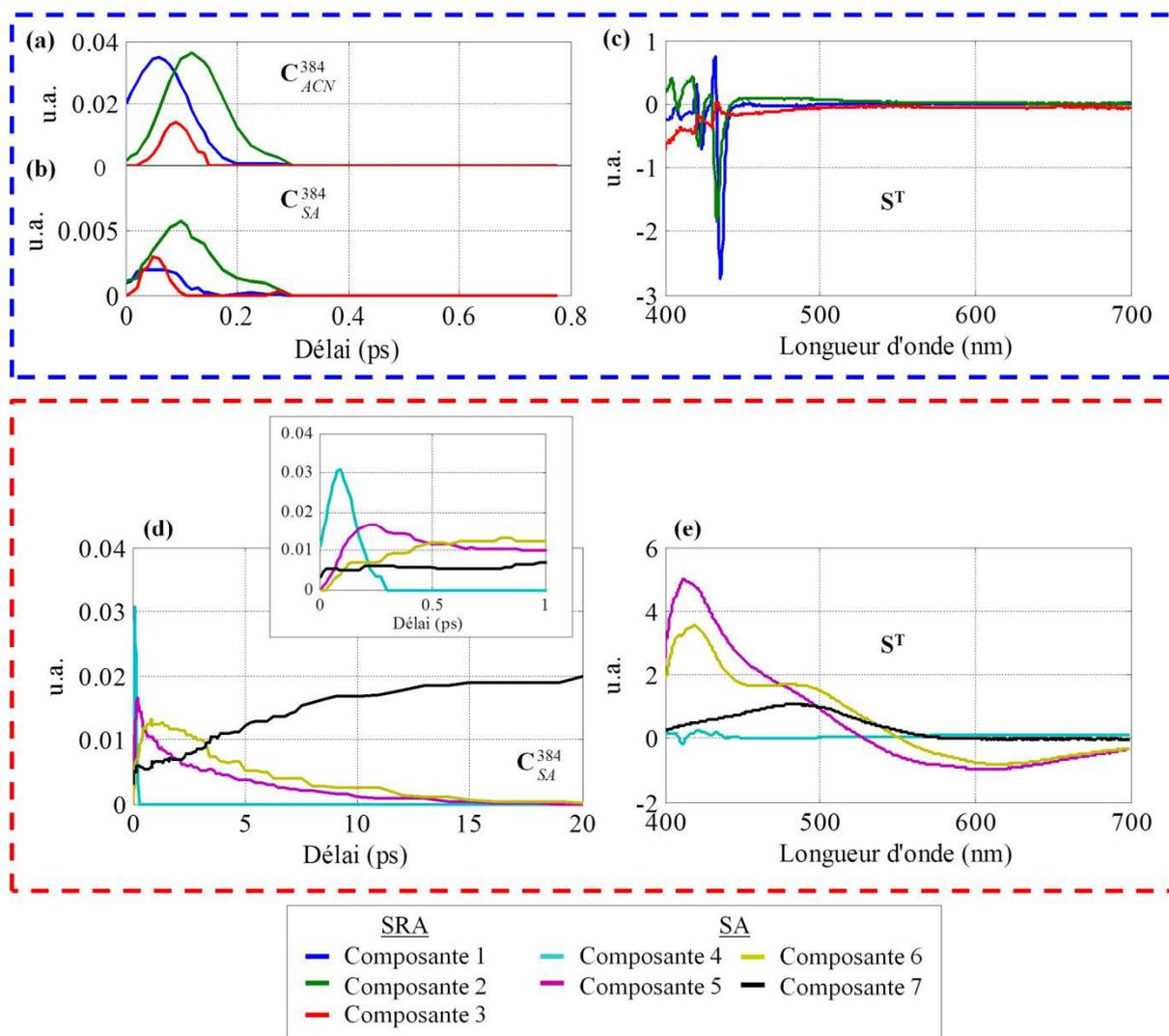


Figure 54 : Résultats de la décomposition par MCR-ALS de la matrice de données augmentées $[\mathbf{D}_{ACN}^{384}; \mathbf{D}_{SA}^{384}]$. (a) et (b) Profils temporels de concentration des composantes 1-3, associées aux SRA, respectivement dans les matrices \mathbf{D}_{ACN}^{384} et \mathbf{D}_{SA}^{384} , (c) spectres associés aux composantes 1-3, (d) profils de concentration et (e) spectres des composantes 4-7 spécifiques au SA.

Intéressons nous tout d'abord aux composantes 1-3 associées aux artefacts de mesure. On cherche ici à obtenir une description fonctionnelle du signal de SRA de façon à séparer ces signaux des variations d'absorbance caractéristiques du SA. Ainsi, les spectres obtenus pour ces composantes ne sont pas interprétables d'un point de vue physico-chimique (cf. Figure 54.c). On peut toutefois remarquer que les profils temporels de ces composantes (cf. Figures 54.a et 54.b) peuvent être décrits par une gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 120 fs. Cette gaussienne donne aussi une valeur approximative de la résolution temporelle de l'expérience (signal de corrélation-croisée). D'après ce constat, notre décomposition en trois composantes semble être efficace pour modéliser la réponse spectrocinétique spécifique au solvant.

Venons en maintenant aux composantes 4-7 liées aux variations d'absorbance propres au SA. La composante 4 (tracés cyans sur la Figure 54), qui apparaît et disparaît instantanément avec l'impulsion (cf. Figure 54.d), comporte encore une faible contribution du signal de SRA du solvant et une bande d'absorption positive d'intensité très faible entre 400 et 700 nm. Etant donné son évolution, cette composante peut être attribuée à la contribution de la forme *trans*-énol* du SA, qui est peuplée directement après excitation. La composante 5 (tracés violets sur la Figure 54) apparaît en moins de 200 fs et présente le spectre caractéristique d'une forme *cis*-cétone*, *i.e.* une bande d'absorption positive entre 400 et 525 nm avec un maximum à 420 nm et une bande d'émission stimulée entre 525 et 700 nm. La composante 6 (tracés jaunes sur la Figure 54) apparaît ensuite en 1 ps et est aussi caractéristique de la contribution d'une forme *cis*-cétone*. La différence avec la composante 5 est la structuration du spectre à 480 nm et une largeur plus étroite de la bande à 420 nm. La similitude entre ces deux composantes nous conduit à attribuer respectivement ces deux composantes 5 et 6 aux formes *cis*-cétone* chaude et *cis*-cétone* froide, mentionnées dans la littérature. Ce résultat est la première observation des spectres d'absorption spécifiques aux

deux formes *cis*-cétone*. Enfin, le spectre de la composante 7 (tracés noirs sur la Figure 54) présente une contribution spectrale positive entre 400 et 600 nm avec un maximum à 480 nm, identique au spectre de la forme *trans*-cétone observé par absorption transitoire nanoseconde UV-visible.

Le Tableau 11 regroupe les temps caractéristiques d'apparition et de disparition des différentes composantes, obtenus par modélisation paramétrique des profils de concentration des composantes 5-7. Dans cette modélisation l'IRF est prise en compte et la résolution temporelle est fixée à 150 fs. La composante 4 n'est pas modélisée du fait de son évolution trop rapide.

Tableau 11 : Modélisation cinétique des profils de concentration des composantes 5-7 associées aux espèces transitoires du SA ($\chi^2 < 10^{-4}$ pour toutes les modélisations).

Composante	Temps d'apparition	Temps de disparition
5 (<i>cis</i> -cétone* chaude)	0,063 ± 0,007 ps	0,171 ± 0,022 ps
6 (<i>cis</i> -cétone* froide)	0,258 ± 0,020 ps	4,903 ± 0,277 ps
7 (<i>trans</i> -cétone)	5,413 ± 0,474 ps	-

La modélisation paramétrique des profils de concentration est une étape importante dans l'analyse de données car elle fait le lien entre l'exploration des données par la méthode MCR-ALS et l'application de la contrainte cinétique dans la méthode HS-MCR afin de déterminer le modèle photochimique. D'après cette modélisation, les différentes conclusions sont les suivantes : 1) le transfert de proton est ultrarapide (environ 60 fs), 2) la forme *cis*-cétone* froide est le précurseur de la forme *trans*-cétone car le temps de déclin de l'une correspond au temps de montée de l'autre, et 3) la forme *cis*-cétone* chaude décline avec un temps du même ordre de grandeur que le temps de montée de la forme *cis*-cétone* froide, suggérant que ces deux formes sont créées de manière successive. La différence sur les temps

caractéristiques peut être due aux recouvrements spectraux et à la difficulté de décrire les phénomènes de relaxation vibrationnelle dans les approches bilinéaires d'analyse de données.

Analyse des résidus

Les résultats de la décomposition bilinéaire de la matrice $[\mathbf{D}_{ACN}^{384}; \mathbf{D}_{SA}^{384}]$ par la méthode MCR-ALS correspondent à une valeur du *LOF* de 2,88 % et à une variance expliquée de plus de 99,9 %. Les résidus de cette résolution sont présentés sur la Figure 55.a. On observe une légère structuration des résidus, en particulier pour les longueurs d'ondes courtes et des délais inférieurs à la picoseconde (points temporels inférieurs à 50). Ceci est attribuable aux difficultés de modélisation du SRA malgré la modélisation multi-expériences, mais la structure est suffisamment faible pour considérer que la modélisation est correcte. A titre de comparaison, la Figure 55.b montre les résidus d'une résolution par la méthode MCR-ALS réalisée sur la réponse du SA \mathbf{D}_{SA}^{384} à laquelle a été retranchée directement la réponse du solvant pur \mathbf{D}_{ACN}^{384} (avec un facteur multiplicatif d'ajustement). Dans l'hypothèse où la contribution du solvant n'est plus sensée intervenir, la décomposition par MCR-ALS a été effectuée en prenant en compte 4 composantes. On observe pourtant une forte structuration des résidus pour les basses longueurs d'onde et les délais sub-picoseconde, montrant que la soustraction de la réponse du solvant ne permet pas d'éliminer complètement la contribution du SRA. Ceci illustre l'intérêt de la résolution multi-expériences pour traiter la réponse du solvant dans notre cas.

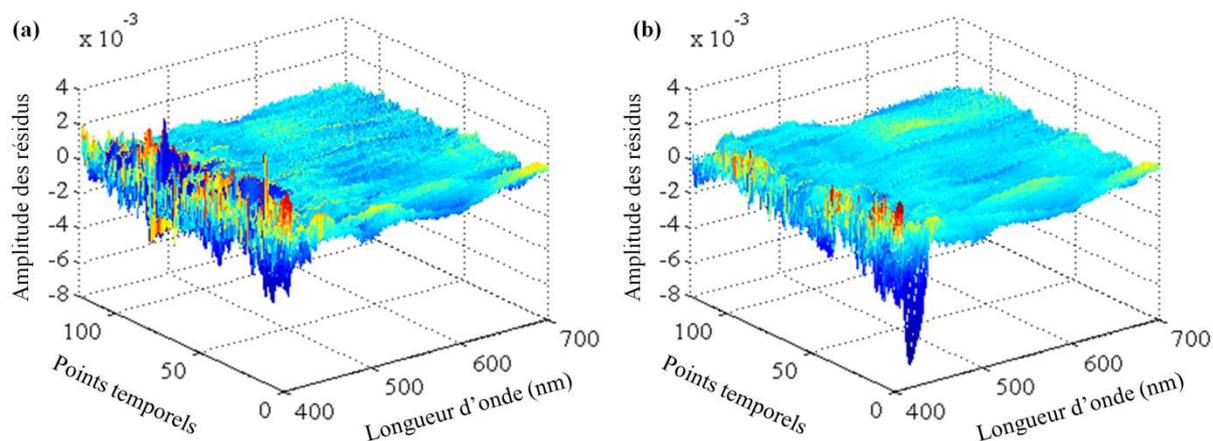


Figure 55 : Résidus de la décomposition bilinéaire par MCR-ALS (a) des données augmentées [D_{ACN}^{384} ; D_{SA}^{384}] et (b) des données D_{SA}^{384} auxquelles la réponse du solvant D_{ACN}^{384} a été retranchée.

2.3.b Modélisation cinétique du mécanisme d'ESIPT

D'après les résultats que nous avons obtenus à l'aide de la méthode MCR-ALS et ceux reportés dans la littérature [49, 55], le modèle cinétique le plus plausible pour décrire le mécanisme d'ESIPT est le suivant : 1) un transfert de proton ultrarapide donnant la forme *cis*-cétone* chaude, 2) une relaxation vibrationnelle de la forme *cis*-cétone* chaude pour donner la forme *cis*-cétone* relaxée, et 3) l'isomérisation de la forme *cis*-cétone* froide pour créer la forme *trans*-cétone. Nous n'excluons pas pour le moment la possibilité de créer la forme *trans*-cétone à partir de forme *cis*-cétone* chaude, bien que les résultats issus de la modélisation précédente infirment cette hypothèse. La Figure 56 illustre ce schéma réactionnel.

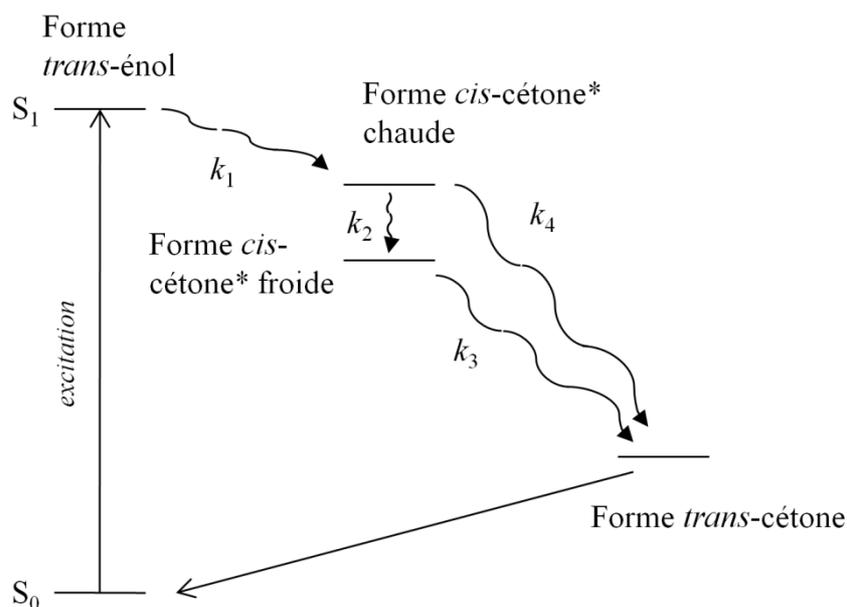


Figure 56 : Mécanisme d'ESIPT proposé pour le SA.

Les données augmentées [\mathbf{D}_{ACN}^{384} ; \mathbf{D}_{SA}^{384}] ont été analysées avec la méthode hybride HS-MCR en se basant sur une estimation initiale de la matrice \mathbf{S}^T , composée des spectres issus de la résolution par MCR-ALS précédente (7 composantes, cf. Figures 54.c et 54.e, page 151). Les contraintes appliquées sont les mêmes que dans l'étude précédente. De plus, la contrainte cinétique a été mise en œuvre sur les composantes liées aux formes *cis-cétone** chaude et froide, et *trans-cétone*, en prenant en compte la résolution temporelle, fixée ici à 0,15 ps. Etant donné que la forme *trans-énol** apparaît et disparaît dans la limite de la résolution temporelle et que son spectre contient une faible contribution du SRA du solvant, nous avons préféré la laisser hors du modèle cinétique. Nous avons également introduit une espèce transparente T dans le modèle cinétique pour représenter l'apparition de la forme *cis-cétone** chaude par transfert de proton.

Parmi tous les modèles testés, celui ayant donné les résultats les plus probants est un modèle en cascade donné par : $(T \xrightarrow{k_1}) cis\text{-cétone}^* \text{ chaude} \xrightarrow{k_2} cis\text{-cétone}^* \text{ froide} \xrightarrow{k_3} trans\text{-cétone}$. Les estimations initiales des constantes de réaction k_{1-3} sont 20, 3,33 et

$0,167 \text{ ps}^{-1}$, correspondant respectivement à des temps caractéristiques de 50 fs, 0,3 ps et 6 ps. Les composantes qui ne sont pas considérées par la contrainte cinétique sont malgré tout soumises à la non-négativité et l'unimodalité des profils de concentration. La contrainte de correspondance appliquée pour l'analyse multi-expérience est la même que pour la résolution précédente. Enfin, nous avons appliqué une contrainte locale imposant que les composantes 1-3 n'existent pas pour les délais au-delà de 0,3 ps dans les deux matrices.

La modélisation de la matrice de données augmentées [\mathbf{D}_{ACN}^{384} ; \mathbf{D}_{SA}^{384}] par la méthode HS-MCR avec ce modèle a convergé avec une valeur du *LOF* de 6.91%. Les résultats de cette décomposition sont présentés sur la Figure 57. On ne montrera ici que les profils de concentration et les spectres des composantes spécifiques à la matrice \mathbf{D}_{SA}^{384} car les composantes décrivant le SRA sont similaires aux résultats lors de l'analyse exploratoire. A l'issue de cette décomposition, les constantes de réaction $k_{1,3}$ optimisées valent respectivement $13,59 \pm 0,26 \text{ ps}^{-1}$, $2,24 \pm 0,03 \text{ ps}^{-1}$ et $0,197 \pm 0,002 \text{ ps}^{-1}$, soit des temps de réaction de 73 fs, 0,45 ps et 5,06 ps. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la résolution par MCR-ALS et avec la littérature. En effet, le transfert de proton donnant la forme *cis*-cétone* chaude est estimé à 73 fs. Par ailleurs, les spectres des deux formes *cis*-cétone* chaude (tracés violets) et froide (tracés jaunes) sont similaires. La structuration apparaissant entre ces deux spectres confirme la relaxation vibrationnelle liant ces deux espèces. Enfin, la forme *cis*-cétone* relaxée vibrationnellement est le précurseur de la forme *trans*-cétone et l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇ s'effectue en environ 5 ps. D'après ces résultats et en comparaison avec ceux obtenus dans nos études précédentes, il est raisonnable de penser qu'il s'agit du précurseur majoritaire de la forme finale *trans*-cétone lors de l'excitation du SA à 384 nm.

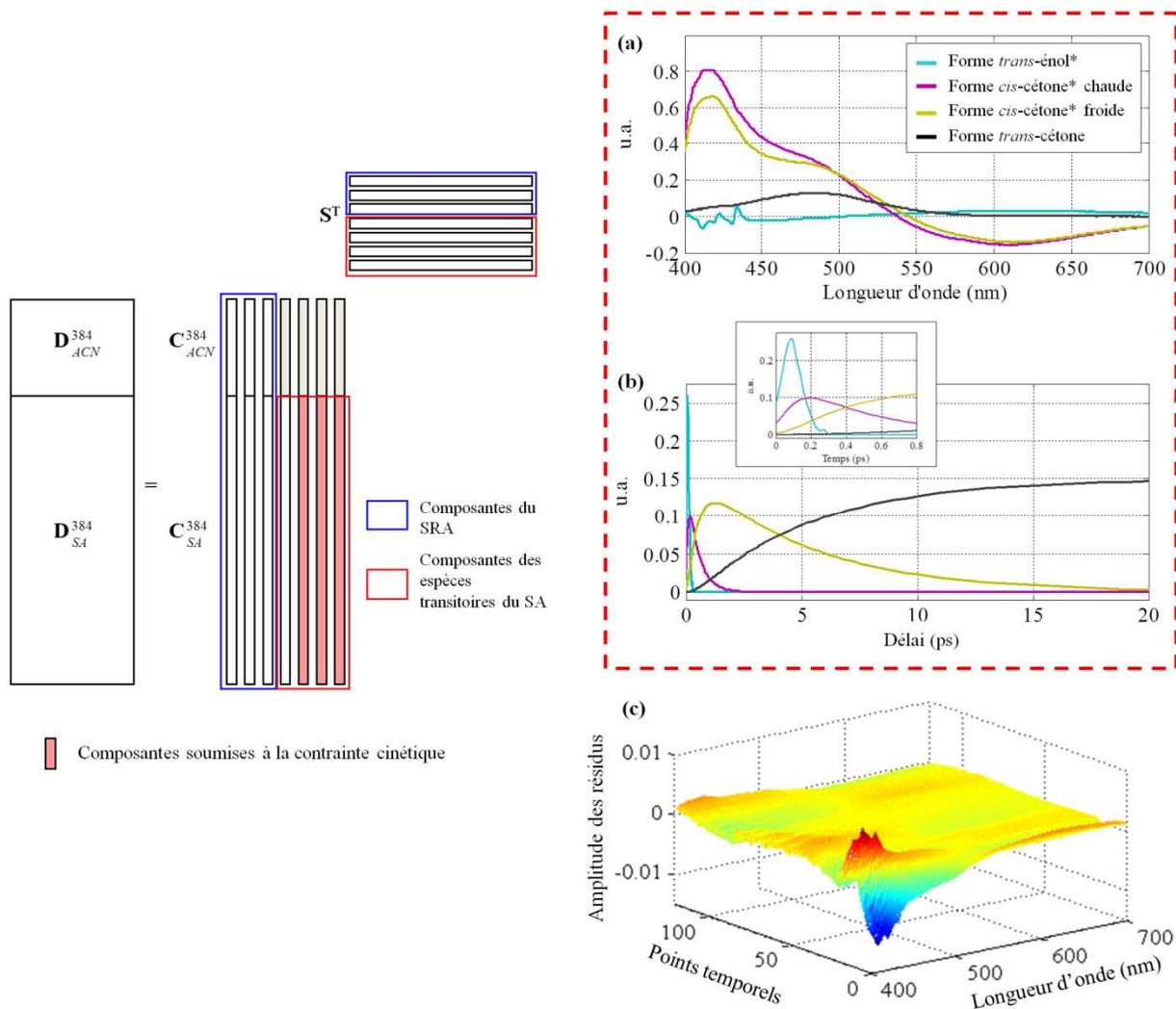


Figure 57 : Résultats de la décomposition par HS-MCR de la réponse spectrocinétique du SA (matrice de données augmentées $[D_{ACN}^{384}; D_{SA}^{384}]$). (a) Spectres et (b) profils de concentration des composantes spécifiques à la matrice D_{SA}^{384} , (c) résidus $D_{SA}^{384} - C_{SA}^{384} \cdot S^T$.

Concernant la composante associée à la forme *trans-énol** (tracés cyans), le spectre obtenu présente une légère contribution négative entre 400 et 500 nm, qui peut être attribuée à un signal de dépopulation et d'émission stimulée, ainsi qu'une bande d'absorption positive large et faible au-delà de 500 nm qui peut correspondre à l'absorbance de la forme *trans-énol**.

Analyse des résidus

La Figure 57.c présente les résidus de la modélisation par la méthode HS-MCR, et plus particulièrement ceux correspondant à la différence $\mathbf{D}_{SA}^{384} - \mathbf{C}_{SA}^{384} \cdot \mathbf{S}^T$. Il est possible de considérer que ces résidus sont acceptables pour l'interprétation des résultats car leur amplitude représente moins de 10% de celle des données. On peut néanmoins remarquer que ces résidus sont un peu moins bons que ceux obtenus par MCR-ALS car une structure assez importante apparaît entre 400 et 450 nm et aux délais inférieurs à la picoseconde (points temporels entre 0 et 20). Ceci est principalement dû au fait que le modèle cinétique laisse moins de liberté aux composantes pour décrire les données, en particulier en présence d'artefacts et de recouvrements intenses. D'autres modèles cinétiques ont été testés pour essayer de minimiser cette structure de bruit. Ils ont par exemple intégré la réaction *cis*-cétone* chaude $\xrightarrow{k_4}$ *trans*-cétone. Ces résolutions n'ont pas convergé et/ou ont donné des résultats complètement différents de ceux obtenus par MCR-ALS et par analyse globale de déclin. De même, l'ajout de composantes supplémentaires n'a pas donné de résultats exploitables pour le moment.

2.4 Bilan sur le mécanisme d'ESIPT

Les temps caractéristiques que nous avons obtenus au cours de ces analyses sont en accord avec ceux trouvés par expérience de fluorescence femtoseconde [49] et avec ceux issus des expériences d'absorption transitoire femtoseconde [55]. Par analyse multivariée, nous avons déterminé pour la première fois les spectres UV-visible de deux espèces transitoires du SA apparaissant avant la forme *trans*-cétone, avec des temps caractéristiques conformes aux résultats reportés dans la littérature. Ces deux espèces peuvent être attribuées à deux formes *cis*-cétones* chaude et froide, liées par une relaxation vibrationnelle à l'état excité. Nous

avons testé plusieurs mécanismes cinétiques afin de quantifier les étapes du mécanisme d'ESIPT et le modèle ajustant au mieux les données est celui pour lequel la forme *trans*-cétone est issue de la *cis*-cétone* froide. Ce résultat confirme donc les hypothèses proposées dans la littérature concernant le précurseur de l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇ pour créer la forme *trans*-cétone.

L'étude nanoseconde que nous avons menée au début de ce chapitre a montré que le rendement quantique de formation de la forme *trans*-cétone n'est pas supérieur à 20%. La méthode de modélisation hybride HS-MCR n'est pas encore adaptée à l'heure actuelle pour prendre en compte les différents rendements quantiques de formation dans la contrainte cinétique. Ainsi, la constante de réaction associée à l'apparition de la forme *trans*-cétone est une constante apparente qui prend en compte à la fois la formation de la forme photochrome par isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇ et un processus de relaxation non-radiatif de la forme *cis*-cétone* froide vers l'état fondamental de la forme *cis*-cétone (rappelons que la fluorescence est négligeable). Il est difficile de modéliser ce processus non-radiatif car la forme *cis*-cétone absorbe peu dans la fenêtre spectrale d'observation considérée. Cette remarque justifie le fait que l'on ait seulement modélisé les processus « visible ». Dans cette hypothèse, le modèle cinétique en cascade que nous avons proposé reste valable mais le temps d'apparition de la forme *trans*-cétone est en réalité légèrement différent de celui obtenu dans notre étude.

Afin de visualiser spécifiquement le retour à la forme *trans*-énol et l'apparition des formes *trans*-cétone et *cis*-cétone, il faudrait pouvoir visualiser les bandes de dépopulation en dessous de 390 nm mais cela n'était pas possible dans notre expérience.

3 Etude de la photo-dynamique du SA après une excitation à 266 nm : caractérisation du mécanisme créant la forme cis-énol

L'étude du SA par spectroscopie transitoire femtoseconde après excitation à 266 nm n'a jamais été réalisée et implique un grand nombre d'espèces car il existe deux chemins en compétition : l'ESIPT et le mécanisme de rotation. Deux photoproduits métastables sont issus de ces mécanismes : les formes *trans*-cétone et *cis*-énol, respectivement. Il existe de nombreuses études sur l'isomérisation par spectroscopie ultrarapide, en particulier sur le stilbène (isomérisation autour d'une double liaison C=C) [38, 248, 249] ou encore l'azobenzène (isomérisation autour d'une double liaison N=N [40, 113-115]). Deux types d'isomérisation peuvent être distingués : la rotation classique et l'inversion des groupements sans rotation (isomérisation dans le plan de la molécule). Une étude récente sur des anils en milieu confiné a montré que l'isomérisation *trans-cis* (mécanisme de rotation) de la forme énol se faisait plutôt par un mécanisme de rotation alors que l'isomérisation *cis-trans* (mécanisme d'ESIPT) de la forme cétone mettait en œuvre une inversion [57]. Cependant il n'existe aucune étude précise sur l'isomérisation *trans-cis* en solution du SA, ni du SAOMe. Dans la suite, nous allons commencer par caractériser complètement le mécanisme de rotation seul en étudiant le SAOMe par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. L'absence d'ESIPT pour ce composé implique qu'il n'existe qu'un seul photoproduit métastable : la forme *cis* du SAOMe. Cette étude nous servira ensuite de référence lors de l'étude du SA.

3.1 Etude de la photo-dynamique du SAOMe par d'absorption transitoire femtoseconde

3.1.a Mesures expérimentales et premières interprétations

Le SAOMe a été étudié dans l'acétonitrile par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible après excitation à 266 nm. Les données sont enregistrées en sondant une fenêtre spectrale entre 330 et 650 nm et entre 0 et 50 ps (échantillonnage non-linéaire²). La résolution temporelle est estimée ici à environ 0,3 ps. La matrice des données spectrocinétiques mesurée pour le SAOMe est notée \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} . Ces données sont présentées en Figure 58. La première observation est que ces mesures ne sont perturbées par aucun artefact de mesure provenant de la réponse du solvant. L'excitation à 266 nm porte la molécule dans les états électroniques excités supérieurs S_n (cf. section 1.1.a de ce chapitre). L'évolution des variations d'absorbance observées peut se décomposer arbitrairement en quatre étapes.

(1) Dans un premier temps, on observe la formation instantanée dans l'impulsion d'une bande large d'absorption positive entre 350 et 650 nm avec un maximum à 400 nm (Figure 58.a) et d'une bande négative dont le maximum est situé à environ 345 nm. Cette dernière bande est attribuée à la dépopulation de l'état fondamental du SAOMe.

(2) La bande d'absorption positive centrée à 400 nm décroît ensuite entre 0,3 et 0,7 ps alors que la dépopulation continue à augmenter (cf. Figure 58.b). La bande de dépopulation ne peut apparaître qu'instantanément et son augmentation n'est due qu'à la diminution de la première bande large d'absorption la recouvrant.

(3) La bande large à 400 nm s'affine ensuite jusqu'à 1,5 ps et se décale vers 385 nm alors que la bande de dépopulation ne varie quasiment pas (cf. Figure 58.c).

² 10 points entre 0 et 100 fs avec un pas de 10 fs ; 9 points entre 100 et 500 fs avec un pas de 50 fs ; 5 points entre 500 fs et 1 ps avec un pas de 100 fs ; 9 points entre 1 et 5 ps avec un pas de 0,5 ps ; 5 points entre 5 et 10 ps avec un pas de 1 ps ; et enfin deux points à 25 et 50 ps.

(4) Enfin, la bande de dépopulation et la bande positive centrée à 385 nm diminuent de manière concomitante en une vingtaine de picosecondes (cf. Figure 58.d). Le spectre final est identique à celui mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde (cf. Figure 42, page 130), c'est-à-dire celui de la forme *cis* du SAOMe et de la bande de dépopulation.

