

the 20 000 524

50376
1999
251

THESE DE DOCTORAT

de

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

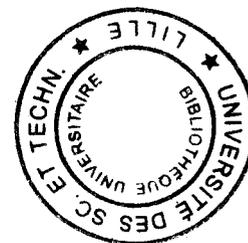
présentée par

Claude DIDIERJEAN

Ingénieur INSA

Etude de la photoréactivité et de la structure de l'état excité S_1 de quelques hétérocycles azotés dérivés du biphenyle en solution par spectrométrie Raman de résonance picoseconde.

Soutenue le 25 Juin 1999



devant le Jury composé de

Mr. Jean-Pierre Sawerysyn
Mr. Jean-Pierre Perchard
Mr. Claude Rullière
Mr. Jacques Corset
Mr. Ryszard Naskrecki
Mr. Guy Buntinx

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

A mes Parents,

A Céline,

qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Claude Rullière, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux, et Jean-Pierre Perchard, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, pour l'honneur qu'il m'ont fait en ayant accepté d'être rapporteurs de ce travail auprès de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Jean-Pierre Sawerysyn, Professeur à l'USTL, Jacques Corset, Directeur de Recherche CNRS au LADIR de Thiais, et Ryszard Naskrecki, Maître de conférence à l'Université de Poznan (Pologne), pour avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie le CNRS et la région Nord - Pas de Calais pour m'avoir permis de réaliser ces travaux en m'accordant une bourse de Docteur Ingénieur.

Cette thèse a été réalisée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, dans le cadre du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA), au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), dirigé successivement par Messieurs Jacques Corset et Daniel Bougeard, Directeurs de Recherche CNRS.

Je remercie très sincèrement Messieurs Guy Buntinx, Chargé de Recherche CNRS, et Olivier Poizat, Directeur de Recherche CNRS, pour avoir encadré ce travail et pour leur très grande disponibilité.

Enfin, je remercie aussi tous mes amis et collègues du Laboratoire, avec une mention spéciale pour Vincent et Thierry.

- SOMMAIRE -

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : Rappels Généraux.</u>	7
I. Réactivité de 44BPY, 4PPY et 22BPY en solution.	9
I.1. Propriétés photophysiques.	9
I.2. Réactivité photochimique.	11
I.2.1. Photoréduction par les amines.	12
I.2.2. Photoréduction par les alcools.	13
II. Principales caractéristiques vibrationnelles de l'état fondamental et quelques intermédiaires réactionnels de 44BPY, 4PPY et 22BPY.	17
Références.	19
<u>Chapitre II : Principe de la spectroscopie Raman de résonance picoseconde et mise en œuvre expérimentale.</u>	21
I. Rappels sur la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps.	23
I.1. Diffusion Raman et Raman de résonance.	23
I.2. Principe, avantages et limites de la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps.	27
I.3. Techniques expérimentales.	29
I.3.1. Source laser d'impulsions courtes.	29
I.3.2. Synchronisation des impulsions de pompe et de sonde.	32
I.3.3. Dispersion et détection du signal Raman.	33
II. Dispositif expérimental de spectroscopie Raman de résonance picoseconde utilisé dans notre étude.	34
II.1. Source laser d'impulsions picosecondes.	34
II.2. Description du dispositif de spectroscopie Raman de résonance picoseconde.	37

III. Conditions expérimentales.	38
III.1. Conditions d'enregistrement des spectres Raman picosecondes.	38
III.1.1. Choix des longueurs d'onde de pompe et de sonde.	38
III.1.2. Résolutions spectrale et temporelle.	38
III.1.3. Définition et détermination du temps $t=0$ (retard pompe - sonde nul).	39
III.1.4. Calibration du détecteur CCD.	40
III.2. Acquisition et traitement des spectre Raman de résonance picoseconde.	40
III.3. Préparation des échantillons.	40

Références.	42
-------------	----

Chapitre III : Analyse de la réactivité de l'état excité S_1 de 22BPY, 44BPY et 4PPY à l'échelle picoseconde.

45

I. Résultats expérimentaux.	47
I.1. 22BPY en solution.	47
I.2. 44BPY en solution.	50
I.2.1. Solvants « non réactifs ».	50
I.2.2. Solvants alcooliques.	52
I.3. 4PPY en solution.	59

II. Discussion du processus de photoréduction de l'état excité S_1 de 44BPY et 4PPY dans les alcools.	62
II.1. Mécanisme de photoréduction.	62
II.2. Rendement de photoréduction de l'état excité S_1 .	66
II.3. Remarques concernant la réactivité exceptionnelle de l'état excité S_1 ($n\pi^*$) de 44BPY.	69

Références.	73
-------------	----

Chapitre IV : Analyse vibrationnelle et structurale de l'état excité S_1 de 22BPY, 44BPY et 4PPY.

75

I. Etat excité S_1 de 44BPY.	83
I.1. Dénombrement.	83

I.2. Résultats expérimentaux.	86
I.3. Nature électronique de l'état excité S_1 de 44BPY.	95
I.4. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY.	95
I.5. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 et ses dérivés isotopiques - d_4 et - d_8 .	100
I.6. Structure de l'état excité S_1 de 44BPY.	104
I.7. Effets de solvant.	107
II. Etat excité S_1 de 4PPY.	111
II.1. Dénombrement.	111
II.2. Résultats expérimentaux.	113
II.3. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY.	116
II.4. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY	116
II.5. Structure de l'état excité S_1 de 4PPY.	119
III. Etat excité S_1 de 22BPY.	121
III.1. Dénombrement.	121
III.2. Résultats expérimentaux.	124
III.3. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY.	130
III.4. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 et du dérivé perdeutéérié 22BPY- d_8 .	132
III.5. Structure de l'état excité S_1 de 22BPY.	137
Références.	139
<u>Conclusion</u>	141
<u>Annexe 1</u> : Spectres et tableaux de données vibrationnelles de référence.	147
<u>Annexe 2</u> : Principe de fonctionnement de la source laser d'impulsions picoseconde amplifiées accordables.	159
<u>Annexe 3</u> : Publications relatives à ce travail	185

INTRODUCTION

L'étape initiale de toute réaction photochimique est la formation d'un état excité consécutive à l'absorption d'énergie lumineuse. Cet état se trouve ensuite engagé soit dans un processus photophysique de désactivation, soit dans un processus photochimique conduisant à la formation d'une espèce chimique nouvelle. Les états excités sont caractérisés d'une part par un important excès d'énergie relativement à l'état fondamental, et d'autre part par une structure et une configuration électronique propres qui leur confèrent une réactivité spécifique. Ils constituent les intermédiaires clés des réactions photochimiques. Leur identification, leur caractérisation structurale et l'analyse de leur comportement cinétique sont donc des paramètres essentiels à la compréhension des mécanismes réactionnels en photochimie. Les techniques d'analyse en temps réel le plus souvent mises en oeuvre pour l'étude des états excités sont les spectroscopies électroniques telles que l'absorption UV-visible et la fluorescence résolues dans le temps. Elles conduisent essentiellement à des informations sur la durée de vie et la cinétique des états excités et intermédiaires réactionnels. En phase condensée, la nature et la structure des espèces transitoires ne peuvent généralement pas être obtenues par ces méthodes. De ce point de vue, les techniques d'analyse vibrationnelles sont beaucoup plus appropriées. L'absorption infrarouge reste à ce jour relativement peu développée en spectroscopie résolue dans le temps, principalement en raison des difficultés technologiques rencontrées dans ce domaine spectral. La spectroscopie Raman de résonance offre par contre les spécificités de la spectroscopie vibrationnelle avec les avantages liés à la détection dans le domaine spectral UV-visible. Son application à l'échelle de temps picoseconde reste très restreinte comparativement aux spectroscopies électroniques. Ceci s'explique par un développement plus tardif en raison d'une part, de la difficulté de générer des impulsions laser picosecondes accordables sur un large domaine spectral, et d'autre part, de la limitation imposée par la fluorescence qui restreint considérablement le nombre de systèmes chimiques potentiellement compatibles avec cette technique d'analyse.

L'étude d'espèces transitoires en phase condensée par spectroscopie résolue dans le temps constitue l'un des principaux axes de recherche développés au LASIR. Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'intègrent dans le cadre d'une large thématique portant sur l'étude de la réactivité photochimique de la fonction imine (=N-). Principalement gouvernée par la présence de la paire d'électrons libres, elle est très riche et recouvre, selon les conditions

expérimentales, des processus élémentaires tels que les transferts d'énergie, d'atome d'hydrogène, de proton et d'électron. Ainsi, la réactivité photochimique de quelques molécules hétérocycliques azotées dérivées du biphenyle (phénylpyridines, bipyridines, bipyrimidine) a été étudiée par spectrométrie d'absorption UV-visible transitoire dans des domaines temporels allant des subpicosecondes aux microsecondes [1-11]. Les résultats montrent que ces molécules peuvent être photoréduites en présence de donneurs d'électron et/ou de donneurs d'atome d'hydrogène. Un aspect essentiel de ces résultats est le fait que ces processus de photoréduction peuvent intervenir simultanément à partir des états excités singulet (S_1) et triplet (T_1). Ces molécules constituent donc des modèles pour l'étude des réactivités relatives de ces deux types d'états excités vis-à-vis des réducteurs. Ceci est particulièrement intéressant pour ce qui concerne le processus de transfert d'atome d'hydrogène, pour lequel les chimistes possèdent très peu de données en raison de la rareté des molécules présentant une double réactivité singulet-triplet. A notre connaissance, exceptés quelques travaux épars [12-17], les seules études détaillées ayant trait à cette question des réactivités relatives des états excités singulet et triplet vis-à-vis des donneurs d'hydrogène sont celles récemment réalisées conjointement par les équipes de W.M. Nau en Suisse et J.C. Scaiano au Canada pour quelques cétones et azoalcanes [18-22]. Les auteurs observent que la différence de réactivité entre les deux états est évidemment liée à l'écart d'énergie qui les sépare, mais suggèrent que, en dehors de ce facteur énergétique, des différences de structure et de configuration électronique doivent également constituer des paramètres essentiels. Pour essayer de déterminer l'importance de ce facteur structural dans la réactivité des hétérocycliques azotés mentionnés ci-dessus, des études par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps aux échelles nano/microseconde ont été menées parallèlement aux expériences d'absorption transitoire [4-9,23,24]. Des informations sur les propriétés structurales de l'état excité T_1 et de quelques produits de photoréduction transitoires tels que l'anion et le radical N-hydrogéné ont ainsi pu être obtenues. Cependant aucun renseignement d'ordre structural n'a encore été fourni sur l'état singulet excité S_1 de ces espèces dont la durée de vie est toujours inférieure à 100 ps.

L'objectif premier des travaux présentés dans ce mémoire est la caractérisation vibrationnelle et structurale de l'état S_1 de quelques hétérocycles en solution dans différents solvants, par spectrométrie Raman de résonance picoseconde. Les molécules qui ont fait l'objet de cette

étude sont la 4-phénylpyridine (notée 4PPY), la 4,4'-bipyridine (notée 44BPY) et la 2,2'-bipyridine (notée 22BPY). Pour les deux dernières, l'interprétation des spectres en terme de structure a été étayée par les données obtenues pour quelques dérivés isotopiques. Un second point important de ce travail est l'analyse de l'évolution cinétique des spectres Raman résolus dans le temps dans le domaine picoseconde, pour compléter celle effectuée auparavant par absorption transitoire et mieux caractériser les propriétés photophysiques et la réactivité photochimique de ces molécules aux temps courts. Notamment pour les 4-phénylpyridine et 4,4'-bipyridine pour lesquelles un processus de photoréduction extrêmement rapide en présence de donneurs d'atome d'hydrogène a été mis en évidence [10,11], nous nous sommes attachés à étudier en détail la nature de ce processus réactionnel qui restait peu clair.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons brièvement les résultats antérieurs concernant les propriétés photophysiques et photochimiques des 22BPY, 44BPY et 4PPY, puis nous présentons une synthèse des principales caractéristiques vibrationnelles de ces molécules et de quelques intermédiaires réactionnels déjà étudiés. Le second chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental de spectroscopie Raman de résonance picoseconde développé pour cette étude. Quelques rappels sur cette technique d'analyse sont préalablement présentés. Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de l'étude de la photoréactivité en solution des 44BPY, 4PPY et 22BPY dans le domaine picoseconde par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps. Dans le dernier chapitre, nous proposons une analyse vibrationnelle et structurale détaillée de l'état excité S_1 de ces trois espèces.

- REFERENCES -

- [1] F. Elisei, U. Mazzucato, H. Görner, D.J. Schulte-Frohlinde, *Photochem. Photobiol.* **50A**, 209, 1989.
- [2] R.D. Saini, S. Dhanya, P.K. Bhattacharyya, *J. Photochem. Photobiol.* **43A**, 91, 1988.
- [3] A. Harriman, *J. Photochem.* **8**, 205, 1978.
- [4] B. Bayri, G. Buntinx, O. Poizat, P. Valat, V. Wintgens, *Springer Series in Physics Vol. 68*, 127, 1992.
- [5] G. Buntinx, O. Poizat, P. Valat, V. Wintgens, R. Righini, P. Foggi, *J. Chim. Phys.* **90**, 1733, 1993.
- [6] O. Poizat, G. Buntinx, *J. Phys. Chem.* **99**, 9403, 1995.
- [7] G. Buntinx, O. Poizat, N. Leygue, *J. Phys. Chem.* **99**, 2343, 1995.
- [8] O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, M. Bridoux, *J. Phys. Chem.* **97**, 5905, 1993.
- [9] G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **95**, 9347, 1991.
- [10] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **100**, 19380, 1996.
- [11] G. Buntinx, R. Naskrecki, C. Didierjean, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **101**, 8768, 1997.
- [12] N.J. Turro, R. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7113, 1969.
- [13] J.C. Scaiano, *J. Photochem.* **2**, 81, 1973.
- [14] D.R. Charney, J.C. Dalton, R.R. Hautula, J.J. Snyder, N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1407, 1974.
- [15] P.J. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **9**, 5385, 1968.
- [16] P.J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **66**, 1, 1976.
- [17] A. Henne, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 300, 1977.
- [18] W.N. Nau, F.L. Cozens, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2275, 1996.
- [19] W. Adam, J.N. Moorthy, W.M. Nau, J.C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **62**, 8082, 1997.
- [20] W.N. Nau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**(3), 476, 1998.
- [21] W.N. Nau, W. Adam, J.C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 92, 1996.
- [22] W.N. Nau, G. Greiner, J. Wall, H. Rau, M. Olivucci, M.A. Robb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**(3), 486, 1998.
- [23] O. Poizat, M. Ventura, G. Buntinx, *Spectrosc. Lett.* **23**(6), 701, 1990.
- [24] O. Poizat, G. Buntinx, M. Ventura, M.F. Lautié, *J. Phys. Chem.* **95**, 1245, 1991.

CHAPITRE I

Rappels généraux

Nous présentons dans ce premier chapitre un résumé des principaux résultats obtenus antérieurement à cette étude relatifs aux propriétés photophysiques et photochimiques de 44BPY, 4PPY et 22BPY en solution, ainsi qu'aux propriétés vibrationnelles et structurales de ces molécules à l'état fondamental et de quelques espèces intermédiaires impliquées dans leur réactivité photochimique.

I. Réactivité de 44BPY, 4PPY et 22BPY en solution.

I.1. Propriétés photophysiques.

Les propriétés photophysiques de 44BPY, 4PPY et 22BPY ont été essentiellement étudiées par absorption transitoire à l'échelle nano/microseconde [1-9] et subpicoseconde [10,11]. Après excitation dans une transition $S_1 \rightarrow S_n$ $\pi\pi^*$ permise et relaxation vers l'état S_1 , un processus de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ très rapide est observé dans tous les solvants. L'évolution temporelle des spectres d'absorption au cours de ce processus est présentée en exemple figure I.1 pour 44BPY dans l'eau [10]. On observe le déclin des bandes d'absorption de l'état excité S_1 ($\lambda_{\max} = 378, 590$ nm) et l'apparition de celle de l'état excité T_1 ($\lambda_{\max} = 335$ nm).

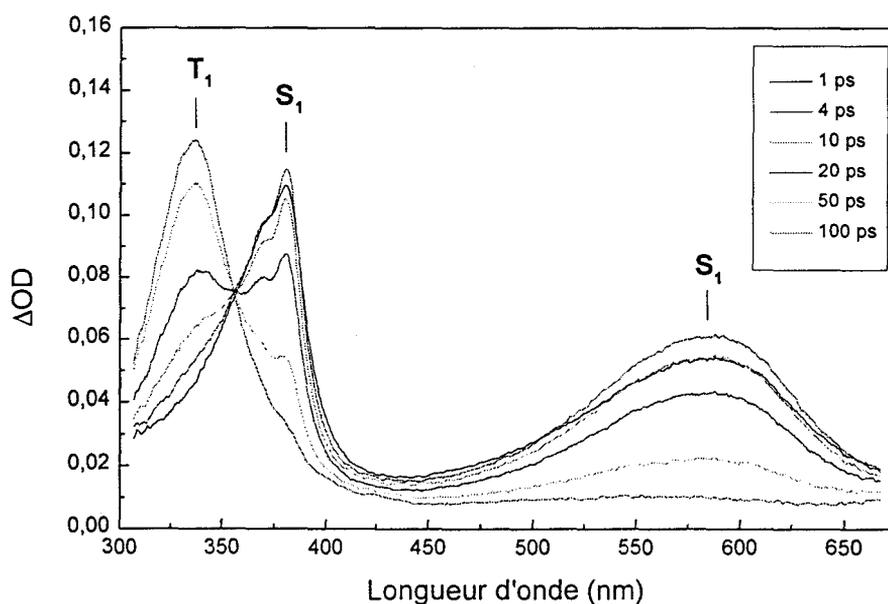


Figure I.1 : Spectres d'absorption transitoire enregistrés entre 1 et 100 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY dans l'eau [10].

Chapitre I

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption $S_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$ dans quelques solvants sont présentées dans le tableau I.1.

solvant	44BPY		4PPY		22BPY	
	S_1	T_1	S_1	T_1	S_1	T_1
CH ₃ CN	374, 580	340	370, 575	352	363, 530	355
H ₂ O	378, 590	335	370, 575	357	367, 527	360
C ₆ H ₁₄	365, 562	340	368, 555	352	365, 525	355
MeOH	370, 590	340	370, 575	355	365, 528	355
2-PrOH	378, 586	340	370, 575	355	367, 527	355

Tableau I.1 : Valeurs dans quelques solvants des longueurs d'onde d'absorption (λ_{\max} en nm) des transitions $S_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$ de 44BPY [10], 4PPY [11] et 22BPY [10].

Les durées de vie de S_1 et les rendements de croisement intersystème relatifs $k_{\text{CIS}}(\text{rel})$ dans les mêmes solvants, sont regroupés dans le tableau I.2. Pour 22BPY, le croisement intersystème est le processus de désactivation dominant dans tous les solvants ($\phi \sim 0.83$ [2]) et les durées de vie de l'état S_1 sont comparables. Pour 44BPY et 4PPY, elles sont sensiblement plus courtes dans les alcools et les alcanes que dans l'eau et le *n*-hexane, en accord avec l'existence d'un second processus de désactivation de S_1 . Il s'agit d'une réaction parallèle de réduction photochimique qui conduit à la formation du radical N-hydrogéné RH^{\bullet} correspondant (paragraphe I.2.2).

solvant	44BPY		4PPY		22BPY	
	τ_{S_1}	$k_{\text{CIS}}(\text{rel})$	τ_{S_1}	$k_{\text{CIS}}(\text{rel})$	τ_{S_1}	$k_{\text{CIS}}(\text{rel})$
CH ₃ CN	41	0.9	100	0.81	64	0.8
H ₂ O	27	1.0	84	0.87	54	1.0
C ₆ H ₁₄	11	0.6	22	1.0	74	0.8
CH ₃ OH	11.5	0.8	28	0.87	77	0.9
2-PrOH	18	0.7	30	0.83	53	1.0

Tableau I.2 : Valeurs des durées de vie τ_{S_1} (en ps) et des constantes de croisement intersystème relatives $k_{\text{CIS}}(\text{rel})$ de l'état excité S_1 de 44BPY [10], 4PPY [11] et 22BPY [10].

L'analogie des spectres d'absorption de l'état T_1 de 44BPY, 22BPY, 4PPY avec celui de l'état T_1 du biphényle [12] ($\lambda_{\max} = 370$ nm), ainsi que des durées de vie ($\tau_{1/2} \sim 70$ μ s dans tous les cas), suggère une configuration électronique de nature $\pi\pi^*$ pour les hétérocycles azotés. Les spectres de l'état excité S_1 de 44BPY, 22BPY et 4PPY, notablement différents de celui de l'état S_1 $\pi\pi^*$ du biphényle ($\lambda_{\max} = 390, 655$ nm), suggèrent par contre un état de nature $n\pi^*$. La durée de vie de S_1 , beaucoup plus courte pour les hétérocycles que pour le biphényle (16 ns dans le *n*-hexane [13]), est en accord avec cette attribution. Un croisement intersystème très rapide est en effet attendu entre deux états singulet et triplet de natures $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$, respectivement (règles de El-Sayed [14,15]). Les configurations électroniques proposées sont conservées dans tous les solvants étudiés (polaires, apolaires, protiques, aprotiques), les spectres d'absorption ne présentant pas de modifications notables. Ces résultats sont en accord avec l'absence de fluorescence de 44BPY en solution [16,17] qui suggère un processus de croisement intersystème (CIS) $S_1 \rightarrow T_1$ très rapide et donc un état singulet de nature $n\pi^*$. Ils sont également en accord avec la très faible fluorescence observée pour 22BPY [18,19,22] qui dénote pour des raisons identiques un état S_1 de nature $n\pi^*$. Pour 4PPY par contre, des mesures de luminescence indiquent l'apparition d'une fluorescence importante en passant des solvants organiques aux solutions aqueuses [17,20,21]. Les auteurs concluent à un accroissement de la durée de vie de S_1 dans l'eau et deux hypothèses ont été avancées. Testa et coll. [20] proposent une déstabilisation de l'état $n\pi^*$ du fait de liaisons hydrogène et inversion avec un état $\pi\pi^*$ voisin. Pour Sarkar et coll. [17], la déstabilisation de l'état $n\pi^*$ par liaison hydrogène en milieu aqueux atténue le couplage vibronique entre états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ [23,24], défavorisant le processus non radiatif de conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ en faveur de la fluorescence. Ces conclusions sont en désaccord avec l'analogie des spectres et des durées de vie de S_1 mesurés dans l'eau et l'acétonitrile par absorption transitoire (Tableau I.2), qui montre sans ambiguïté que l'état S_1 est de nature $n\pi^*$ dans l'eau.

I.2. Réactivité photochimique.

La réactivité photochimique de la fonction imine en solution est caractérisée principalement par deux types de réactions de photoréduction, soit par transfert d'électron en présence d'amine par exemple, soit par transfert d'atome d'hydrogène en présence d'alcool.

I.2.1. Photoréduction par les amines.

Les études combinées par absorption électronique transitoire et diffusion Raman de résonance résolu dans le temps à l'échelle nano/microseconde montrent que 22BPY [4,5] et 44BPY [9] sont photoréduits en présence d'amines tertiaires telles que le 4,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) ou la triéthylamine (TEA) (Schéma I.1). Le mécanisme suggéré implique un transfert d'électron de l'amine vers l'état excité T_1 , conduisant à la formation d'une paire d'ions excitée $[BPY^{\bullet-}, amine^{\bullet+}]^*$ dont la réactivité dépend de la nature du solvant et de l'amine. Il est comparable à celui déterminé pour la réduction des cétones par les amines. Les constantes de vitesse 3k_q de ces réactions sont indiquées dans le tableau I.3. Les cinétiques sont caractéristiques d'un processus de type diffusionnel. Les valeurs de 3k_q augmentent avec la polarité du solvant et diminuent avec le potentiel d'oxydation de l'amine, en accord avec la théorie de Rehm-Weller sur le transfert d'électron [25].

bipyridine	3k_q ($M^{-1} s^{-1}$)	
	DABCO	TEA
44BPY	$8,8 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^9$
22BPY	$6,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^7$

Tableau I.3 : Valeurs des constantes de désactivation de l'état excité T_1 de 44BPY et 22BPY par DABCO et TEA.

Dans l'acétonitrile (solvant aprotique), la paire d'ions excitée très réactive et de courte durée de vie se désactive selon deux processus compétitifs, l'un de dissociation en ions libres solvatés conduisant à la formation du radical anion $BPY^{\bullet-}$, et l'autre de transfert de proton intrapaire conduisant à la formation du radical N-hydrogéné $BPYH^{\bullet}$. Le second processus est majoritaire en présence de TEA dont le radical cation est très acide, le premier est dominant en présence de DABCO dont la structure pontée rigide ne permet pas de transfert de proton. Dans les solvants protiques (eau ou méthanol) le transfert intrapaire d'un proton du radical cation de l'amine est inhibé par la présence d'une liaison hydrogène entre l'anion et le solvant. La protonation de l'anion par le solvant est alors favorisée et conduit à la formation du radical N-hydrogéné.

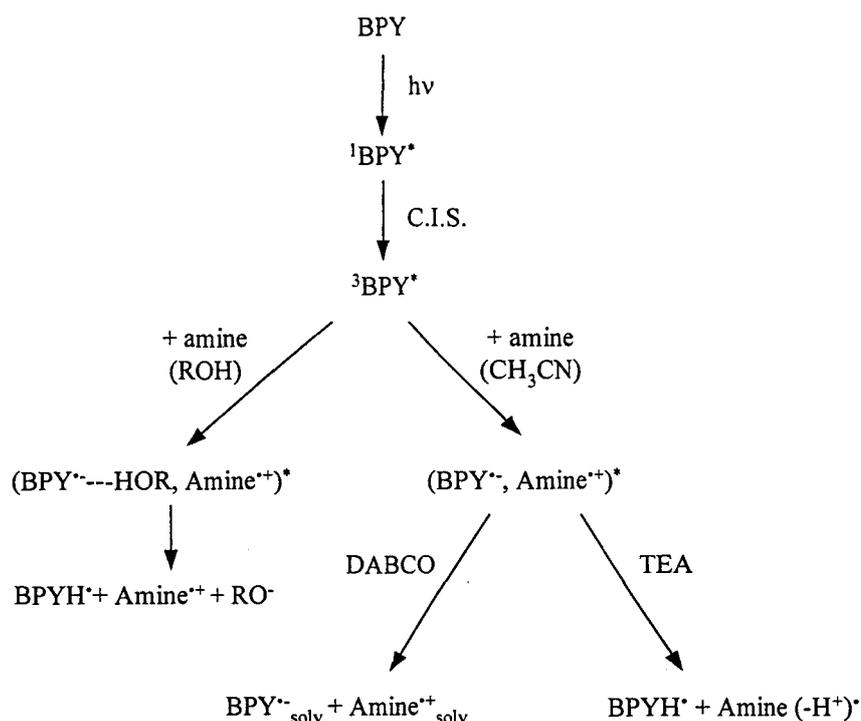


Schéma I.1

I.2.2. Photoréduction par les alcools.

En présence d'alcool, 44BPY et 4PPY sont photoréduits par l'intermédiaire de deux processus distincts conduisant à la formation du radical N-hydrogéné, l'un à l'échelle nano/microseconde à partir de l'état excité T_1 , l'autre à l'échelle picoseconde, probablement à partir de l'état excité S_1 . Ces réactions ont été étudiées par absorption transitoire nano/microseconde [1,3,8] et subpicoseconde [10,11], ainsi que par Raman de résonance résolu dans le temps à l'échelle nano/microseconde [26,27]. Le schéma I.2 présente cette réactivité pour 44BPY.

La réaction à l'état excité T_1 est un transfert d'atome d'hydrogène du solvant similaire à celui observé pour les cétones. L'hydrogène est transféré après rupture homolytique d'une liaison CH en α de la fonction hydroxyle.

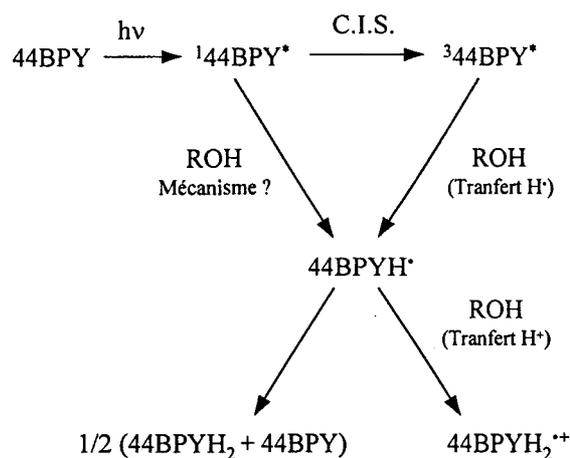


Schéma I.2

L'augmentation de la constante de désactivation du triplet 3k_q avec le caractère donneur d'hydrogène de l'alcool est en accord avec un tel mécanisme (Tableau I.4). Dans le cas de 44BPY, le radical formé est ensuite engagé dans deux réactions compétitives de protonation et de dismutation conduisant respectivement au radical cation N,N-dihydrogéné $44BPYH_2^{++}$ et à l'espèce neutre N,N-dihydrogénée $44BPYH_2$ (Schéma I.2).

alcool	3k_q ($M^{-1} s^{-1}$)
<i>ter</i> -BuOH	$1,0 \cdot 10^4$
MeOH	$1,0 \cdot 10^5$
2-PrOH	$2,4 \cdot 10^5$

Tableau I.4 : Valeurs des constantes de désactivation de l'état excité T_1 de 44BPY par les alcools.

Comme illustration, les spectres d'absorption transitoire enregistrés entre 1 et 50 ps après photoexcitation d'une solution méthanolique de 44BPY [10] sont présentés figure I.2. La formation du radical N-hydrogéné $44BPYH^*$, parallèlement au processus de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$, est mise en évidence par la croissance de deux bandes d'absorption supplémentaires à 361 et 540 nm. Le recouvrement de ces bandes avec celle de l'état S_1 ne

permet cependant pas d'analyses cinétiques précises, et l'hypothèse très probable de la photoréduction de l'état excité S_1 n'est pas définitivement démontrée.

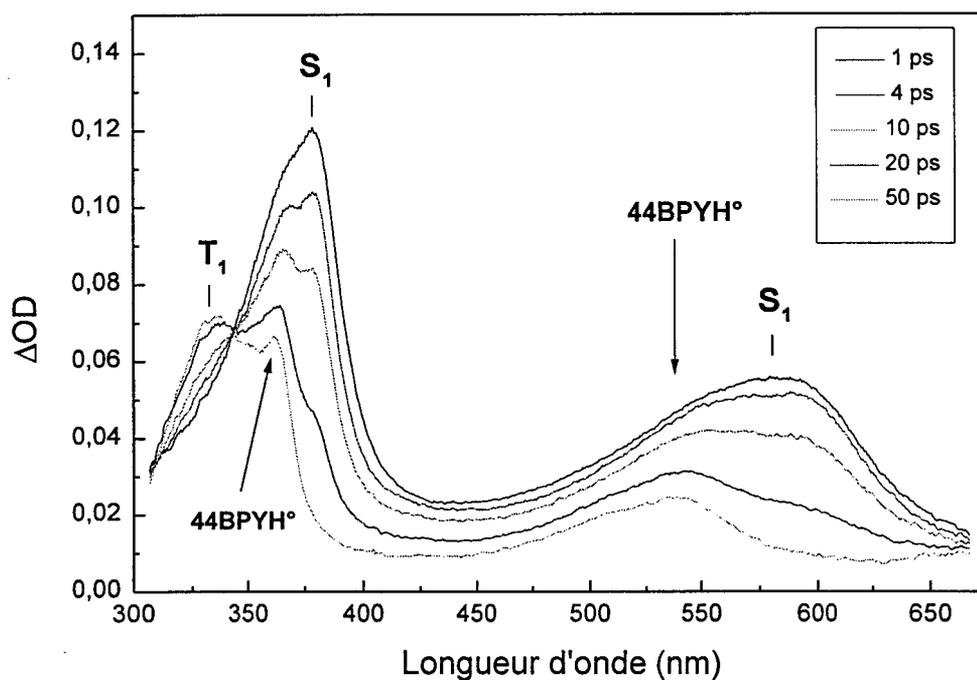


Figure I.2 : Spectres d'absorption transitoire enregistrés entre 1 et 50 ps après photexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY dans le méthanol [10].

La réactivité à partir de l'état excité S_1 est assez inattendue et diffère en plusieurs points de celle impliquant l'état excité T_1 . En premier lieu, la photoréduction de l'état excité S_1 est exceptionnellement rapide. Les vitesses de désactivation de S_1 mesurées dans les alcools sont en effet 5 ordres de grandeur supérieures à celles de T_1 , et beaucoup plus caractéristiques d'un mécanisme de transfert d'électron que d'atome d'hydrogène (tableau I.5). D'autre part, la constante de désactivation de S_1 par les alcools n'est pas, comme dans le cas de T_1 , corrélée avec le caractère donneur d'atome d'hydrogène du solvant. Elle semble par contre augmenter avec le caractère protique de l'alcool (tableau I.5). Enfin, des mesures effectuées dans des solutions binaires éthanol/solvant aprotique indiquent que le rendement de formation du radical est proportionnel à la concentration de molécules possédant à l'état fondamental une liaison hydrogène avec l'alcool. Cette corrélation a suggéré [10] une réaction intracomplexe (processus non diffusionnel et cinétique du premier ordre).

solvant	τ_{S_1}	1k_q (10^{10} s^{-1})
H ₂ O	27.0	0
MeOH	11.5	5.0
EtOH	11.5	5.0
1-PrOH	12.0	4.6
1-BuOH	13.0	4.0
2-PrOH	18.0	1.8
2-BuOH	18.0	1.8
<i>ter</i> -BuOH	20.0	1.3

Tableau I.5 : Valeurs des durées de vie τ_{S_1} (en ps) et des constantes de désactivation 1k_q de l'état excité S_1 de 44BPY dans les alcools, dans l'hypothèse d'un processus non diffusionnel du 1^{er} ordre.

Sur la base des seuls résultats obtenus par absorption transitoire, deux mécanismes cohérents avec les différentes observations ont été proposés. Le premier implique la formation d'une paire d'ions excitée par transfert de proton photoinduit, suivie d'un transfert d'électron intrapaire de l'alcoolate à la bipyridine protonée (Schéma I.3). Cette hypothèse est cependant en forte contradiction avec d'une part, l'absence de réactivité de S_1 dans l'eau qui est beaucoup plus protique que les alcools, et d'autre part, le fait que le radical soit également formé en faible quantité dans le *n*-hexane et le cyclohexane. De plus, l'hypothèse d'une protonation de l'état S_1 est contradictoire avec le nature $n\pi^*$ de celui-ci.

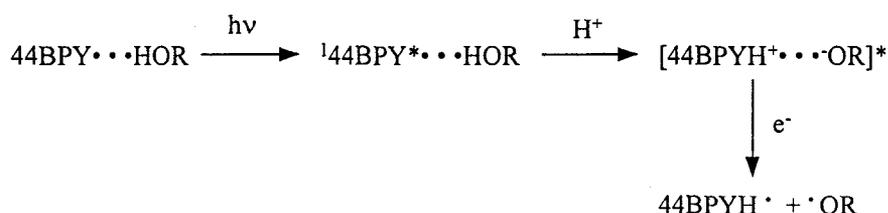


Schéma I.3

Le second mécanisme possible met en jeu un transfert d'atome d'hydrogène par rupture homolytique de la liaison OH d'une molécule d'alcool liée par liaison hydrogène à l'hétérocycle excité (Schéma I.4). Un tel processus est en accord avec la nature $n\pi^*$ de S_1 qui favorise les réactions de type radicalaire [28]. L'orientation favorable et la proximité immédiate des espèces réactives, assurée par la liaison hydrogène à l'état fondamental, est cohérente avec la rapidité exceptionnelle de cette photoréduction. Cependant comme précédemment, l'absence de réactivité dans l'eau et la formation du radical dans les alcanes sont plus difficiles à interpréter. Ce mécanisme n'apparaît donc pas très satisfaisant.

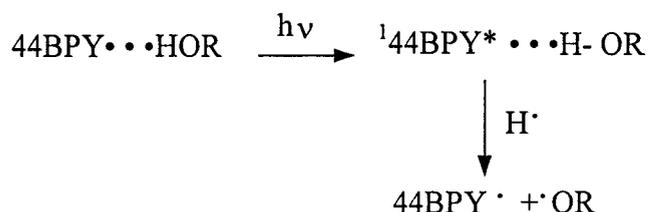


Schéma I.4

II. Principales caractéristiques vibrationnelles de l'état fondamental et quelques intermédiaires réactionnels de 44BPY, 4PPY et 22BPY.

La plupart de espèces transitoires mises en jeu dans les processus photophysiques et photochimiques que nous venons de présenter ont fait l'objet d'études vibrationnelles pour en caractériser la structure. Ces données, que nous résumons dans ce paragraphe, nous seront par la suite très utiles pour attribuer et interpréter en terme de structure les spectres Raman de résonance picoseconde de l'état excité S_1 de 44BPY, 4PPY et 22BPY.

L'état fondamental de 44BPY [26-37], 4PPY [38] et 22BPY [29,34,37,39-41] a été étudié par spectrométrie Raman et infrarouge pour plusieurs dérivés isotopiques. L'interprétation complète de ces données, réalisée à l'aide de méthodes de calcul *ab initio* et DFT [35-38] ont conduit à une description précise des modes de vibration en terme de distribution d'énergie potentielle (DEP). Ces résultats sont résumés dans les tableaux 1, 2 et 3 présentés en annexe I. L'état excité T_1 , le radical N-hydrogéné RH^\cdot et les ions radicalaires $\text{R}^{\cdot-}$ et $\text{RH}_2^{\cdot+}$ formés après photoexcitation ont été étudiés par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps nano/microseconde pour 44BPY [8,9,26,27,35-37], 4PPY [11] et 22BPY [4,5,42]. Les

spectres Raman de résonance nanoseconde de 44BPY^{•-}, 44BPYH[•], 4PPYH[•] et 22BPY^{•-} sont présentés respectivement figures 1, 2, 3 et 4 en annexe I.

Des études par spectrométrie Raman de résonance ont par ailleurs été réalisées sur le radical cation 44BPYH₂^{•+} formé par réduction chimique [43] ou réduction électrochimique sur électrode d'argent [44] du dication 44BPYH₂²⁺, et sur le radical anion 44BPY^{•-} formé par réduction chimique de 44BPY en présence de potassium [45]. De même, le radical anion 22BPY^{•-} stabilisé sous sa forme *cis* dans un sel de lithium [46-48] ou sous sa forme *trans* dans une matrice vitreuse [49], a été caractérisé par spectrométrie vibrationnelle. L'attribution de ces différents spectres expérimentaux (essentiellement par interprétation des déplacements observés pour les dérivés isotopiques) et leur interprétation qualitative ont permis une caractérisation structurale approximative. De plus, pour le radical anion 44BPY^{•-}, le radical 44BPYH[•] et le radical cation 44BPYH₂^{•+} [35-37], ainsi que pour le radical anion 22BPY^{•-} et le radical cation 22BPYH₂^{•+} [37], des calculs *ab initio* et DFT ont conduit à une attribution précise des spectres observés et une analyse structurale plus quantitative de ces espèces. Les tableaux 4, 5 et 6 en annexe I présentent l'attribution des modes totalement symétriques de 44BPY^{•-}, 44BPYH[•], 4PPYH[•] et 22BPY^{•-}.

Les principales propriétés structurales mises en évidence dans ces différentes études vibrationnelles sont résumées ci-après. L'état fondamental S₀ de 4PPY et 44BPY présente une conformation décalée tandis que celui de 22BPY est de conformation *trans* coplanaire. L'état excité T₁ et les ions radicalaires R[•] et RH₂^{•+} des bipyridines possèdent une structure symétrique plane à distorsion quinoïdale. Il faut remarquer que la fréquence de vibration du mode dont la coordonnée principale est l'élongation intercycle (mode 13 dans la notation de Wilson) est particulièrement intéressante car elle est caractéristique du degré de distorsion quinoïdale du squelette de la molécule. Dans le cas de 44BPY par exemple, le déplacement positif important de ce mode en passant de l'état fondamental à l'état excité T₁ ($\Delta\nu_{13}=+80\text{ cm}^{-1}$) traduit une forte tendance vers une délocalisation quinoïdale. Le degré de distorsion quinoïdale des radicaux anion 44BPY^{•-} et cation 44BPYH₂^{•+} est comparativement moins important ($\Delta\nu_{13}=+60\text{ cm}^{-1}$). Celui du radical N-hydrogéné 44BPYH[•] est plus ou moins marqué selon que le solvant soit protique ($\Delta\nu_{13}=+60\text{ cm}^{-1}$) ou aprotique ($\Delta\nu_{13}=+30\text{ cm}^{-1}$), la présence d'une liaison hydrogène dans le premier cas favorisant la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la molécule (sa présence est mise en évidence par le déplacement du mode de cycle 8a, très sensible aux effets de quaternisation).

- REFERENCES -

- [1] F. Elisei, U. Mazzucato, H. Görner, D.J. Schulte-Frohlinde, *Photochem. Photobiol.* **50A**, 209, 1989.
- [2] R.D. Saini, S. Dhanya, P.K. Bhattacharyya, *J. Photochem. Photobiol.* **43A**, 91, 1988.
- [3] A. Harriman, *J. Photochem.* **8**, 205, 1978.
- [4] B. Bayri, G. Buntinx, O. Poizat, P. Valat, V. Wintgens, *Springer Series in Physics Vol. 68*, 127, 1992.
- [5] G. Buntinx, O. Poizat, P. Valat, V. Wintgens, R. Righini, P. Foggi, *J. Chim. Phys.* **90**, 1733, 1993.
- [6] O. Poizat, G. Buntinx, *J. Phys. Chem.* **99**, 9403, 1995.
- [7] G. Buntinx, O. Poizat, N. Leygue, *J. Phys. Chem.* **99**, 2343, 1995.
- [8] O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, M. Bridoux, *J. Phys. Chem.* **97**, 5905, 1993.
- [9] G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **95**, 9347, 1991.
- [10] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **100**, 19380, 1996.
- [11] G. Buntinx, R. Naskrecki, C. Didierjean, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **101**, 8768, 1997.
- [12] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Chem. Phys.* **91**(4), 2153, 1989.
- [13] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, Dekker : New-York, 1993.
- [14] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **36**, 573, 1962.
- [15] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834, 1963.
- [16] J. Kotlicka, Z.R. Grabowski, *J. Photochem.* **11**, 413, 1979.
- [17] A. Sarkar, S. Chakravorti, *J. Lumin.* **65**, 163, 1995.
- [18] M.S. Henry, M.Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5201, 1977.
- [19] M.S. Henry, M.Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **83**, 618, 1979.
- [20] S. Hotchandani, A.C. Testa, *J. Photochem. Photobiol.* **A55**, 323, 1991.
- [21] J. Kubin, A. C. Testa, *J. Photochem. Photobiol.* **A83**, 91, 1994.
- [22] E. Castellucci, L. Angeloni, G. Marconi, E. Venuti, I. Baraldi, *J. Phys. Chem.* **94**, 1740, 1990.
- [23] R. Li, E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* **57**, 605, 1972.
- [24] E. C. Lim, *Excited States*, Academic: New York, Vol. 3, p.305, 1977.
- [25] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **8**, 259, 1970.
- [26] O. Poizat, M. Ventura, G. Buntinx, *Spectrosc. Lett.* **23**(6), 701, 1990.
- [27] O. Poizat, G. Buntinx, M. Ventura, M.F. Lautié, *J. Phys. Chem.* **95**, 1245, 1991.
- [28] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.

- [29] H. Shindo, *Pharm. Bull., Tokyo* **5**, 472, 1957.
- [30] V.P. Gupta, M.M. Kusakov, *Zh. Prikl. Spectrosc.* **5** (6), 801, 1966
- [31] V.P. Gupta, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **11**, 775, 1973.
- [32] H. Kihara, Y. Gondo, *J. Raman Spectrosc.* **17**, 263, 1986.
- [33] A. Topaçlı, S. Akyüz, *Spectrochim. Acta.* **51A**, 633, 1995.
- [34] A.I. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute, W.B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3586, 1961.
- [35] L. Ould-Moussa, O. Poizat, M. Castella-Ventura, G. Buntinx, E. Kassab, *J. Phys. Chem.* **100**, 2072, 1996.
- [36] M. Castella-Ventura, E. Kassab, *J. Raman. Spectrosc.* **29**, 1998.
- [37] L. Ould-Moussa, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1997.
- [38] V. Dewaele, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, en préparation.
- [39] J.S. Struckl, J.L. Walter, *Spectrochim. Acta* **27A**, 209, 1971.
- [40] A.A. McConnell, D.H. Brown, W.E. Smith, *Spectrochim. Acta Part A* **38A**, 265, 1982.
- [41] E. Castellucci, L. Angeloni, N. Neto, G. Sbrana, *Chem. Phys.* **43**, 365, 1979.
- [42] F. W. Langkilde, A. Mordzinski, R. Wilbrandt, *Chem. Phys. Letters* **190**, 305, 1992.
- [43] D.J. Barker, R.P. Cooney, L.A. Summer, *J. Raman Spectrosc.* **18**, 443, 1987.
- [44] T. Lu, T.M. Cotton, R.L. Birke, J.R. Lombardi, *Langmuir* **5**, 406, 1989.
- [45] H. Kihara, Y. Gondo, *J. Raman Spectrosc.* **17**, 263, 1986.
- [46] E. König, E. Lindner, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1393, 1972.
- [47] B. C. Noble, R. D. Peacock, *Spectrochim. Acta* **46A**, 407, 1990.
- [48] G. D. Danzer, J. A. Golus, D. P. Strommen, J. R. Kincaid, *J. Raman Spectrosc.* **21**, 3, 1990.
- [49] H. Kawashima, T. Kato, T. Shida, *J. Raman. Spectrosc.* **22**, 187, 1991.

CHAPITRE II

**Principe de la spectroscopie Raman de
résonance picoseconde et mise en œuvre
expérimentale**

I. Rappels sur la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps.

I.1. Diffusion Raman et Raman de résonance [1-5].

L'interaction d'une molécule avec un rayonnement lumineux de fréquence ν_0 peut se traduire par la diffusion d'une fraction de la lumière incidente dans toutes les directions de l'espace. Différents processus participent à ce phénomène (figure II.1). La plus grande partie de la lumière diffusée conserve la fréquence ν_0 du rayonnement incident ($\nu=\nu_0$). Il s'agit de la diffusion Rayleigh. Pour une très faible partie cependant, la fréquence est différente de celle du rayonnement incident. Il s'agit de la diffusion Raman. Son intensité est environ 6 ordres de grandeur plus faible que celle de la diffusion Rayleigh. Deux processus distincts de diffusion Raman sont à considérer. Si la molécule a gagné de l'énergie, le rayonnement diffusé possède une fréquence inférieure à celle du rayonnement incident ($\nu=\nu_0-\nu_v$). Nous sommes dans le cas de la diffusion Raman Stokes. Si la molécule a par contre cédé de l'énergie, le rayonnement diffusé possède une fréquence supérieure à celle du rayonnement incident ($\nu=\nu_0+\nu_v$) et nous sommes dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes. Les gains ou pertes d'énergie par rapport au rayonnement incident, représentés par la fréquence ν_v , correspondent alors aux différentes fréquences des transitions vibrationnelles de la molécule considérée.

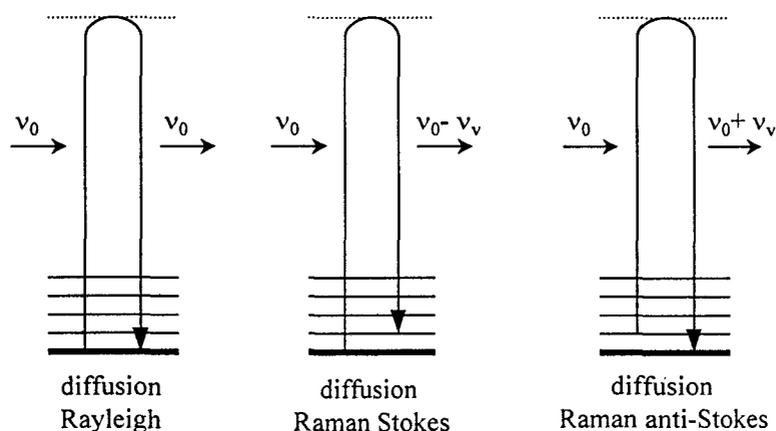


Figure II.1 : Diffusions Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.

Dans une description classique, les diffusions Rayleigh et Raman font intervenir la polarisabilité de la molécule, grandeur qui exprime l'aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'influence d'un champ électrique. Cette propriété est représentée par $\overline{\alpha}$, un tenseur de polarisabilité exprimé par une matrice d'ordre 3.

L'action sur une molécule du champs électrique \vec{E} d'une onde électromagnétique incidente se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_i$ qui s'écrit $\vec{\mu}_i = \overline{\alpha} \cdot \vec{E}$. Le moment dipolaire induit oscillant à la fréquence ν_0 du champs électrique incident, il crée un champs électrique diffusé \vec{E}_{diff} qui lui est proportionnel :

$$\vec{E}_{\text{diff}} \propto \vec{\mu}_i = \overline{\alpha} \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

La polarisabilité est une propriété qui dépend de la géométrie de la molécule et en particulier des distorsions liées aux différents mouvements vibrationnels. Ainsi, lorsqu'une vibration moléculaire de coordonnée normale Q et de fréquence ν_v entraîne une variation d'un élément α_{ij} du tenseur de polarisabilité $\overline{\alpha}$, celui-ci peut être développé en une série de Taylor et s'écrire au premier ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \quad \text{avec} \quad Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

ce qui conduit à une expression du champ électrique diffusé \vec{E}_{diff} de la forme :

$$\vec{E}_{\text{diff}} \propto \vec{\mu}_i = \underbrace{(\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_A + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \left[\underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t}_B + \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t}_C \right]$$

Le terme A correspond à un rayonnement diffusé à la fréquence ν_0 du rayonnement incident et traduit la diffusion Rayleigh. Les termes B et C correspondent à deux rayonnements diffusés aux fréquences $(\nu_0 + \nu_v)$ et $(\nu_0 - \nu_v)$ et traduisent respectivement les diffusions Raman anti-Stokes et Stokes. Il apparaît dans cette expression que le phénomène de diffusion Raman ne peut se produire que si la dérivée $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0$ est non nulle. Ceci signifie que seuls les modes de

vibration pour lesquels le déplacement des atomes entraîne une variation de la polarisabilité de la molécule sont actifs.

Un traitement quantique de l'interaction rayonnement-matière conduit à une expression de l'intensité de la lumière diffusée à la fréquence $\nu_0 \pm \nu_{if}$ de la forme :

$$I = K \cdot I_0 \cdot (\nu_0 - \nu_{if})^4 \cdot \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{if}|^2$$

dans laquelle K est une constante, I_0 représente l'intensité du rayonnement incident de fréquence ν_0 , ν_{if} la fréquence de transition entre les deux états vibrationnels i et f de l'état fondamental noté g, et $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$ le $\rho\sigma^{\text{ième}}$ élément du tenseur de polarisabilité dans cette transition.

L'application de la théorie de la perturbation conduit à une expression générale des éléments $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$ qui est une sommation, sur tous les états vibroniques (ev), du produit des moments de transition de gi à ev ($M_{gi \rightarrow ev}^\sigma$) et de ev à gf ($M_{ev \rightarrow gf}^\rho$) pondéré par un facteur d'autant plus élevé que l'énergie $h\nu_{ev}$ est proche de celle du rayonnement incident $h\nu_0$:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = \frac{1}{h} \cdot \sum_{e,v} \frac{M_{gi \rightarrow ev}^\sigma \cdot M_{ev \rightarrow gf}^\rho}{\nu_{ev} - \nu_{gi} - \nu_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{M_{gi \rightarrow ev}^\rho \cdot M_{ev \rightarrow gf}^\sigma}{\nu_{ev} - \nu_{gi} + \nu_0 + i\Gamma_{ev}}$$

Γ_{ev} est un facteur d'amortissement qui représente la largeur de raie homogène de la transition entre l'état fondamental gi et l'état vibronique excité ev. La diffusion Raman est donc décrite comme une transition d'un état vibrationnel i à un autre état vibrationnel f de l'état fondamental g, par l'intermédiaire d'un état virtuel décrit comme une combinaison de tous les états vibroniques de la molécule.

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de la diffusion Raman pour lequel la fréquence ν_0 du rayonnement incident est proche de celle d'une transition électronique de la molécule. Les spectres Raman de résonance se distinguent des spectres Raman classiques par la très grande exaltation de l'intensité de certaines raies et la présence de raies de combinaison et d'harmoniques. En Raman classique, lorsque l'énergie du rayonnement incident ne correspond à aucune des transitions électroniques de la molécule, tous les termes de la sommation caractérisant les éléments du tenseur $\overline{\alpha}$ sont faibles et de grandeur comparable. L'intensité de la lumière diffusée est dans ce cas faible. En Raman de résonance, le terme de pondération relatif à l'état résonant devient très grand devant les autres termes de la sommation qui peuvent être alors considérés comme négligeables. Les éléments du tenseur de polarisabilité deviennent très élevés et la lumière diffusée est très intense.

