

N° d'ordre: 3145

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

présentée par **Laurent Boilet**

pour obtenir le titre de DOCTEUR

spécialité: **STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS**

**MECANISMES DE PHOTOIONISATION ET DE
PHOTOTRANSFERT
D'ELECTRON EN SOLUTION**

soutenue le 11 juillet 2002

Devant le jury composé de :

Mme E. BARDEZ
M. A. LAUTIE
M. J.C. MERLIN
M. J.P. SAWERYSYN
M. T.L. GUSTAFSON
M. O. POIZAT

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) dirigé par Monsieur D. Bougeard. Je le remercie de m'avoir accueilli et permis de réaliser ce travail.

Je remercie Madame E. Bardez, Professeur au Laboratoire de Chimie Générale détachée au CNAM d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur A. Lautié, Maître de Conférences au Laboratoire de Dynamique, Interactions, Réactivité de Thiais d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur J.C. Merlin, Professeur au LASIR et Monsieur J.P. Sawerysyn, Professeur au Laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de l'université de Lille, ont accepté d'examiner ce mémoire. Je leur exprime mes remerciements chaleureux.

Je tiens également à remercier Monsieur T.L. Gustafson, Professeur à l'université de Columbus, pour son accueil lors de mon séjour dans son laboratoire ainsi que pour sa participation à ce jury de thèse.

Un grand merci à O. Poizat et G. Buntinx, Directeurs de recherches CNRS au LASIR pour m'avoir permis de mener à terme ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de leur grande expérience en spectroscopies résolues dans le temps. Je les remercie de leur aide et de leur disponibilité.

Je tiens également à remercier C. Lapouge, Maître de Conférences au LASIR pour son aide et ses nombreux conseils ayant permis de mener à bien les calculs de chimie quantique.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du LASIR pour leur aide ou tout simplement pour leur amitié et leur gentillesse et plus particulièrement C. Lefumeux.

Table des matières.

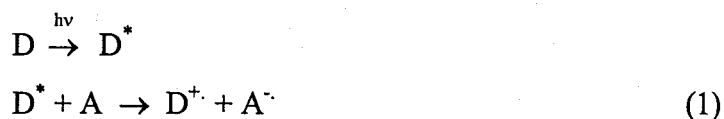
Introduction	3
Partie A: Photoionisation des amines aromatiques.	13
Chapitre 1 : Analyse structurale et vibrationnelle	17
A.1.1. Etat fondamental de TMB.	19
A.1.1.1. Analyse structurale.	19
A.1.1.2. Analyse vibrationnelle.	22
A.1.2. Radical cation de TMB.	35
A.1.2.1. Résultats.	35
A.1.2.2. Analyse structurale.	39
A.1.2.3. Analyse vibrationnelle.	40
A.1.2.4. Calcul des intensités Raman de résonance.	45
A.1.3. Etat singulet excité S_1 de TMB.	55
A.1.3.1. Résultats expérimentaux.	55
A.1.3.2. Attribution.	56
A.1.3.3. Discussion: structure de l'état S_1 de TMB.	59
A.1.4. Radical cation de TMPD.	62
A.1.5. Etat singulet excité S_1 de TMPD.	65
A.1.5.1. Résultats expérimentaux.	65
A.1.5.2. Attribution.	68
A.1.5.3. Discussion: structure de l'état S_1 de TMPD.	71
A.1.6. Résumé.	73

Chapitre 2 : Photoréactivité des amines aromatiques.	75
A.2.1. Photoréactivité de TMB.	76
A.2.1.1. Rappels.	76
A.2.1.2. Analyse des processus de photoionisation.	78
A.2.1.3. Evolution temporelle des fréquences Raman.	94
A.2.2. Photoréactivité de TMPD.	97
A.2.2.1. Rappels.	97
A.2.2.2. Analyse des processus de photoionisation.	97
A.2.2.3. Evolution temporelle des fréquences Raman.	118
A.2.3. Résumé.	120
Partie B : Photoréduction de la 44'-bipyridine par des amines aliphatiques.	121
B.1. Rappels généraux.	123
B.1.1. Résumé des résultats obtenus par absorption transitoire.	123
B.1.2. Données vibrationnelles de référence.	130
B.2. Photoréduction dans l'acétonitrile.	133
B.2.1. En présence de DABCO.	133
B.2.2. En présence de TEA.	135
B.2.3. Discussion.	137
B.3. Photoréduction en solutions aqueuses.	139
B.3.1. En présence de DABCO.	140
B.3.1.1. Etat de solvation des réactifs avant excitation.	140
B.3.1.2. Photoréduction dans l'eau.	142
B.3.1.3. Influence du pH.	146
B.3.1.4. Photoréduction dans des mélanges CH ₃ CN / H ₂ O.	149
B.3.2. En présence de TEA.	153
B.3.3. Discussion.	157
Conclusion.	161
Annexe 1 : Données vibrationnelles.	167
Annexe 2 : Partie expérimentale.	179
Bibliographie.	191

Introduction.

Depuis de nombreuses années, les réactions de transfert d'électron ont été considérablement étudiées aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. Cet intérêt n'est pas surprenant si l'on considère d'une part, sur le plan fondamental, l'aspect "prototype" de cette réaction qui est le processus chimique le plus élémentaire qui soit, et d'autre part, sur le plan des applications, son rôle fondamental et son implication dans de nombreux domaines de la chimie, de la biologie et de la physique. Plus particulièrement, le transfert d'électron photoinduit a suscité grand nombre de travaux en chimie organique, dans le but de trouver de nouvelles voies de synthèses [1-3], en chimie inorganique, afin d'élaborer des systèmes de conversion et de stockage de l'énergie solaire à base de complexes des métaux de transition [3-5], ou encore en biologie moléculaire, en vue de comprendre les mécanismes primaires de la photosynthèse et du transport d'électron dans les systèmes biologiques [6-8]. Ces travaux ont été stimulés récemment par les progrès remarquables des méthodes expérimentales de spectroscopies résolues dans le temps ultrarapides, elles-mêmes ayant bénéficié de développements notables des sources laser impulsives.