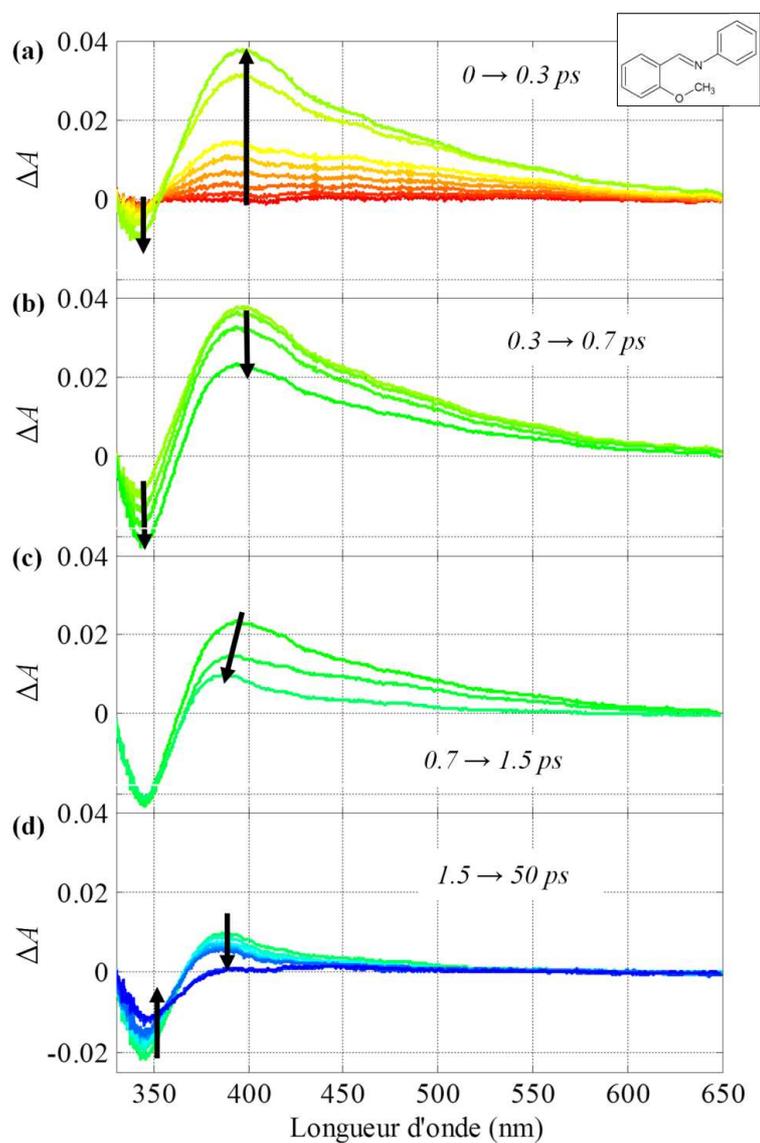


Figure 58 : Evolution des spectres d'absorption transitoire du SAOMe après une excitation à 266 nm (D_{SAOMe}^{266}) entre (a) 0 et 0,3 ps, (b) 0,3 et 0,7 ps, (c) 0,7 et 1,5 ps et (d) 1.5 et 50 ps.

Afin d'attribuer ces différentes étapes à des processus physico-chimiques, il est préférable de commencer par les comparer à des processus d'isomérisation similaires, comme celui de l'azobenzène [114]. Soit une excitation peuplant l'état S_2 de ce composé : on observe

tout d'abord une conversion interne et une relaxation vers l'état S_1 chaud en une centaine de femtosecondes. Cet état S_1 relaxe en environ 500 fs selon deux chemins réactionnels différents. On crée d'une part une forme *cis* dans son état fondamental selon un mécanisme d'inversion. D'autre part l'état S_1 relaxe vers l'état fondamental de l'azobenzène excité vibrationnellement (chaud) via une conversion interne. Une forme légèrement twistée de la molécule peut également être formée lors de cette relaxation (géométrie intermédiaire entre les formes *cis* et *trans*). Enfin, ces deux dernières formes relaxent simultanément en quelque dizaines de picosecondes vers la forme *trans* thermodynamiquement stable de l'azobenzène.

La similitude de l'évolution temporelle des spectres transitoires de la Figure 58 avec ceux observés pour l'azobenzène tend à supposer que l'isomérisation *trans-cis* du SAOMe suit un mécanisme similaire, bien que les anils fassent intervenir une isomérisation plus complexe (plusieurs rotations concomitantes sont impliquées pour obtenir la forme *cis*-énol et sa géométrie finale n'est pas connue). La première bande d'absorption large peut donc être attribuée à l'absorption des états excités supérieurs S_n de la forme *trans* du SAOMe sachant que l'excitation peuple la deuxième transition de forte énergie. Ensuite les états excités S_n relaxent vers l'état S_1 de la forme *trans* du SAOMe (deuxième étape). Cette hypothèse se justifie aussi car le rendement quantique de formation de la forme *cis* est indépendant de la longueur d'excitation. La ressemblance entre les spectres au début et à la fin de cette étape laisse penser qu'elle fait intervenir des états excités de géométries semblables. Cependant, la faible émission de fluorescence du SAOMe observée au début de ce chapitre suggère que l'état S_1 issu de la première conversion interne a une géométrie légèrement différente : une forme twistée au niveau de l'angle diédral de la double liaison C₇-N et/ou un angle de torsion différent entre les cycles aromatiques. Cette hypothèse est en accord avec les modélisations théoriques de Grabowska [76]. Nous attribuons ensuite la bande d'absorption qui se décale vers 385 nm par conversion interne à l'apparition d'une forme *trans* chaude de géométrie

différente de l'état fondamental. Dans la suite, cette espèce sera notée « forme twistée / *trans* chaude » Lors de ces différentes étapes, la bande de dépopulation de varie pas. Enfin, on observe en dernier lieu la relaxation de la forme twistée / *trans* chaude du SAMOe vers l'état thermodynamiquement stable, ce qui se traduit par une diminution de la bande de dépopulation. A la fin de cette dernière étape, il ne reste que la forme *cis*.

Cependant, comme pour la forme *trans*-cétone pour SA, il n'est pas possible de conclure sur le temps de formation de la forme *cis* et sur son précurseur sans réaliser une décomposition multivariée des données spectrocinétique. Est-ce l'état S_1 et/ou la forme twistée / *trans* chaude du SAOMe ? En effet, cette dernière pourrait avoir une géométrie favorable à la formation de la forme *cis*.

3.1.b Etude du mécanisme de rotation du SAOMe par analyse multivariée

L'analyse de rang de la matrice \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} par SVD a permis d'estimer que 4 composantes sont nécessaires pour décrire complètement les données. Cette estimation est en accord avec le nombre d'espèces identifiées précédemment (états S_n et S_1 de la formes *trans*, forme twistée / *trans* chaude et forme *cis*). Ces composantes seront numérotées de 1 à 4 dans la suite de cette section.

Nous avons tout d'abord procédé à une analyse exploratoire de la matrice \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} en la décomposant avec la méthode MCR-ALS. Les contraintes appliquées lors de cette résolution sont l'unimodalité et la non-négativité de l'ensemble des profils de concentration. Les profils spectraux ne sont pas contraints. La Figure 59 représente les résultats obtenus pour cette résolution correspondant à un *LOF* de 2,49%. Nous avons ensuite ajusté un modèle paramétrique bi-exponentiel à chaque profil de concentration issu de la résolution, convolué avec l'IRF (résolution temporelle de 0,3 ps). Les résultats de ces modélisations sont rassemblés dans le Tableau 12.

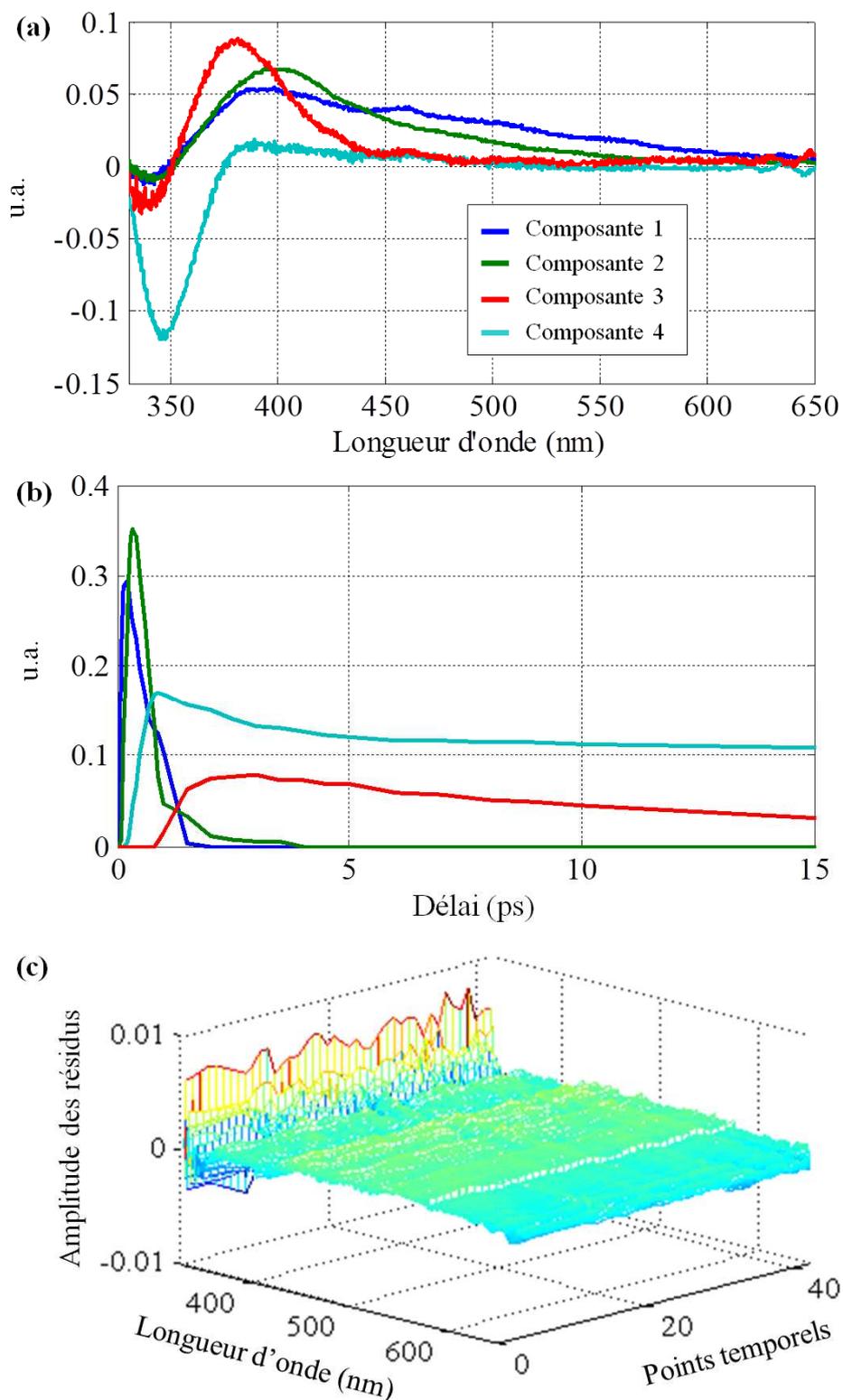


Figure 59 : Résultats de l'analyse exploratoire de réponse spectrocinétique du SAOMe (matrice D_{SAOMe}^{266}) par MCR-ALS. (a) Spectres et (b) profils de concentration représentés entre 0 et 15 ps des quatre composantes décrivant ces données, (c) résidus de la modélisation.

Tableau 12 : Temps caractéristiques issus de la modélisation a posteriori des profils de concentrations issus de la résolution de D_{SAOMe}^{266} par MCR-ALS ($\chi^2 < 0,01$ pour toutes les modélisations).

Composante	Temps d'apparition	Temps de disparition
1 (tracé bleu)	$0,096 \pm 0,027$ ps	$0,180 \pm 0,055$ ps
2 (tracé vert)	$0,122 \pm 0,019$ ps	$0,279 \pm 0,031$ ps
3 (tracé rouge)	$0,642 \pm 0,077$ ps	$11,307 \pm 1,548$ ps
4 (tracé cyan)	$0,271 \pm 0,031$ ps	$2,119 \pm 0,375$ ps

Les deux premières composantes (tracés respectifs en bleu et vert sur la Figure 59) sont caractérisées par une bande d'absorption large entre 350 et 650 nm, avec un maximum à 400 nm, et une bande de dépopulation très faible. Elles apparaissent et disparaissent quasiment instantanément avec l'impulsion (temps caractéristique de déclin inférieur à 300 fs). La première composante est caractérisée par une bande d'absorption plus large que la deuxième, ce qui suggère un processus de relaxation entre les espèces associées à ces composantes. Ceci nous conforte dans l'association des deux premières composantes à l'absorption respective des états S_n puis de S_1 de la forme *trans* du SAOMe. Le spectre de la composante 3 (tracés en rouge) présente un maximum vers 385 nm. D'après l'évolution des données sur la Figure 58, cette composante est associée à la forme twistée / *trans* chaude qui apparaît en 600 fs. Elle disparaît en 11 ps. Enfin la dernière composante (tracés en cyan) apparaît en 300 fs et a un spectre qui correspond à la forme *cis*. On peut remarquer que d'après les profils de concentration de la Figure 59.b, la forme *cis* apparaît avant la forme twistée / *trans* chaude et son temps caractéristique d'apparition correspond à la disparition de l'état S_1 de la forme *trans*. Par ailleurs, les temps de montée de la forme *cis* et de la forme twistée / *trans* chaude semblent décorrélés (cf. Tableau 12). Par analogie avec l'azobenzène,

cela suggère l'apparition de la forme *cis* du SAOMe à partir de l'état S_1 et en parallèle de la forme twistée / *trans* chaude.

Nous pouvons pourtant remarquer que ces résultats ne sont pas parfaits au niveau temporel (cf. Figure 59.b). En effet, l'évolution de la composante associée à la forme *cis* devrait être uniquement croissante car cette forme est un photoproduit métastable. Or on observe un maximum à 1 ps, suivi d'un léger déclin en 2 ps, malgré la contrainte d'unimodalité. De plus la forme twistée / *trans* chaude (profils rouges) est seulement formée à partir de 1 ps alors qu'elle devrait commencer à évoluer immédiatement après l'excitation et en même temps que les déclins des deux premières composantes. Ces résultats proviennent de l'accumulation de plusieurs difficultés de modélisation en *soft-modeling*, telles que la modélisation de la bande de dépopulation, le fort recouvrement de toutes les bandes d'absorption, la résolution temporelle faible ou encore l'existence de relaxations vibrationnelles (processus non-linéaire difficilement modélisable). Les résidus (cf. Figure 59.c) sont suffisamment homogènes et faibles en amplitude pour valider la décomposition multivariée. On note néanmoins que leur amplitude est plus importante aux longueurs d'onde proches de 330 nm. Ceci s'explique par le fait que les données sont plus bruitées dans cette fenêtre spectrale.

D'après les résultats de l'analyse exploratoire de la réponse du SAOMe après excitation à 266 nm, nous proposons le schéma réactionnel présenté en Figure 60 pour décrire le mécanisme de rotation. D'après cette première étude, l'état S_1 de la forme *trans* serait le précurseur commun à la forme *cis* et à la forme twistée / *trans* chaude du SAOMe. Nous allons maintenant chercher à valider ce modèle à l'aide de la méthode hybride HS-MCR.

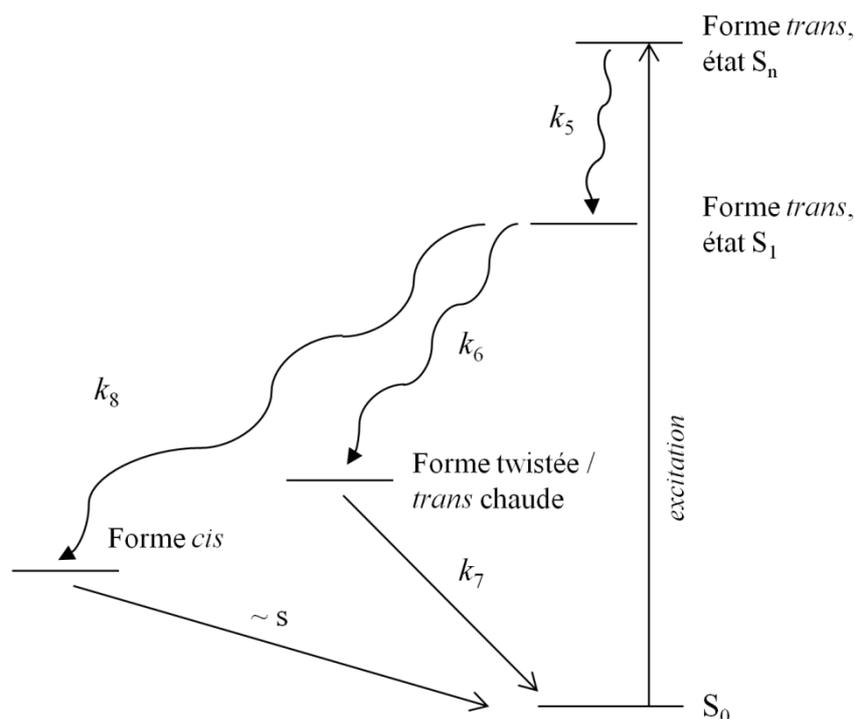


Figure 60 : Schéma réactionnel général du mécanisme de rotation du SAOMe.

3.1.c Modélisation cinétique du mécanisme de rotation

Nous allons maintenant discuter des résultats obtenus lorsque la matrice \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} est décomposée par analyse multivariée en appliquant la contrainte cinétique développée dans le chapitre 3. L'objectif est ici de trouver quel modèle décrit le mieux l'apparition de la forme *cis* du SAOMe, en accord avec les résultats de l'analyse exploratoire par MCR-ALS. Les données ont donc été analysées par la méthode HS-MCR avec les mêmes contraintes et le même nombre de composantes que dans la résolution précédente. Concernant la contrainte cinétique, nous avons exclu l'état S_n de la forme *trans* des modèles cinétiques testés car son évolution est trop rapide. Nous avons implémenté une espèce transparente T afin de modéliser l'apparition de la forme *trans* dans son état S_1 (cf. Figure 60). Nous avons également introduit une seconde espèce transparente T' pour décrire le retour vers la forme thermodynamiquement stable *trans* de la forme *twistée / trans chaude* du SAOMe. En accord avec le schéma réactionnel proposé sur la Figure 60, le modèle utilisé dans la contrainte

cinétique est le suivant : $(T \xrightarrow{k_5})$ état S_1 de la forme *trans* $\xrightarrow{k_6}$ forme twistée / *trans* chaude $(\xrightarrow{k_7} T')$, et en parallèle : état S_1 de la forme *trans* $\xrightarrow{k_8}$ forme *cis*. Pour ce modèle, les constantes de réaction k_5 , k_6 , k_7 et k_8 initiales ont été déduites à partir des résultats de l'analyse exploratoire par MCR-ALS (cf. Tableau 12) et ont été estimées respectivement à 10 ps^{-1} , $3,33 \text{ ps}^{-1}$, $0,067 \text{ ps}^{-1}$ et $1,67 \text{ ps}^{-1}$, soit des temps de 0,1 ps, 0,3 ps, 0,6 ps et 15 ps.

Les résultats obtenus pour la décomposition des données sont présentés en Figure 61. Concernant les profils de concentration optimisés, il faut tout d'abord remarquer que l'évolution temporelle de la forme *cis* du SAOMe (cf. Figure 61.b, profil cyan) ne présente plus le problème observé lors de l'analyse exploratoire : grâce à la contrainte cinétique, le photoproduit métastable *cis* du SAOMe ne fait qu'apparaître au cours du temps. Par ailleurs, les spectres obtenus (cf. Figure 61.a) sont en bon accord avec ceux extraits de l'analyse exploratoire par MCR-ALS. Seul le spectre de l'état S_n de la forme *trans* du SAOMe diffère (pas de bande de dépopulation). Ceci suggère que cette contribution décrit en réalité plusieurs états électroniques de haute énergie évoluant simultanément dans l'impulsion. On note que le spectre de cette espèce est plus cohérent avec la deuxième étape de l'évolution des données du SAOMe, pour laquelle on observait l'augmentation de la bande de dépopulation couplée à la disparition de la bande d'absorption positive centrée à 400 nm (cf. Figure 58.b, page 157). Le spectre associé à l'état S_n de la forme *trans* est positif sur toute la fenêtre spectrale. Ainsi, lors de sa disparition, les bandes d'absorption qu'il recouvre vont diminuer et la bande de dépopulation va s'amplifier.

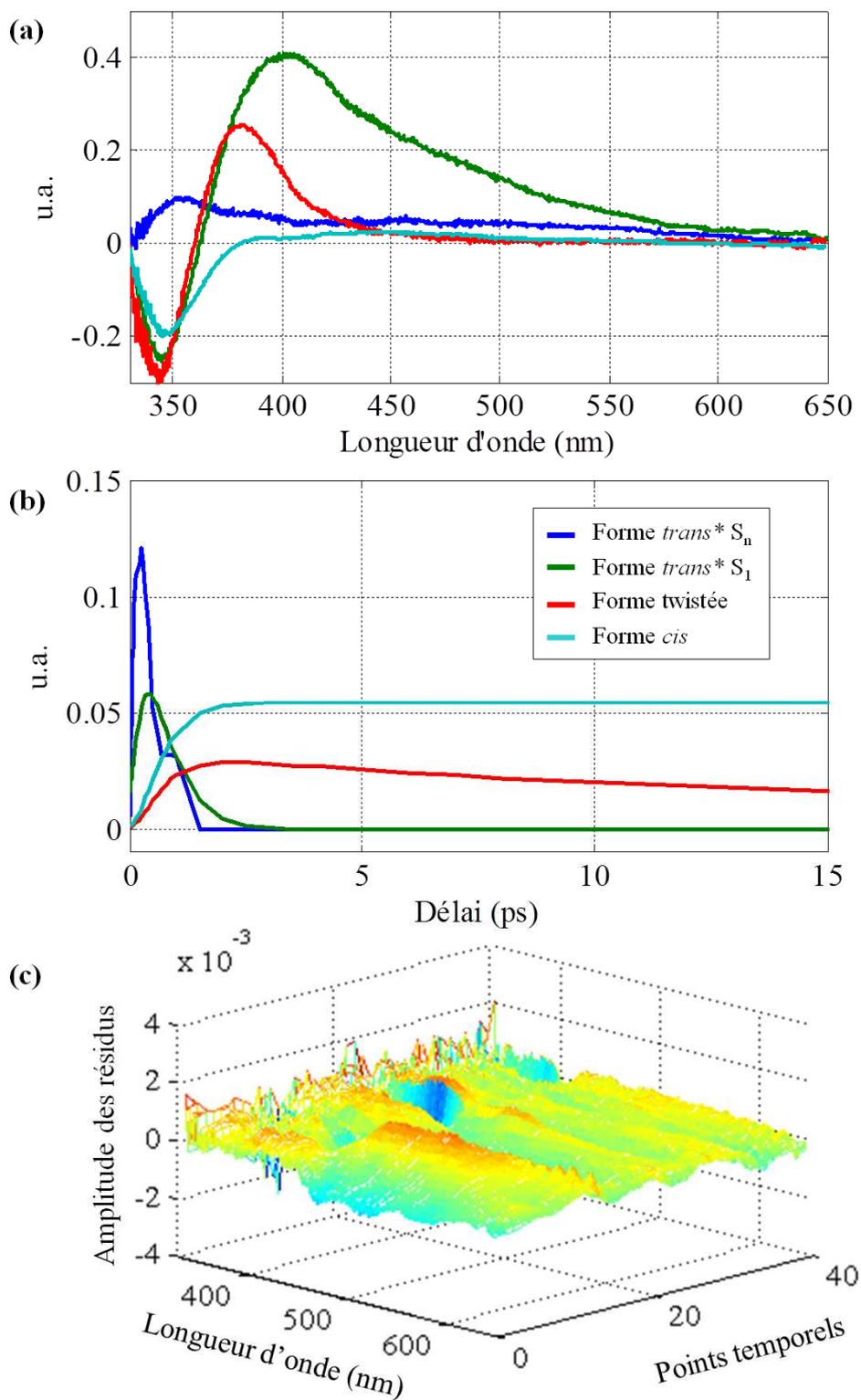


Figure 61 : Résultats de la modélisation de la réponse spectrocinétique du SAOMe (matrice D_{SAOMe}^{266}) par HS-MCR. (a) Spectres et (b) profils de concentration représentés entre 0 et 15 ps des quatre composantes, (c) résidus de la modélisation.

L'optimisation du modèle cinétique renvoie les constantes de réaction k_{5-8} égales à $2,84 \pm 0,20 \text{ ps}^{-1}$, $0,78 \pm 0,06 \text{ ps}^{-1}$, $0,08 \pm 0,01 \text{ ps}^{-1}$ et $1,62 \pm 0,11 \text{ ps}^{-1}$, soit des temps respectifs de 321 fs, 1,39 ps, 11,7 ps et 652 fs. La forme *cis* du SAOMe apparaît en 650 fs à partir de l'état S_1 de la forme *trans*, tandis qu'en parallèle se crée la forme twistée / *trans* chaude dans l'état fondamental du SAOMe en 1,39 ps. L'apparition ultrarapide de la forme *cis* conforte l'idée du passage par une intersection conique sans intermédiaire comme le prévoient les calculs théoriques pour le SA [53]. Enfin, la relaxation de la forme twistée / *trans* chaude du SAOMe vers la forme *trans* stable se fait en environ 12 ps.

L'état excité S_1 de la forme *trans* du SAOMe disparaît selon deux mécanismes parallèles de constantes de réaction k_6 et k_8 . Ainsi, le temps de vie de l'état S_1 est égal à $1/(k_6 + k_8)$. A partir des valeurs optimisées de k_6 et k_8 , le temps de vie de cet état est estimé à 0,28 ps. Ceci est en accord avec le temps de vie estimé lors de la modélisation cinétique des profils de concentrations issus de la décomposition par MCR-ALS (0,279 ps, cf. Tableau 12).

L'ensemble de ces résultats a été obtenu avec une valeur du *LOF* de 8,84 %. Les résidus de cette modélisation (cf. Figure 61.c) montrent une structure plus marquée que pour la résolution par la méthode MCR-ALS. Ceci est principalement dû au fait que le modèle limite la modélisation correcte de la bande de dépopulation. Une méthode pour limiter cette structuration serait de décrire la dépopulation de l'état fondamental à l'aide d'une composante spécifique. Ceci n'a pas encore été réalisé à ce jour.

3.1.d Bilan de l'étude du SAOMe

A partir des résultats obtenus lors de l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sur le SAOMe excité à 266 nm, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux chemins réactionnels parallèles au sein même du mécanisme de rotation : 1) la formation de la forme *cis* par intersection conique en 650 fs, et 2) la relaxation vers un état

twistée métastable du SAOMe en 1,4 ps par conversion interne (on peut également parler de forme *trans* excité vibrationnellement). Cette forme twistée / *trans* chaude relaxe en 12 ps.

3.2 Etude de la photo-dynamique du SA excité à 266 nm

3.2.a Mesures expérimentales

La réponse spectrocinétique du SA excité à 266 nm est présentée sur la Figure 62. Ces données ont été acquises dans les mêmes conditions expérimentales que pour le SAOMe excité à 266 nm (même solvant, même échantillonnage temporel et même fenêtre spectrale). La matrice de données ainsi enregistrée est notée \mathbf{D}_{SA}^{266} . Comme pour l'étude précédente sur le SAOMe, aucun artefact de mesure n'est observé et il est possible de décomposer ces données de manière arbitraire en quatre étapes. L'excitation à 266 nm porte les molécules de l'échantillon dans l'état S_n de la forme *trans*-énol.

Premièrement, on observe l'apparition instantanée de trois bandes (cf. Figure 62.a): une bande de dépopulation entre 330 et 360 nm, une bande large d'absorption entre 360 et 560 nm avec un maximum entre 400 et 415 nm et une bande d'émission stimulée entre 560 et 650 nm. Ces trois bandes apparaissent instantanément dans l'impulsion (résolution temporelle de 0,3 ps). Par comparaison avec les résultats du SAOMe après une excitation à 266 nm et du SA après une excitation à 384 nm, il est raisonnable de considérer que l'on observe ici simultanément l'absorption des états S_n et de l'état S_1 de la forme *trans*-énol ainsi que le début de l'apparition de la forme *cis*-cétone*.

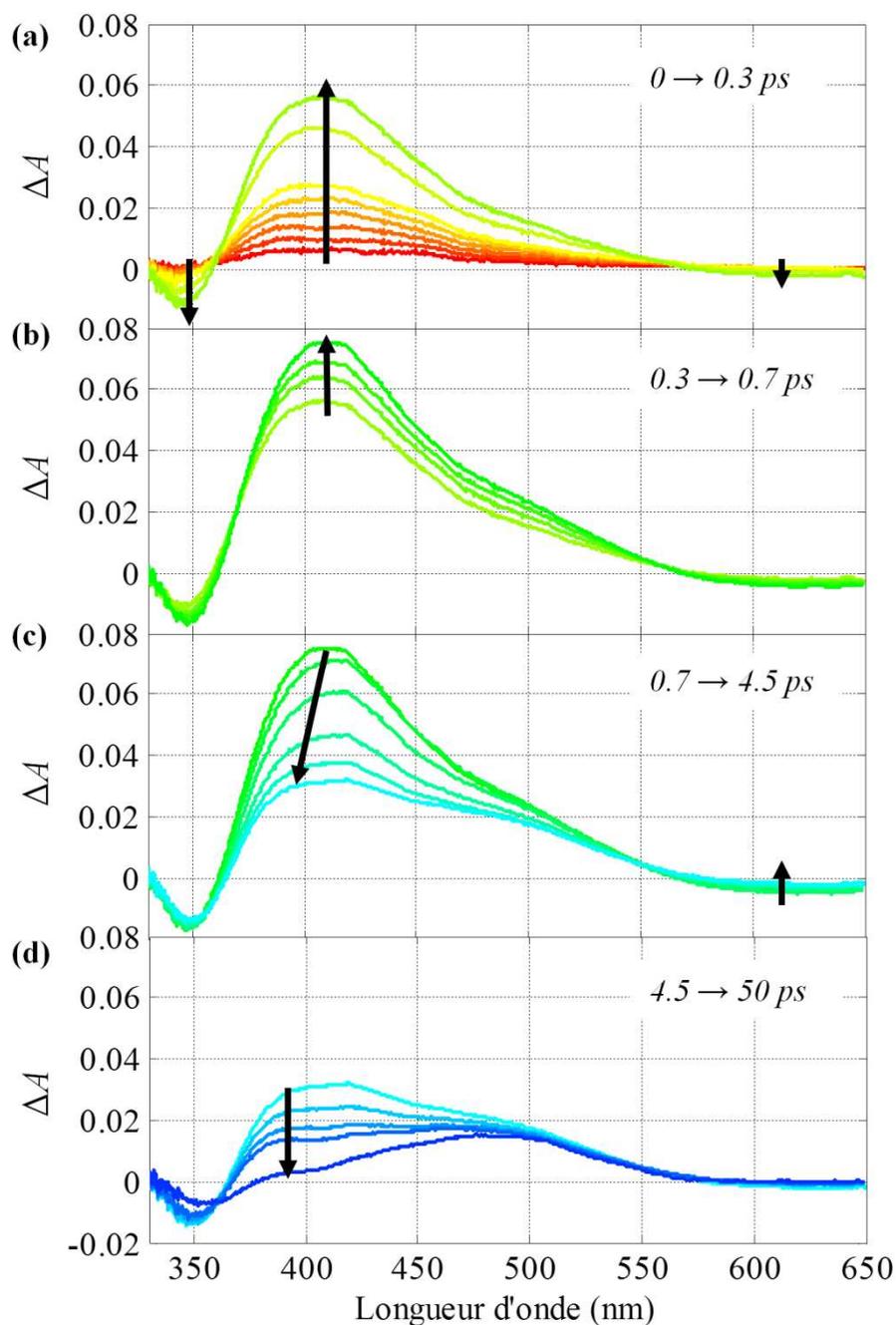


Figure 62 : Evolution des spectres transitoires acquis après excitation du SA à 266 nm dans l'acétonitrile entre (a) 0 et 0,3 ps, (b) 0,3 et 0,7 ps, (c) 0,7 et 4,5 ps et (d) 4,5 et 50 ps.