Le formalisme développé par Albrecht pour rendre compte de l'exaltation de l'intensité diffusée en Raman de résonance et de la nature des vibrations intervenant dans le phénomène de résonance est basé sur l'utilisation de l'approximation adiabatique (séparation des fonctions d'ondes vibrationnelles et électroniques) et tient compte de l'influence des mouvements vibrationnels sur le moment de transition (développement par rapport aux coordonnées normales de vibration Q). Il conduit à une expression des éléments du tenseur de polarisabilité de la forme $(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = A + B$ avec

$$A = \frac{M_{g \rightarrow e}^{\rho} \cdot M_{g \rightarrow e}^{\sigma}}{h} \cdot \sum_{\nu} \frac{\langle i | \nu \rangle \cdot \langle \nu | f \rangle}{\nu_{e\nu} - \nu_{g\nu} - \nu_0 + i\Gamma_{\nu}} \quad \text{et}$$

$$B = \frac{1}{h} \cdot \sum_{\nu} h_{se} \cdot \left[M_{g \rightarrow e}^{\rho} \cdot M_{s \rightarrow g}^{\sigma} \cdot \frac{\langle f | \nu \rangle \cdot \langle \nu | Q | i \rangle}{\nu_{e\nu} - \nu_{g\nu} - \nu_0 + i\Gamma_{\nu}} + M_{g \rightarrow e}^{\sigma} \cdot M_{s \rightarrow g}^{\rho} \cdot \frac{\langle i | \nu \rangle \cdot \langle \nu | Q | f \rangle}{\nu_{e\nu} - \nu_{g\nu} - \nu_0 + i\Gamma_{\nu}} \right]$$

où g et e sont respectivement l'état électronique fondamental et l'état excité résonant. Le terme h_{se} traduit le couplage vibronique de ce dernier avec un autre état électronique excité s .

Les deux termes A et B sont différents de zéro si les moments de transition $M_{g \rightarrow e}$ sont non nuls, c'est à dire si la transition électronique résonante est permise.

Le terme A est par ailleurs différent de zéro si le produit des intégrales de Franck-Condon

n'est pas nul ($\langle i|v\rangle \cdot \langle v|f\rangle \neq 0$). Ceci est vérifié lorsqu'il existe un décalage des minima des courbes de potentiel des états g et e. Seuls les modes de vibration symétriques localisés sur le chromophore (partie de la molécule dont la géométrie est affectée par la transition $g \rightarrow e$) satisfont à cette condition. Le produit des intégrales de Franck-Condon est également non nul si $f = i \pm n$, ce qui explique la présence d'harmoniques et de combinaisons.

Le terme B est quant à lui différent de zéro s'il y a couplage vibronique entre l'état excité résonant et d'autres états excités supérieurs ($h_{se} \neq 0$). Contrairement au terme A, il concerne les modes symétriques et non symétriques de la molécule. Il est cependant beaucoup plus faible, ce qui signifie que l'exaltation de l'intensité Raman des modes non symétriques reste très inférieure à celle des modes symétriques (par le terme A) et est rarement observée.

Ce rappel des principaux résultats du traitement quantique de la diffusion Raman de résonance met en lumière quelques avantages de celle-ci :

- un signal diffusé plus intense de plusieurs ordres de grandeur qu'en diffusion Raman classique, d'où une plus grande sensibilité.
- l'exaltation exclusive des modes de vibration symétriques du chromophore, conduisant à une simplification importante des spectres Raman.
- une sélectivité importante qui, par un choix judicieux de la longueur d'onde d'excitation, permet d'obtenir le spectre Raman d'une molécule présente dans un mélange ou celui d'un segment isolé d'une molécule complexe (une protéine par exemple) correspondant au chromophore de la transition électronique résonante.

I.2 Principe, avantages et limites de la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps [6-11].

La spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps est basée sur la méthode « pompe-sonde » et nécessite l'utilisation de deux impulsions lumineuses synchronisées (figure II.2). La première impulsion (la pompe) perturbe l'échantillon à l'instant $t=0$. Par un apport d'énergie, elle initie les processus photophysiques et photochimiques en portant le système vers un état excité supérieur. Sa longueur d'onde est accordée sur une bande d'absorption de l'échantillon à l'état fondamental. La seconde impulsion (la sonde) arrive sur

l'échantillon avec un retard Δt par rapport à la pompe. Son rôle est d'analyser le système en évolution, en identifiant par l'intermédiaire de leur spectre Raman, les espèces transitoires présentes dans le milieu réactionnel à cet instant. En répétant la séquence pompe - sonde avec différents retards Δt , on peut suivre l'évolution de l'échantillon tout au long du processus déclenché par la perturbation. Il est ainsi possible de caractériser vibrationnellement les différentes espèces transitoires successivement présentes dans l'échantillon. Cependant, en raison de leur très faible concentration en solution ($\ll 10^{-3}M$), leur détection n'est possible que si leur spectre est fortement exalté par résonance par rapport au spectre non résonant du solvant. La longueur d'onde des impulsions de sonde doit donc nécessairement être accordée sur une transition électronique de l'espèce transitoire dont on veut obtenir le spectre. Il est de ce fait indispensable de caractériser préalablement les transitions électroniques de cette espèce par spectrométrie d'absorption transitoire.

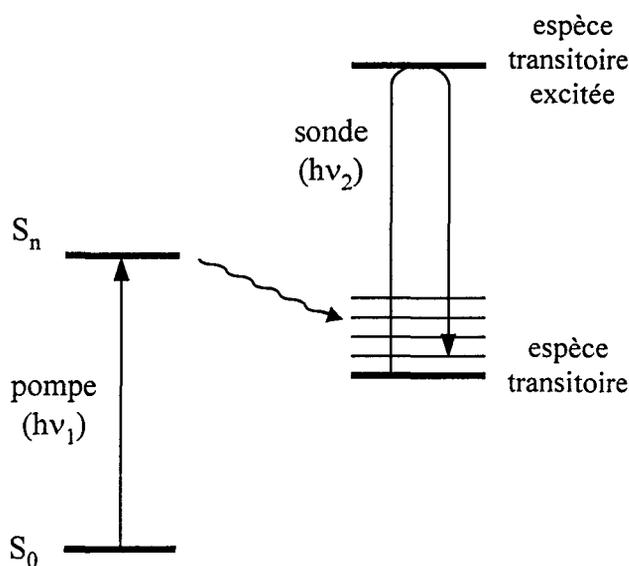


Figure II.2 : Principe de la spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps

La spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps se révèle complémentaire des spectroscopies électroniques résolues dans le temps qui sont bien adaptées aux études cinétiques, mais limitées en terme d'informations structurales. Elle offre également la possibilité de distinguer des espèces dont les spectres d'absorption électronique sont peu différenciés (recouvrement des bandes d'absorption). Cette technique présente cependant de sérieuses limitations par rapport à l'absorption transitoire, la principale liée à la fluorescence

de l'échantillon. Trop élevée par rapport au signal Raman transitoire, elle représente une importante source de bruit qui rend difficile les mesures. Seules les molécules peu fluorescentes ou dont l'émission a lieu dans un domaine spectral très éloigné de la longueur d'onde de sonde peuvent être étudiées, ce qui réduit considérablement le champ d'applications de cette méthode. Sa faible sensibilité, malgré l'effet de résonance, impose d'autre part l'utilisation d'échantillons de concentrations élevées et la focalisation des impulsions de pompe et de sonde. Ces conditions expérimentales peuvent malheureusement favoriser l'activation de processus photochimiques indésirables tels que photodégradation, photoionisation ou recombinaison bimoléculaire (annihilation triplet-triplet ou dismutation radicalaire par exemple). Enfin, la restriction sur le choix de la longueur d'onde de sonde imposée par les conditions de résonance constitue également une contrainte expérimentale. Les problèmes abordés par spectroscopie Raman de résonance sont cependant très diversifiés. On peut citer comme exemples de travaux à l'échelle picoseconde, la caractérisation de réactions de migration d'hydrogène [12] ou d'ouverture de cycle [13] photoinduites, l'étude des interactions soluté-solvant [14,15], ou l'étude de systèmes biologiques fondamentaux (bactériorhodopsine [16,17] et hème [17] par exemple).

I.3. Techniques expérimentales [10-11].

La littérature présente plusieurs descriptions détaillées de dispositifs expérimentaux destinés à la spectroscopie Raman de résonance picoseconde [18-25]. Dans tous les cas, on retrouve comme éléments de base communs (i) une source laser impulsionnelle pour délivrer les impulsions de pompe et de sonde ; (ii) un système de synchronisation des impulsions de pompe et de sonde ; (iii) un système de dispersion et de détection muticanale du signal Raman.

I.3.1. Source laser d'impulsions courtes.

L'élément principal conditionnant les performances et la polyvalence d'une installation de spectroscopie Raman picoseconde est incontestablement la source laser mise en oeuvre pour générer les impulsions de pompe et de sonde. Celle-ci doit, dans la mesure du possible, satisfaire à différents critères.

(a) La longueur d'onde des impulsions de pompe doit être accordable dans le domaine UV où absorbent la plupart des molécules à l'état fondamental. Une longueur d'onde située vers 250-300 nm permet de répondre à de très nombreux problèmes. Il faut noter toutefois que l'étude de certaines molécules biologiques requiert une excitation dans le visible. Les impulsions de sonde doivent quant à elles pouvoir être accordées sur un large domaine spectral UV-visible, voire infrarouge, pour permettre de sonder différentes transitions électroniques ou réaliser des profils d'excitation Raman.

(b) La puissance moyenne délivrée par la source doit se situer autour d'une dizaine de mW, tout en ayant une puissance crête par impulsion raisonnable afin de limiter les effets non linéaires. Une solution permettant de satisfaire à ces deux critères consiste à travailler avec un taux de répétition élevé. De nombreuses équipes travaillent ainsi dans une gamme de puissance de l'ordre de 0.1-10 MW avec un taux de répétition de 1 kHz à 1 MHz. Le taux de répétition ne doit cependant pas être trop élevé afin que le cycle photochimique du système étudié soit complet entre deux tirs consécutifs.

(c) Pour permettre des acquisitions sur des temps suffisamment longs, une très grande stabilité tir à tir en puissance, longueur d'onde et durée est indispensable.

(d) Enfin, la largeur spectrale des impulsions délivrées par la source laser doit être adaptée à la spectroscopie vibrationnelle. Or en temps court, la largeur spectrale $\Delta\nu$ et la durée $\Delta\tau$ des impulsions ne sont pas des paramètres indépendants et sont liées par la relation $\Delta\tau \cdot \Delta\nu \geq K$ qui traduit le principe d'incertitude temps-énergie d'Heisenberg (K représente une constante dont la valeur dépend du profil des impulsions). Le laser doit d'autre part, dans la mesure du possible, fonctionner à la limite de Fourier pour que le produit $\Delta\tau \cdot \Delta\nu$ soit minimum. Dans ce cas, et pour un profil de type sech^2 ($K=10.5\text{ps}\cdot\text{cm}^{-1}$), une durée d'impulsion de 1 à 3 ps correspondant à une largeur spectrale de 10.5 à 3.5 cm^{-1} respectivement semble être un bon compromis pour des études en solution [19].

Les sources développées et utilisées par la plupart des équipes oeuvrant dans le domaine de la spectroscopie Raman de résonance picoseconde sont basées sur l'utilisation des lasers à colorant. Une première approche adoptée par le groupe de Gustafson et coll. [23,26] consiste à

utiliser deux lasers à colorant indépendamment accordables et pompés de manière synchrone par la seconde harmonique d'un laser à modes bloqués Nd:YAG. Les impulsions délivrées par le premier laser à colorant sont amplifiées, doublées en fréquence puis utilisées en tant que pompe (280-310 nm). Les impulsions délivrées par le second sont directement utilisées comme sonde (577 nm). Le taux de répétition est de 1 MHz. Les impulsions possèdent une durée d'environ 3 ps avec une énergie de l'ordre de 20-30 nJ. Ce type de source laser souffre cependant d'un inconvénient majeur qui est une résolution temporelle moyenne en raison de la variation du positionnement temporel des impulsions de pompe et de sonde (appelée « gigue ») pour chaque séquence pompe-sonde. La gigue mesurée sur le système décrit ci-dessus est ainsi de l'ordre de 8 ps. Une seconde approche permettant de s'affranchir de ce problème, adoptée entre autre par les groupes d'Hamaguchi et coll. [15], Hester et coll. [22] ou Jean et coll. [21], consiste à utiliser un seul laser à colorant pompé de manière synchrone par la seconde harmonique d'un laser Nd:YAG à modes bloqués. Les impulsions de sonde sont obtenues directement à partir d'une fraction du faisceau amplifié, et celles de pompe après doublage en fréquence d'une seconde fraction. Ces deux impulsions ayant pour origine une impulsion unique, la gigue est toujours nulle. Cette approche ne permet pas, contrairement à celle adoptée par Gustafson, d'accorder indépendamment la fréquence des impulsions de pompe et de sonde.

Ces différents systèmes, bien que très performants, souffrent cependant des principaux inconvénients liés à l'utilisation des lasers à colorant. Ils sont limités en terme de puissance, de stabilité tir à tir, et leur maintenance est rendue très fastidieuse par la nécessité de changer le colorant pour toute modification de la longueur d'onde d'émission. En outre, le pompage synchrone impose que la longueur de cavité du(des) laser(s) à colorant soit parfaitement identique à celle du laser de pompe, ce qui entraîne des réglages délicats et répétés. Le développement récent des sources laser solide amplifiées bénéficiant de la technologie du saphir dopé au titane a permis de palier en grande partie les inconvénients des sources à colorant [28,29], et d'étendre les gammes spectrales d'émission par l'utilisation de générateurs paramétriques optiques (OPG-Optical Parametric Generator) [30-34]. Leur utilisation est malheureusement principalement limitée au domaine femtoseconde et reste peu répandue à l'échelle picoseconde. Ceci est dû à la technique d'amplification à dérive de fréquence dont le fonctionnement en régime picoseconde est plus difficile à optimiser.

Brièvement, elle consiste à étirer temporellement les impulsions (par dispersion des composantes spectrales) avant de les injecter dans un amplificateur régénératif titane saphir, puis à les recompresser à leur durée initiale (le principe détaillé est présenté en annexe II). Le spectre des impulsions picosecondes étant beaucoup moins large que celui des impulsions femtosecondes (en raison de la relation d'incertitude temps-énergie $\Delta\nu\Delta\tau\geq K$), un système beaucoup plus dispersif doit être utilisé pour atteindre le même facteur d'étirement qu'en régime femtoseconde.

Récemment, Parker et coll. ont développé en Grande-Bretagne une source laser picoseconde originale pour la spectroscopie Raman de résonance, basée sur l'utilisation de la technologie titane saphir [35,36]. Les excitations de pompe et de sonde sont accordables indépendamment dans le domaine visible et infrarouge (470-2200 nm), et dans le domaine UV par doublage de fréquence. Ceci est rendu possible par l'utilisation de deux OPG pompés simultanément par la seconde harmonique d'un laser titane saphir amplifié. L'énergie des impulsions de pompe et de sonde reste cependant très faible (quelques μJ) et la largeur spectrale élevée (20 cm^{-1} pour une impulsion d'une durée de 1 ps).

I.3.2. Synchronisation des impulsions de pompe et de sonde

A l'échelle picoseconde, il n'est pas possible de synchroniser électroniquement deux lasers indépendants (pompe et sonde) par une horloge externe comme cela est couramment réalisé à l'échelle nanoseconde. De ce fait, dans la majorité des cas, un laser unique est utilisé pour générer par effets non linéaires les impulsions de pompe et de sonde à partir d'une impulsion initiale unique, assurant ainsi une incertitude nulle sur le positionnement des deux impulsions. Dans ce cas, le retard Δt est introduit en augmentant le trajet optique de la sonde relativement à celui de la pompe au moyen d'une ligne à retard. Celle-ci est constituée d'une platine à déplacement micrométrique commandée par un moteur pas à pas sur laquelle est monté un réflecteur (deux miroirs à 45° ou un « coin de cube »). Un déplacement de la platine de $150\ \mu\text{m}$ entraîne un allongement du trajet optique des impulsions de $300\ \mu\text{m}$, soit un retard de 1 ps. Pour une durée d'impulsion de l'ordre de 3 ps, la précision de la ligne à retard doit être inférieure à $450\ \mu\text{m}$.

I.3.3. Dispersion et détection du signal Raman.

Pour analyser le signal Raman diffusé, la combinaison d'un spectromètre monoétage à réseau et d'un filtre Notch est la solution la plus couramment adoptée. Le signal Raman transitoire diffusé étant faible, un spectromètre monoétage est utilisé afin de privilégier la luminosité. Le filtre Notch, qui présente la particularité d'absorber très fortement ($DO \sim 6$) la lumière sur une très fine bande spectrale, est placé entre l'échantillon et le spectromètre. Il permet d'éliminer en grande partie la diffusion Rayleigh très intense.

Les dispositifs de détection multicanaux utilisés pour la spectroscopie Raman résolue dans le temps sont principalement les barrettes de photodiodes intensifiées et les détecteurs CCD. Ces derniers se révèlent être les mieux adaptés à ce type d'application en raison de leurs caractéristiques particulièrement intéressantes [37-40] : une très grande sensibilité due à un niveau de bruit très bas, un rendement quantique important, une excellente dynamique qui permet la mesure simultanée de signaux faibles et très intenses, une large couverture spectrale, un seuil de dommage élevé et enfin la possibilité de définir spatialement une zone d'acquisition (bidimensionalité).

II. Dispositif expérimental de spectroscopie Raman de résonance picoseconde utilisé dans notre étude.

II.1. Source laser d'impulsions picosecondes

Le LASIR ayant fait l'acquisition d'une source laser amplifiée titane saphir, initialement exploitée en régime femtoseconde dans le cadre d'une installation d'absorption transitoire subpicoseconde, celle-ci a été adaptée à une utilisation en régime picoseconde, en collaboration avec la société B.M.Industries. L'intérêt est de pouvoir disposer d'une installation performante bénéficiant de la technologie titane saphir et permettant de réaliser, sur un même site, des études combinées par absorption transitoire subpicoseconde et Raman de résonance picoseconde. L'amplificateur à dérive de fréquence a été dans un premier temps modifié pour fonctionner en régime picoseconde. Dans un second temps, la couverture spectrale du système a été étendue au domaine visible et infrarouge en intégrant un dispositif de génération paramétrique optique (OPG) couplé à un amplificateur paramétrique optique (OPA) dont le fonctionnement a été optimisé pour nos applications en Raman de résonance (largeur de raie faible).

Une description de la source laser est présentée figure II.3. Son principe de fonctionnement détaillé est présenté en annexe II. Elle est constituée d'un oscillateur titane saphir fs/ps (Mira 900D, Coherent) couplé avec un amplificateur à dérive de fréquence (Alpha 1000, B.M.Industries), et de plusieurs dispositifs de conversion de fréquence. L'oscillateur est pompé par un laser continu à Argon ionisé (Innova 310, Coherent) délivrant une puissance de 10 W. Il émet à une cadence de 76 MHz des impulsions picosecondes ($\Delta\tau = 1.5\text{-}3\text{ps}$, $\Delta\nu \sim 7\text{-}3.5\text{cm}^{-1}$) accordables dans l'infrarouge entre 690 et 1000 nm. Ces impulsions sont ensuite amplifiées dans un système d'amplification à dérive de fréquence composé d'un étireur, d'un amplificateur régénératif et d'un compresseur. L'amplificateur régénératif est constitué d'un cristal de saphir dopé au titane placé dans une cavité et d'un ensemble polariseur/cellule de Pockels permettant l'injection et l'éjection des impulsions. Il est pompé par un laser Nd:Ylf déclenché et doublé intracavité (621D, B.M.Industries) qui délivre des impulsions nanosecondes ($\sim 200\text{ ns}$) avec une puissance moyenne de 12 W à un taux de répétition de 1 kHz. Les impulsions picosecondes délivrées en sortie d'amplificateur possèdent une puissance moyenne de 1 W à un taux de répétition de 1 kHz. Elles sont accordables entre 740 et 850 nm.

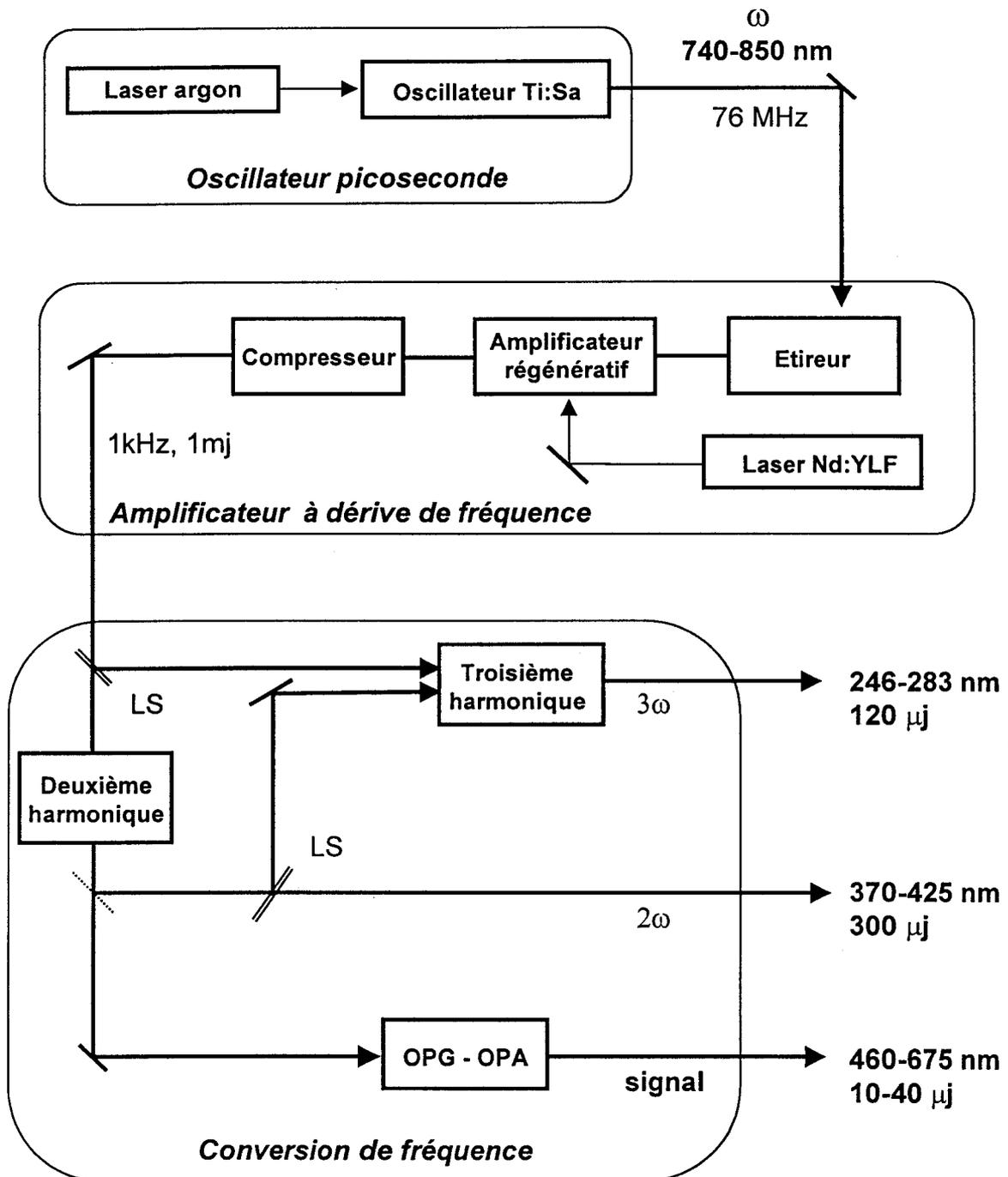


Figure II.2 : Description simplifiée de la source laser d'impulsions picosecondes mise en œuvre pour la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps.

La couverture spectrale de la source est étendue par conversion de fréquence pour produire les impulsions de pompe et de sonde aux longueurs d'onde requises dans les différentes expériences réalisées. L'énergie disponible en sortie d'amplificateur permet de générer pompe et sonde à partir d'une impulsion unique, séparée en deux fractions au moyen d'une lame séparatrice. Les impulsions de pompe sont obtenues par triplage de fréquence. Une fraction (70%) du faisceau infrarouge de fréquence ω est directement doublée dans un cristal de BBO pour produire un faisceau de fréquence 2ω dans le proche UV. Ce dernier est ensuite recombinaison avec la seconde fraction (30%) du faisceau infrarouge dans un second cristal de BBO pour produire un faisceau de fréquence 3ω dans l'UV. Les impulsions de pompe ainsi obtenues sont accordables entre 246 et 283 nm et possèdent une énergie maximale de 120 μJ . Les impulsions de sonde sont obtenues directement à partir du faisceau doublé à la fréquence 2ω . Elles sont dans ce cas accordables dans le proche UV entre 370 et 425 nm et possèdent une énergie maximale de 300 μJ . Elles peuvent également être obtenues à partir d'un générateur paramétrique optique (OPG) affiné spectralement pompé à 400 nm. Ce dispositif émet simultanément des impulsions à la fréquence ω_{idler} accordables dans l'IR et des impulsions à la fréquence ω_{signal} accordables dans le visible. Le signal est amplifié dans un amplificateur paramétrique optique (OPA), également pompé à 400 nm par une fraction du faisceau doublé. La fraction idler n'est pas exploitée. Les impulsions de sonde ainsi obtenues sont accordables dans le visible entre 460 et 675 nm et possèdent une énergie comprise entre 15 et 40 μJ selon la longueur d'onde, pour une durée et un spectre d'environ 1.5 ps et 12 cm^{-1} respectivement.

II.2. Description du dispositif de spectroscopie Raman de résonance picoseconde.

L'installation de spectroscopie Raman de résonance picoseconde que nous avons développée à partir de la source décrite précédemment est représentée figure II.4. Le retard Δt entre les impulsions de pompe et de sonde est introduit au moyen d'une ligne à retard optique (Modèle MT160-25099 + contrôleur ITL09, Microcontrol). La précision de ce dispositif est de $\pm 1 \mu\text{m}$, soit $\pm 6.6 \text{ fs}$. La polarisation de la sonde est verticale et l'angle entre la polarisation des impulsions de pompe et de sonde est fixé à 54.7° (valeur de « l'angle magique »). Dans cette configuration particulière, le signal Raman est en effet indépendant de l'orientation spatiale

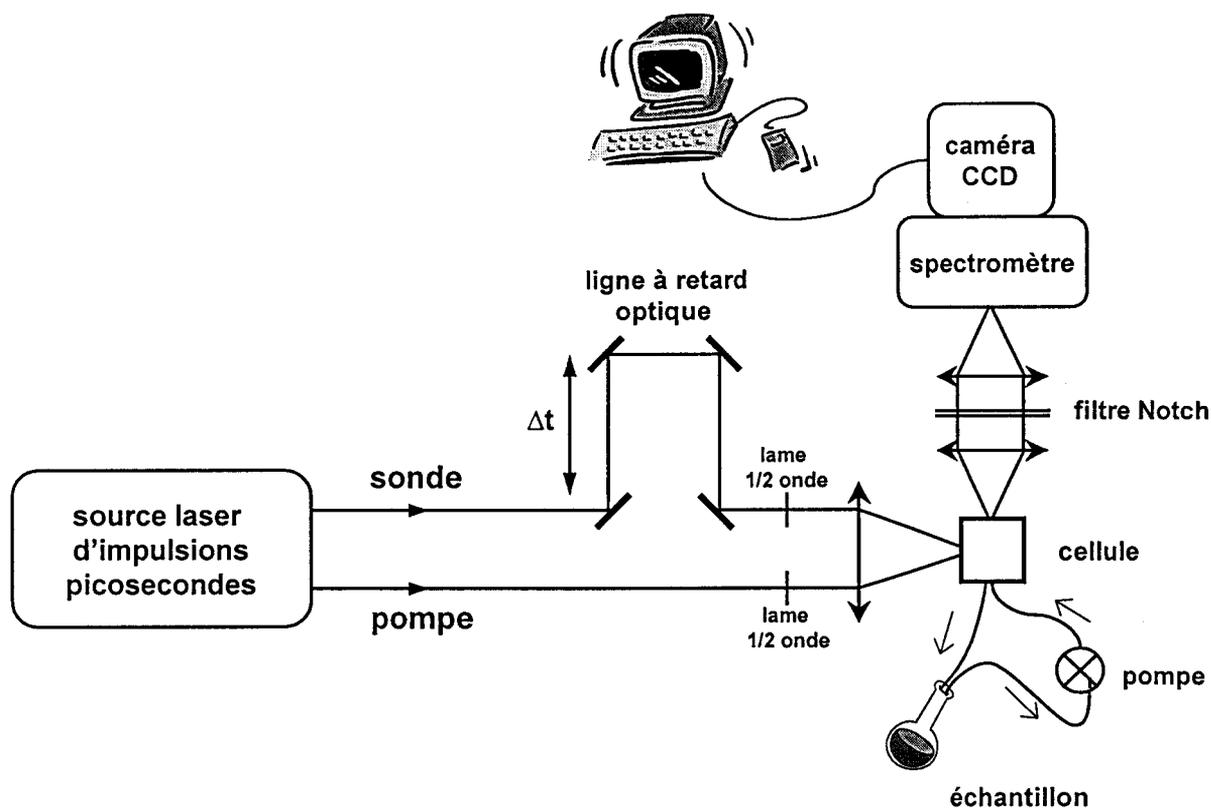


Figure II.4 : Description du dispositif expérimental de spectroscopie Raman de résonance picoseconde.

des espèces diffusantes [41,42]. Les cinétiques observées à temps court ne sont donc pas affectées par les effets de réorientation moléculaire. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés collinéairement dans l'échantillon au moyen d'une lentille de 30 cm de distance focale. Le recouvrement de la pompe et de la sonde dans l'échantillon est optimisé par visualisation en temps réel du signal Raman transitoire détecté. Pour assurer un recouvrement optimal, le diamètre du faisceau de sonde est choisi légèrement inférieur à celui du faisceau de pompe. Le volume d'échantillon sondé doit être continuellement renouvelé pour limiter au maximum les risques de photodégradation et éviter d'éventuels artefacts sur les mesures. Il est donc mis en circulation au moyen d'une pompe dans une cellule d'analyse adaptée. Les tuyaux utilisés entre la pompe et la cellule sont en téflon pour minimiser toute interférence chimique avec l'échantillon. La fenêtre d'entrée de la cellule d'analyse est en CaF_2 pour assurer une transmission maximale du faisceau UV. La lumière diffusée par l'échantillon est collectée à

90° par rapport aux faisceaux incidents. Elle est filtrée par un filtre Notch puis focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre monoétage. La lumière dispersée est ensuite détectée au moyen d'une caméra CCD (détecteur LN-CCD-1100-PB-UV/AR + contrôleur ST-138, Princeton Instrument) placée dans le plan focal du spectromètre. Le détecteur, interfacé avec un ordinateur Pentium 90, est piloté par l'intermédiaire du logiciel Winspec (v.1.6.3, Princeton).

III. Conditions expérimentales

III.1. Conditions d'enregistrement des spectres Raman picosecondes.

III.1.1. Choix des longueurs d'onde de pompe et de sonde

Les molécules hétérocycliques azotées dérivées du biphenyle faisant l'objet de notre étude possèdent à l'état excité S_1 deux bandes d'absorption, l'une intense vers 360-380 nm et l'autre plus faible dans le domaine 520-580 nm (voir tableau I.1, chapitre I). La longueur d'onde de sonde est accordée en résonance avec l'une ou l'autre de ces transitions électroniques. La longueur d'onde de pompe doit être située dans la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_n$ des molécules, dans l'UV entre 230 et 280 nm [43,44]. La conception de notre source laser picoseconde est telle que le choix de la longueur d'onde de sonde impose la longueur d'onde de pompe. Elle est fixée à 266 nm lorsque la sonde est en résonance avec la transition électronique située dans le visible et à 246 ou 253 nm lorsque la sonde est ajustée à 370 ou 380 nm, respectivement.

III.1.2. Résolutions spectrale et temporelle

Leur connaissance est indispensable pour assurer la fiabilité des mesures effectuées. La résolution spectrale des expériences est obtenue par mesure de la largeur à mi-hauteur du spectre des impulsions de sonde. Elle est d'environ 9 cm^{-1} dans le proche UV et 12 cm^{-1} dans le visible. La résolution spectrale du spectrographe est ajustée sur celle imposée par la largeur de l'impulsion de sonde. La résolution temporelle est mesurée par corrélation croisée entre les

impulsions de pompe et de sonde. Cette technique consiste à mesurer pour différents retards Δt le signal obtenu par différence de fréquence entre les impulsions de pompe et de sonde dans un cristal non linéaire de BBO. L'intensité de ce signal est fonction du recouvrement des impulsions dans le cristal. La largeur à mi hauteur représente la résolution temporelle de l'expérience. Une corrélation croisée entre une pompe à 266 nm et une sonde à 400 nm est présentée figure II.5. La largeur mesurée à mi-hauteur est de l'ordre de 4 ps, valeur typique des expériences que nous avons réalisées.

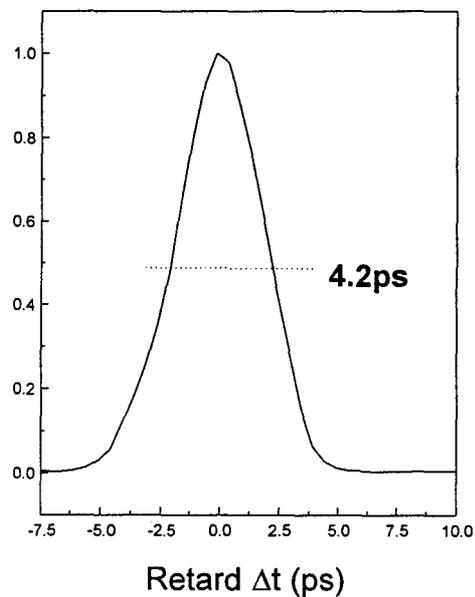


Figure II.5 Corrélation croisée obtenue par différence de fréquence entre les faisceaux de pompe (266 nm) et de sonde (400 nm).

III.1.3. Définition et détermination du temps $t=0$ (retard pompe-sonde nul).

La calibration de la ligne à retard a pour objectif de déterminer précisément la position pour laquelle le retard Δt entre les impulsions de pompe et de sonde est nul. Dans toutes nos expériences, ce retard Δt nul a été défini au recouvrement temporel maximal des impulsions de pompe et de sonde dans l'échantillon. La position de la ligne à retard correspondant à cette situation est celle au sommet de la trace de corrélation croisée.

III.1.4. Calibration du détecteur CCD.

La calibration du CCD en nombre d'onde est réalisée à partir des raies Raman de l'indène qui sont nombreuses, intenses et parfaitement répertoriées [45] dans la région spectrale examinée dans notre étude (1800-300 cm^{-1})

III.2. Acquisition et traitement des spectres Raman de résonance picoseconde

Tous les spectres sont enregistrés avec des énergies de pompe et de sonde de l'ordre de 10 à 20 μJ . Le temps total d'acquisition varie entre 5 et 60 minutes selon l'intensité du signal transitoire et le comportement de l'échantillon sous l'effet de l'irradiation.

L'obtention d'un spectre Raman de résonance picoseconde nécessite l'acquisition de trois spectres successifs (cadre N°1 figure II.6). Le premier est enregistré en présence des excitations de pompe et de sonde (1). Ce spectre contient le signal Raman de résonance de l'espèce transitoire étudiée, le spectre Raman du solvant et la fluorescence de l'échantillon. Le second est enregistré en présence du faisceau de sonde seul (2) et correspond essentiellement au spectre Raman du solvant (le spectre non résonant du réactif à l'état fondamental n'est pas détecté en raison de sa faible concentration). Enfin, le troisième obtenu en présence du faisceau de pompe seul (3) correspond à la fluorescence de l'échantillon.

Le spectre obtenu après soustraction de la fluorescence (cadre N°2 figure II.6) est normalisé par rapport à une bande du solvant qui doit être à la fois très intense et dégagée de tout signal transitoire. On lui soustrait ensuite le spectre du solvant (cadre N°3 figure II.6) normalisé par rapport à la même bande et une correction de la ligne de base est éventuellement réalisée.

III.3. Préparation des échantillons.

La 4,4'-bipyridine, la 2,2'-bipyridine et la 4-phenylpyridine sont disponibles commercialement (Aldrich). Les dérivés isotopiques 44BPY- d_4 [46], 44BPY- d_8 [47] et 22BPY- d_8 [48] ont été synthétisés au laboratoire selon les modes opératoires donnés en référence. Avant leur mise en solution, les échantillons solides sont séchés sous vide pour éliminer toute trace d'eau, puis sublimés sous vide à 80°C. Les solvants (SDS, qualité spectroscopique) sont utilisés tels quels (méthanol, éthanol, acétonitrile, n-hexane, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol). L'eau est

distillée. Les solvants deutériés (éthanol -OD et méthanol -d₄) proviennent du CEA et sont donnés pour un enrichissement supérieur à 99%. Toutes les mesures sont effectuées sur des solutions d'une concentration de l'ordre de 10⁻³M. Elles ne sont pas désaérées, à l'exception des solutions dans les solvants deutériés qui sont conservées sous atmosphère inerte et désaérées au cours des mesures par barbotage d'azote. Les échantillons sont systématiquement renouvelés après environ dix minutes d'irradiation.

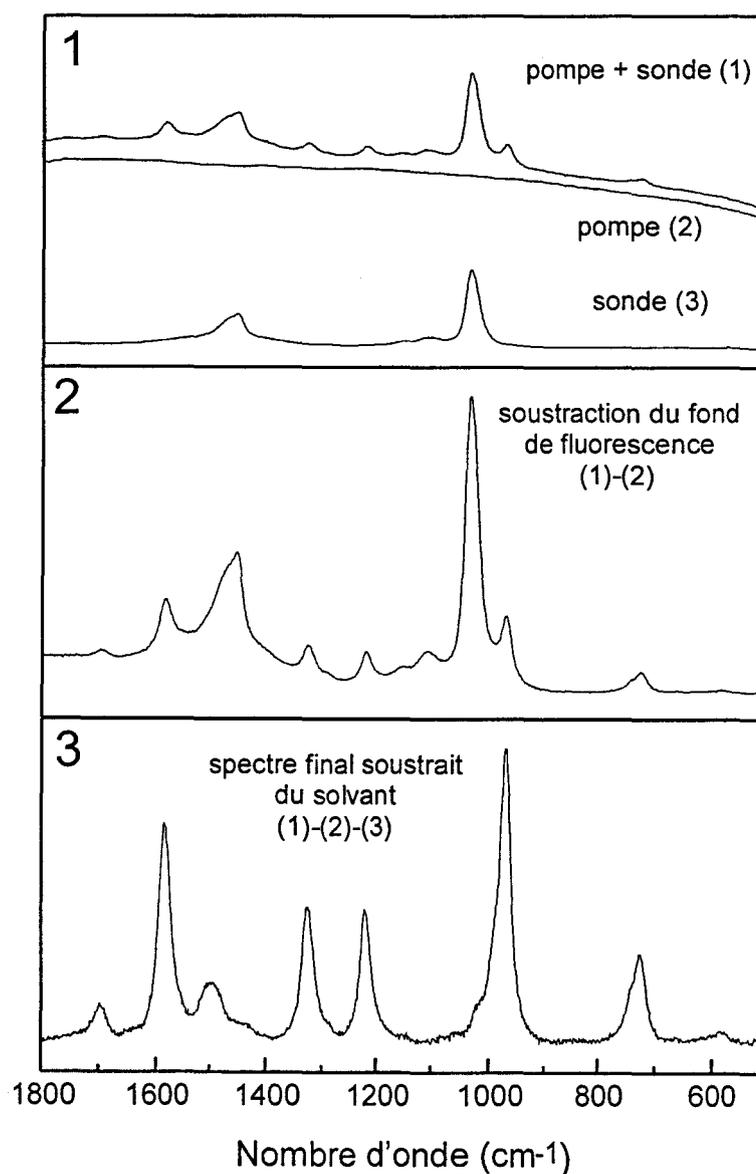


Figure II.6 : Traitements mathématiques nécessaires à l'obtention d'un spectre Raman de résonance.

- REFERENCES -

- [1] A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**(5), 1476, 1961.
- [2] R.J.H. Clarck, *Advances in I.R and Raman Spectroscopy*, Vol.1, 143, R.J.H. Clarck and R.E. Hester Ed., London:Heyden, 1975.
- [3] M.H. Baron, M. Bridoux, J. Corset et coll., « Spectrométrie Raman », *Techniques de l'Ingénieur*, P.2865.
- [4] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, 1977.
- [5] W.L. Peticolas, L. Nafie, P. Stein, B. Fanconi, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1576, 1970.
- [6] R.M. Hochstrasser, *Nature* **336**, 621, 1988.
- [7] J.R. Kincaid, *Methods in Enzymology* **246**, 461, 1995.
- [8] G.N.R. Tripathi, *Time Resolved Spectroscopy*, *Advances in Spectroscopy*, Vol.18, p. 157, R.J.H. Clarck and R.E. Hester Ed., J. Wiley & Sons, 1989.
- [9] R. Wildbrandt, *Biospectroscopy* **2**(5), 263, 1996.
- [10] H.O. Hamaguchi, T.L. Gustafson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 593, 1994.
- [11] M.R. Ondrias, M.C. Simpson, R.W. Larsen, in *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, Chap. 9, p 343, J.J. Laserna Ed., J. Wiley & Sons, 1996.
- [12] P.J. Reid, S.D. Wickham, R.A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **96**, 5720, 1992.
- [13] P.J. Reid, S.J. Doig, R.A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **94**, 8396, 1990.
- [14] R.E. Hester, P. Matousek, J.N. Moore, A.W. Parker, W.T. Toner, M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **208** (5,6), 471, 1993.
- [15] K. Iwata, H.-O Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **196** (5), 462, 1992.
- [16] T.L. Brack, G.H. Atkinson, *J. Phys. Chem.* **95**, 2351, 1991.
- [17] M.A. El-Sayed, *Pure Appl. Chem.* **57**, 187, 1985.
- [18] M.K. Lawless, P.J. Reid, R.A. Mathies, *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, J.D. Simon ed., Kluwer Academic Publishers, 267, 1994.
- [19] K. Iwata, S. Yamaguchi, H.-O Hamaguchi, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2140, 1993.
- [20] S. Dasgupta, T.G. Spiro, C.K. Johnson, G.A. Dalickas, R.M. Hochstrasser, *Biochemistry* **24**, 5295, 1985.
- [21] J. Qian, S.L. Schultz, G.R. Bradburn, J.M. Jean, *J. Phys. Chem.* **97**, 10638, 1993.
- [22] P. Matousek, R.E. Hester, J.N. Moore, A.W. Parker, D. Phillips et al., *Meas. Sci. Technol.* **4**, 1090, 1993.
- [23] W.L. Weaver, L.A. Huston, K. Iwata, T.L. Gustafson, *J. Phys. Chem.* **96**, 8956, 1992.
- [24] G.H. Atkinson, T.L. Brack, D. Blanchard, S.G. Rumble, *Chem. Phys.* **131**, 1, 1989.
- [25] D.L. Phillips, J.M. Rodier, A.B. Myers, *Time Resolved Vibrational Spectroscopy VI*,

Springer proceedings in Physics, Vol. 74, Springer-Verlag Berlin:Heidelberg, 1994.

- [26] T.L. Gustafson, J.F. palmer, D.M. Roberts, Chem. Phys. Lett. **127**, 505, 1986.
- [28] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbet, Opt. Lett. **16**, 42, 1991.
- [29] C.T. Seaton, Photonics Spectra , p.150, November 1993.
- [30] J.X. Zhou, X. Hou, K.X. Yang, S.J.J. Tsai, R.G. Michel, Appl. Spectr. **52(5)**, 176, 1998.
- [31] W. Sibbet, D.T. Reid, M. Ebrahimzadeh, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **356**, 283, 1998.
- [32] M.B. Radunky, Laser Focus World, p. 77, July, 1996.
- [33] M.B. Radunky, Laser Focus World, p. 107, October, 1995.
- [34] C.L. Tang, D.E. Spence, K.C. Burr, Laser Focus World, p. 67, March, 1995.
- [35] M. Towrie, A.W. Parker, W. Shaikh, P. Matousek, Meas. Sci. Technol. **9**, 816, 1998.
- [36] P. Matousek, A.W. Parker, P.F. Taday, W.T. Toner, M. Towrie, Opt. Comm. **127**, 307, 1996.
- [37] R.B. Bilhorn, J.V. Sweedler, P.M. Epperson, B.M. Denton, Appl. Spectrosc. **41**, 1114, 1987.
- [38] R.B. Bilhorn, J.V. Sweedler, P.M. Epperson, B.M. Denton, Appl. Spectrosc. **41**, 1125, 1987.
- [39] T.V. Higgins, Laser Focus World, December, 53, 1994.
- [40] E.J. Lerner, Laser Focus World, August, 103, 1996.
- [41] A. Migus, A. Antonetti, J. Etchepare, D. Hulin, A. Orszag, J. Opt. Soc. Am. B/Vol.2 N°4, 1985
- [42] K. Iwata, W.L. Weaver, T.L. Gustafson, Chem. Phys. Lett. **210**, 50, 1993.
- [43] P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3487, 1951.
- [44] A. Sarkar, S. Chakravorti, J. Luminesc. **65**, 163, 1995.
- [45] H-O. Hamaguchi, Applied Spectrosc. Rev. **24**, 137, 1988.
- [46] L. Ould-Moussa, O. Poizat, M. Castella-Ventura, G. Buntinx, E. Kassab, J. Phys. Chem. **100(6)**, 2073, 1996.
- [47] F.J. Marshall, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3696, 1956.
- [48] L. Ould-Moussa, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1997.

CHAPITRE III

**Analyse de la réactivité de l'état excité S_1 de
22BPY, 44BPY et 4PPY à l'échelle picoseconde**

I. Résultats expérimentaux.

I.1. 22BPY en solution.

Nous avons enregistré les spectres Raman résolus dans le temps entre 1800 et 400 cm^{-1} , pour différents retards après photoexcitation de solutions de 22BPY (10^{-3} M) dans l'eau, l'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile et le *n*-hexane. Rappelons que l'analyse par absorption transitoire picoseconde de la photoréactivité de 22BPY en solution dans ces solvants [1] a montré que l'état excité S_1 est essentiellement désactivé par croisement intersystème pour former l'état excité T_1 (voir chapitre I). La longueur d'onde de pompe (247 nm) est accordée sur la forte bande d'absorption de la transition $\pi\pi^* S_0 \rightarrow S_n$ à 255 nm [3]. La longueur d'onde de sonde est fixée à 370 nm, en résonance avec les transitions $S_1 \rightarrow S_n$ et $T_1 \rightarrow T_n$ à 365 nm et 355 nm respectivement [1,2]. Les spectres obtenus en résonance avec la transition visible (525-530 nm) sont trop peu intenses pour une analyse cinétique précise et ne permettent pas d'autre part de suivre simultanément l'évolution cinétique de S_1 et T_1 .

Les spectres Raman de résonance enregistrés entre 1800 et 400 cm^{-1} pour différents retards compris entre -5 et 300 ps après photoexcitation d'une solution aqueuse de 22BPY sont présentés figures III.1. Le spectre de contrôle enregistré pour un retard de -5 ps (la sonde traverse l'échantillon avant la pompe) ne présente aucun signal Raman transitoire. Le spectre obtenu 8 ps après excitation diminue progressivement à temps plus longs et disparaît complètement à 300 ps. Parallèlement, nous observons la croissance avec la même cinétique de trois nouvelles raies à 1502, 1447 et 1322 cm^{-1} (figure III.2). Plus aucune évolution spectrale significative n'est mise en évidence après 300 ps.

Le spectre Raman à 300 ps est attribué à l'état excité T_1 , par comparaison avec le spectre de cette espèce enregistré à 355 nm à l'échelle nanoseconde [2] (figure III.1, spectre A). Le spectre obtenu à 8 ps, précurseur de celui de l'état T_1 , est donc attribué sans ambiguïté à l'état excité S_1 . L'évolution temporelle observée par Raman picoseconde est semblable à celle mise en évidence par absorption transitoire. Elle correspond au processus photophysique de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Le temps caractéristique de ce processus mesuré en solution aqueuse par Raman ($\tau_{1/2}=55.5$ ps, figure III.2) est voisin de celui mesuré par absorption ($\tau_{1/2}=54$ ps, tableau I.2). Des résultats similaires sont obtenus dans les autres solvants, en accord avec les résultats d'absorption transitoire.

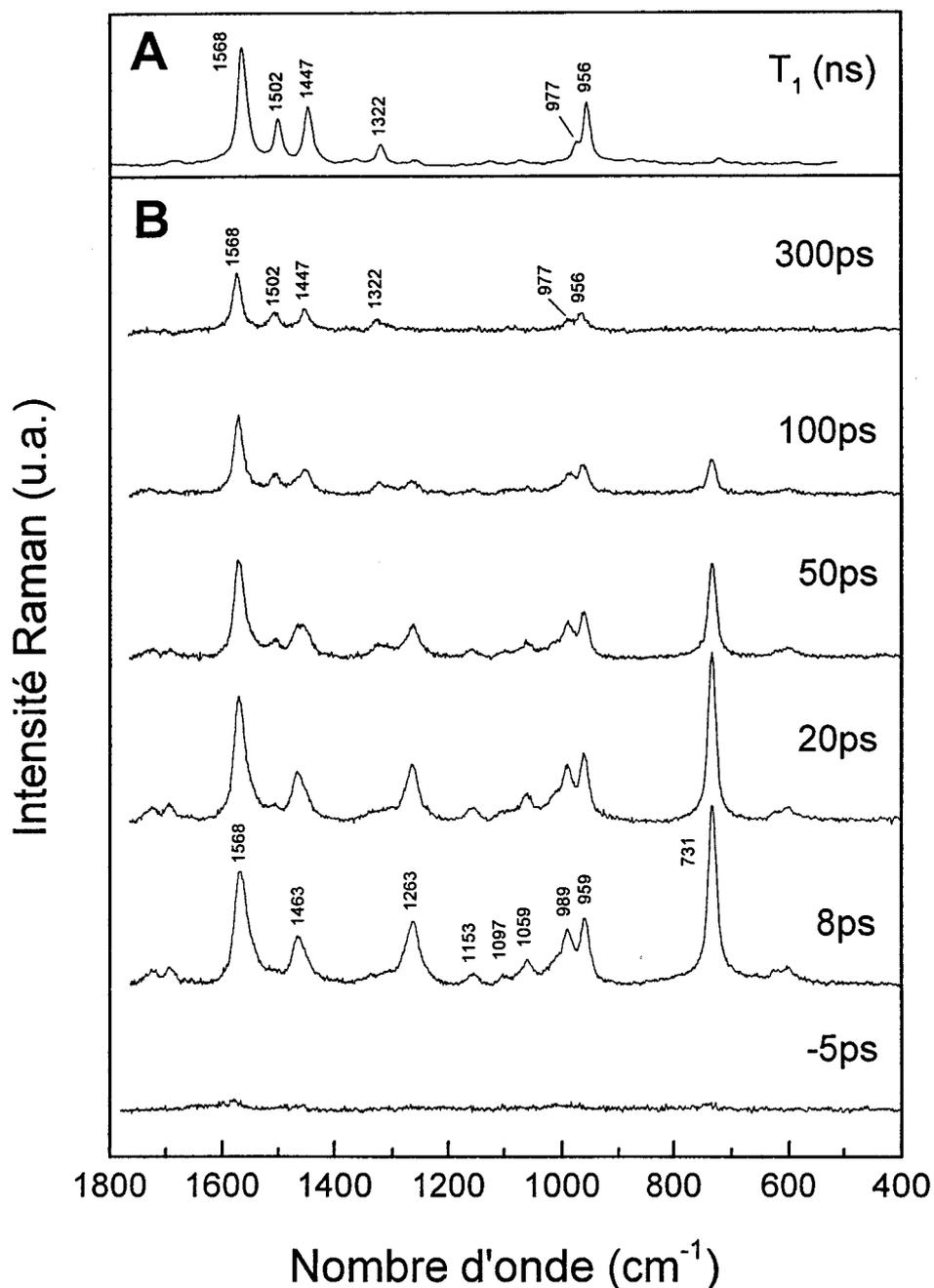


Figure III.1 : (A) Spectre Raman de résonance de l'état excité T_1 de 22BPY en solution aqueuse enregistré pour un retard de 30 ns en utilisant des excitations nanosecondes à 248 nm (pompe) et 370 nm (sonde) [2] (B) Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre -5 ps et 300 ps après photoexcitation d'une solution de 22BPY dans l'eau (10^{-3} M). La pompe et la sonde sont fixées à 247 et 370 nm respectivement.

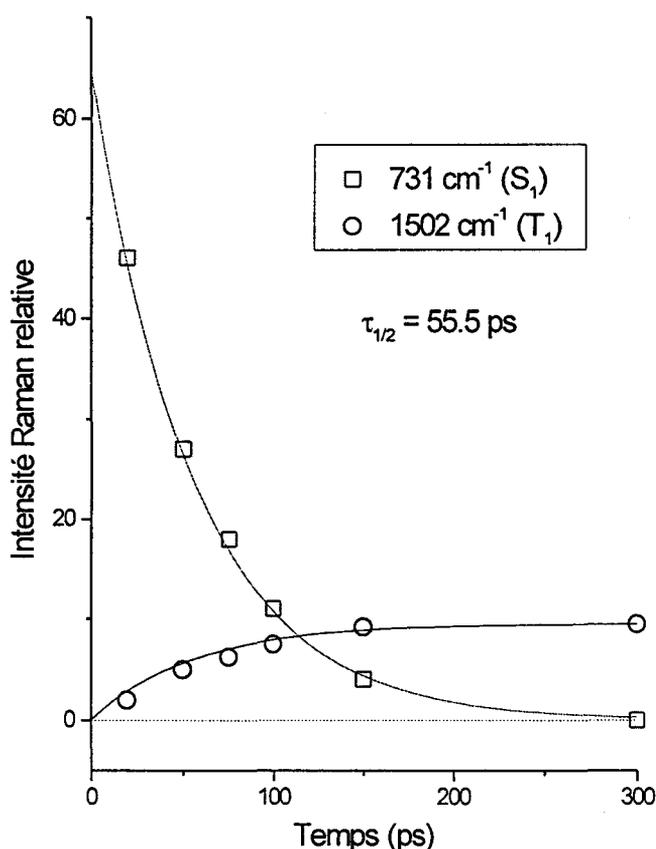


Figure III.2 : Evolution temporelle de l'intensité des raies Raman observées à 731 cm^{-1} et 1502 cm^{-1} après excitation d'une solution de 22BPY dans l'eau. Les courbes en trait plein correspondent au meilleur paramétrage par une cinétique monoexponentielle unique.