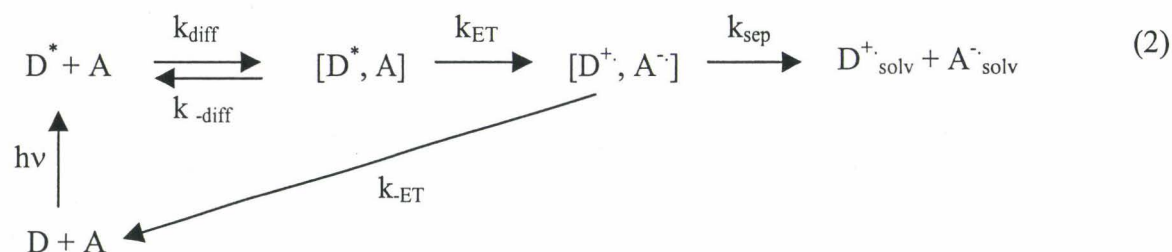
Le principe du transfert d'électron photoactivé entre un donneur D et un accepteur A tient à ce que, l'un de ces partenaires étant préalablement porté dans un état excité, il devient à la fois meilleur réducteur et meilleur oxydant [9]. La réaction de transfert correspond par conséquent à un processus de désactivation d'état excité qui conduit à deux ions radicaux. Par exemple, dans le cas où le donneur est excité:



La grande réactivité de ces ions radicaux, qui sont de ce fait des précurseurs réactionnels très importants pour de nombreux processus chimiques, explique le rôle majeur

du transfert d'électron photoinduit dans les divers domaines cités ci-dessus. Il constitue donc une réaction initiale de photoinitiation qui amorce de nombreux processus en chaîne.

En solution, la réaction de transfert d'électron photoinduite implique plusieurs étapes qui peuvent être résumées par le schéma suivant [1,9]:



Le transfert d'électron proprement dit a lieu au sein d'un complexe dit de "collision" $[D^*, A]$ correspondant à la rencontre diffusionnelle (k_{diff}) des partenaires A et D^* . Il est admis que le transfert (k_{ET}) conduit à une paire d'ions $[D^+, A^-]$ dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne entre les deux ions de charges opposées. A cette force s'oppose l'énergie de solvation des ions, d'autant plus grande que le solvant est polaire, qui tend à dissocier la paire en séparant les ions (k_{sep}) sous forme d'ions libres D^+_{solv} et A^-_{solv} . En effet, plus les molécules de solvant sont polaires, plus elles s'orientent autour des ions de façon à minimiser leur charge, réduisant ainsi l'interaction coulombienne. Il faut noter cependant que le rendement de dissociation peut être fortement réduit s'il existe un processus réactif intrapaire efficace. Par exemple, le processus de recombinaison de charge par transfert d'électron inverse (k_{-ET}), ultrarapide lorsque le spin est favorable (état excité singulet), peut désactiver complètement la réaction en inhibant la formation des ions libres.

Outre de nombreuses études théoriques et expérimentales [7, 10-15], initiées par les travaux de Marcus [6,16,17], consacrées à l'analyse mécanistique (aspects thermodynamiques et cinétiques) de l'étape de transfert d'électron proprement dite ($[D^*, A] \rightarrow [D^+, A^-]$), les recherches se sont largement portées sur l'étude de la dynamique de recombinaison de charge intrapaire et de dissociation en ions libres. Ces travaux ont permis d'obtenir de très nombreuses données cinétiques, qui ont confirmé indirectement l'existence de différents types de paires d'ions selon les conditions expérimentales et montré l'influence de la structure de la paire sur la réactivité. Ils ont souligné le rôle complexe du solvant. Cependant, si le schéma réactionnel général du transfert d'électron en solution tel qu'il est représenté sur le schéma (2) est bien accepté, la paire d'ions n'a généralement pas été caractérisée directement par spectroscopie. Sa nature et son rôle dans le mécanisme restent controversés. Enfin, on ne

possède pratiquement pas d'informations expérimentales sur sa structure. Donc, si l'on sait que l'arrangement structural des espèces dans la paire d'ions, incluant les molécules de solvant voisines, détermine sa réactivité, on ne sera pas en mesure de comprendre de quelle manière s'établit ce contrôle tant que l'on ne parviendra pas à obtenir des données structurales précises en fonction du solvant.

Parmi les nombreux travaux de la littérature portant sur l'étude mécanistique du transfert d'électron photoinduit en solution, nous allons détailler un peu plus avant les résultats obtenus pour deux classes de réactions qui ont été beaucoup étudiées. Il s'agit d'une part de la photoionisation des amines aromatiques et d'autre part de la photoréduction des carbonyles par les amines.

La photoionisation en solution correspond à l'éjection photonique d'un électron et à sa solvation. Dans ce cas, l'accepteur d'électron est le solvant lui-même. L'étape initiale d'approche diffusionnelle du donneur excité et de l'accepteur du schéma (2) n'existe donc pas. Du fait de leur faible potentiel d'ionisation, les amines aromatiques sont facilement oxydées à l'état de radical cation (R^+) par voie photochimique et ont été, pour cette raison, l'objet de nombreuses études ayant pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes de photoionisation en solution et de solvation de l'électron éjecté [18-25]. En particulier, les auteurs ont cherché à caractériser la dynamique des paires d'ions transitoires de type (Radical cation - électron solvate) dont l'implication dans les mécanismes d'ionisation est proposée pour expliquer les cinétiques différentes observées pour les produits de réaction d'une part, par absorption transitoire et d'autre part, par photoconductivité transitoire [26-36].

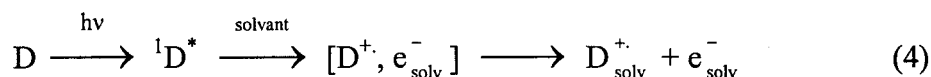
Les processus de photoionisation en solution peuvent être classés en deux groupes selon que le solvant est polaire ou non polaire. Dans les solvants non polaires, l'ionisation a généralement lieu selon un processus biphotonique:



Cette réaction a été notamment bien étudiée dans le cas de la N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine (TMB) [37], de la N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine (TMPD) [38] et de la 2,7-bis(diméthylamino)-4,5,9-tetrahydropyrène (BDATP) [31] dans le *n*-hexane. En milieu non polaire, les interactions soluté-solvant sont très faibles. Immédiatement après l'ionisation, l'électron éjecté perd son énergie cinétique en excès et parvient à un équilibre avec les molécules de solvant environnantes, son devenir étant complètement déterminé par sa recombinaison diffusionnelle avec le radical cation, stimulée par l'attraction coulombienne

qui exerce une force de rappel et par le faible pouvoir solvatant du *n*-hexane. Du fait de la courte distance résultante entre l'électron et le radical cation, la recombinaison s'effectue généralement en l'espace de quelques picosecondes. Cependant, ce temps de recombinaison est d'autant plus lent que l'énergie d'excitation est élevée [24,32].