Entre 0,3 et 0,7 ps (cf. Figure 62.b), la bande d'absorption positive et la bande d'émission stimulée continuent à augmenter ainsi que la bande de dépopulation. Cette évolution est différente de celle observée pour le SAOMe pour laquelle était constatée au contraire une diminution des bandes d'absorption positives (cf. Figure 58.b). C'est un

comportement également différent de celui du SA excité à 384 nm, pour lequel l'apparition de la forme *cis*-cétone* est instantanée. Ces différences peuvent s'expliquer par un transfert de proton qui s'effectue instantanément à partir de l'état S_n et sans franchir de barrière de potentiel. Le temps de vie de cet état est donc plus court que pour le SAOMe et la formation de l'état S_1 de la forme *trans*-énol est plus rapide. De plus, le transfert de proton depuis l'état S_n conduit à la forme *cis*-cétone* chaude possédant une plus grande énergie vibrationnelle. Cette forme peut donc être différente de celle observée après une excitation du SA à 384 nm et sa relaxation vers la forme *cis*-cétone* froide se fait avec un temps plus long. Enfin, l'apparition de la forme *cis*-énol et de la forme énol twistée / *trans*-énol chaude peut avoir débuté car l'état S_1 de la forme *trans*-énol étant déjà formé.

On observe ensuite la diminution de la bande d'absorption positive et de l'émission stimulée sans variation de la bande de dépopulation (entre 0,7 et 4,5 ps, cf. Figure 62.c). Dans cet intervalle de temps, la forme *cis*-cétone* disparaît tandis que la forme *trans*-cétone apparaît (maximum d'absorption vers 500 nm). De plus, il est logique de penser que les formes *cis*-énol et énol twistée / *trans*-énol chaude du mécanisme de rotation du SA apparaissent dans les mêmes échelles de temps car le maximum d'absorption la bande positive se déplace vers 390 nm.

Enfin, les données évoluent en montrant une diminution de la bande de dépopulation et du maximum de la bande d'absorption positive à 390 nm (entre 4,5 ps et 50 ps, cf. Figure 62.d). Comme pour le SAOMe, il s'agit ici de la relaxation de la forme énol twistée / *trans*-énol chaude du SA. A l'issue de cette disparition, on observe le recouvrement des spectres des formes *cis*-énol et *trans*-cétone, stables à l'échelle de l'expérience.

3.2.b Séparation des espèces transitoires par analyse multivariée

Les évolutions des spectres d'absorption transitoire mettent en exergue les recouvrements spectraux et temporels des différentes espèces transitoires des deux mécanismes concurrents du SA. Un minimum de 7 espèces doit être considéré : les états excités S_n et S_1 de la forme *trans*-énol, les formes *cis*-cétone* chaude et froide, *trans*-cétone, émol twistée / *trans*-énol chaude et *cis*-énol. En raison des recouvrements, un traitement cinétique classique par analyse globale de déclin de ces données considérant au moins 7 fonctions exponentielles est complexe. Il serait donc difficile de séparer efficacement les différentes espèces transitoires et d'obtenir des temps caractéristiques fiables par cette méthode. Nous proposons donc une approche plus astucieuse en nous servant des avantages de la résolution multi-expériences en analyse multivariée. Nous avons réalisé la décomposition bilinéaire simultanée des matrices \mathbf{D}_{SA}^{266} et \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} concaténées en colonne $[\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}]$. Même si il s'agit de réponses spectrocinétiques de composés différents, nous nous plaçons dans l'hypothèse que les spectres purs des espèces transitoires du mécanisme de rotation du SA et du SAOMe sont suffisamment similaires pour être communs aux deux matrices \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} et \mathbf{D}_{SA}^{266} . Cette hypothèse nous semble valable dans le sens où le SAOMe présente des résultats très similaires à ceux du SA d'après les études par spectroscopie stationnaire et des calculs théoriques (géométries, spectres vibrationnels, ..., cf. section 1 de ce chapitre). Ceci nous permet de discriminer les espèces transitoires propres au mécanisme de rotation de celles du mécanisme d'ESIPT.

L'étude du rang de la matrice de données augmentées $[\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}]$ par SVD et sans connaissance du système chimique révèle que 5 à 7 composantes peuvent être testées pour décrire les variations d'absorbance (cf. Annexe 6). Pour la décomposition de ces données par analyse multivariée, nous avons choisi de ne considérer que la description utilisant 7

composantes car cette valeur correspond au nombre total d'espèces identifiées pour les deux mécanismes. Les résultats obtenus lors de l'étude de la matrice de données \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} seule suggère que 4 composantes parmi les 7 utilisées décrivent l'évolution des espèces transitoires du mécanisme de rotation (états S_n et S_1 de la forme *trans*-énol, forme énol twistée / *trans*-énol chaude et forme *cis*-énol). De la même façon, l'étude de la matrice de données \mathbf{D}_{SA}^{384} a montré qu'il fallait également 4 composantes pour décrire les espèces transitoires du mécanisme d'ESIPT (formes *trans*-énol*, *cis*-cétone* chaude et froide et *trans*-cétone). Une espèce est donc commune aux deux mécanismes : il s'agit de l'état S_n de la forme *trans*-énol du SA, peuplé par l'excitation à 266 nm, et qui est le même précurseur pour les mécanismes de rotation et d'ESIPT.

Les données augmentées ont été décomposées à l'aide de la méthode MCR-ALS en se basant sur une estimation initiale des spectres \mathbf{S}^T , obtenus grâce à la méthode SIMPLISMA (cf. chapitre 5) [212]. Les contraintes appliquées sont la non-négativité et l'unimodalité de l'ensemble des profils de concentration. Nous avons par ailleurs appliqué la contrainte de correspondance pour la modélisation multi-expériences, comme l'illustre la méthodologie de la Figure 63. Les trois premières composantes décrivent les espèces transitoires spécifiquement liées au mécanisme de rotation. Ces composantes vont donc exister dans les deux matrices \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} et \mathbf{D}_{SA}^{266} . De la même façon, les composantes 5 à 7 sont définies comme étant spécifiques au mécanisme d'ESIPT. Elles n'apparaissent donc que dans la matrice \mathbf{D}_{SA}^{266} . Enfin, nous avons choisi d'associer la quatrième composante à la description de l'état S_n de la forme *trans*-énol. Cette composante existe donc dans les deux matrices étudiées et est partagée par les deux mécanismes concurrents.

Sur cette figure, seuls les résultats obtenus pour la matrice \mathbf{D}_{SA}^{266} sont présentés (les résultats obtenus pour la matrice \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} sont similaires à ceux de la Figure 59, en raison des contraintes appliquées).

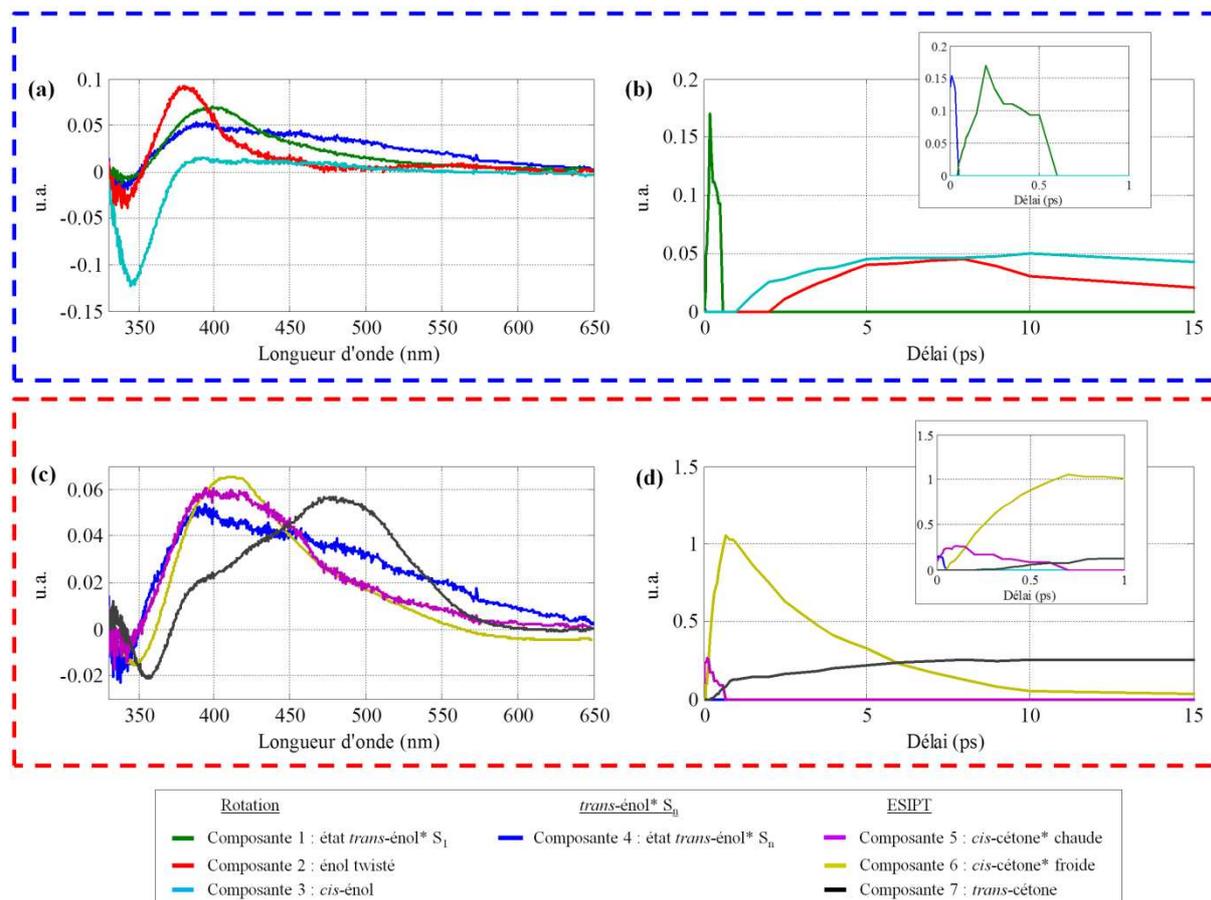


Figure 64 : Résultats de la décomposition par MCR-ALS de la réponse spectrocinétique du SA excité à 266 nm (données augmentées [\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}]). (a) spectres et (b) profils temporels de concentration des composantes 1 à 4 associées au mécanisme de rotation, (c) spectres et (d) profils temporels de concentration des composantes 4 à 7 associées au mécanisme d'ESIPT. Seuls les résultats obtenus pour la matrice \mathbf{D}_{SA}^{266} sont présentés.

L'attribution des composantes aux différentes espèces transitoires a été faite en comparaison avec les résultats obtenus sur le SA excité à 384 nm (cf. Figure 57.a, page 158) et sur le SAOMe après une excitation à 266 nm (cf. Figure 61.a, page 171). L'attribution des composantes est la suivante : les composante 1-3 décrivent respectivement l'état S_1 de la

forme *trans*-énol et les formes énol twistée / *trans*-énol chaude et *cis*-énol pour le mécanisme de rotation, les composantes 5-7 sont assignées respectivement aux formes *cis*-cétone* chaude et froide ainsi qu'à la forme *trans*-cétone. On remarque que l'évolution de l'état S_n de la forme *trans*-énol (tracés bleus) est plus rapide que pour le SAOMe seul (apparition et disparition < 50 fs). Ceci est en accord avec le fait qu'il existe deux mécanismes de désactivation de l'état S_n de la forme *trans*-énol, ce qui diminue son temps de vie. Chaque profil temporel de concentration est ajusté par une somme de fonctions exponentielles convoluées avec la fonction de réponse instrumentale (résolution temporelle de 0,3 ps). L'ensemble des temps caractéristiques sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Temps caractéristiques issus de la modélisation des profils de concentration C_{SA}^{266} associés aux espèces transitoires du SA, issus de la résolution de $[D_{SAOMe}^{266}; D_{SA}^{266}]$ par MCR-ALS ($\chi^2 < 10^{-2}$ pour toutes les modélisations).

Espèce	Vitesse d'apparition	Vitesse de disparition
état S_1 , <i>trans</i> -énol (vert)	$0,074 \pm 0,006$ ps	$0,131 \pm 0,075$ ps
énol twisté / <i>trans</i> -énol chaude (rouge)	$3,235 \pm 0,502$ ps	$14,284 \pm 2,876$ ps
<i>cis</i> -énol (cyan)	$3,475 \pm 0,811$ ps	$15,716 \pm 2,95$ ps
état S_n , <i>trans</i> -énol (bleu)	<50 fs	< 50 fs
<i>cis</i> -cétone* chaude (violet)	$0,059 \pm 0,002$ ps	$0,289 \pm 0,046$ ps
<i>cis</i> -cétone froide* (jaune)	$0,252 \pm 0,009$ ps	$3,209 \pm 0,100$ ps
<i>trans</i> -cétone (noir)	$0,283 \pm 0,050$ ps (~30%) $3,441 \pm 0,415$ ps (~70%)	-

Concernant les espèces transitoires du mécanisme de rotation (cf. Figure 64.a et 64.b), on observe tout d'abord la relaxation vers l'état S_1 de la forme *trans*-énol (tracés verts) en moins de 100 fs, en accord avec les résultats obtenus sur le SAOMe. Par ailleurs, cet état disparaît en 130 fs. Pourtant ce temps n'est pas corrélé aux apparitions en 3 ps des formes énol twistée / *trans*-énol chaude (tracés rouges) et *cis*-énol (tracés cyans), comme le

suggérerait le modèle du SAOMe. Par ailleurs, on retrouve le problème lié à l'évolution de la forme *cis*-énol que nous avons déjà vu lors de l'analyse de la matrice \mathbf{D}_{SAOMe}^{266} seule (cette espèce n'est sensée que croître alors qu'on observe ici un déclin de 15 ps). Ces problèmes peuvent s'expliquer par la difficulté de décomposer des données spectrocinétiques de mélange comportant un grand nombre d'espèces transitoires et avec de forts recouvrements spectraux et temporels. Ainsi, malgré la qualité des spectres obtenus, il est assez difficile de conclure sur les cinétiques de désactivation de l'état S_1 de la forme *trans*-énol. Néanmoins, l'évolution de la forme *cis*-énol et celle de la forme énol twistée / *trans*-énol chaude semblent décorrélées, ce qui nous laisse penser que l'hypothèse des mécanismes parallèles est toujours valable.

Concernant les espèces transitoires du mécanisme d'ESIPT, la forme *cis*-cétone* chaude (tracés violets) apparaît en 59 fs et disparaît en 0,29 ps. A la différence de la résolution pour le SA après une excitation à 384 nm, son spectre ne présente pas de bande d'émission stimulée. Ce résultat peut être discuté si l'on considère que l'on crée une forme *cis*-cétone* plus chaude par transfert de proton depuis l'état S_n que lors d'une excitation à 384 nm. Ensuite, la forme *cis*-cétone* froide (tracés jaunes) apparaît en 0,25 ps et disparaît en 3,2 ps. On peut également remarquer un rétrécissement de la largeur de la bande à 420 nm, confirmant la relaxation vibrationnelle liant les deux formes. Enfin, la forme *trans*-cétone (tracés noirs) suit une cinétique d'apparition bi-exponentielle (cf. Tableau 13), dont les temps caractéristiques sont 0,28 ps (contribution minoritaire : 30%) et 3,44 ps (contribution majoritaire : 70%). La contribution majoritaire correspond clairement à l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C_8-C_7 depuis la forme *cis*-cétone* froide. La contribution minoritaire peut être attribuée quant à elle à l'apparition de la forme *trans*-cétone directement à partir de la forme *cis*-cétone* chaude, en parallèle de la relaxation vibrationnelle. En comparaison avec les résultats obtenus en excitant le SA à 384 nm, cette isomérisation de la forme *cis*-cétone* chaude est explicable par le fait que les états vibrationnels chauds peuplés

après le transfert de proton depuis l'état S_n sont plus énergétiques que ceux peuplés depuis l'état S_1 en excitant à 384 nm. Ceci peut donc ouvrir un autre chemin réactionnel pour l'isomérisation *cis-trans*. En complément, la relaxation vibrationnelle de la forme *cis*-cétone* chaude est un peu plus rapide en comparaison avec l'étude à 384 nm.

La Figure 65 présente les résidus de la décomposition par MCR-ALS des données augmentées [\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}], en particulier ceux de la matrice \mathbf{D}_{SA}^{266} . Ceux-ci montrent que la décomposition est correcte, dans la mesure où ils sont homogènes et de faible amplitude. La valeur du *LOF* est de 3.75%. On note néanmoins une augmentation de l'amplitude des résidus vers 330-350 nm, principalement due au niveau de bruit plus élevé dans cette fenêtre. Il est également à noter que la bande de dépopulation est correctement modélisée car on n'observe pas de structure apparente des résidus entre 330 et 400 nm.

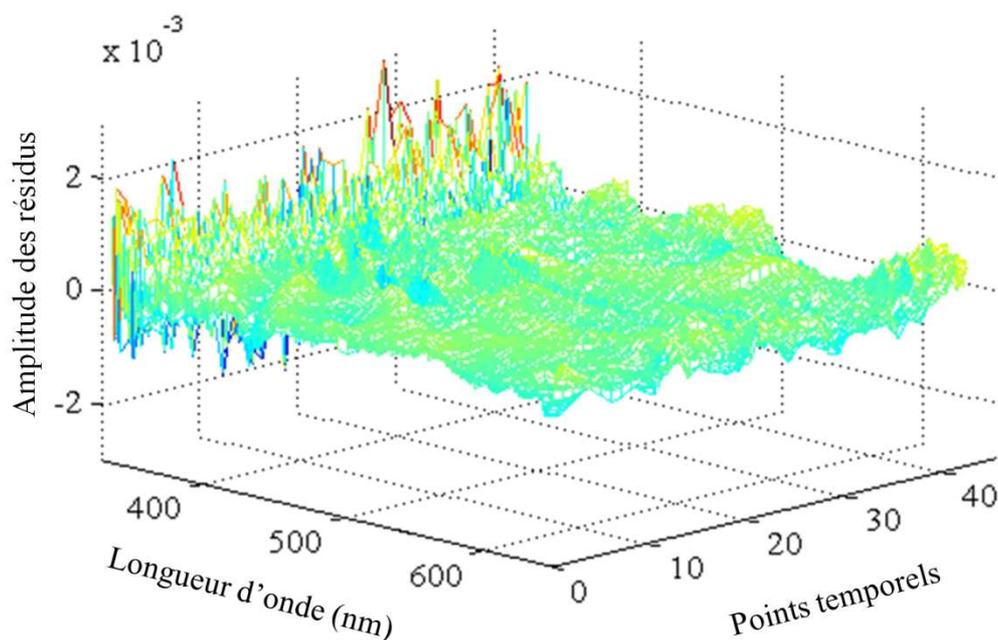


Figure 65 : Résidus de la décomposition par MCR-ALS des données [\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}].

3.3 Bilan de la caractérisation du mécanisme de rotation

Les résultats issus de la modélisation de la matrice augmentée [\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}] par MCR-ALS ont permis de proposer un photo-mécanisme général pour décrire l'évolution du SA excité à 266 nm. Nous avons montré d'une part que le mécanisme d'ESIPT est similaire à celui observé en excitant le SA à 384 nm, bien qu'il existe quelques variations au niveau des vitesses de réaction due à la formation d'une forme *cis*-cétone* de plus haute énergie vibrationnelle. Nous avons par ailleurs montré que plusieurs formes *cis*-cétone* dans des états vibrationnels différents pourraient être les précurseurs de la forme *trans*-cétone, bien que la forme relaxée soit le précurseur principal. D'autre part, en se basant sur la réponse spectrocinétique du SAOMe étudié dans les mêmes conditions, nous avons pu montrer que le mécanisme de rotation du SA faisait intervenir deux chemins réactionnels parallèles malgré des résultats difficiles à interpréter : l'un permet un retour à l'état fondamental du SA en 15 ps en passant par une forme émol twistée / *trans*-émol chaude, l'autre crée la forme métastable *cis*-émol du SA.

La modélisation de la partie rotation nécessite encore des ajustements en raison des ambiguïtés induites par les recouvrements spectraux et par la bande de dépopulation. Cependant l'analyse multivariée des données a réussi à séparer toutes les espèces transitoires de ce mécanisme et en a fourni les informations spectrales.

Conclusion et bilan : Schéma réactionnel général de la photo-dynamique du SA

Dans ce chapitre, nous avons mis en pratique les méthodes développées dans le chapitre 3 de façon à caractériser complètement la photo-dynamique du SA. Dans un premier temps, nous avons étudié les différents photoproduits métastables, leurs rendements quantiques de formation et nous avons montré expérimentalement que la réponse du SA varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Deux mécanismes concurrents ont été identifiés : d'une part le photochromisme au travers du mécanisme d'ESIPT, et d'autre part la rotation du SA autour de sa liaison C₇-N.

Les études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sur le SAOMe excité à 266 nm et sur le SA excité à 266 nm et 384 nm ont permis de caractériser ces mécanismes concurrents. La Figure 66 représente le mécanisme général que nous proposons pour décrire la photo-dynamique du SA après une excitation à 266 nm. Ce mécanisme a été établi sur la base de ceux présentés sur les Figure 56 et 60.

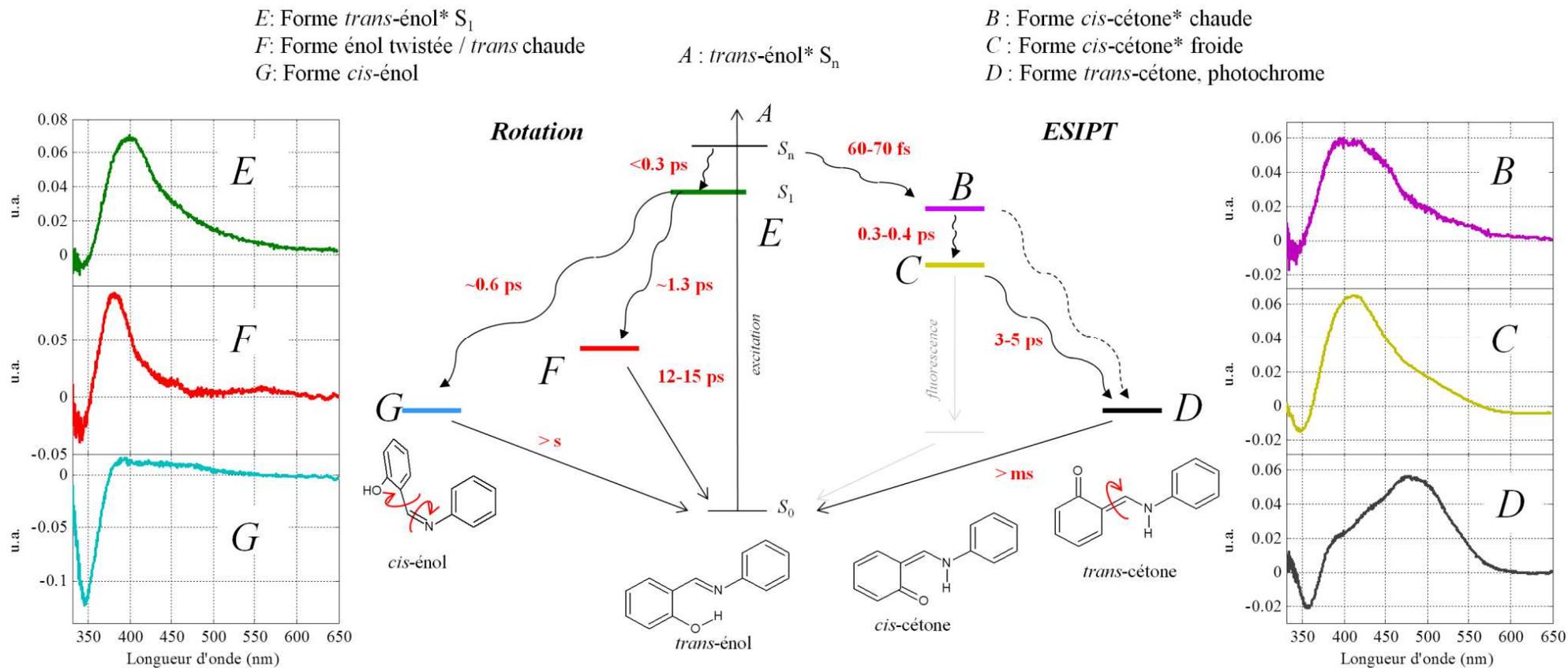


Figure 66 : Mécanisme réactionnel décrivant la photo-dynamique complète du SA après une excitation à 266 nm.

Premièrement, nous avons montré qu'un mécanisme du premier ordre en cascade permettait de décrire le photochromisme du SA, au travers de l'apparition de la forme *trans*-cétone. Pour ce faire, nous avons excité le composé vers 390 nm, lorsque ce mécanisme est le seul à être mis en œuvre. Nous avons extrait de cette étude un temps de 60-70 fs pour le transfert de proton dans l'acétonitrile alors que la résolution temporelle a été mesurée à 150 fs. Ce résultat constitue une validation expérimentale des développements méthodologiques réalisés dans le chapitre 3.

Deuxièmement, nous avons caractérisé complètement et pour la première fois le mécanisme de rotation des anils, en étudiant le SAOMe dans l'acétonitrile après une irradiation à 266 nm. Nous avons ainsi montré que la forme *cis* issue de l'isomérisation *trans-cis* autour de la liaison C₇-N apparaissait en 600 fs (intersection conique) depuis un état S₁ de la forme *trans* du SAOMe, qui a une géométrie légèrement différente. Le mécanisme de rotation fait également intervenir une conversion interne en 1,3 ps pour créer une forme « twistée » / *trans*-énol chaude du SAOMe dans son état fondamental, qui va ensuite relaxer en 11 ps. Ce modèle a été confirmé en utilisant la méthode d'analyse multivariée hybride HS-MCR.

Enfin, l'étude commune des réponses du SA et du SAOMe après une excitation à 266 nm a été réalisée et a permis de caractériser l'ensemble de la photo-dynamique du SA. Nous avons ainsi montré qu'il était raisonnable de considérer que le mécanisme de rotation du SA est similaire à celui établi pour le SAOMe. D'autre part, nous avons montré que le mécanisme d'ESIPT est légèrement affecté par le mécanisme de rotation. En effet, si le SA est excité à de hautes énergies, le modèle cinétique en cascade n'est plus tout à fait valable car les états vibrationnels chauds de la forme *cis*-cétone* peuvent aussi être les précurseurs de l'isomérisation *cis-trans* autour de la liaison C₈-C₇, bien que le processus majoritaire reste l'isomérisation à partir de la forme *cis*-cétone* relaxée.

Il faut noter que les temps présentés sur la Figure 66 pour le mécanisme de rotation sont ceux extraits de l'étude du SAOMe. En effet, aux vues des difficultés de modélisation des profils de concentration dans la dernière étude, nous avons préféré présenter des ordres de grandeur des temps de vie des différentes espèces transitoires de ce mécanisme à partir des résultats obtenus sur le SAOMe. Néanmoins, les travaux réalisés à l'aide des outils d'analyse multivariée ont permis de séparer et de donner le spectre de l'ensemble des espèces transitoires mises en jeu, malgré la complexité des données.

Actuellement, nous n'avons pas encore réussi à modéliser la réponse du SA après excitation à 266 nm à l'aide de la méthode HS-MCR, afin de confirmer le mécanisme proposé sur la Figure 66. Nous envisageons pour cela de compléter les algorithmes d'analyse multivariée en intégrant par exemple une contrainte spécifique sur la bande de dépopulation ou la prise en compte des rendements quantiques de formation.

Chapitre 5 : Instrumentation et outils d'analyse de données

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons évoqué de nombreuses méthodes d'acquisition et d'analyse de données spectrocinétiques. Dans ce chapitre technique, nous allons dans un premier temps détailler les systèmes de spectroscopie utilisés pour l'étude de la photo-dynamique du SA. Nous nous pencherons ensuite l'aspect algorithmique des outils d'analyse de données que nous avons utilisé dans cette thèse, d'un point de vue algorithmique. Nous débuterons cette section par la présentation de l'algorithme de correction de la GVD. Nous aborderons ensuite le détail de l'algorithme des méthodes MCR en analyse multivariée, les méthodes utilisées pour obtenir des estimations initiales des matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T , et les différentes contraintes physico-chimiques appliquées dans ces méthodes. Enfin, ce chapitre s'achèvera sur la présentation de l'algorithme de régression non-linéaire Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt.

1 Spectroscopie électronique

1.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible stationnaire

Les spectres stationnaires électroniques ont été enregistrés à l'aide du spectromètre UV-Visible Cary 1 (*Agilent-Varian*). Sa gamme spectrale varie entre 200 et 800 nm, avec une résolution spectrale de 0,1 nm. La durée d'exposition pour chaque point est contrôlable entre 0,02 et 999 s. La sensibilité du détecteur permet d'enregistrer des absorbances minimales de

l'ordre de 10^{-3} . Les mesures sont réalisées en mode double faisceaux et la ligne de base est faite en mesurant le solvant seul.