Notons qu'une évolution de la forme et de la position de certaines raies du spectre de l'état S_1 est observée à temps court entre 0 et 15 ps. Elle se traduit par un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur et un déplacement du maximum vers les hautes fréquences. Elle caractérise certainement un effet de relaxation après excitation : relaxation vibrationnelle (refroidissement), relaxation conformationnelle, relaxation de la cage de solvant. Ce phénomène n'est pas étudié dans ce travail.

I.2. 44BPY en solution.

I.2.1. Solvants « non réactifs ».

Les résultats antérieurs obtenus par absorption transitoire picoseconde [1] ont montré que dans l'eau, l'acétonitrile et les alcanes, la réactivité de 44BPY après photoexcitation est essentiellement restreinte au croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ (voir chapitre I).

Des spectres Raman de résonance résolus dans le temps ont été enregistrés entre 1800 et 400 cm^{-1} pour différents retards compris entre 5 et 150 ps après photoexcitation de solutions de 44BPY (10^{-3} M) dans l'eau, le *n*-hexane et l'acétonitrile. Les résultats obtenus en solution aqueuse sont présentés figure III.3. La longueur d'onde du faisceau de pompe (247 nm) est accordée sur une transition $\pi\pi^* S_0 \rightarrow S_n$ [3]. La longueur d'onde de sonde est fixée à 370 nm, en résonance avec la forte transition $S_1 \rightarrow S_n$ centrée à 378 nm [1]. Les spectres obtenus en résonance avec la transition visible (580 nm) sont trop peu intenses pour permettre une analyse cinétique précise. L'analyse à 370 nm présente d'autre part l'avantage de pouvoir suivre simultanément l'évolution de S_1 et T_1 ($\lambda_{\text{max}} = 340$ nm [4]).

Le spectre de contrôle enregistré au retard négatif de -5 ps ne présente aucun signal Raman transitoire. Le spectre Raman obtenu 5 ps après excitation comporte plusieurs raies, dont quatre principales très intenses à 1591, 1332, 1221 et 970 cm^{-1} . Leur intensité diminue progressivement à partir de 10 ps et à 150 ps, elles ont complètement disparu. Toutes déclinent avec une cinétique identique et caractérisent donc une espèce unique. Parallèlement à ce déclin, on observe la croissance avec la même cinétique de trois autres raies intenses à 1467, 1373 et 1008 cm^{-1} . Après un retard de 150 ps, plus aucune évolution significative à l'échelle picoseconde n'est notée. Une évolution semblable est observée en solution dans l'acétonitrile et le *n*-hexane.

Le spectre enregistré à 150 ps est celui de l'état excité T_1 . Les fréquences Raman observées sont en effet identiques à celles caractérisées dans une étude précédente à l'échelle nanoseconde [5] (figure III.3, spectre A). La faible intensité du spectre picoseconde par rapport au spectre nanoseconde provient du fait que ce dernier est enregistré en résonance exacte avec la transition $T_1 \rightarrow T_n$, alors que le premier est enregistré dans des conditions de résonance nettement moins favorables.

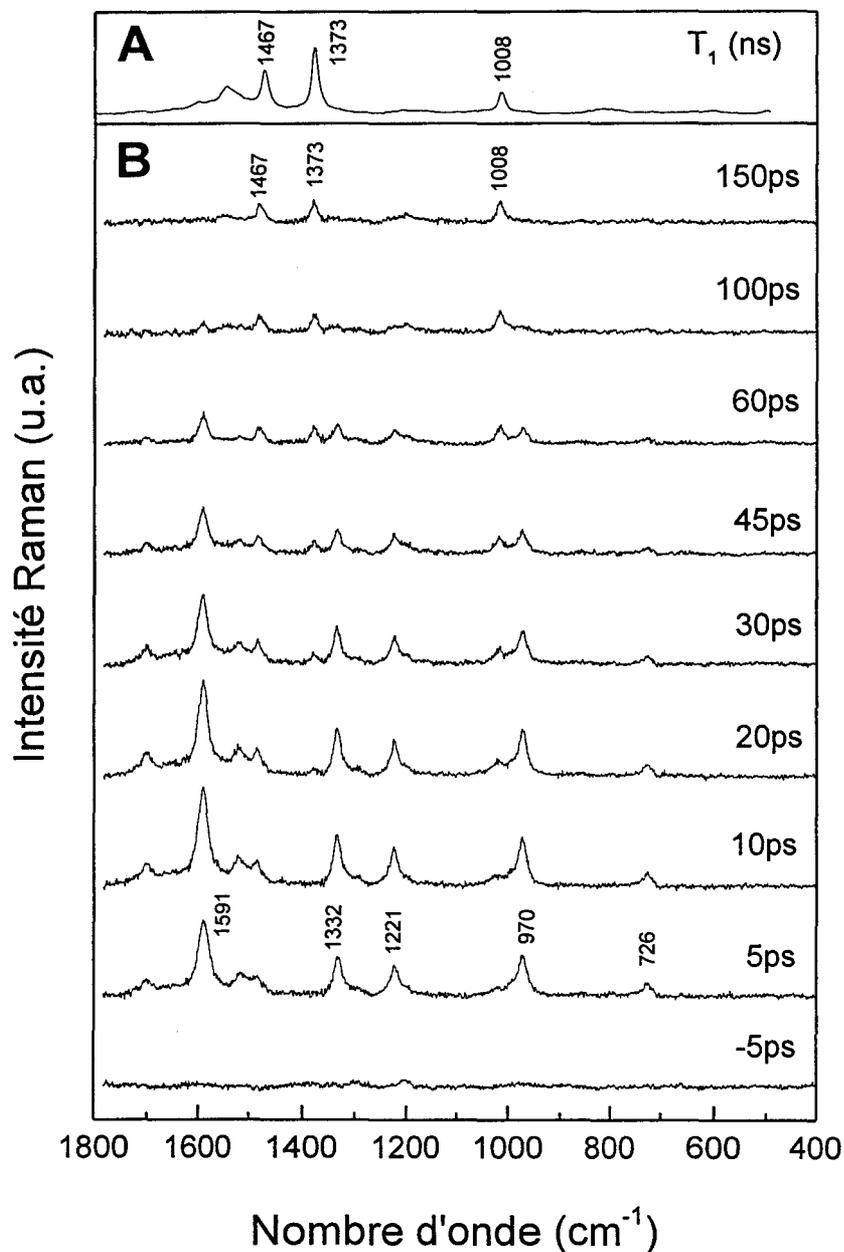


Figure III.3 : (A) Spectre Raman de résonance de l'état excité T_1 de 44BPY en solution aqueuse enregistré pour un retard de 30 ns en utilisant des excitations nanosecondes à 248 nm (pompe) et 340 nm (sonde) [5] (B) Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre -5 ps et 150 ps après photoexcitation d'une solution de 44BPY dans l'eau (10^{-3} M). La pompe et la sonde sont fixées à 247 et 370 nm respectivement.

Le spectre Raman enregistré pour un retard de 5 ps étant précurseur de celui de l'état T_1 , il est attribué sans ambiguïté à l'état excité S_1 . L'évolution spectrale observée entre 0 et 150 ps correspond donc, comme pour 22BPY, au processus photophysique de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Cette évolution est analogue à celle précédemment observée par absorption transitoire sur la même échelle de temps. La durée de vie de l'état singulet dans l'eau, mesurée à partir des intensités Raman, est d'environ 30 ps. Cette valeur est en accord avec celle de 27 ps mesurée par absorption.

I.2.2. Solvants alcooliques.

Dans les alcools, les études antérieures par absorption transitoire ont révélé la formation du radical N-hydrogéné 44BPYH $^{\bullet}$ à l'échelle picoseconde [1] sans pouvoir en déterminer l'origine. L'état excité S_1 était fortement suggéré comme précurseur, mais le recouvrement de ses bandes d'absorption avec celles du radical N-hydrogéné n'a pas permis de conclusion définitive.

Nous avons étudié l'évolution cinétique des spectres Raman de résonance résolus dans le temps après excitation de 44BPY (10^{-3} M) dans le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol. Les différents spectres enregistrés entre -5 et 50 ps après photexcitation d'une solution éthanolique de 44BPY (10^{-3} M) sont présentés figure III.4. Les longueurs d'onde de pompe et de sonde sont fixées comme dans la série précédente à 247 et 370 nm. La sonde est donc à la fois en résonance avec la bande d'absorption UV de l'état excité S_1 ($\lambda_{\max}=378$ nm), celle du radical N-hydrogéné 44BPYH $^{\bullet}$ ($\lambda_{\max}=370$ nm) et celle de l'état triplet T_1 ($\lambda_{\max}=340$ nm), permettant de suivre simultanément l'évolution de ces trois espèces.

Le spectre enregistré 5 ps après photolyse est très proche de celui obtenu dans l'eau au même temps. Il est par conséquent attribué à l'état excité S_1 . L'évolution spectrale mise en évidence entre 0 et 50 ps est cependant moins spectaculaire que celle observée dans l'eau. La raie située à 970 cm^{-1} diminue rapidement, indiquant le déclin de S_1 , tandis qu'apparaissent deux raies intenses à 997 et 740 cm^{-1} . Les trois autres raies principales caractéristiques de l'état singulet ne semblent pas modifiées du point de vue de l'intensité relative. Elles sont en fait déplacées vers des fréquences plus élevées et passent ainsi de 1582 à 1587 cm^{-1} ($+5\text{ cm}^{-1}$), de 1323 à

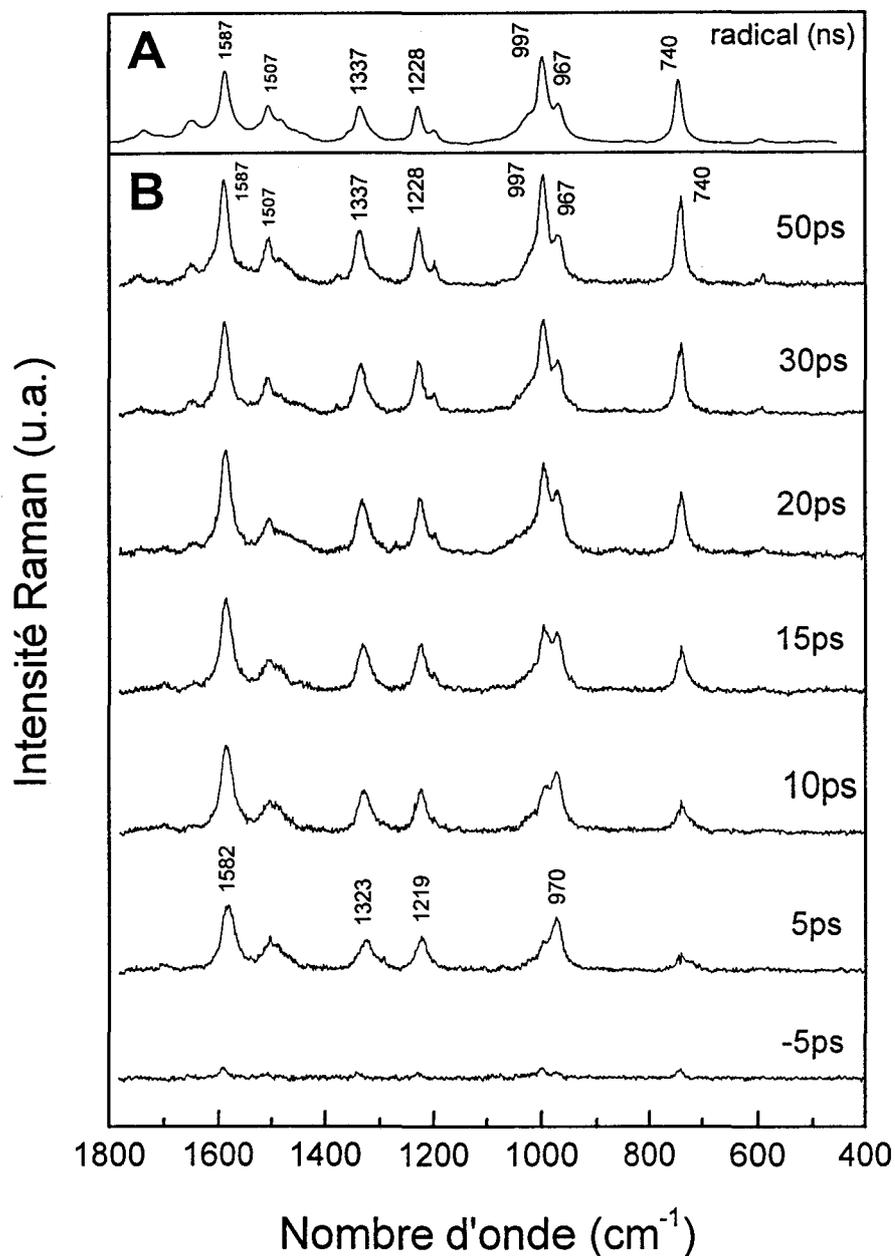


Figure III.4: (A) Spectre Raman de résonance du radical N-hydrogéné en solution dans l'éthanol enregistré pour un retard de 30 ns en utilisant des excitations nanosecondes à 248 nm (pompe) et 370 nm (sonde) [6] (B) Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre -5 ps et 50 ps après photoexcitation d'une solution de 44BPY dans l'éthanol (10^{-3} M). La pompe et la sonde sont fixées à 247 et 370 nm respectivement.

1337 cm^{-1} (+14 cm^{-1}), et enfin de 1219 à 1228 cm^{-1} (+9 cm^{-1}). Après un retard de 50 ps, plus aucune évolution significative n'est mise en évidence à l'échelle picoseconde. Une évolution comparable est observée dans le méthanol. Dans le 2-propanol, la disparition de l'état singulet est plus lente.

Le spectre enregistré à 50 ps est attribué au radical N-hydrogéné 44BPYH[•] par comparaison avec le spectre référence de la même espèce enregistré à l'échelle nanoseconde dans des conditions de résonance identiques (Figure III.4, spectre A). La bande très faible située à 1380 cm^{-1} est attribuée à l'état excité T_1 qui est formé parallèlement par désactivation du singulet. La sonde n'étant pas en résonance exacte avec la bande d'absorption du triplet centrée à 340 nm, les raies Raman qui en sont caractéristiques ne sont que faiblement exaltées et sont partiellement masquées par celles très intenses du radical N-hydrogéné. De plus, la proportion d'état triplet formé est faible dans les solvants alcooliques. On peut donc conclure que l'évolution des spectres Raman observée après excitation de 44BPY dans les alcools caractérise le déclin de l'état S_1 et l'apparition corrélée du radical N-hydrogéné. Les faibles modifications spectrales engendrées par cette évolution peuvent être expliquées par le fait que les spectres Raman de résonance de l'état S_1 et du radical sont peu différents. Cette observation révèle d'emblée l'existence d'une forte analogie structurale et électronique entre ces deux espèces. Cette analogie sera discutée en détail lors de l'analyse structurale de l'état S_1 (chapitre IV).

Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus par absorption transitoire picoseconde mais révèlent de plus avec certitude que le radical N-hydrogéné formé à l'échelle picoseconde est produit par désactivation de l'état excité S_1 . Ce dernier est donc désactivé par deux processus parallèles, un processus photophysique de croisement intersystème qui conduit à la formation de l'état excité T_1 , et un processus photochimique de réduction par les alcools qui conduit à la formation du radical N-hydrogéné 44BPYH[•].

Afin de mieux comprendre le mécanisme de photoréduction de l'état excité S_1 de 44BPY dans les alcools, nous avons cherché à déterminer l'origine (alkyle ou hydroxyle) de l'hydrogène alcoolique transféré en analysant le radical formé dans deux alcools marqués isotopiquement, le méthanol perdeutérié (CD_3OD) et l'éthanol sélectivement deutérié sur la fonction alcool ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$). Une démarche analogue a été mise en œuvre dans une étude antérieure pour démontrer l'origine alkyle de l'hydrogène alcoolique transféré à l'état excité T_1 [6]. Dans cette étude, les caractéristiques vibrationnelles du radical N-hydrogéné 44BPYH[•] et du radical N-

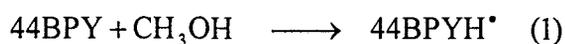
deutérié 44BPYD[•] ont été particulièrement bien décrites. Ces deux espèces, non distinguables par leur spectre électronique, sont différenciées par leur spectre Raman de résonance, certains modes de vibration étant particulièrement sensibles à la substitution isotopique N-H/N-D. Les fréquences Raman des radicaux N-hydrogéné et N-deutérié de 44BPY-h₈ et 44BPY-d₈ mentionnées dans cette étude [6] sont regroupées dans le tableau III.1. On constate que 4 vibrations sont particulièrement affectées par la deutériation : 8a, 12, 12' et 6a'. La raie Raman correspondant à cette dernière est trop faible sur le spectre picoseconde pour étudier précisément la variation de sa fréquence dans les solvants deutériés. La fréquence du mode 12 dans les dérivés h₈ et d₈ du radical et celle du mode 12' dans le dérivé h₈ sont trop voisines de la raie intense du méthanol deutérié à 978 cm⁻¹ pour permettre une mesure précise de leur fréquence dans ce solvant. Les raies dues aux modes 8a (dérivés h₈ et d₈) et 12' (dérivé d₈) sont par contre bien dégagées des raies des 3 solvants et peuvent être utilisées pour identifier la nature du radical formé dans chaque cas.

Modes	44BPYH [•] -h ₈	44BPYD [•] -h ₈	44BPYH [•] -d ₈	44BPYD [•] -d ₈
8a	1650	1644 (-6 cm ⁻¹)	1610	1605 (-5 cm ⁻¹)
8a'	1587	1587	1550	1549
19a	1506	1506	1428	1428
19a'	-	-	1306	1303
13	1337	1337	1215	1211
9a	1228	1228	911	910
9a'	1198	1198	870	870
18a	1051	1051	845	845
18a'	-	-	801	799
12	997	989 (-8 cm ⁻¹)	985	975 (-10 cm ⁻¹)
12'	1019	1015 (-4 cm ⁻¹)	949	944 (-5 cm ⁻¹)
1'	967	967	-	-
1	740	739	697	696
6a'	590	582 (-8 cm ⁻¹)	575	575

Tableau III.1 : Fréquences Raman des modes de vibration des radicaux N-hydrogéné et N-deutérié de 44BPY-h₈ et 44BPY-d₈ [6]. Les variations de fréquence des modes sensibles à la substitution N-H/N-D sont indiquées entre parenthèses.

Compte tenu de ces indications, nous avons choisi d'étudier l'effet de la deutériation du solvant sur le radical produit à partir du dérivé 44BPY-d₈. Nous avons ainsi enregistré les spectres Raman de résonance à 380 nm du radical formé 100 ps après excitation à 253 nm d'une solution de 44BPY-d₈ dans le méthanol perhydrogéné, le méthanol perdeutéié et l'éthanol-OD. Nous présentons figure III.5 les spectres Raman obtenus dans les régions caractéristiques du modes 8a (1500 - 1675 cm⁻¹) et des modes 12 et 12' (875 - 1025 cm⁻¹). Les variations de fréquence attendues étant relativement faibles, un soin particulier a été apporté à l'étape de soustraction du solvant, notamment pour la raie intense du méthanol perdeutéié à 978 cm⁻¹. Pour vérifier si cette opération modifie artificiellement les fréquences du radical dans cette région, nous avons effectué plusieurs traitements en appliquant au spectre du solvant différents coefficients multiplicateurs compris entre 0,80 et 1,20 traduisant une sous-estimation ou une surestimation de sa contribution. Les résultats obtenus dans une fenêtre spectrale comprise entre 850 et 1050 cm⁻¹ sont regroupés figure III.6. Comme attendu, on observe clairement que la fréquence de la raie du radical située vers 985 cm⁻¹ est altérée par l'effet de soustraction. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans cette étude. La raie à 944 cm⁻¹ reste par contre insensible à la soustraction, de même que celle située vers 1650 cm⁻¹ qui est parfaitement dégagée des raies du solvant.

Nous observons (figure III.5), que les spectres obtenus dans le méthanol et l'éthanol-OD sont rigoureusement identiques en fréquence. Dans le méthanol perdeutéié par contre, les raies initialement à 1618 et 948 cm⁻¹ sont abaissées respectivement à 1612 cm⁻¹ (- 6 cm⁻¹) et 943 cm⁻¹ (- 5 cm⁻¹), alors que celles à 1554 et 913 cm⁻¹ ne subissent aucune modification. Nous attribuons ces variations de fréquence à un effet de substitution isotopique. Nous concluons donc que la photoréduction de l'état excité S₁ de 44BPY conduit à la formation du radical N-hydrogéné 44BPYH[•] dans le méthanol et l'éthanol-OD (équations 1 et 2) et du radical N-deutéié 44BPYD[•] dans le méthanol perdeutéié (équation 3). L'hydrogène transféré de l'alcool à l'état excité S₁ de 44BPY-d₈ est d'origine alkyle.



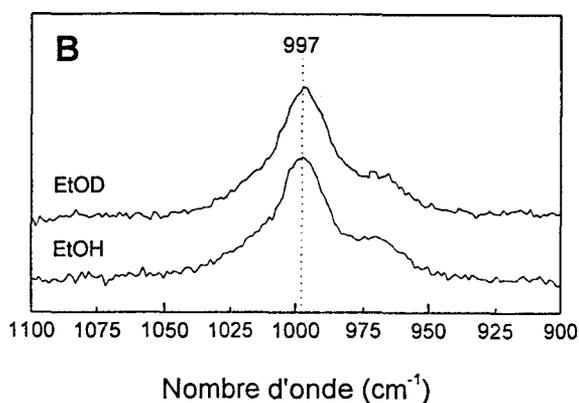
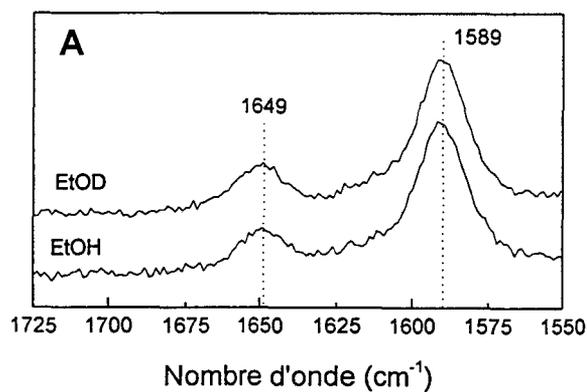
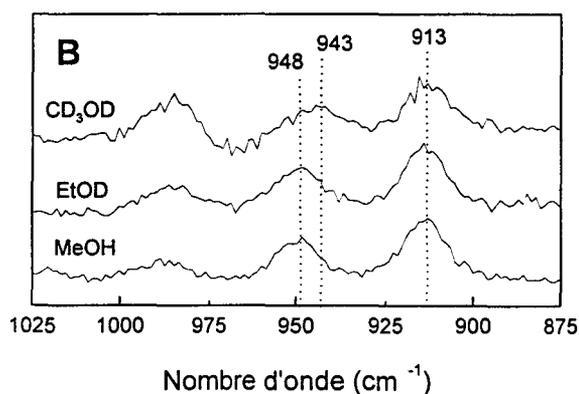
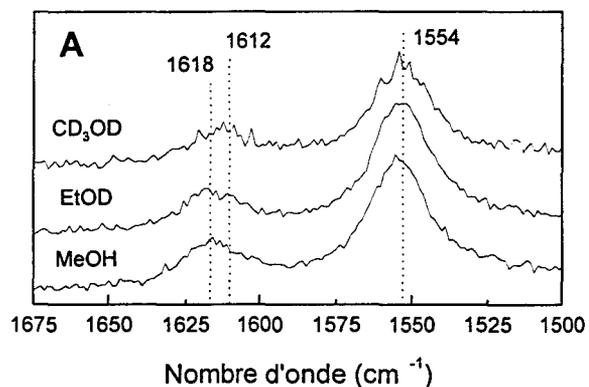


Figure III.5 : Spectres Raman de résonance enregistrés entre 1675-1500 cm⁻¹ (A) et 1025-875 cm⁻¹ (B), 100 ps après excitation d'une solution de 44BPY-d₈ dans le méthanol deutérié, l'éthanol-OD et le méthanol. La pompe et la sonde sont fixées à 253 et 380 nm respectivement.

Figure III.7 : Spectres Raman de résonance enregistrés entre 1725-1550 cm⁻¹ (A) et 1100-900 cm⁻¹ (B), 100 ps après excitation d'une solution de 44BPY-h₈ dans le méthanol deutérié, l'éthanol-OD et le méthanol. La pompe et la sonde sont fixées à 253 et 380 nm respectivement.

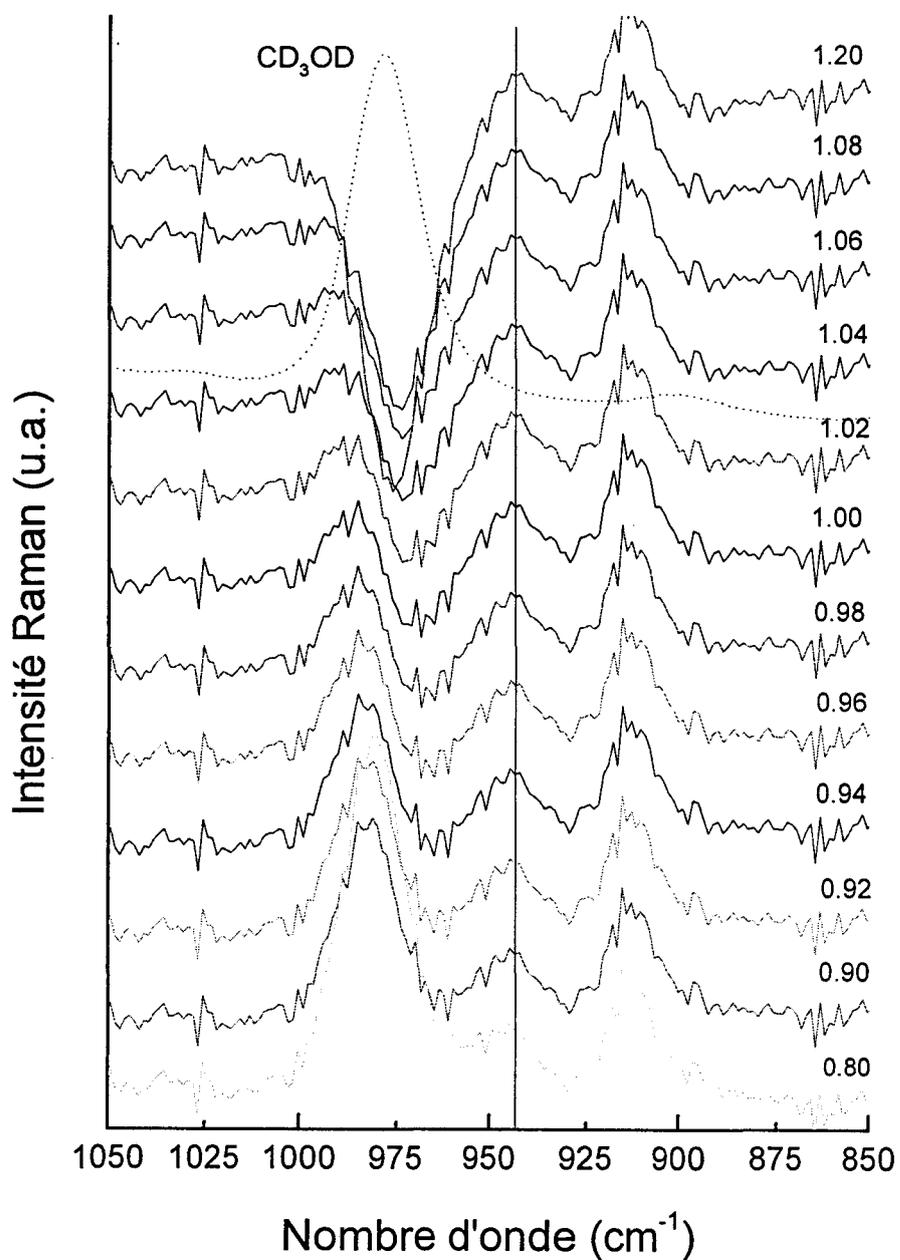


Figure III.6 : Spectres Raman de résonance (entre 1050 et 850 cm⁻¹) du radical formé par photoréduction de 44BPY-d₈ dans CD₃OD, obtenus après soustraction du spectre du solvant selon différents coefficients.

Pour conforter ces résultats, les spectres Raman de résonance du radical formé 100 ps après photoexcitation d'une solution de 44BPY-h₈ dans le méthanol et l'éthanol-OD ont également été enregistrés, avec des conditions de pompe et de sonde identiques aux précédentes (figure III.7). Nous observons que les deux raies du radical particulièrement sensibles à la substitution isotopique N-H/N-D conservent la même fréquence dans les deux solvants, 1649 et 997 cm⁻¹. Ce comportement confirme que l'hydrogène échangé dans la réaction de photoréduction n'est pas d'origine hydroxyle.

I.3. 4PPY en solution

L'étude de la photophysique et la photochimie de 4PPY a été réalisée antérieurement par spectrométrie d'absorption et diffusion Raman à l'échelle nanoseconde, et par absorption transitoire subpicoseconde. Les résultats ont été publiés conjointement à une partie de ceux obtenus par spectrométrie Raman picoseconde qui sont présentés dans ce mémoire [7]. Les résultats d'absorption transitoire subpicoseconde indiquent que la réactivité de 4PPY en solution est analogue à celle de 44BPY, caractérisée notamment par un processus de formation du radical N-hydrogéné à temps court dans les alcools.

Nous avons dans un premier temps étudié l'évolution des spectres Raman de 4PPY après photoexcitation dans le *n*-hexane et l'acétonitrile. Aucun spectre n'a pu être enregistré dans l'eau en raison de la fluorescence importante de l'échantillon. Les spectres Raman de résonance enregistrés 10 ps et 150 ps après photoexcitation à 253 nm d'une solution de 4PPY dans le *n*-hexane (10⁻³ M) sont présentés figure III.8. La longueur d'onde de sonde est fixée à 380 nm, en résonance avec la forte transition S₁→S_n centrée à 368 nm [7]. Les principales raies caractéristiques du spectre à temps court disparaissent à temps plus long, au profit de 3 raies intenses à 1566, 1465 et 1367 cm⁻¹. Une évolution analogue est observée dans l'acétonitrile. Le spectre enregistré à 150 ps est attribué à l'état excité T₁ (λ_{max} = 352 nm), par comparaison avec le spectre caractéristique de cette espèce obtenu précédemment en résonance à 355 nm au moyen d'expériences nanoseconde [7]. Comparativement, le spectre picoseconde est de moins bonne qualité (moins intense et donc plus bruyant) car obtenu dans des conditions de résonance moins favorables. Le spectre enregistré à 10 ps est attribué à l'état excité S₁, le précurseur de l'état T₁. Comme dans le cas de 22BPY et 44BPY, l'évolution

spectrale observée entre 0 et 150 ps est caractéristique du processus photophysique de croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ et en accord avec celle mise en évidence par absorption transitoire [7].

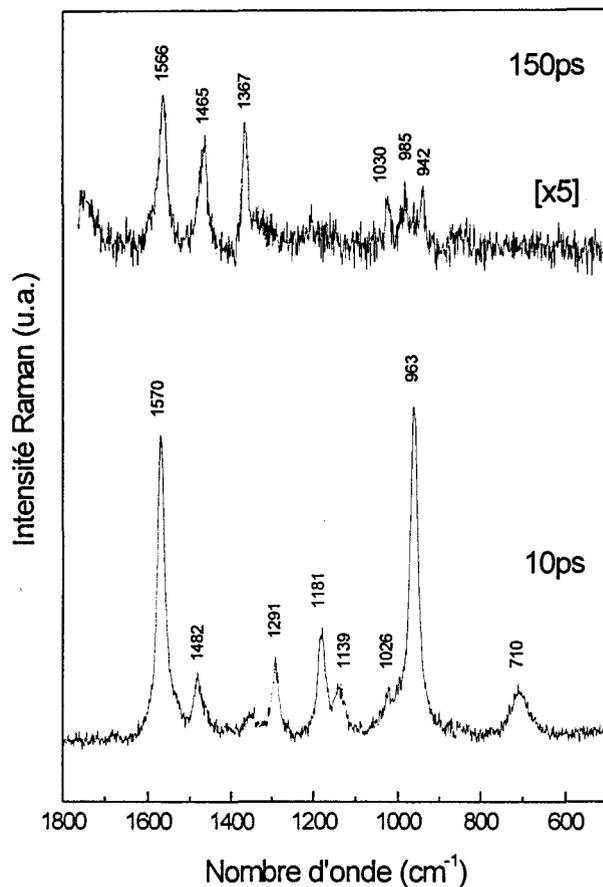


Figure III.8 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 10 ps et 150 ps après photexcitation d'une solution de 4PPY dans le *n*-hexane (10^{-3} M). La pompe et la sonde sont fixées à 253 et 380 nm respectivement.

Nous avons dans un second temps étudié la photoréactivité de 4PPY en solution alcoolique. Les spectres Raman de résonance à 380 nm, enregistrés 10 ps et 150 ps après photoexcitation à 253 nm d'une solution de 4PPY dans le méthanol (10^{-3} M) sont présentés figure III.9.

Le spectre à temps court est identique à celui obtenu dans le *n*-hexane ; il est attribué à l'état excité S_1 . Le spectre enregistré à 150 ps est attribué au radical N-hydrogéné 4PPYH $^{\bullet}$ par

comparaison avec le spectre référence de cette espèce formée à l'échelle nanoseconde par photoréduction de l'état excité T_1 [7]. L'évolution à temps court est donc caractéristique d'un processus de photoréduction de l'état excité S_1 conduisant à la formation du radical N-hydrogéné. Cette réactivité propre aux solutions alcooliques est en accord avec les résultats obtenus par absorption transitoire picoseconde [7].

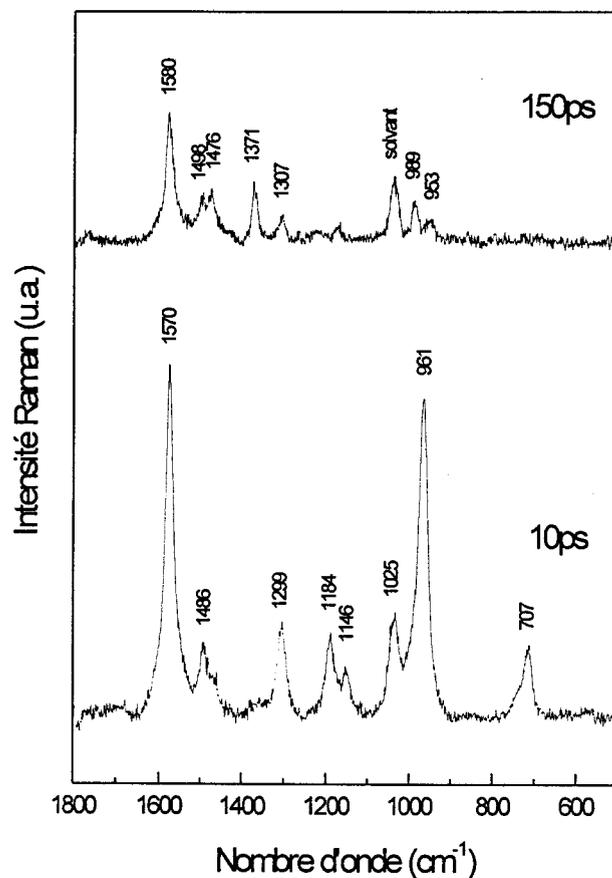


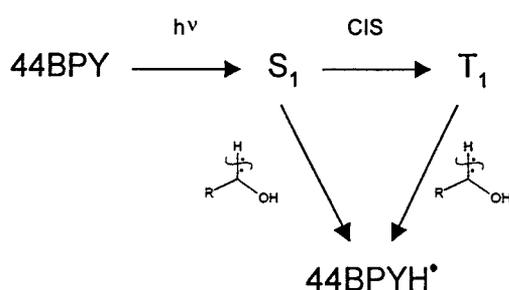
Figure III.9 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 10 ps et 150 ps après photoexcitation d'une solution de 4PPY dans le méthanol (10^{-3} M). La pompe et la sonde sont fixées à 253 et 380 nm respectivement.

II. Discussion du processus de photoréduction de l'état excité S_1 de 44BPY et 4PPY dans les alcools.

Comme nous venons de le montrer, l'état excité S_1 de 44BPY et 4PPY est réduit dans les alcools pour former le radical N-hydrogéné correspondant. Nous allons à présent discuter cette réaction en détail et nous intéresser en particulier à son mécanisme, son rendement et sa cinétique.

II.1. Mécanisme de photoréduction

Deux résultats essentiels ont été obtenus et permettent de discuter le mécanisme de formation du radical N-hydrogéné observé dans les alcools à l'échelle picoseconde. Tout d'abord, l'évolution des spectres Raman de résonance picoseconde a démontré que l'état excité S_1 est bien le précurseur de l'espèce radicalaire N-hydrogénée détectée à temps court. D'autre part, l'origine alkyle de l'atome d'hydrogène transféré de l'alcool à l'état excité S_1 est clairement mise en évidence au moyen d'alcools marqués isotopiquement. Ces résultats, joint à ceux établis précédemment à partir d'expériences nanoseconde, permettent de donner une vision globale de la réactivité de 4PPY et 44BPY dans les alcools. Le radical N-hydrogéné est formé, d'une part à partir de l'état excité T_1 à l'échelle nanoseconde, d'autre part à partir de l'état excité S_1 à l'échelle picoseconde. Le mécanisme de transfert est le même dans les deux cas, c'est à dire qu'il résulte de la rupture homolytique d'une liaison CH du groupement alkyle de l'alcool :



Ce résultat remet en cause le mécanisme proposé précédemment pour 44BPY à partir des études par absorption transitoire picoseconde, basé sur l'hypothèse d'un transfert d'hydrogène d'origine hydroxyle (voir chapitre I, § I.2.2). Il faut donc comprendre pourquoi, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, le rendement de formation du radical à partir de l'état S_1 dans les solutions binaires alcool/solvant aprotique est proportionnel à la quantité de molécules de 44BPY liées par liaison hydrogène à une molécule d'alcool dans l'état fondamental. Cette observation, qui semble incompatible avec l'hypothèse d'un transfert d'atome d'hydrogène d'origine alkyle, est en fait logique si l'on considère la très courte durée de vie de l'état S_1 . Celle-ci est de 11 ps dans le méthanol ou l'éthanol, et la distance de diffusion moléculaire moyenne prédite par la théorie de la diffusion en solution [8] pendant cette courte période est d'environ 1 Å ($k_{diff} = 0,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour l'éthanol). Cela signifie que pendant la durée de vie de S_1 , les partenaires réactionnels sont pratiquement immobiles. Par conséquent, la réaction entre l'état S_1 et l'alcool ne peut avoir lieu que si les deux partenaires sont déjà en contact au moment de l'excitation photolytique. Cette condition est remplie si la molécule de 44BPY est solvatée par une cage de molécules d'alcool dans l'état fondamental, situation pour laquelle la formation de liaison hydrogène est inévitable. La liaison hydrogène n'est donc pas impliquée dans le mécanisme réactionnel comme cela était suggéré auparavant, elle est simplement présente si les espèces sont en contact. Ceci confirme le fait que la réaction ne peut pas être purement diffusionnelle, contrairement à celle mettant en jeu l'état triplet.

L'analogie entre les réactivités de 44BPY et 4PPY suggère que la réaction met en jeu un seul cycle pyridinique. Cette conclusion est en accord avec l'analyse structurale de l'état excité S_1 présentée dans le chapitre IV qui montrera que pour 44BPY, l'excitation électronique est confinée sur un seul cycle pyridinique. Le transfert d'hydrogène se fait certainement sur l'atome d'azote de ce cycle excité.

Compte tenu de ces éléments et des différentes données déjà acquises et résumées dans le chapitre I, un mécanisme assez précis peut être proposé (figure III.10). Supposons qu'initialement la molécule à l'état fondamental S_0 soit complexée par liaison hydrogène avec l'alcool (44BPY est complexée par l'intermédiaire des deux azotes pyridiniques). Par photoexcitation elle est portée à un état excité $S_n(\pi\pi^*)$ dont le caractère zwitterionique entraîne probablement un renforcement des liaisons hydrogène [9]. Par contre, la désactivation par conversion interne vers le premier état excité S_1 dont la nature $n\pi^*$ est

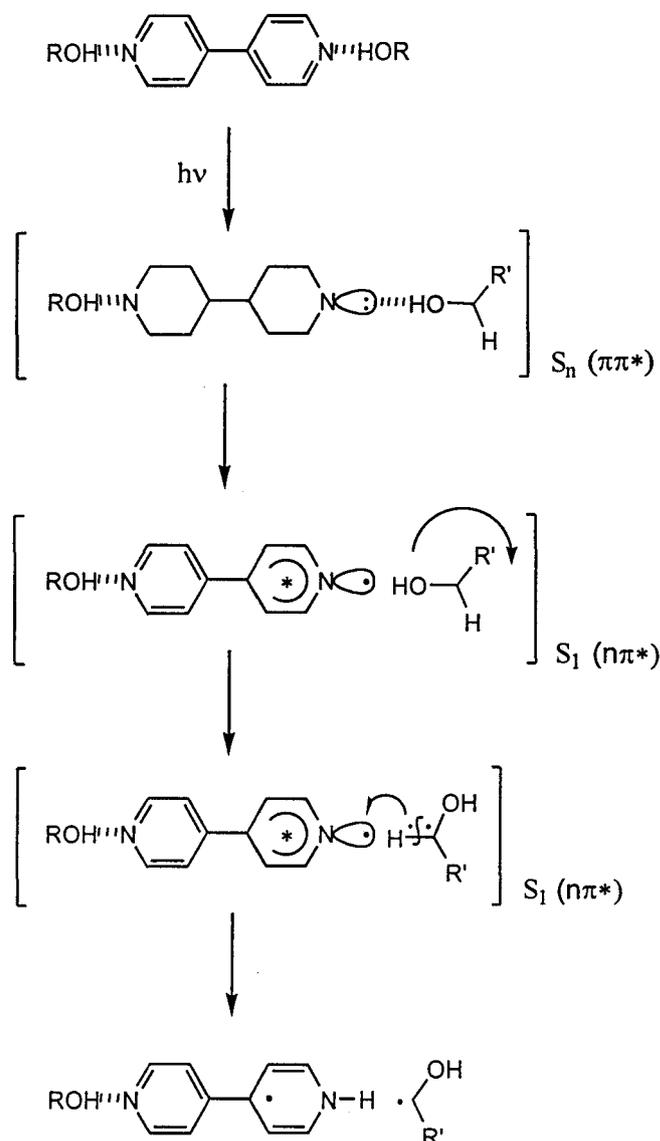


Figure III.10 : Mécanisme de photoréduction de l'état excité S_1 de 44BPY par les alcools

défavorable à la formation de liaison hydrogène (l'absence d'un électron non liant sur l'atome d'azote excité affaiblit son caractère basique), conduit certainement à la rupture de la liaison hydrogène entre le cycle pyridinique excité et l'alcool. L'analyse des modifications des spectres Raman en fonction du solvant montre que la liaison hydrogène localisée sur l'azote du cycle non perturbé de 44BPY est conservée (chapitre IV). Cette étape de relaxation électronique est suivie du transfert d'atome d'hydrogène de l'alcool au cycle pyridinique excité. Il a lieu par rupture homolytique d'une liaison CH en position α du groupement hydroxyle. Un tel mécanisme radicalaire est favorisé par la nature $n\pi^*$ de S_1 . Cette étape

suppose cependant le passage d'une géométrie $N\cdots H-O$ imposée par la liaison hydrogène initialement établie avec l'alcool, à une géométrie $N\cdots H-C$ favorable au transfert d'un hydrogène alkyle. Elle nécessite donc une réorganisation des molécules d'alcool dans la cage de solvant. Par conséquent, tout en n'étant pas un processus purement diffusionnel puisque les partenaires doivent être préalablement en contact, la réaction n'est pas non plus purement de 1^{er} ordre et comporte une contribution diffusionnelle liée à la dynamique de réorientation de la cage de solvant. En ce sens, elle présente une certaine analogie avec les processus de transfert d'atome d'hydrogène intramoléculaires dont la cinétique est souvent contrôlée par la dynamique rotationnelle d'une partie de la molécule, par exemple une chaîne alkyle dans les 2-alkylpyrazines [10] (Figure III.11).

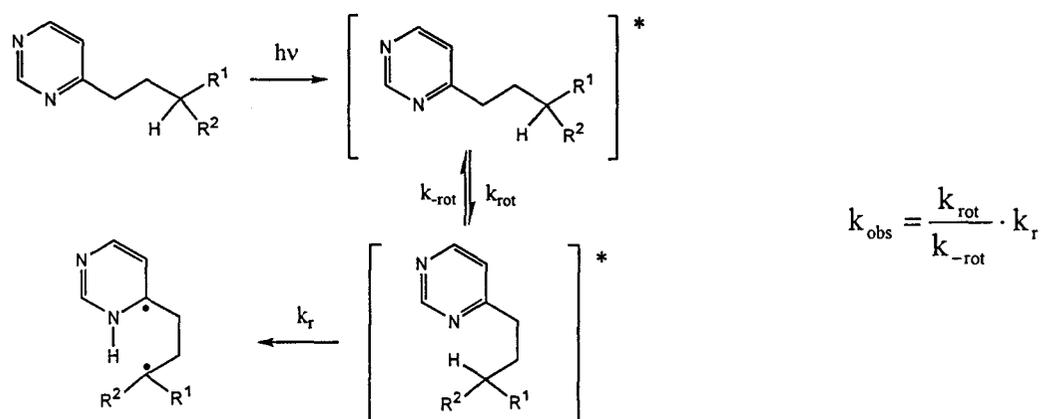


Figure III.11 : Mécanisme de transfert d'atome d'hydrogène intramoléculaire dans les 2-alkylpyrazine [10].

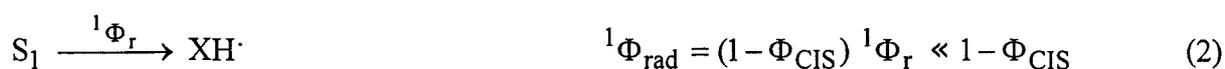
La constante 1k_q observée peut s'écrire par analogie $^1k_q = (k_{\text{reorient}}/k_{-\text{reorient}}) \cdot k_r$, où $(k_{\text{reorient}}/k_{-\text{reorient}})$ est la constante d'équilibre entre les configurations de solvant propices au transfert d'un atome d'hydrogène et celles non favorables [11]. Le fait que la constante de vitesse observée ne suive pas le caractère donneur d'atome d'hydrogène du solvant suggère que l'étape cinétique déterminante de la photoréduction n'est pas la rupture homolytique de la liaison CH (k_r) mais plutôt la réorganisation du solvant $(k_{\text{reorient}}/k_{-\text{reorient}})$, c'est à dire $k_r < k_{-\text{reorient}}$.

Notons que dans le cas de 4PPY, une évolution spectrale significative précédant le déclin de S_1 a été mise en évidence dans les alcools et l'eau par absorption transitoire [7]. Elle se caractérise par un déplacement bathochromique important des bandes d'absorption sur un

intervalle d'environ 10 ps après photoexcitation, caractéristique d'un processus de relaxation à temps court. Ces effets peuvent être attribués, soit à la réorganisation de la cage de solvant accompagnant la rupture de la liaison hydrogène dans l'état S_1 , soit au processus de relaxation électronique par conversion interne $S_n(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$. Malheureusement, aucun effet n'a pu être observé sur le spectre Raman picoseconde dans ce domaine temporel.

II.2. Rendement de photoréduction de l'état excité S_1 .

Il est intéressant de discuter des rendements relatifs d'arrachement d'atome d'hydrogène par les états S_1 et T_1 de 44BPY et 4PPY à la lumière d'études récentes de cette réaction par Nau et Coll. [12-17] pour quelques cétones et azoalcanes. Rappelons d'abord brièvement les conclusions de ces travaux. Les auteurs suggèrent que, d'une manière générale, l'efficacité du processus d'arrachement d'hydrogène est beaucoup plus importante à partir d'un état excité T_1 que d'un état excité $S_1(n\pi^*)$ d'une même espèce :



Cela revient à dire que le rendement de formation du radical à partir de S_1 est très inférieur au rendement $(1 - \Phi_{CIS})$ de désactivation de S_1 par le donneur d'hydrogène RH. Les auteurs interprètent ce résultat par l'existence d'un processus compétitif de désactivation non radiative de S_1 au cours du processus de transfert d'atome d'hydrogène, selon le schéma réactionnel présenté figure III.12. Cette désactivation très efficace est due au croisement de la surface d'énergie potentielle du système [S_1 + donneur RH] le long de la coordonnée réactionnelle avec la surface de S_0 en un point d'intersection conique, juste avant rupture homolytique totale et formation complète de la nouvelle liaison. Si ${}^1\Phi_{désactivation}$ est le rendement de désactivation de S_1 par ce processus non radiatif, on a alors :

$${}^1\Phi_{rad} + {}^1\Phi_{désactivation} = 1 - \Phi_{CIS} \qquad (3)$$

avec :

$${}^1\Phi_{\text{rad}} = (1 - \Phi_{\text{CIS}}) {}^1\Phi_{\text{r}} \quad (4)$$

$${}^1\Phi_{\text{désactivation}} = (1 - \Phi_{\text{CIS}}) {}^1\Phi_{\text{d}} \quad (5)$$

$${}^1\Phi_{\text{r}} + {}^1\Phi_{\text{d}} = 1 \quad (6)$$

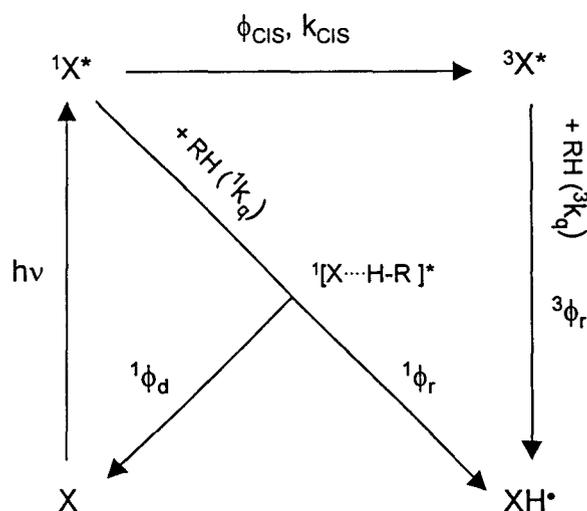


Figure III.12 : Réactivité des états excités S_1 et T_1 d'une molécule en présence d'un donneur d'atome d'hydrogène RH, selon Nau et coll. [12-17].

Deux lois empiriques, supposées s'appliquer à l'ensemble des réactions de transfert d'atome d'hydrogène à partir d'états S_1 de nature $n\pi^*$, ont été proposées : (a) la désactivation non radiative est majoritaire par rapport à tout autre processus de désactivation d'un état excité singulet de nature $n\pi^*$ (son rendement relatif ${}^1\Phi_{\text{d}}$ est supérieur à 75%) (b) la désactivation non radiative est d'autant plus efficace que la réaction d'abstraction d'hydrogène est peu exothermique. Ce schéma réactionnel étant présenté comme général, nous avons cherché à en déterminer les différents paramètres pour 44BPY et 4PPY.

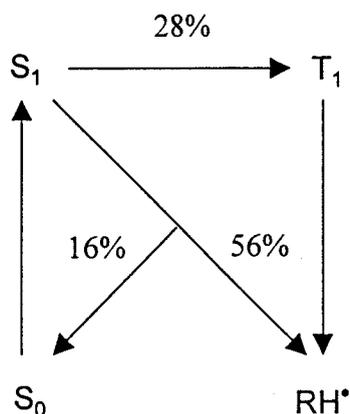
Le rendement de croisement intersystème Φ_{CIS} de 44BPY dans les alcools n'est pas connu. Dans l'eau, nous pouvons l'estimer voisin des valeurs 0.83 et 0.84 connues pour 22BPY [18] et le biphényle [19], respectivement. D'autre part, des valeurs relatives de Φ_{CIS} dans différents solvants ont été déterminées à partir des spectres d'absorption transitoire [1], comme le rapport d'intensité des spectres des états T_1 (mesuré à 100 ps) et S_1 (mesuré à 5 ps). Des valeurs relatives de Φ_{CIS} de 0.70 dans l'eau et 0.24 dans le méthanol ont été ainsi obtenues.

Nous pouvons donc estimer à 0.28 la valeur absolue de Φ_{CIS} dans le méthanol. En utilisant cette valeur et en supposant que l'efficacité de l'arrachement d'hydrogène par l'état excité triplet est quasi totale (${}^3\Phi_r \sim 1$) les relations (1) et (4) conduisent à :

$${}^1\Phi_{\text{rad}} / {}^3\Phi_{\text{rad}} \sim 2.6 {}^1\Phi_r \quad (7)$$

Une valeur expérimentale de ce rapport a été obtenue par ailleurs à partir de la cinétique de croissance du radical mesurée par absorption transitoire à l'échelle de temps nanoseconde [5], où deux composantes, l'une instantanée et l'autre lente, caractérisent les processus impliquant les états S_1 et T_1 , respectivement. Le rapport d'intensité de ces deux composantes cinétiques conduit à une valeur $({}^1\Phi_{\text{rad}} / {}^3\Phi_{\text{rad}})_{\text{exp}} = 2$. En portant cette valeur dans la relation (7), on obtient ${}^1\Phi_r \sim 0.77$, soit, selon les relations (4) et (5), ${}^1\Phi_{\text{rad}} = 0.56$ et ${}^1\Phi_{\text{désactivation}} = 0.16$.