Dans les solvants polaires, de fortes interactions peuvent intervenir entre la molécule ionisée et le solvant. Il est admis que l'ionisation a généralement lieu à partir du premier état singulet excité ($^1D^*$) par un processus monophotonique faisant intervenir la formation d'une "paire d'ions" entre le radical cation de l'amine et l'électron solvaté:



L'appellation de paire d'ions est employée notamment par Mataga [24] car l'électron solvaté est supposé être une sorte d'agrégat de molécules de solvant portant une charge négative. D'après Mataga, la structure de cette entité anionique différerait selon la nature du solvant par une localisation plus ou moins importante de l'électron et un degré de transfert de charge intrapaire plus ou moins marqué. Par exemple, dans le cas de l'ionisation de TMPD dans la pyridine, il y aurait formation d'une paire d'ions réelle $[TMPD^+, \text{pyridine}^-]$ dans laquelle l'électron serait localisé sur une molécule de pyridine, la grande affinité électronique de la pyridine permettant en effet de stabiliser l'électron éjecté par une seule molécule de solvant [28]. Dans l'acétonitrile, solvant pas assez polaire pour accommoder directement l'électron, l'ionisation conduirait plutôt à la formation d'une paire d'ions de type $[TMPD^+, (\text{CH}_3\text{CN})_n^-]$ où l'électron serait solvaté par un ensemble de molécules de solvant, donc délocalisé au sein d'un agrégat [39]. D'autre part, pour un solvant donné, il semble que la formation des ions libres se fasse, dans certains cas, par le passage par plusieurs états associés successifs, correspondant à une délocalisation de plus en plus grande de la charge négative dans la solution [40]:

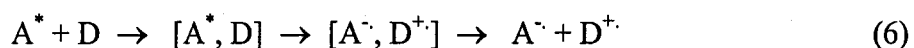


Pendant la durée de vie de la paire d'ions, la recombinaison de charges (par transfert d'électron inverse) est d'autant plus efficace que la distance électron - cation est courte et l'électron localisé. Ainsi, la durée de vie passe de 470 ps pour la paire formée dans la pyridine à 4,2 ns pour celle formée dans l'acétonitrile. De plus, la présence de liaison hydrogène intrapaire entre cation et anion favorise le transfert d'électron inverse. Ainsi, la durée de vie de

la paire d'ions [amine⁺, pyridine⁻] passe de 810 ps avec la tétraméthylbenzidine à 20 ps avec la benzidine, du fait de liaison hydrogène (NH₂-C₆H₄-C₆H₄-NH₂⁺ pyridine⁻) [33].

Dans tous les cas, l'existence de paires d'ions n'a été montrée qu'indirectement par l'interprétation des cinétiques mesurées pour le radical cation et l'électron par absorption transitoire et leur comparaison avec celles obtenues par photoconductivité transitoire. En effet, le signal de photoconductivité, caractéristique de la présence d'ions libres, apparaît avec un certain retard par rapport à la cinétique de transfert d'électron observée par absorption, retard qui est interprété comme caractérisant la cinétique de dissociation de la paire d'ions formée initialement (celle-ci ayant une charge globale nulle). Cependant, aucune caractérisation directe de ces paires d'ions n'a pu être effectuée jusqu'à présent, le radical cation libre des amines aromatiques n'étant pas discernable de celui engagé dans une paire d'ions par spectroscopie électronique. La nature et la structure des paires d'ions restent donc hypothétiques. D'autre part, il faut souligner des imprécisions parfois importantes des cinétiques obtenues par absorption transitoire du fait de la difficulté à différencier les spectres des états excités et du radical cation souvent très proches pour les amines aromatiques.

La photoréduction des molécules insaturées (accepteurs) par les amines (donneur) est aussi une classe de réactions largement adoptée comme modèle pour l'analyse mécanistique du phototransfert d'électron bimoléculaire en solution. Dans ce cas, le processus est initié par la photoexcitation de l'accepteur qui est désactivé par voie diffusionnelle par le transfert d'un électron du donneur:



Ainsi, la photoréduction des carbonyles, notamment de la benzophénone (BP), a été l'objet d'études particulièrement nombreuses et approfondies [41-50]. La présence de paires d'ions formées après transfert a encore été proposée pour expliquer les cinétiques obtenues généralement par mesures d'absorption transitoire. Le comportement de ces paires d'ions est apparu d'une importance cruciale dans le mécanisme de la réaction.

Deux types de paires d'ions ont été envisagés: d'une part, des paires d'ions dites de contact (CIP) et d'autre part, des paires d'ions séparés par le solvant (SSIP). La paire d'ions de contact est un cas spécifique de l'exciplexe, pour lequel le transfert de charge est complet. A l'intérieur de cette paire, les ions sont supposés avoir une configuration "face à face" avec une distance de séparation de l'ordre de 3,5 Å. Dans une SSIP, les ions sont séparés par une couche de molécules de solvant. Il en résulte une distance de séparation ionique supérieure, de

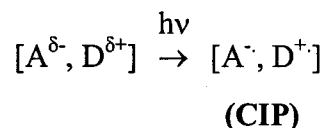
l'ordre de 7 Å. Le couplage électronique est attendu être plus important dans une CIP que dans SSIP, dans laquelle la solvation des ions est probablement proche de celle des ions libres [51].

Il a également été montré que les conditions de formation de ces deux types de paires d'ions sont différentes. Les CIP sont généralement formées lorsque les deux partenaires de réaction, l'accepteur et le donneur, sont en contact avant le transfert. C'est le cas lorsqu'on excite un complexe de transfert de charges pré-existant à l'état fondamental. Elles sont également générées par phototransfert d'électron diffusionnel, lorsque l'énergie libre ΔG de ce processus^(a) est faible, c'est à dire lorsque la réaction est peu exergonique. En effet, dans ce cas, la réaction ne peut se produire que si les deux partenaires parviennent au contact direct l'un de l'autre. Une limite de $\Delta G > \sim -0,4$ eV a été proposée [51-53]. Toutefois, des études sur la photoréduction de la benzophénone suggèrent que les CIP formées par ces deux voies, excitation de transfert de charge ou désactivation diffusionnelle, présentent des structures distinctes et, de ce fait, des réactivités différentes [49].