1.2 Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde UV-visible

1.2.a Instrumentation

Le spectromètre d'absorption transitoire nanoseconde dans le domaine UV-visible est une installation disponible au laboratoire. Le schéma du montage est représenté sur la Figure 67. Il repose sur l'utilisation de deux signaux lumineux : une impulsion laser pour l'excitation, et une lampe Xénon continue à spectre large pour la sonde [250, 251]. Ce montage est adaptable à l'étude d'échantillons en solution (absorbance en transmission) ou à l'état solide (absorbance par réflexion diffuse). Nous nous limitons ici au premier cas.

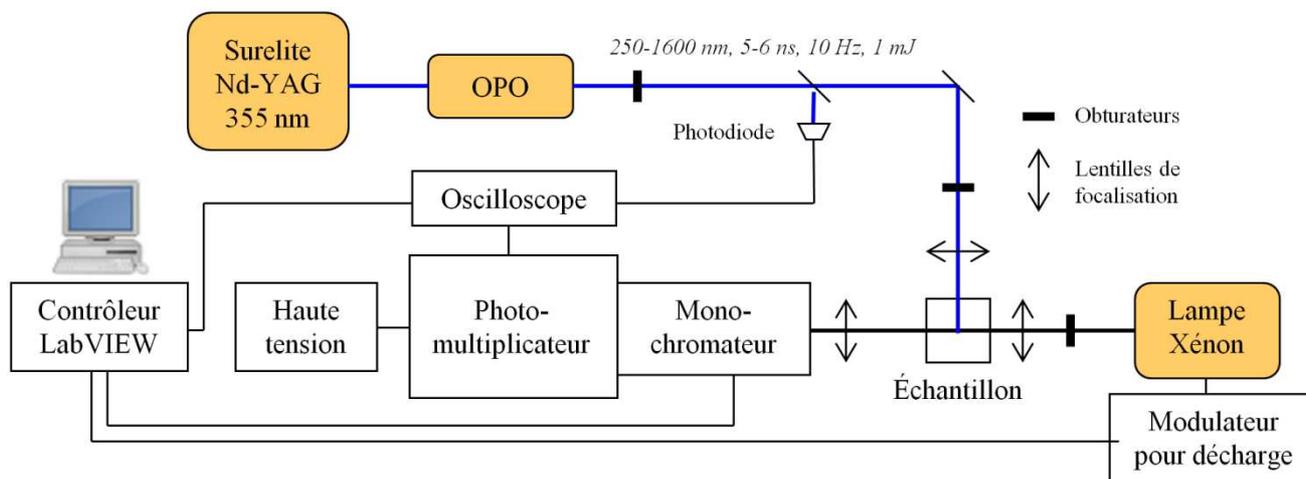


Figure 67 : Schéma de l'installation de spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde UV-visible.

Le faisceau de pompe est délivré par un laser Nd-YAG triplé (*Continuum*, Surelite II-10, 160 mJ), délivrant des impulsions de 5 ns à 355 nm, cadencées à 10 Hz. Ce laser permet de pomper un oscillateur paramétrique optique (ou OPO, *Continuum*, Panther EX OPO) qui

génère des impulsions dans la plage de longueurs d'onde 250 - 1600 nm. Cette large accordabilité est obtenue grâce aux plages spectrales des faisceaux *idler* et *signal*, ainsi que de leur doublage/quadruplage en fréquence. Les impulsions issues de l'OPO sont ensuite acheminées vers l'échantillon. Le montage est optimisé de façon à fournir une énergie de pompe d'environ 1 mJ au niveau de l'échantillon. Un obturateur rapide est placé en sortie d'OPO pour diminuer la fréquence de l'OPO à 0,5 Hz. On diminue la fréquence pour pouvoir mesurer les variations temporelles d'absorbance jusqu'à 1 s et laisser le temps nécessaire à l'échantillon pour revenir à son état fondamental.

Pour la sonde UV-visible, on utilise une lampe continue à Xénon (*OSRAM*, XBO, 150W/CR OFR). Sa luminance moyenne est de $180 \text{ cd}\cdot\text{mm}^{-2}$, mais elle peut être augmentée de manière ponctuelle à l'aide d'une décharge électrique contrôlée par un module externe (*Applied Photophysics Ltd.*, Arc Lamp Pulsing Unit 410). En observant la réponse en intensité de la lampe lors de la décharge, on observe un palier d'environ 400 μs durant lequel l'intensité de la lampe est quasi-constante (cf. Figure 68). Au cours de ce palier d'intensité, il est possible d'enregistrer des signaux avec un meilleur rapport signal sur bruit, mais seulement s'ils évoluent en moins de 400 μs .

Les faisceaux de pompe et de sonde sont focalisés pour se recouvrir dans une cellule de dimensions $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ et avec un angle de 90° entre eux. Une lentille cylindrique est utilisée pour la focalisation de la pompe : elle modifie la géométrie du faisceau laser de façon à ce que l'excitation s'étale sur toute la largeur de l'échantillon. On optimise ainsi le recouvrement des deux faisceaux sur l'ensemble du trajet de la sonde dans l'échantillon. Enfin, deux obturateurs sont placés sur le trajet de la pompe et de la sonde de façon à effectuer des acquisitions avec et sans excitation.

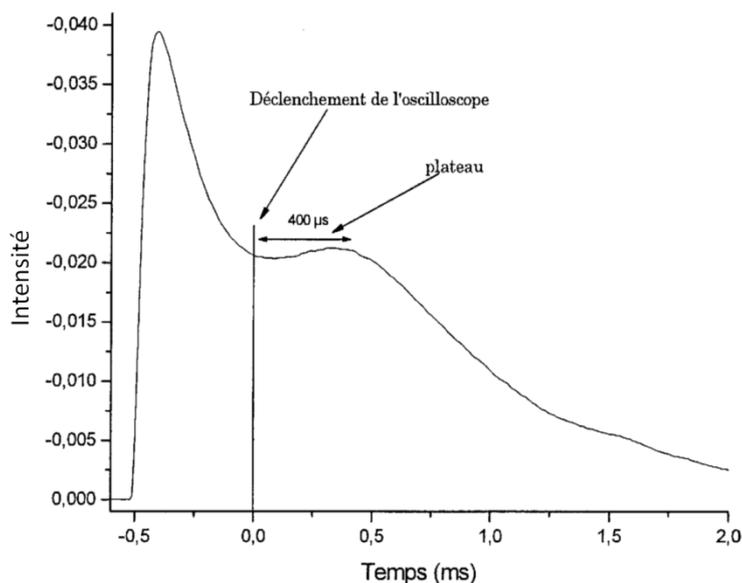


Figure 68 : Réponse en intensité de la lampe à Xénon lors de la décharge.

A l'échelle nanoseconde, il existe des détecteurs disposant d'une réponse suffisamment rapide pour enregistrer les variations d'absorbance. En pratique, le signal de sonde issu de l'échantillon est collecté par un monochromateur (*Horiba Jobin-Yvon*, iHR320, réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale de 5 nm) couplé à un photomultiplicateur (*Hamamatsu*, R1477-06, résolution temporelle de 2 ns, rendement quantique >50% entre 250 et 750 nm), et à un oscilloscope (*LeCroy*, 454, 500 MHz). On enregistre ainsi l'intensité lumineuse à la sortie de l'échantillon et on calcule ensuite les variations temporelles d'absorbance $\Delta A_\lambda(t)$ (avec et sans excitation) à la longueur d'onde λ sélectionnée par le monochromateur. La fenêtre temporelle observée sur l'oscilloscope est échantillonnée sur 10000 points. Dans la mesure où les variations d'absorbance sont parfois très faibles, on amplifie le signal du photomultiplicateur à l'aide d'une source haute tension et/ou par adaptation d'impédance en ajoutant une résistance de charge. La synchronisation de l'oscilloscope avec le laser de pompe et les obturateurs est réalisée grâce à une photodiode qui recueille une infime partie du signal de pompe en sortie de l'OPO. En accumulant les enregistrements pour toute la fenêtre spectrale d'intérêt, on construit une matrice de données

spectrocinétiques, avec une sensibilité inférieure à 0,001 pour les variations d'absorbance. L'ensemble de l'installation est commandé par un logiciel interfacé sous LabVIEW (*National Instrument*).

1.2.b Calcul de rendements quantiques

Prenons l'exemple d'un composé photochimique 'X' donnant k photoproduits métastables. Les absorbances $A^{sans\ pompe}(t,\lambda)$ et $A^{avec\ pompe}(t,\lambda)$, avant et après excitation de X, s'écrivent respectivement selon (18) et (19) selon la loi de Beer-Lambert. Dans ces formules, c_0 et ε_0^λ représentent respectivement la quantité initiale en composé X étudié et son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ . La grandeur c_i représente la quantité en photoproduit i formée et on y associe leurs coefficients d'extinction molaire respectifs ε_i^λ . Enfin, l désigne le chemin optique. La variation d'absorbance $\Delta A(t,\lambda)$ est donc donnée par la relation (20).

$$(18) \quad A^{sans\ pompe}(t,\lambda) = \varepsilon_0^\lambda l c_0(t)$$

$$(19) \quad A^{avec\ pompe}(t,\lambda) = \varepsilon_0^\lambda l (c_0(t) - c(t)) + l \sum_{i=1}^k \varepsilon_i^\lambda c_i(t)$$

$$(20) \quad \Delta A(t,\lambda) = A^{avec\ pompe}(t,\lambda) - A^{sans\ pompe}(t,\lambda) = -\varepsilon_0^\lambda l c(t) + l \sum_{i=1}^k \varepsilon_i^\lambda c_i(t)$$

Dans l'expression (20), on isole le signal dépopulation $\Delta A_{dépopulation}(t,\lambda)$ (relation (21)) des signaux d'absorption des photoproduits $\Delta A_{produits}(t,\lambda)$ (relation (22)). La dépopulation ne dépend que du coefficient d'extinction ε_0^λ de l'état fondamental de X, et de la quantité globale de photoproduits créés $c(t) = \sum_i c_i(t)$.

$$(21) \quad \Delta A_{dépopulation}(t,\lambda) = \varepsilon_0^\lambda l c(t) = \varepsilon_0^\lambda l \sum_i c_i(t)$$

$$(22) \quad \Delta A_{\text{produits}}(t, \lambda) = l \sum_i \epsilon_i^\lambda c_i(t)$$

On définit le rendement quantique ϕ_i du photoproduit i de X comme étant le rapport entre la quantité c_i formée, et la quantité molaire q^p de photons absorbés lors de l'excitation. A partir des variations d'absorbance mesurées en absorption transitoire nanoseconde, la détermination de c_i requiert la connaissance de ϵ_i^λ , ce qui n'est pas toujours possible : la stabilité et les temps de vie des photoproduits ne permettent pas de les isoler pour déterminer leurs valeurs. L'idée est donc d'utiliser la bande de dépopulation en supposant qu'à certaines longueurs d'onde, seul le composé de départ absorbe. Ainsi pour ces longueurs d'onde, la variation d'absorbance correspond uniquement au signal de dépopulation ($\Delta A_{\text{produits}} \sim 0$). Ensuite il est nécessaire de calibrer notre mesure. On utilise comme référence la valeur ϕ_B du rendement quantique de formation de l'état triplet (bande d'absorption à 520 nm) de la benzophénone: dans l'acétonitrile, ce rendement est de 1 après une excitation à 355 nm [252, 253]. Ce rendement est donné par $\phi_B = \frac{c_B}{q_B^p}$, où c_B est la quantité d'état triplet pour l'absorption de photons q_B^p .

Les échantillons de composé X et de benzophénone sont réalisés de façon à ce que les quantités de photons absorbées soient les mêmes à la longueur d'onde excitatrice ($q_B^p = q^p$). Ainsi, le rapport de rendement de formation des photoproduits peut s'écrire selon la formule (23) :

$$(23) \quad \frac{\phi}{\phi_B} = \frac{\frac{c}{q^p}}{\frac{c_B}{q_B^p}} = \frac{c}{c_B}$$

En exprimant les concentrations en fonction des variations d'absorbance (loi de Beer Lambert), on obtient la relation (24). En pratique on mesure ΔA au maximum de la bande de

dépopulation connaissant le coefficient d'extinction molaire de X à la longueur d'onde correspondante (noté dans la suite ε_0). La quantité c_B est mesurée à partir de l'amplitude maximale ΔA_B de la bande d'absorption correspondant à l'état triplet de la benzophénone à 520 nm, sachant que son coefficient d'extinction molaire ε_B est connu.

$$(24) \quad \phi = \frac{\Delta A}{\Delta A_B} \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_0}$$

Il faut toutefois noter que la valeur de c mesurée est une valeur minimale, dans la mesure où la bande de dépopulation peut-être recouverte par des bandes d'absorption des différents photoproduits ($\Delta A_{produits} \neq 0$). On considère donc que le rendement ϕ calculé est un rendement global minimum.

1.3 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible

Concernant le système d'acquisition de données spectrocinétiques dans le domaine femtoseconde, nous verrons tout d'abord la chaîne laser permettant de générer les impulsions de pompe et de sonde, puis nous verrons les spécificités du montage pompe-sonde optique proprement dit.

La Figure 69 présente les étages successifs de la création de la pompe et de la sonde [250]. Les impulsions femtosecondes sont générées par un oscillateur commercial Ti : Saphir (*Coherent*, Mira 900D), pompé à 532 nm par un laser Nd-YVO₄ (*Spectra Physics*, Millennia VS) délivrant une puissance de 5 W en continu. On obtient ainsi des impulsions de 10 nJ avec une largeur à mi-hauteur d'environ 100 fs, et au taux de répétition de 75 MHz. L'oscillateur est accordable de façon à avoir des impulsions dont la longueur d'onde peut varier entre 650 et 1050 nm. On amplifie ces impulsions à l'aide d'un amplificateur régénératif à dérive de fréquence (*B.M. Industries*, Alpha 1000), composé d'un milieu actif de Ti : Saphir, qui est

pompé par un laser nanoseconde 1 kHz Nd-YLF (*B.M. Industries*, 621.D) délivrant 12 W à 523 nm, d'un étireur et enfin d'un compresseur de faisceaux. En sortie de la chaîne d'amplification, on obtient des impulsions (1 kHz) dont la largeur à mi-hauteur est mesurable à l'aide d'un auto-corrélateur (~90 fs). La puissance moyenne est de 800 mW et l'accordabilité est dans la fenêtre spectrale 750-850 nm. Le faisceau amplifié de longueur d'onde λ (de fréquence ω) est ensuite divisé en deux parties qui deviendront respectivement les faisceaux de pompe (90%) et de sonde (10%).

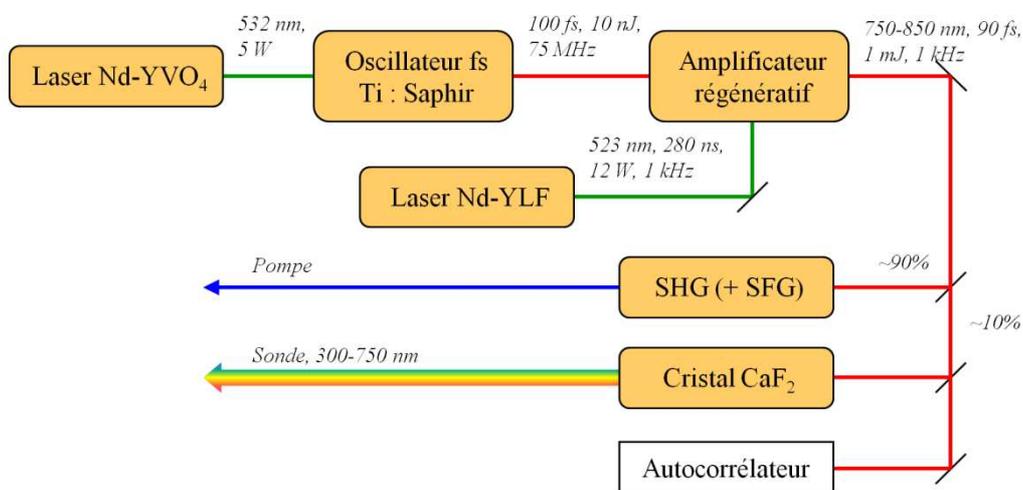


Figure 69 : Génération des faisceaux de pompe et de sonde en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible.

Un étage de génération de seconde harmonique (SHG pour *Second Harmonic Generation*), composé d'un cristal de BBO de 0,5 mm, permet de doubler la fréquence fondamentale ω de la pompe de façon à générer un faisceau de fréquence 2ω , et donc de longueur d'onde $\lambda/2$ [254, 255]. Grâce à l'accordabilité de l'oscillateur, le signal issu de la SHG a une longueur d'onde variable entre 375 et 425 nm. Si on ajoute un étage de somme de fréquence (SFG pour *Sum Frequency Generation*) dans un autre cristal de BBO de 0,5 mm d'épaisseur, il est possible d'additionner la fréquence fondamentale ω et la fréquence doublée 2ω . On génère ainsi un signal de pompe de fréquence 3ω , se traduisant par une longueur

d'onde de pompe $\lambda/3$. L'accordabilité de la longueur d'onde de pompe triplée est entre 250 et 283 nm.

Le faisceau de sonde, contenant le reste de l'énergie lumineuse issue de l'étage amplificateur (~10 %), est quant à lui focalisé dans un cristal de CaF_2 de 1 mm d'épaisseur. Par auto-modulation de phase [125], on obtient un élargissement spectral de l'impulsion laser. Ce supercontinuum possède ainsi un spectre large entre 300 et 750 nm, ayant une durée de quelques centaines de femtosecondes.

Concernant maintenant le montage pompe-sonde proprement dit, représenté en Figure 70, on utilise une ligne à retard (*Microcontrole*, MT160-250PP + contrôleur ITL09, précision $\pm 0,1 \mu\text{m}$) de façon à contrôler le délai t entre le faisceau de pompe et le faisceau de sonde. La ligne à retard est placée sur le trajet de la sonde, et son déplacement micrométrique permet au délai t de varier entre 0 et 1,5 ns, sachant qu'un déplacement de $1 \mu\text{m}$ de la platine de translation représente un retard d'environ 13 fs (le faisceau de sonde effectue un aller-retour sur la ligne à retard). La sonde est divisée en deux faisceaux, l'un pour la référence I^{ref} , l'autre pour la mesure I^{sonde} . Le rapport d'intensité de ces deux faisceaux est de 50%. On recouvre les faisceaux de pompe et de sonde dans l'échantillon (0,5 mm de diamètre, 3 mJ/cm^2 ou $3 \mu\text{J}$ pour le faisceau de pompe, le faisceau de sonde est de quelques nJ) avec un angle faible de façon à optimiser leur recouvrement sur toute l'épaisseur de la cuve. D'autre part, les faisceaux ayant une polarisation rectiligne, on contrôle leur polarisation à l'aide de lames demi-ondes pour avoir un angle de $54,7^\circ$ (appelé « angle magique »), afin de s'affranchir du signal dû à la photo-sélection et à la diffusion rotationnelle des molécules étudiées.

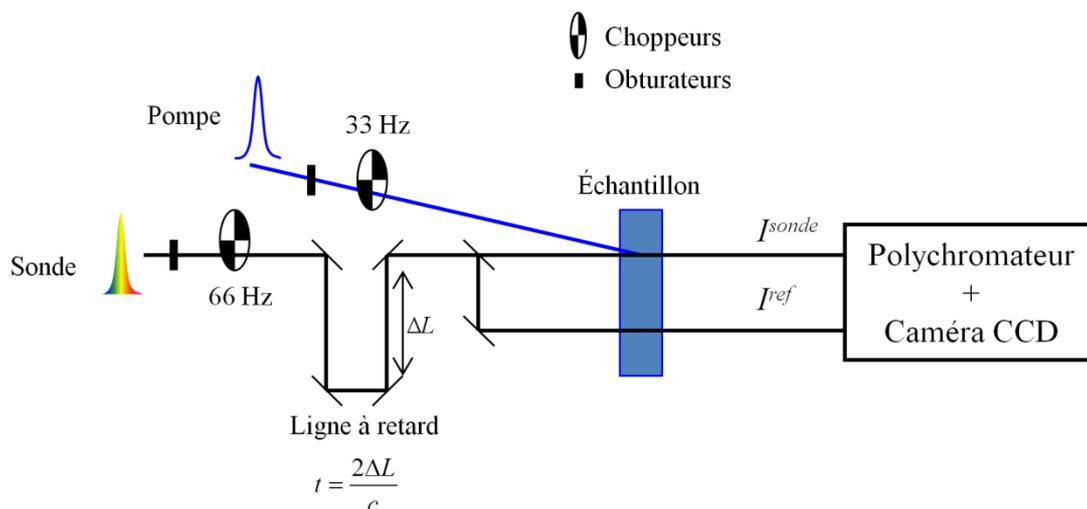


Figure 70 : Schéma du montage pompe-sonde optique.

Au niveau de la détection, les signaux I^{ref} et I^{sonde} sont enregistrés à l'aide d'un polychromateur couplé à un capteur multicanal de type CCD refroidi à l'azote liquide (*Princeton Instrument, LN/CCD 1340/400 EB/1*). Le capteur CCD est une matrice de 1340 x 400 pixels et possède une grande sensibilité spectrale (200-1075 nm, 16 bits soit 65635 coups, rendement >50% entre 350 et 750 nm). Pour chaque spectre enregistré au délai t , on divise la CCD en deux sous-matrices de 1340 x 200 pixels, chacune dédiée à la lecture de deux signaux différents I^{ref} et I^{sonde} . Rappelons la définition des variations d'absorbance définie dans le chapitre 2 (cf. page 55) :

$$(1) \quad \Delta A(t, \lambda) = A^{avec\ pompe}(t, \lambda) - A^{sans\ pompe}(t, \lambda)$$

La réécriture de (1) à partir de I^{ref} et I^{sonde} donne les variations d'absorbance décrites selon la relation (25). Dans cette relation, la notation np signifie qu'il s'agit d'une intensité mesurée lorsque l'échantillon n'est pas excité par la pompe ($np = \ll \text{non pompé} \gg$).

$$(25) \quad \Delta A(\lambda, t) = \log \left(\frac{I_{np}^{sonde}(\lambda) - I_{noir}(\lambda)}{I_{np}^{ref}(\lambda) - I_{noir}(\lambda)} \cdot \frac{I^{ref}(\lambda) - I_F(\lambda)}{I^{sonde}(\lambda, t) - I_F(\lambda)} \right)$$

Dans cette relation les différentes intensités enregistrées sont les suivantes :

- I_{np}^{sonde} et I_{np}^{ref} correspondent respectivement aux intensités de sonde et de référence lorsque l'échantillon n'est pas excité.
- I^{sonde} et I^{ref} correspondent respectivement aux intensités de sonde et de référence lorsque l'échantillon est excité.
- I_{noir} décrit le bruit recueilli par le détecteur en l'absence de sonde et de pompe.
- I_F contient le signal d'émission spontanée de l'échantillon et de diffusion. Il s'agit de signaux uniquement induits par la pompe.

Afin d'obtenir les différents signaux nécessaires pour obtenir les variations d'absorbance décrites par la relation (25), on utilise deux choppeurs placés sur chacun des faisceaux. Le premier, situé sur la sonde, permet d'intégrer les signaux I^{ref} et I^{sonde} à une fréquence de 66 Hz. Cette fréquence est définie par la vitesse de lecture de la caméra CCD. Le taux de répétition des impulsions femtosecondes impose donc que 8 impulsions soient accumulées pour la lecture d'un spectre. Le second choppeur, placé sur le trajet de la pompe, est quant à lui cadencé à 33 Hz afin d'enregistrer tour à tour les signaux avec et sans excitation. Enfin, on réalise les mesures sur plusieurs cycles, un cycle correspondant à un balayage de la ligne à retard des temps courts aux temps longs, puis des temps longs aux temps courts. Pour chaque délai, on accumule environ 750 séquences (avec et sans pompe) pour augmenter le rapport signal sur bruit. Enfin, les spectres sont enregistrés à l'aide du logiciel Winspec 32 (*Princeton Instrument*), et sont directement formatées en matrices de données spectrocinétiques.

L'échantillon est placé dans une cellule de 2 mm d'épaisseur, avec des fenêtres en CaF_2 , chacune de 1 mm d'épaisseur. La solution à analyser circule dans la cellule grâce à une

micro-pompe de façon à éviter la destruction du composé et de sonder toujours le composé de départ si le photoproduit a un temps de retour supérieur au kHz.

2 Spectroscopie vibrationnelle

2.1 Spectroscopie d'absorption IR stationnaire

Les échantillons sont étudiés par spectroscopie infrarouge stationnaire à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Magna 860 (*Nicolet*) permettant l'acquisition de spectres sur la plage 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . L'échantillon est placé dans une cellule à circulation (micro-pompe, *Mikrosysteme*) d'une épaisseur de 250 μm et avec des fenêtres en CaF_2 de 2 mm d'épaisseur. Pour limiter les contributions de la vapeur d'eau, le compartiment est placé sous un flux d'air sec. Pour les acquisitions sous irradiation continue, le système est adapté de façon à introduire une fibre optique dans le compartiment permettant d'irradier l'échantillon à l'aide d'une lampe Hg-Xe équipée de filtre adéquat (*Hamamatsu*, Lightningcure LC8 L9588-06, 4500 W/cm^2). L'acquisition se fait en enregistrant les spectres de transmission en simple faisceau avec et sans irradiation continue, avant de reconstruire les spectres d'absorbance. Toutes les expériences ont été faites dans l'acétonitrile deutéré (*Sigma Aldrich*) car ce solvant n'absorbe pas entre 1700 et 1200 cm^{-1} .

2.2 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR

Tout comme en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible, il s'agit d'un montage pompe-sonde. Pour sonder les états vibrationnels excités, la plage

spectrale de la sonde doit se situer dans l'IR. La Figure 70 représente le schéma global de l'installation.

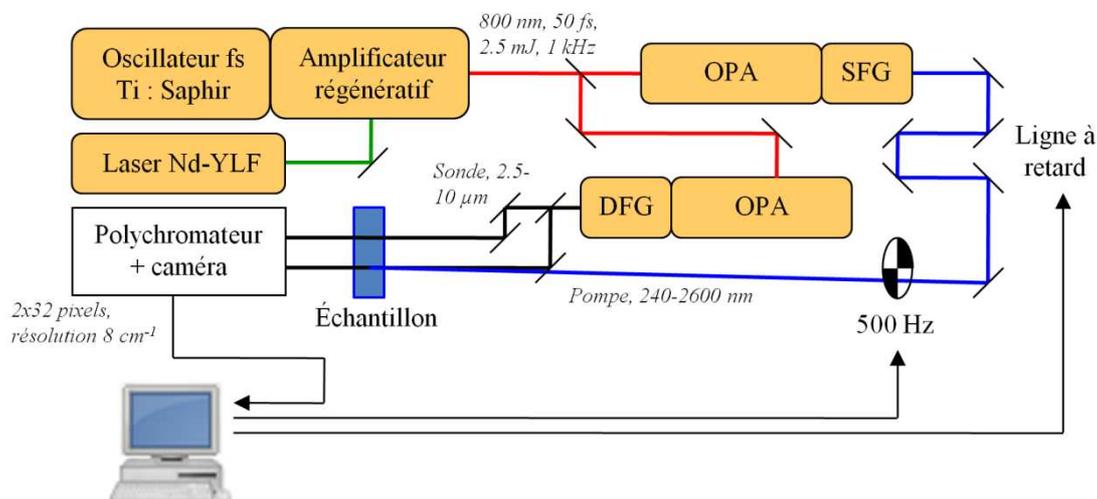


Figure 71 : Schéma de l'installation de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR.

Les impulsions femtosecondes sont générées par un oscillateur Ti : Saphir (*Coherent*, Vitesse 800), couplé à un étage amplificateur régénératif (*Coherent*, Legend), lui-même pompé par un laser Nd-YLF (*Coherent*, Evolution 30, 20 W, 1 kHz, <250 ns). Le faisceau issu de l'étage amplificateur est cadencé à 1 kHz avec une longueur d'onde de 800 nm, il a une énergie de 2.5 mJ et une largeur à mi-hauteur de 50 fs. Ce faisceau est ensuite séparé en deux parties qui deviendront respectivement la pompe et la sonde. Pour chacun des faisceaux, on utilise un amplificateur paramétrique optique (OPA pour *Optical Parametric Amplifier*, *Coherent*, OPerA) pour obtenir les longueurs d'onde souhaitées. Un OPA se base sur les principes d'optique non-linéaire de somme de fréquences, ce qui permet de générer des faisceaux dont la longueur d'onde est variable et qui couvre une large fenêtre spectrale. Les impulsions issues d'un OPA sont accordables entre 1140 et 2600 nm.

La longueur d'onde de pompe est choisie dans l'UV. Ainsi, l'OPA de la pompe est couplé avec un module de SFG (*Coherent*, OPerA-UV/Vis), permettant de doubler la

fréquence de la pompe, mais aussi la tripler voire la quadrupler. Les impulsions de pompe ont donc une longueur d'onde variant entre 240 et 2600 nm. A l'issue de cet étage, la pompe est focalisée dans l'échantillon, quelques μJ sur une surface de diamètre 1 mm. Il est à noter que contrairement au montage de spectroscopie femtoseconde UV-Visible, la ligne à retard (*Newport*, IMS300CCHA, précision $\pm 0,1 \mu\text{m}$) est placée sur le trajet de la pompe car il est nécessaire de minimiser la propagation du faisceau IR.

Pour obtenir un faisceau de sonde dont la plage de longueur d'onde couverte est située dans l'IR, on couple l'OPA de la sonde à un module de différence de fréquence (DFG pour *Difference Frequency Generation*, *Coherent*, OPerA-DFG) [256]. Le faisceau issu de cet étage a une longueur d'onde variant entre 2,4 et 10 μm , soit de 1000 à 4100 cm^{-1} . Pour supprimer les faisceaux *idler* et *signal*, on utilise un filtre passe haut au dessus de 2 μm . Le faisceau IR est de quelques mW au maximum. Une fois le faisceau IR créé, le reste du montage optique entre l'OPA et le système de détection doit être isolé de l'air ambiant, du fait des fortes propriétés absorbantes de la vapeur d'eau dans la fenêtre spectrale d'étude (autour de 1600 cm^{-1}). Le faisceau de sonde est ensuite scindé en deux, l'un pour la référence, l'autre pour la mesure de l'échantillon excité et est focalisé dans l'échantillon. Toutes les optiques de collections sont en or pour avoir la meilleure réflexion dans la bande IR. Il faut remarquer ici que nous n'avons pas de continuum IR mais un faisceau IR d'une largeur spectrale d'environ 150 cm^{-1} . Ainsi, pour mesurer un spectre large il est nécessaire de faire varier la longueur d'onde centrale du faisceau IR en tournant le cristal de l'OPA qui génère les longueurs d'onde du *signal* et de l'*idler*.