Globalement, le partage des molécules de 44BPY après excitation selon les différentes voies de désactivation de S_1 peut être résumé par le schéma :



Malgré les approximations faites, ce bilan montre clairement que l'efficacité du transfert d'atome d'hydrogène à l'état S_1 de 44BPY (${}^1\Phi_r$) est de l'ordre de 77% et le taux de désactivation (${}^1\Phi_d$) de 23%. Ces valeurs sont très différentes de celles reportées par Nau et coll. [14] pour la photoréduction des cétones ou des azoalcanes par transfert d'atome d'hydrogène à l'état S_1 ($n\pi^*$) où l'efficacité de désactivation est comprise entre 75% et 100% (${}^1\phi_d \gg {}^1\phi_r$). Cette divergence montre que les conclusions de ces auteurs concernant la faible efficacité du transfert d'atome d'hydrogène à partir d'un état S_1 $n\pi^*$ ne peuvent pas être généralisées autant qu'ils l'ont proposé.

II.3. Remarques concernant la réactivité exceptionnelle de l'état excité $S_1(n\pi^*)$ de 44BPY.

Les résultats de notre étude par diffusion Raman de résonance picoseconde présentés dans le paragraphe II.1 confirment que l'état excité $S_1(n\pi^*)$ de 44BPY et 4PPY est beaucoup plus réactif vis à vis des alcools que l'état excité $T_1(\pi\pi^*)$, et démontrent clairement que les deux réactions conduisent à la formation de la même espèce radicalaire par l'intermédiaire d'un mécanisme identique de transfert d'atome d'hydrogène d'origine alkyle. Ce cas de figure est particulièrement intéressant car inhabituel. Les réactions de transfert d'atome d'hydrogène impliquent en effet généralement essentiellement l'état excité T_1 ou S_1 , mais très rarement les deux simultanément [20]. La différence très élevée de réactivité que nous observons entre les deux états peut avoir diverses origines : écart d'énergie des deux états, différence de multiplicité (singulet-triplet), de nature électronique ($n\pi^*-\pi\pi^*$), de barrière énergétique.

Peu d'études ont porté sur la réactivité relative des états excités S_1 et T_1 . La théorie prédit, à énergies égales, une réactivité comparable dans les réactions de transfert d'atome d'hydrogène [21]. L'état singulet est attendu plus réactif que l'état triplet du fait de son énergie supérieure [9,22]. Dans l'étude expérimentale récente déjà citée [14], Nau et coll. ont comparé la réactivité des états excités singulet et triplet de nature $n\pi^*$ de l'acétone et d'un azoalcane cyclique, dont les valeurs des constantes de désactivation 3k_q et 1k_q mesurées pour différents donneurs d'atome d'hydrogène sont regroupées dans le tableau III.2. Ces valeurs sont présentées comme représentatives de ce qui est observé plus généralement pour les cétones et les azoalcane et les auteurs concluent à une plus grande réactivité des états $S_1(n\pi^*)$ par rapport aux états $T_1(n\pi^*)$. Ils suggèrent par ailleurs que la différence de réactivité entre singulet et triplet d'une même espèce tend à s'accroître avec la différence d'énergie entre ces états. Les valeurs relatives à 44BPY dans le 2-propanol sont également indiquées dans le tableau III.2. Nous observons que les valeurs des constantes de désactivation de l'état triplet par le 2-propanol sont du même ordre de grandeur pour les trois molécules, alors que la valeur de la constante de désactivation du singulet de 44BPY est beaucoup plus importante que celles de l'acétone et de l'azoalcane cyclique.

donneur d'hydrogène	<u>acétone</u>		<u>azoalcane cyclique</u>		<u>44BPY</u>	
	S ₁ (nπ*)	T ₁ (nπ*)	S ₁ (nπ*)	T ₁ (nπ*)	S ₁ (nπ*)	T ₁ (ππ*)
	85 kcal.mol ⁻¹	78 kcal.mol ⁻¹	78 kcal.mol ⁻¹	62 kcal.mol ⁻¹	86 kcal.mol ⁻¹	70 kcal.mol ⁻¹
	¹ k _q	³ k _q	¹ k _q	³ k _q	¹ k _q	³ k _q
	(10 ⁶ M ⁻¹ .s ⁻¹)	(10 ⁶ s ⁻¹)	(10 ⁶ M ⁻¹ .s ⁻¹)			
Bu ₃ SnH	1000	540	980	35	-	-
1,4-cyclohexadiène	210	63	950	24	-	-
2-propanol	9.1	1	89	≤ 0.64	18000	0.1

Tableau III.2 : Constantes de vitesse de désactivation des états excités S₁ et T₁ de l'acétone, d'un azoalcane cyclique et de 44BPY par transfert d'atome d'hydrogène pour différents donneurs. L'énergie de chaque état (en kcal.mol⁻¹) est également indiquée.

Considérons d'abord le facteur thermodynamique. Yagi et coll. ont localisé par phosphorescence la transition ν_{00} (T₁→S₀) de 44BPY à 24630 cm⁻¹ [23], ce qui correspond à une valeur de 70 kcal/mol pour l'énergie E_T de l'état triplet de 44BPY. Mc Alpine et coll. ont par ailleurs attribué la bande la plus basse en énergie du spectre d'absorption de 44BPY dilué dans un cristal de biphényle située à 30300 cm⁻¹, à une composante vibronique de la transition S₀→S₁ de 44BPY (un doute subsiste cependant sur la nature ν_{00} de cette composante) [24]. L'énergie E_S de l'état excité singulet est donc au plus égale à 86 kcal/mol. Une différence d'énergie $\Delta E_{S-T} = 16$ kcal/mol peut donc être estimée entre les états excités singulet et triplet de 44BPY. Cet écart d'énergie est plus de deux fois supérieur à celui de l'acétone ($\Delta E_{S-T} = 7$ kcal/mol), en accord avec une réactivité relative des états S₁ et T₁ beaucoup plus importante. Il est par contre du même ordre de grandeur que celui de l'azoalcane cyclique ($\Delta E_{S-T} = 16$ kcal/mol), alors que les réactivités relatives sont très différentes. En fait, comme on peut le constater dans le tableau III.3, la réactivité de T₁ de 44BPY est voisine de celle d'autres molécules d'énergie comparable, notamment l'état triplet de la méthylbenzophénone, mais la réactivité de S₁ 44BPY est considérablement plus élevée que celle de l'état S₁ de l'acétone qui possède la même énergie. Il est évident qu'elle ne peut pas s'expliquer simplement par des considérations thermodynamiques.

Molécule	Multiplicité et config. électronique	Energie (kcal.mol ⁻¹)	k.10 ⁶
44BPY	S ₁ (nπ*)	86	18000 s ⁻¹
acétone	S ₁ (nπ*)	85	9.1 M ⁻¹ s ⁻¹
	T ₁ (nπ*)	78	0.97 M ⁻¹ s ⁻¹
azoalcane 1	S ₁ (nπ*)	78	89 M ⁻¹ s ⁻¹
azoalcane 2	S ₁ (nπ*)	76	4.9 M ⁻¹ s ⁻¹
44BPY	T ₁ (ππ*)	70	0.24 M ⁻¹ s ⁻¹
méthylbenzophénone	T ₁ (ππ*)	70	0.1 M ⁻¹ s ⁻¹
benzophénone	T ₁ (nπ*)	69	1.8 M ⁻¹ s ⁻¹
azoalcane 1	T ₁ (nπ*)	62	≤0.64 M ⁻¹ s ⁻¹

Tableau III.3 : Constantes de vitesse de désactivation de différents états excités par le 2-propanol.

La configuration électronique est un paramètre influant également sur la réactivité des états excités dans les réactions de transfert d'atome d'hydrogène. Il est ainsi admis que dans ces réactions, les états excités de configuration nπ* sont généralement plus réactifs que ceux de configuration ππ* [9,22]. Ceci est principalement lié à la présence d'une orbitale n mono-occupée qui confère aux états nπ* une affinité particulière pour les processus radicalaires. A titre d'exemple, on constate dans le tableau III.3 que les constantes de désactivation des états excités T₁(ππ*) de 44BPY et de la méthylbenzophénone, d'énergies voisines, sont similaires et inférieures d'un ordre de grandeur à celle déterminée pour l'état T₁(nπ*) de la benzophénone, également proche en énergie. Ceci n'explique cependant toujours pas le caractère exceptionnel de la réactivité de l'état S₁ de 44BPY.

En résumé, si les différences de multiplicité, de nature électronique et d'énergie relative des états excités singulet et triplet de 44BPY et 4PPY sont autant de paramètres en faveur de réactivités distinctes, elles n'expliquent cependant pas la réactivité exceptionnellement élevée de l'état singulet pour le processus de transfert d'atome d'hydrogène. La vitesse extrêmement rapide observée implique qu'il s'agisse d'une réaction sans barrière énergétique ou présentant

une barrière très faible. Pour déterminer s'il existe une relation entre cette hypothèse d'une faible barrière de réaction et la structure de l'état S_1 mis en jeu, nous avons cherché à obtenir des informations structurales sur cet état excité à partir de l'analyse vibrationnelle des spectres Raman observés. Cette analyse est présentée dans le chapitre suivant.

- REFERENCES -

- [1] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **100**, 19380, 1996.
- [2] O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, R. Righini, P. Foggi, *J. Chim. Phys.* **90**, 1733, 1993.
- [3] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3487, 1951.
- [4] F. Elisei, U. Mazzucato, H. Görner, D.J. Schulte-Frohlinde, *Photochem. Photobiol.* **50A**, 209, 1989.
- [5] O. Poizat, G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, M. Bridoux, *J. Phys. Chem.* **97**, 5905, 1993.
- [6] O. Poizat, G. Buntinx, M. Ventura, M.F. Lautié, *J. Phys. Chem.* **95**, 1245, 1991.
- [7] G. Buntinx, R. Naskrecki, C. Didierjean, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **101**, 8768, 1997.
- [8] J.B. Birks, *Organic Molecular Photophysics*, Vol.1, p.403, Wiley: New York, 1973.
- [9] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.
- [10] A. Mukherja, S.A.M. Duggan, W.C. Agosta, *J. Org. Chem.* **59**, 178, 1994.
- [11] P.J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **16**, 461, 1983.
- [12] W.N. Nau, F.L. Cozens, J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2275, 1996.
- [13] W. Adam, J.N. Moorthy, W.M. Nau, J.C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **62**, 8082, 1997.
- [14] W.N. Nau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**(3), 476, 1998.
- [15] W.N. Nau, G. Greiner, J. Wall, H. Rau, M. Olivucci, M.A. Robb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**(1/2), 98, 1998.
- [16] W.N. Nau, G. Greiner, H. Rau, M. Olivucci, M.A. Robb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**(3), 486, 1998.
- [17] W.N. Nau, W. Adam, J.C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 92, 1996.
- [18] R.D. Saini, S. Dhanya, P.K. Battacharyya, *J. Photochem. Photobiol.* **43A**, 91, 1988.
- [19] B. Armand, R. Bensasson, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 44, 1975.
- [20] P. Wagner, B-S. Park, *Organic Photochemistry*, Vol.11, A. Padwa Ed., M. Dekker:New-York, 1991.
- [21] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3486, 1974.
- [22] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications : Oxford, 1991.
- [23] M. Yagi, M. Matsunaga, J. Higuchi, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 219, 1982.
- [24] R.D. Mc Alpine, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 441, 1971.

CHAPITRE IV

Analyse vibrationnelle et structurale

de l'état excité S_1 de

44BPY, 4PPY et 22BPY

Nous présentons dans ce chapitre une analyse structurale des états excités S_1 de 44BPY, 4PPY et 22BPY basée sur l'interprétation des spectres Raman picoseconde obtenus en résonance avec les transitions électroniques UV et visible de ces espèces. Nous discutons dans chaque cas le dénombrement des modes de vibration, l'activité Raman de résonance, l'attribution des raies observées et leur interprétation en terme de structure.

Nous avons utilisé comme base commune au dénombrement de ces trois hétérocycles, celui établi pour le biphényle dans sa conformation coplanaire D_{2h} [1]. Dans ce dénombrement présenté dans le tableau IV.1, les vibrations du biphényle sont désignées selon la notation de Wilson pour le benzène [2] adaptée par Varsanyi [3] aux dérivés substitués du benzène et employée auparavant pour le biphényle [4] (une représentation schématique des modes normaux du benzène avec leur appellation dans la notation de Wilson est donnée figure IV.1). Une description approximative de ces vibrations est présentée dans le tableau IV.2. Les six vibrations intercycles sont schématisées figure IV.2.

	2900- 3000	1650- 1550	1520- 1400	1350- 1250	1250- 1150	1100- 950	950- 800	800- 650	620- 580	580- 380	380- 300	<300
11 A_g	2, 7a, 20a	8a	19a	13 (ν_{ic})	9a	12, 18a		1			6a	
4 A_u						17a'	10a'			16a'		ω
3 B_{1g}						17a	10a			16a		
10 B_{1u}	2', 7a', 20a'	8a'	19a'		9a'	1', 12', 18a'			6a'			
6 B_{2g}						5	17b	4, 11		16b		Γ_1
10 B_{2u}	7b', 20b'	8b'	19b'	3', 14'	9b'	18b'		6b'				Δ_2
10 B_{3g}	7b, 20b	8b	19b	3, 14	9b	18b		6b			Δ_1	
6 B_{3u}						5'	17b'	4', 11'		16b'		Γ_2

Tableau IV.1 : Dénombrement des modes de vibration du biphényle (conformation coplanaire de symétrie D_{2h}) par régions spectrales (en cm^{-1}), selon la notation de Wilson.

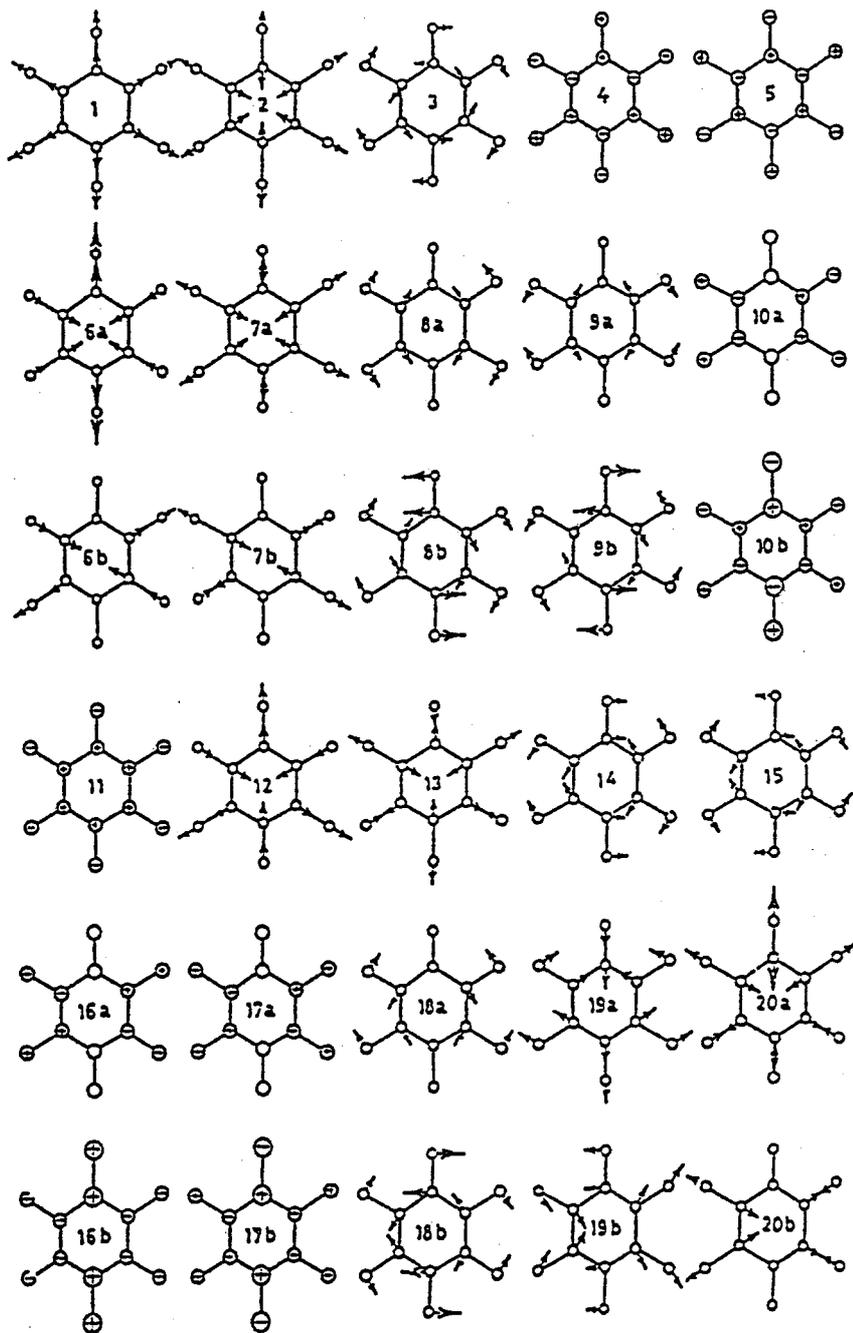


Figure IV.1 : Représentation schématique et désignation selon la notation de Wilson des 30 modes normaux de vibration du benzène.

Modes de cycle
élongation (ν_{CC}) 8a, 8a', 8b, 8b', 14, 14', 19a, 19a', 19b, 19b'
déformation dans le plan (Δ_{CC}) 1, 1', 6a, 6a', 6b, 6b', 12, 12'
déformation hors du plan (Γ_{CC}) 16a, 16a', 16b, 16b', 4, 4'

Modes des liaisons CH
élongation (ν_{CH}) 2, 2', 7a, 7a', 7b, 7b', 20a, 20a', 20b, 20b'
déformation dans le plan (δ_{CH}) 3, 3', 9a, 9a', 9b, 9b', 18a, 18a', 18b, 18b'
déformation hors du plan (γ_{CH}) 5, 5', 10a, 10a', 11, 11', 17a, 17a', 17b, 17b'

Modes intercycles
élongation liaison intercycle ν_{ic} (13)
torsion intercycle ω
déformation hors du plan Γ_1, Γ_2
déformation dans le plan Δ_1, Δ_2

Tableau IV.2 : Description approximative des modes de vibration du biphenyle désignés selon la notation de Wilson.

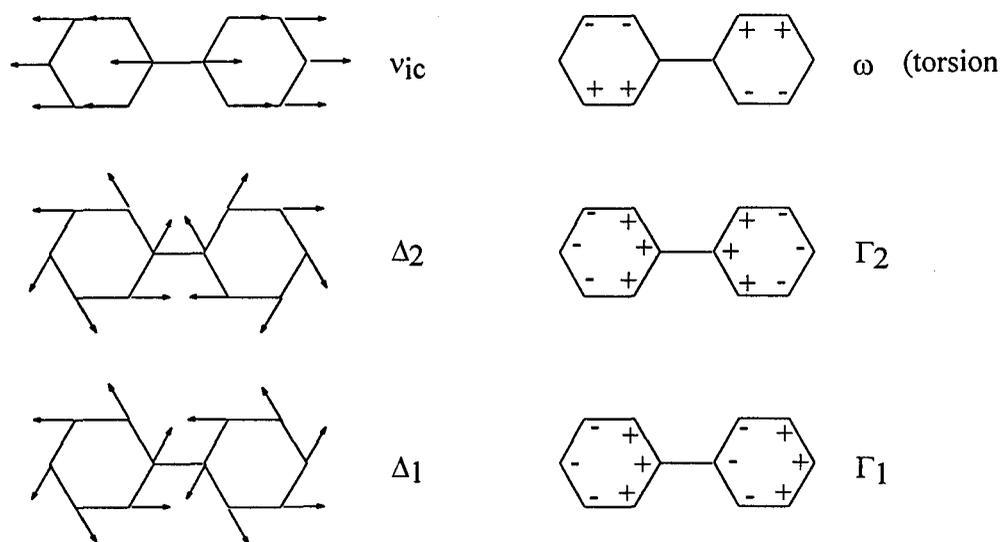


Figure IV.2 : Représentation schématique des modes de vibration intercycles du biphenyle

Deux types de couplages vibrationnels sont caractéristiques du biphenyle [1,4] et des molécules bicycliques qui en sont dérivées. Leurs effets sont clairement illustrés sur le diagramme de corrélation entre les modes de vibration symétriques de la pyridine et ceux de 44BPY à l'état fondamental (figure IV.3). Le premier est un couplage intercycle faible. Pour chaque mode de vibration de cycle n , les mouvements des deux cycles pyridiniques se couplent pour donner naissance à deux composantes « en phase » et « en opposition de phase » de fréquences proches ($\Delta\nu \leq 50\text{cm}^{-1}$), notées respectivement n et n' . Le second couplage, plus fort, est caractéristique des benzènes substitués et a bien été décrit par Varsanyi [3]. Les composantes vibrationnelles « en phase » des modes 6a et 1 se couplent avec le mode d'élongation de la liaison CC intercycle, ν_{ic} . Ceci se traduit par un abaissement de fréquence de l'ordre de 300 cm^{-1} des vibrations 6a et 1 relativement aux composantes « en opposition de phase » 6a' et 1' non couplées, et par la présence vers 1300 cm^{-1} d'un mode noté 13 dont la distribution d'énergie potentielle (DEP) contient une contribution d'environ 50% de la coordonnée ν_{ic} .

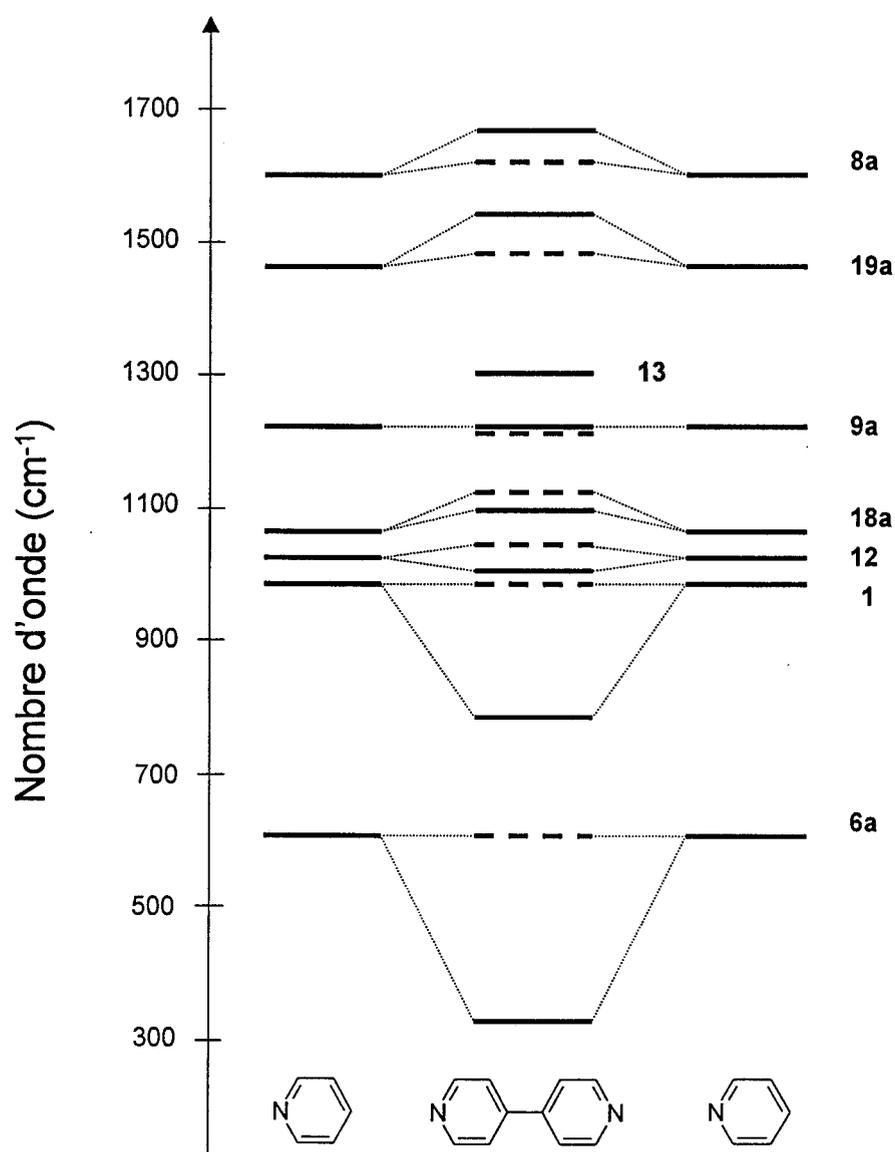


Figure IV.3 : Corrélation entre les modes de vibration totalement symétriques de la pyridine et de 44BPY à l'état fondamental dans la région 1700 - 300 cm^{-1} . Chaque mode pyridinique est dédoublé en deux composantes « en phase » (représentée en trait plein) et « en opposition de phase » (représentée en trait pointillé).

Deux remarques valables pour 44BPY, 4PPY et 22BPY doivent être ajoutées. Tout d'abord, étant donné la nature aromatique de ces molécules, on peut prévoir que les modifications électroniques entre l'état fondamental et l'état excité S_1 affectent essentiellement le nuage π . Sur le plan structural, les constantes de force qui peuvent être modifiées entre S_0 et S_1 sont celles des coordonnées internes impliquées dans le système π , c'est à dire les constantes d'élongation CC et de déformation CCC du squelette cyclique. Par conséquent, les modes d'élongation des liaisons CH, qui sont situés vers 3000 cm^{-1} et complètement découplés des modes de ce squelette cyclique, sont certainement très peu affectés par la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Pour cette raison, nous avons restreint le domaine spectral d'étude de l'état excité S_1 par Raman résolu dans le temps à la région située en-dessous de 1800 cm^{-1} . Les modes ν_{CH} sont donc exclus des discussions dans la suite de ce mémoire. La seconde remarque concerne l'activité Raman de résonance. En raison de la forte intensité des bandes d'absorption en résonance desquelles sont enregistrés les spectres de S_1 , nous pouvons faire l'hypothèse que, comme mentionné dans le rappel théorique sur la diffusion Raman de résonance (chapitre II, §I.1), l'activité de résonance est gouvernée essentiellement par les facteurs de recouvrement de Franck-Condon. Seuls les modes totalement symétriques sont donc attendus présenter une intensité notable. C'est pourquoi nous leur accorderons dans la suite une attention particulière.

I. Etat excité S_1 de 44BPY.

I.1. Dénombrement.

Nous avons choisi d'adopter la notation de Wilson pour désigner les modes de vibration de l'état excité S_1 de 44BPY. Cette notation a déjà été employée à l'occasion des études vibrationnelles de l'état fondamental S_0 , de l'état excité T_1 , des radicaux anion et N-hydrogéné (chapitre I, §II). L'utilisation d'une notation unique simplifie les comparaisons entre les différentes espèces. Rappelons toutefois que, comme pour le biphenyle, elle reste approximative du fait de redistributions des énergies potentielles (DEP) [5,6]. De plus, elle n'est en principe valable que pour la molécule perhydrogénée à l'état fondamental. Par extension, elle est appropriée à la description des vibrations des dérivés deutériés pour les modes dont la DEP est peu modifiée par la substitution isotopique. Elle s'est révélée également valable pour les différents états électroniques (T_1 , anion, radicaux) de 44BPY [5,6,7]. La perturbation électronique étant en effet largement délocalisée sur l'ensemble de la molécule, les DEP des modes ne sont pas profondément perturbées par rapport à l'état fondamental.

Quatre géométries peuvent être envisagées pour l'état excité S_1 de 44BPY, selon que les deux cycles pyridiniques sont coplanaires ou en configuration décalée d'une part, et selon qu'ils sont équivalents ou différenciés d'autre part. Nous ne considérons pas de structures non symétriques par rapport à l'axe C_2 passant par la liaison intercycle, ce type de distorsion paraissant improbable. Les quatre géométries retenues et leur groupe ponctuel respectif sont présentés dans le tableau IV.3. Pour mémoire, il a été établi que l'état fondamental présente deux cycles équivalents non coplanaires (D_2), l'état triplet et le radical anion deux cycles équivalents coplanaires (D_{2h}) et le radical N-hydrogéné deux cycles différents dans une conformation coplaire (C_{2v}).

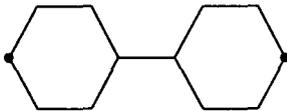
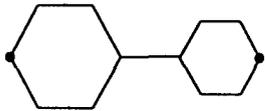
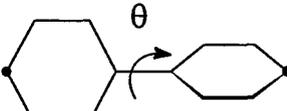
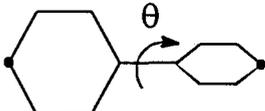
	cycles équivalents	cycles non équivalents
cycles coplanaires	 <p style="text-align: center;">D_{2h}</p>	 <p style="text-align: center;">C_{2v}</p>
cycles décalés	 <p style="text-align: center;">D_2</p>	 <p style="text-align: center;">C_2</p>

Tableau IV.3 : Structures envisagées pour le dénombrement des vibrations de l'état excité S_1 de 44BPY. Le groupe ponctuel de symétrie est indiqué en dessous de chaque structure.

Le dénombrement des vibrations de 44BPY (ν_{CH} exclus) dans les structures D_{2h} , C_{2v} , D_2 , et C_2 est présenté dans le tableau IV.4. En symétrie D_{2h} , le dénombrement est calqué sur celui du biphenyle (tableau IV.1) mais comporte 4 modes en moins : 2 modes de déformation δ_{CH} dans le plan, 1 B_{3g} (9b) + 1 B_{2u} (9b'), et 2 modes de déformation γ_{CH} hors du plan, 1 B_{2g} (11) + 1 B_{3u} (11'). Les vibrations se répartissent en $8A_g + 3B_{1g} + 5B_{2g} + 7B_{3g} + 4A_u + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 5B_{3u}$. Les 8 modes totalement symétriques A_g sont les composantes « en phase » des vibrations d'élongation et de déformation de cycle (8a, 19a, 12, 6a, et 1) et des liaisons CH (9a, 18a) dans le plan, ainsi que le mode 13 à forte contribution d'élongation intercycle. Dans le cas d'une structure de symétrie D_2 , la représentation réduite des modes de vibration devient $12A + 10B_1 + 12B_2 + 12B_3$, les 3 vibrations « en opposition de phase » hors du plan 17a', 10a' et 16a' ainsi que le mode de torsion intercycle ω devenant symétriques. En symétrie C_{2v} , les modes de vibration se répartissent en $15A_1 + 7A_2 + 14B_1 + 10B_2$. Les 15 vibrations totalement symétriques A_1 comprennent les 8 modes de symétrie A_g du groupe D_{2h} et les 7 homologues « en opposition de phase » de

symétrie B_{1u} . Aucun mode hors du plan n'est symétrique. En symétrie C_2 , les modes de vibration se répartissent en $22A+24B$. Les 22 modes A regroupent toutes les composantes « en phase » et « en opposition de phase », modes hors du plan inclus, des vibrations symétriques par rapport à l'axe C_2 intercycle.

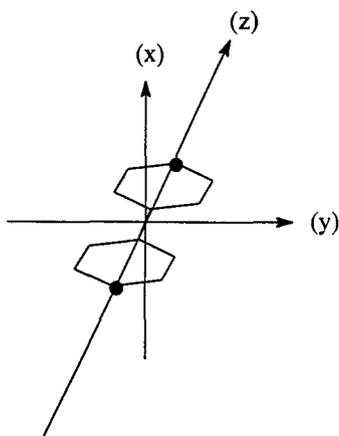
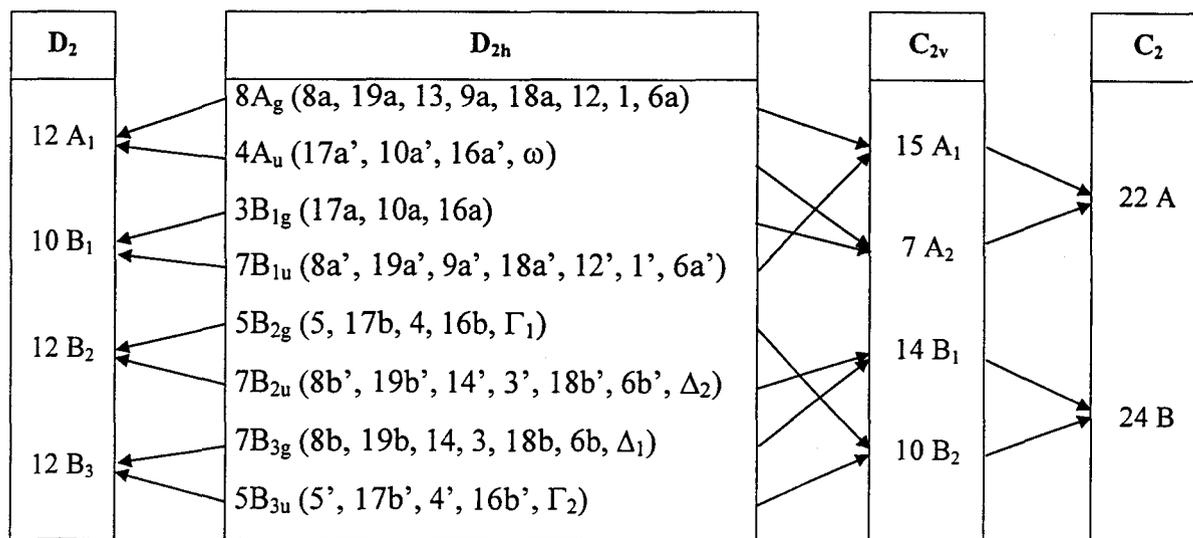
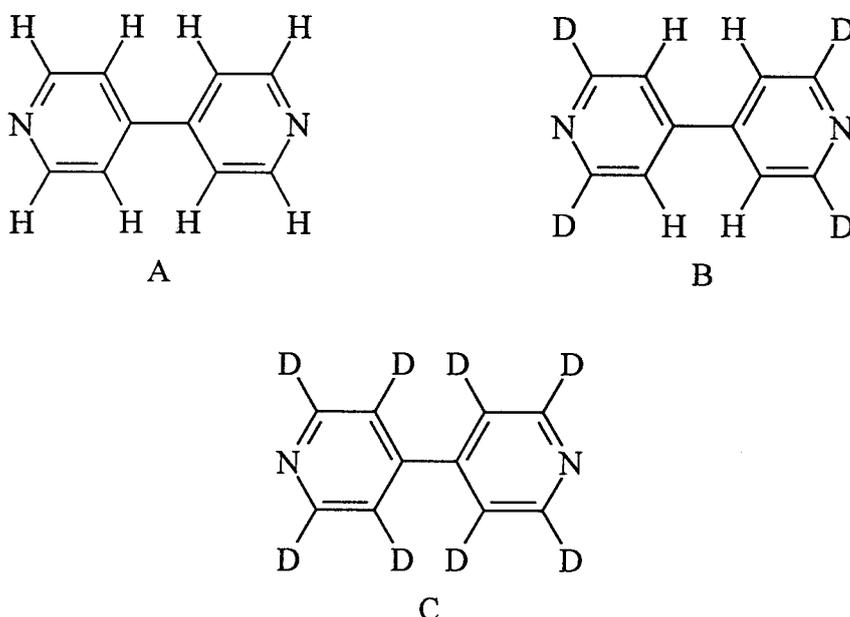


Tableau IV.4 : Dénombrement des modes de vibration de 44BPY (ν_{CH} exclus) dans la symétrie D_{2h} et corrélations avec les groupes de symétrie D_2 , C_{2v} , et C_2 .

I.2. Résultats expérimentaux.

Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance picoseconde de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 [A] et des deux dérivés isotopiques 44BPY- d_4 deutérié en positions 2,2',6,6' [B] et 44BPY- d_8 perdeutéié [C], dans le domaine spectral 1800-300 cm^{-1} . La région des basses fréquences ($< 300 cm^{-1}$) n'a pu être étudiée sur notre installation en raison de la diffusion Rayleigh.



Pour bénéficier de l'effet de résonance, les conditions expérimentales de sonde ont été choisies en fonction du spectre d'absorption picoseconde de l'état excité S_1 de 44BPY [8] qui présente, dans tous les solvants étudiés, une forte bande dans l'UV ($\lambda_{max} = 365 - 381 nm$) et une autre plus large et moins intense dans le visible ($\lambda_{max} = 560 - 590 nm$) (figure IV.4). Quelle que soit la longueur d'onde de sonde fixée dans nos expériences (370, 380, 575 ou 630 nm), la longueur d'onde de pompe correspondante (247, 253 ou 266 nm) est toujours accordée sur la transition intense $S_0 \rightarrow S_n (\pi\pi^*)$ située vers 240 nm [9].

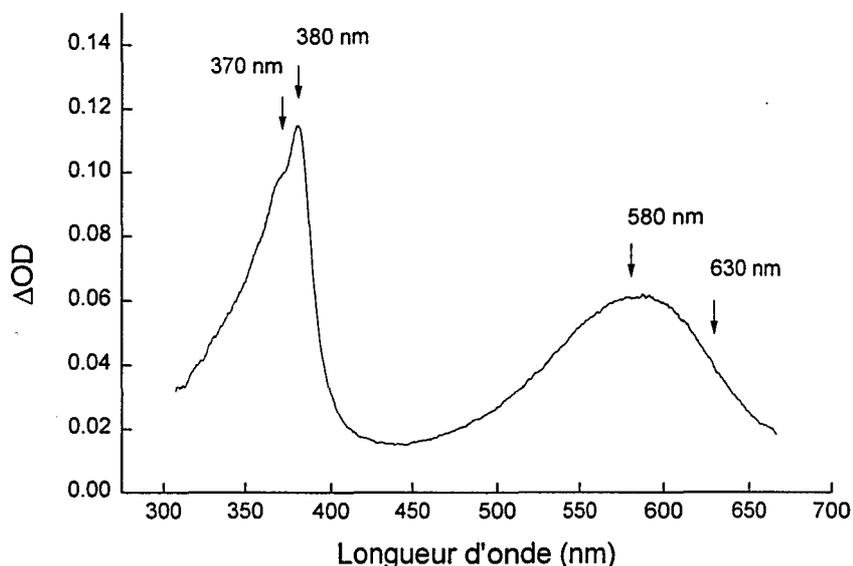


Figure IV.4 : Spectre d'absorption de l'état excité S_1 de 44BPY enregistré 4 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution aqueuse de 44BPY

Tous les spectres ont été enregistrés 5 ps après photoexcitation des molécules en solution ($10^{-3}M$). Dans l'acétonitrile, les temps d'acquisition sont limités en raison d'importants dépôts formés par photodégradation sur la face d'entrée de la cellule, qui réduisent la transmission des faisceaux de pompe et de sonde.

Les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 en solution aqueuse ont été enregistrés à 370 et 380 nm (figure IV.5), 580 et 630 nm (figure IV.6). Ils ont également été enregistrés à 380 nm en solution dans le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol, l'acétonitrile, et le *n*-hexane (figure IV.7) et à 580 nm en solution dans l'eau, le méthanol et le *n*-hexane (figure IV.8). Les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 des dérivés isotopiques 44BPY- d_4 et 44BPY- d_8 en solution aqueuse ont été enregistrés à 380 nm (figure IV.9) et 580 nm (figure IV.10).

Les spectres enregistrés en résonance avec la transition visible sont d'intensité plus faible que ceux enregistrés à 370 ou 380 nm. Ils sont beaucoup plus difficiles à obtenir et les spectres

présentés résultent de l'addition de spectres accumulés sur plusieurs fractions d'une même solution mère.

Les spectres Raman sondés à 370 et 380 nm, c'est à dire dans la même bande d'absorption UV, sont identiques en fréquence et en activité (figure IV.5). Exception faite de l'inversion de l'intensité relative des raies à 970 et 1591 cm^{-1} , nous pouvons considérer que l'allure générale du spectre est préservée. Nous observons de la même manière que les spectres sondés à 580 nm et à 630 nm sont sensiblement identiques (figure IV.6). La large bande d'absorption située dans le visible vers 580-590 nm est donc attribuable à une transition électronique unique et caractéristique d'une seule espèce. Les spectres en résonance UV et visible obtenus dans différents solvants ne présentent pas de modifications significatives (figures IV.7 et IV.8). Ce résultat indique d'une part que le même état S_1 est formé à temps court quelle que soit la nature du solvant, et d'autre part que cette espèce ne subit pas de modifications structurales très importantes d'un solvant à l'autre.

Les spectres enregistrés dans l'eau seront utilisés comme support à l'analyse de l'activité Raman et à l'attribution, en raison de leur qualité et de l'absence de raies du solvant qui en facilitent le traitement. De plus, nous sommes assurés que le spectre de l'état excité S_1 n'est pas perturbé par la présence du radical N-hydrogéné dont nous avons mis en évidence la formation à l'état de trace à temps très court dans les alcools (chapitre III, §I.2).

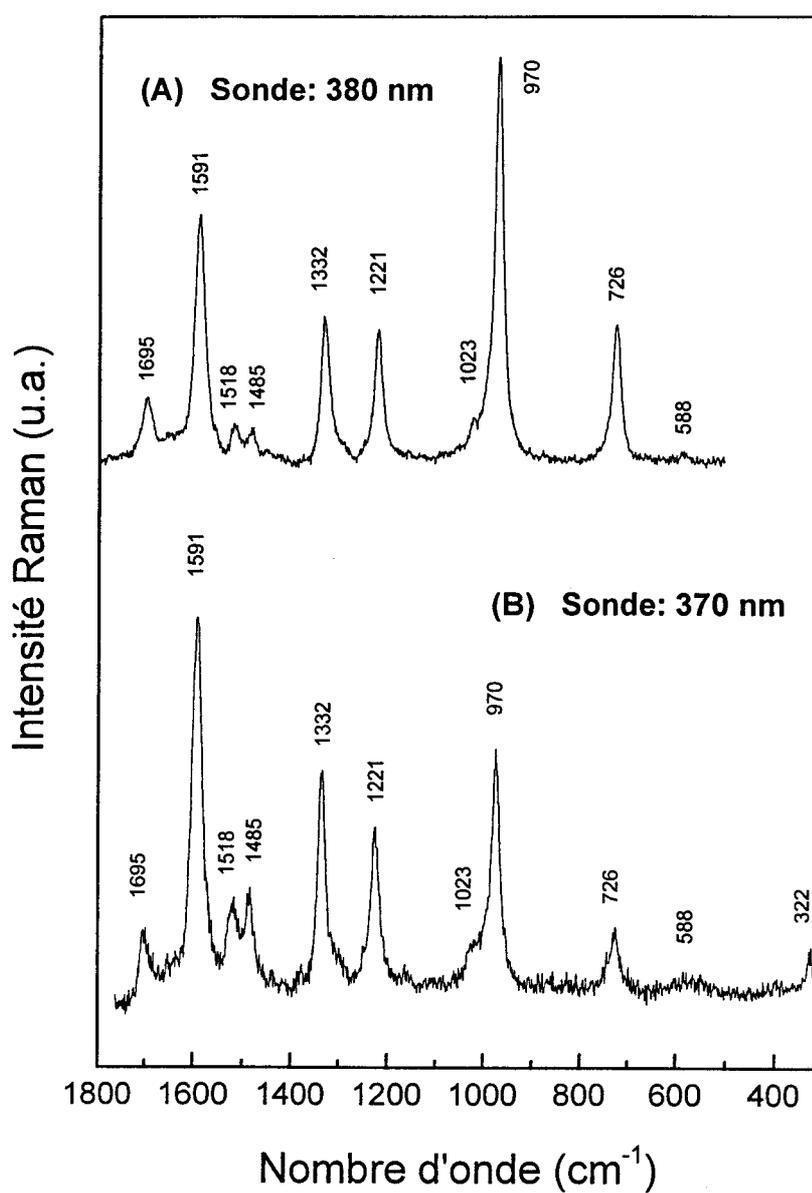


Figure IV.5 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY enregistrés à 380 nm (A) et 370 nm (B) pour un retard de 5 ps après photoexcitation à 253 nm (A) et 247 nm (B) d'une solution aqueuse de 44BPY- h_8 (10^{-3} M).

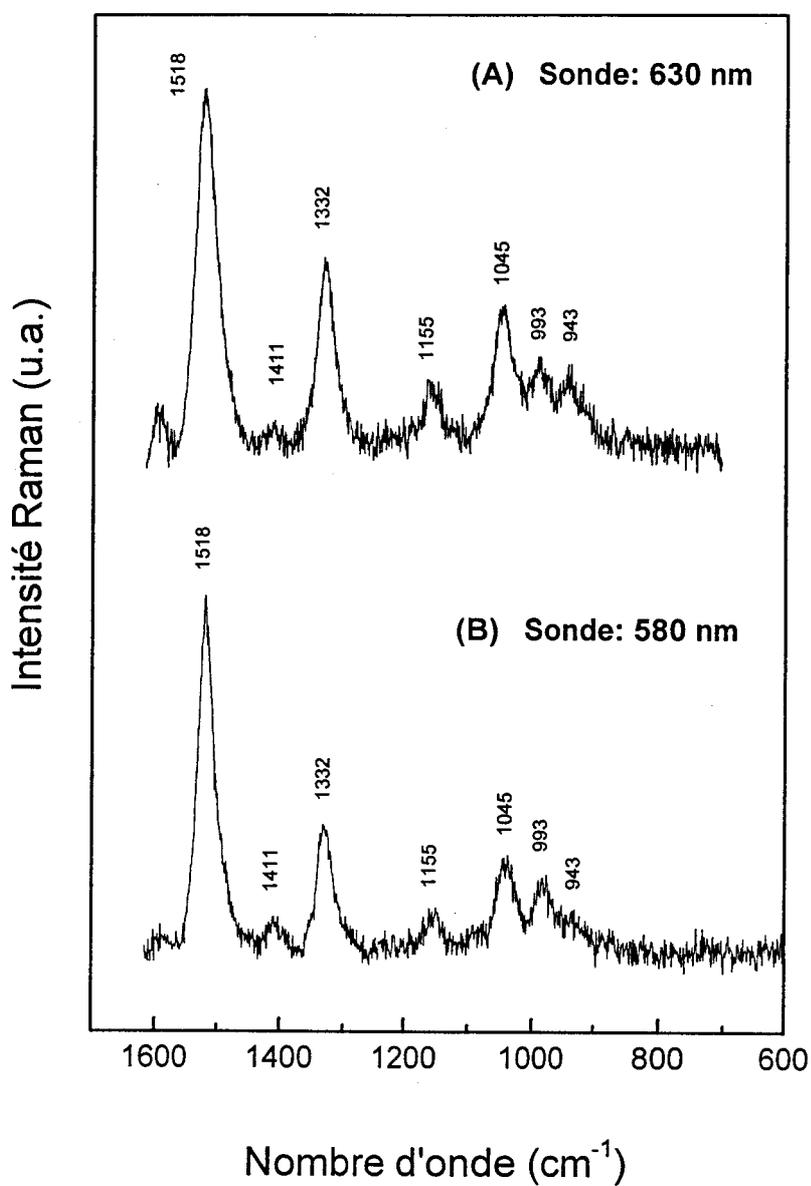


Figure IV.6 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY enregistrés à 630 nm (A) et 580 nm (B) pour un retard de 5 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution aqueuse de 44BPY-h₈ (10^{-3} M).

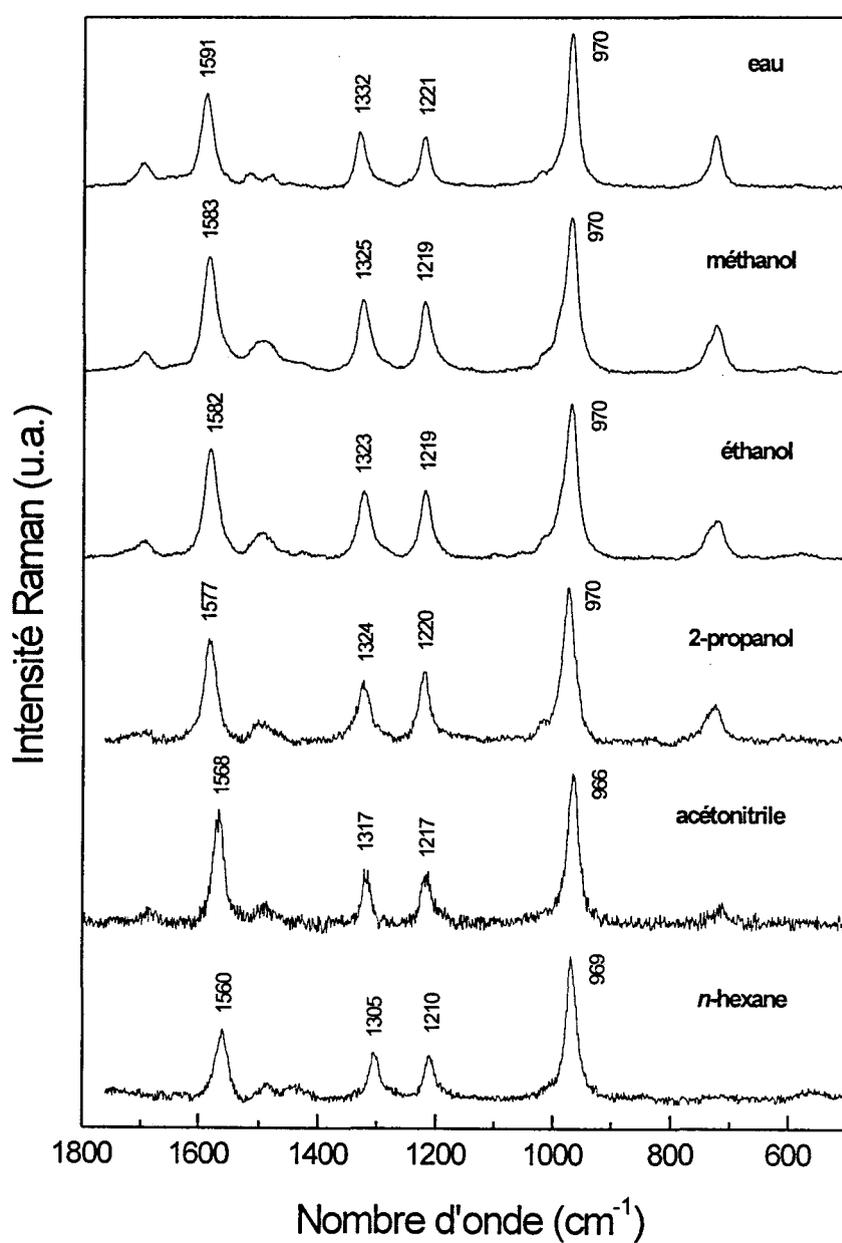


Figure IV.7 : Spectres Raman de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 dans différents solvants (10^{-3} M) enregistrés en résonance à 380 nm, 5 ps après photoexcitation des solutions à 253 nm.

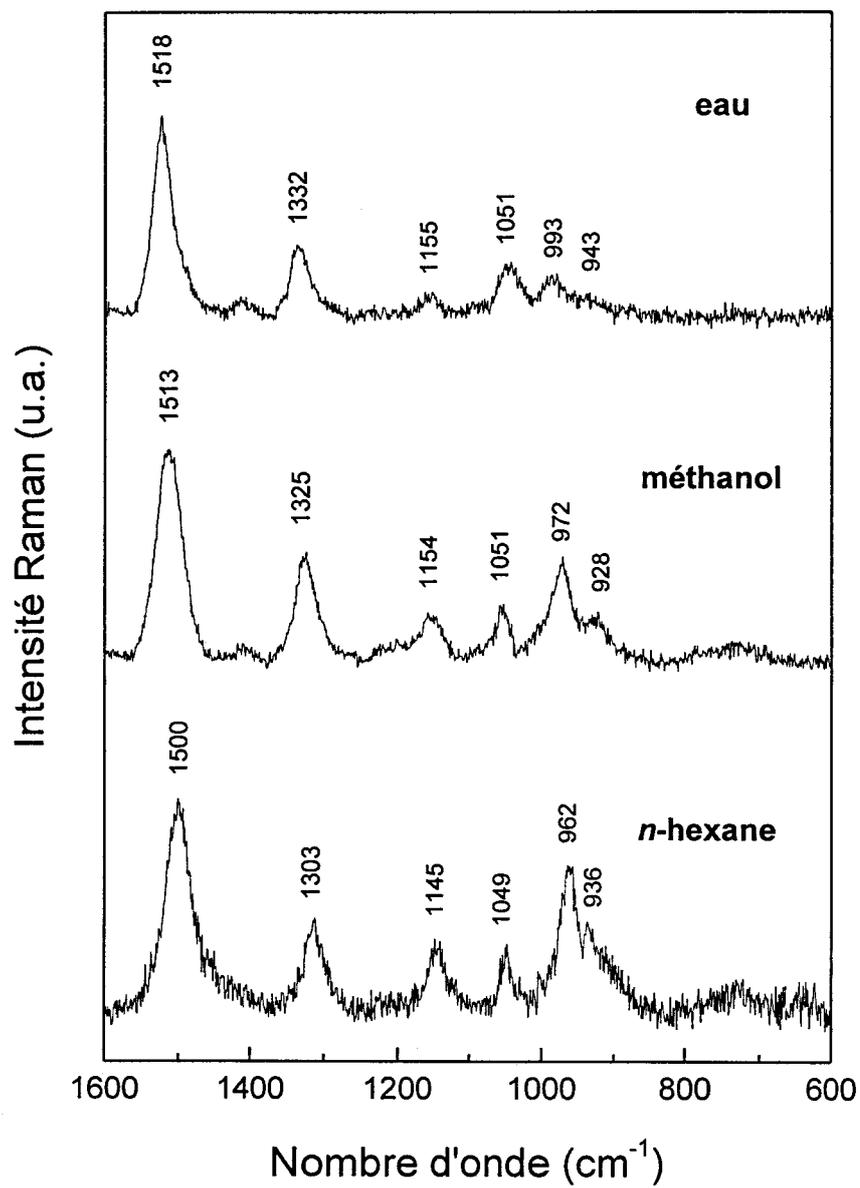


Figure IV.8 : Spectres Raman de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 dans différents solvants (10^{-3} M) enregistrés en résonance à 580 nm, 5 ps après photoexcitation des solutions à 266 nm.