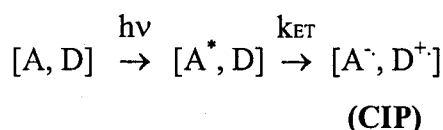
Les SSIP peuvent être formées par séparation d'une CIP par solvation, auquel cas elles constituent une étape dans le processus de dissociation de la CIP en ions libres dans les solvants polaires. Elles sont produites également directement par phototransfert d'électron diffusionnel lorsque l'énergie libre de ce processus est suffisamment importante ($\Delta G < \sim -0,4$ eV) pour que le transfert ait lieu avant que les partenaires ne soient strictement en contact, c'est à dire encore séparés par des molécules de solvant. Evidemment, si l'espèce désactivante (D) est très concentrée (≥ 1 M), une fraction non négligeable de la population des molécules d'accepteur (A) se trouve statistiquement en contact avec une espèce D de sorte que, après photoexcitation, le transfert d'électron a lieu non diffusionnellement. Il conduit à la formation d'une CIP quelle que soit la valeur de ΔG , même en l'absence de complexe de transfert de charge à l'état fondamental. Dans ce cas, nous avons affaire à un processus de désactivation dit "statique".

(a) L'énergie libre d'un processus de transfert d'électron entre deux espèces non chargées est donnée par la relation: $\Delta G = E_{\text{ox}}(D) - E_{\text{red}}(A) - E(S_1)$ où $E_{\text{ox}}(D)$ et $E_{\text{red}}(A)$ sont les potentiels d'oxydation et de réduction de D et de A respectivement, et $E(S_1)$ est l'énergie de l'état précurseur excité.

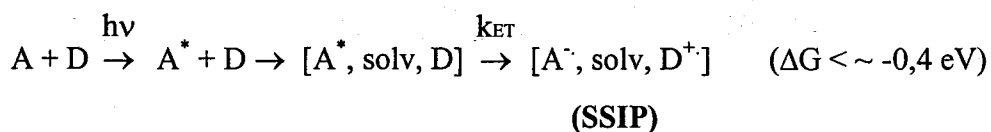
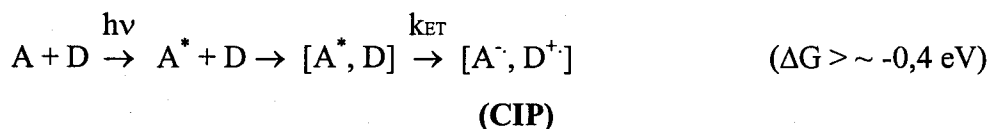
- *Excitation de transfert de charge directe:*



- *Phototransfert d'électron statique (si $[D] \geq 1 M$):*

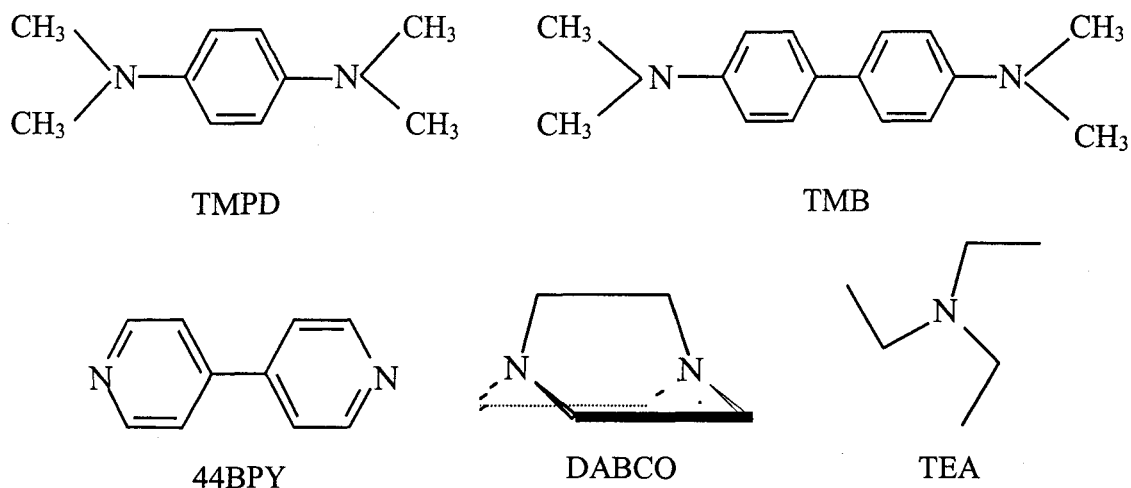


- *Phototransfert d'électron diffusif:*



Il est communément admis aujourd'hui, à partir de l'ensemble des résultats acquis notamment sur la photoréduction de la benzophénone, que la nature et la structure des paires d'ions impliquées dans le phototransfert d'électron bimoléculaire dépendent fortement du solvant et déterminent leur réactivité. Cependant, comme dans le cas de la photoionisation des amines aromatiques, l'existence de ces paires d'ions repose sur des conclusions d'ordre cinétique, plutôt que sur une véritable caractérisation spectroscopique, les spectroscopies électroniques ne permettant généralement pas d'identifier directement un ion libre d'un ion engagé dans une paire d'ions. La nature réelle des paires d'ions est encore un sujet de débat et leur structure reste méconnue. Par conséquent, pour les deux types de réactions que nous venons de mentionner, on peut espérer que les spectrométries vibrationnelles, très sensibles aux faibles interactions intermoléculaires, puissent permettre de distinguer non seulement une paire d'ions des ions libre, mais encore différents types de paires d'ions entre elles. On peut aussi espérer obtenir par ce biais des informations structurales et conformationnelles sur ces entités. C'est l'un des objectifs essentiels du travail présenté dans ce mémoire.

Nous nous sommes intéressés à deux réactions modèles représentatives des deux grandes catégories de processus de phototransfert d'électron citées précédemment: la photoionisation des amines aromatiques TMB et TMPD, d'une part, et la photoréduction de la 4,4'-bipyridine (44BPY) par deux amines aliphatiques, la triéthylamine (TEA) et la 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane (DABCO), d'autre part.



Ces deux exemples de réactions ont été choisis pour notre étude d'abord parce que les molécules mises en jeu, que ce soit TMPD, TMB, TEA, DABCO ou encore 44BPY, présentent des structures relativement simples et symétriques qui se prêtent bien à des analyses vibrationnelles précises. D'autre part, les études préalables déjà citées, relatives à la photoionisation de TMB et TMPD, ainsi que celles, également publiées, se rapportant à la photoréduction de 44BPY [54-57], réalisées principalement par absorption transitoire, ont constitué des bases de données cinétiques importantes qui ont servi de fondement à notre travail. Dans tous les cas, ces études ont suggéré l'implication de paires d'ions dans les processus de transfert d'électron. Enfin, surtout en ce qui concerne 44BPY, les états excités et les produits de photoréduction ont été caractérisés auparavant par spectrométrie vibrationnelle transitoire et les données interprétées en terme de structure. Ces travaux antérieurs constituent une base solide pour la caractérisation vibrationnelle et structurale des paires d'ions. En ce qui concerne la technique vibrationnelle, nous avons choisi d'utiliser la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps, dont l'excellente sensibilité et la sélectivité pour détecter des espèces transitoires très diluées dans des solutions de compositions complexes n'est plus à démontrer [58, 59].