De la même façon qu'en spectroscopie électronique, au niveau de l'échantillon, les faisceaux de pompe et de sonde ont une polarisation relative avec un angle de 54,7°. La pompe est focalisée dans l'échantillon avec une énergie de quelques μJ pour éviter la détérioration des composés. Si la sonde est cadencée à 1 kHz, la pompe l'est à 500 Hz à l'aide

d'un choppeur, de façon à enregistrer les signaux avec et sans excitation, nécessaire à l'enregistrement de variations d'absorbance. Enfin, l'échantillon circule dans une cellule de 1 mm d'épaisseur, avec des fenêtres de BaF₂ en entrée et de CaF₂ en sortie.

Pour la détection, on utilise un spectrographe multicanal (*Horiba Jobin-Yvon*, iHR 320, 1200 traits/mm) couplé à une double barrette de photodiodes HgCdTe de 32 pixels (*Infrared Systems Development Corp.*, IR-6416 + MCT-13-2x32). Cela permet d'enregistrer des spectres dans l'IR avec une résolution de 4 cm⁻¹. La résolution temporelle est mesurée avec une lame de germanium et est de l'ordre de 400 fs. Enfin, l'ensemble de l'installation est pilotée à l'aide de logiciels développés sous LabVIEW (*National Instrument*).

3 Outils d'analyse de données

3.1 Algorithme de correction de GVD

Nous avons décidé de mettre en œuvre l'algorithme proposé par Nakayama et al. [177]. Sans correction, la variation d'absorbance que l'on souhaite observer au délai t , fixé par la ligne à retard, s'observe en réalité au délai $t + \tau_{GVD}(\lambda)$. L'algorithme de correction est le suivant (cf. Figure 72) : à une longueur d'onde λ et un délai t , le décalage temporel des données consiste à imposer que la variation d'absorbance $\Delta A(t, \lambda)$ au délai t soit égale à la variation d'absorbance au délai $\Delta A(t + \tau_{GVD}(\lambda), \lambda)$.

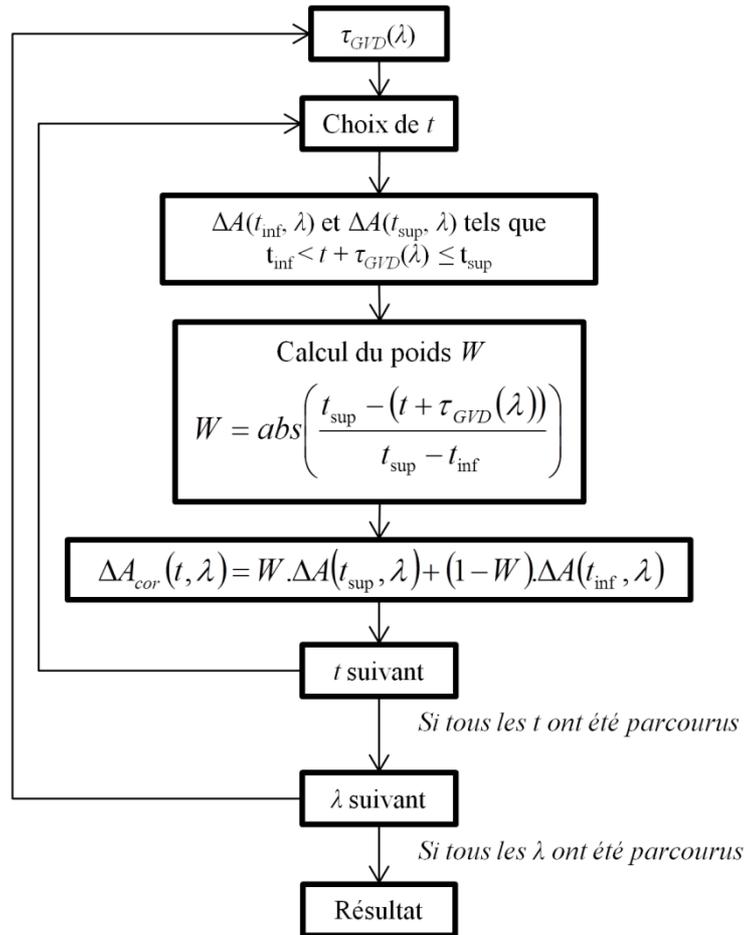


Figure 72 : Algorithme de correction de la GVD [177].

L'échantillonnage temporel des données ne permet pas toujours de trouver une valeur de ΔA exactement au temps $t + \tau_{GVD}(\lambda)$. On va donc chercher dans les données les variations d'absorbances pour les deux temps t_{sup} et t_{inf} tels que $t_{inf} < t + \tau_{GVD}(\lambda) \leq t_{sup}$. Une pondération W va prendre en compte le fait que $t + \tau_{GVD}(\lambda)$ est plus ou moins proche de t_{inf} ou de t_{sup} . Connaissant ce poids, la variation d'absorbance corrigée $\Delta A_{cor}(t, \lambda)$ au délai t est donnée par la relation (26) [244].

$$(26) \quad \Delta A_{cor}(t, \lambda) = W \cdot \Delta A(t_{sup}, \lambda) + (1 - W) \cdot \Delta A(t_{inf}, \lambda)$$

3.2 Méthodes d'analyse multivariée de type MCR

3.2.a Algorithme de résolution

Les méthodes d'analyse MCR correspondent à la décomposition bilinéaire d'une matrice de donnée \mathbf{D} par moindres carrés alternés sous contraintes. L'algorithme de résolution est décrit dans la Figure 73.

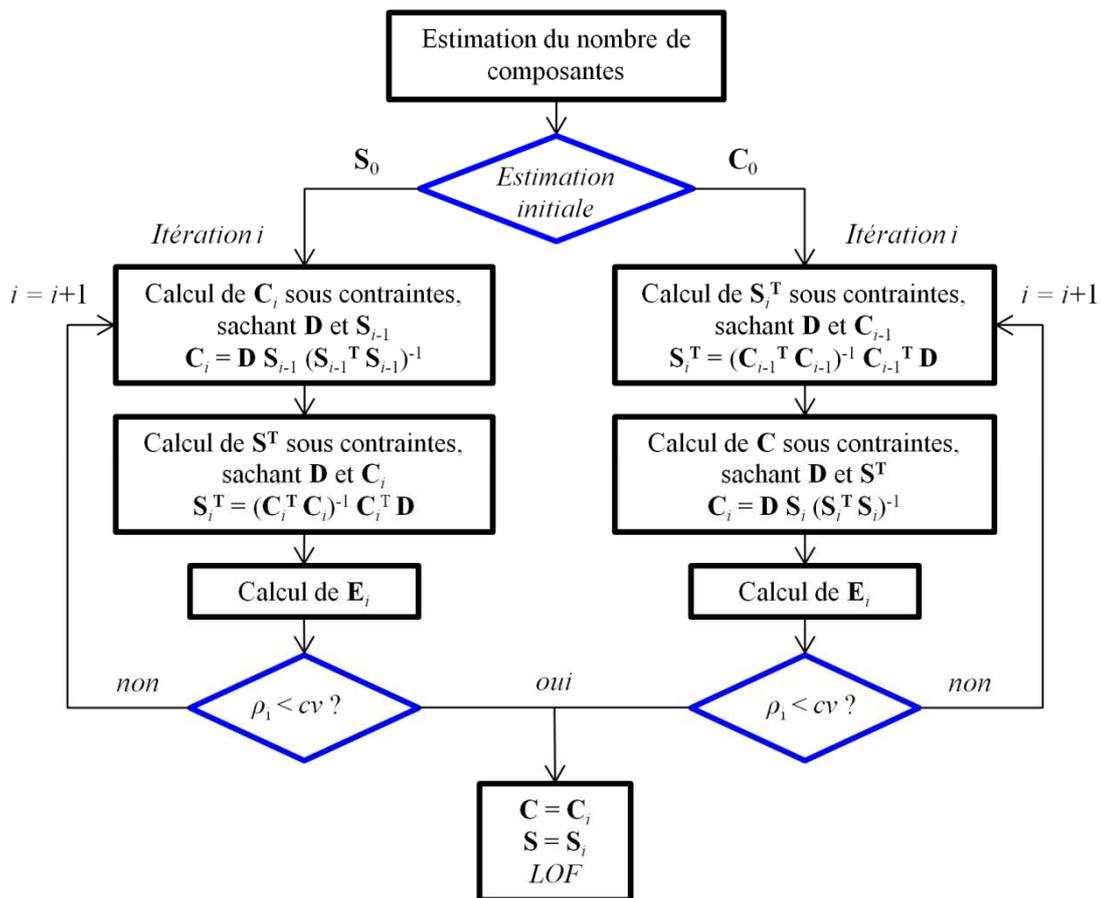


Figure 73 : Principe de l'algorithme de résolution MCR.

On estime tout d'abord le nombre de composantes nécessaires pour décrire l'ensemble des données selon une étude du rang de la matrice \mathbf{D} . Cela peut se faire par SVD. Il faut ensuite fournir une estimation initiale \mathbf{C}_0 ou \mathbf{S}_0^T des matrices \mathbf{C} ou \mathbf{S}^T afin d'amorcer la décomposition. Les méthodes utilisées pour ces estimations initiales sont présentées dans la section suivante. Prenons le cas où la résolution est amorcée par une estimation initiale \mathbf{C}_0 de

la matrice \mathbf{C} . A chaque itération i de l'ALS, on va calculer \mathbf{S}_i^T sous contraintes, connaissant \mathbf{C}_{i-1} et \mathbf{D} à partir de la relation (4) ($\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S}^T$). Puis, connaissant \mathbf{S}_i^T et \mathbf{D} , on va calculer \mathbf{C}_i sous contraintes également. De la même façon, si l'on prend \mathbf{S}_0 comme estimation initiale, on va calculer \mathbf{C}_i connaissant \mathbf{S}_{i-1}^T et \mathbf{D} , puis \mathbf{S}_i^T à partir de \mathbf{S}_{i-1}^T et \mathbf{D} , à chaque itération i . Connaissant \mathbf{C}_i et \mathbf{S}_i , on détermine les résidus obtenus pour l'itération i définie par la différence $\mathbf{D} - \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{S}_i^T$.

A partir des résidus calculés à chaque itération, notés \mathbf{E}_i , on détermine un terme de variance ρ_i , défini dans la relation (27), comme étant la différence entre les résidus quadratiques \mathbf{E}_i à l'itération i et les résidus quadratiques \mathbf{E}_{i-1} de l'itération $i-1$. Cette valeur ρ_i rend directement compte de l'évolution des résidus d'une itération à l'autre. En pratique, l'optimisation de la résolution vise à minimiser la valeur de ρ_i au cours de la résolution. Si ρ_i diminue jusqu'à atteindre le critère de convergence cv fixé par l'utilisateur, alors les matrices \mathbf{C} et \mathbf{S}^T solutions sont les dernières calculées. A la fin de la résolution, on détermine la valeur du *LOF* (cf. relation (6), page 75).

$$(27) \quad \rho_i = \sum_{m,n} (e_{mn}^i)^2 - \sum_{m,n} (e_{mn}^{i-1})^2$$

3.2.b Estimations initiales

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il est nécessaire de proposer des estimations initiales soit de la matrice \mathbf{C} soit de la matrice \mathbf{S}^T afin d'amorcer la décomposition des données dans les méthodes MCR.

La méthode EFA (*Evolving Factor Analysis*) permet une estimation \mathbf{C}_0 des profils de concentration à partir de l'évolution du rang de sous-ensembles de la matrice \mathbf{D} [208-210]. Cette méthode trace l'évolution des valeurs singulières en fonction du nombre de lignes de la sous-matrice de \mathbf{D} étudiée par SVD (cf. Figure 74).

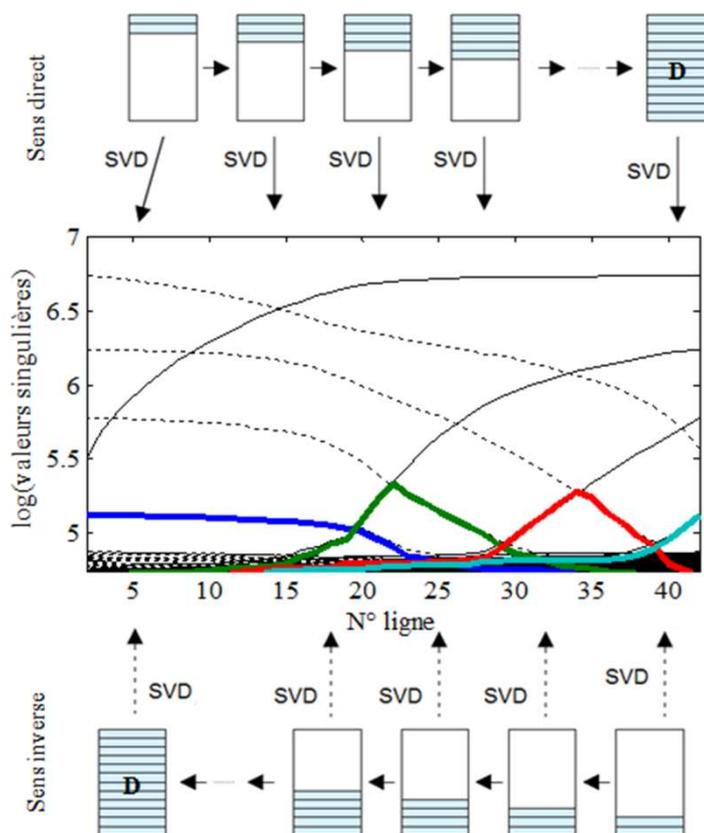


Figure 74 : Principe de l'EFA. Les tracés continus et discontinus désignent l'évolution des valeurs singulières respectivement dans les sens direct et inverse. Les tracés épais et colorés représentent les estimations initiales C_0 de la matrice C .

On définit le sens direct comme étant l'évolution des valeurs singulières de la première à la dernière ligne de D . Dans ce sens, l'émergence de valeurs singulières en fonction du temps correspond à l'apparition d'espèces absorbantes. De la même façon, les sens inverse correspond à l'évolution des valeurs singulières entre la dernière et la première ligne de D . Lorsque cette évolution est observée en fonction du temps, on observe la disparition des espèces absorbantes (cf. Figure 74, tracés discontinus). En superposant les évolutions des valeurs singulières observées dans le sens direct et dans le sens inverse, et en partant de l'hypothèse que la première espèce à apparaître est aussi la première à disparaître, il est possible de construire une estimation des profils de concentration des composantes associés aux valeurs singulières émergentes (tracés de couleurs sur la Figure 74).

La méthode SIMPLISMA (*SIMPL*e to use *Iterative Self-Modeling Algorithm*) permet quant à elle d'obtenir une estimation initiale \mathbf{S}_0^T des profils spectraux \mathbf{S}^T [211, 212]. Cette méthode consiste à sélectionner les spectres les plus purs parmi ceux d'une matrice \mathbf{D} de dimension $m \times n$. Pour cela, on va parcourir les lignes de la matrice et on détermine le degré de pureté p_u du spectre au délai t_u . La pureté d'une variable est définie comme étant le rapport entre sa variance et sa moyenne. De façon à éviter d'attribuer une grande pureté à un spectre ne comportant que du bruit (faible moyenne et grande variance), un offset est inclus à la moyenne de chaque spectre et défini comme étant le maximum des moyennes de tous les spectres. En pratique la méthode s'effectue de la manière suivante :

- 1) Sélection du spectre le plus pur sur l'ensemble de la matrice \mathbf{D} .
- 2) Normalisation de l'ensemble des spectres de \mathbf{D} .
- 3) Sélection du second spectre le plus pur.
 - a. Calcul du poids $w_u = \det(\mathbf{Y}_u \cdot \mathbf{Y}_u^T)$, avec $u = 1, \dots, m$, et où \mathbf{Y}_u désigne la matrice formée par le spectre sélectionné dans l'étape 1 et le spectre de la ligne u de \mathbf{D} .
 - b. Pondération de la pureté de chaque spectre à la ligne $u : p_u' = p_u \cdot w_u$.
 - c. Sélection du spectre ayant la plus grande pureté p_u' .
- 4) Sélection du troisième spectre le plus pur.
 - a. Calcul du poids $w_u'' = w_u \cdot \det(\mathbf{Y}_u \cdot \mathbf{Y}_u^T)$, avec $u = 1, \dots, m$, et où \mathbf{Y}_u désigne la matrice formée par les spectres sélectionnés dans les étapes 1 et 3, et le spectre de la ligne u de \mathbf{D} .
 - b. Pondération de la pureté de chaque spectre à la ligne $u : p_u'' = p_u' \cdot w_u$.
 - c. Sélection du spectre ayant la plus grande pureté p_u'' .
- 5) Suites des étapes de sélection des spectres en recalculant les poids et les puretés.

Le nombre de d'étapes de calcul est limité par le nombre de spectres purs souhaités par l'utilisateur.

3.2.c Contraintes physico-chimiques

Les contraintes appliquées communément pour la résolution de données spectrocinétiques femtoseconde par MCR-ALS et par HS-MCR sont les suivantes :

- Non-négativité : les profils soumis à cette contrainte ne peuvent être négatifs. Plusieurs approches sont proposées mais la plus commune est l'application de l'algorithme des moindres carrés non-négatifs [213, 214]. Cette contrainte est illustrée sur la Figure 75.a.
- Unimodalité : les profils soumis à cette contrainte ne peuvent avoir qu'un seul maximum [214]. Pour cela, on cherche le maximum de chaque profil, puis on impose que les autres maxima locaux de chaque profil soient remplacés par la moyenne des mesures voisines. Cette contrainte est illustrée sur la Figure 75.b.
- Système fermé : cette contrainte s'applique sur les profils de concentration. A tout instant, la somme des éléments des profils sous contrainte doit être inférieure ou égale à une valeur constante fixée par l'analyste, de façon à retranscrire la loi d'action de masse. Elle est illustrée sur la Figure 75.c.
- Matrices d'égalité : il est imposé que les profils sous contrainte d'égalité soient égaux à des profils fixés en dehors de la résolution. Les profils modèles sont définis comme étant des connaissances *a priori* du chimique étudié mais sont généralement issus de résultats expérimentaux. Il s'agit bien d'une contrainte de *soft-modeling* car aucune paramétrisation des profils n'est requise.

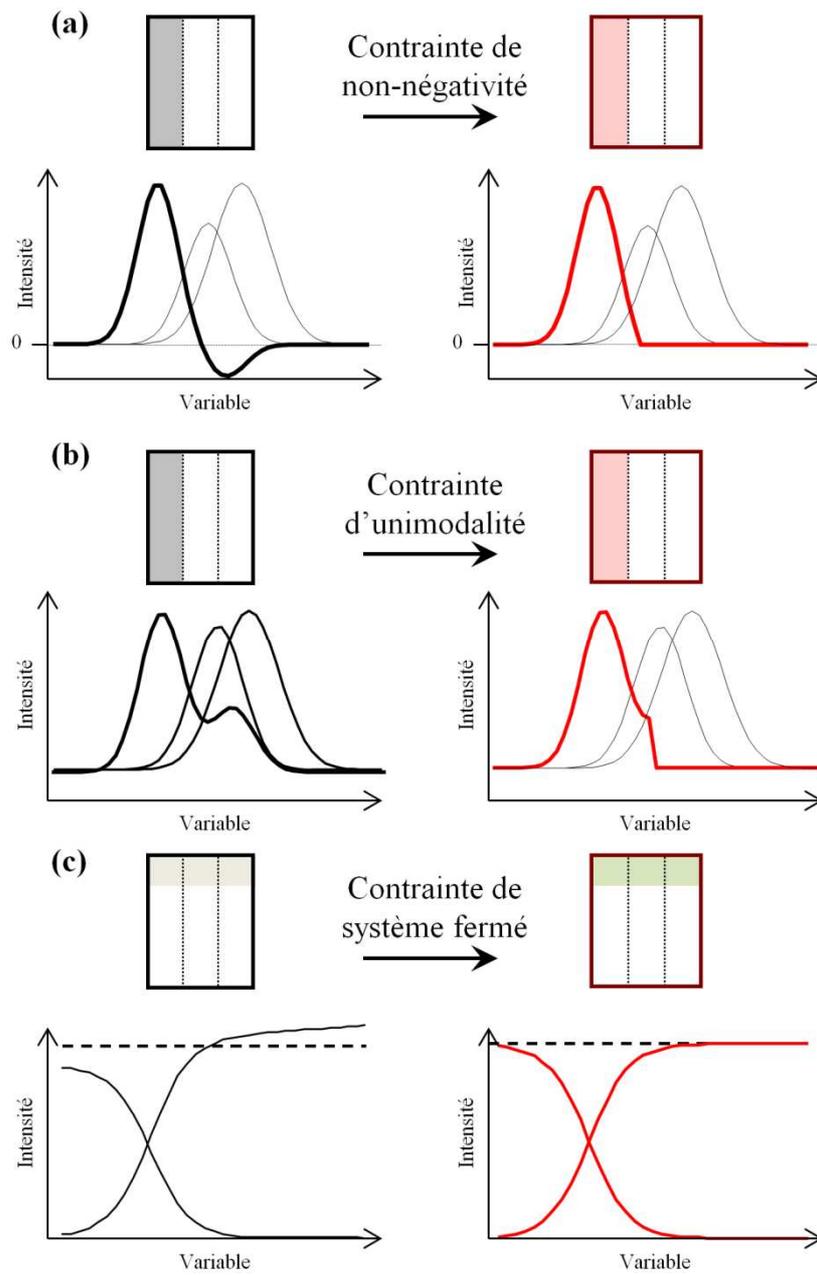


Figure 75 : Contraintes appliquées dans les méthodes MCR. (a) Non-négativité, (b) unimodalité et (c) contrainte de système fermé.

3.3 Algorithme de Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt

L'algorithme de Newton-Gauss/Levenberg-Marquardt (noté NGLM), est une régression non-linéaire itérative consistant à ajuster une fonction paramétrique à des données expérimentales [257, 258]. L'ajustement de cette fonction type permet d'estimer les grandeurs caractéristiques quantitatives utilisées pour sa paramétrisation. Il est à noter que la plupart des logiciels de calcul ou d'analyse de données actuels proposant des courbes de tendance ou d'ajustement se basent sur des régressions de type NGLM (Microsoft Excel, Matlab, Origin, Igor, ...).

L'algorithme d'ajustement est décrit sur la Figure 76 [234]. Soit un signal expérimental $f(x)$ auquel on souhaite ajuster un modèle $F(x, \mathbf{p})$, où \mathbf{p} correspond au vecteur $[p_1, \dots, p_B]$ comptant B paramètres. L'objectif de la régression est d'optimiser le vecteur \mathbf{p} de façon à ce que le modèle F reproduise fidèlement les données expérimentales f . L'estimation initiale \mathbf{p}_1 du vecteur \mathbf{p} est réalisée à partir d'éventuelles connaissances *a priori* des données étudiées ou de tests de type « essai/erreur ». A chaque itération i de la régression, on calcule le modèle $F(x, \mathbf{p}_i)$ et on détermine son écart avec $f(x)$. On définit donc la grandeur ssq_i (pour *Sum of Squares*) par la relation (28), correspondant à la somme des écarts quadratiques à tout point x entre le modèle F et les données f .

$$(28) \quad ssq_i = \sum_x (F(x, \mathbf{p}) - f(x))^2$$

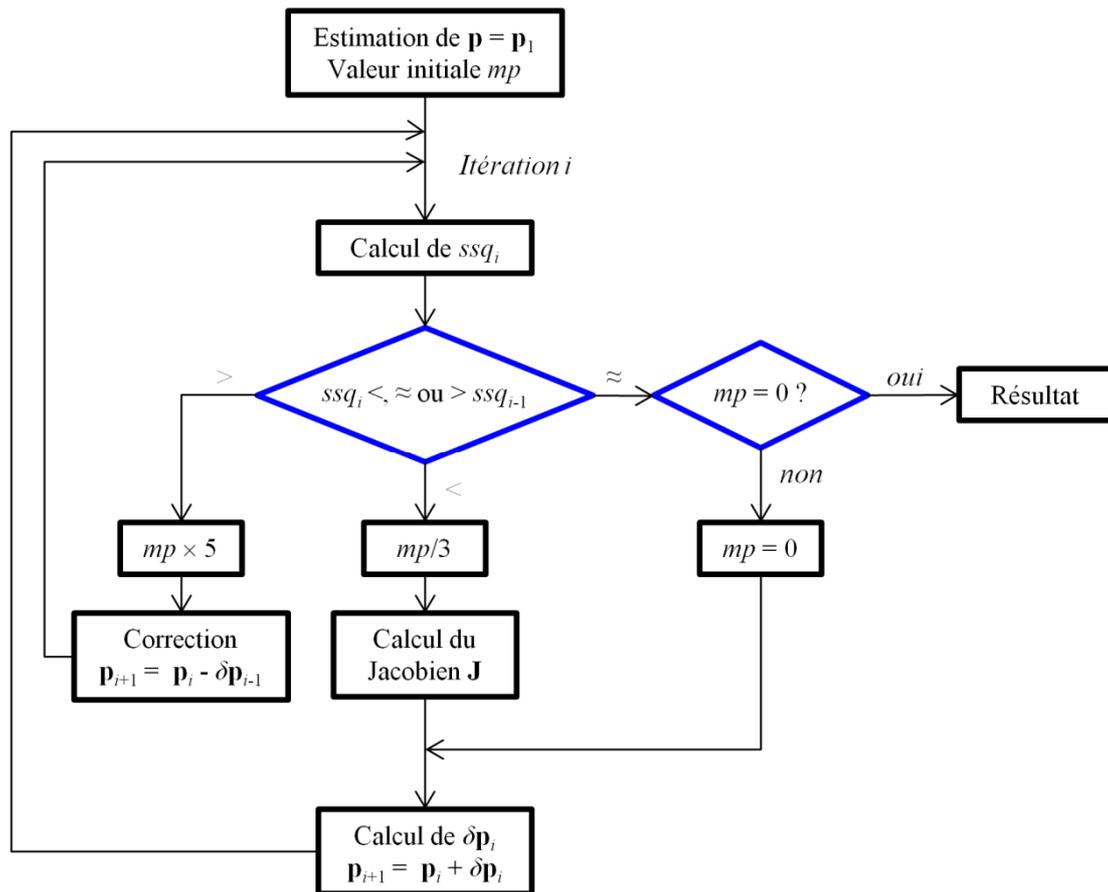


Figure 76 : Algorithme de régression non-linaire NGLM.

L'optimisation consiste à minimiser la valeur ssq d'une itération à l'autre. On compare la valeur de ssq_i à ssq_{i-1} . Selon l'évolution, de ssq , trois possibilités sont envisageables, nécessitant un critère d'amortissement mp , dit critère de Marquardt, est nécessaire.

- Si $ssq_i < ssq_{i-1}$, on améliore l'ajustement du modèle F aux données f . On calcule le Jacobien \mathbf{J}_i de cette itération, recueillant les variations de F en fonction de chaque paramètre de \mathbf{p}_i . On détermine la correction $\delta\mathbf{p}_i$ à appliquer à \mathbf{p}_i à l'aide de \mathbf{J}_i (relation (29)). Le nouveau vecteur \mathbf{p}_{i+1} est ensuite calculé et utilisé dans l'itération $i+1$. Dans ce cas là, la minimisation des résidus est efficace et l'amortissement n'est pas nécessaire. On divise donc mp par 3.

$$(29) \quad \delta\mathbf{p}_i = -(\mathbf{J}_i^t\mathbf{J}_i + mp\mathbf{I})^{-1}\mathbf{J}_i^t(F(x, \mathbf{p}_i) - f(x))$$

- Si $ssq_i > ssq_{i-1}$, le modèle F s'écarte des données f , on corrige donc le vecteur \mathbf{p} en retranchant la correction $\delta\mathbf{p}_{i-1}$ calculée lors de l'itération précédente à \mathbf{p}_i . D'autre part on multiplie mp par 5 pour augmenter les chances de retrouver la convergence.
- Si $ssq_i \approx ssq_{i-1}$, l'optimisation des paramètres \mathbf{p} n'est plus efficace. On vérifie si cette itération est optimale en observant la variation des résidus ssq_i , obtenus avec un amortissement mp nul, et en la comparant à un critère de convergence μ défini par l'analyste (équation (30)).

$$(30) \quad \text{abs}\left(\frac{ssq_{i-1} - ssq_i}{ssq_{i-1}}\right) \leq \mu$$

A l'issue de cette régression, les paramètres du vecteur \mathbf{p} sont renvoyés et permettent l'interprétation des données f .

Conclusion générale

Cette thèse a eu pour objectif de proposer une ré-investigation de la photo-dynamique et du photochromisme du salicylidène aniline par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Dans cette optique, il a été nécessaire de développer des outils d'analyse de données adaptés afin de prendre en compte la fonction de réponse instrumentale (IRF) dans le cadre des méthodes chimiométriques d'analyse multivariée.

Dans un premier temps, le travail réalisé s'est penché sur la problématique de l'IRF convoluée aux données spectrocinétiques femtosecondes. A partir des techniques reportées dans la littérature, nous avons proposé une méthode de mesure de l'IRF dans des conditions expérimentales similaires à celles prévues pour la mesure de la réponse spectrocinétique d'un échantillon. Ceci nous a permis d'extraire les principales informations liées à l'IRF aux délais sub-picosecondes, à savoir la résolution temporelle et les distorsions induites par la dispersion de vitesse de groupe. Les méthodes chimiométriques d'analyse multivariée ne s'appliquant idéalement que dans le cadre strict de la bilinéarité des données, nous avons évoqué comment effectuer un prétraitement empirique de ces données de façon à corriger les distorsions induites par la dispersion de vitesse de groupe. L'intérêt est ici de pouvoir retrouver l'aspect bilinéaire de la structure des données. La résolution temporelle a été ensuite intégrée aux méthodes d'analyse multivariée de type MCR au travers d'une nouvelle contrainte cinétique, proposant une modélisation paramétrique des profils temporels de concentration des différentes espèces transitoires identifiées. En pratique, ce modèle cinétique est lui-même convolué avec une description paramétrique de l'IRF qui intègre la résolution temporelle afin de s'ajuster au mieux aux données expérimentales. Ce modèle cinétique correspond à une somme de fonctions exponentielles dans le cadre de la méthode MCR-ALS, alors qu'il s'agit

Conclusion générale

d'un modèle issu d'un schéma réactionnel chimique pour la méthode hybride HS-MCR. L'analyse de données simulées de complexité variable par ces méthodes a démontré que la contrainte cinétique est d'une grande flexibilité. Le principal résultat à retenir de cette validation est que les informations cinétiques (*i.e.* les constantes de réaction) sont correctement extraites des profils temporels de concentration soumis à la contrainte cinétique, malgré la limite de résolution temporelle et la présence éventuelle de signaux interférents tels que la réponse spectrocinétique du solvant (artefacts de mesure). Dans le but de compléter ces développements et afin de proposer un panel complet d'outils d'analyse de données, plusieurs interfaces graphiques de prétraitement ont été développées.