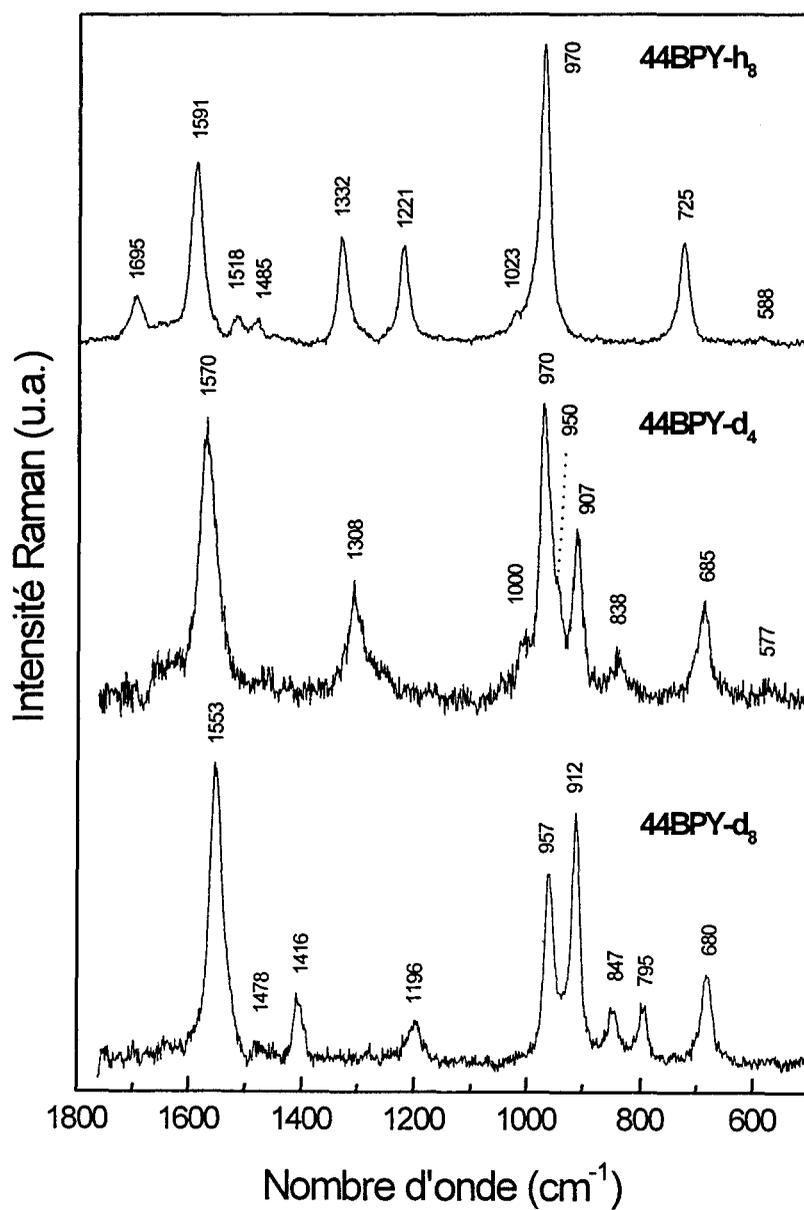


Figure IV.9 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY-h₈ et des dérivés deutériés 44BPY-d₄ et 44BPY-d₈ enregistrés à 380 nm pour un retard de 5 ps après photoexcitation à 253 nm des molécules en solution aqueuse (10^{-3} M).

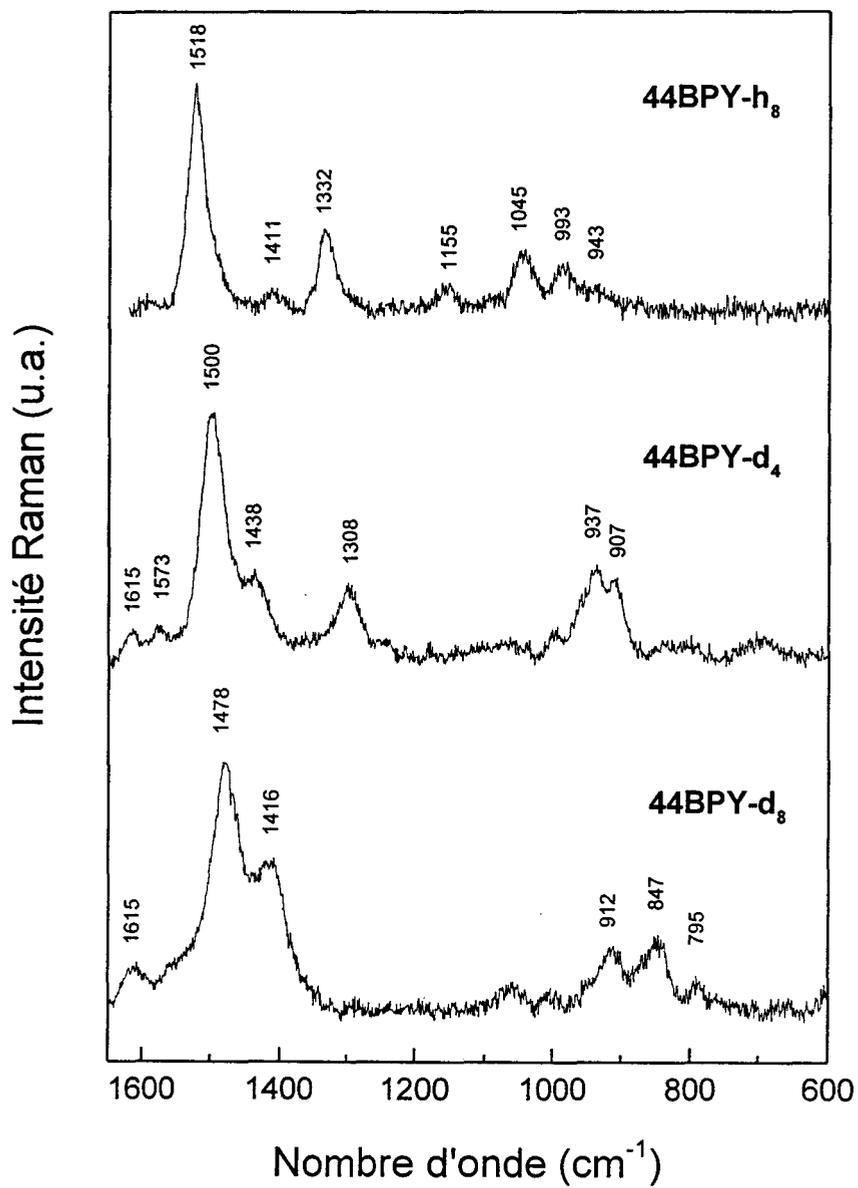


Figure IV.10 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 et des dérivés deutériés 44BPY- d_4 et 44BPY- d_8 enregistrés à 580 nm pour un retard de 5 ps après photoexcitation à 266 nm des molécules en solution aqueuse (10^{-3} M).

I.3. Nature électronique de l'état excité S_1 de 44BPY.

Les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY sondés dans les deux transitions électroniques UV et visible sont très différents de ceux de l'état excité $S_1 \pi\pi^*$ du biphényle [10,11], aussi bien du point de vue des fréquences de vibration que des intensités relatives et de l'activité de résonance. Ces dissemblances suggèrent des propriétés structurales et une configuration électronique de l'état S_1 différentes pour les deux molécules, en accord avec la conclusion déduite antérieurement des spectres d'absorption transitoires $S_1 \rightarrow S_n$ (chapitre I, §I.1). L'état excité S_1 de 44BPY peut donc être considéré de nature $n\pi^*$. L'allure générale des spectres étant la même dans tous les solvants, polaires, apolaires, protiques et aprotiques, la nature $n\pi^*$ de l'état excité S_1 de 44BPY est préservée dans tous les cas. Ces résultats sont en accord avec l'absence de fluorescence qui caractérise 44BPY dans tous les solvants (chapitre I, §I.1).

I.4. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY.

Le spectre d'absorption électronique de S_1 [8] ressemble à ceux obtenus pour le radical anion 44BPY $^{\cdot-}$ [12] et le radical N-hydrogéné 44BPYH $^{\cdot}$ [13]. Ces trois spectres présentent une bande UV très intense et une bande visible plus large. Les figures IV.11 et IV.12 montrent les spectres Raman de ces espèces en résonance avec ces deux transitions électroniques. Une analogie évidente est observée entre le spectre Raman de l'état excité S_1 sondé à 380 nm et ceux des radicaux anion et N-hydrogéné sondés à 370 nm du point de vue de l'activité de résonance et des intensités relatives. L'analogie des spectres sondés dans le visible est moins nette. Une différence importante en terme d'activité est à souligner : dans le cas du radical anion, les mêmes modes sont exaltés dans les deux transitions UV et visible, alors qu'il s'agit de modes distincts dans le cas de l'état S_1 et du radical N-hydrogéné. On observe en effet pour S_1 , une exclusion presque totale entre les modes actifs dans les deux transitions et la même tendance caractérise les spectres du radical N-hydrogéné. Une interprétation détaillée de ces derniers a montré que l'activité résulte de la non équivalence des deux cycles du radical [7]

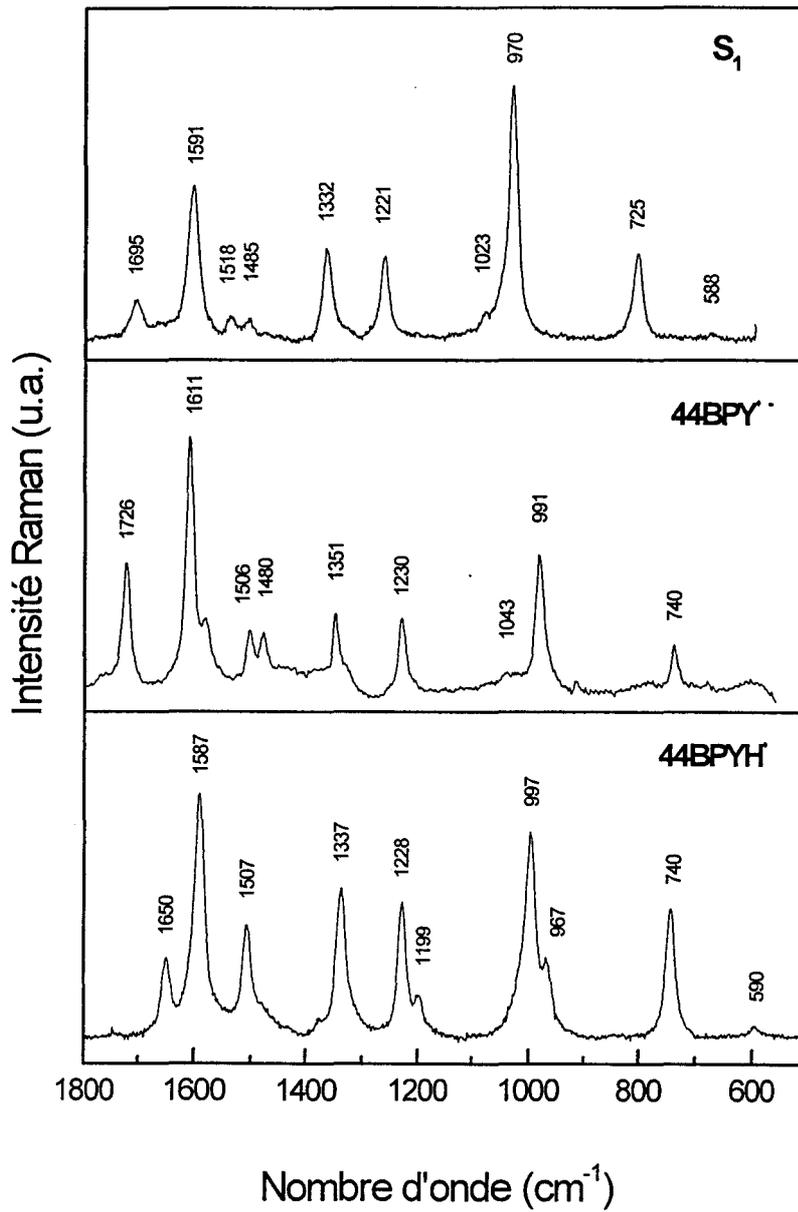


Figure IV.11 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY-h₈ (380 nm), du radical anion 44BPY^{•-} (370 nm) et du radical N-hydrogéné 44BPYH[•] (370 nm).

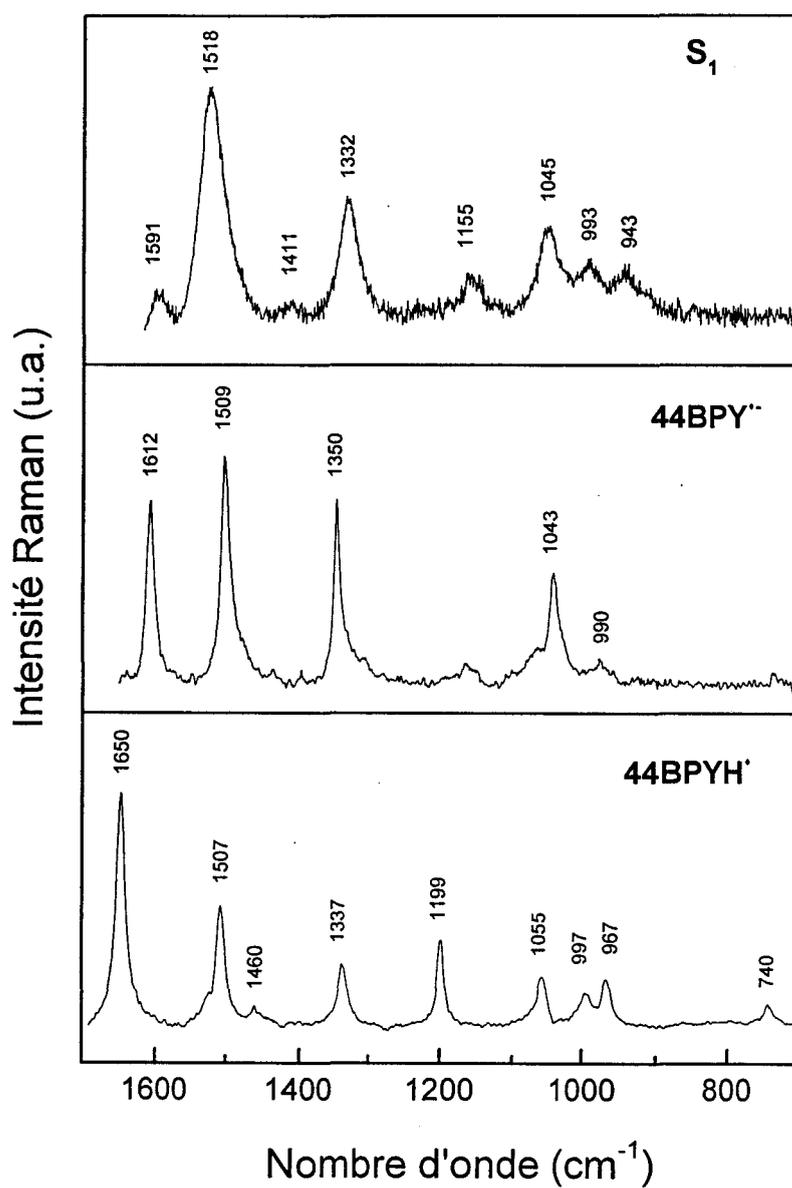


Figure IV.12 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S₁ de 44BPY-h₈ (630 nm), du radical anion 44BPY^{•-} (567 nm) et du radical N-hydrogéné 44BPYH[•] (532 nm).

Exception faite de la raie à 1695 cm^{-1} qui est la combinaison des raies intenses à 970 et 725 cm^{-1} , 15 raies sont dénombrées entre 1800 et 300 cm^{-1} sur les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 (figure IV.13). Parmi elles, 8 sont actives quasi exclusivement en résonance à 380 nm ($1591, 1485, 1221, 1023, 970, 725, 588, \text{ et } 322\text{ cm}^{-1}$), 6 essentiellement en résonance à 580 nm ($1518, 1411, 1155, 1045, 993 \text{ et } 943\text{ cm}^{-1}$) et 1 seulement est clairement commune aux deux excitations (1332 cm^{-1}). Sur la base des dénombrements présentés dans le paragraphe I.1 (tableau IV.4), et par analogie avec la distribution des modes A_g du biphenyle présentée en introduction de ce chapitre (tableau IV.1), cette activité peut donner une indication assez précise sur la symétrie moléculaire de 44BPY à l'état S_1 .

Ainsi, l'hypothèse de deux cycles pyridiniques équivalents coplanaires (symétrie D_{2h}) n'est pas compatible avec l'activité expérimentale de 15 modes (8 modes seulement sont attendus actifs entre 1800 et 300 cm^{-1}). En particulier, la raie peu intense vers 600 cm^{-1} , caractéristique de la composante « en opposition de phase » non couplée $6a'$, devrait être inactive en symétrie D_{2h} .

Pour expliquer le nombre de raies observées, nous pouvons envisager la coexistence de deux états singulet ou de deux conformations d'énergies voisines en équilibre thermique. Ce cas de figure se traduirait par la superposition de deux spectres, c'est à dire par un dédoublement de tous les modes. Les spectres observés ne semblent cependant pas présenter cette caractéristique. Ainsi, les raies fines à $1332, 970$ et 725 cm^{-1} ne sont manifestement pas dédoublées.

L'activité observée ne peut pas être expliquée, d'autre part, par la présence de modes de vibration hors du plan, attendus en dessous de 1000 cm^{-1} . En effet, comme nous le constaterons au cours de l'analyse vibrationnelle (§I.5 de ce chapitre), toutes les bandes observées sont attribuables sans ambiguïté à des modes dans le plan. Aucune indication d'une distorsion hors du plan n'est donc apparente, ce qui est en défaveur des symétries D_2 et C_2 .

Finalement, une structure de symétrie C_{2v} caractérisée par deux cycles non équivalents coplanaires est la seule compatible avec l'activité expérimentale. Le nombre de raies observées entre 1800 et 300 cm^{-1} correspond globalement aux 15 modes attendus actifs dans cette région en symétrie C_{2v} . Plus précisément, le nombre de vibrations attendues dans chaque région spectrale est en accord avec les raies observées : 4 modes isolés vers $300, 600, 700$ et 1300 cm^{-1} , 5 modes entre 900 et 1100 cm^{-1} , 2 entre 1150 et 1250 cm^{-1} et 4 entre 1400 et 1650 cm^{-1} . Bien que les spectres des dérivés deutériés présentent un peu moins de raies que celui du dérivé

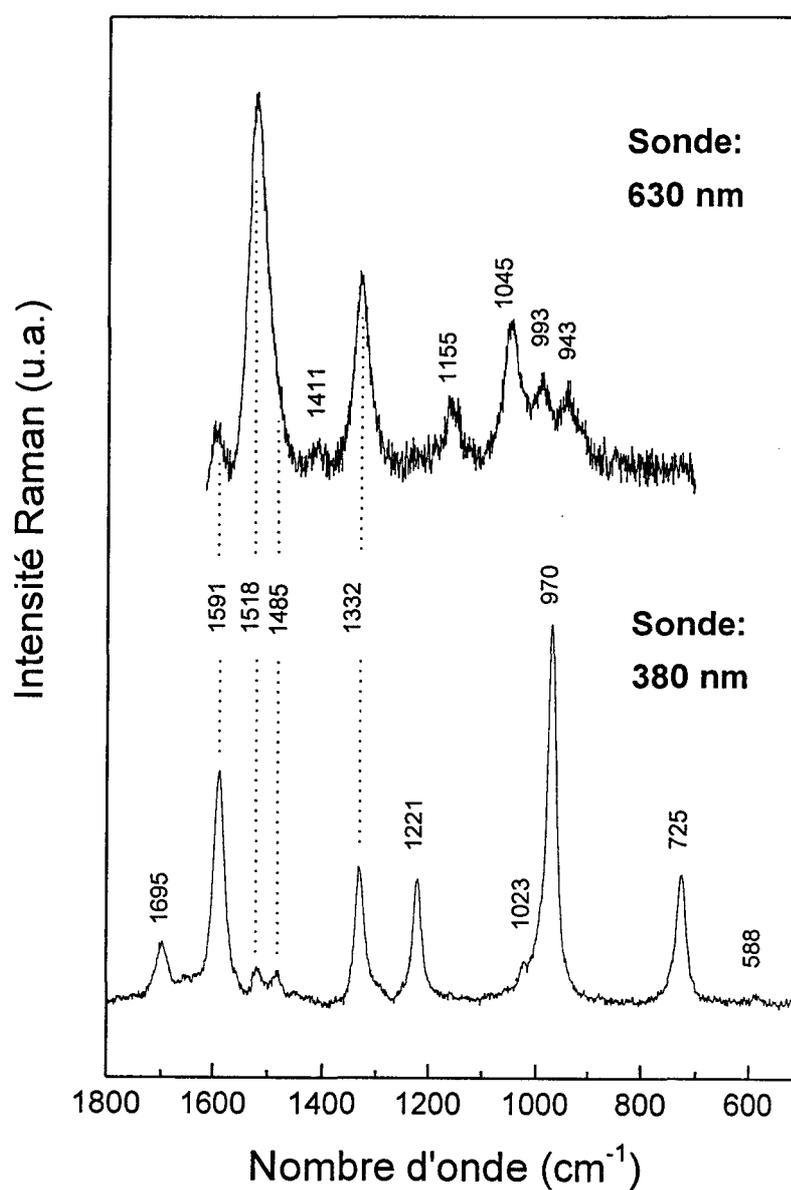


Figure IV.13 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY enregistrés à 380 nm et 630 nm, 5 ps après photoexcitation à 253 nm et 266 nm respectivement d'une solution aqueuse de 44BPY- h_8 (10^{-3} M).

h_8 , l'activité est également concordante avec celle attendue pour une symétrie C_{2v} .

En conclusion, l'analyse des effets de résonance caractérisant les spectres Raman de l'état S_1 de 44BPY suggère fortement une structure asymétrique dans laquelle les deux cycles ne sont pas équivalents. Elle permet de comprendre l'analogie mentionnée plus haut entre les spectres de S_1 et ceux du radical N-hydrogéné. Sur la base de cette hypothèse structurale, il est à présent possible de proposer une attribution précise des différentes raies observées.

I.5. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY- h_8 et ses dérivés isotopiques - d_4 et - d_8 .

L'attribution des différentes raies Raman de l'état excité S_1 de 44BPY est établie par interprétation des modifications de fréquence observées dans les dérivés deutériés - d_4 et - d_8 (figures IV.9 et IV.10) et par comparaison avec les attributions vibrationnelles précédemment établies pour l'état fondamental S_0 , les radicaux anion et N-hydrogéné (annexe I, tableau 4). Elle est basée sur l'hypothèse d'une structure moléculaire de symétrie C_{2v} pour laquelle la distribution des modes attendus dans chaque région spectrale a été résumée à la fin du paragraphe précédent. Compte tenu de ces divers éléments, cette attribution présente peu d'ambiguïtés. Elle est proposée dans le tableau IV.5 pour le dérivé - h_8 , - d_4 , et - d_8 .

Considérons dans un premier temps le spectre Raman de l'état excité S_1 sondé à 380 nm (figure IV.9). La très grande analogie avec les spectres des radicaux anion et N-hydrogéné sondés à 370 nm (figure IV.11) permet une attribution directe et fiable des raies principales. Ainsi, pour le dérivé - h_8 , la raie intense située à 1332 cm^{-1} est attribuée au mode 13 et celles à 1591, 1221 et 970 cm^{-1} respectivement à l'une des deux composantes des couples 8a/8a', 9a/9a' et 12/12'. Les raies observées à 322, 588 et 725 cm^{-1} correspondent sans ambiguïté aux modes de cycle 6a, 6a' et 1, respectivement. L'épaule d'intensité très faible située à 1023 cm^{-1} dans le pied de la raie intense à 970 cm^{-1} peut être attribuée à l'un des modes 18a/18a'. On retrouve une raie Raman analogue à 1043 cm^{-1} dans les spectres du radical anion et du radical N-hydrogéné excités à 370 nm. La bande à 1696 cm^{-1} correspond certainement au mode de combinaison des modes 12 (970

cm^{-1}) et 1 (725 cm^{-1}). L'harmonique du mode 1, active dans le spectre du radical anion, est attendue à 1450 cm^{-1} mais n'est pas observée. Restent deux raies faibles à 1518 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} , qui ne peuvent être associées au doublet observé à 1506 et 1480 cm^{-1} dans le spectre du radical anion dont la plus basse a été attribuée à l'harmonique du mode 1. Ces raies sont situées dans une région typique des modes $19a/19a'$. Nous reviendrons sur leur attribution plus loin.

S_0			S_1			Attributions
$-h_8$	$-d_4$	$-d_8$	$-h_8$	$-d_4$	$-d_8$	
-	-	-	1696	-	-	12+1
1607	1599	1571	1591	1570	1553	8a
1589	1576	1546	1518	1500	1478	8a'
1511	1453	1418	1485	1438	1416	19a
1487	-	1310	1411	-		19a'
1297	1281	1204	1332	1308	1196	13 (ν_{ic})
1219	934	932	1221	907	912	9a
1218	894	904	1155	838	847	9a'
1099	1105	820	1045	838	847	18a'
1088	1101	838	1023	1000	795	18a
1038	1021	1024	993	950	912	12'
1000	1003	974	970	970	957	12
989	986	960	943	937	912	1'
751	717	713	725	685	680	1
607	599	591	588	577	-	6a'
315	313	307	322	-	-	6a

Tableau IV.5 : Fréquences dans l'eau (en cm^{-1}) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de résonance de l'état excité S_1 de 44BPY. Les fréquences et attributions des raies correspondantes de l'état fondamental sont indiquées à titre de comparaison.

Les déplacements de fréquence observés dans les dérivés $-d_4$ et $-d_8$ (figure IV.9) confirment ces attributions. Ils sont conformes à ceux observés pour l'état fondamental S_0 , les radicaux anion et N-hydrogéné (annexe I, tableau 4). Les modes de type 8a, 12, 1 et 6a d'élongation et de déformation de cycle dans le plan sont attendus peu sensibles à la substitution isotopique. La fréquence des raies attribuées à ces vibrations est effectivement peu modifiée par deutération. La raie à 1591 cm^{-1} attribuée à une composante du mode 8a d'élongation de cycle se retrouve ainsi déplacée à 1570 cm^{-1} ($\Delta\nu = -21\text{ cm}^{-1}$) et 1553 cm^{-1} ($\Delta\nu = -38\text{ cm}^{-1}$) dans les dérivés $-d_4$ et $-d_8$. Les raies à 970 cm^{-1} et 725 cm^{-1} attribuées à une composante des modes 12 et 1 de déformation de cycle apparaissent respectivement à 970 cm^{-1} et 685 cm^{-1} ($\Delta\nu = -40\text{ cm}^{-1}$) dans le dérivé $-d_4$, 957 cm^{-1} ($\Delta\nu = -13\text{ cm}^{-1}$) et 680 cm^{-1} ($\Delta\nu = -45\text{ cm}^{-1}$) dans le dérivé $-d_8$. Les composantes 6a et 6a', situées à 588 et 322 cm^{-1} dans le spectre du dérivé $-h_8$, n'ont pas pu être détectées dans celui du dérivé $-d_8$. Pour l'espèce $-d_4$, seule la première a été observée à 577 cm^{-1} ($\Delta\nu = -11\text{ cm}^{-1}$).

Le mode 13 localisé à 1332 cm^{-1} ($-h_8$) est peu déplacé dans le dérivé $-d_4$ ($\nu_{13} = 1308\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu = -24\text{ cm}^{-1}$) mais fortement abaissé dans le dérivé $-d_8$ ($\nu_{13} = 1196\text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu = -136\text{ cm}^{-1}$). Les mêmes effets isotopiques ont été observés pour ce mode dans les spectres de l'état fondamental, du radical anion et du radical N-hydrogéné. Ils ont été interprétés [5,6] comme résultant d'une redistribution d'énergie potentielle entre ce mode et le mode 19a : par deutériation, la contribution d'élongation intercycle du mode 13 est partiellement transférée au mode 19a tandis que la contribution de déformation CCH/CCD croît au détriment de celle du mode 19a.

Les modes 9a et 18a de déformation des angles CCH sont attendus par contre beaucoup plus sensibles à la substitution isotopique. La raie à 1221 cm^{-1} attribuée à un mode de type 9a est ainsi déplacée à 907 cm^{-1} ($\Delta\nu = -314\text{ cm}^{-1}$) et 912 cm^{-1} ($\Delta\nu = -319\text{ cm}^{-1}$) dans les dérivés $-d_4$ et $-d_8$. La composante de type 18a située à 1023 cm^{-1} pour le dérivé $-h_8$ peut être associée aux raies observées à 1000 cm^{-1} ($\Delta\nu = -23\text{ cm}^{-1}$) pour le dérivé $-d_4$ et à 795 cm^{-1} ($\Delta\nu = -228\text{ cm}^{-1}$) pour le dérivé $-d_8$. Une autre raie apparaissant à 838 et 847 cm^{-1} dans les spectres des espèces $-d_4$ et $-d_8$ correspond à l'une des composantes non attribuées des couples 9a/9a' ou 18a/18a'.

Enfin la raie observée à 1416 cm^{-1} dans le spectre du dérivé $-d_8$ est attribuable à l'une des composantes 19a/19a', dont les DEP présentent des contributions importantes à la fois de

l'élongation des liaisons CC de cycle et des déformations des liaisons CH dans le plan. Aucune raie ne correspond à celle-ci dans le spectre du dérivé -d₄.

Considérons à présent le spectre de l'état excité S₁ sondé à 580 nm (figure IV.10). On constate à nouveau une certaine ressemblance avec les spectres de l'anion et du radical N-hydrogéné excités en résonance avec leur transition visible (figure IV.12), ce qui en facilite l'attribution. La raie à 1332 cm⁻¹ active dans les deux excitations a déjà été attribuée au mode 13 d'élongation intercycle. La raie la plus intense à 1518 cm⁻¹ (-h₈) est attribuée à une seconde composante du couple 8a/8a'. En effet, malgré sa fréquence anormalement basse, ses faibles déplacements isotopiques dans les dérivés -d₄ (1500 cm⁻¹; $\Delta\nu = -18$ cm⁻¹) et -d₈ (1478 cm⁻¹; $\Delta\nu = -40$ cm⁻¹) sont semblables à ceux observés pour la composante active en résonance à 380 nm, et typiques d'un mode de cette nature. La raie observée à cette même fréquence (1518 cm⁻¹) dans le spectre excité à 380 nm, encore non identifiée avec certitude, lui correspond vraisemblablement.

La raie à 1155 cm⁻¹ est attribuée sans ambiguïté à la seconde composante du couple 9a/9a' de déformation des angles CCH dans le plan car aucun autre mode n'est attendu dans cette région. Celle à 1045 cm⁻¹ est attribuée à la seconde composante 18a/18a' par analogie avec les radicaux anion et N-hydrogéné pour lesquels cette raie est exclusivement exaltée par excitation visible et possède une fréquence de vibration proche (respectivement 1043 cm⁻¹ et 1058 cm⁻¹). En accord avec l'attribution proposée plus haut, la raie située à 847 cm⁻¹ dans le spectre du dérivé -d₈ peut correspondre à l'un de ces deux derniers modes ($\Delta\nu = -308$ cm⁻¹ ou -198 cm⁻¹, respectivement).

Nous associons la forte raie située à 1416 cm⁻¹ dans le spectre du dérivé -d₈ à celle observée à la même position dans le spectre excité à 380 nm, c'est-à-dire à l'une des composantes 19a/19a'. Nous proposons de corréliser cette bande à celle située à 1438 cm⁻¹ pour le dérivé -d₄, et à la faible raie relevée à 1485 cm⁻¹ dans le spectre du dérivé -h₈ excité à 380 nm (non observée à 580 nm). L'accroissement d'intensité très important observé pour ce mode par deutériation dans le spectre excité à 580 nm peut être rapproché de l'évolution inverse constatée pour le mode 13, qui disparaît complètement dans le spectre du dérivé -d₈. Des évolutions comparables ont été rencontrées pour les radicaux anion et N-hydrogéné [5-7]. Ils résultent de l'effet de redistribution d'énergie potentielle entre ces deux modes par deutériation, que nous avons déjà mentionné plus haut. Nous proposons d'attribuer la bande très faible centrée à 1411 cm⁻¹ (-h₈), similaire à celle

notée à 1460 cm^{-1} dans le spectre du radical N-hydrogéné excité à 580 nm , à la seconde composante du couple 19a/19a' attendue dans cette région. Aucune bande ne peut lui être corrélée dans les spectres des dérivés deutériés.

Par élimination, les raies à 993 cm^{-1} (dérivé -h₈) et 937 cm^{-1} (dérivé -d₄) sont associées sans plus de précision à l'une des composantes du couple 12/12' et à la composante « en opposition de phase » non couplée du mode 1'. En dessous de 1000 cm^{-1} , l'attribution des spectres des dérivés -d₄ et -d₈ est plus incertaine en raison du recouvrement important des raies Raman.

L'attribution précise, pour chaque couple n/n', de la composante n et de la composante n', telle qu'elle est présentée dans le tableau IV.5, n'a pas encore été discutée, excepté pour les couples 6a/6a' et 1/1' dont les composantes sont caractérisées par des fréquences très différentes en raison du couplage important discuté en introduction de ce chapitre. Cette attribution est étroitement liée à l'interprétation structurale que nous allons maintenant présenter dans le paragraphe I.6.

I.6. Structure de l'état excité S₁ de 44BPY.

Nous proposons une interprétation qualitative des variations des fréquences de vibration des modes de l'état excité S₁ par rapport à l'état fondamental S₀, en vue d'obtenir des informations sur la structure de cette espèce.

Considérons tout d'abord le mode 13 qui, comme nous l'avons discuté dans le paragraphe II du chapitre I, présente une importante contribution de la coordonnée d'élongation intercycle ν_{ic} . Un accroissement de sa fréquence par rapport à l'état fondamental traduit le renforcement du caractère π de la liaison intercycle. En passant de S₀ à S₁, la fréquence observée en solution aqueuse augmente de 1297 cm^{-1} à 1332 cm^{-1} ($\Delta\nu_{13} = +35\text{ cm}^{-1}$). Cette variation est beaucoup moins importante de l'état fondamental à l'état excité T₁ ($\Delta\nu_{13} = +80\text{ cm}^{-1}$) et dans une moindre mesure de l'état fondamental au radical anion ($\Delta\nu_{13} = +53\text{ cm}^{-1}$). Nous en déduisons que la liaison intercycle de l'état excité S₁ possède un caractère π notablement plus faible. Dans le *n*-hexane,

dans lequel cet effet est encore moins marqué ($\Delta\nu_{13} = +6 \text{ cm}^{-1}$), il semble que la liaison intercycle conserve un caractère de simple liaison, comme à l'état fondamental. Nous reviendrons en détail sur les effets de solvant dans le paragraphe suivant. La structure de l'état excité S_1 de 44BPY est donc caractérisée par une liaison intercycle peu modifiée par rapport à S_0 , comme celle du radical N-hydrogéné ($\Delta\nu_{13} = +30 \text{ cm}^{-1}$).

Considérons dans un second temps les couples de vibration $8a/8a'$, $19a/19a'$ et $9a/9a'$. L'écart en fréquence des deux composantes de chaque doublet est de l'ordre de 70 cm^{-1} ($\Delta\nu = 73 \text{ cm}^{-1}$ pour $8a/8a'$, $\Delta\nu = 76 \text{ cm}^{-1}$ pour $19a/19a'$ et $\Delta\nu = 66 \text{ cm}^{-1}$ pour $9a/9a'$). Il est beaucoup plus important que celui des composantes « en phase » et « en opposition de phase » de ces modes dans l'état fondamental S_0 ($\Delta\nu = 18, 24$ et 1 cm^{-1} respectivement). Cette différence peut être interprétée de deux façons. En premier lieu, nous pouvons supposer que, comme pour l'état fondamental S_0 , ces deux composantes caractérisent les combinaisons « en phase » et « en opposition de phase » des mouvements couplés des deux cycles. L'écart en fréquence supérieur dans S_1 indiquerait donc un couplage renforcé entre les deux cycles, ce qui semble contradictoire avec l'hypothèse d'une structure présentant deux cycles différenciés. Un accroissement de l'interaction intercycle semble aussi en désaccord avec le fait que le mode 13, caractéristique de la coordonnée d'élongation intercycle, soit peu modifié en passant de l'état fondamental à l'état excité S_1 . Une seconde interprétation plus plausible consiste à attribuer l'écart en fréquence important des deux composantes à un découplage des mouvements des deux cycles, du fait de leur différenciation structurale. Ceci revient à attribuer les deux composantes n et n' de chaque mode à des mouvements localisés sur chacun des cycles. Cette interprétation entraîne deux conclusions fondamentales :

- (a) l'un des cycles conserve des fréquences de vibration peu perturbées par rapport à l'état fondamental (notées n dans le tableau IV.5) tandis que l'autre est caractérisé par des fréquences de vibration très abaissées (notées n')
- (b) les modes localisés sur le premier cycle sont essentiellement actifs dans le spectre en résonance avec la transition $S_1 \rightarrow S_n$ dans l'UV, ceux affectés au second cycle étant actifs dans la transition visible.

Analysons en détail ces deux derniers aspects qui sont déterminants pour la compréhension de la structure de l'état excité S_1 . Pour juger des perturbations des modes localisés de S_1 relativement

aux modes couplés de l'état fondamental, nous pouvons comparer leur fréquence à la fréquence moyenne des composantes « en phase » et « en opposition de phase » de ces derniers. Les fréquences de vibration des modes 8a, 19a et 9a actifs dans la transition à 380 nm sont proches de la fréquence moyenne des composantes de ces modes à l'état fondamental S_0 . Les variations observées sont ainsi toutes inférieures à 20 cm^{-1} ($\Delta\nu = -7 \text{ cm}^{-1}$ pour 8a, $\Delta\nu = -14 \text{ cm}^{-1}$ pour 19a et $\Delta\nu = +2 \text{ cm}^{-1}$ pour 9a). Cette modification peu importante en passant de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_1 indique que le cycle pyridinique sur lequel ces modes de vibration sont localisés ne subit pas de modifications structurales significatives et est donc peu perturbé par l'excitation $n\pi^*$. Les fréquences de vibration des modes 8a', 9a' et 19a' actifs dans la seconde transition à 580 nm sont par contre très abaissées par rapport aux valeurs des fréquences moyennes de l'état fondamental. Les variations observées sont ainsi toutes supérieures à 70 cm^{-1} ($\Delta\nu = -80 \text{ cm}^{-1}$ pour 8a', $\Delta\nu = -88 \text{ cm}^{-1}$ pour 9a' et $\Delta\nu = -76 \text{ cm}^{-1}$ pour 19a'). Elles indiquent que la structure du cycle pyridinique sur lequel ces modes sont localisés est significativement modifiée par rapport à l'état fondamental S_0 . Ce cycle est donc très perturbé par l'excitation $n\pi^*$. L'abaissement important des fréquences traduit l'affaiblissement des liaisons CC du cycle, en accord avec la présence d'un électron dans une orbitale π^* antiliante.

Les différents résultats suggérés par l'interprétation des variations des fréquences de vibration des modes de l'état excité S_1 par rapport à l'état fondamental S_0 vont dans le même sens et permettent de conclure que l'excitation $S_0 \rightarrow S_1$ ($n\pi^*$) est principalement localisée sur un seul cycle pyridinique dont la structure est sensiblement modifiée par rapport à celle de l'état fondamental. Le faible caractère π de la liaison intercycle suggéré par la fréquence de vibration du mode 13 corrobore ce confinement de l'excitation. Les effets de résonance indiquent que, approximativement, le cycle perturbé constitue le chromophore responsable de la transition $S_1 \rightarrow S_n$ à 580 nm, le second cycle non perturbé étant le chromophore responsable de la transition $S_1 \rightarrow S_n$ à 380 nm. Ces conclusions sont en excellent accord avec l'interprétation de l'activité Raman de résonance de l'état excité S_1 qui suggère une symétrie moléculaire C_{2v} caractérisée par deux cycles pyridinique non équivalents. Par conséquent, nous pouvons décrire l'état excité S_1 $n\pi^*$ de 44BPY comme un cycle électroniquement perturbé substitué par un cycle quasi-aromatique, la liaison intercycle étant proche d'une simple liaison. Cette structure permet une

interprétation cohérente de l'ensemble des données (symétrie, fréquences de vibration, intensités de résonance) obtenues à partir des spectres Raman expérimentaux.

Nous avons constaté des analogies remarquables entre les données spectroscopiques de l'état S_1 et du radical N-hydrogéné de 44BPY : (i) spectres électroniques $S_1 \rightarrow S_n$ et $RH' \rightarrow RH'^*$ proches, caractérisés par deux transitions intenses dans des régions voisines ; (ii) effets de résonance Raman comparables pour ces deux transitions . Ces effets de résonance suggèrent que le cycle perturbé est le chromophore de la transition visible et le cycle non perturbé celui de la transition UV ; (iii) liaisons intercycle peu modifiées relativement à celle de 44BPY à l'état fondamental ; (iv) activités Raman de résonance caractéristiques de conformations coplanaires.

Ces analogies sont, d'une part, en accord avec le fait que les deux espèces possèdent des configurations électroniques comparables, caractérisées par une occupation complète de toutes les orbitales π liantes et la présence d'un électron π^* . Elles sont d'autre part confirmées par les données d'un calcul *ab initio* récent du radical N-hydrogéné [7] qui prédit, à l'instar de nos conclusions concernant l'état S_1 , une structure dans laquelle le cycle hydrogéné est très perturbé relativement à la géométrie de la molécule initiale tandis que le cycle non hydrogéné reste peu perturbé.

I.7. Effets de solvant.

Intéressons nous à présent à l'influence du solvant sur la structure de l'état excité S_1 . L'allure générale des spectres Raman sondés à 380 nm (figures IV.7) et à 580 nm (figures IV.8) est globalement inchangée dans tous les solvants étudiés. L'activité de résonance et les intensités relatives sont en effet très peu modifiées. La seule altération significative observée sur les spectres sondés à 380 nm est la disparition, dans l'acétonitrile et le *n*-hexane, de la raie attribuée au mode 1 de respiration de cycle à 725 cm^{-1} dans l'eau et les alcools. Cette même raie qui apparaît très fine dans l'eau est élargie dans les alcools. On observe en fait dans ce dernier cas la présence d'une épaulement qui est attribuée au radical N-hydrogéné déjà présent 5 ps après photoexcitation. On note également de légères modifications spectrales entre 1450 et 1550 cm^{-1} . Les modes de vibration $8a'$ et $19a$ apparaissent sous la forme de 2 raies bien résolues à 1518 et 1485 cm^{-1} dans l'eau, et à 1500 et 1437 cm^{-1} dans le *n*-hexane. Dans les alcools, elles sont

Chapitre IV

remplacées par une seule bande large située à une fréquence intermédiaire. Nous interprétons cette altération du spectre comme le résultat cumulé de deux effets qui sont d'une part le déplacement en basse fréquence du mode 8a qui comme nous allons le voir est très sensible à la nature du solvant, et d'autre part la contribution du radical N-hydrogéné qui possède une raie intense à 1507 cm^{-1} .

La fréquence de vibration de certains modes de cycle est particulièrement sensible à la nature du solvant. Ainsi, les raies attribuées au mode 8a localisé sur le cycle peu perturbé, et au mode 13 d'élongation intercycle subissent des déplacements significatifs. On observe par exemple une variation de $+31\text{ cm}^{-1}$ de la fréquence du mode 8a en passant du *n*-hexane (1560 cm^{-1}) à l'eau (1591 cm^{-1}). La fréquence de vibration du mode 13 varie de 1305 à 1332 cm^{-1} dans les mêmes solvants ($\Delta\nu = +27\text{ cm}^{-1}$). La fréquence de la raie attribuée au mode 9a présente des variations moins importantes ($\Delta\nu = +11\text{ cm}^{-1}$). La fréquence du mode 12 n'est pas sensiblement modifiée par le solvant. La composante 8a' localisée sur le cycle perturbé est elle aussi sensible à la nature du solvant ($\Delta\nu = -18\text{ cm}^{-1}$), mais dans une mesure moindre que la composante 8a. Les fréquences de vibration des modes 8a, 8a', 13, 9a et 12 relevées dans les différents solvants étudiés sont regroupées dans le tableau IV.6.

Modes	eau	méthanol	éthanol	2-propanol	acétonitrile	<i>n</i> -hexane
8a	1591	1583	1582	1577	1568	1560
8a'	1518	1513	-	-	-	1500
13	1332	1325	1323	1320	1317	1305
9a	1221	1219	1219	1220	1217	1210
12	970	970	970	970	966	969

Tableau IV.6 : Fréquences de vibration (en cm^{-1}) des modes 8a, 8a', 13, 9a et 12 relevées dans quelques solvants.

Nous avons représenté figure IV.14 la fréquence de vibration des modes 13 et 8a, les plus sensibles aux effets de solvant, en fonction du paramètre de polarité $E_T(30)$. L'échelle de polarité

en $E_T(30)$ est établie à l'origine pour tenir compte dans la définition de la polarité de toutes les interactions soluté-solvant non spécifiques (polarité et polarisabilité) mais aussi spécifiques (liaisons hydrogène) dont le rôle est souvent dominant [14]. Les échelles plus classiques basées sur les propriétés physiques du solvant telles que la constante diélectrique, le moment dipolaire ou l'indice de réfraction ne les prennent pas en compte. L'échelle de polarité en $E_T(30)$ est construite empiriquement par mesure du solvatochromisme d'une transition électronique référence de la molécule de bétaine N-phénoxyde pyridinium.

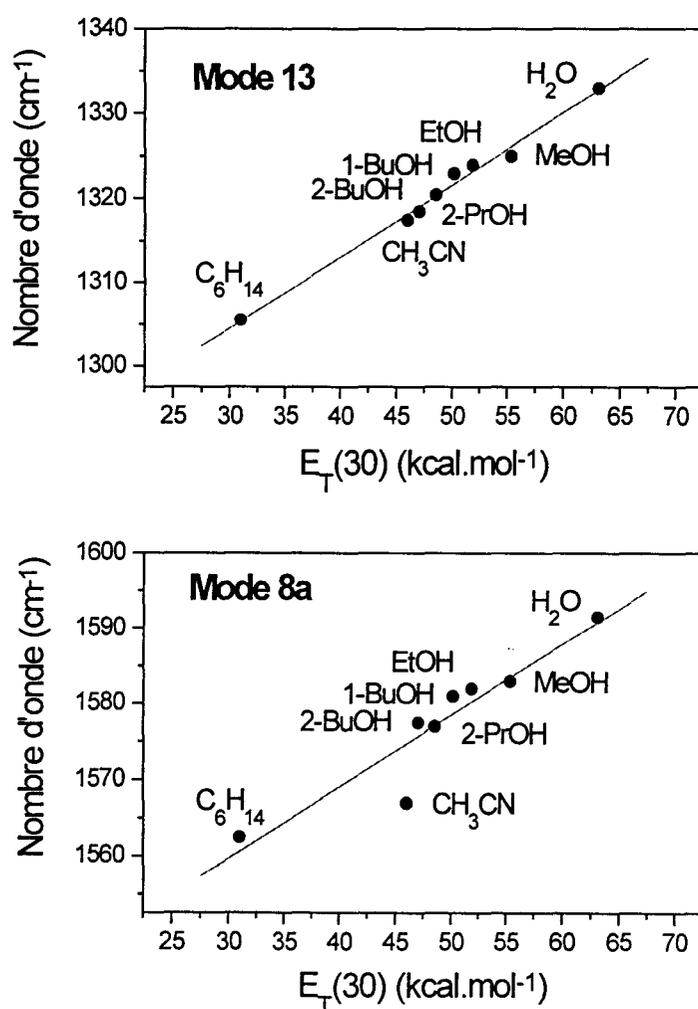


Figure IV.14 : Fréquences de vibration des modes 13 et 8a en fonction de la polarité du solvant représentée par le paramètre $E_T(30)$.

Nous observons une corrélation manifeste de la fréquence de vibration des modes 13 et 8a avec la polarité du solvant, traduisant d'un point de vue structural une légère modification du squelette de l'état excité S_1 . Il est intéressant de noter que, comme nous le verrons par la suite (§II, figure IV.17), aucune variation de la fréquence de vibration des modes 8a, 13 et 9a de l'état excité S_1 de 4PPY n'est mise en évidence avec le solvant. Ce résultat suggère que les effets de solvant observés pour 44BPY sont directement liés à la solvation de l'atome d'azote du cycle non excité. Il est très probable en particulier que, dans les solvants protiques, la liaison hydrogène existant à l'état fondamental soit préservée sur cet azote. L'écart en fréquence des modes 8a/8a' légèrement plus important dans l'eau ($\Delta\nu = 73 \text{ cm}^{-1}$) et le méthanol ($\Delta\nu = 70 \text{ cm}^{-1}$) que dans le *n*-hexane ($\Delta\nu = 60 \text{ cm}^{-1}$) tend à confirmer son existence. Le mode 8a est en effet très sensible à la quaternisation de l'azote pyridinique et une augmentation de sa fréquence en passant des solvants aprotiques aux solvants protiques est caractéristique de la formation d'une liaison hydrogène (dans l'état fondamental par exemple, un déplacement de 7 cm^{-1} est observé entre les solvants protiques et aprotiques). La contribution importante de cette liaison hydrogène dans les effets de solvant est d'autre part mise en évidence par le caractère linéaire de la variation des fréquences des modes 13 et 8a avec la polarité exprimée par le paramètre $E_T(30)$. Leur représentation en fonction d'un paramètre de polarité ne tenant pas compte des interactions spécifiques soluté-solvant montre en effet une rupture de la linéarité entre le groupe des solvants protiques (eau et alcools) et celui des solvants aprotiques (acétonitrile et *n*-hexane). Par ailleurs, l'augmentation de fréquence du mode 13 indique un renforcement de la liaison intercycle dans les solvants polaires. Il semble que la solvation de l'atome d'azote du cycle non excité confère à la molécule un certain caractère quinoïdal, délocalisant partiellement l'excitation vers ce cycle. Parallèlement, l'augmentation des fréquences des modes 8a et 9a du cycle non excité peut être interprétée comme une manifestation de l'apparition de cette distorsion.

II. Etat excité S_1 de 4PPY

II.1. Dénombrement

Les attributions des spectres Raman et infrarouge de 4PPY à l'état fondamental, établies par analogie avec celles de 4BPY et du biphényle et à l'aide de calculs *ab initio* [15], sont présentées en annexe I (tableau 2) pour les modes actifs entre 1800 et 200 cm^{-1} . Bien que la molécule soit constituée de deux cycles aromatiques différents, le couplage fort entre les modes 6a, 1 et 13 est similaire à celui existant dans le biphényle ou 4BPY. Pour les autres modes de cycle, les deux composantes de fréquences ν et ν' , généralement très voisines, correspondent soit à deux mouvements localisés chacun sur l'un des cycles, soit à des composantes couplées « en phase » et « en opposition de phase » [15]. Localisées ou délocalisées, les vibrations sont proches de celles du biphényle (tableau IV.2) et sont situées dans des régions spectrales comparables (tableau IV.1). Elles peuvent être désignées selon la notation de Wilson. Rappelons que la molécule de 4PPY compte un vibreur CH de moins que le biphényle, soient 3 vibrations ν_{CH} , δ_{CH} et γ_{CH} (notées respectivement 7a', 9b' et 11').

Si l'on suppose, comme pour 4BPY, que la structure de l'état excité S_1 de 4PPY conserve l'axe de symétrie principal C_2 contenant la liaison intercycle, deux conformations seulement peuvent être envisagées selon que les deux cycles aromatiques sont coplanaires (symétrie C_{2v}) ou en configuration décalée (symétrie C_2). Ces conformations sont présentées dans le tableau IV.7. La corrélation entre les modes du biphényle [1] (ν_{CH} exclus) dans la structure coplaire de symétrie D_{2h} et ceux de ces deux structures possibles pour l'état S_1 de 4PPY est proposée dans le tableau IV.8. Par analogie avec le biphényle [16,17] et 4BPY [5,6], l'état fondamental S_0 de 4PPY possède certainement une conformation décalée (C_2), qui est le meilleur compromis entre gêne stérique minimisée (atomes d'hydrogène situés en *ortho* de la liaison intercycle) et délocalisation électronique intercycle maximale. Si cette conformation est préservée à l'état excité S_1 , les 48 modes de vibration attendus en dessous de 1800 cm^{-1} se répartissent en 22A+26B. Si la molécule devient plane (symétrie C_{2v}), ils se répartissent en 15A₁+7A₂+15B₁+11B₂.

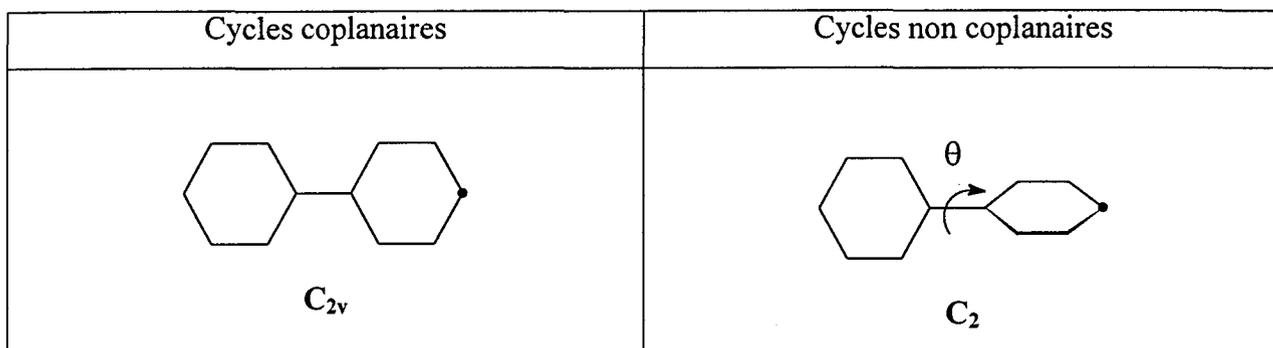


Tableau IV.7 : Hypothèses structurales pour l'état excité S_1 de 4PPY et groupe ponctuel de symétrie correspondant.