La première partie de ce mémoire est consacrée à la photoionisation de TMB et TMPD. Dans un premier chapitre, nous présentons une analyse vibrationnelle et structurale rigoureuse ou, lorsqu'il y a lieu, complétons les résultats déjà publiés dans ce domaine, pour l'état fondamental S_0 , le premier état excité S_1 et le radical cation R^+ de TMB et TMPD. Cette analyse est étayée par des calculs quantiques. Dans un second chapitre, nous décrivons et discutons les résultats que nous avons obtenus concernant la réactivité photolytique de TMB et TMPD en solution dans différents solvants polaires ou non polaires. Nous verrons que ces résultats ont conduit à approfondir notablement notre connaissance des processus de photoionisation de ces molécules mais n'ont pas permis de caractériser les paires d'ions. De ce point de vue, nous ne sommes pas parvenus à atteindre notre objectif ultime.

La deuxième partie de ce mémoire concerne les résultats de l'étude par spectrométrie Raman de résonance picoseconde de la photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA en milieux polaire aprotique (acétonitrile) et protique (eau et solutions binaires eau / acétonitrile). Nous montrerons que, dans ce cas, l'existence de paires d'ions peut être caractérisée vibrationnellement et présenterons des informations originales, très complémentaires de celles obtenues par absorption transitoire, sur la dynamique réactionnelle. En particulier, l'influence de liaisons hydrogène avec le solvant dans les solvants protiques sera analysée avec soin.

La description de l'instrumentation et des conditions expérimentales relatives à nos mesures est donnée en annexe.

PARTIE A
PHOTOIONISATION
DES AMINES AROMATIQUES

Le but principal des travaux présentés dans cette partie est d'essayer de caractériser, par spectrométrie Raman transitoire, les espèces intermédiaires impliquées dans le processus de photoionisation, notamment les espèces associées [cation...agrégat de solvant] de type paires d'ions prédites par les études antérieures (comme rappelé dans l'introduction générale). Nous avons donc mené une analyse par spectrométrie Raman de résonance picoseconde des évolutions temporelles observées lors de la photoionisation de TMB et TMPD dans différents solvants. Conjointement, des mesures par absorption transitoire ont été effectuées pour confirmer ou compléter les travaux de la littérature. En particulier, nous avons étudié précisément la région 1-30 ps pour laquelle peu de résultats ont été obtenus jusqu'à présent. Cette étude fait l'objet du deuxième chapitre de cette partie. Auparavant, nous avons essayé d'obtenir, à partir de leurs spectres de vibration, des informations structurales précises sur les deux principaux états impliqués dans le processus de photoionisation, à savoir le premier état excité singulet (S_1), précurseur de la réaction d'ionisation et le radical cation (R^+), produit de la réaction. Dans le premier chapitre de cette partie, nous présentons donc une analyse vibrationnelle complète des états R^+ et S_1 de TMB et de TMPD, étayée à l'aide de calculs quantiques dans le cas du radical cation, pour obtenir une description précise des modes de vibration et une évaluation de la structure de ces espèces. Cette analyse est effectuée à partir des spectres Raman résolus dans le temps et, lorsque nous avons pu les obtenir, des spectres infrarouge transitoires de ces états, pour différents dérivés isotopiques. Dans le cas de TMB, une analyse similaire pour l'état fondamental (S_0) servira de base pour cette étude, tandis que pour TMPD, nous nous baserons sur une analyse vibrationnelle de l'état fondamental publiée précédemment.

Chapitre 1

Analyse structurale et vibrationnelle.

L'état fondamental de TMB a déjà fait l'objet [60] d'une analyse vibrationnelle qualitative basée sur l'interprétation des spectres infrarouge et Raman de quatre dérivés isotopiques: les molécules perhydrogénée (h_{20}) et perdeutériée (d_{20}), ainsi que les dérivés deutériés sur les groupes méthyles (d_{12}) ou sur les cycles (d_8). Les spectres Raman de ces dérivés, réenregistrés pour notre étude, sont présentés en annexe. Ils sont conformes à ceux publiés précédemment [60]. Cette analyse a permis de faire une attribution approximative des vibrations. Cependant, du fait de la complexité des mouvements vibrationnels généralement observés dans les molécules cycliques où les couplages mécaniques sont nombreux, de sorte que les coordonnées normales mettent en jeu un grand nombre de coordonnées internes, un calcul des modes normaux de vibration de TMB est nécessaire pour parvenir à une description plus précise de ces vibrations. Nous avons pour cela réalisé des calculs *ab initio* qui sont présentés dans la partie A.1.1. Une analyse vibrationnelle qualitative du radical cation de TMB a également été effectuée à partir des spectres Raman de résonance des quatre dérivés isotopiques cités précédemment [61]. Dans la partie A.1.2., nous présentons des données expérimentales originales complémentaires obtenues par spectrométries Raman et infrarouge transitoires, ainsi qu'une analyse rigoureuse de ces données par calculs *ab initio*, analogue à celle réalisée pour l'état fondamental. Dans la partie A.1.3., nous présentons des spectres Raman expérimentaux obtenus pour l'état S_1 et une analyse vibrationnelle de ces spectres effectuée par analogie avec les données fiables obtenues pour les états S_0 et R^+ . A la suite de

cette analyse, nous discutons de la structure de l'état S_1 par comparaison avec celle des états S_0 et R^+ .

Pour l'amine TMPD, des analyses qualitatives des spectres vibrationnels des états S_0 [60, 62] et R^+ [62, 63] ont aussi été proposées dans la littérature, complétées pour le radical cation par des calculs quantiques [64, 65]. Nous n'avons donc pas refait de calcul pour TMPD, mais proposons dans la partie A.1.4. une rediscussion des résultats publiés [64]. Nous avons, en effet, observé quelques contradictions dans l'interprétation de ces calculs, l'attribution proposée ne correspondant pas toujours aux effets isotopiques constatés. Enfin, dans la partie A.1.5., nous utilisons ces données afin d'interpréter et discuter en termes de structure les spectres Raman de résonance que nous avons obtenus pour l'état singulet de TMPD.