A la suite de ces travaux de développement méthodologique, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photo-dynamique du salicylidène aniline (SA). L'objectif était de répondre aux questions récemment soulevées dans la littérature quant à la validité du photo-mécanisme général du SA faisant intervenir principalement un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité. Pour cela, nous avons mené plusieurs études par spectroscopie d'absorption stationnaire (UV-visible et IR), d'absorption transitoire nano- et femtoseconde (UV-visible). Lors des études femtoseconde, les données ont été analysées et modélisées à l'aide des méthodes d'analyse MCR adaptées à la prise en compte de la fonction de réponse instrumentale. Les principaux résultats de ces études sont les suivants :

- 1) Les études stationnaires UV-visible et IR – sans et avec irradiation UV continue – ont permis de mettre en évidence l'existence d'un mécanisme concurrent au transfert de proton (ESIPT) qui fait intervenir une isomérisation *trans-cis* de la molécule et la formation d'une forme *cis* métastable pendant quelques secondes.
- 2) Les études par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ont confirmé ce point par observation d'une bande de dépopulation qui reste stable après 100 ms.

Conclusion générale

- a. Cette étude a permis d'estimer les rendements quantiques de formation des différents photoproduits métastables créés : la forme *trans*-cétone (par ESIPT, temps de vie de quelques millisecondes) et la forme *cis*-énol (par rotation, temps de vie de l'ordre de la seconde) du SA.
 - b. L'étude de l'évolution de ces rendements quantiques de formation en fonction de la longueur d'onde d'excitation a montré que l'apparition de la forme *cis*-énol ne pouvait se faire efficacement que lors d'excitations de hautes énergies.
- 3) Les études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont permis de proposer un photo-mécanisme général pour le SA.
- a. Le mécanisme de transfert de proton a été complètement réétudié et a permis de confirmer celui proposé dans la littérature (mécanisme du premier ordre en cascade). Le transfert de proton est estimé ici à environ 70 fs alors que la résolution temporelle a été mesurée à 150 fs. L'ensemble de ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie de fluorescence femtoseconde et ont complété les précédentes études menées par spectroscopie d'absorption transitoire. Nous avons par ailleurs pu extraire les spectres des différentes espèces transitoires à l'état excité.
 - b. Le mécanisme de rotation a été complètement décrit pour la première fois grâce à un composé de référence similaire au SA : le SAOMe, pour lequel le transfert de proton n'existe pas. Cela nous a permis de montrer que le mécanisme de rotation faisait intervenir deux chemins réactionnels parallèles : d'une part l'isomérisation *trans-cis* en quelques centaines de femtoseconde, et d'autre par l'apparition d'une forme énol twistée / *trans-*

Conclusion générale

chaude de la molécule, dont le temps de vie est de quelques dizaines de picosecondes.

- c. Le SA a été étudié après une excitation à 266 nm. A partir des résultats obtenus sur le SAOMe, nous avons pu décrire pour la première fois les deux mécanismes concurrents en une seule mesure et déterminer le spectre pur de chaque espèce transitoire identifiée.

Ce dernier point fait également l'objet d'un défi en matière d'analyse de données en raison des forts recouvrements des différentes contributions spectrocinétiques intervenant (7 espèces transitoires au total). Afin de permettre la séparation de ces espèces dans le cadre de l'analyse multivariée, nous avons proposé l'étude simultanée des données acquises sur le SA et sur le SAOMe dans les mêmes conditions expérimentales (résolution multi-expériences). L'hypothèse postulée ici est que les réponses spectrocinétiques des espèces transitoires du mécanisme de rotation sont suffisamment proches pour être considérées comme identiques malgré la différence chimique entre ces deux composés.

Il reste néanmoins quelques points sur lesquels ces travaux doivent être approfondis, en particulier sur la nature du précurseur de la forme *cis*-énol dans le mécanisme de rotation pour le SA. Cette difficulté est apparue en raison des recouvrements extrêmes observés dans les données, mais peut également provenir de la qualité de la modélisation de la bande de dépopulation ou à un modèle cinétique à compléter. Afin de limiter ces recouvrements, nous avons entamé des études par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR. Les quelques acquisitions réalisées récemment sur le SA à l'aide du spectromètre dont nous disposons au laboratoire sont présentées en Figure 77. Sur ces données, on constate l'apparition d'une bande vibrationnelle vers 1640 cm^{-1} . D'après les calculs théoriques que nous avons montrés dans le chapitre 3, elle est attribuable à la forme *trans*-cétone. Cette bande n'apparaît qu'après quelques picosecondes, attestant que le précurseur de la forme

Conclusion générale

trans-cétone est majoritairement la forme *cis*-cétone* relaxée vibrationnellement. De la même façon, nous espérons pouvoir caractériser le précurseur de la forme *cis*-énol. Par ailleurs, la sélectivité des bandes spectrales serait d'une grande utilité pour compléter les études sur les rendements quantiques de formation. Les données spectrocinétiques femtoseconde IR sont donc une source conséquente d'informations d'un point de vue photochimique, mais pose de nouvelles questions au niveau du traitement de données. En effet, ces données montrent de nombreux déplacements spectraux continus, qui sont souvent difficiles à modéliser et à interpréter, ainsi que de plusieurs bandes de dépopulation qu'il faudrait décrire correctement à l'aide d'une contrainte spécifique.

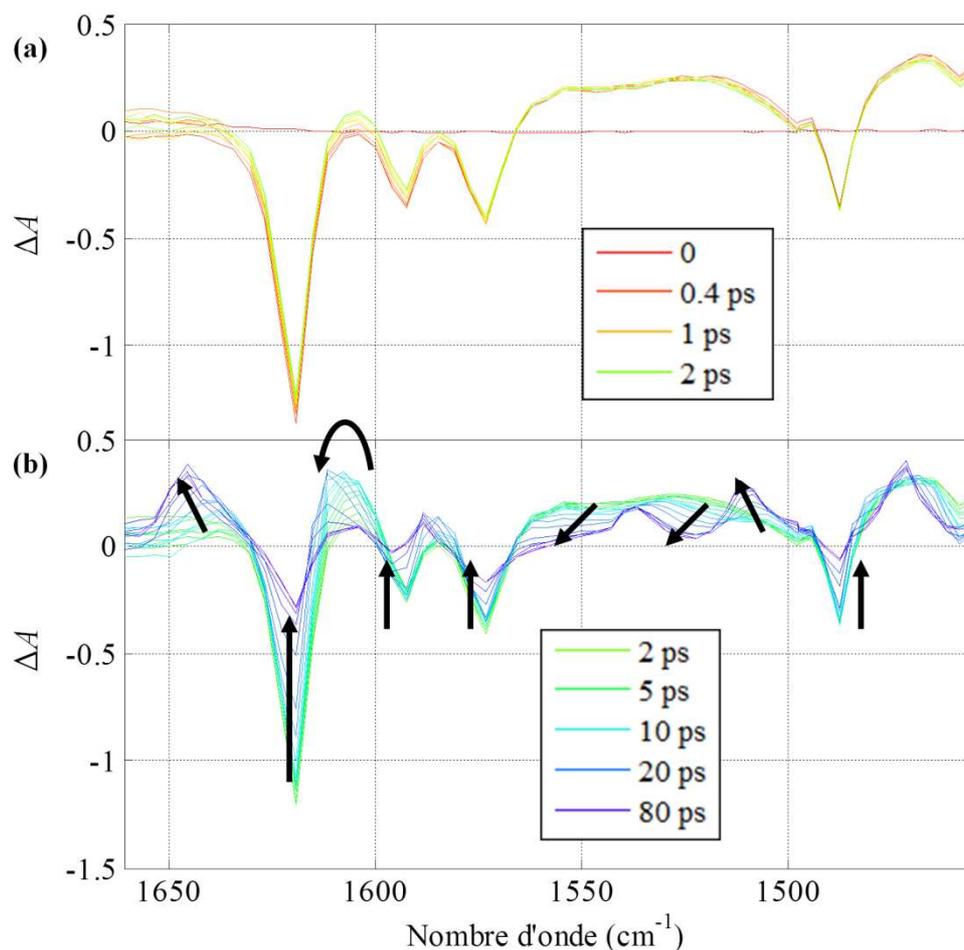


Figure 77 : Etude du SA par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR. (a) Spectres stationnaire sous irradiation continue, (b) variations d'absorbance entre 0 et 80 ps.

Conclusion générale

Outre l'étude de la photo-dynamique des anils par spectroscopie IR, d'autres pistes de travail ont été envisagées à la suite de cette thèse, en particulier au niveau du traitement de données par analyse multivariée. Comme nous l'avons vu, les modèles cinétiques utilisés dans la méthode multivariée hybride ne tiennent pas encore compte des rendements quantiques de formation des différents photoproduits métastables. L'un des prochains développements méthodologiques sera d'inclure ces rendements quantiques afin de pouvoir modéliser en particulier des processus non-radiatifs.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été valorisés au travers de plusieurs articles et communications, dont la liste est donnée en Annexe 7. Par ailleurs, les derniers résultats obtenus concernant la photo-dynamique du SA n'ont pas encore été publiés et feront l'objet d'un article à venir courant 2012.

Annexes

Annexe 1 : Paramétrisation de la GVD

La mesure de l'IRF s'effectue comme décrit dans le chapitre 3. Nous allons nous intéresser ici à la paramétrisation de la GVD. Dans un milieu d'indice de groupe $n_g(\lambda)$, la vitesse de groupe $v_g(\lambda)$ s'exprime selon la relation (A1), où $l(\lambda)$ représente la distance parcourue par un photon à la longueur d'onde λ pendant une durée t , et c représente la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.

$$(A1) \quad v_g(\lambda) = \frac{c}{n_g(\lambda)} = \frac{l(\lambda)}{t}$$

Soit $\tau(\lambda)$ le retard induit par la GVD entre les photons de pompe (à la longueur d'onde λ_{pompe}) et de sonde (à la longueur d'onde λ) lors de la propagation dans ce milieu. Il est défini à partir de la différence entre les indices de groupe du milieu aux longueurs d'onde λ_{pompe} et λ (cf. relation (A2)). L'indice de groupe du milieu est lié à son indice de phase par la relation (A3).

$$(A2) \quad \tau(\lambda) = \frac{l}{v_g(\lambda_{pompe})} - \frac{l}{v_g(\lambda)} = \frac{l}{c} [n_g(\lambda_{pompe}) - n_g(\lambda)]$$

$$(A3) \quad n_g(\lambda) = n_f(\lambda) - \lambda \frac{\partial n_f(\lambda)}{\partial \lambda}$$

L'équation de Sellmeier [147, 148], décrite dans la relation (A4), fait le lien direct entre l'indice de phase $n_f(\lambda)$ du milieu dispersif considéré et la longueur d'onde λ . Elle fait intervenir des coefficients B_i et C_i (dit coefficients de Sellmeier) qui sont caractéristiques du matériau et peuvent être déterminés de manière empirique.

$$(A4) \quad n_f^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3}$$

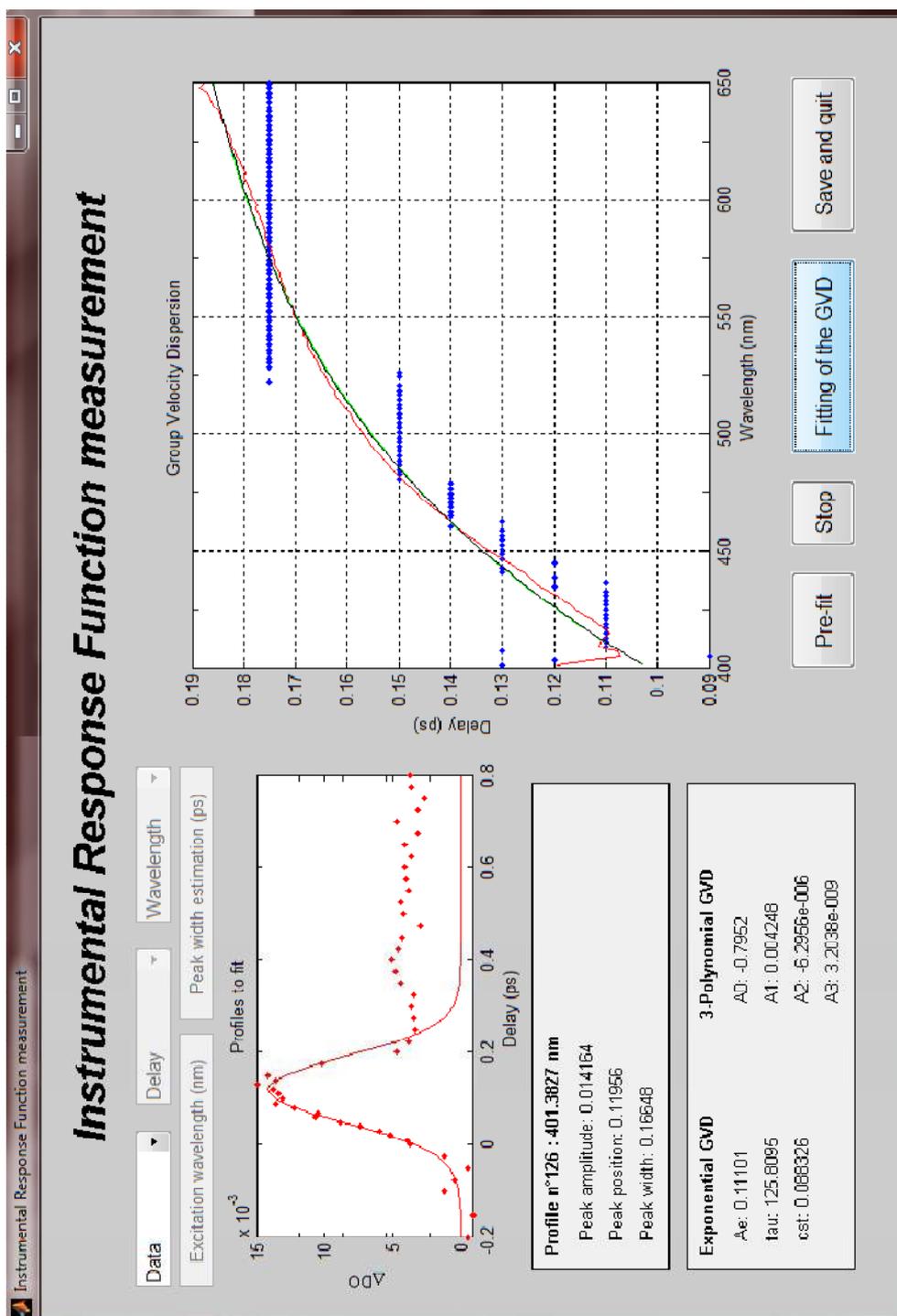
D'après ces expressions, les retards théoriques $\tau(\lambda)$ induits par la GVD peuvent être assimilés à une fonction exponentielle ou polynômiale du troisième ordre. En pratique, les retards $\tau_{BK7}(\lambda)$ mesurés dans une lame de BK7 de 150 μm d'épaisseur sont ajustés avec le modèle $\tau(\lambda)$ par une régression non-linéaire de type NGLM. Dans notre cas, nous avons choisi la modélisation exponentielle pour décrire correctement les retards $\tau_{BK7}(\lambda)$ (cf. relation (A5)). Dans cette relation, A et B désignent les paramètres du modèle $\tau(\lambda)$ à optimiser. Après avoir modélisé les retards $\tau_{BK7}(\lambda)$, on détermine les valeurs de $\tau_{GVD}(\lambda)$ à partir de la relation (7) (cf. page 92) en choisissant la constante K adaptée.

$$(A5) \quad \tau(\lambda) = A \left(1 - \exp \left(- \frac{(\lambda - \lambda_{pompe})}{B} \right) \right)$$

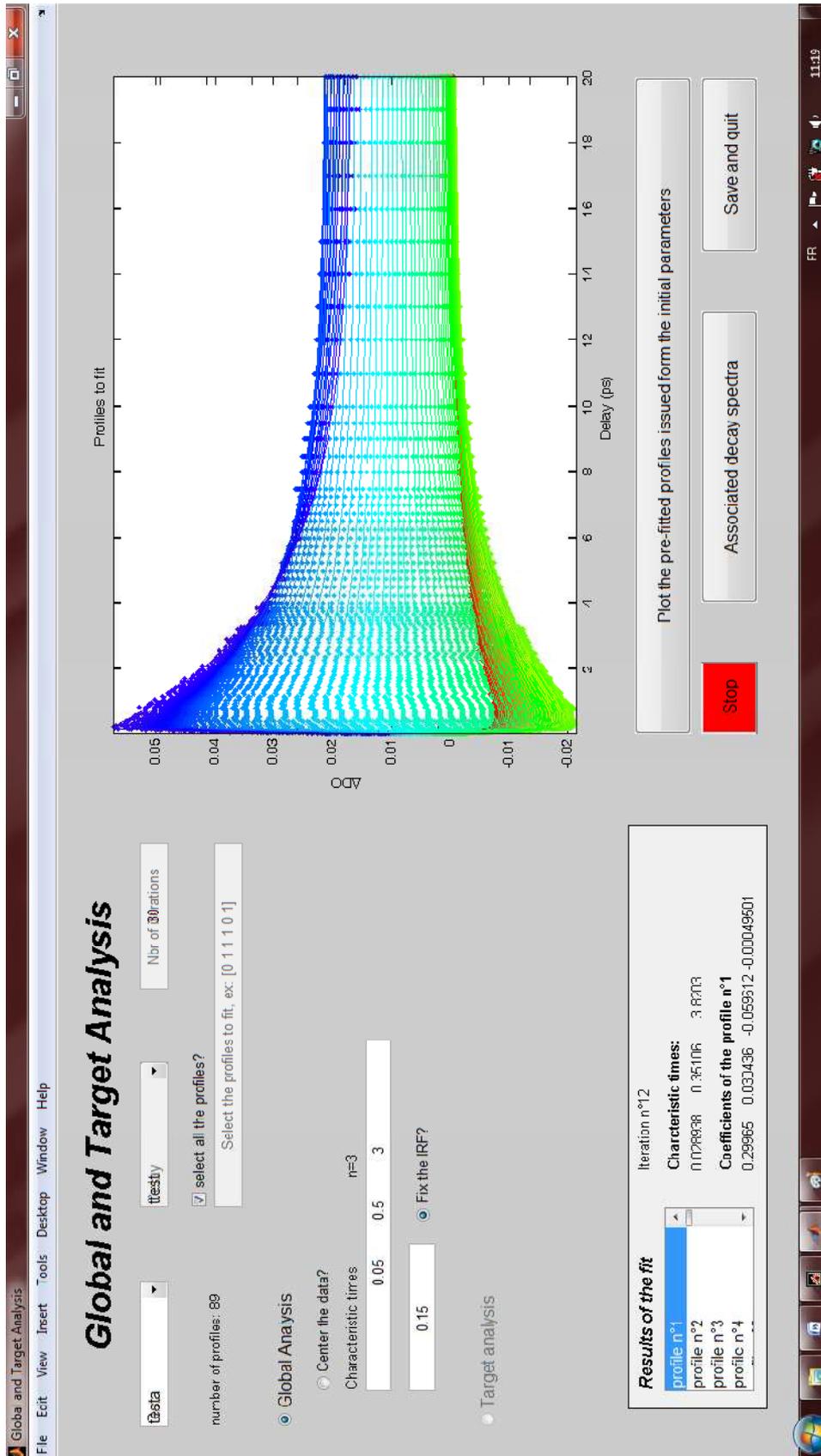
Il est également possible de déterminer le modèle $\tau(\lambda)$ à partir de la nature et des épaisseurs des différents milieux dispersifs traversés par la sonde, et à partir des coefficients empiriques de Sellmeier disponibles dans la littérature. Dans notre cas, cette option est difficilement envisageable dans la mesure où les coefficients de Sellmeier de l'acétonitrile ne sont pas connus de manière exacte.

Annexe 2 : Programmes réalisés

Programme de mesure de l'IRF



Programme d'analyse globale de déclins



Annexe 3 : Détails sur le code implémenté pour la prise en compte de l'IRF dans la méthode HS-MCR

Fonction alskinglob : routine de décomposition des données par HS-MCR. Elle renvoie les profils de concentration \mathbf{C} et les spectres \mathbf{S}^T , ainsi que les constantes de réaction. Cette fonction appelle la routine `opt_kinglob`.

Code implémenté : entrée de la valeur de la résolution temporelle et choix du statut de σ (fixe ou libre)

Fonction opt_kinglob : routine effectuant l'ajustement du modèle cinétique souhaité aux profils de concentration soumis à la contrainte cinétique de *hard-modeling*. Elle renvoie les constantes de réaction optimales calculées pour chaque itération de l'ALS ainsi que le modèle cinétique optimisé \mathbf{C}_{fit} qui sera réutilisé dans l'ALS. Cette fonction appelle la routine `NGLMglob`.

Code implémenté :

- Renvoi des modèles cinétiques convolué (pour l'ALS) et pur (pour la discussion).
- Renvoi de la valeur de la résolution temporelle optimisée si le paramètre σ est laissé libre.

Fonction NGLMglob : algorithme NGLM optimisant les paramètres du modèle cinétique. Cette fonction fait appel à la routine `rca1cglob` à chaque itération de l'ajustement.

Annexe 3 : Détails sur le code implémenté pour la prise en compte de l'IRF dans la méthode HS-MCR

Code implémenté : intégration du paramètre σ à optimiser dans la boucle de régression lorsqu'il est laissé libre.

Fonction rcalcglob : routine calculant les profils temporels du modèle cinétique C_{fit} à ajuster aux profils de concentration à partir d'un schéma réactionnel (exemple : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$). Cette routine établit les équations différentielles régissant le modèle cinétique et les résout numériquement. Elle requiert les valeurs des constantes de réaction (estimations initiales ou valeurs calculées au cours de la régression NGLM) et les concentrations initiales des différentes espèces.

Code implémenté :

- Sur-échantillonnage de l'axe temporel.
- Convolution des profils temporels du modèle avec l'IRF paramétrée à l'aide de la fonction `conv`.
- Sous-échantillonnage temporel des profils convolués pour correspondre à l'échantillonnage de l'expérience.

Annexe 4 : Etude de la robustesse du traitement de l'IRF en analyse multivariée

Robustesse de l'étape de *post-processing* à la suite de la résolution de données par MCR-ALS

Nous avons cherché à étudier la robustesse de l'étape de *post-processing* appliquée à des profils de concentration \mathbf{C} issus de la résolution MCR-ALS. Pour cela, nous avons modélisé les profils de concentration \mathbf{C} issu de la résolution de \mathbf{D}_0^1 par MCR-ALS (cf. chapitre 3), avec différentes estimations de t_{IRF} , et en fixant le paramètre σ . La Figure A4.1 montre l'erreur de justesse (en %) obtenue entre les temps caractéristiques simulés et ceux obtenus lors de la modélisation.

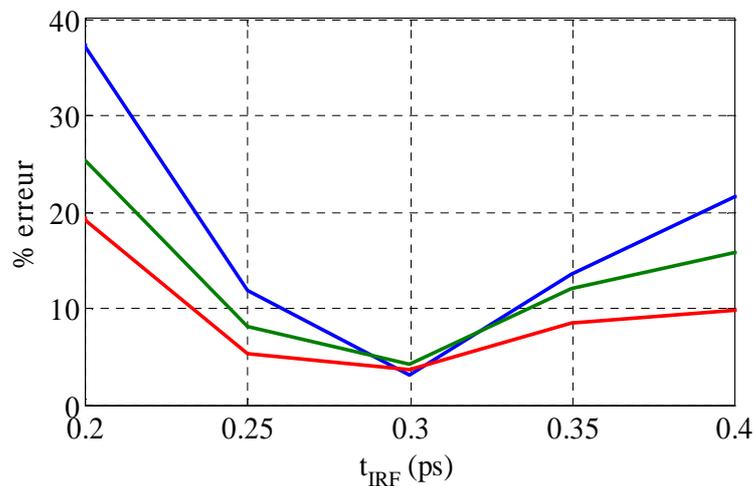


Figure A4.1 : Erreurs de justesse (%) entre les temps caractéristiques simulés et ceux obtenus lors de la modélisation des profils \mathbf{C} issus de la décomposition de \mathbf{D}_0^1 par MCR-ALS, obtenus pour différentes estimations de t_{IRF} et σ fixé. Les tracés bleu, vert et rouge désignent respectivement les erreurs de justesse des temps caractéristiques τ_{1-3} .

Ce que l'on peut conclure de la Figure A4.1 est le fait que lorsque l'estimation de t_{IRF} est proche de la valeur réelle, les temps obtenus sont de plus en plus en accord avec les valeurs théoriques. Lorsque l'estimation de la résolution temporelle t_{IRF} varie de 10% par rapport à la valeur théorique, l'erreur sur la justesse des temps caractéristiques est quasiment doublée (de 4 à 8%). Ainsi, lorsque l'on souhaite fixer le paramètre σ , il est nécessaire de connaître précisément la valeur de la résolution temporelle. Néanmoins, le résultat de la Figure A4.1 montre que le *post-processing* est tolérant vis-à-vis des éventuelles variations de la résolution temporelle. En effet, nous avons supposé que t_{IRF} ne dépendait pas de la longueur d'onde en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Pourtant, dans le cas échéant, ces variations n'auraient pas trop d'impact sur la modélisation des profils de concentration \mathbf{C} dans la mesure où les erreurs de justesse ne dépassent pas 15% après une estimation de t_{IRF} s'écartant de 20% de sa valeur théorique.

Robustesse de la contrainte cinétique dans la méthode HS-MCR

Tout comme la méthode MCR-ALS, nous avons étudié la robustesse de la contrainte face aux variations de l'estimation de la résolution temporelle t_{IRF} . Pour cela, plusieurs résolutions de la matrice \mathbf{D}_0^1 ont été effectuées par HS-MCR en fixant le paramètre σ et en faisant varier l'estimation de t_{IRF} . La robustesse est étudiée ici en relevant l'évolution de la corrélation entre les profils des matrices \mathbf{S}^T et \mathbf{C} simulées et calculées par HS-MCR. La Figure A4.2 représente l'évolution de ces corrélations (en %) en fonction de l'estimation de t_{IRF} . La principale conclusion de cette étude est qu'il existe une zone de valeurs de t_{IRF} estimées pour laquelle la résolution est juste, c'est-à-dire pour laquelle les corrélations de l'ensemble des profils de \mathbf{C} et de \mathbf{S}^T sont maximales. Cette zone correspond aux estimations de t_{IRF} comprises entre 0,2 et 0,4 ps, sachant que la résolution temporelle simulée est de 0,3 ps. Cet intervalle permet de tolérer des erreurs de mesures de la résolution temporelle : pour une erreur de 30% sur t_{IRF} par rapport à la valeur théorique, la corrélation entre les profils

simulé et ceux obtenus par HS-MCR ne varie que de 0,5%. Cette tolérance est également permet également une analyse correcte des donnée si l'hypothèse de l'indépendance de la résolution temporelle t_{IRF} à la longueur d'onde n'est plus valable.

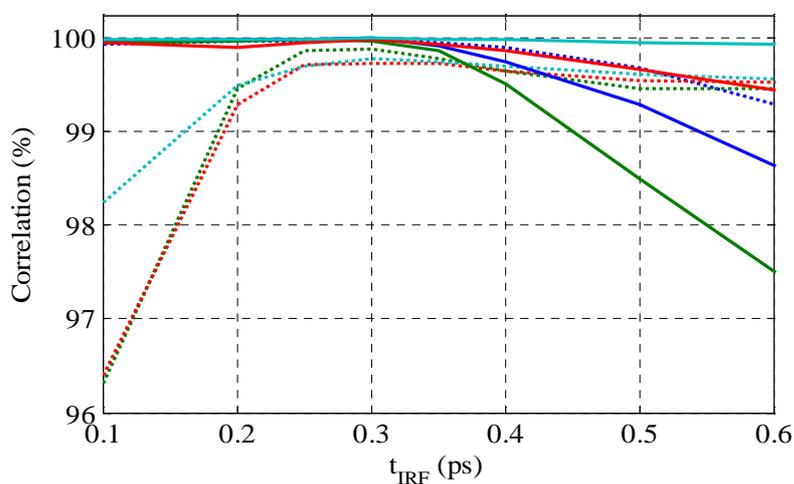


Figure A4.2: Corrélation entre les profils cinétiques C (traits continus) – et spectres S^T (traits discontinus) simulés et calculés pour les 4 composantes décrivant les données de la matrice D_0^1 . Les tracés bleus, verts, rouges et cyans sont respectivement attribués aux espèces A, B, C et D.

Annexe 5 : Résidus des modélisations des jeux de données simulées par les méthodes MCR

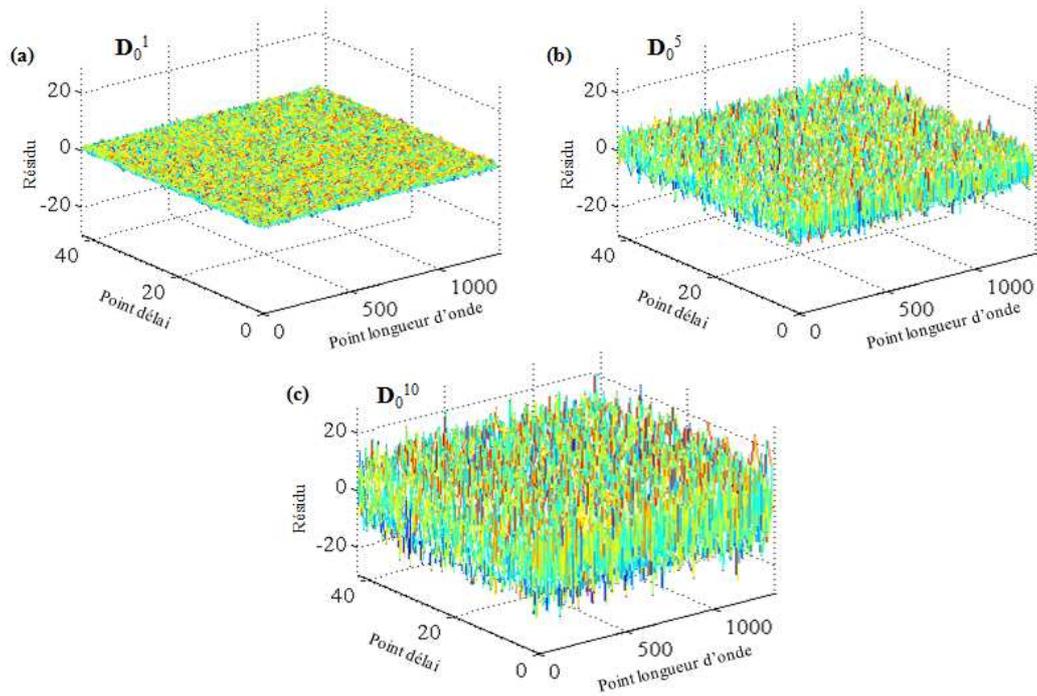


Figure A5.1 : Résidus des résolutions par HS-MCR des matrices (a) D_0^1 , (b) D_0^5 et (c) D_0^{10} .