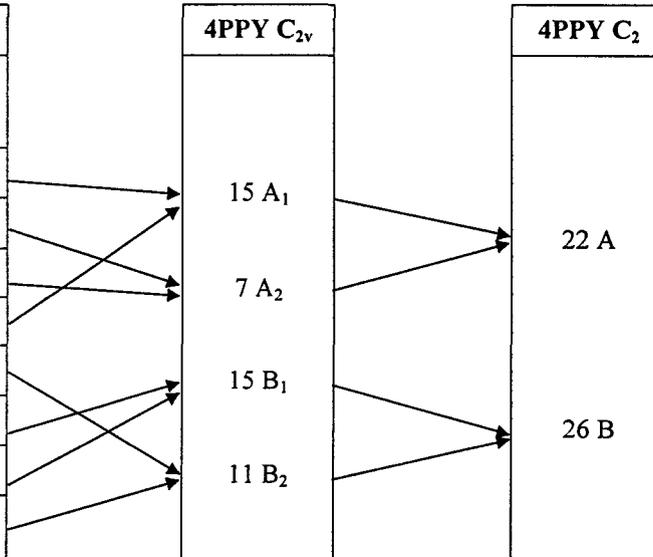
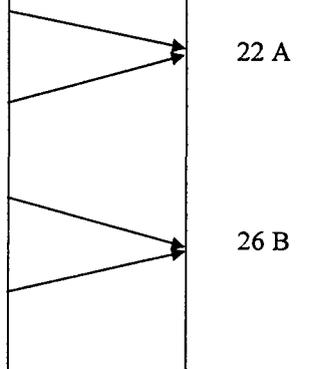
Biphényle D_{2h}				4PPY C_{2v}		4PPY C_2
Sym	Modes internes des cycles	Modes inter-cycle				
8 A_g	8a, 19a, 9a, 18a, 12, 1, 6a	13 (ν_{ic})		15 A_1		22 A
4 A_u	17a', 10a', 16a'	ω		7 A_2		26 B
3 B_{1g}	17a, 10a, 16a			15 B_1		
7 B_{1u}	8a', 19a', 9a', 18a', 12', 1', 6a'			11 B_2		
6 B_{2g}	5, 17b, 11, 4, 16b	Γ_1				
8 B_{2u}	8b', 19b', 14', 3', 9b', 18b', 6b'	Δ_2				
8 B_{3g}	8b, 19b, 14, 3, 9b, 18b, 6b	Δ_1				
6 B_{3u}	5', 17b', 11', 4', 16b'	Γ_2				

Tableau IV.8 : Corrélation entre le dénombrement du biphényle dans la symétrie D_{2h} et ceux de 4PPY dans les symétries C_{2v} et C_2 (ν_{CH} exclus). Les modes du biphényle n'existant pas dans 4PPY sont indiqués en italique.

II.2. Résultats expérimentaux

Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance picoseconde de l'état excité S_1 de 4PPY- h_8 dans le domaine spectral $1800-300\text{ cm}^{-1}$. Aucun signal n'ayant été détecté en dessous de 600 cm^{-1} , nous ne présentons que la région spectrale $1800-500\text{ cm}^{-1}$. Pour bénéficier de l'effet de résonance, les conditions expérimentales de sonde sont définies en fonction du spectre d'absorption picoseconde (figure IV.15) qui présente, dans tous les solvants utilisés, une forte bande dans l'UV ($\lambda_{\text{max}} = 368-370\text{ nm}$) et une autre plus large et moins intense dans le visible ($\lambda_{\text{max}} = 555-575\text{ nm}$) [18].

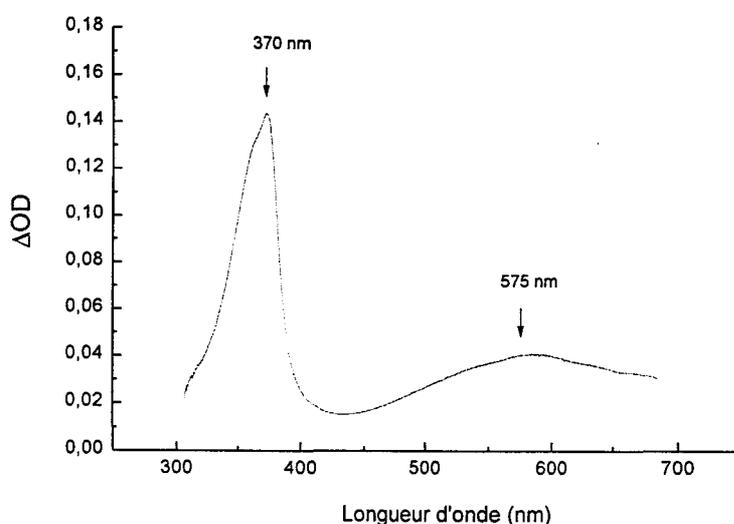


Figure IV.15 : Spectre d'absorption de l'état excité S_1 de 4PPY enregistré 5 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 4PPY dans le n -hexane.

Les spectres obtenus 10 ps après photoexcitation de 4PPY- h_8 en solution (10^{-3}M) dans le n -hexane en résonance à 380 et 575 nm sont présentés figure IV.16. Des spectres analogues ont également été enregistrés à 380 nm en solution dans le méthanol, l'éthanol et l'acétonitrile (figure IV.17). Aucun spectre n'a pu être enregistré dans l'eau en raison d'une importante fluorescence de l'échantillon.

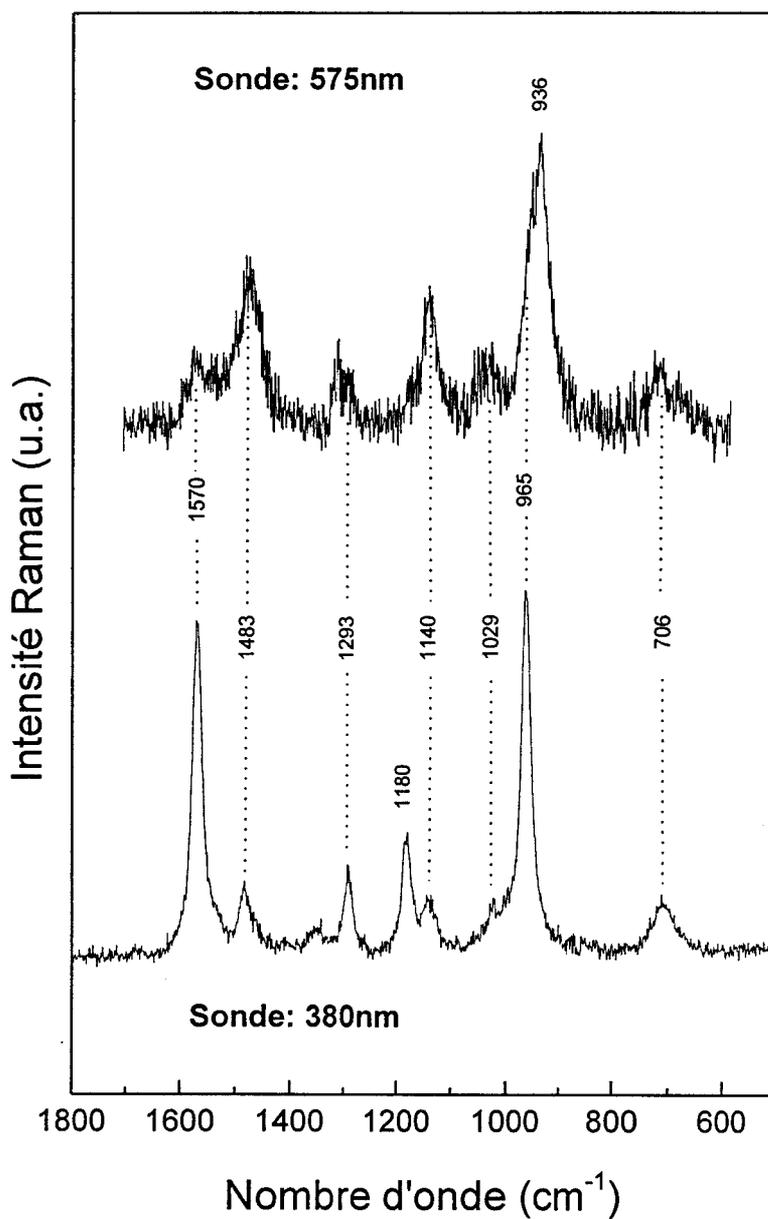


Figure IV.16 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY enregistrés à 575 nm et 380 nm, 10 ps après photoexcitation à 266 nm et 253 nm d'une solution de 4PPY (10^{-3}M) dans le *n*-hexane.

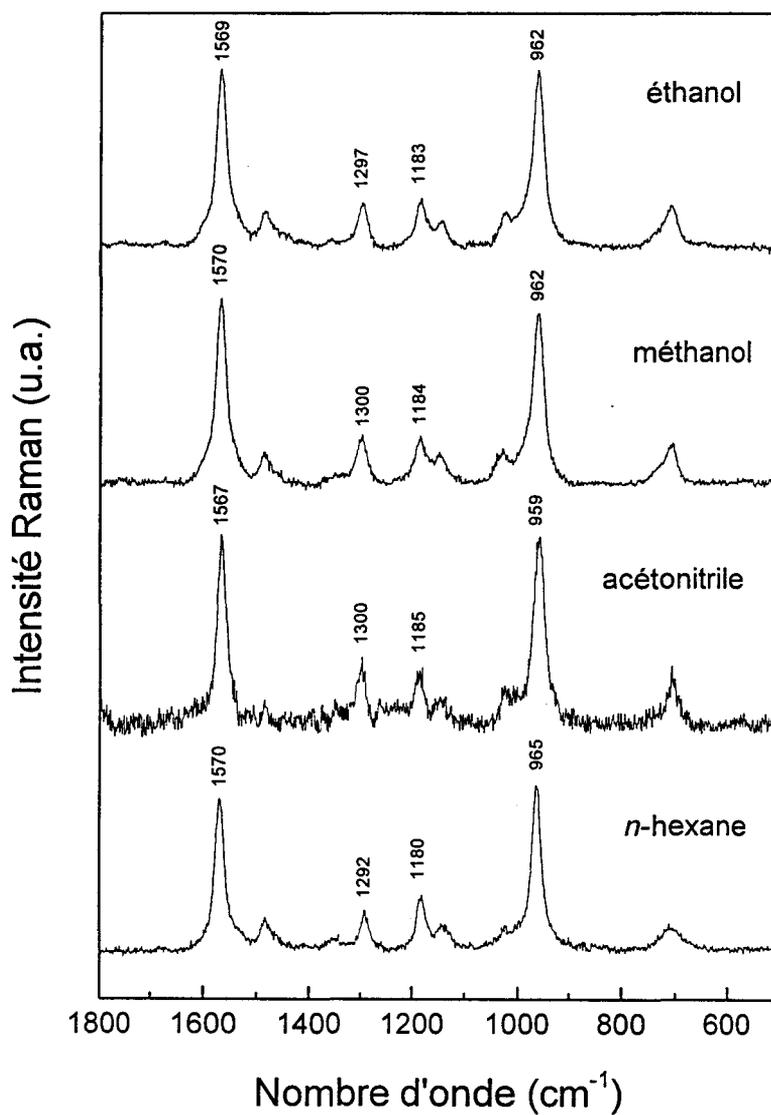


Figure IV.17: Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY enregistrés à 380 nm dans différents solvants (10^{-3}M), 10 ps après photoexcitation à 253 nm.

II.3. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous faisons l'hypothèse que l'activité de résonance est gouvernée par les facteurs de recouvrement de Franck-Condon. Seuls les modes totalement symétriques sont donc attendus actifs. Cette restriction est en accord avec la faible activité observée, puisque nous dénombrons 9 raies seulement entre 1800 et 300 cm^{-1} (figure IV.16). Parmi elles, 2 sont exaltées essentiellement en résonance à 380 nm (1180 et 965 cm^{-1}), 1 seule en résonance à 580 nm (936 cm^{-1}) et 6 dans les deux spectres (1570, 1483, 1293, 1140, 1029, 706 cm^{-1}). En confrontant le tableaux de dénombrement IV.8 et le tableau IV.1 donnant la distribution des modes du biphenyle dans les différentes régions spectrales, on constate que dans l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} (cycles coplanaires), 15 modes A_1 sont attendus actifs entre 1800 et 300 cm^{-1} . Ce sont des vibrations dans le plan. En symétrie C_2 (cycles non coplanaires), 21 modes A sont attendus dans cette même région spectrale. Ils correspondent aux 15 vibrations dans le plan ci-dessus plus 6 mouvements hors du plan des cycles. L'activité observée expérimentalement est donc nettement inférieure à celle attendue. Cependant, en raison de la faible qualité du spectre Raman excité à 575 nm, il est probable que certaines raies actives ne soient pas détectées. Il semble toutefois certain que les modes hors du plan, dont la région caractéristique se situe entre 900 et 600 cm^{-1} , ne sont pas actifs, et pour cette raison, la symétrie C_{2v} correspondant à deux cycles coplanaires semble la plus probable.

II.4. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY

L'attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 4PPY est essentiellement établie par comparaison avec les attributions des états fondamental S_0 et excité S_1 de 44BPY. Elle repose également sur celles de l'état excité T_1 et du radical N-hydrogéné de 4PPY dont l'étude par Raman nanoseconde a été conduite parallèlement [18] mais n'est pas présentée dans ce mémoire. Elle est basée sur l'hypothèse d'une symétrie moléculaire C_{2v} dans laquelle le mode 13 d'élongation intercycle et les modes dans le plan 8a, 19a, 9a, 18a, 12, 1, 6a propres à chacun des

deux cycles sont attendus actifs. Les attributions des raies Raman de l'état excité S_1 de 4PPY sont regroupées dans le tableau IV.9.

Les 15 modes de symétrie A_1 , actifs en symétrie C_{2v} dans le domaine 1800 et 300 cm^{-1} , se répartissent comme 4 modes isolés vers 300, 600, 700 et 1300 cm^{-1} , 5 vers 1000 cm^{-1} , 2 vers 1200 cm^{-1} , et 4 au dessus de 1400 cm^{-1} . Ceux à 300 et 600 cm^{-1} ne sont manifestement pas observés (figure IV.16) Les raies à 1180 et 1140 cm^{-1} sont attribuées sans ambiguïtés aux deux composantes 9a et 9a'. La raie à 706 cm^{-1} est caractéristique de la composante « en phase » du mode 1, couplée avec le mode 13 d'élongation intercycle auquel la raie à 1293 cm^{-1} active dans les deux résonances peut être associée sans hésitation. L'attribution des autres raies nécessite par contre une discussion, en l'absence de spectre des dérivés isotopiques. Les spectres de l'état excité S_1 de 4PPY sont très proches de ceux de 44BPY, du point de vue des intensités relatives et de l'activité. Ils présentent en particulier deux raies intenses au dessus de 1400 cm^{-1} , dont l'une est exaltée essentiellement dans l'UV (1570 cm^{-1}) et l'autre dans le visible (1483 cm^{-1}). Par analogie, nous les attribuons à deux composantes 8a et 8a', l'une peu modifiée et l'autre fortement abaissée par rapport à l'état fondamental. Par analogie encore, la raie intense à 965 cm^{-1} active dans la transition UV est attribuée à l'une des deux composantes du couple 12/12'. La raie intense du spectre visible à 936 cm^{-1} peut correspondre à la seconde composante de ce doublet ou à la composante 1' « en opposition de phase ». La raie à 1029 cm^{-1} active dans les deux transitions est attribuée au mode 18a et/ou 18a'. Les modes 19a et 19a' ne sont pas caractérisés précisément. Il est possible que l'un au moins soit juxtaposé au mode 8a' pour former la raie à 1483 cm^{-1} , intense sous excitation visible mais aussi faiblement activée en résonance UV.

S ₀	S ₁	Attributions
1612	1570	8a
1588	1483	8a'
1513	1483 ?	{ 19a
1481		
1283	1293	13
1235	1180	9a
1189	1140	9a'
1044	1029	{ 18a
(1020)		
1003	965	{ 12
(1020)		
985	936	1'
748	706	1
332	-	6a
604	-	6a'

Tableau IV.9 : Fréquences dans le *n*-hexane (en cm⁻¹) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de résonance de l'état excité S₁ de 4PPY. Les fréquences des modes corrélés de l'état fondamental sont indiquées.

II.5. Structure de l'état excité S_1 de 4PPY.

Les spectres Raman de l'état excité S_1 de 4PPY présentent clairement deux composantes pour les modes 8a et 9a. L'une est très exaltée en résonance UV et caractérisée par une fréquence proche de l'état fondamental. L'autre est exaltée en résonance visible et très abaissée en fréquence par rapport à l'état fondamental. Ce comportement est tout à fait comparable à celui observé pour l'état excité S_1 de 44BPY et indique, comme dans ce dernier cas, que l'un des cycles est fortement perturbé électroniquement tandis que le second l'est peu. Le mode 8a, qui correspond essentiellement à un mouvement d'élongation de cycle est le plus affecté puisque l'écart de fréquence entre les deux composantes est de 87 cm^{-1} . Cet écart est révélateur d'une différence importante de la densité électronique π sur chacun des deux cycles. De plus l'activité de résonance spécifique des modes dédoublés suggère que les deux cycles sont les chromophores des deux transitions sondées. Ces conclusions dénotent une indépendance électronique des deux cycles et la localisation de l'excitation électronique sur l'un d'eux. Ce dernier point est également suggéré par la fréquence de vibration du mode 13 caractéristique de l'élongation CC intercycle, qui est quasiment inchangée par rapport à l'état fondamental ($\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$). La liaison intercycle conserve probablement son caractère de simple liaison. A titre de comparaison, la fréquence du mode 13 s'élève à 1366 cm^{-1} dans l'état excité T_1 ($\Delta\nu = +83 \text{ cm}^{-1}$), révélant un renforcement important de la liaison intercycle et traduisant une délocalisation de l'excitation électronique sur l'ensemble de la molécule [18].

Les spectres obtenus dans le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et le *n*-hexane ne présentent pas de différences notables (figure IV.17). La nature et la structure de l'état excité S_1 de 4PPY ne sont donc pas fortement modifiées dans ces différents solvants. Contrairement à ce que nous avons mis en évidence pour l'état excité S_1 de 44BPY, la fréquence de vibration des modes 8a et 13 ne varie pas avec la polarité du solvant. Ceci confirme que ces variations de fréquence propres à 44BPY sont liées à la présence d'un second cycle pyridinique, et plus particulièrement à l'existence d'interactions de type liaison hydrogène avec un azote pyridinique du cycle non perturbé par la transition électronique.

En conclusion, la similarité des états excités S_1 de 4PPY et 44BPY du point de vue des spectres Raman de résonance, mais aussi des durées de vie (Chapitre I, Tableau I.2) et des spectres d'absorption électronique $S_1 \rightarrow S_n$ (Chapitre I, Tableau I.1) indique clairement l'existence d'une forte analogie structurale. En conséquence, l'état S_1 de 4PPY peut être caractérisé avec certitude comme résultant d'une configuration $n\pi^*$ où l'excitation est localisée sur le cycle pyridinique. Sa structure peut être décrite comme une pyridine excitée substituée par un groupement phényle peu perturbé. Les spectres obtenus ne fournissant aucune indication d'une distorsion hors du plan, nous proposons une conformation quasi-coplanaire. La nature $n\pi^*$ et la structure de cet état S_1 sont conservées dans les différents solvants utilisés (alcools, acétonitrile, *n*-hexane).

III. Etat excité S_1 de 22BPY.

L'analyse vibrationnelle que nous avons pu réaliser de manière détaillée pour l'état excité S_1 de 44BPY et 4PPY constitue une base précieuse pour la caractérisation structurale de l'état excité S_1 de 22BPY. Nous verrons en effet qu'en raison de l'abaissement du degré de symétrie lié à la position *ortho* des deux atomes d'azote par rapport à la liaison intercycle, l'interprétation des spectres Raman de résonance est plus complexe.

III.1. Dénombrement

Les études expérimentales de l'état fondamental S_0 par diffusion Raman et absorption infrarouge, ainsi que celles du radical anion et de l'état excité T_1 par Raman de résonance nano/microseconde, ont permis la caractérisation des propriétés vibrationnelles de ces espèces (chapitre I, §II). Une étude théorique détaillée des modes de vibration de symétrie A_g de l'état fondamental S_0 et du radical anion a révélé que l'analogie directe avec les modes de vibration des benzènes monosubstitués telle qu'elle a pu être établie pour 44BPY et 4PPY, n'est plus valable pour 22BPY [6]. Les DEP de la plupart des modes sont en effet significativement modifiées, à l'exception de celles des modes de cycle 8a, 8b, 12, 1, 6a et 6b. De ce fait, la notation de Wilson ne peut plus être utilisée.

Les différentes structures envisagées pour l'état excité S_1 de 22BPY se différencient d'une part, selon que les cycles sont équivalents, coplanaires ou non (comme celles proposées pour l'état excité S_1 de 44BPY), et d'autre part selon la possibilité d'arrangement des deux azotes en *cis* ou *trans* de la liaison intercycle. Ces différentes hypothèses structurales sont regroupées dans le tableau IV.10 avec le groupe ponctuel de symétrie correspondant.

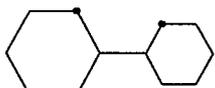
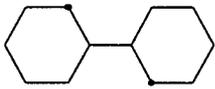
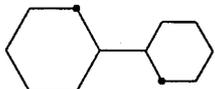
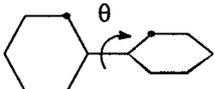
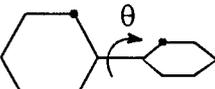
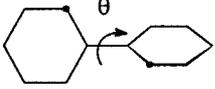
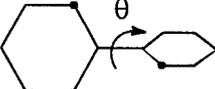
		cycles équivalents	cycles non équivalents
cycles coplanaires	<i>cis</i>	 C_{2v}	 C_s
	<i>trans</i>	 C_{2h}	 C_s
cycles non coplanaires	<i>cisoïde</i>	 $C_2(y)$	 C_1
	<i>transoïde</i>	 $C_2(x)$	 C_1

Tableau IV.10 : hypothèses structurales pour l'état excité S_1 de 22BPY et groupe ponctuel de symétrie correspondant.

Les propriétés de symétrie des 54 modes normaux de vibration de 22BPY diffèrent selon l'hypothèse structurale considérée. Le tableau IV.11 présente les corrélations entre les modes du biphenyle [1] (ν_{CH} exclus) dans la structure coplaire de symétrie D_{2h} et ceux des différentes structures de 22BPY proposées dans le tableau IV.10. Rappelons que 22BPY possède deux vibreurs CH de moins que le biphenyle, soit deux modes de déformation δ_{CH} dans le plan ($1B_{3g}+1B_{2u}$) et deux modes de déformation γ_{CH} hors du plan ($1B_{2g}+1B_{3u}$). Dans l'hypothèse d'une activité de Franck-Condon, seuls les modes de vibration totalement symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel considéré sont actifs en Raman de résonance. Ce sont les modes A_g , A_1 , A' et A des symétries C_{2h} , C_{2v} , C_s et C_2 respectivement. En symétrie C_1 , les 54 modes de la molécule sont totalement symétriques.

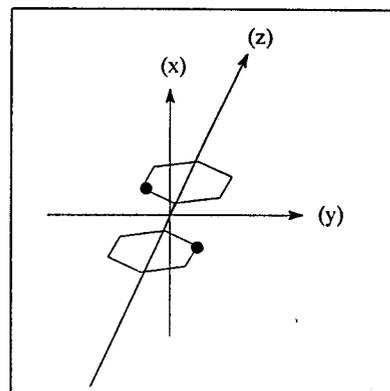
<i>trans</i> -22BPY C_{2h}	Biphényle D_{2h}			<i>cis</i> -22BPY C_{2v}
	Sym	Modes internes des cycles ^a	Modes inter-cycle	
15 A_g	$8A_g$	8a, 19a, 9a, 18a, 12, 1, 6a	13 (ν_{ic})	15 A_1
8 B_g	$4A_u$	17a', 10a', 16a'	ω	9 A_2
14 B_u	$3B_{1g}$	17a, 10a, 16a		14 B_1
9 A_u	$7B_{1u}$	8a', 19a', 9a', 18a', 12', 1', 6a'		8 B_2
	$6B_{2g}$	5, 17b, 11, 4, 16b	Γ_1	
	$8B_{2u}$	8b', 19b', 14', 3', 9b', 18b', 6b'	Δ_2	
	$8B_{3g}$	8b, 19b, 14, 3, 9b, 18b, 6b	Δ_1	
	$6B_{3u}$	5', 17b', 11', 4', 16b'	Γ_2	

^a modes d'élongation des liaisons CH non compris

<i>trans</i> -22BPY		
C_s	C_{2h}	$C_2(x)$
29 A'	15 A_g	24 A
17 A''	8 B_g	22 B
	14 B_u	
	9 A_u	

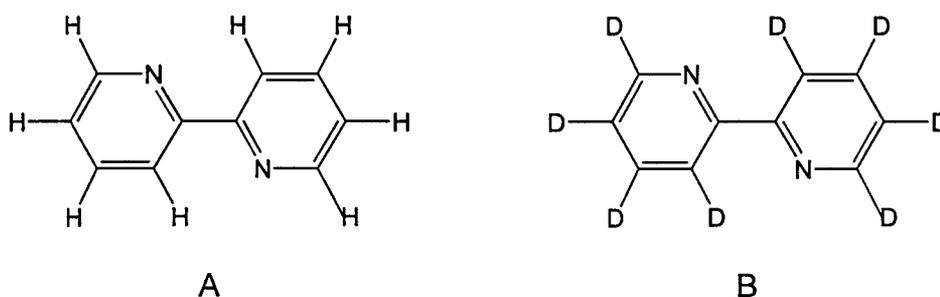
<i>cis</i> -22BPY		
C_s	C_{2v}	$C_2(y)$
29 A'	15 A_1	24 A
17 A''	9 A_2	22 B
	14 B_1	
	8 B_2	

Tableau IV.11 : Corrélation entre le dénombrement du biphényle dans la symétrie D_{2h} et ceux de 22BPY dans les symétries C_{2h} , C_{2v} , C_2 et C_s (ν_{CH} exclus). Les modes du biphényle n'existant pas dans 22BPY sont indiqués en italique.



III.2. Résultats expérimentaux

Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance picoseconde de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 [A] et du dérivé perdeutérié 22BPY- d_8 [B] dans le domaine spectral 1800-300 cm^{-1} . Aucune raie n'étant détectée en dessous de 600 cm^{-1} , nous ne présentons que la région spectrale 1800-500 cm^{-1} . La région en dessous de 300 cm^{-1} n'a pas pu être étudiée sur notre installation à cause de la diffusion Rayleigh.



Pour bénéficier de l'effet de résonance, les conditions expérimentales de sonde sont définies en fonction du spectre d'absorption picoseconde de l'état excité S_1 de 22BPY [8] qui présente dans tous les solvants étudiés, une forte bande dans l'UV ($\lambda_{max} = 363 - 367$ nm) et une autre plus large et moins intense dans le visible ($\lambda_{max} = 525 - 530$ nm) (figure IV.18). Tous les spectres ont été enregistrés 15 ou 20 ps après photoexcitation des molécules en solution (10^{-3} M).

Les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 en solution aqueuse ont été enregistrés à 370 et 532 nm (figure IV.19). Ils ont également été enregistrés à 370 nm en solution dans le méthanol, l'éthanol, l'acétonitrile et le *n*-hexane (figure IV.20). Les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 du dérivé perdeutérié 22BPY- d_8 en solution dans l'eau et le méthanol ont été enregistrés à 370 nm et 532 nm (figures IV.21 et IV.22).

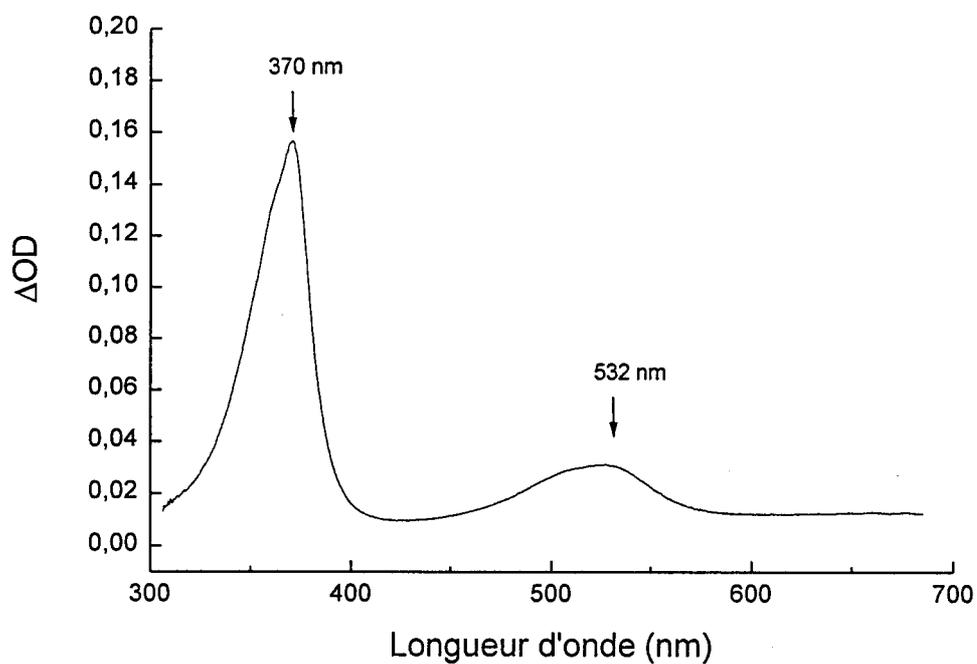


Figure IV.18 : Spectre d'absorption de l'état excité S_1 de 22BPY enregistré 5 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution aqueuse de 22BPY.

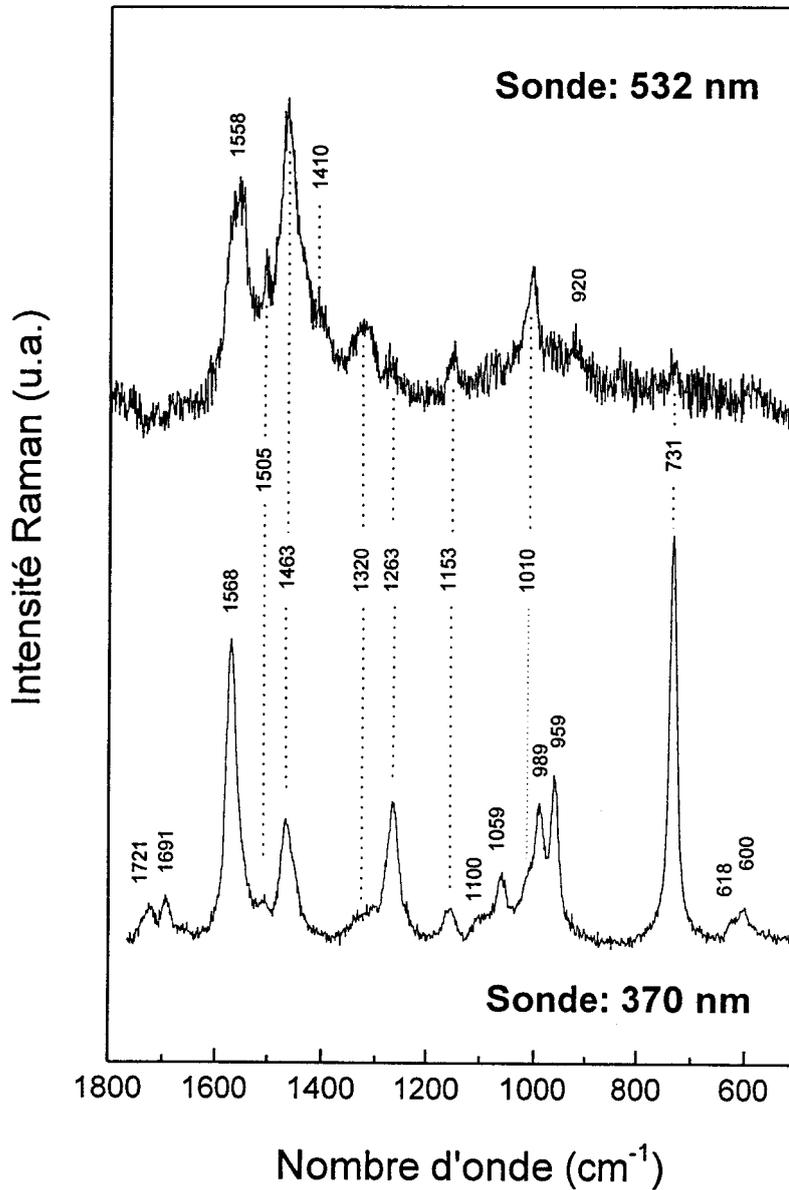


Figure IV.19 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 enregistrés à 532 nm et 370 nm pour un retard de 20 ps après photoexcitation à 266 nm et 247 nm respectivement d'une solution aqueuse de 22BPY- h_8 (10^{-3} M).

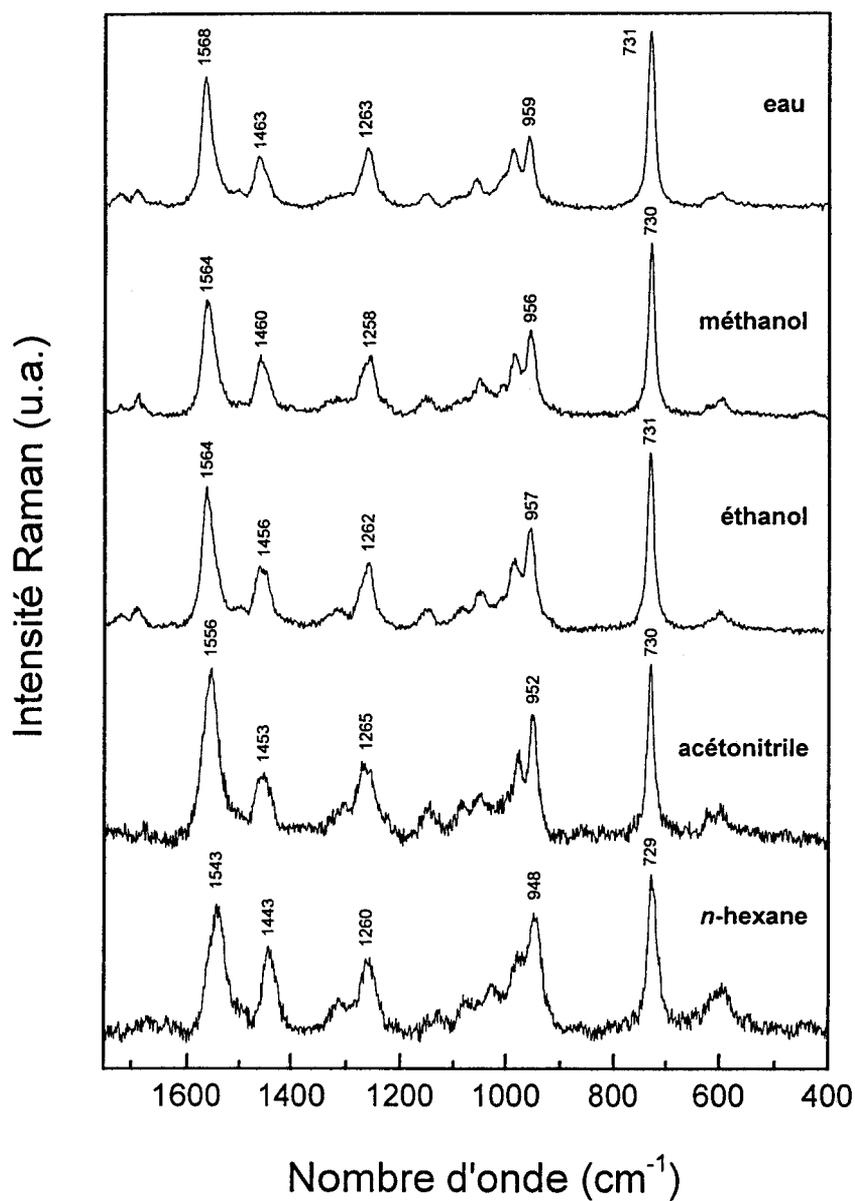


Figure IV.20 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY en solution dans différents solvants (10^{-3} M), enregistrés en résonance à 370 nm, 15 ps après photoexcitation des solutions à 247 nm.

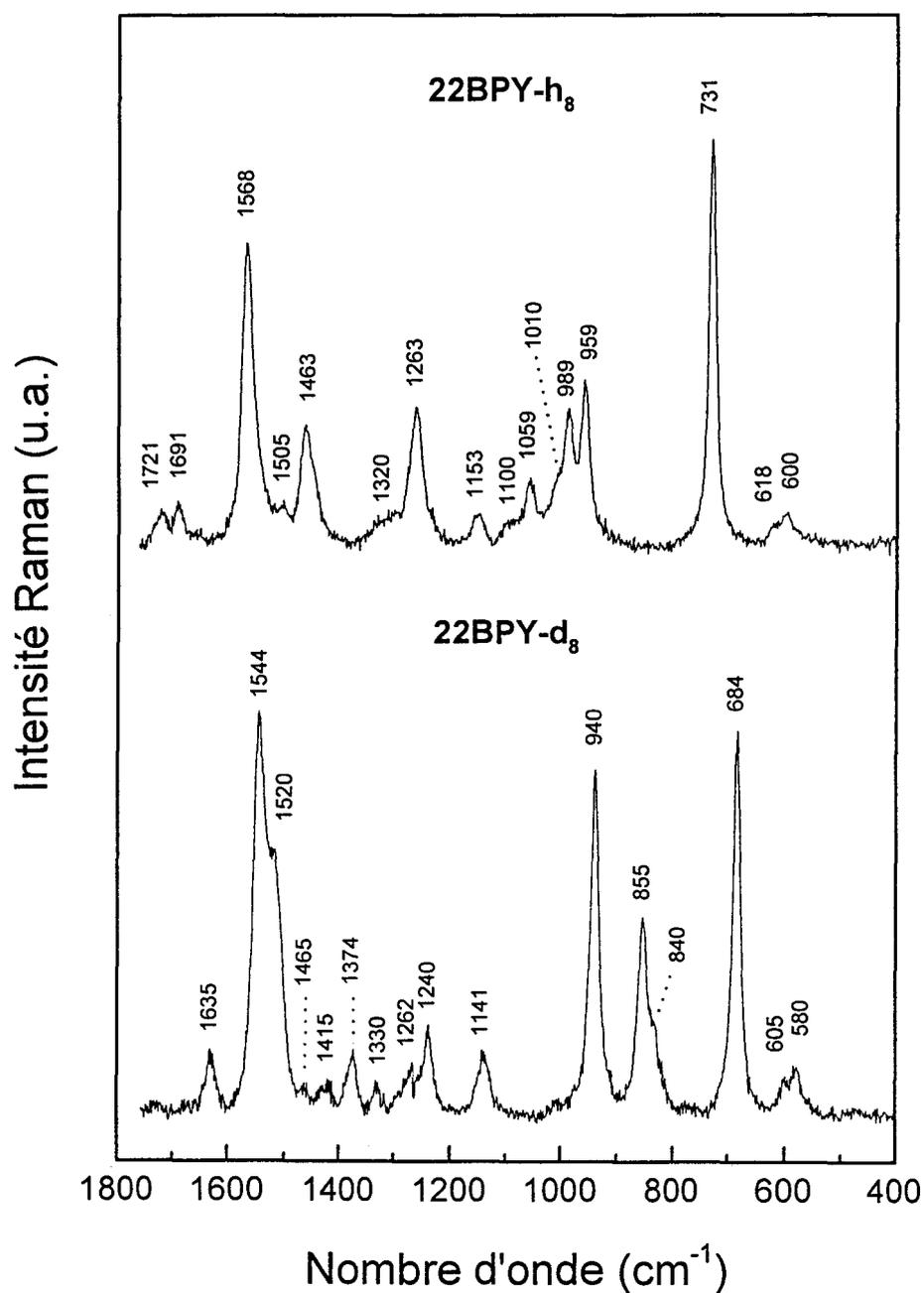


Figure IV.21: Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY-h₈ et du dérivé perdeutérié 22BPY-d₈ enregistrés à 370 nm pour un retard de 20 ps après photoexcitation à 247 nm des molécules en solution aqueuse (10^{-3} M).

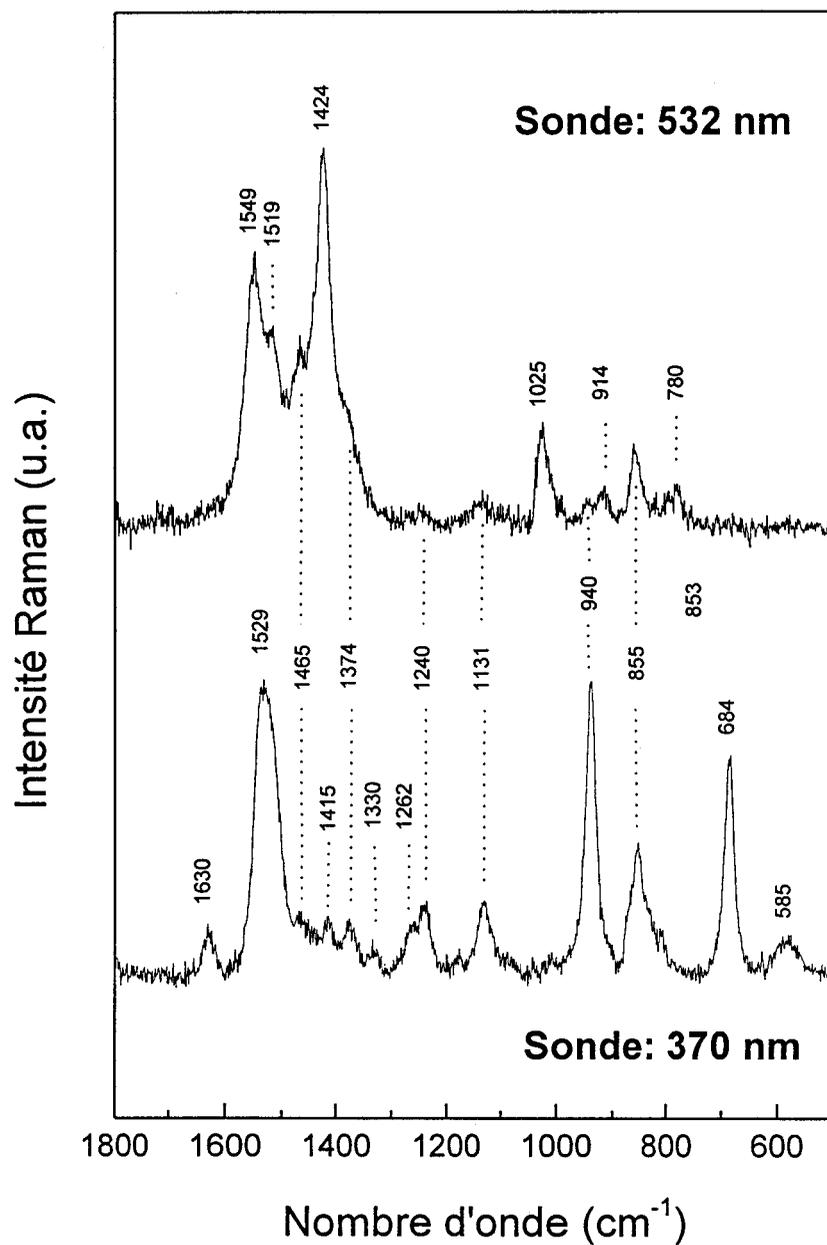


Figure IV.22: Spectres Raman de résonance de l'état excité S₁ de 22BPY-d₈ enregistrés à 532 nm et 370 nm, pour un retard de 20 ps après photoexcitation à 266 nm et 247 nm respectivement d'une solution de 22BPY-d₈ dans le méthanol (10⁻³ M).

III.3. Activité Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY.

Nous dénombrons 19 raies entre 1800 et 300 cm^{-1} (figure IV.19) pour le dérivé h_8 . Celles observées en solution aqueuse à 1721 et 1691 cm^{-1} , actives à 370 nm, peuvent être attribuées aux combinaisons de la raie très intense à 731 cm^{-1} avec respectivement celles à 989 et 959 cm^{-1} . La raie à 1463 cm^{-1} active à 370 nm contient probablement une certaine contribution de l'harmonique de la raie à 731 cm^{-1} , mais correspond aussi à un mode fondamental puisqu'elle est également active à 532 nm où celle à 731 cm^{-1} n'apparaît par contre pas. 17 raies sont donc attribuables à des modes de vibration fondamentaux de l'état excité S_1 de 22BPY. Nous en dénombrons 9 essentiellement actives en résonance à 370 nm (1568, 1263, 1100, 1059, 989, 959, 731, 618 et 600 cm^{-1}), 6 actives essentiellement en résonance à 532 nm (1558, 1505, 1410, 1320, 1010 et 920 cm^{-1}) et 2 actives dans les deux excitations (1463 et 1153 cm^{-1}). Il est possible que d'autres raies actives ne soient pas discernables du fait de certaines bandes larges et mal résolues dans les régions 1600-1400 cm^{-1} et 1100-950 cm^{-1} , et de la faible intensité du spectre excité à 532 nm. Pour le dérivé d_8 , nous observons 20 raies, dont l'une correspondant certainement à une combinaison (1635 cm^{-1}). 19 raies sont donc attribuables à des modes fondamentaux. Dans l'hypothèse d'une activité de résonance Raman restreinte aux modes totalement symétriques, nous allons tenter de voir si, comme pour 44BPY et 4PPY, l'activité observée fournit des indications sur la structure de l'état excité S_1 de 22BPY. L'analyse de l'activité attendue pour chaque région spectrale dérive de celle établie pour le biphényle (tableau IV.1).

Dans un premier temps, l'absence manifeste de raies caractéristiques de modes hors du plan entre 900 et 600 cm^{-1} suggère une géométrie plane en défaveur des structures de symétrie C_1 ou C_2 . En outre, l'activité attendue pour la structure C_1 (42 modes entre 1800 et 300 cm^{-1}) est bien plus importante que celle observée. L'activité attendue en symétrie C_2 (21 ou 22 modes entre 800 et 300 cm^{-1} en symétrie $C_2(y)$ ou $C_2(x)$ respectivement) est plus conforme mais prédit 4 modes seulement entre 1100 et 950 cm^{-1} alors que 6 sont observés dans cette région. Notons qu'une géométrie coplanaire est en accord avec les résultats d'études théoriques antérieures [19,20].

L'hypothèse d'un état excité S_1 avec deux cycles équivalents coplanaires en conformation *cis* C_{2v} ou *trans* C_{2h} ne permet pas de rendre compte de l'activité Raman de résonance observée, plus

importante que celle attendue dans ces deux cas (15 modes entre 1800 et 300 cm^{-1} en C_{2v} et 14 en C_{2h}). D'autre part, comme ci-dessus, 4 modes seulement sont attendus entre 1100 et 950 cm^{-1} et un seul mode (6b) vers 600 cm^{-1} , pour 6 raies et 2 raies observées respectivement dans ces deux régions.

Nous pouvons également envisager un mélange de ces deux isomères *cis* et *trans*. La superposition des deux spectres permettrait d'expliquer le nombre de raies observées dans chaque région. Elle devrait cependant conduire à un dédoublement de toutes les raies avec de faibles écarts de fréquence au sein de chaque doublet. Les spectres présentés figures IV.19 et IV.22 ne semblent pas présenter un tel comportement. Si quelques raies paraissent effectivement dédoublées (1544/1520 cm^{-1} , 855/840 cm^{-1} et 605/580 cm^{-1} pour le dérivé d_8 dans l'eau), la plupart d'entre elles ne le sont pas. En particulier, les raies très fines et intenses à 731 cm^{-1} pour le dérivé h_8 , et 940 ou 684 cm^{-1} pour le dérivé d_8 , dont les profils sont parfaitement symétriques, présentent manifestement une seule composante. Bien que nous ne pouvons pas la rejeter avec certitude, l'hypothèse de deux spectres superposés paraît peu satisfaisante.

Il apparaît donc que l'hypothèse structurale la mieux adaptée aux spectres expérimentaux est celle dans laquelle les deux cycles sont non équivalents. Elle permet en effet d'expliquer simultanément l'activité de 2 modes vers 600 cm^{-1} (3 sont attendus), 1 mode vers 700 cm^{-1} (1 seul est attendu) et 6 modes entre 900 et 1000 cm^{-1} (9 sont attendus). Une conformation *trans* semble d'autre part la plus probable. Rappelons en effet que l'état fondamental S_0 et l'état excité T_1 sont plans et de conformation *trans*, cet arrangement étant celui pour lequel la gêne stérique entre les hydrogènes en *ortho* de la liaison intercycle et la répulsion entre les azotes sont minimisées [6].

En conclusion, deux possibilités peuvent être retenues : une structure coplanaire asymétrique de symétrie C_s avec deux cycles non équivalents, ou un mélange de deux isomères *cis* et *trans* de symétries C_{2h} et C_{2v} . La première semble cependant la mieux adaptée à l'activité observée. De plus, puisque l'état S_1 est de même nature $n\pi^*$ que celui de 44BPY, il semble logique que l'on ait le même comportement concernant la configuration électronique dans ces deux molécules très proches, c'est à dire une localisation de l'excitation sur un seul cycle. Ceci est un argument supplémentaire en faveur d'une structure asymétrique.

Pour 44BPY, nous avons montré que les fréquences observées confirment cette structure asymétrique. Nous allons effectuer la même analyse pour 22BPY, sur la base de l'attribution des spectres présentée dans le paragraphe suivant.

III.4. Attribution des spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 et du dérivé perdeutérié 22BPY- d_8 .

Deux remarques préliminaires doivent être faites. Du fait de la symétrie moins élevée de 22BPY, qui se traduit par une plus grande activité Raman de résonance et une redistribution des énergies potentielles des modes, l'attribution est plus complexe que celle présentée pour l'état excité S_1 de 44BPY. De plus, davantage de raies sont observées entre 1600 et 1200 cm^{-1} sur le spectre du dérivé perdeutérié que sur celui du dérivé perhydrogéné, pour lequel certaines d'entre elles doivent être superposées. De ce fait, l'attribution ne peut pas être donnée de façon aussi précise que dans ce dernier cas. Une attribution rigoureuse nécessiterait un calcul théorique. Nous proposons cependant une attribution approximative établie par interprétation des déplacements isotopiques observés dans le dérivé perdeutérié 22BPY- d_8 et par comparaison avec les analyses vibrationnelles expérimentales et théoriques antérieures relatives à l'état fondamental S_0 , aux radicaux anion et N-hydrogéné. En particulier, les spectres de l'état excité S_1 de 22BPY excités à 370 nm sont proches, du point de vue de l'activité et des intensités relatives, de ceux du radical anion sondés à 390 nm (figure IV.23) et dont l'attribution a été bien établie dans une étude théorique [6]. Ces caractéristiques communes permettent, à défaut d'une attribution précise de la plupart des raies, une localisation des principaux modes de vibration attendus. Cette analyse est basée sur l'hypothèse d'une symétrie moléculaire C_s dans laquelle tous les modes dans le plan sont attendus actifs (ils correspondent aux modes A_g et B_u de l'état fondamental S_0 actifs respectivement en Raman et en infrarouge). Les fréquences et les attributions des différentes raies Raman de résonance de l'état excité S_1 des 22BPY- h_8 et 22BPY- d_8 , ainsi que leur correspondance avec les modes de l'état fondamental S_0 , sont regroupées dans les tableaux IV.12 et IV.13.