Dans tous les cas, étant donné la nature aromatique de TMB et de TMPD, nous pouvons prévoir que les modifications de configuration électronique entre l'état fondamental, le radical cation et l'état excité S_1 affectent essentiellement le nuage π . Par conséquent, sur le plan structural, les constantes de force qui sont attendues modifiées entre ces états sont celles caractérisant les coordonnées internes impliquées dans le système π , c'est à dire essentiellement les constantes d'élongation CC / CN et de déformation CCC / CNC / CCH de la molécule. De ce fait, les modes d'élongation des liaisons CH (situés vers 3000 cm^{-1}), complètement découplés des modes de déformation de cycle, sont certainement très peu affectés. C'est pourquoi nous avons limité notre étude à la région spectrale située en dessous de 1800 cm^{-1} . Les modes d'élongation CH ne seront donc pas considérés dans l'analyse vibrationnelle qui suit.

D'autre part, comme nous le verrons lors de l'étude des espèces R^+ (parties A.1.2. et A.1.4.) et S_1 (parties A.1.3. et A.1.5.), les spectres Raman de ces états sont enregistrés en résonance avec des transitions électroniques, $R^+ \rightarrow (R^+)^*$ et $S_1 \rightarrow S_n$ intenses. En première approximation, l'activité de résonance dans ces spectres peut être, de ce fait, supposée gouvernée essentiellement par les facteurs de recouvrement de Franck-Condon. Seuls les modes totalement symétriques sont alors attendus avoir une intensité notable. Pour cette raison, dans toute la discussion, y compris dans la partie concernant l'état fondamental, nous accorderons une attention plus particulière aux vibrations correspondant aux modes totalement symétriques.

A.1.1. Etat fondamental de TMB.

Nous présentons ici les résultats de calculs *ab initio* de l'état fondamental de TMB dans le but d'établir une attribution rigoureuse des modes de vibration observés antérieurement dans les spectres IR et Raman [60] pour les quatre dérivés isotopiques: TMB - h_{20} , TMB - d_8 , TMB - d_{12} et TMB - d_{20} . Les spectres Raman sont présentés dans l'annexe 1.

La structure de l'état fondamental ainsi que les modes de vibration de cet état ont été calculés au niveau DFT-B3LYP [66] avec la base 6-31G*. La série de programmes Gaussian 98 a été utilisée [67]. La matrice des dérivées secondes de l'énergie, calculée en coordonnées cartésiennes, a été transformée en coordonnées internes au moyen du programme REDONG [68]. Ce programme a également été utilisé pour le calcul des distributions de l'énergie potentielle (DEP). Puis, des coordonnées de symétrie non redondantes ont été définies comme recommandé par Pulay [69]. Elles sont décrites dans le tableau A.1.1. Elles sont fonctions des coordonnées internes données sur la figure A.1.1. Les distributions d'énergie potentielle ont été calculées pour chaque mode de vibration, à partir des constantes de force exprimées en coordonnées de symétrie. Les fréquences vibrationnelles et les DEP des dérivés isotopiques ont été calculées en utilisant la géométrie optimisée en DFT (base 6-31G*) et les constantes de force de la molécule perhydrogénée.

A.1.1.1. Analyse structurale.

La structure de l'état fondamental de TMB a déjà été étudiée par diffraction de rayons X (DRX) [70]. Les principaux paramètres structuraux (longueurs et angles de liaisons) sont rappelés dans le tableau A.1.2 comme base de validation de nos calculs. La numérotation des atomes est celle de la figure A.1.1. La molécule se présente comme deux groupements de type diméthylaniline liés par une liaison simple dans une configuration décalée (groupe de symétrie C_2). Les paramètres géométriques optimisés au moyen de la base 6-31G* sont listés dans le tableau A.1.2. Globalement, nous pouvons constater un excellent accord entre les paramètres géométriques expérimentaux et ceux issus du calcul B3LYP, aussi bien pour les longueurs que les angles de liaison. Pour le cycle benzénique, les fluctuations de longueurs observées expérimentalement (légère distorsion quinoïdale, avec des liaisons C_1C_2 et C_3C_4 plus longues que la liaison C_2C_3) sont reproduites de manière satisfaisante. Le caractère double de la liaison N-cycle (N_1C_1) qui présente une longueur voisine de la liaison C_2C_3 est