Annexe 5 : Résidus des modélisations des jeux de données simulés par les méthodes MCR

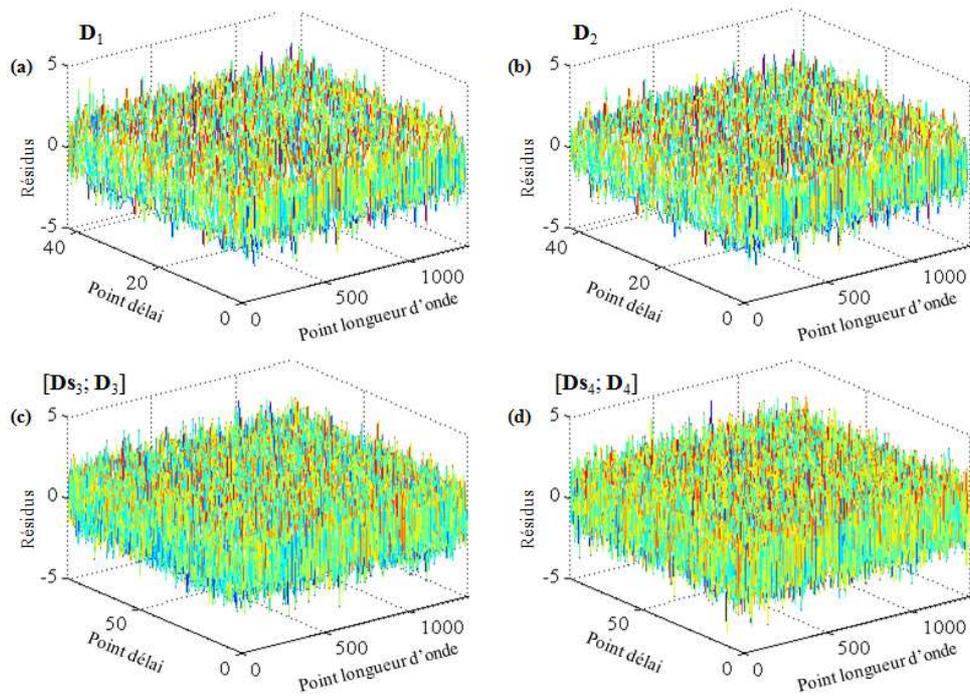


Figure A5.2 : Résidus des résolutions par MCR-ALS des matrices (a) D_1 , (b) D_2 , (c) $[D_{s_3}; D_3]$ et (d) $[D_{s_4}; D_4]$.

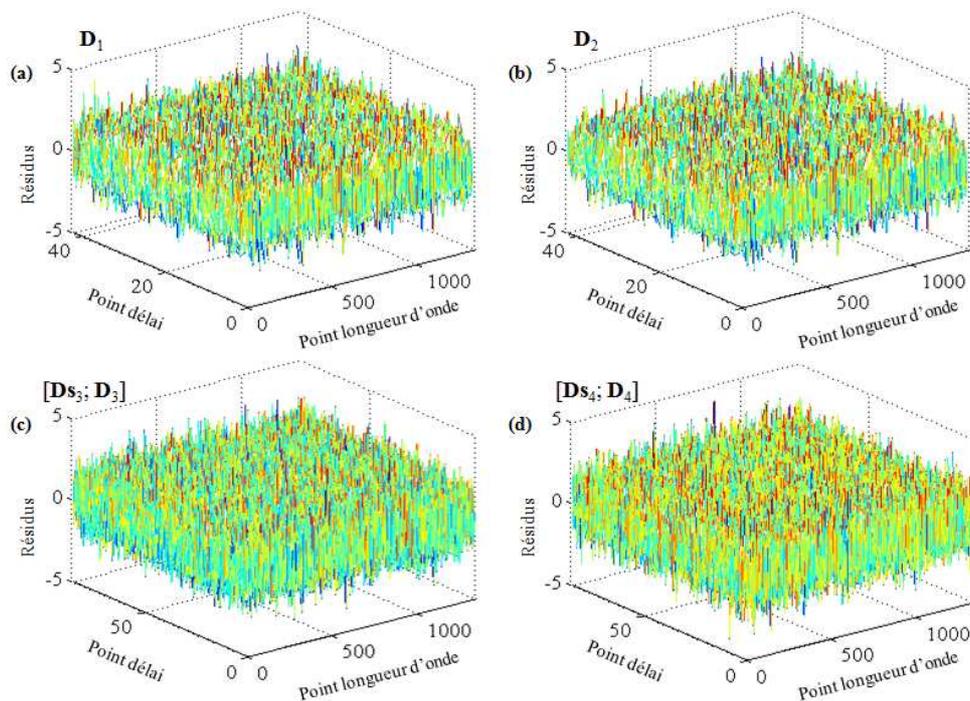


Figure A5.3 : Résidus des résolutions par HS-MCR des matrices (a) D_1 , (b) D_2 , (c) $[D_{s_3}; D_3]$ et (d) $[D_{s_4}; D_4]$.

Annexe 6 : Décompositions en valeurs singulières des données expérimentales

Données acquises pour l'étude du SA excité à 384 nm.

Valeurs singulières	D_{SA}^{384}	D_{ACN}^{384}	$[D_{SA}^{384} ; D_{ACN}^{384}]$
1	10,82	1,33	10,82
2	1,01	0,32	1,29
3	0,45	0,19	0,98
4	0,11	0,10	0,46
5	0,06	0,08	0,31
6	0,04	0,03	0,11
7	0,03	0,01	0,11
8	0,03	0,01	0,07
9	0,02	0,01	0,05
10	0,02	0,01	0,04
...

Données acquises pour l'étude du SAOMe excité à 266 nm.

Valeurs singulières	D_{SAOMe}^{266}
1	1,83
2	0,57
3	0,11
4	0,08
5	0,02
6	0,01
7	0,01
8	0,01
9	0,01
10	0,01
...	...

Annexe 6 : Décompositions en valeurs singulières des données expérimentales

Données acquises pour l'étude du SA excité à 266 nm.

Valeurs singulières	\mathbf{D}_{SAOMe}^{266}	\mathbf{D}_{SA}^{266}	$[\mathbf{D}_{SAOMe}^{266} ; \mathbf{D}_{SA}^{266}]$
1	1,83	4,34	4,77
2	0,57	0,59	0,86
3	0,11	0,18	0,59
4	0,08	0,10	0,45
5	0,02	0,03	0,07
6	0,01	0,02	0,07
7	0,01	0,02	0,05
8	0,01	0,01	0,03
9	0,01	0,01	0,02
10	0,01	0,01	0,02
...

Annexe 7 : Liste des publications et des communications

Publications

- 1) N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch, “*Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data*”, Chemom. Intell. Lab. Syst., **105** (2011) 74-82.
- 2) O. Devos, N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch, “*Baseline correction methods to deal with artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy*”, Anal. Chim. Acta, **705** (2011) 64-71.
- 3) C. Ruckebusch, N. Mouton, T. Gladytz, A. Rendelmann, G. Buntinx, M. Sliwa, “*Chemometric analysis of femtosecond transient absorption spectroscopy data: study of the photochromism of anils*”, SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy, **53** (2010) 1024-1035.
- 4) M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson, A. Idrissi, S. Aloïse, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, “*Investigation of ultrafast photoinduced processes for salicylidene aniline in solution and gas phase: toward a general photo-dynamical scheme*”, Photochem. Photobiol. Sci., **9** (2010) 661-669.
- 5) N. Mouton, M. Sliwa, G. Buntinx, C. Ruckebusch, “*Deconvolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data in multivariate curve resolution. Application to the characterization of ultrafast photo-induced intramolecular proton transfer*”, J. Chemometrics, **24** (2010) 424-433.
- 6) M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, R. Métivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi, “*Comparative investigation of*

ultrafast photoinduced processes in salicylidene-aminopyridine in solution and solid state”, J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 11959 – 11968.

Communications

- 1) **Journées de Printemps du GFP2P**, Clermont-Ferrand, 13 mai 2011 : “*Ré-investigation de la photo-dynamique ultrarapide du salicylidène aniline*”, N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch, G. Burdzinski, O. Poizat.
- 2) **XIIth Chemometrics in Analytical Chemistry Conference**, Anvers (Belgique), 20 octobre 2010 : “*Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data*”, N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch.
- 3) **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs**, Villeneuve d’Ascq, 18 mars 2010 : “*Etude du photochromisme induit par transfert de proton intramoléculaire : Mesure et correction de la réponse instrumentale en spectroscopie d’absorption transitoire femtoseconde*”, N. Mouton, M. Sliwa, A. de Juan, C. Ruckebusch, G. Buntinx.
- 4) **10^{èmes} Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes**, Ambleteuse, 21 octobre 2009 : “*Etude du photochromisme induit par transfert de proton intramoléculaire : Mesure et correction de la réponse instrumentale en spectroscopie d’absorption transitoire femtoseconde*”, N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch, G. Buntinx.

Bibliographie

- [1] B. Wardle, "*Principles and Applications of Photochemistry*", John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK, (2009).
- [2] H. Bouas-Laurent, H. Durr, "*Organic photochromism*", Pure Appl. Chem., **73** (2001) 639-665.
- [3] J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. VanGemert, "*Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses*", Pure Appl. Chem., **68** (1996) 1395-1398.
- [4] M. Bass, "*Handbook of Optics*", McGraw-Hill Professional, New York, USA, (2001).
- [5] F.C. de Schryver, S. de Feyter, G. Schweitzer, "*Femtochemistry: with the Nobel lecture of A. Zewail*", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2001).
- [6] J.C. Diels, W. Rudolf, "*Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*", Academic Press, San Diego, USA, (2006).
- [7] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, D.S. Moore, "*Handbook of Spectroscopy*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, (2003).
- [8] J. Fritzsche, "*Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille*", C.R. Acad. Sci., **69** (1867) 1035-1037.
- [9] E. ter Meer, "*Über Dinitroverbindungen der Fettreihe*", Justus Liebigs Annalen der Chemie, **181** (1876) 1-22.
- [10] W.Z. Markwald, "*Über Phototropie*", Z. Phys. Chem., **30** (1899) 140-145.
- [11] Y. Hirshberg, "*Photochromie dans la série de la bianthrone*", C.R. Hebd. Acad. Sci., **231** (1950) 903-904.
- [12] Y. Hirshberg, E. Fischer, "*Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiropyrans at low temperatures. Part 1.*" J. Chem. Soc., (1954) 297-303.
- [13] Y. Hirshberg, E. Fischer, "*Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiropyrans at low temperatures. Part 2.*" J. Chem. Soc., (1954) 3129-3137.
- [14] R. Heiligman, Y. Hirshberg, E. Fischer, "*Photochromism in some spiropyrans .3. Extent of phototransformation*", J. Chem. Soc., (1961) 156-163.
- [15] R. Heiligmanrim, Y. Hirshberg, E. Fischer, "*Photochromism in spiropyrans .4. Evidence for existence of several forms of colored modification*", J. Phys. Chem., **66** (1962) 2465-2470.
- [16] R. Heiligmanrim, Y. Hirshberg, E. Fischer, "*Photochromism in spiropyrans .5. On mechanism of phototransformation*", J. Phys. Chem., **66** (1962) 2470-2477.
- [17] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, "*Photochromism: Molecules and Systems*", 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (2003).
- [18] J.C. Crano, R. Guglielmetti, "*Organic photochromic and thermochromic compounds, vol. 1 - Main photochromic families*", Plenum Press, New York, USA, (1999).
- [19] S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie, "*Single-crystalline photochromism of a diarylethene dimer*", Bull. Chem. Soc. Jpn., **77** (2004) 945-951.
- [20] M. Irie, "*Diarylethenes for memories and switches*", Chem. Rev., **100** (2000) 1685-1716.
- [21] Y. Yokoyama, "*Fulgides for memories and switches*", Chem. Rev., **100** (2000) 1717-1739.
- [22] J.F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, "*Photoelectrochromic properties of a spirobenzopyran derivative*", J. Photochem. Photobiol. A-Chem., **92** (1995) 91-97.
- [23] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, "*Spiropyran and spirooxazines for memories and switches*", Chem. Rev., **100** (2000) 1741-1753.
- [24] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.M. Lehn, "*Light-triggered molecular devices: photochemical switching of optical and electrochemical properties in molecular wire type diarylethene species*", Chem. Eur. J., **1** (1995) 275-284.

- [25] S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, Z. Pikramenou, J.M. Lehn, "Hyper-Rayleigh scattering investigation of nitrobenzyl pyridine model compounds for optical modulation of the hyperpolarisability", *Chem. Phys. Lett.*, **258** (1996) 485-489.
- [26] K. Nakatani, J.A. Delaire, "Reversible photoswitching of second-order nonlinear optical properties in an organic photochromic crystal", *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2682-2684.
- [27] M. Sliwa, S. Letard, I. Malfant, M. Nierlich, P.G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, "Design, synthesis, structural and nonlinear optical properties of photochromic crystals: Toward reversible molecular switches", *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4727-4735.
- [28] D. Fichou, "Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices", *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 571-588.
- [29] A. Yassar, H. Jaafari, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, N. Rebiere-Galy, "Photochromic oligothiophene substituted chromenes a new approach towards a molecular switch: electrical characterisation", *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, **18** (2002) 3-8.
- [30] T. Tsujioka, M. Irie, "Electrical functions of photochromic molecules", *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **11** (2010) 1-14.
- [31] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation", *Nature*, **446** (2007) 778-781.
- [32] H. Koshima, K. Takechi, H. Uchimoto, M. Shiro, D. Hashizume, "Photomechanical bending of salicylideneaniline crystals", *Chem. Commun.*, **47** (2011) 11423-11425.
- [33] K. Nakatani, J.C. Micheau, "La photocommutation : des verres photochromiques aux machines moléculaires", *L'Actualité Chimique*, **317** (2008) 31-37.
- [34] M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, "Photoswitches: Key molecules for subdiffraction-resolution fluorescence imaging and molecular quantification", *Laser Photon. Rev.*, **3** (2009) 180-202.
- [35] V. Lokshin, A. Samat, A.V. Metelitsa, "Spirooxazines: Synthesis, structure, spectroscopic and photochromic properties", *Uspekhi Khimii*, **71** (2002) 1015-1039.
- [36] V.A. Barachevsky, "Polyfunctional photochromism of spirocompounds", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **344** (2000) 277-282.
- [37] M.R. di Nunzio, E.O. Danilov, M.A.J. Rodgers, G. Favaro, "Ultrafast excited-state dynamics in some spirooxazines and chromenes. Evidence for a dual relaxation pathway", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 1391-1399.
- [38] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, I. Ioffe, N.P. Ernsting, "Evidence for the phantom state in photoinduced cis-trans isomerization of stilbene", *Chem. Phys. Lett.*, **493** (2010) 255-258.
- [39] M. Sumitani, K. Yoshihara, "Direct observation of the rate for cis-trans and trans-cis photo-isomerization of stilbene with picosecond laser photolysis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 85-89.
- [40] P. Hamm, S.M. Ohline, W. Zinth, "Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 519-529.
- [41] N. Tamai, H. Miyasaka, "Ultrafast dynamics of photochromic systems", *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1875-1890.
- [42] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, "Photochromy and thermochromy of anils", *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 2442-2446.
- [43] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, Y. Hirshberg, "Topochemistry. Part VII. The photoactivity of anils of salicylaldehydes in rigid solutions", *J. Chem. Soc.*, (1964) 2051-2060.

- [44] G. Wettermark, L. Dogliotti, "Transient species in photolysis of anils", *J. Chem. Phys.*, **40** (1964) 1486-1487.
- [45] D.G. Anderson, G. Wettermark, "Photoinduced Isomerisations in Anils", *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 1433-1438.
- [46] T. Rosenfeld, M. Ottolenghi, A.Y. Meyer, "Photochromic anils. Structure of photoisomers and thermal relaxation processes", *Mol. Photochem.*, **5** (1973) 39-60.
- [47] M.D. Cohen, S. Flavian, "Topochemistry .25. Absorption spectra of some *N*-Salicylideneanilines and related anils in solution", *J. Chem. Soc. B-Phys. Organ.*, **4** (1967) 321-328.
- [48] S. Mitra, N. Tamai, "Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 4647-4652.
- [49] W. Rodriguez-Cordoba, J.S. Zugazagoitia, E. Collado-Fregoso, J. Peon, "Excited state intramolecular proton transfer in schiff bases. Decay of the locally excited enol state observed by femtosecond resolved fluorescence", *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 6241-6247.
- [50] E. Hadjoudis, S.D. Chatziefthimiou, I.M. Mavridis, "Anils: Photochromism by *H*-transfer", *Curr. Org. Chem.*, **13** (2009) 269-286.
- [51] A. Grabowska, K. Kownacki, J. Karpiuk, S. Dobrin, L. Kaczmarek, "Photochromism and proton transfer reaction cycle of new internally *H*-bonded Schiff bases", *Chem. Phys. Lett.*, **267** (1997) 132-140.
- [52] K. Kownacki, A. Mordzinski, R. Wilbrandt, A. Grabowska, "Laser-induced absorption and fluorescence studies of photochromic Schiff-bases", *Chem. Phys. Lett.*, **227** (1994) 270-276.
- [53] J.M. Ortiz-Sanchez, R. Gelabert, M. Moreno, J.M. Lluch, "Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline", *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 11.
- [54] C. Ruckebusch, M. Sliwa, J. Rehault, P. Naumov, J.P. Huvenne, G. Buntinx, "Hybrid hard- and soft-modelling applied to analyze ultrafast processes by femtosecond transient absorption spectroscopy: Study of the photochromism of salicylidene anilines", *Anal. Chim. Acta*, **642** (2009) 228-234.
- [55] M. Ziolk, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki, A. Grabowska, "An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESPIT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 4682-4689.
- [56] C. Randino, M. Ziolk, R. Gelabert, J.A. Organero, M. Gil, M. Moreno, J.M. Lluch, A. Douhal, "Photo-deactivation pathways of a double *H*-bonded photochromic Schiff base investigated by combined theoretical calculations and experimental time-resolved studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 14960-14972.
- [57] M. Sliwa, P. Naumov, H.J. Choi, Q.T. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebusch, "Effects of a Self-Assembled Molecular Capsule on the Ultrafast Photodynamics of a Photochromic Salicylideneaniline Guest", *ChemPhysChem*, **12** (2011) 1669-1672.
- [58] M. Chattoraj, B.A. King, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, "Ultra-fast excited state dynamics in green fluorescent protein: Multiple states and proton transfer", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **93** (1996) 8362-8367.
- [59] M. Cotlet, J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, M. Van der Auweraer, J. Michiels, G. Dirix, M. Van Guyse, J. Vanderleyden, A. Visser, F.C. De Schryver, "Excited-state dynamics in the enhanced green fluorescent protein mutant probed by picosecond time-resolved single photon counting spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 4999-5006.

- [60] E. Fron, C. Flors, G. Schweitzer, S. Habuchi, H. Mizuno, R. Ando, F.C. De Schryver, A. Miyawaki, J. Hofkens, "Ultrafast excited-state dynamics of the photoswitchable protein *dronpa*", *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 4870-4871.
- [61] J.J. van Thor, "Photoreactions and dynamics of the green fluorescent protein", *Chem. Soc. Rev.*, **38** (2009) 2935-2950.
- [62] M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, X. He, A.F. Bell, P.J. Tonge, R. van Grondelle, D.S. Larsen, "Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution", *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 4587-4598.
- [63] Ottolengi.M, D.S. McClure, "Photochromism .I. Spectroscopy and energy levels of *Salicylideneaniline*", *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) 4613-4620.
- [64] Ottolengi.M, D.S. McClure, "Photochromism. II. Photochemistry of *Salicylideneaniline*", *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) 4620-4629.
- [65] E. Hadjoudis, E. Hayon, "Flash photolysis of some photochromic *N-benzylideneanilines*", *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 3184-3188.
- [66] R.V. Andes, Manikows.Dm, "Photochromism of *Salicylidene Aniline*", *Appl. Opt.*, **7** (1968) 1179-1184.
- [67] A. Senier, F.G. Shephard, "Studies in phototropy and thermotropy. Part I. Arylidene- and naphthylidene-amines", *J. Chem. Soc.*, **95** (1909) 1943-1955.
- [68] A. Senier, F.G. Shephard, R. Clarke, "Studies an phototropy and thermotropy Part III Arylideneamines", *J. Chem. Soc.*, **101** (1912) 1950-1958.
- [69] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, S. Flavian, "Topochemistry. Part VI. Experiments on photochromy and thermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes", *J. Chem. Soc.*, (1964) 2041-2051.
- [70] E. Hadjoudis, "Photochromism and thermochromism of *N-Salicylideneanilines* and *N-Salicylideneaminopyridines*", *J. Photochem.*, **17** (1981) 355-363.
- [71] E. Hadjoudis, I.M. Mavridis, "Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects", *Chem. Soc. Rev.*, **33** (2004) 579-588.
- [72] K. Amimoto, T. Kawato, "Photochromism of organic compounds in the crystal state", *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **6** (2005) 207-226.
- [73] D. Hadži, "Hydrogen bonding", Ed. Pergamon Press, London, UK, (1959).
- [74] R. Destro, A. Gavezzotti, M. Simonetta, "*Salicylideneaniline*", *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci.*, **34** (1978) 2867-2869.
- [75] J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi, "X-ray analysis of structural changes in photochromic *salicylideneaniline* crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation", *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 5809-5810.
- [76] M.Z. Zgierski, A. Grabowska, "Photochromism of *salicylideneaniline* (SA). How the photochromic transient is created: A theoretical approach", *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 6329-6337.
- [77] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura, "Spectroscopic and kinetic studies of photochromism of *N-salicylideneanilines* and related compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1977) 1909-1912.
- [78] T. Blumenthal, M. Dosen, R.G. Gillis, Q.N. Porter, "Rearrangements in the molecular-ions of some ortho-substituted Schiff-bases", *Austra. J. Chem.*, **46** (1993) 895-901.
- [79] N. Otsubo, C. Okabe, H. Mori, K. Sakota, K. Amimoto, T. Kawato, H. Sekiya, "Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled *N-salicylideneaniline*", *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **154** (2002) 33-39.
- [80] R.S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, "A comprehensive investigation of the photophysics and photochemistry of *Salicylideneaniline* and derivatives of *Phenylbenzothiazole* including solvent effects", *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3509-3517.

- [81] K. Kownacki, L. Kaczmarek, A. Grabowska, "Single versus double proton-transfer in the photochromic Schiff-bases - Electronic spectroscopy and synthesis of model compounds", *Chem. Phys. Lett.*, **210** (1993) 373-379.
- [82] A. Grabowska, K. Kownacki, L. Kaczmarek, "Proton-transfer along the internal hydrogen-bonds in excited Schiff-bases: Photochromism in symmetrical systems with 2 equivalent reaction sites", *J. Lumin.*, **60-61** (1994) 886-890.
- [83] Y. Zhang, Z.H. Lu, "A theoretical study on *N,N'*-disalicylidene-*p*-phenylenediamine (BSP) for the multi-component material design", *Mater. Chem. Phys.*, **57** (1999) 253-259.
- [84] M. Ziolk, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki, A. Grabowska, "Excited state proton transfer and photochromism of an aromatic Schiff base. Pico- and femtosecond kinetics of the *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine (BSP)", *Chem. Phys. Lett.*, **369** (2003) 80-89.
- [85] M. Ziolk, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki, W. Luniewski, A. Grabowska, "Unusual conformational effects in proton transfer kinetics of an excited photochromic Schiff base", *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **180** (2006) 101-108.
- [86] M. Ziolk, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki, A. Grabowska, "Enol-keto tautomerism of aromatic photochromic Schiff base *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine: Ground state equilibrium and excited state deactivation studied by solvatochromic measurements on ultrafast time scale", *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 124518.
- [87] M. Ziolk, I. Sobczak, "Photochromism and hydrolysis of aromatic Schiff base *N,N'*-bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine (BSP) studied in heterogeneous environments", *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.*, **63** (2009) 211-218.
- [88] M. Ziolk, G. Burdzinski, J. Karolczak, "Influence of Intermolecular Hydrogen Bonding on the Photochromic Cycle of the Aromatic Schiff Base *N,N'*-Bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine in Solution", *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 2854-2864.
- [89] K. Filipczak, J. Karolczak, M. Ziolk, "Temperature influence on deactivation paths and tautomeric equilibrium of some photochromic Schiff bases studied by time-resolved and stationary spectroscopy", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8** (2009) 1603-1610.
- [90] P.F. Barbara, P.M. Rentzepis, L.E. Brus, "Photochemical kinetics of Salicylidenaniline", *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2786-2791.
- [91] A. Douhal, F. Lahmani, A.H. Zewail, "Proton-transfer reaction dynamics", *Chem. Phys.*, **207** (1996) 477-498.
- [92] L. Lindqvist, "High voltage flash photolysis lamp", *Rev. Sci. Instrum.*, **35** (1964) 993-995.
- [93] R.S. Becker, W.F. Richey, "Photochromic anils. Mechanisms and products of photoreactions and thermal reactions", *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 1298-1302.
- [94] W.F. Richey, R.S. Becker, "Spectroscopy and mechanisms of the photo- and thermal reactions of photochromic anils", *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 2092-2101.
- [95] T. Yuzawa, H. Takahashi, H. Hamaguchi, "Submicrosecond time-resolved infrared study on the structure of the photoinduced transient species of Salicylideneaniline in acetonitrile", *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993) 221-226.
- [96] J.W. Ledbetter, "Infrared spectra of *N*-aryl imines of *o*-hydroxybenzaldehyde between 2000 and 1500 cm^{-1} ", *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 54-59.
- [97] W. Turbeville, P.K. Dutta, "Spectroscopic studies of the photochromic molecule *N*-(2-hydroxybenzylidene)aniline and its photoproduct", *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 4060-4066.

- [98] S. Mitra, N. Tamai, "Femtosecond spectroscopic study on photochromic salicylideneaniline", *Chem. Phys. Lett.*, **282** (1998) 391-397.
- [99] S. Mitra, N. Tamai, "A combined experimental and theoretical study on the photochromism of aromatic anils", *Chem. Phys.*, **246** (1999) 463-475.
- [100] S.A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N.P. Ernsting, "Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 3256-3273.
- [101] M. Barbatti, A.J.A. Aquino, H. Lischka, C. Schrieffer, S. Lochbrunner, E. Riedle, "Ultrafast internal conversion pathway and mechanism in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: a case study for excited-state intramolecular proton transfer systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 1406-1415.
- [102] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, "Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole", *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 10699-10702.
- [103] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, "Microscopic mechanism of ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: A 30-fs study of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole", *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 10580-10590.
- [104] M. Rini, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, "Ultrafast vibrational relaxation processes induced by intramolecular excited state hydrogen transfer", *Chem. Phys. Lett.*, **374** (2003) 13-19.
- [105] M. Rini, A. Kummrow, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, "Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics", *Farad. Discuss.*, **122** (2003) 27-40.
- [106] J.B. Foresman, M. Headgordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, "Toward a systematic molecular-orbital theory for excited-states", *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 135-149.
- [107] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory", *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 454-464.
- [108] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. Defrees, J.A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods .23. A polarization-type basis set for 2nd-row elements", *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 3654-3665.
- [109] P.C. Harihara, J.A. Pople, "Influence of polarization functions of molecular-orbital hydrogenation energies", *Theo. Chim. Acta*, **28** (1973) 213-222.
- [110] A.D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1372-1377.
- [111] A.D. Becke, "Density-Functional thermochemistry .3. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648-5652.
- [112] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density", *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785-789.
- [113] C.W. Chang, Y.C. Lu, T.T. Wang, E.W.G. Diau, "Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with S-1 excitation: A femtosecond fluorescence anisotropy study", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 10109-10118.
- [114] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara, "Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of trans-azobenzene: Isomerization mechanism following S-2($\pi \pi^*$) \leftarrow S-0 photoexcitation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (2002) 1031-1040.
- [115] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara, "Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene", *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 8123-8129.

- [116] A. Migus, A. Antonetti, J. Etchepare, D. Hulin, A. Orszag, "Femtosecond spectroscopy with high-power tunable optical pulses", *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **2** (1985) 584-594.
- [117] M.C. Nuss, W. Zinth, W. Kaiser, E. Kolling, D. Oesterhelt, "Femtosecond spectroscopy of the 1st events of the photochemical cycle in bacteriorhodopsin", *Chem. Phys. Lett.*, **117** (1985) 1-7.
- [118] L.A. Peteanu, R.W. Schoenlein, Q. Wang, R.A. Mathies, C.V. Shank, "The first step in vision occurs in femtoseconds: Complete blue and red spectral studies", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **90** (1993) 11762-11766.
- [119] C. Rullière, T. Amand, X. Marie, "Spectroscopic Methods for Analysis of Sample Dynamics", in: *Femtosecond laser pulses - Principles and experiments*, Springer Science + Business Media, Inc., New-York, USA, (2005), p. 223-283.
- [120] C.V. Shank, B.I. Greene, "Femtosecond spectroscopy and chemistry", *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 732-734.
- [121] N. Tamai, H. Masuhara, "Femtosecond transient absorption spectroscopy of spirooxazine photochromic reaction", *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992) 189-194.
- [122] S. Pommeret, R. Naskrecki, R.A. Crowell, I.A. Shkrob, J.C. Mialocq, "La phase dans une expérience d'absorption pompe-sonde", in: *Réactions ultrarapides en solutions : Approches expérimentales et théoriques*, Ed. CNRS, Paris, France, (2006).
- [123] S. Pommeret, R. Naskrecki, P. van der Meulen, M. Menard, G. Vigneron, T. Gustavsson, "Ultrafast events in the electron photodetachment from the hexacyanoferrate(II) complex in solution", *Chem. Phys. Lett.*, **288** (1998) 833-840.
- [124] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C.F. Sailer, E. Riedle, "Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground", *Appl. Phys. B-Lasers & Opt.*, **96** (2009) 215-231.
- [125] R.R. Alfano, "The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references", 2nd ed., Springer Science + Business Media, Inc., New York, USA, (2006).
- [126] L. Blanchet, A. Mezzetti, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, A. de Juan, "Multivariate curve resolution of rapid-scan FTIR difference spectra of quinone photoreduction in bacterial photosynthetic membranes", *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (2007) 1863-1873.
- [127] A.R. Holzwarth, "Data analysis of time-resolved measurements", in: *Biophysical techniques in Photosynthesis*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, (2004), p. 75-92.
- [128] C. Zscherp, A. Barth, "Reaction-induced infrared difference spectroscopy for the study of protein reaction mechanisms", *Biochem.*, **40** (2001) 1875-1883.
- [129] B.R. Hunt, "Biased estimations for nonparametric identification of linear systems", *Math. Biosci.*, **10** (1971) 215-237.
- [130] A.E. McKinnon, A.G. Szabo, D.R. Miller, "Deconvolution of photoluminescence data", *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 1564-1570.
- [131] A. Banyasz, G. Dancs, E. Keszei, "Optimisation of digital noise filtering in the deconvolution of ultrafast kinetic data", *Radiat. Phys. Chem.*, **74** (2005) 139-145.
- [132] A. Banyasz, E. Matyus, E. Keszei, "Deconvolution of ultrafast kinetic data with inverse filtering", *Radiat. Phys. Chem.*, **72** (2005) 235-242.
- [133] A. Banyasz, E. Keszei, "Model-free deconvolution of femtosecond kinetic data", *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 6192-6207.
- [134] R. Berera, R. van Grondelle, J.T.M. Kennis, "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems", *Photosynth. Res.*, **101** (2009) 105-118.