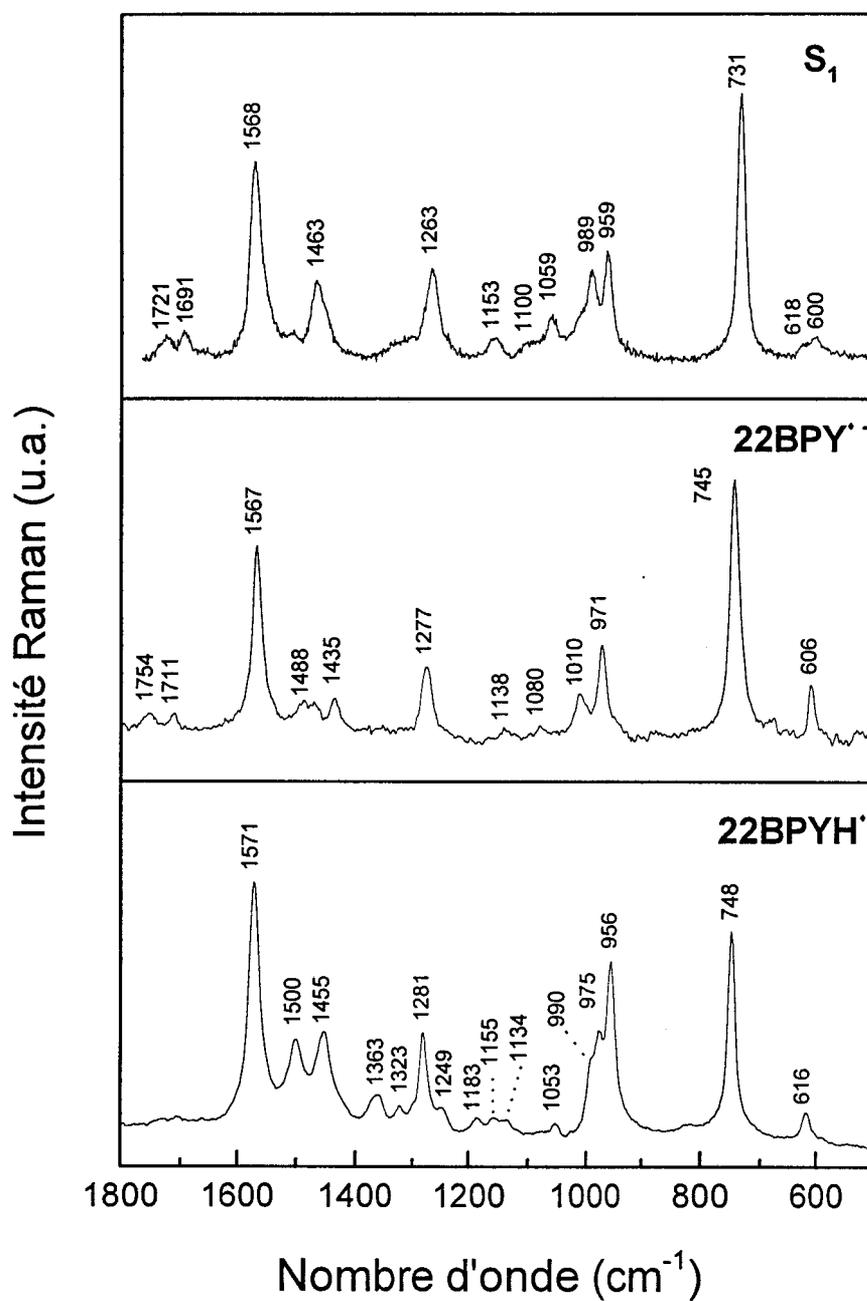


Figure IV.23 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de 22BPY- h_8 (enregistré à 370 nm), du radical anion 22BPY $^{\bullet-}$ (390 nm) et du radical N-hydrogéné 22BPYH $^{\bullet}$ (370 nm).

Description approximative des modes	S ₀		S ₁
	A _g	B _u	
v(cycle)	1590	-	} { 1568 ^a 1558 ^b
v(cycle)	-	1579	
v(cycle)	1572	-	
v(cycle)	-	1553	
δ(CH)+v(cycle)	1482	-	} { 1505 ^b 1463 ^{a,b} 1410 ^b
δ(CH)+v(cycle)	-	1448	
δ(CH)+v(cycle)	1446	-	
δ(CH)+v(cycle)	-	1410	
δ(CH)	1311	-	} { 1320 ^b
v(i.c.)+Δ(cycle)	1300	-	
v(cycle)	-	1265	} { 1263 ^a
v(cycle) + δ(CH)	-	1250	
v(cycle)	1234	-	} { 1153 ^{a,b}
δ(CH)	1147	-	
δ(CH)	-	1138	
Δ(cycle)+ δ(CH)	1094	-	
v (cycle)+ δ(CH)	-	1083	} { 1100 ^a 1059 ^a 1010 ^b 989 ^a 959 ^a 920 ^b
Δ(cycle)+ δ(CH)	1044	-	
Δ(cycle)+ δ(CH)	-	1063	
Δ(cycle)+v(cycle)	-	1040	
Δ(cycle)+v(cycle)	995	-	
Δ(cycle)+v(cycle)	-	991	
Δ(cycle)+v(cycle)	765	-	
Δ(cycle)	-	651	
Δ(cycle)	-	618	
Δ(cycle)	615	-	

Tableau IV.12 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions des raies Raman de résonance de l'état excité S₁ de 22BPY-h₈. Les exposants a et b désignent les raies exaltées en résonance UV et visible respectivement.

Description approximative des modes	S ₀		S ₁
	A _g	B _u	
v(cycle)	-	1559	} { 1544 ^{a,b} 1520 ^{a,b}
v(cycle)	1557	-	
v(cycle)	1542	-	
v(cycle)	-	1529	
δ(CD)+v(cycle)	1415	-	} { 1465 ^b 1424 ^b 1415 ^a 1374 ^{a,b} 1330 ^a
δ(CD)+v(cycle)	1348	-	
δ(CD)+v(cycle)	-	1345	
δ(CD)+v(cycle)	-	1300	
v(cycle)	-	1245	} { 1262 ^a 1240 ^{a,b} 1141 ^{a,b}
v(cycle)	1234	-	
v(i.c.)+Δ(cycle)	1191	-	
Δ(cycle)+v(cycle)	-	1033	} { 1025 ^b 940 ^a 914 ^b
δ(CD)	1020	-	
Δ(cycle)+v(cycle)	-	990	
Δ(cycle)+v(cycle)	970	-	
v(cycle)+ δ(CD)	-	965	} { 855 ^b 840 ^a 780 ^b
Δ(cycle)+ δ(CD)	874	-	
δ(CD)	-	850	
Δ(cycle)+ δ(CD)	-	841	
δ(CD)	835	-	} { 684 ^a
Δ(cycle)+ δ(CD)	815	-	
Δ(cycle)+ δ(CD)	-	801	} { 605 ^a 580 ^a
Δ(cycle)+v(cycle)	721	-	
Δ(cycle)	-	664	
Δ(cycle)	-	618	} { 605 ^a 580 ^a
Δ(cycle)	593	-	

Tableau IV.13 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions des raies Raman de résonance de l'état excité S₁ de 22BPY-d₈. Les exposants a et b désignent celles actives en résonance UV et visible respectivement.

Les raies situées dans la région des basses fréquences sur le spectre du dérivé h_8 excité à 370 nm sont attribuables sans ambiguïté. La raie très intense à 731 cm^{-1} est ainsi caractéristique de la composante « en phase » couplée analogue au mode 1 du biphenyle. Peu sensible à l'effet de substitution isotopique elle est déplacée à 684 cm^{-1} ($\Delta\nu = -47\text{ cm}^{-1}$) dans le dérivé d_8 . Les deux faibles raies à 618 et 600 cm^{-1} que l'on retrouve à 605 et 580 cm^{-1} dans le dérivé d_8 sont également attribuées à deux des trois modes de déformation de cycle attendus dans cette région, dérivés des modes 6a', 6b et 6b' du biphenyle. La raie à 1153 cm^{-1} , exaltée dans les deux excitations, est caractéristique d'un mode de déformation de liaison CH. Elle est attendue très déplacée par substitution isotopique, certainement dans la bande large asymétrique vers 850 cm^{-1} sur le spectre du dérivé d_8 . Par analogie directe avec le radical anion, la raie à 1263 cm^{-1} exaltée exclusivement par excitation à 370 nm (1277 cm^{-1} sur le spectre du radical anion) et celle à 1320 cm^{-1} exaltée exclusivement par excitation à 532 nm (1338 cm^{-1} sur le spectre du radical anion) sont attribuées respectivement à une vibration d'élongation de cycle située à 1236 cm^{-1} à l'état S_0 et à un mode proche du mode 13 du biphenyle, à forte contribution de l'élongation CC intercycle (1300 cm^{-1} pour S_0). Ces raies étant larges, il se peut que d'autres modes attendus dans cette région aient une contribution additionnelle. La raie intense à 1568 cm^{-1} sur le spectre du dérivé h_8 excité à 370 nm est dédoublée en deux composantes à 1544 cm^{-1} ($\Delta\nu = -24\text{ cm}^{-1}$) et 1520 cm^{-1} ($\Delta\nu = -48\text{ cm}^{-1}$) sur le spectre du dérivé d_8 enregistré dans l'eau. Dans le méthanol, un élargissement est clairement observé bien que les deux composantes ne soient pas distinctes. Ces effets indiquent clairement la présence de deux modes de vibration dans cette région pour lesquels les déplacements isotopiques et les intensités sont conformes à des modes de type 8a ou 8b. Une même constatation s'applique à la raie à 1558 cm^{-1} active avec la transition visible.

L'attribution des autres raies Raman est beaucoup plus délicate. Le massif entre 1550 et 1400 cm^{-1} sur le spectre du dérivé h_8 contient probablement les 2 modes ν_{cycle} et les 4 modes $\nu_{\text{cycle}} + \delta_{\text{CH}}$ attendus dans cette région. Les différentes raies entre 1500 et 1300 cm^{-1} sur le spectre du dérivé d_8 en sont caractéristiques. 5 raies ressortent du massif entre 1100 et 950 cm^{-1} (1100 , 1059 , 1010 , 989 et 959 cm^{-1}) sur le spectre du dérivé h_8 excité à 370 nm. La raie intense du dérivé perdeutérié à 940 cm^{-1} est caractéristique d'une mode peu sensible à la substitution isotopique. Il peut s'agir d'un mode d'élongation et/ou de déformation de cycle attendu(s) dans cette région, indifféremment attribués aux raies à 989 et 959 cm^{-1} du spectre de l'espèce perhydrogénée. Les trois autres raies à 1100 , 1059 et 1010 cm^{-1} , cette dernière très exaltée en résonance à 532 nm,

sont manifestement très déplacées dans le dérivé -d₈, vraisemblablement dans la bande large vers 850 cm⁻¹. De tels abaissements de fréquence sont caractéristiques de modes mixtes de déformation de cycle et de liaisons CH attendus dans cette région.

III.5. Structure de l'état excité S₁ de 22BPY

Le manque de précision dans l'attribution des spectres Raman de résonance ne permet pas d'établir une correspondance exacte entre les modes de vibration de l'état excité S₁ et l'état fondamental S₀. Une analyse des variations de fréquence entre les deux états en terme de modifications structurales est donc particulièrement difficile à réaliser. Nous n'avons pas vraiment localisé de modes caractéristiques de chacun des cycles et un dédoublement des vibrations en deux composantes, l'une propre à un cycle perturbé et l'autre à un cycle non perturbé, n'apparaît pas aussi clairement que pour 44BPY. Seule l'activité Raman de résonance dénote une structure avec deux cycles de configurations différentes. Nous avons cependant attribué le mode caractéristique de la vibration d'élongation intercycle à une raie centrée à 1320 cm⁻¹. Comme pour 44BPY, sa fréquence est moins élevée que celle de l'état excité T₁ (1366 cm⁻¹), et dans une moindre mesure, que celle du radical anion (1338 cm⁻¹), mais légèrement supérieure à celle de l'état fondamental S₀ (1300 cm⁻¹). Cette observation suggère que la liaison intercycle de l'état excité S₁ n'est pas fortement renforcée par rapport à l'état fondamental S₀ et reste essentiellement de caractère σ . Elle dénote une faible délocalisation des électrons π entre les deux cycles, qui contraste avec l'importante distorsion quinoïdale caractérisant l'état excité T₁ et le radical anion. Le caractère simple de la liaison intercycle est en accord avec la dissymétrie des cycles pyridiniques suggérée par l'activité Raman de résonance. Par analogie avec la structure établie pour l'état excité S₁ de 44BPY, ces résultats nous conduisent à attribuer cette modification de structure à un confinement de l'excitation électronique $n\pi^*$ sur un seul cycle. A ce stade seule une attribution précise des spectres Raman de S₁ à partir de calculs de chimie quantique permettrait de confirmer cette hypothèse.

Chapitre IV

Les spectres obtenus dans différents solvants sont proches et n'indiquent pas de modifications structurales importantes (figure IV.20). Seule une légère augmentation de la fréquence de vibration des raies situées au dessus de 1400 cm^{-1} est observée avec l'accroissement de la polarité du solvant (Tableau IV.14). La vibration d'élongation de cycle localisée à 1545 cm^{-1} dans le *n*-hexane passe ainsi à 1568 cm^{-1} dans l'eau ($\Delta\nu=+23\text{ cm}^{-1}$) et la vibration mixte d'élongation de cycle et de déformation des liaisons CH passe de 1444 à 1463 cm^{-1} ($\Delta\nu=+19\text{ cm}^{-1}$) dans les mêmes solvants. Ce comportement est similaire à celui observé pour 44BPY et peut être interprété par analogie comme reflétant une tendance à la délocalisation de la perturbation électronique résultant d'effets de solvation de la fonction imine du cycle non excité.

Modes	eau	éthanol	acétonitrile	n-hexane
$\nu(\text{cycle})$	1568	1564	1558	1545
$\nu(\text{cycle}) + \delta(\text{CH})$	1463	1465	1455	1444

Tableau IV.14 : fréquences de vibration des modes $\nu(\text{cycle})$ et $\nu(\text{cycle})+\delta(\text{CH})$ pour quelques solvants.

- REFERENCES -

- [1] B. Pasquier, J.M. Lebas, *J. Chim. Phys.* **64**, 765, 1967.
- [3] E.B. Wilson, *Phys. Rev.* **45**, 706, 1934.
- [3] G. Varsanyi, *Assignments for vibrational spectra of seven hundreds benzene derivates*, Vol.1, L. Lang Ed., Adam Hilger : London, 1974.
- [4] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Chem. Phys.* **91**(4), 2153, 1989.
- [5] L. Ould-Moussa, O. Poizat, M. Castella-Ventura, G. Buntinx, E. Kassab, *J. Phys. Chem.* **100**, 2072, 1996.
- [6] L. Ould-Moussa, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1997.
- [7] M. Castella-Ventura, E. Kassab, *J. Raman. Spectrosc.* **29**, 1998.
- [8] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **100**, 19380, 1996.
- [9] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3487, 1951.
- [10] Y. Sasaki, H.O. Hamaguchi, *Spectrochim. Acta*, **50A**, 8/9, 1475, 1994.
- [11] G. Buntinx, L. Bussotti, Résultats non publiés.
- [12] G. Buntinx, P. Valat, V. Wintgens, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **95**, 9347, 1991.
- [13] F. Elisei, U. Mazzucato, H. Görner, D.J. Schulte-Frohlinde, *Photochem. Photobiol.* **50A**, 209, 1989.
- [14] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH, 1990.
- [15] V. Dewaele, Thèse de Doctorat de L'université Lille I, en préparation.
- [16] V.J. Eaton, D.J. Steele, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1601, 1976.
- [17] G. Zerbi, S. Sandroni, *Spectrochim. Acta* **24A**, 511, 1968.
- [18] G. Buntinx, R. Naskecki, C. Didierjean, O. Poizat, *J. Phys. Chem.* **101**, 8768, 1997.
- [19] M. Yagi, M. Makiguchi, A. Ohnuki, K. Suzuki, J. Higuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **58**, 22, 1985.
- [20] E. Castellucci, L. Angeloni, G. Marconi, E. Venuti, I. Baraldi, *J. Phys. Chem.* **94**, 1740, 1990.

CONCLUSION

Nous avons caractérisé dans cette étude, au moyen de la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps, la photoréactivité des 4,4'-bipyridine (44BPY), 4-phényl-pyridine (4PPY) et 2,2'-bipyridine (22BPY) en solution à l'échelle picoseconde ainsi que les propriétés structurales de l'état excité S_1 ($n\pi^*$) de ces espèces, qui est l'intermédiaire réactionnel fondamental à cette échelle de temps.

L'obtention de spectres Raman de haute qualité de l'état excité S_1 de 44BPY, pour la molécule perhydrogénée $-h_8$ et ses dérivés deutériés $-d_4$ et $-d_8$, en résonance avec deux transitions électroniques $S_1 \rightarrow S_n$, a permis de caractériser vibrationnellement cet état excité de très courtes durées de vie (< 50 ps). L'analyse de ces spectres, effectuée en partie par comparaison avec des études vibrationnelles antérieures réalisées pour l'état fondamental, le radical anion et le radical N-hydrogéné de 44BPY, a permis d'établir une attribution complète et rigoureuse des raies observées. Cette analyse nous a conduit à proposer une structure de S_1 permettant une interprétation cohérente de l'ensemble des données spectrales (activité, fréquences de vibration, intensités de résonance). Cette structure est caractérisée par un cycle pyridinique fortement perturbé, dont les liaisons CC sont globalement affaiblies relativement à celles dans l'état fondamental, le second cycle restant très peu perturbé. La liaison intercycle apparaît également peu modifiée et conserve un caractère de simple liaison. Aucune indication d'une distorsion hors du plan n'étant décelée, une conformation coplanaire des deux cycles, de symétrie C_{2v} , semble probable. Nous avons interprété cette structure asymétrique comme révélatrice d'une localisation de l'excitation électronique sur le cycle perturbé. Celle-ci est d'autant plus localisée que le solvant est peu polaire. Dans les solvants protiques notamment (alcools, eau), l'existence d'une liaison hydrogène entre le solvant et l'atome d'azote du cycle non excité tend à délocaliser partiellement l'excitation sur l'ensemble de la molécule.

Concernant l'état S_1 de 4PPY, malgré des spectres expérimentaux de moins bonne qualité que ceux de 44BPY, nous avons conclu que les propriétés vibrationnelles sont similaires pour les deux molécules, ce qui nous a conduit à proposer une structure analogue résultant du confinement de l'excitation électronique sur le cycle pyridinique.

Conclusion

Enfin l'interprétation des spectres Raman de l'état excité S_1 de 22BPY est apparue plus complexe du fait de la symétrie réduite de la molécule et n'a pas pu être réalisée de manière aussi détaillée que pour 44BPY et 4PPY. L'analyse de l'activité Raman de résonance est cependant également en faveur d'une structure plane asymétrique dans laquelle les deux cycles pyridiniques possèdent des géométries différentes. Elle nous permet de proposer par analogie que l'excitation électronique est localisée sur un seul cycle pyridinique.

Ce parallélisme des structures et distributions électroniques des trois hétérocycles étudiés à l'état S_1 est en accord avec la nature $n\pi^*$ commune de cet état excité et la ressemblance des spectres d'absorption électroniques transitoires $S_1 \rightarrow S_n$. De ce point de vue, l'état S_1 de 44BPY, 4PPY et 22BPY est très différent de l'état excité triplet T_1 et du radical anion de ces espèces qui sont caractérisés par une distorsion quinoïdale délocalisée symétriquement sur les deux cycles. Il semble par contre beaucoup plus proche structurellement du radical N-hydrogéné, avec lequel des corrélations manifestes sont observées du point de vue des propriétés vibrationnelles.

En ce qui concerne la photoréactivité dans le domaine picoseconde, les différents spectres que nous avons enregistrés entre 0 et 150 ps après photoexcitation dans l'eau et l'acétonitrile indiquent, en accord avec des résultats antérieurs obtenus par absorption transitoire, que l'état excité S_1 de 22BPY, 44BPY et 4PPY est désactivé essentiellement par croisement intersystème pour former l'état excité T_1 . Dans les alcools, une réaction parallèle très rapide de formation d'un radical N-hydrogéné est clairement observée pour 44BPY et 4PPY. Nous avons identifié avec certitude l'espèce précurseur de ce radical comme étant l'état excité S_1 , les études par absorption n'ayant pas apporté de réponse définitive sur ce point en raison du manque de résolution spectrale. Afin de mieux comprendre le mécanisme de cette réaction de photoréduction, nous avons enregistré les spectres du radical formé dans différents alcools marqués isotopiquement. L'analyse des variations de fréquence indique que le radical est obtenu par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle de l'alcool et non du groupement hydroxyle comme le suggéraient les résultats obtenus par absorption transitoire. Cette réaction est identique à celle mise en évidence antérieurement à partir de l'état triplet T_1 , ce qui est assez inattendu compte tenu de sa cinétique beaucoup plus rapide. En raison de la durée de vie très courte de S_1 , elle ne peut avoir lieu que si les deux partenaires réactionnels sont en contact avant photoexcitation.

Cette condition est réalisée s'ils sont liés par liaison hydrogène. Cette liaison n'intervient pas dans le mécanisme réactionnel proprement dit mais joue un rôle essentiel en maintenant les espèces réactives en contact, ce qui confère à la réaction un caractère non diffusionnel et assure un rendement important malgré l'extrême brièveté de la durée de vie de l'état S_1 précurseur. Bien que du point de vue de la multiplicité, de l'énergie et de la nature électronique, la réactivité de l'état excité S_1 ($n\pi^*$) vis à vis des donneurs d'atome d'hydrogène soit attendue supérieure à celle de l'état T_1 ($\pi\pi^*$), elle reste exceptionnellement élevée pour une réaction de ce type. L'analogie structurale manifeste entre l'état S_1 et le radical N-hydrogéné indique que le processus de transfert d'atome d'hydrogène requiert très peu de réorganisation structurale. Il est donc probablement caractérisé par une faible barrière de réaction, ce qui est également en accord avec sa vitesse très élevée. Comparativement, la réaction à partir de l'état excité T_1 dont la structure est très différente de celle du radical N-hydrogéné, nécessite un réarrangement électronique et structural beaucoup plus important de l'ensemble de la molécule.

La raison de l'absence de réactivité de l'état S_1 dans le cas de 22BPY n'est pas très claire. Structuralement et électroniquement, nous avons établi que cet état excité présente des caractéristiques analogues à celles de l'état S_1 de 44BPY et 4PPY. Il faut noter que la réaction de transfert d'atome d'hydrogène n'a pas lieu non plus à l'état excité T_1 de 22BPY, alors que son rendement est voisin de 100% dans le cas de 44BPY et 4PPY. Cette observation suggère que, pour 22BPY, l'absence de réactivité peut être imputée à l'intervention d'un paramètre additionnel intrinsèque à la conformation de cette molécule, par exemple une gêne stérique liée à la position des atomes d'azote en α de la liaison intercycle.

ANNEXE I

Spectres et tableaux de données

vibrationnelles de référence

Symétrie ^a	Description approximative ^b	Notation ^c	Fréquences ^d	
A	v(cycle)	8a	1607	
	$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19a	1511	
	v(i.c.)	13	1297	
	$\delta(\text{CH})$	9a	1219	
	$\Delta(\text{cycle})+\delta(\text{CH})$	18a	1088	
	$\Delta(\text{cycle})$	12	1000	
	$\Delta(\text{cycle})$	1	756	
	$\Delta(\text{cycle})$	6a	315	
	$\delta(\text{CH})$	17a	-	
	$\delta(\text{CH})$	10a	-	
	$\Delta(\text{cycle})$	16a	377	
	<i>torsion i.c.</i>	ω	-	
	B₁	v(cycle)	8a	1589
		$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19a	1487
$\delta(\text{CH})$		9a	1218	
$\Delta(\text{cycle})+\text{v}(\text{cycle})$		18a	1099	
$\Delta(\text{cycle})$		12	1038	
$\Delta(\text{cycle})$		1	989	
$\Delta(\text{cycle})$		6a	607	
$\delta(\text{CH})$		17a	1041	
$\delta(\text{CH})$		10a	882	
$\Delta(\text{cycle})$		16a	387	
B₂	v(cycle)	8b	1531	
	$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19b	1406	
	$\delta(\text{CH})$	3-9b-15	-	
	v(cycle)	14	1075?	
	$\text{v}(\text{cycle})+\delta(\text{CH})$	18b	1075?	
	$\Delta(\text{cycle})$	6b	673	
	$\Delta(\text{i.c.})$	Δ_2	-	
	$\delta(\text{CH})$	5	983	
	$\delta(\text{CH})$	17b	854	
	$\Delta(\text{cycle})$	4	-	
	$\delta(\text{CH})+\Delta(\text{cycle})$	16b	573	
	$\Delta(\text{i.c.})$	Γ_1	262	
	B₃	v(cycle)	8b	1596
		$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19b	1424
$\delta(\text{CH})$		3-9b-15	1344	
v(cycle)		14	1101	
$\text{v}(\text{cycle})+\delta(\text{CH})$		18b	1082	
$\Delta(\text{cycle})$		6b	660	
$\Delta(\text{i.c.})$		Δ_1	324	
$\delta(\text{CH})$		5	978?	
$\delta(\text{CH})$		17b	807	
$\Delta(\text{cycle})$		4	734	
$\Delta(\text{cycle})$		16b	499	
$\Delta(\text{i.c.})$	Γ_2	-		

Tableau 1 : Fréquences (en cm^{-1}) et attributions des vibrations de la 4,4'-bipyridine (44BPY) à l'état fondamental.

^a Symétrie D_{2h}

^b v=élongation; Δ, δ =déformation; i.c.=intercycle. Les modes hors du plan sont répertoriés en *italique*.

^c Notation de Wilson.

^d Les modes $\text{v}(\text{CH})$ attendus au-dessus de 3000 cm^{-1} ne sont pas indiqués.

Symétrie ^a	Description approximative ^b	Notation ^c	Fréquences ^d	
			Raman	infrarouge
A	v(cycle)	8a	1612	1610
	v(cycle)	8a	1600	1598
	$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19a	1513	1512
	$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$	19a	-	1481
	v(i.c.)	13	1283	-
	$\delta(\text{CH})$	9a	1235	-
	$\delta(\text{CH})$	9a	-	1189
	v(cycle)+ $\delta(\text{CH})$	18a	1044	1041
	v(cycle)+ $\delta(\text{CH})$	18a	1020	-
	$\Delta(\text{cycle})$	1	-	-
	$\Delta(\text{cycle})$	12	1003	1001
	$\Delta(\text{cycle})$	12	-	985
	$\Delta(\text{cycle})$	1	748	746
	$\Delta(\text{cycle})$	6a	-	604
	$\Delta(\text{cycle})$	6a	332	328
	$\delta(\text{CH})$	17a	-	968
	$\delta(\text{CH})$	17a	-	-
	$\delta(\text{CH})$	10a	-	917
	$\delta(\text{CH})$	10a	834	830
	$\Delta(\text{cycle})$	16a	401	-
	$\Delta(\text{cycle})$	16a	-	-
	<i>torsion i.c.</i>	ω	-	-
	B	v(cycle)	8b	1588
v(cycle)		8b	-	1542
$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$		19b	1448	1444
$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$		19b	-	1408
$\delta(\text{CH})$		9b/14	1335	1339
v(cycle)+ $\delta(\text{CH})$		3	-	1313
$\Delta(\text{cycle})$		14	-	-
v(cycle)		14	1223	-
$\delta(\text{CH})+\text{v}(\text{cycle})$		9b	1158	1162
v(cycle)+ $\delta(\text{CH})$		18b	-	1103
v(cycle)+ $\delta(\text{CH})$		18b	1072	1073
$\Delta(\text{cycle})$		6b	670	660
$\Delta(\text{cycle})$		6b	619	324
$\delta(\text{CH})$		5	-	-
$\delta(\text{CH})$		5	-	-
$\delta(\text{CH})$		17b	865	-
$\delta(\text{CH})$		11	765	761
$\Delta(\text{cycle})$		4	-	730
$\Delta(\text{cycle})$		4	690	687
$\Delta(\text{cycle})$		16b	563	559
$\Delta(\text{cycle})$		16b	-	442
$\Delta(\text{cycle})$		Δ_1	-	370
$\Delta(\text{cycle})$		Γ_2	249	247

Tableau 2 : Fréquences (en cm^{-1}) et attributions des vibrations de la 4-phénylpyridine (4PPY) à l'état fondamental.

^a Symétrie C_2

^b v=élongation; Δ, δ =déformation; i.c.=intercycle. Les modes hors du plan sont répertoriés en *italique*.

^c Notation de Wilson.

^d Les modes v(CH) attendus au-dessus de 3000 cm^{-1} ne sont pas indiqués.

Symétrie ^a	Description approximative ^b	Fréquences ^c	
A_g	v(cycle)	1589	
	v(cycle)+δ(CH) (8a)	1572	
	δ(CH)+v(cycle)	1482	
	δ(CH)+v(cycle)	1446	
	δ(CH)+Δ(i.c.)	1309	
	v(i.c.)+v(cycle) (13)	1301	
	v(cycle)	1236	
	δ(CH)	1146	
	δ(CH)+v(cycle)	1094	
	v(cycle)	1044	
	Δ(cycle) (12)	994	
	Δ(cycle) (1)	764	
	Δ(cycle) (6b)	614	
	Δ(i.c.)	440	
	v(cycle)+v(i.c.)	332	
	B_u	v(cycle)	1575
		v(cycle) (8a)	1550
		δ(CH)+v(cycle)	1450
		δ(CH)+v(cycle)	1410
v(cycle)+δ(CH)		1265	
v(cycle)+δ(CH)		1250	
δ(CH)		1140	
v(cycle)+δ(CH)		1085	
Δ(cycle)+δ(CH)+ v(cycle)		1065	
Δ(cycle)+v(cycle) (1)		1040	
Δ(cycle)+v(cycle) (12)		995	
Δ(cycle)		655	
Δ(cycle) (6b)		620	
Δ(i.c.)		-	
B_g	δ(CH)+Δ(cycle)	-	
	δ(CH)	-	
	δ(CH)	909	
	Δ(i.c.)+ δ(CH)	815	
	δ(CH)+Δ(cycle)	742	
	Δ(cycle)+Δ(i.c.)+δ(CH)	550	
	Δ(cycle)	409	
	Δ(cycle)	224	
	A_u	δ(CH)+Δ(cycle)	-
		δ(CH)	975
δ(CH)		890	
δ(CH)		755	
Δ(cycle)+Δ(i.c.)+δ(CH)		740	
Δ(cycle)+Δ(i.c.)		-	
Δ(cycle)		400	
Δ(cycle)+Δ(i.c.)		-	
Δ(cycle)		-	

Tableau 3 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions des vibrations de la 2,2'-bipyridine (22BPY) à l'état fondamental.

^a Symétrie D₂.

^b v=élongation; Δ,δ=déformation; i.c.=intercycle. Les modes hors du plan sont repérés en *italique*. Les modes de Wilson sont indiqués entre parenthèses lorsqu'une correspondance existe.

^c Les modes v(CH) attendus au-dessus de 3000 cm⁻¹ ne sont pas indiqués.

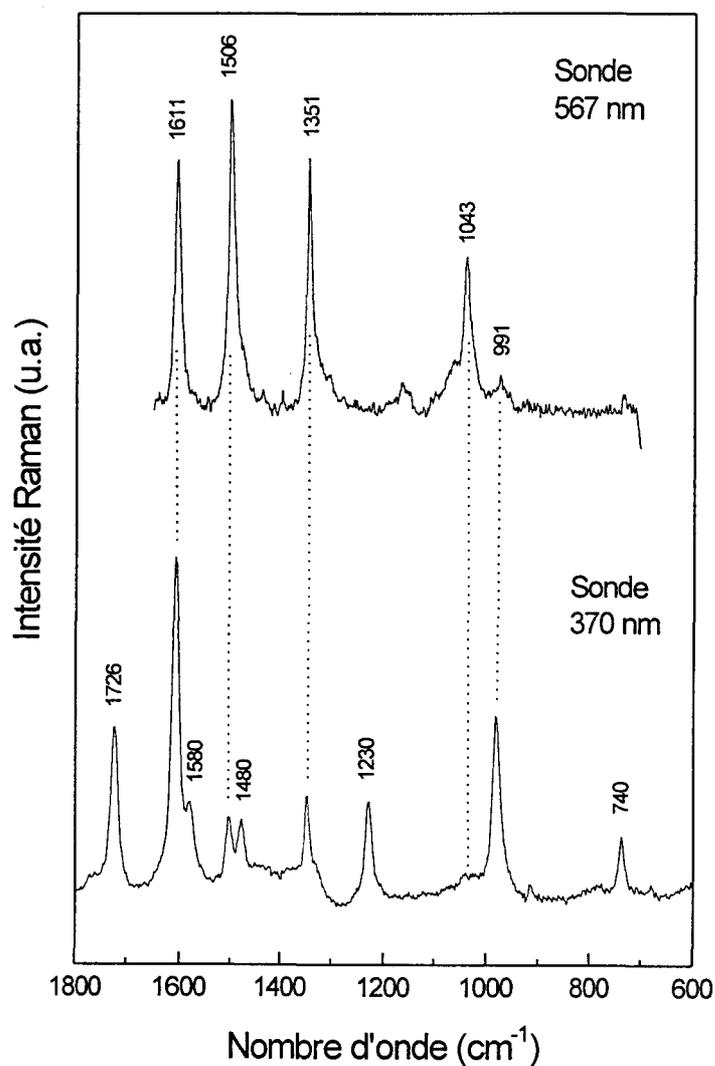


Figure 1 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du radical anion 44BPY^{•-} sondés à 370 et 567 nm, obtenus 30 ns après photoexcitation à 248 nm d'une solution de 44BPY ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) et de DABCO (10^{-2}M) dans l'acétonitrile.

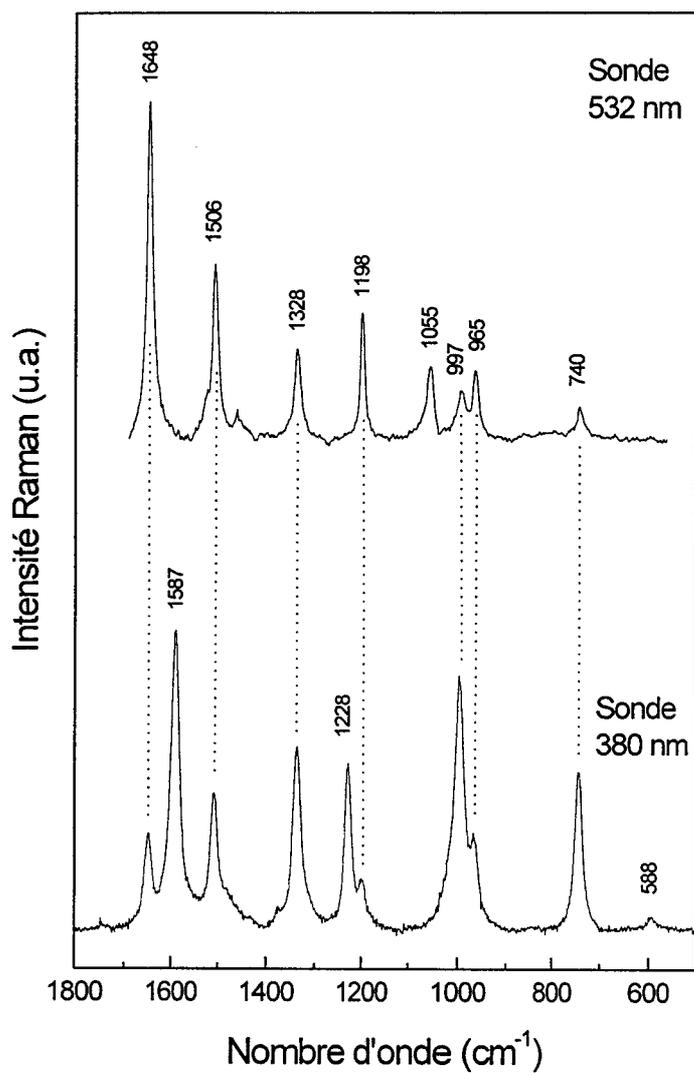


Figure 2 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du radical N-hydrogéné 44BPYH• sondés à 380 et 532 nm, obtenus 30 ns après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY (10^{-3} M) dans le méthanol.

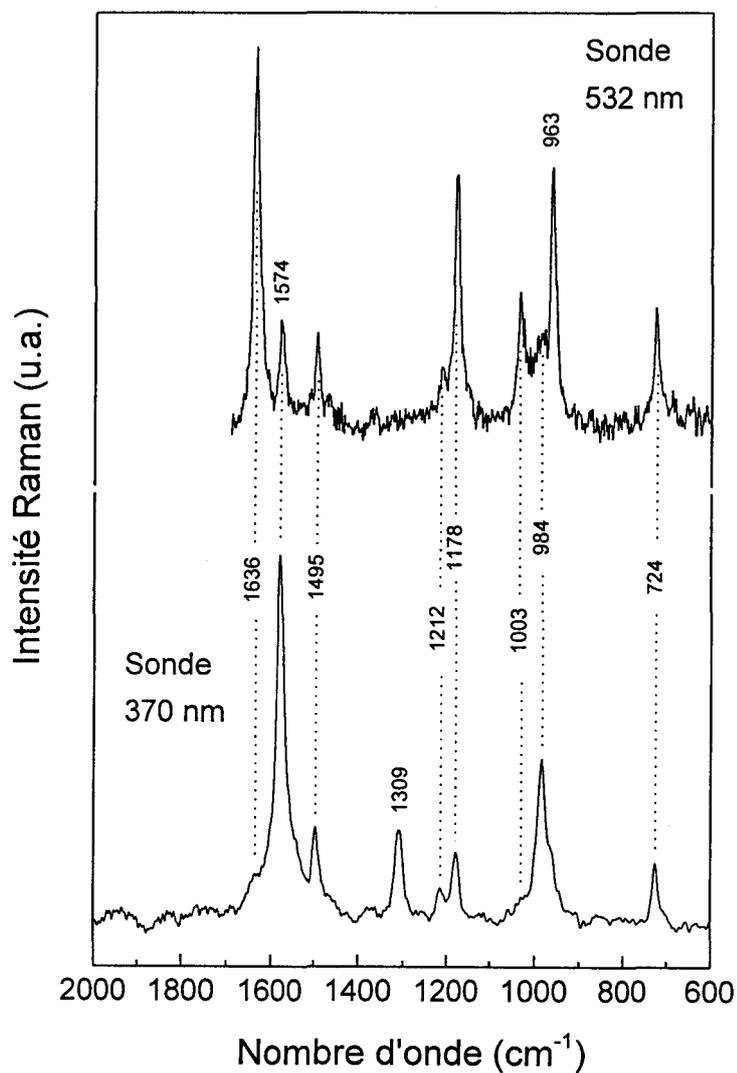


Figure 3 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du radical N-hydrogéné 4PPYH[•] sondés à 370 et 532 nm, obtenus 50 ns après photoexcitation à 248 nm d'une solution de 44BPY ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) dans le méthanol.

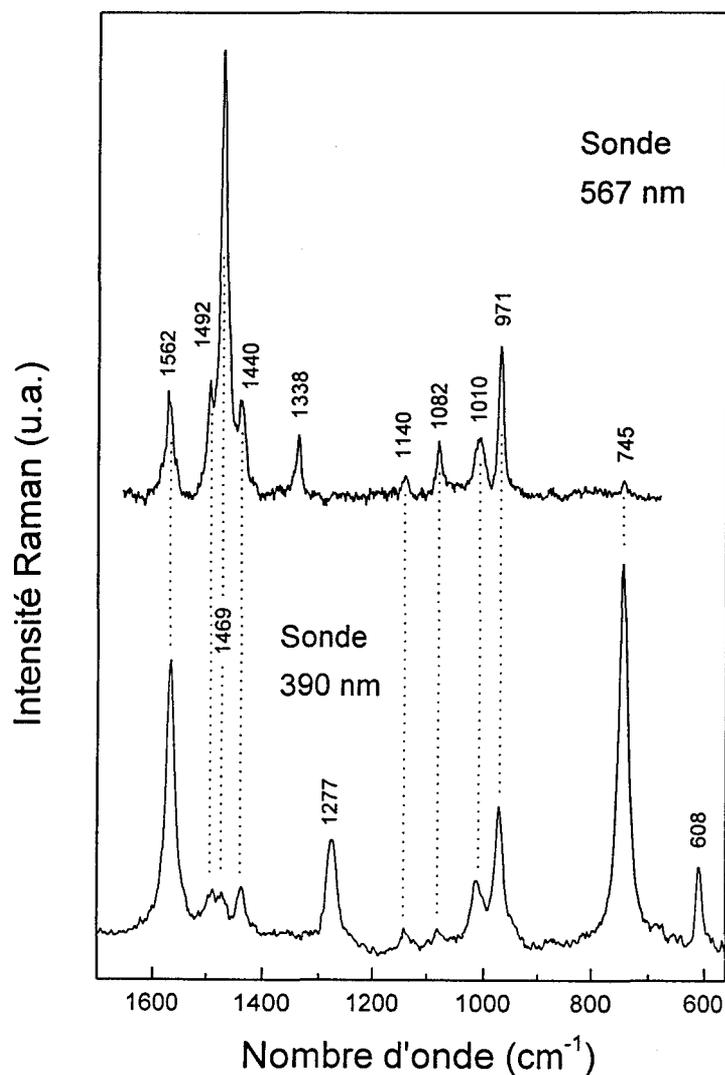


Figure 4 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du radical anion 22BPY^{•-} sondés à 390 et 567 nm, obtenus 150 ns après photoexcitation à 248 nm d'une solution de 22BPY ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) et de DABCO (10^{-2}M) dans l'acétonitrile.

Modes ^a	S ₀ ^b			44BPYH ^c			44BPY ^{-d}		
	h _g	d ₄	d _g	h _g	d ₄	d _g	h _g	d ₄	d _g
8a	1607	1599	1571	1587	1569	1550	1612	1598	1580
8a'	1589	1576	1546	1650	1623	1610	-	-	-
19a	1511	1453	1418	1507	1460	1428	1509	1448	1434
19a'	1487	-	1310	1460	-	1306	-	-	-
13 (ν _{ic})	1297	1281	1204	1337	1307	1215	1350	1316	1192
9a	1219	934	932	1228	912	911	1230	916	915
9a'	1218	894	904	1199	-	870	-	-	-
18a'	1099	1105	820	1051	1057	843	-	-	-
18a	1088	1101	838	-	-	801	1043	1068	843
12'	1038	1021	1024	1015	-	-	-	-	-
12	1000	1003	974	997	994	985	985	985	972
1'	989	986	960	967	963	949	-	-	-
1	756	717	713	740	701	697	742	702	697
6a'	607	599	591	590	581	575	-	-	-
6a	315	313	307	-	-	-	-	-	-

Tableau 4 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de l'état fondamental S₀, des radicaux anion et N-hydrogéné, de 44BPY.

^a Les notations ν et ν' désignent respectivement les symétries a et b₁ des modes pour une géométrie non coplanaire D₂ de S₀. ν_{ic} désigne le mode d'élongation de la liaison intercycle.

^b Les modes de symétrie b₁ (notés ν') sont exclusivement actifs en infrarouge.

^c En solution alcoolique.

^d Dans l'acétonitrile en présence de DABCO.

Modes ^a	S ₀	4PPYH [•] ^b
8a	1612	1636
8a'	1587	1574
19a	1513	1495
19a'	1480	-
13 (v _{ic})	1283	1309
9a	1235	1212
9a'	1188	1178
18a	1044	1033
18a'	1020	-
12	1003	984
12'	1020	1015
1'	987	724
1	748	963
6a'	610	-
6a	332	-

Tableau 5 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de l'état fondamental S₀, du radical N-hydrogéné de 4PPY.

^a v_{ic} désigne le mode d'élongation de la liaison intercycle.

^b Dans le méthanol.

Modes ^a	S ₀		22BPY ^{-•b}	
	h _g	d _g	h _g	d _g
v(cycle)	1590	1557	-	-
v(cycle)	1572	1542	1568	1538
δ(CH)+v(cycle)	1482	1415	1492	1450
δ(CH)+v(cycle)	1446	1348	1469	1343
v(cycle)+δ(CH)	-	-	1440	1392
δ(CH)	1311	1020	-	1010
v _{ic} +Δ(cycle)	1300	1191	1338	1175
Δ(cycle)	1234	1234	1277	1266
δ(CH)	1147	835	1140	855
δ(CH)+Δ(cycle)	1094	815	1082	803
Δ(cycle)+ δ(CH)	1044	874	1010	871
Δ(cycle)	995	970	971	955
Δ(cycle)	765	721	745	697
Δ(cycle)	615	593	608	589
Δ(ic)	440	415	-	-
Δ(cycle)	332	323	-	-

Tableau 6 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions des raies Raman de l'état fondamental S₀, du radical anion de 22BPY.

^a v_{ic} désigne le mode d'élongation de la liaison intercycle.

^b Dans l'acétonitrile en présence de DABCO.

ANNEXE II

Principe de fonctionnement de la source

laser d'impulsions picosecondes

amplifiées accordables

La source laser d'impulsions courtes à la base de notre installation de spectroscopie Raman de résonance picoseconde est d'une conception originale et basée sur les technologies les plus récentes à ce jour. Après un premier paragraphe de présentation simple de quelques effets d'optique non linéaire essentiels à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la génération et le traitement des impulsions lumineuses ultracourtes, nous décrirons chacun des principaux éléments constitutifs de la source laser et leur principe de fonctionnement.

I. Effets non linéaires

I.1. Origine des effets non linéaires

La réponse de la matière en interaction avec une onde électromagnétique d'intensité faible est linéaire et s'exprime par la relation

$$P = \chi^{(1)} \cdot E$$

où P représente la polarisation induite dans la matière, $\chi^{(1)}$ sa susceptibilité à l'ordre 1, et E le champ électrique associé à la radiation lumineuse incidente. On est dans le cadre de l'optique classique dite linéaire. Les propriétés optiques de la matière sont alors indépendantes de l'intensité lumineuse et un certain nombre de paramètres intrinsèques tels que l'indice de réfraction, le coefficient de réflexion ou d'absorption peuvent être définis.

Lorsque l'intensité lumineuse devient très élevée, la réponse de la matière n'est plus linéaire, ce qui conduit à l'apparition de nouvelles propriétés optiques dites non linéaires. Elles sont représentées mathématiquement en développant la réponse de la matière, traduite par la polarisation induite P, en une série de Taylor :

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

où $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ désignent les susceptibilités d'ordre 2 et 3 qui sont des propriétés intrinsèques du matériau considéré. Cette représentation permet une distinction claire entre les effets linéaires associés à la susceptibilité d'ordre 1, et les effets dits non linéaires associés aux susceptibilités d'ordre supérieur. Les propriétés non linéaires d'un matériau sont particulièrement favorisées lorsque l'on travaille avec des impulsions lumineuses ultracourtes, en raison de leur puissance crête très élevée. Les effets non linéaires dont nous allons à présent spécifier plus précisément la nature sont à l'origine de nombreux progrès et applications dans le domaine des lasers à impulsions courtes.

II.2. Effets non linéaires du deuxième ordre.

Les effets non linéaires du deuxième ordre sont observés uniquement dans les cristaux non centrosymétriques pour lesquels la susceptibilité d'ordre 2 n'est pas nulle. Les effets optiques associés à ce nouveau terme $\chi^{(2)}$ de la polarisation sont des processus de mélange à trois ondes, à savoir :

- la somme et la différence de fréquences où deux ondes lumineuses se combinent pour produire une nouvelle onde lumineuse de fréquence distincte : $\omega_1 \pm \omega_2 = \omega_3$



- l'interaction paramétrique optique où une onde lumineuse de fréquence donnée produit deux ondes lumineuses à deux nouvelles fréquences distinctes : $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$



Une application majeure de ces processus non linéaires est la **conversion de fréquence** qui permet d'étendre le domaine des longueurs d'onde couvert par les lasers à impulsions. Les

deux relations fondamentales gouvernant l'interaction à trois ondes traduisent la conservation de l'énergie (1) et la conservation du moment (2)

$$\omega_1 \pm \omega_2 = \omega_3 \quad (1)$$

$$\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad (2)$$

Dans le cas particulier où les faisceaux sont parallèles, la conservation du moment peut s'écrire sous la forme (3) dans laquelle n_ω représente l'indice de réfraction du milieu non linéaire à la fréquence ω .

$$\omega_1 \cdot n_{\omega 1} \pm \omega_2 \cdot n_{\omega 2} = \omega_3 \cdot n_{\omega 3} \quad (3)$$

Si les indices de réfraction et les fréquences satisfont cette dernière relation, le système est dit en « accord de phase ». La condition d'accord de phase est très difficile à réaliser dans la plupart des milieux non linéaires. Le schéma présenté figure 1 montre en effet que l'indice de réfraction ne varie pas linéairement avec la longueur d'onde en raison de la dispersion. Il en résulte un déphasage Δk entre la somme des vecteurs d'onde incidents et le vecteur d'onde émergent qui se traduit par un rendement extrêmement faible du processus de mélange à trois ondes. La condition d'accord de phase peut cependant être satisfaite dans les cristaux non linéaires anisotropes. Ceux-ci présentent la particularité de posséder un indice de réfraction variable en fonction de la direction de propagation pour différentes polarisations d'onde. Grâce à cette propriété appelée biréfringence, il est possible de trouver un point de fonctionnement pour lequel le déphasage Δk est quasi nul, simplement par rotation du cristal sur un axe convenablement choisi de façon à faire varier l'angle entre son axe optique et la direction de propagation des faisceaux. L'angle ainsi déterminé est appelé « angle d'accord de phase » et le rendement du processus de mélange à trois ondes est alors maximal.

Les cristaux non linéaires de β -borate de barium (β -BaB₂O₄ noté BBO) et de triborate de lithium (LiB₃O₅ noté LBO) sont actuellement les matériaux anisotropes noncentrosymétriques les plus utilisés pour l'interaction paramétrique optique. Outre leur biréfringence, le BBO et le LBO possèdent un large domaine de transparence qui s'étale de l'IR à l'UV, un seuil de dommage très élevé, et de forts coefficients optiques non linéaires. A noter que dans le cas du LBO, la condition d'accord de phase peut également être réalisée par variation de la température du cristal.

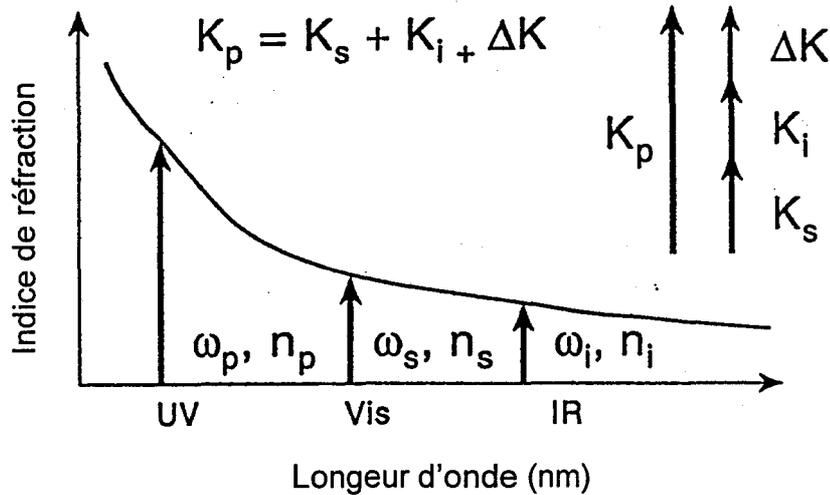


Figure 1 : représentation de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et illustration de la non conservation du moment.

III.3 Effets non linéaires du troisième ordre

Contrairement à ceux du deuxième ordre, les effets non linéaires du troisième ordre s'observent dans tous les types de matériaux, gaz, liquides et verre inclus. Parmi eux, on retrouve entre autre des processus de conversion de fréquence analogues à ceux présentés au deuxième ordre. Ainsi, dans le mélange à quatre ondes, 3 ondes se combinent pour produire une quatrième onde à une nouvelle fréquence ($\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 = \omega_4$). Dans l'interaction paramétrique à 4 ondes, ce sont deux ondes de fréquences distinctes qui produisent deux ondes à deux nouvelles fréquences distinctes ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$). Ces effets de mélange n'ont cependant pas d'applications directes dans la physique des lasers impulsionsnels et nous n'en discuterons pas plus en détail.

L'effet **Kerr optique**, en revanche, est un autre phénomène non linéaire du troisième ordre qui est de grande importance dans la physique des lasers impulsionsnels. Il est également connu sous la dénomination d'indice de réfraction non linéaire. Cet effet se traduit par une variation de l'indice de réfraction n d'un matériau en interaction avec une lumière d'intensité

I très élevée selon la relation (4), dans laquelle n_0 et n_2 représentent les indices linéaires et non linéaires respectivement.

$$n = n_0 + \frac{1}{2} n_2 \cdot I \quad (4)$$

C'est typiquement ce qui est observé localement lors de la propagation d'impulsions ultracourtes dans les matériaux transparents. Ce phénomène de variation de l'indice avec l'intensité lumineuse est à l'origine des effets **d'autofocalisation** (aussi appelé effet de lentille Kerr) et **d'automodulation de phase**.

L'autofocalisation est liée à la dépendance spatiale de l'intensité lumineuse des impulsions et de l'indice de réfraction ($n(x) = n_0 + \frac{1}{2} n_2 \cdot I(x)$). Lorsqu'une impulsion courte se propage dans un matériau transparent, la distribution gaussienne de son intensité entraîne une distribution similaire de l'indice de réfraction. Ce dernier devient donc beaucoup plus important au cœur que sur la périphérie de la partie irradiée. Cette distribution spatiale de l'indice crée le même effet qu'une lentille convergente et le faisceau lumineux est focalisé. L'autofocalisation des impulsions courtes est à la base de l'autoblocage de mode passif mis en œuvre dans les lasers solide titane saphir (paragraphe II). Elle est également à l'origine du développement des techniques d'amplification à dérive de fréquences qui permettent d'amplifier les impulsions courtes en s'affranchissant des risques de dégradation physique du milieu amplificateur sous l'effet des intensités élevées induites par autofocalisation (paragraphe III).

L'automodulation de phase est liée quant à elle à la dépendance temporelle de l'intensité des impulsions courtes et donc de l'indice de réfraction non linéaire ($n(t) = n_0 + \frac{1}{2} n_2 \cdot I(t)$). Elle se traduit par un élargissement spectral des impulsions qui se propagent dans un milieu transparent. L'influence d'un indice variable sur la pulsation centrale ω_0 d'une impulsion lumineuse lors de sa propagation est donnée par la relation (5)

$$\delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0 = -\frac{\omega_0 \cdot n_2}{2c} \times \frac{\partial I(t)}{\partial t} \quad (5)$$

Une représentation graphique de la pulsation instantanée en fonction du temps est donnée figure 2. Mise à profit dans certaines applications (génération d'impulsions ultracourtes au

moyen de fibres optiques monomodes couplées à un compresseur à réseau par exemple), l'automodulation de phase constitue cependant également dans de très nombreux cas un effet indésirable, en particulier lorsque l'on s'attache à obtenir des impulsions limitées par la transformée de Fourier (largeur spectrale et durée d'impulsion minimales).