Définition	Description
Coordonnées dans le plan	
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6'$	Elongation CC
$R_N, R_{N'}, R_7, R_8, R_7', R_8'$	Elongation CN ($v_{N-cycle}, v^s(NC_2), v^a(NC_2)$)
$r_2, r_3, r_5, r_6, r_2', r_3', r_5', r_6'$	Elongation CH (cycle)
$r_{7a}, r_{7b}, r_{7c}, r_{8a}, r_{8b}, r_{8c}, r_{7a}', r_{7b}', r_{7c}', r_{8a}', r_{8b}', r_{8c}'$	Elongation CH (CH ₃)
R	Elongation intercycle (v_{ir})
$\beta_i = (1/\sqrt{2})(b_i - c_i); \beta_{i'} = (1/\sqrt{2})(b_{i'} - c_{i'}); i = 2, 3, 5, 6$	Déformation CH
$\beta_1 = (1/\sqrt{2})(b_1 - c_1); \beta_{1'} = (1/\sqrt{2})(b_{1'} - c_{1'})$	Déformation NC (cycle) ($\Delta_{N-cycle}$)
$\beta_4 = (1/\sqrt{2})(b_4 - c_4); \beta_{4'} = (1/\sqrt{2})(b_{4'} - c_{4'})$	Déformation intercycle (Δ_1, Δ_2)
$\beta_N = 2a_N - b_N - c_N$	Scissoring NC ₂ ($\Delta^s(NC_2)$)
$\beta_{N'} = 2a_{N'} - b_{N'} - c_{N'}$	
$\rho_N = b_N - c_N$	Rocking NC ₂ ($\Delta^a(NC_2)$)
$\rho_{N'} = b_{N'} - c_{N'}$	
$S_1 = a_1 - a_2 + a_3 - a_4 + a_5 - a_6$	Déformation du cycle
$S_{1'} = a_{1'} - a_{2'} + a_{3'} - a_{4'} + a_{5'} - a_{6'}$	
$S_2 = 2a_1 - a_2 - a_3 + 2a_4 - a_5 - a_6$	Déformation du cycle
$S_{2'} = 2a_{1'} - a_{2'} - a_{3'} + 2a_{4'} - a_{5'} - a_{6'}$	
$S_3 = a_2 - a_3 + a_5 - a_6$	Déformation du cycle
$S_{3'} = a_{2'} - a_{3'} + a_{5'} - a_{6'}$	
Coordonnées hors du plan	
$\gamma_2, \gamma_3, \gamma_5, \gamma_6, \gamma_2', \gamma_3', \gamma_5', \gamma_6'$	Déformation CH
γ_4, γ_4'	Déformation intercycle (Γ_1, Γ_2)
γ_1, γ_1'	Déformation NC (cycle) ($\Gamma_{N-cycle}$)
$\gamma_7, \gamma_8, \gamma_7', \gamma_8'$	Déformation NC (CH ₃) ($\Gamma^s(NC_2), \Gamma^a(NC_2)$)
$S_4 = t_{12} - t_{23} + t_{34} - t_{45} + t_{56} - t_{61}$	Déformation du cycle
$S_{4'} = t_{1'2'} - t_{2'3'} + t_{3'4'} - t_{4'5'} + t_{5'6'} - t_{6'1'}$	
$S_5 = t_{12} - 2t_{23} + t_{34} + t_{45} - 2t_{56} + t_{61}$	Déformation du cycle
$S_{5'} = t_{1'2'} - 2t_{2'3'} + t_{3'4'} + t_{4'5'} - 2t_{5'6'} + t_{6'1'}$	
$S_6 = t_{12} - t_{34} + t_{45} - t_{61}$	Déformation du cycle
$S_{6'} = t_{1'2'} - t_{3'4'} + t_{4'5'} - t_{6'1'}$	
ω	Torsion intercycle (ω)
Mouvements des groupes méthyles	
$\delta_{is} = \alpha_{ia} + \alpha_{ib} + \alpha_{ic} - \beta_{ia} - \beta_{ib} - \beta_{ic} (i = 7, 8)$	Déformation symétrique ($\delta^s(CH_3)$)
$\delta_{is'} = \alpha_{ia'} + \alpha_{ib'} + \alpha_{ic'} - \beta_{ia'} - \beta_{ib'} - \beta_{ic'} (i = 7, 8)$	
$\delta_{ia1} = 2\alpha_{ia} - \alpha_{ib} - \alpha_{ic} (i = 7, 8)$	Déformation antisymétrique ($\delta^a(CH_3)$)
$\delta_{ia1'} = 2\alpha_{ia'} - \alpha_{ib'} - \alpha_{ic'} (i = 7, 8)$	
$\delta_{ia2} = \alpha_{ib} - \alpha_{ic} (i = 7, 8)$	Déformation antisymétrique ($\delta^a(CH_3)$)
$\delta_{ia2'} = \alpha_{ib'} - \alpha_{ic'} (i = 7, 8)$	
$\rho_{ia} = 2\beta_{ia} - \beta_{ib} - \beta_{ic} (i = 7, 8)$	Rocking CH ₃ ($\rho(CH_3)$)
$\rho_{ia'} = 2\beta_{ia'} - \beta_{ib'} - \beta_{ic'} (i = 7, 8)$	
$\rho_{ib} = \beta_{ib} - \beta_{ic} (i = 7, 8)$	Rocking CH ₃ ($\rho(CH_3)$)
$\rho_{ib'} = \beta_{ib'} - \beta_{ic'} (i = 7, 8)$	
$t_i (i = 7, 8)$	Torsion N(CH ₃)
$t_{i'} (i = 7, 8)$	

Tableau A.1.1 : Coordonnées de symétrie de TMB selon la notation de Pulay [69]. La numérotation atomique et les coordonnées internes sont définies sur la figure A.1.1.