- [135] B. Dietzek, T. Pascher, V. Sundstrom, A. Yartsev, "Appearance of coherent artifact signals in femtosecond transient absorption spectroscopy in dependence on detector design", *Laser Phys. Lett.*, **4** (2007) 38-43.
- [136] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, J.C. Mialocq, "Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 2340-2352.
- [137] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, "Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy", *Appl. Phys. B-Lasers & Opt.*, **74** (2002) 19-27.
- [138] J.I. Dadap, G.B. Focht, D.H. Reitze, M.C. Downer, "2-photon absorption in diamond and its application to ultraviolet femtosecond pulse-width measurement", *Opt. Lett.*, **16** (1991) 499-501.
- [139] M. Rasmusson, A.N. Tarnovsky, E. Akesson, V. Sundstrom, "On the use of two-photon absorption for determination of femtosecond pump-probe cross-correlation functions", *Chem. Phys. Lett.*, **335** (2001) 201-208.
- [140] N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, "Wave-packet-assisted decomposition of femtosecond transient ultraviolet-visible absorption spectra: Application to excited-state intramolecular proton transfer in solution", *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 3443-3453.
- [141] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, J. Ruthmann, N.P. Ernsting, "Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing", *Phys. Rev. A*, **59** (1999) 2369-2384.
- [142] R.R. Alfano, P.P. Ho, "Self-phase, cross-phase, and induced-phase modulations of ultrashort laser-pulse propagation", *Ieee J. Quant. Elec.*, **24** (1988) 351-364.
- [143] N.P. Ernsting, M. Kaschke, "A reliable pump-probe, broadband spectrometer for subpicosecond transient absorption", *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (1991) 600-608.
- [144] M. Ziolk, M. Lorenc, R. Naskrecki, "Determination of the temporal response function in femtosecond pump-probe systems", *Appl. Phys. B-Lasers & Opt.*, **72** (2001) 843-847.
- [145] J.A.C. Humphrey, "Effect of turbulence on precision of velocity and velocity fluctuation data obtained by photochromic visualization", *Can. J. Chem. Eng.*, **55** (1977) 126-130.
- [146] J.D. Kafka, M.L. Watts, J.W.J. Pieterse, "Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti : Sapphire laser", *Ieee J. Quant. Elec.*, **28** (1992) 2151-2162.
- [147] M. Born, E. Wolf, "Principles of optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light", 7th ed., CUP Archive, Cambridge, UK, (1999).
- [148] B. Zysset, I. Biaggio, P. Gunter, "Refractive indices of orthorhombic KNbO₃. I. Dispersion and temperature dependence", *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **9** (1992) 380-386.
- [149] V.I. Klimov, D.W. McBranch, "Femtosecond high-sensitivity, chirp-free transient absorption spectroscopy using kilohertz lasers", *Opt. Lett.*, **23** (1998) 277-279.
- [150] M. Maroncelli, G.R. Fleming, "Picosecond solvation dynamics of coumarin 153: The importance of molecular aspects of solvation", *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 6221-6239.
- [151] J.M. Beechem, "A 2nd generation global analysis program for the recovery of complex inhomogeneous fluorescence decay kinetics", *Chem. Phys. Lip.*, **50** (1989) 237-251.
- [152] J.M. Beechem, "Global analysis of biochemical and biophysical data", *MetH. Enzym.*, **210** (1992) 37-54.

- [153] J.M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, "Global and target analysis of complex decay phenomena", *Anal. Instrum.*, **14** (1985) 379-402.
- [154] I.H.M. van Stokkum, D.S. Larsen, R. van Grondelle, "Global and target analysis of time-resolved spectra", *Biochim. Biophys. Acta*, **1657** (2004) 82-104.
- [155] M. Ziolk, R. Naskrecki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, "The influence of the excitation geometry on the temporal resolution in femtosecond pump-probe experiments", *Opt. Commun.*, **197** (2001) 467-473.
- [156] A.K. Dioumaev, "Evaluation of intrinsic chemical kinetics and transient product spectra from time-resolved spectroscopic data", *Biophys. Chem.*, **67** (1997) 1-25.
- [157] A.R. Holzwarth, M.G. Muller, "Energetics and kinetics of radical pairs in reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides*. A femtosecond transient absorption study", *Biochem.*, **35** (1996) 11820-11831.
- [158] I.H.M. van Stokkum, L.M.P. Beekman, M.R. Jones, M.E. van Brederode, R. van Grondelle, "Primary electron transfer kinetics in membrane-bound *Rhodobacter sphaeroides* reaction centers: A global and target analysis", *Biochem.*, **36** (1997) 11360-11368.
- [159] U. Megerle, M. Wenninger, R.J. Kutta, R. Lechner, B. Konig, B. Dick, E. Riedle, "Unraveling the flavin-catalyzed photooxidation of benzylic alcohol with transient absorption spectroscopy from sub-pico- to microseconds", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 8869-8880.
- [160] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, V. Farztdinov, "Detecting electronic coherence in excited-state electron transfer in fluorinated benzenes", *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 068301.
- [161] T.A. Roelofs, C.H. Lee, A.R. Holzwarth, "Global target analysis of picosecond chlorophyll fluorescence kinetics from pea-chloroplasts - A new approach to the characterization of the primary processes in photosystem II alpha-units and beta-units", *Biophys. J.*, **61** (1992) 1147-1163.
- [162] K.M. Mullen, M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, "Algorithms for separable nonlinear least squares with application to modelling time-resolved spectra", *J. Glob. Optim.*, **38** (2007) 201-213.
- [163] K.M. Mullen, I.H.M. van Stokkum, "TIMP: An R package for modeling multi-way spectroscopic measurements", *J. Stat. Soft.*, **18** (2007).
- [164] K.A. Johnson, Z.B. Simpson, T. Blom, "Solvated electron pairing with earth alkaline metals in THF. 1. Formation and structure of the pair with divalent magnesium", *Anal. Biochem.*, **387** (2009) 30-41.
- [165] K.A. Johnson, Z.B. Simpson, T. Blom, "Global Kinetic Explorer: A new computer program for dynamic simulation and fitting of kinetic data", *Anal. Biochem.*, **387** (2009) 20-29.
- [166] G. Golub, V. Pereyra, "Separable nonlinear least squares: the variable projection method and its applications", *Inverse Problems*, **19** (2003) R1-R26.
- [167] K.M. Mullen, I.H.M. van Stokkum, "The variable projection algorithm in time-resolved spectroscopy, microscopy and mass spectrometry applications", *Num. Alg.*, **51** (2009) 319-340.
- [168] I.H.M. van Stokkum, "Parameter precision in global analysis of time-resolved spectra", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **46** (1997) 764-768.
- [169] B. Soroushian, I. Lampre, J. Bonin, P. Pernot, S. Pommeret, M. Mostafavi, "Solvation dynamics of the electron produced by two-photon ionization of liquid polyols. 1. Ethylene glycol", *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 1705-1717.

- [170] N. Armstrong, D.B. Hibbert, "An introduction to Bayesian methods for analyzing chemistry data Part 1: An introduction to Bayesian theory and methods", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **97** (2009) 194-210.
- [171] D.B. Hibbert, N. Armstrong, "An introduction to Bayesian methods for analyzing chemistry data Part 2: A review of applications of Bayesian methods in chemistry", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **97** (2009) 211-220.
- [172] J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot, M. Mostafavi, "Solvation dynamics of electron produced by two-photon ionization of liquid polyols. II. Propanediols", *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 4902-4913.
- [173] I. Lampre, J. Bonin, B. Soroushian, P. Pernot, M. Mostafavi, "Formation and solvation dynamics of electrons in polyols", *J. Mol. Liq.*, **141** (2008) 124-129.
- [174] P. Pernot, "Bayesian analysis of signal deconvolution using measured response function", <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00022916/fr/>
- [175] L.J.G.W. van Wilderen, C.N. Lincoln, J.J. van Thor, "Modelling Multi-Pulse Population Dynamics from Ultrafast Spectroscopy", *Plos One*, **6** (2011) e17373.
- [176] G. Cheriaux, J.P. Chambaret, F. Canova, "100 TW ultra-intense femtosecond laser systems", *Proc. SPIE, Internat. Soc. Opt. Engin.*, **5991** (2005) 465-467.
- [177] T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, K. Hamanoue, "Construction of a subpicosecond double-beam laser photolysis system utilizing a femtosecond Ti : sapphire oscillator and three Ti : sapphire amplifiers (a regenerative amplifier and two double passed linear amplifiers), and measurements of the transient absorption spectra by a pump-probe method", *Rev. Sci. Instrum.*, **68** (1997) 4364-4371.
- [178] P.A. Mosierboss, S.H. Lieberman, R. Newbery, "Fluorescence rejection in Raman spectroscopy by shifted-spectra, edge-detection and FFT-filtering techniques", *Appl. Spectrosc.*, **49** (1995) 630-638.
- [179] A.J. Phillips, P.A. Hamilton, "Improved detection limits in Fourier transform spectroscopy from a maximum entropy approach to baseline estimation", *Anal. Chem.*, **68** (1996) 4020-4025.
- [180] A.F. Ruckstuhl, M.P. Jacobson, R.W. Field, J.A. Dodd, "Baseline subtraction using robust local regression estimation", *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, **68** (2001) 179-193.
- [181] T.J. Vickers, R.E. Wambles, C.K. Mann, "Curve fitting and linearity: Data processing in Raman spectroscopy", *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001) 389-393.
- [182] C.A. Lieber, A. Mahadevan-Jansen, "Automated method for subtraction of fluorescence from biological Raman spectra", *Appl. Spectrosc.*, **57** (2003) 1363-1367.
- [183] P.H.C. Eilers, "A perfect smoother", *Anal. Chem.*, **75** (2003) 3631-3636.
- [184] O. Devos, N. Mouton, M. Sliwa, C. Ruckebusch, "Baseline correction methods to deal with artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, **article in press** (2011) DOI : 10.1016/j.aca.2011.1004.1013.
- [185] A.L. Dobryakov, S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, "Coherent and sequential contributions to femtosecond transient absorption spectra of a rhodamine dye in solution", *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 044502.
- [186] A.L. Dobryakov, J.L.P. Lustres, S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, "Femtosecond transient absorption with chirped pump and supercontinuum probe: Perturbative calculation of transient spectra with general lineshape functions, and simplifications", *Chem. Phys.*, **347** (2008) 127-138.
- [187] I. Ioffe, A.L. Dobryakov, A.A. Granovsky, N.P. Ernsting, J.L.P. Lustres, "Photoisomerization around a Fulvene Double Bond: Coherent Population Transfer to the Electronic Ground State?" *ChemPhysChem*, **12** (2011) 1860-1871.

- [188] G.H. Golub, C.F.V. Loan, *"Matrix Computation"*, 3rd ed., The John Hopkins University Press, Baltimore, USA, (1996).
- [189] S. Bijlsma, D.J. Louwerse, A.K. Smilde, *"Rapid estimation of rate constants of batch processes using on-line SW-NIR"*, *Aiche J.*, **44** (1998) 2713-2723.
- [190] E.R. Henry, *"The use of matrix methods in the modeling of spectroscopic data sets"*, *Biophys. J.*, **72** (1997) 652-673.
- [191] E.R. Malinowski, *"Factor Analysis in chemistry"*, Wiley-Interscience, New York, USA, (2002).
- [192] R.I. Shrager, *"Chemical transitions measured by spectra and resolved using singular value decomposition"*, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **1** (1986) 59-70.
- [193] H. Chen, S. VanHuffel, D. VanOrmond, R. DeBeer, *"Parameter estimation with prior knowledge of known signal poles for the quantification of NMR spectroscopy data in the time domain"*, *J. Magn. Reson. Series A*, **119** (1996) 225-234.
- [194] R.G. Brereton, *"Chemometrics: Data analysis for the Laboratory and Chemical Plant"*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, (2003).
- [195] O.M. Kvalheim, *"Interpretation of direct latent-variable projection methods and their aims and use in the analysis of multicomponent spectroscopic and chromatographic data"*, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **4** (1988) 11-25.
- [196] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewy, J. Smeyers-Verbeke, *"Handbook of Chemometrics and Qualimetrics"*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (1998).
- [197] I.T. Jolliffe, *"Principal Component Analysis"*, 2nd ed., Springer Verlag, New-York, USA, (2002).
- [198] I.H.M. van Stokkum, T. Scherer, A.M. Brouwer, J.W. Verhoeven, *"Conformational dynamics of flexibly and semirigidly bridged electron donor-acceptor systems as revealed by spectrotemporal parameterization of fluorescence"*, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 852-866.
- [199] A. de Juan, S.C. Rutan, R. Tauler, *"Two-Way Data Analysis: Multivariate Curve Resolution – Iterative Resolution Methods"*, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.) *Comprehensive Chemometrics* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2009).
- [200] R. Tauler, M. Maeder, *"Two-Way Data Analysis: Multivariate Curve Resolution – Error in Curve Resolution"*, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.) *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2009).
- [201] A. de Juan, R. Tauler, *"Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: Progress in concepts and applications"*, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **36** (2006) 163-176.
- [202] R. Tauler, *"Multivariate curve resolution applied to second order data"*, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **30** (1995) 133-146.
- [203] R. Tauler, D. Barcelo, *"Multivariate curve resolution applied to liquid-chromatography - diodearray detection"*, *Trends Anal. Chem.*, **12** (1993) 319-327.
- [204] C. Ruckebusch, L. Duponchel, B. Sombret, J.P. Huvenne, J. Saurina, *"Time-resolved step-scan FT-IR spectroscopy: Focus on multivariate curve resolution"*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **43** (2003) 1966-1973.
- [205] J. Saurina, S. HernandezCassou, R. Tauler, *"Second order multivariate curve resolution applied to the flow injection analysis of mixtures of amino acids"*, *Anal. Chim. Acta*, **335** (1996) 41-49.
- [206] J. Saurina, C. Leal, R. Compano, M. Granados, R. Tauler, M.D. Prat, *"Determination of triphenyltin in sea-water by excitation-emission matrix fluorescence and multivariate curve resolution"*, *Anal. Chim. Acta*, **409** (2000) 237-245.

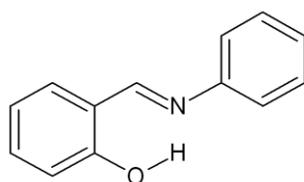
- [207] E. Levina, A.S. Wagaman, A.F. Callender, G.S. Mandair, M.D. Morris, "Estimating the number of pure chemical components in a mixture by maximum likelihood", *J. Chemom.*, **21** (2007) 24-34.
- [208] M. Maeder, "Evolving Factor Analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks", *Anal. Chem.*, **59** (1987) 527-530.
- [209] A. de Juan, S. Navea, J. Diewok, R. Tauler, "Local rank exploratory analysis of evolving rank-deficient systems", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **70** (2004) 11-21.
- [210] H.R. Keller, D.L. Massart, "Evolving Factor Analysis", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **12** (1992) 209-224.
- [211] W. Windig, J. Guilment, "Interactive self-modeling mixture analysis", *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1425-1432.
- [212] W. Windig, D.A. Stephenson, "Self-modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using the simplisma approach", *Anal. Chem.*, **64** (1992) 2735-2742.
- [213] R. Bro, S. DeJong, "A fast non-negativity-constrained least squares algorithm", *J. Chemom.*, **11** (1997) 393-401.
- [214] R. Bro, N.D. Sidiropoulos, "Least squares algorithms under unimodality and non-negativity constraints", *J. Chemom.*, **12** (1998) 223-247.
- [215] A. de Juan, Y. van der Heyden, R. Tauler, D.L. Massart, "Assessment of new constraints applied to the alternating least squares method", *Anal. Chim. Acta*, **346** (1997) 307-318.
- [216] F.J. Knorr, H.R. Thorsheim, J.M. Harris, "Multichannel detection and numerical resolution of overlapping chromatographic peaks", *Anal. Chem.*, **53** (1981) 821-825.
- [217] M.H. van Benthem, M.R. Keenan, D.M. Haaland, "Application of equality constraints on variables during alternating least squares procedures", *J. Chemom.*, **16** (2002) 613-622.
- [218] P.J. Gemperline, E. Cash, "Advantages of soft versus hard constraints in self-modeling curve resolution problems. Alternating least squares with penalty functions", *Anal. Chem.*, **75** (2003) 4236-4243.
- [219] R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski, "Selectivity, local rank, 3-way data-analysis and ambiguity in multivariate curve resolution", *J. Chemom.*, **9** (1995) 31-58.
- [220] P. Bugnon, J.C. Chottard, J.L. Jestin, B. Jung, G. Laurency, M. Maeder, A.E. Merbach, A.D. Zuberbuhler, "2nd order globalization for the determination of activation parametric in kinetics", *Anal. Chim. Acta*, **298** (1994) 193-201.
- [221] R. Tauler, M. Maeder, A. de Juan, "Multiset Data Analysis: Extended Multivariate Curve Resolution", in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.) *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2009).
- [222] R. Tauler, "Calculation of maximum and minimum band boundaries of feasible solutions for species profiles obtained by multivariate curve resolution", *J. Chemom.*, **15** (2001) 627-646.
- [223] C. Ruckebusch, A. De Juan, L. Duponchel, J.P. Huvenne, "Matrix augmentation for breaking rank-deficiency: A case study", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **80** (2006) 209-214.
- [224] K.H. Muller, T. Plesser, "Variance reduction by simultaneous multindexponential analysis of data sets from different experiments", *Eur. Biophys. J.*, **19** (1991) 231-240.
- [225] M. Amrhein, B. Srinivasan, D. Bonvin, M.M. Schumacher, "On the rank deficiency and rank augmentation of the spectral measurement matrix", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **33** (1996) 17-33.
- [226] A. Izquierdo-Ridorsa, J. Saurina, S. Hernandez-Cassou, R. Tauler, "Second-order multivariate curve resolution applied to rank-deficient data obtained from acid-base

- spectrophotometric titrations of mixtures of nucleic bases*", Chemom. Intell. Lab. Syst., **38** (1997) 183-196.
- [227] L. Blanchet, C. Ruckebusch, A. Mezzetti, J.P. Huvenne, A. de Juan, "Monitoring and Interpretation of Photoinduced Biochemical Processes by Rapid-Scan FTIR Difference Spectroscopy and Hybrid Hard and Soft Modeling ", J. Phys. Chem. B, **113** (2009) 6031-6040.
- [228] P. Cutler, P.J. Gemperline, A. de Juan, "Experimental monitoring and data analysis tools for protein folding Study of steady-state evolution and modeling of kinetic transients by multitechnique and multiexperiment data fusion", Anal. Chim. Acta, **632** (2009) 52-62.
- [229] P. Changenet-Barret, P. Plaza, M.M. Martin, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, Y. Imamoto, M. Kataoka, "Structural Effects on the Ultrafast Photoisomerization of Photoactive Yellow Protein. Transient Absorption Spectroscopy of Two Point Mutants", J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 11605-11613.
- [230] J. Conyard, M. Kondo, I.A. Heisler, G. Jones, A. Baldrige, L.M. Tolbert, K.M. Solntsev, S.R. Meech, "Chemically Modulating the Photophysics of the GFP Chromophore ", J. Phys. Chem. B, **115** (2011) 1571-1576.
- [231] E. Bezemer, S.C. Rutan, "Multivariate curve resolution with non-linear fitting of kinetic profiles", Chemom. Intell. Lab. Syst., **59** (2001) 19-31.
- [232] A. de Juan, M. Maeder, M. Martinez, R. Tauler, "Combining hard- and soft-modelling to solve kinetic problems", Chemom. Intell. Lab. Syst., **54** (2000) 123-141.
- [233] A. de Juan, M. Maeder, M. Martinez, R. Tauler, "Application of a novel resolution approach combining soft- and hard-modelling features to investigate temperature-dependent kinetic processes", Anal. Chim. Acta, **442** (2001) 337-350.
- [234] M. Maeder, Y.M. Neuhold, "Practical data analysis in chemistry", Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (2007).
- [235] M. Maeder, A.D. Zuberbuhler, "Nonlinear least-squares fitting of multivariate absorption data", Anal. Chem., **62** (1990) 2220-2224.
- [236] L. Blanchet, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, A. de Juan, "Hybrid hard- and soft-modeling applied to difference spectra", Chemom. Intell. Lab. Syst., **89** (2007) 26-35.
- [237] S. Aloise, C. Ruckebusch, L. Blanchet, J. Rehault, G. Buntinx, J.P. Huvenne, "The benzophenone $S-I(n,\pi^*) \rightarrow T-I(n,\pi^*)$ states intersystem crossing reinvestigated by ultrafast absorption spectroscopy and multivariate curve resolution", J. Phys. Chem. A, **112** (2008) 224-231.
- [238] L. Blanchet, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, A. de Juan, "Focus on the potential of hybrid hard- and soft-MCR-ALS in time resolved spectroscopy", J. Chemom., **22** (2008) 666-673.
- [239] C. Ruckebusch, S. Aloise, L. Blanchet, J.P. Huvenne, G. Buntinx, "Reliable multivariate curve resolution of femtosecond transient absorption spectra", Chemom. Intell. Lab. Syst., **91** (2008) 17-27.
- [240] J. Jaumot, R. Tauler, "MCR-BANDS: A user friendly MATLAB program for the evaluation of rotation ambiguities in Multivariate Curve Resolution", Chemom. Intell. Lab. Syst., **103** (2010) 96-107.
- [241] M. Vosough, C. Mason, R. Tauler, M. Jalali-Heravi, M. Maeder, "On rotational ambiguity in model-free analyses of multivariate data", J. Chemom., **20** (2006) 302-310.
- [242] A.K. Smilde, H.C.J. Hoefsloot, H.A.L. Kiers, S. Bijlsma, H.F.M. Boelens, "Sufficient conditions for unique solutions within a certain class of curve resolution models", J. Chemom., **15** (2001) 405-411.

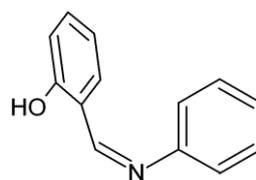
- [243] C. Ruckebusch, N. Mouton, T. Gladysz, A. Rendelmann, G. Buntinx, M. Sliwa, "Chemometric analysis of femtosecond transient absorption spectroscopy data: Study of the photochromism of anils", *Sci. China-Phys. Mech. Astro.*, **53** (2010) 1024-1035.
- [244] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloise, O. Poizat, G. Buntinx, R. Metivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi, "Comparative Investigation of Ultrafast Photoinduced Processes in Salicylidene-Aminopyridine in Solution and Solid State", *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 11959-11968.
- [245] N. Mouton, M. Sliwa, G. Buntinx, C. Ruckebusch, "Deconvolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data in multivariate curve resolution. Application to the characterization of ultrafast photo-induced intramolecular proton transfer", *J. Chemom.*, **24** (2010) 424-433.
- [246] N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch, "Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **105** (2011) 74-82.
- [247] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson, A. Idrissi, S. Aloise, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, "Investigation of ultrafast photoinduced processes for salicylidene aniline in solution and gas phase: toward a general photo-dynamical scheme", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 661-669.
- [248] M. Sajadi, A.L. Dobryakov, E. Garbin, N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko, "Time-resolved fluorescence spectra of cis-stilbene in hexane and acetonitrile", *Chem. Phys. Lett.*, **489** (2010) 44-47.
- [249] A. Weigel, N.P. Ernsting, "Excited Stilbene: Intramolecular Vibrational Redistribution and Solvation Studied by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 7879-7893.
- [250] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, "Subpicosecond transient absorption analysis of the photophysics of 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine in solution", *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19380-19388.
- [251] G. Porter, M.R. Topp, "Nanosecond flash photolysis and absorption spectra of excited singlet states", *Nature*, **220** (1968) 1228-1229.
- [252] R.V. Bensasson, J.C. Gramain, "Benzophenone triplet properties in acetonitrile and water - Reduction by lactams", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **76** (1980) 1801-1810.
- [253] N.K. Shrestha, E.J. Yagi, Y. Takatori, A. Kawai, Y. Kajii, K. Shibuya, K. Obi, "Photochemical alpha-cleavage reaction of benzoin and its derivatives", *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **116** (1998) 179-185.
- [254] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, A. Zalkin, "Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate", *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 1968-1983.
- [255] F. Salin, C. Rullière, "How to manipulate and change the characteristics of laser pulses", in: *Femtosecond laser pulses - Principles and experiments*, Springer Science + Business Media, Inc., New-York, USA, (2005), p. 175-195.
- [256] F. Zernike, P.R. Berman, "Generation of far infrared as a difference frequency", *Phys. Rev. Lett.*, **15** (1965) 999-1002.
- [257] K.Q. Levenberg, "A method for the solution of certain non-linear problems in Least-squares", *Appl. Math.*, **2** (1944) 164.
- [258] D.W. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters", *J. Soc. Indus. Appl. Math.*, **11** (1963) 431-441.

Aide mémoire

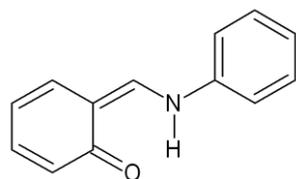
Conformations du SA



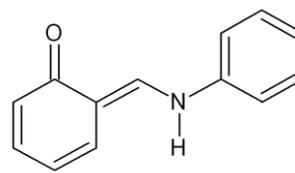
Forme *trans*-énol



Forme *cis*-énol

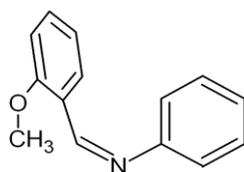


Forme *cis*-cétone

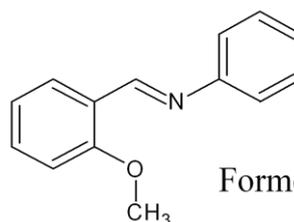


Forme *trans*-cétone

Conformations du SAOMe



Forme *cis*



Forme *trans*

Titre : Ré-investigation de la photo-dynamique du salicylidène aniline par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et analyse multivariée des données

Résumé :

Cette thèse s'intéresse à la photo-dynamique du photochromisme du salicylidène aniline (SA) en solution afin d'en proposer un mécanisme général. Le photochromisme du SA faisant intervenir un transfert de proton intramolécule ultra-rapide, l'étude expérimentale a été principalement conduite par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde à différentes longueurs d'onde d'excitation.

L'observation de processus photo-induits ultra-rapides par les techniques de spectroscopie de type pompe-sonde requiert la mesure et la prise en compte de la fonction de réponse instrumentale. En effet, des effets physiques peuvent affecter la structure des données spectrocinétiques, voire provoquer certaines distorsions, et la convolution limite la résolution temporelle des acquisitions. La première étape de ce travail a donc été d'adapter des méthodes chimiométriques de résolution des données multivariées à cette spécificité. L'approche proposée a consisté à implémenter une contrainte cinétique adaptée dans une résolution multivariée de courbes par moindres carrés alternés (MCR-ALS). Les développements méthodologiques ont été validés sur des données simulées avant d'être appliqués à l'étude spectroscopique du SA.

Les principaux résultats obtenus concernent 1) le transfert de proton intramolécule, qui a été estimé à 60 fs, 2) la compétition avec un mécanisme de rotation qui a pu être caractérisé, 3) la dépendance des rendements quantiques avec la longueur d'onde d'excitation. Cette thèse propose ainsi une caractérisation complète des processus photo-induits pour le SA, c'est-à-dire les vitesses de réaction et les spectres de toutes les espèces transitoires.

Mots-clés :

Photochromisme, anils, transfert de proton intramolécule, résolution temporelle, convolution, chimiométrie, cinétique.

Title: Re-investigation of the photo-dynamics of Salicylidene Aniline by femtosecond transient absorption spectroscopy and multivariate data analysis.

Abstract:

This work is interested in the photo-dynamics of photochromism of salicylidene aniline (SA) in solution aiming at proposing a general mechanism. As the photochromism of SA involves an ultrafast intramolecular proton transfer, the experimental study consisted mainly in femtosecond transient absorption spectroscopy at different excitation wavelengths.

The observation of ultrafast photo-induced processes by pump-probe spectroscopy techniques requires measuring and taking into account the instrumental response function. Indeed some physical effects affect the structure of spectrokinetic data, some distortions may be observed, as well as convolution limiting the time resolution of the measurement. The first part of this work dealt with an adaptation of multivariate chemometric tools, to take into account these specificities. The proposed approach implements a dedicated kinetic constraint into the multivariate curve resolution-alternating least squares method (MCR-ALS). The methodological developments were validated on simulated data and then being applied to the spectroscopic study of SA.

The main points are: 1) the intramolecular proton transfer, which was estimated at 60 fs, 2) the existence of a competitive rotation mechanism which was characterized, 3) the excitation wavelength dependence of quantum yields values. Finally, a complete characterization of the photo-induced processes of SA, *i.e.* the reaction rates and the spectra of all the transient species, was provided and discussed.

Keywords:

Photochromism, anils, intramolecular proton transfer, time resolution, convolution, chemometrics, kinetic.