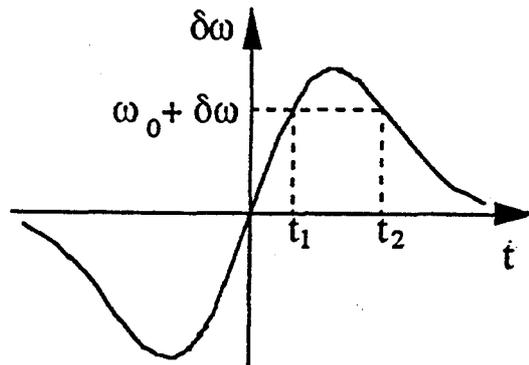


Figure 2 : Représentation de la variation $\delta\omega(t)$ de la pulsation centrale ω_0 d'une impulsion lumineuse en propagation dans un milieu transparent.

II. Oscillateur solide titane saphir.

Les lasers solide à saphir dopé au titane Ti:Sa, apparus au début des années 90, se sont très rapidement imposés parmi les techniques de choix pour générer des impulsions lumineuses ultracourtes. Avant leur développement, les lasers à colorant constituaient les principales sources d'impulsions brèves. Ces systèmes, bien que performants, étaient volumineux, de configuration complexe, et nécessitaient une maintenance lourde. Ils étaient également limités en terme d'accordabilité et de puissance. D'une mise en œuvre beaucoup plus simple, les lasers solide titane saphir permettent d'obtenir des impulsions femtosecondes et picosecondes d'énergie élevée et stable dans le temps, sur un large domaine spectral qui s'étend du rouge au proche infrarouge. Le dopage des cristaux de saphir par du titane (des ions Ti^{3+} sont substitués aux ions Al^{3+} à raison de 0,1% en poids) entraîne un élargissement considérable des bandes d'absorption et d'émission. Ceci est dû à l'élargissement des niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+} dans la matrice saphir qui est lié aux fortes distorsions engendrées par la substitution (figure 3). L'absorption du saphir dopé au titane dans le bleu et le vert rend idéale l'utilisation d'un

laser argon comme laser de pompe (figure [X]). Une large bande spectrale et une fluence de saturation élevée en font un matériau de choix pour la génération et l'amplification d'impulsions ultracourtes.

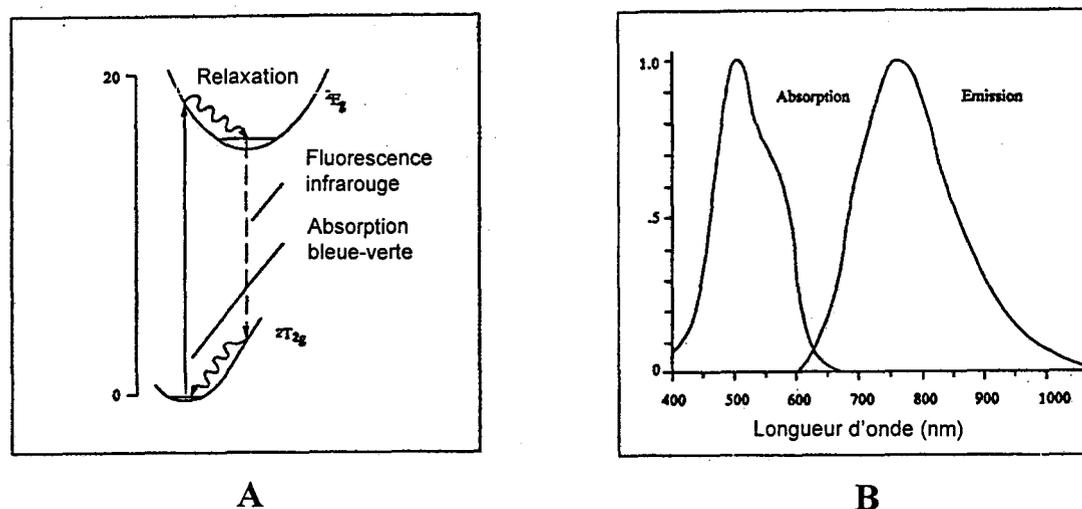


Figure 3 : (A) niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+} dans la matrice saphir, (B) spectres d'absorption et d'émission du saphir dopé au titane.

La source laser d'impulsions courtes à saphir dopé au titane à la base de notre installation est le modèle MIRA 900D développé et commercialisé par la société Coherent. Il est pompé par un laser continu à argon ionisé (modèle Innova 310). Ce système présente la particularité et l'avantage de fonctionner en régime femtoseconde ou picoseconde, le passage de l'un à l'autre s'effectuant par une modification simple et rapide de la configuration du système (changement du dispositif de compensation de dispersion de vitesse de groupe, du filtre de Lyot et du miroir de sortie). Le MIRA 900D dans sa configuration picoseconde est schématisé figure 4. Classiquement, il est constitué d'un milieu amplificateur placé dans une cavité résonnante. Le filtre de Lyot est un filtre biréfringent qui permet d'accorder la longueur d'onde du laser. L'interféromètre de Gires-Tournois est utilisé pour compenser la dispersion de vitesse de groupe introduite par le cristal et tous les éléments dispersifs du système (cristal, starter, filtres...). Pour mémoire, la dispersion de vitesse de groupe est responsable de l'élargissement des impulsions lors de leur propagation dans un milieu transparent. Le starter et la fente servent respectivement à initier et favoriser l'autoblocage de modes dans la cavité.

III. Amplificateur titane saphir à dérive de fréquences.

Les impulsions picosecondes délivrées par l'oscillateur solide à saphir dopé au titane MIRA 900D sont faibles en énergie mais possèdent une puissance crête suffisamment élevée pour favoriser l'apparition des effets non linéaires. Les intensités atteintes lors de leur amplification deviennent rapidement suffisamment importantes pour, sous l'effet d'autofocalisation, dépasser le seuil de dommage des différents éléments optiques utilisés dans l'amplificateur régénératif. L'amplification à dérive de fréquence est une technique qui permet d'amplifier les impulsions ultrabrèves en s'affranchissant de ce type de problème. Son principe est illustré figure 5. Elle consiste à diminuer dans un premier temps la puissance crête des impulsions en les étirant temporellement, à les amplifier, puis à les recompresser à leur durée initiale.

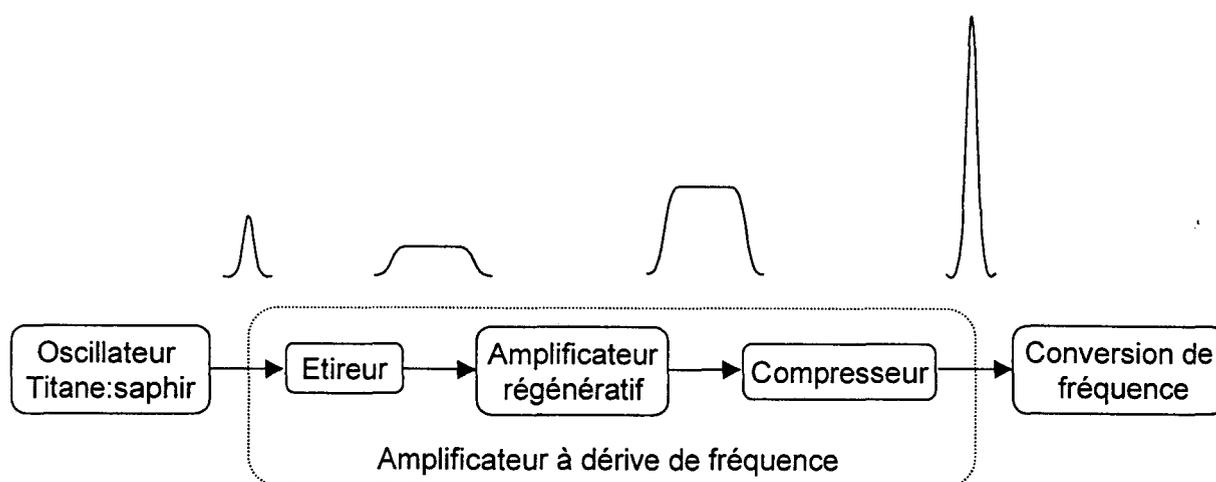


Figure 5 : Principe de l'amplification à dérive de fréquence

L'amplificateur à dérive de fréquence est constitué d'un étireur à réseau, d'un amplificateur régénératif et d'un compresseur à réseau. Un dispositif d'aiguillage optique à effet Faraday est utilisé pour diriger les impulsions successivement vers ces trois éléments. Le schéma optique complet de l'amplificateur à dérive de fréquence est représenté figure 6.

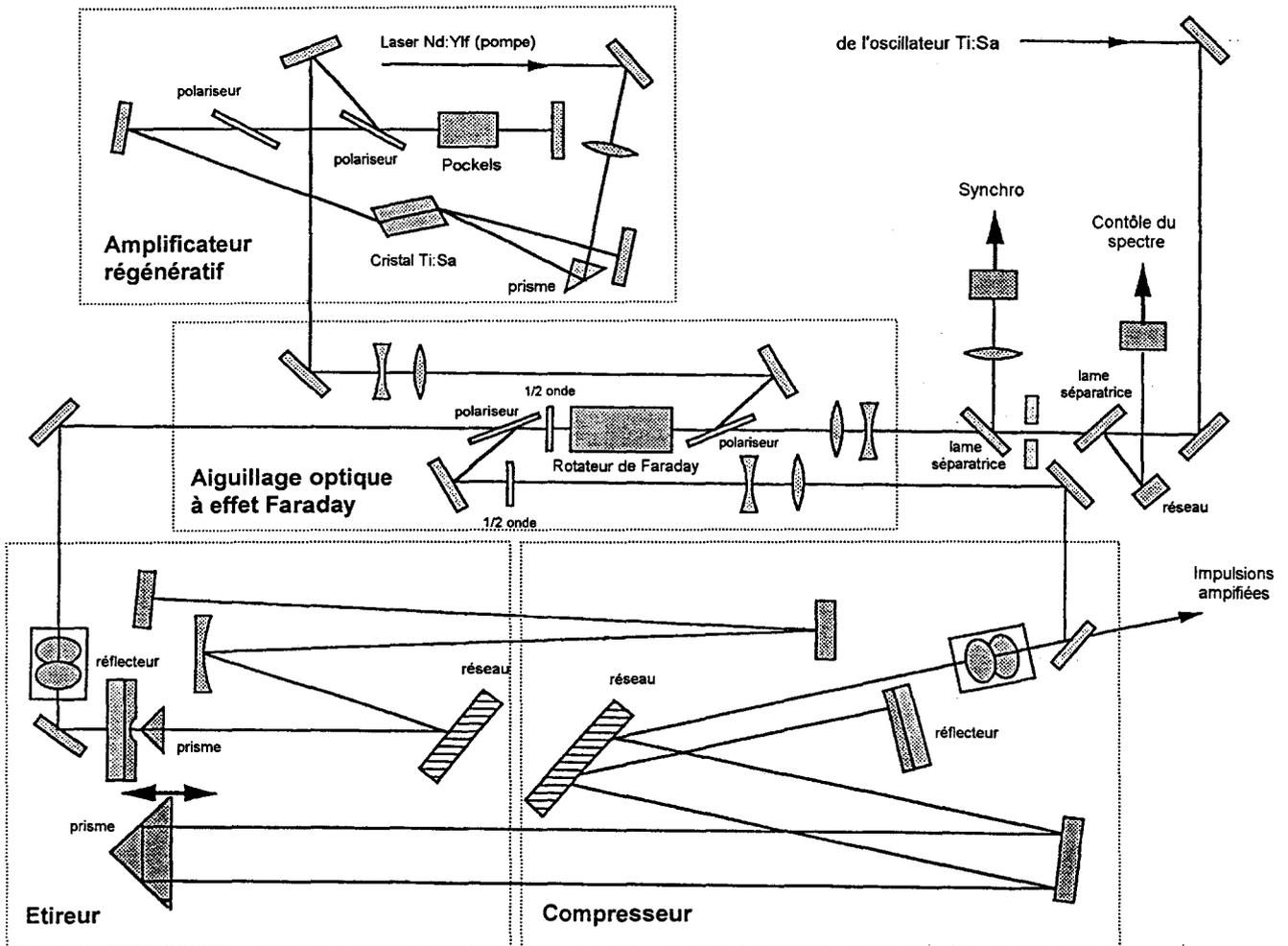


Figure 6 : Schéma optique de l'amplificateur à dérive de fréquence.

III.1. Etireur

Les impulsions picosecondes délivrées par l'oscillateur titane saphir sont injectées dans l'étireur. Son principe de fonctionnement consiste à introduire un déphasage temporel dans la propagation des différentes composantes spectrales des impulsions, en imposant à chacune d'elles un chemin optique différent. Les systèmes les plus couramment utilisés sont constitués d'une paire de réseaux de diffraction entre lesquels est intercalé un système afocal de grandissement 1 (figure 7). Les composantes en fréquence de l'impulsion incidente sont diffractées par le premier réseau. Après passage dans le système afocal, chacune frappe en un endroit différent le second réseau. Le faisceau émergent est parfaitement parallèle mais

toutes les composantes en fréquence sont translatées spatialement les unes par rapport aux autres. Le faisceau est replié sur lui même par un miroir plan et un second passage dans le système en sens inverse permet de compenser cette translation.

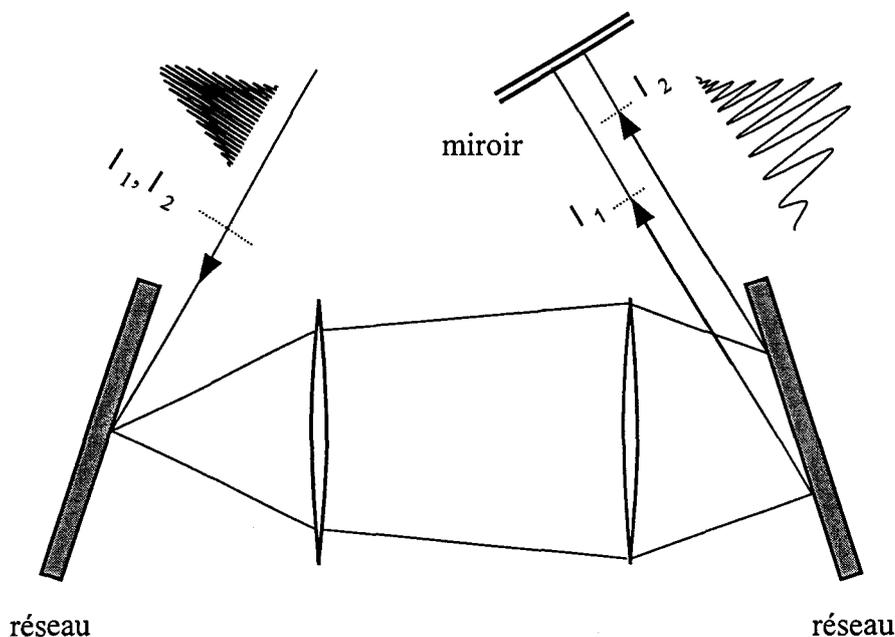


Figure 7 : Schéma de principe d'un étireur d'impulsion ($\lambda_1 < \lambda_2$).

Le schéma de principe représenté figure 7 montre clairement que les composantes de haute fréquence parcourent un chemin optique plus long, et sont donc retardées par rapport aux composantes de basses fréquence. Il en résulte des impulsions d'une durée plus longue, dispersées en fréquence (« chirp ») et de puissance crête beaucoup moins élevée qu'en entrée du dispositif. On comprend aisément que le facteur d'étirement dépend de la largeur spectrale de l'impulsion incidente, c'est à dire de sa durée: plus l'impulsion est courte, plus son spectre est large et plus elle peut être étirée facilement. Des impulsions de l'ordre de la picoseconde sont étroites spectralement et pour obtenir des facteurs d'étirement satisfaisants, la distance entre les deux réseaux de diffraction doit être très importante (beaucoup plus importante que pour des impulsions fs).

Le dispositif d'étirement développé par la société B.M.Industries et mis en oeuvre dans notre installation présente une géométrie différente mais fonctionne selon un principe analogue à celui exposé ci-dessus. Il est représenté en vue de dessus et de profil figure 8. Pour des raisons d'encombrement, cet étireur est replié et fonctionne avec un réseau de diffraction unique

(2200 traits/mm). Cette configuration a également pour avantage de simplifier les réglages d'alignement. Le faisceau effectue 4 allers et retours c'est à dire 8 passages sur le réseau. A chaque passage, le faisceau est décalé par le prisme et le réflecteur. Le miroir plan et le miroir concave constituent le système afocal.

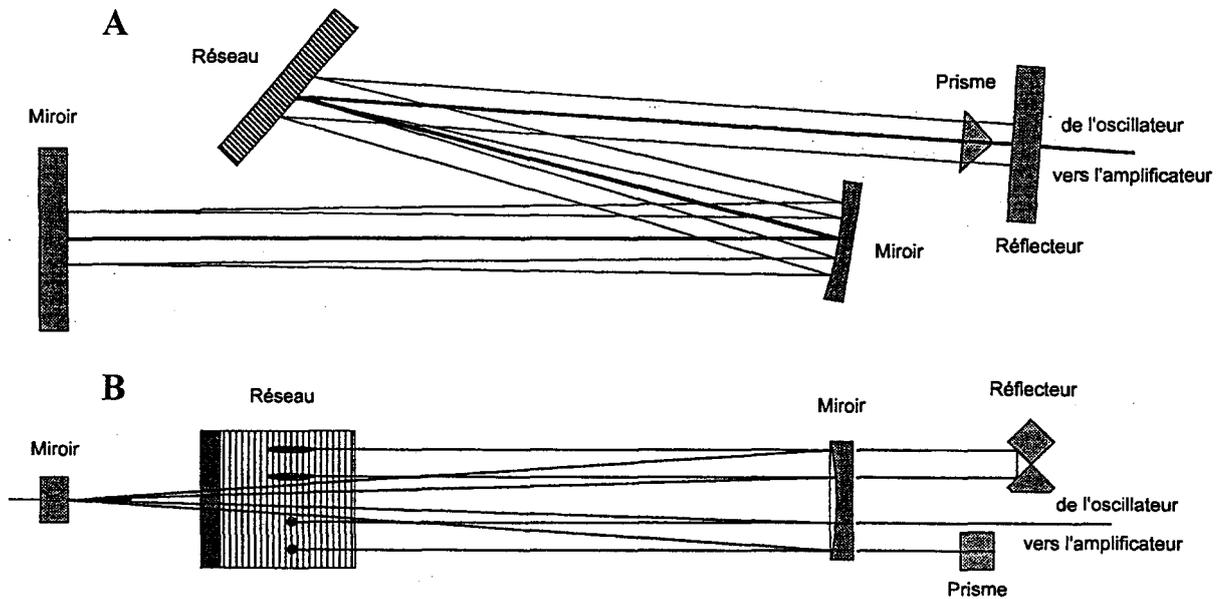


Figure 8 : Schéma optique de l'étireur implanté dans notre système. (vues de dessus A et de profil B)

III.2. Amplificateur régénératif.

Une fois leur puissance crête diminuée par dispersion temporelle des fréquences dans l'étireur, les impulsions picosecondes étirées sont injectées dans l'amplificateur régénératif dont le dispositif optique est représenté figure 6. Il est constitué :

- d'un barreau de titane saphir thermostaté par circulation d'eau et placé dans une cavité résonnante constituée par deux miroirs. Pour des raisons d'encombrement, la cavité est repliée.

- d'une cellule de Pockels placée entre un des miroirs et un polariseur diélectrique « d'entrée/sortie ». Ce dispositif permet de piéger et d'isoler une impulsion dans la cavité. La distinction entre l'injection et l'éjection des impulsions de l'amplificateur s'effectuant par polarisation. Le second polariseur placé dans la cavité est utilisé pour compenser la dispersion spectrale introduite par le polariseur « d'entrée/sortie » légèrement prismatique. La cellule de Pockels est un modulateur électro optique dont le principe de fonctionnement est basé sur l'effet Pockels. Cet effet est caractérisé par la propriété de certains matériaux (les cristaux noncentrosymétriques en particulier) à devenir biréfringents sous l'effet d'un champ électrique. La biréfringence induite dépendant du champ électrique appliqué, la cellule de Pockels peut être considérée comme une lame d'onde variable. En l'absence de tension, elle est assimilable à une lame $\frac{1}{4}$ d'onde et sous une certaine tension appelée « tension de $\frac{1}{2}$ onde », elle est assimilable à une lame $\frac{1}{2}$ onde.

Cet amplificateur régénératif est pompé par un laser Néodyme Ylf (modèle 621D de la société B.M. Industries), déclenché et doublé en fréquence intracavité, qui délivre à une cadence de 1KHz et à une puissance moyenne de 12 W des impulsions d'une longueur d'onde de 523 nm. Ce laser est utilisé pour pomper le milieu amplificateur (barreau de titane saphir).

Le principe de fonctionnement de l'amplificateur régénératif décrit figure 9 est le suivant. Initialement, les impulsions polarisées verticalement provenant de l'étireur à réseau via le rotateur de Faraday, entrent dans l'amplificateur régénératif par réflexion sur le polariseur « d'entrée/sortie ». La cellule de Pockels fonctionne comme une lame $\frac{1}{4}$ d'onde. Après double passage dans la cellule de Pockels par réflexion sur le miroir de fond de cavité, la polarisation de l'impulsion incidente est tournée de 90° et elle peut alors traverser le polariseur « d'entrée/sortie ». Compte tenu que l'écart temporel entre les impulsions est plus grand que le temps nécessaire à la lumière pour parcourir un aller-retour dans la cavité, il n'existe toujours qu'une seule impulsion dans l'amplificateur. Au moment précis où l'impulsion est située dans la partie du résonateur où se trouve le cristal amplificateur, la « tension de $\frac{1}{2}$ onde » est appliquée à la cellule de Pockels. L'impulsion est alors piégée et s'amplifie par passages successifs dans le milieu amplificateur. Les impulsions suivantes effectuent leur double passage dans la cellule de Pockels et sont éjectées immédiatement par réflexion sur le polariseur « d'entrée/sortie », leur polarisation étant tournée de 180° . Le nombre d'allers et retours effectués par l'impulsion piégée est choisi de façon à obtenir l'énergie maximale, le gain énergétique de l'impulsion à chaque passage étant contrôlé à l'aide d'une photodiode

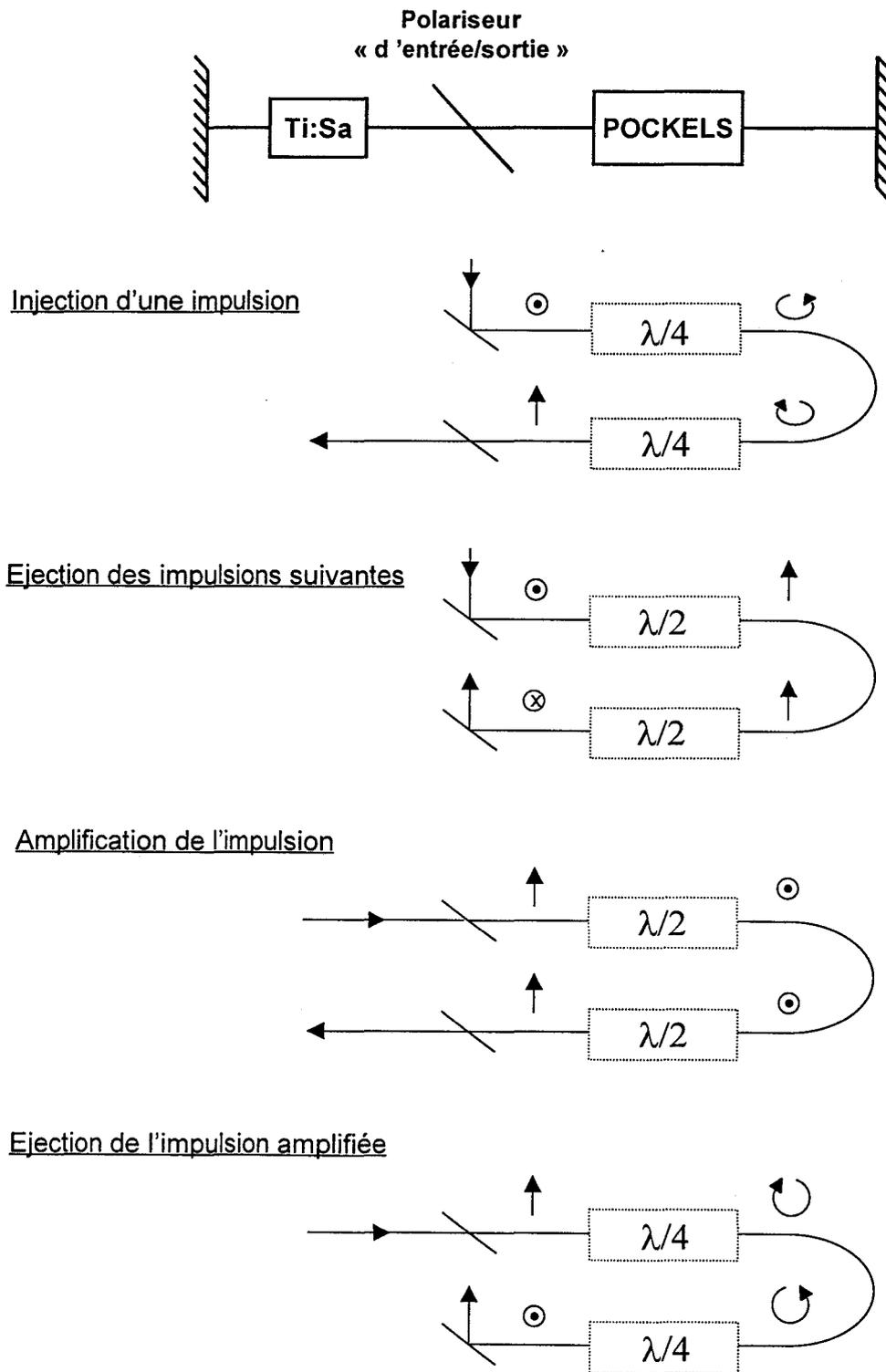


Figure 9 : Principe de fonctionnement de l'amplificateur régénératif

couplée à un oscilloscope cathodique. Lorsque le niveau d'énergie souhaité est atteint, la tension appliquée à la cellule de Pockels est doublée, lui conférant à nouveau les propriétés d'un lame $\frac{1}{4}$ d'onde. Après double passage, la polarisation de l'impulsion est tournée de 90° et par réflexion sur le polariseur « d'entrée/sortie », elle est extraite de l'amplificateur vers le compresseur.

La figure 10 (trace A) caractérise l'évolution de l'énergie de l'impulsion piégée dans la cavité laser au fur et à mesure des passages dans le barreau de titane saphir. La décroissance observée après une dizaine de passages provient des pertes naturelles de l'amplificateur (diffraction, diffusion, etc.). Il est donc important d'extraire l'impulsion au moment où son énergie est maximale (figure 10, trace B).

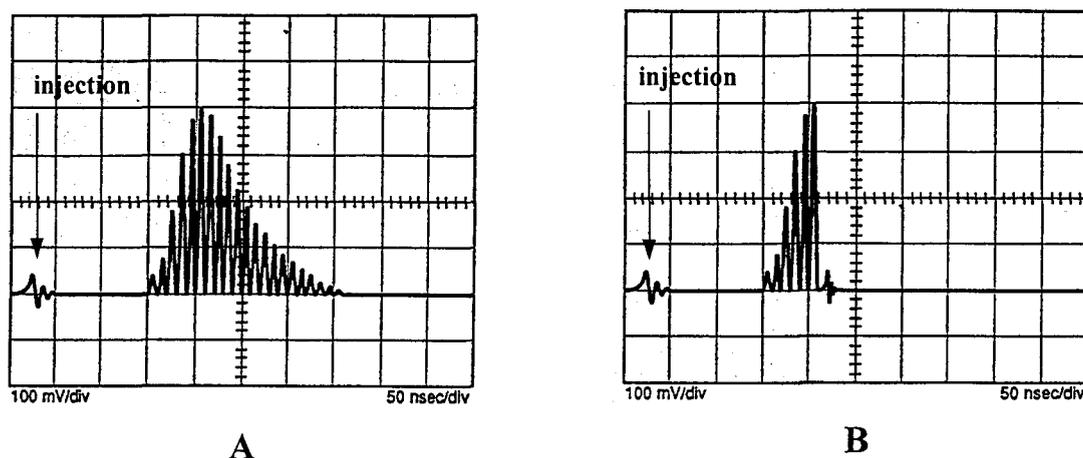


Figure 10 : évolution de l'énergie d'une impulsion piégée dans l'amplificateur régénératif sans éjection (A) et avec éjection vers le compresseur (B).

III.3. Compresseur

Une fois amplifiées, les impulsions picosecondes sont envoyées vers le compresseur. Il est utilisé pour compenser l'allongement introduit par l'étireur et les multiples passages dans le milieu amplificateur en recompressant les impulsions à une durée aussi proche que possible de leur durée initiale. Le principe du compresseur est analogue à celui de l'étireur. Classiquement il est constitué d'une paire de réseaux parallèles (schéma de principe figure

11). Dans cette géométrie, et en l'absence de système afocal, les composantes de basse fréquence (λ_2) du spectre de l'impulsion sont retardées par rapport à celles de haute fréquence (λ_1). Après diffraction sur deux réseaux parallèles, les différentes composantes spectrales sont translatées spatialement les unes par rapport aux autres. Le faisceau est replié sur lui même par un miroir plan et un second passage permet aux impulsions de quitter le système parfaitement parallèles et sans déphasage temporel.

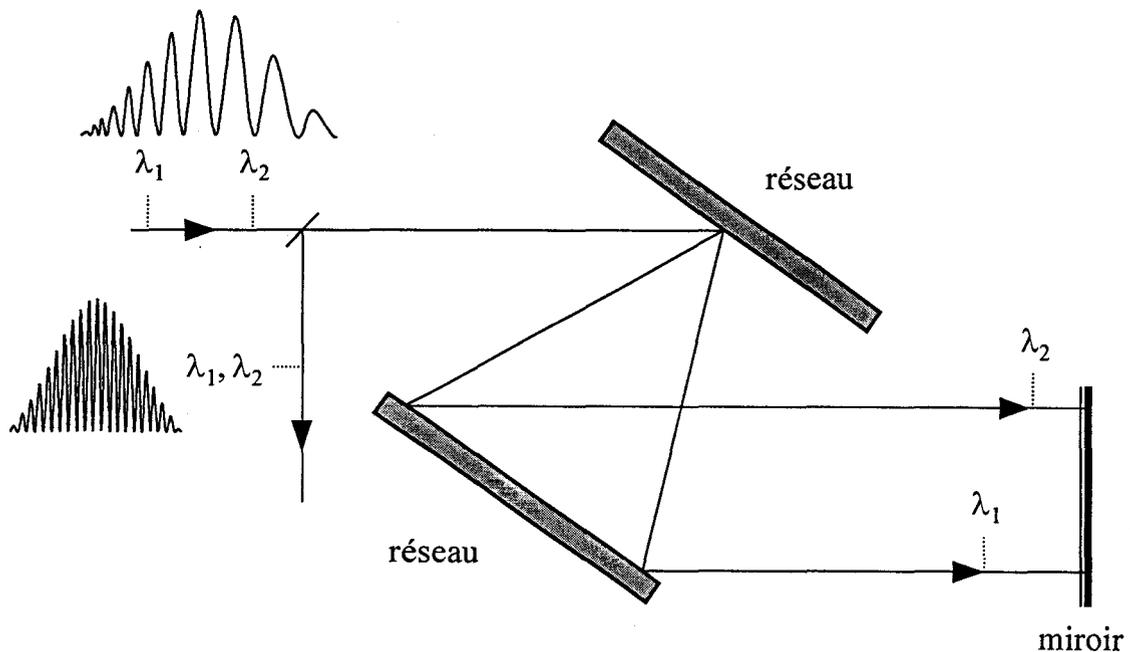


Figure 11 : Schéma de principe d'un compresseur d'impulsion ($\lambda_1 < \lambda_2$).

Le dispositif de compression développé par la société B.M. Industries et utilisé dans notre installation fonctionne suivant le même principe. Il est représenté en vue de dessus et de profil figure 12. Comme pour l'étireur, la géométrie du compresseur est repliée pour des raisons d'encombrement. Le faisceau effectue 2 allers et retours dans le système et à chaque passage, il est décalé par le prisme et le réflecteur. Le réseau de diffraction est orienté strictement parallèlement au réseau de l'étireur. Le prisme est fixé sur une monture mobile de façon à pouvoir ajuster la longueur du compresseur et ainsi optimiser la compression.

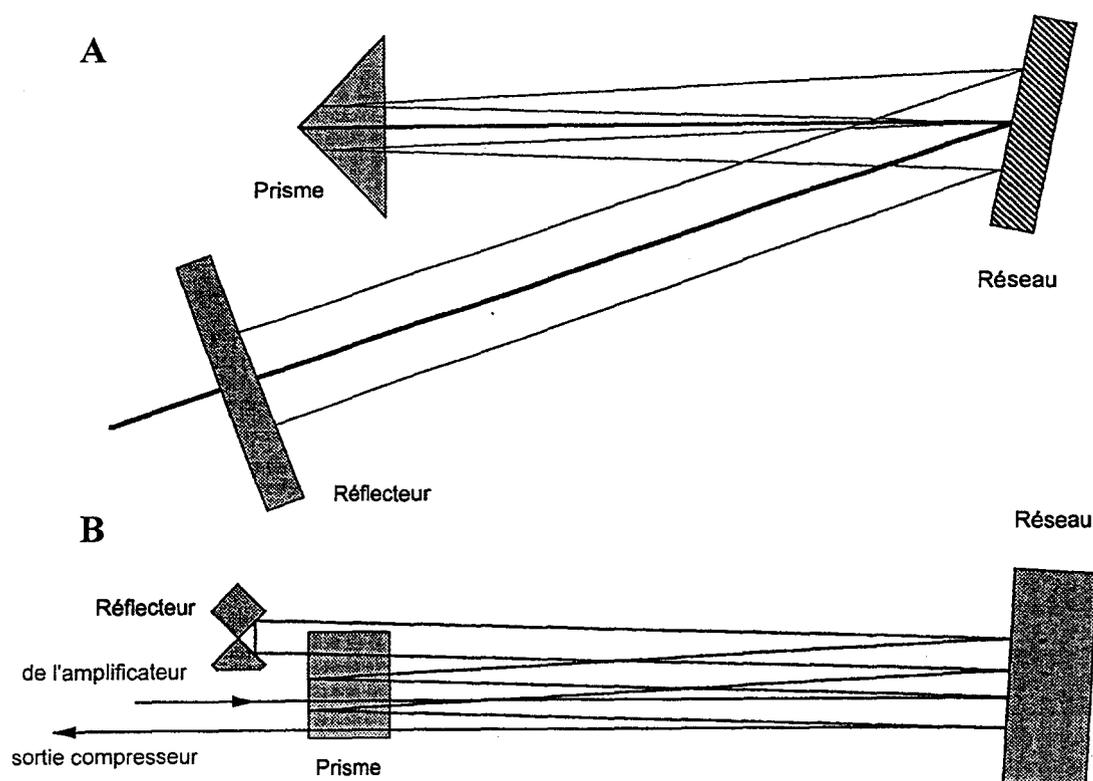


Figure 12 : Schéma optique du compresseur implanté dans notre système (vues de dessus **A** et de profil **B**).

III.4. Aiguillage optique à effet Faraday

L'aiguillage optique à effet Faraday est un dispositif passif utilisé pour distribuer le faisceau issu de l'oscillateur successivement sur l'étireur, l'amplificateur régénératif et le compresseur. Le trajet optique du faisceau est modifié en fonction de sa polarisation qui est elle-même modifiée par l'aiguilleur. Pour mémoire, l'effet Faraday résulte de la propriété de certains verres ou cristaux à faire tourner sous l'action d'un champ magnétique le plan de polarisation d'un faisceau lumineux qui les traverse. On parle alors de biréfringence circulaire ou d'activité optique. L'effet Faraday est non réciproque, ce qui signifie que le sens de la rotation induite est indépendant du sens de propagation du faisceau lumineux. Il dépend uniquement du sens du champ magnétique appliqué.

L'aiguillage optique à effet Faraday, schématisé figure 13, est constitué d'un rotateur de polarisation associé à une lame $\frac{1}{2}$ onde et à deux polariseurs diélectriques parallèles. Le

rotateur est composé d'un verre à effet Faraday inséré dans une mécanique qui maintient des aimants permanents à très fort champ. Une lame $\frac{1}{2}$ onde est placée entre le rotateur et l'un des deux polariseurs et son axe optique est orienté à 22.5° par rapport au plan d'incidence des polariseurs diélectriques.

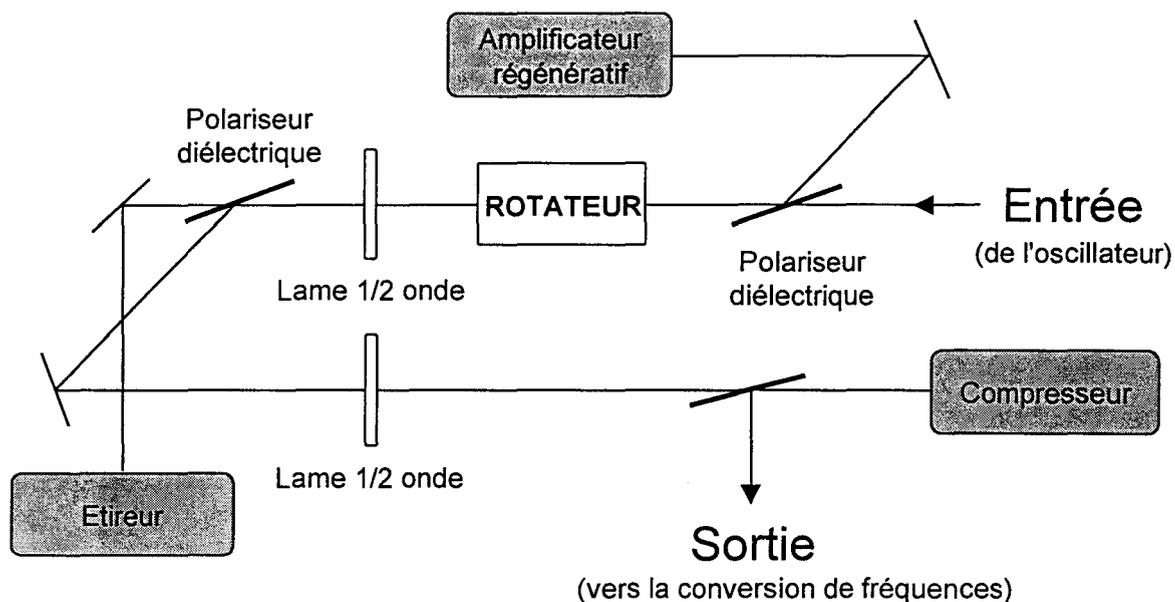


Figure 13 : Aiguillage optique à effet faraday

La figure 14 illustre l'état de la polarisation du faisceau dans l'aiguillage optique de Faraday entre l'étireur, l'amplificateur régénératif et le compresseur. Prenons pour exemple le faisceau en entrée d'aiguillage qui vient de l'oscillateur et qui est polarisé horizontalement. Il est transmis par le premier polariseur diélectrique dont le plan d'incidence est parallèle. La polarisation du faisceau est ensuite tournée de -45° par le rotateur et $+45^\circ$ par la lame $\frac{1}{2}$ onde. Le faisceau qui reste donc polarisé parallèlement au plan d'incidence des polariseurs est transmis par le deuxième polariseur diélectrique et est dirigé vers l'étireur. Le faisceau en sortie d'étireur est toujours polarisé horizontalement. Sa polarisation est ensuite tournée de -45° par la lame $\frac{1}{2}$ onde et -45° par le rotateur. La polarisation du faisceau n'étant plus parallèle au plan d'incidence du polariseur diélectrique, celui-ci réfléchit le faisceau vers l'amplificateur régénératif. Le principe est le même jusqu'en sortie du compresseur.

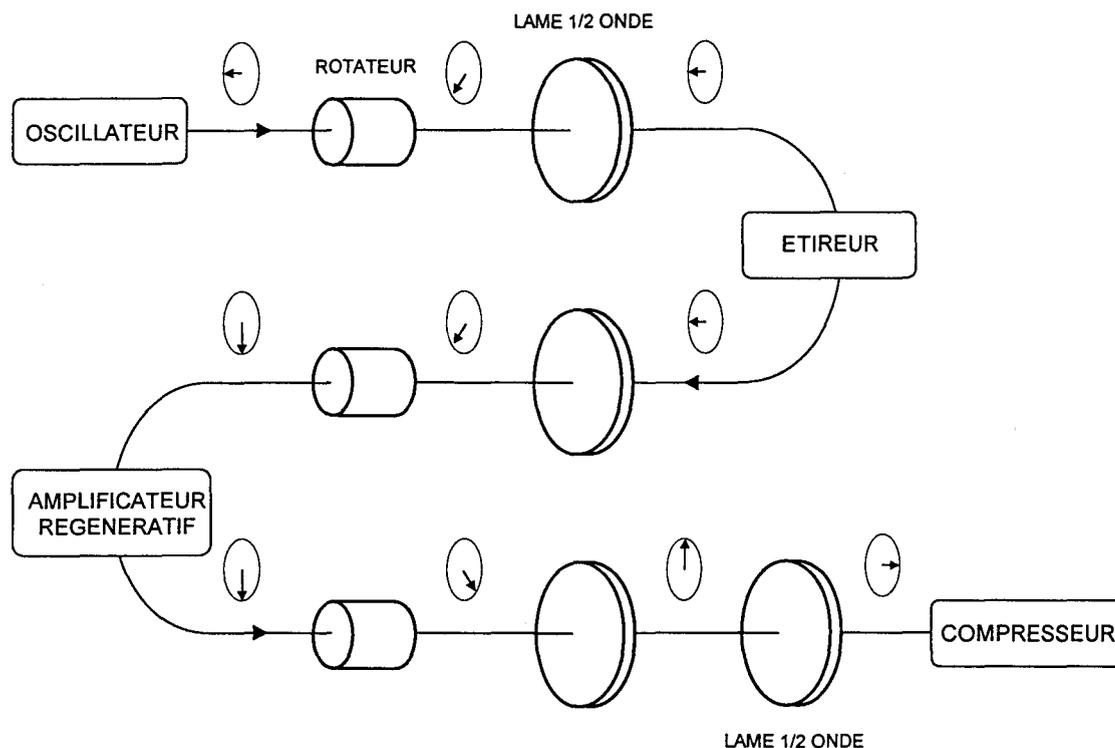


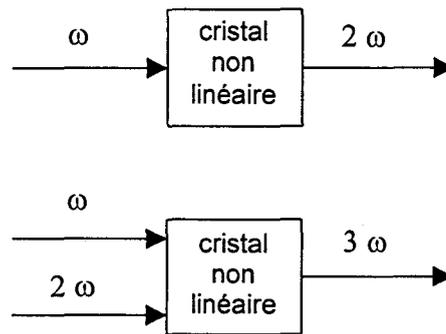
Figure 14 : Etat de la polarisation des impulsions dans l'aiguillage optique à effet Faraday.

IV. Conversion de fréquences

Les impulsions picosecondes en sortie de l'amplificateur à dérive de fréquence sont accordables dans l'infrarouge entre 740 nm et 850 nm. Les expériences de spectroscopie Raman résolue dans le temps que nous souhaitons mettre en oeuvre requérant deux faisceaux accordables chacun sur un domaine spectral bien particulier (un faisceau d'excitation, la pompe, accordable dans l'UV et un faisceau d'analyse, la sonde, accordable dans le visible et le proche UV), il est nécessaire de convertir la fréquence de ces impulsions. Les techniques mises en œuvre à cet effet sont la génération d'harmoniques (doublage et triplage de fréquence) et la conversion paramétrique optique (génération et amplification paramétrique optique).

IV.1. Génération de deuxième et troisième harmonique (doublage et triplage de fréquence)

Les générations de deuxième et troisième harmonique peuvent être considérées chacune comme un cas particulier de somme de fréquences pour lequel respectivement $\omega_1=\omega_2=\omega$; $\omega_3=2\omega$ et $\omega_1=\omega$; $\omega_2=2\omega$; $\omega_3=3\omega$.



Ces techniques dont la mise en oeuvre est facilitée par la puissance crête élevée des impulsions picosecondes en sortie de l'amplificateur à dérive de fréquences, permettent de doubler et tripler la fréquence des impulsions amplifiées restreinte dans l'infrarouge entre 740 et 850 nm, et étendre ainsi l'accordabilité du système au domaine du proche UV entre 370 et 425 nm, et de l'UV entre 247 et 283 nm.

Le dispositif optique de génération de seconde harmonique (figure 15) est constitué:

- d'un cristal non linéaire de BBO pour doubler la fréquence du fondamental.
- d'un système afocal pour réduire le diamètre du faisceau dans le cristal de BBO (épaisseur 2 mm).
- d'une paire de miroirs dichroïques pour séparer la deuxième harmonique du résidu de fondamental.

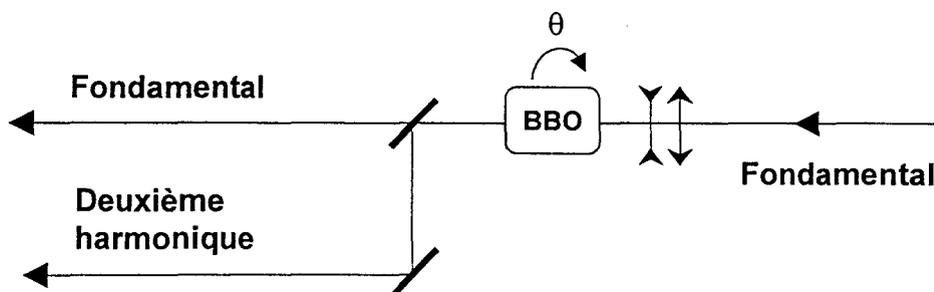


Figure 15 : dispositif optique de génération de deuxième harmonique

Le dispositif optique de génération de troisième harmonique représenté figure 16 est quant à lui constitué:

- d'une ligne à retard pour assurer un recouvrement temporel parfait entre le fondamental et la seconde harmonique dans le cristal de BBO.
- d'un cristal non linéaire de BBO utilisé pour tripler le fondamental en fréquence (épaisseur 2 mm).
- d'une paire de miroirs dichroïques utilisée pour isoler la troisième harmonique.

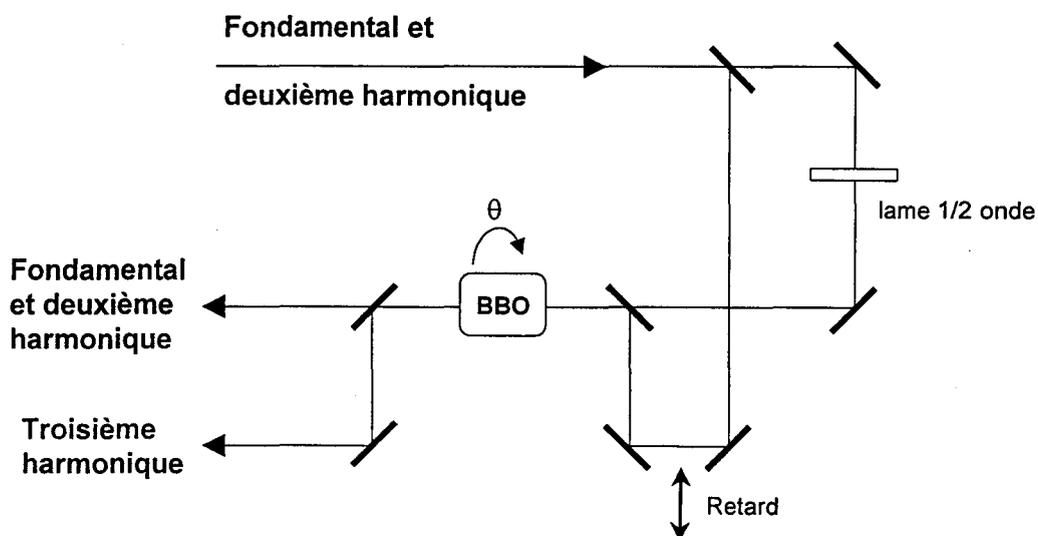


Figure 16 : dispositif optique de génération de troisième harmonique

IV.2. Génération et amplification paramétrique optique (OPG-OPA).

La technique de génération et d'amplification paramétrique optique permet d'accroître l'accordabilité de notre système à tout le domaine visible.

Comme déjà indiqué dans le premier paragraphe, les systèmes de conversion paramétrique optique fonctionnent selon un processus de mélange à trois ondes. Un faisceau de **pompe** intense de fréquence ω_p fixe est converti par interaction avec un cristal non linéaire en deux faisceaux distincts de fréquences ω_i et ω_s ajustables, appelés par convention **idler** et **signal**. En raison de la conservation de l'énergie, les fréquences ω_i et ω_s sont nécessairement inférieures à la fréquence de pompe ω_p et sont liées par la relation $\omega_i + \omega_s = \omega_p$. En faisant

varier l'angle de phase par rotation du cristal il est possible d'ajuster les fréquences relatives de l'idler et du signal. La courbe représentée figure 17 donne les longueurs d'onde de l'idler et du signal en fonction de l'angle de phase pour un cristal de BBO pompé à 355 nm. Les systèmes paramétriques optiques présentent ainsi l'avantage de couvrir un très large domaine spectral avec une accordabilité simple et rapide.

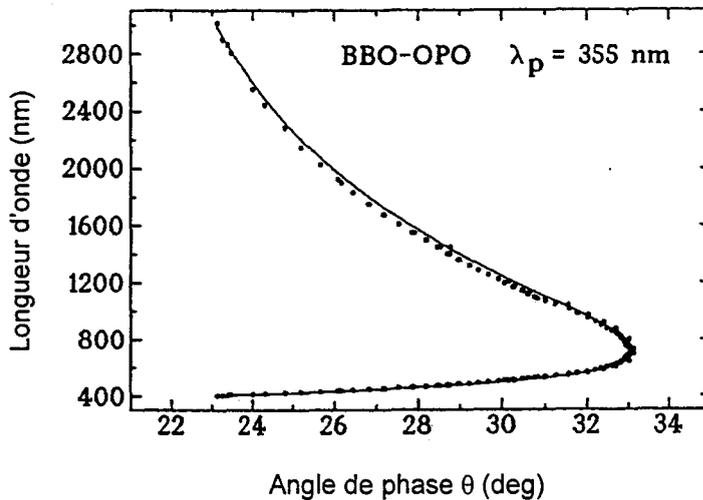


Figure 17 : Longueur d'onde du signal et de l'idler en fonction de l'angle de phase d'un cristal de BBO pompé à 355 nm.

On distingue sous le terme générique de système de conversion paramétrique optique, les oscillateurs paramétriques optiques (OPO - Optical Parametric Oscillator), les générateurs paramétriques optiques (OPG - Optical Parametric Generator) et les amplificateurs paramétriques optiques (OPA - Optical Parametric Amplificator). Un OPG est simplement constitué d'un cristal non linéaire pompé. L'intensité du signal et de l'idler ainsi produits est faible. Dans un OPO, le cristal non linéaire pompé est placé dans une cavité optique résonante soit pour l'idler, soit pour le signal, soit pour les deux. Dans les OPA, le signal ou l'idler est mis en interaction avec un faisceau de pompe intense dans un cristal non linéaire. Le signal et l'idler obtenus en sortie de cristal sont fortement amplifiés.

Le dispositif de génération et amplification paramétrique optique implanté dans notre installation picoseconde a été développé en collaboration avec la société B.M.Industries. Ce système original est constitué d'un premier étage dans lequel un cristal non linéaire de BBO

unique assure à la fois la génération et l'amplification paramétrique, et d'un second étage dans lequel un second cristal non linéaire de BBO assure une nouvelle amplification du signal (figure 18). La fraction idler de l'émission n'est pas exploitée dans notre application. Chacun des deux étages comporte une ligne à retard utilisée pour optimiser le recouvrement temporel des impulsions dans le cristal. Le premier étage comporte également un réseau dont l'inclinaison est variable, couplé à un système anamorphoseur constitué d'une paire de prismes. Ce dispositif permet d'affiner la fluorescence paramétrique spectralement large générée dans le cristal de BBO. Chaque cristal est pompé par une fraction du faisceau de deuxième harmonique accordé à 400 nm. Nous obtenons en sortie de ce dispositif des impulsions accordables entre 460 et 675 nm d'une durée d'environ 1,5 ps et possédant une largeur spectrale de l'ordre de 12 cm^{-1} .

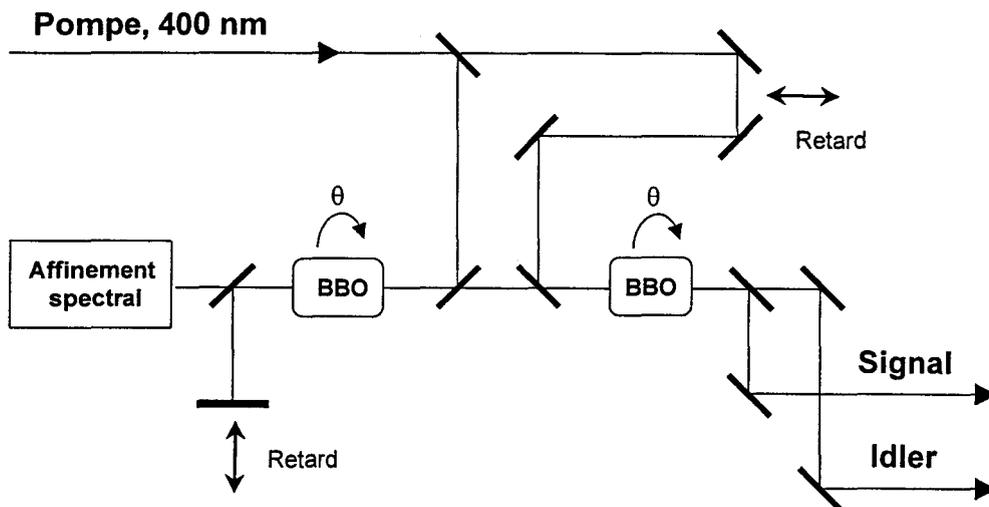


Figure 18 : dispositif optique de génération et amplification paramétrique optique