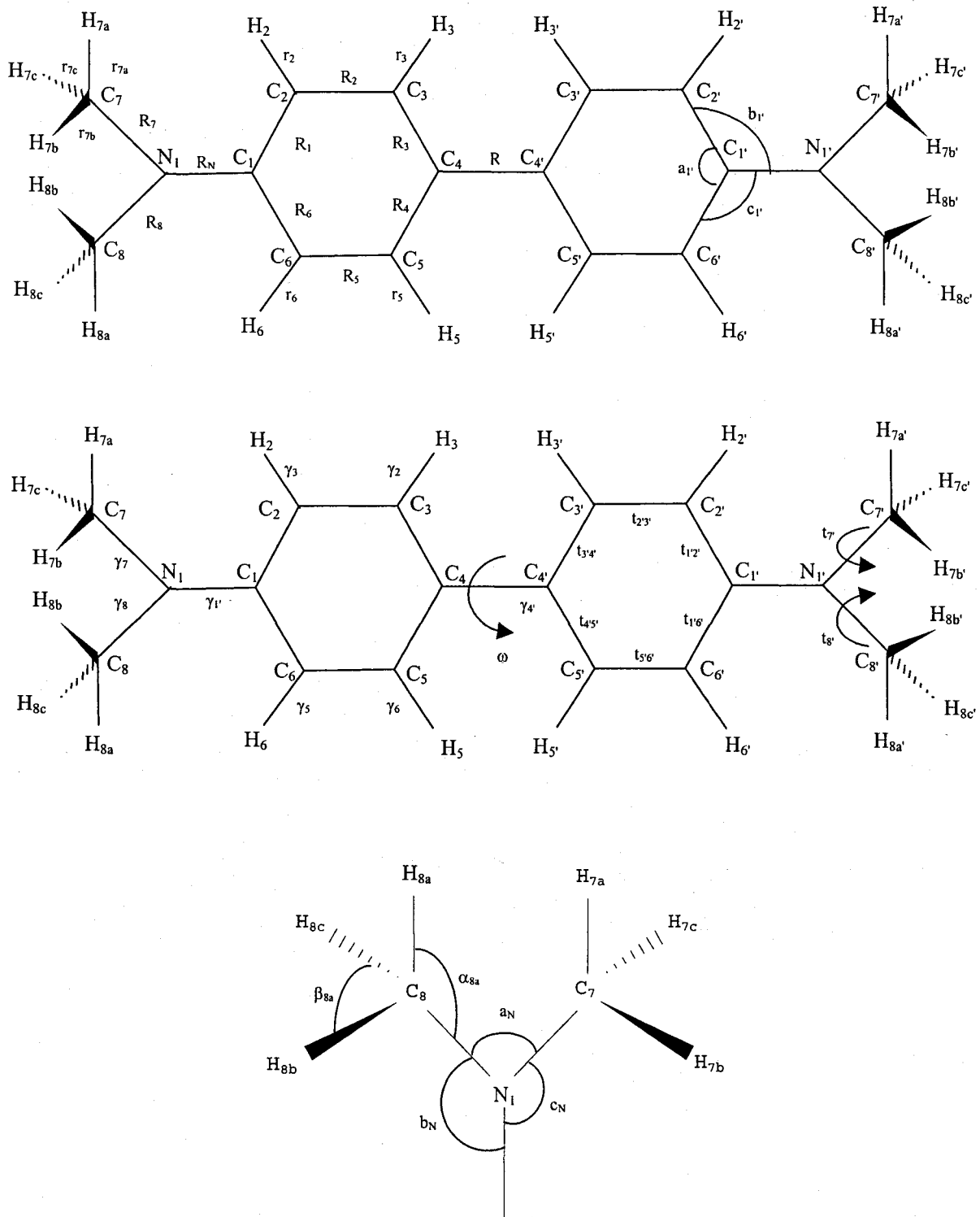


Figure A.1.1 : Numérotation atomique et coordonnées internes de TMB.

également bien reproduit, indiquant que la conjugaison partielle entre l'orbitale n des atomes d'azote et le nuage π des cycles (effet inductif donneur des groupes méthyles) est calculé correctement. Enfin, le caractère de simple liaison constaté pour la liaison intercycle (C_4C_4') et les liaisons N-Méthyle (N_1C_7) est parfaitement respecté par le calcul. Quant aux angles dièdres, la configuration légèrement pyramidale du groupement $N(CH_3)_2$ (angle $C_2C_1N_1C_7$ de $10,9^\circ$, très inférieur à celui de $37,5^\circ$ caractérisant le groupement parfaitement pyramidal $-NH_2$ de l'aniline [71]) est correctement prédite, ce qui confirme la bonne prise en compte par le calcul de l'effet donneur des méthyles sur l'orbitale n des atomes d'azote. Cet excellent accord entre les paramètres DRX et *ab initio* constitue un bon test de la validité des calculs B3LYP avant de passer aux données vibrationnelles. Il faut noter cependant que la valeur calculée pour l'angle dièdre mesurant la torsion intercycle ($C_3C_4C_4'C_3'$) est très supérieure (35°) à celle observée expérimentalement (13°). Ce mauvais accord ne nous paraît toutefois pas trop important pour la raison suivante: le calcul est effectué pour la molécule isolée, à l'état gazeux, tandis que les mesures DRX sont réalisées à l'état solide. Or il est connu, par exemple pour le biphényle [72], que l'angle de torsion intercycle est très sensible aux faibles interactions intermoléculaires et varie fortement entre les phases gazeuse, solide et liquide. Ceci provient du fait que les barrières de potentiel entre les différentes configurations sont très faibles. La valeur prédite par le calcul n'est donc pas significative et ne remet donc pas en cause la validité de celui-ci.

A.1.1.2. Analyse vibrationnelle.

En symétrie C_2 , les 108 modes normaux de vibration ($3N-6$) de la molécule se répartissent en 54A et 54B. Les dérivés isotopiques considérés dans cette étude gardent la symétrie de la molécule perhydrogénée et suivent le même dénombrement. Si, comme annoncé plus haut, il est fait abstraction des modes d'élongation des liaisons CH, 88 modes sur 108 sont attendus en dessous de 1800 cm^{-1} . Parmi ceux-ci, on dénombre 52 modes du squelette $N-C_6H_4-C_6H_4-N$, 12 modes des groupes NC_2 (deux élongations $\nu^s(NC_2)$ et $\nu^a(NC_2)$, deux déformations dans le plan $\Delta^s(NC_2)$, ou scissoring, et $\Delta^a(NC_2)$, ou rocking, et enfin deux déformations hors du plan $\Gamma^s(NC_2)$ et $\Gamma^a(NC_2)$, ou torsion, pour chaque groupement NC_2) et 24 modes de déformation des groupes méthyles (1 déformation symétrique $\delta^s(CH_3)$, deux déformations antisymétriques $\delta^a(CH_3)$, deux balancements, ou rockings, $\rho(CH_3)$ et 1 mode de torsion, pour chaque groupe méthyle).

Paramètres géométriques	Etat fondamental S ₀		Radical cation TMB ⁺				
	Données expérimentales [11]	B3LYP/6-31G*	Données expérimentales [19]	Symétrie D ₂		Symétrie D _{2h}	
				B3LYP/6-31G*	ROHF/6-31G*	B3LYP/6-31G*	ROHF/6-31G*
Liaisons (Å)							
C ₁ C ₂	1.403	1.412	1.405	1.428	1.426	1.427	1.426
C ₂ C ₃	1.388	1.390	1.379	1.374	1.357	1.374	1.357
C ₃ C ₄	1.395	1.404	1.397	1.423	1.423	1.425	1.424
C ₄ C _{4'}	1.488	1.480	1.441	1.448	1.428	1.448	1.429
C ₁ N ₁	1.385	1.394	1.374	1.358	1.334	1.358	1.334
C ₂ H ₂		1.084		1.082	1.070	1.082	1.070
C ₃ H ₃		1.087		1.084	1.071	1.083	1.071
N ₁ C ₇	1.431	1.449	1.457	1.465	1.460	1.465	1.460
Angles (°)							
C ₁ C ₂ C ₃	121.3	121.1	121.3	121.0	121.1	121.1	121.2
C ₂ C ₃ C ₄	122.3	122.2	124.0	122.4	122.8	122.6	123.0
C ₃ C ₄ C ₅	115.9	116.4	113.8	116.1	115.3	115.6	115.0
C ₆ C ₁ C ₂	117.0	116.8	115.5	117.1	116.1	116.9	116.6
C ₂ C ₁ N ₁	121.5	121.6	122.7	121.4	121.6	121.5	121.7
C ₃ C ₄ C _{4'}	121.9	121.8	122.6	121.9	122.3	122.2	122.5
H ₂ C ₂ C ₁		120.4		120.2	120.1	120.2	120.1
H ₂ C ₂ C ₃		118.4		118.8	118.7	118.7	118.6
H ₃ C ₃ C ₂		118.4		117.8	117.3	117.2	116.9
H ₃ C ₃ C ₄		119.3		119.8	119.9	120.2	120.1
C ₁ N ₁ C ₇	120.6	118.9	121.6	120.7	120.7	120.6	120.7
C ₁ N ₁ C ₈	120.4	118.9	119.9	120.7	120.7	120.6	120.7
C ₈ N ₁ C ₇	117.7	117.5	118.4	118.7	118.5	118.7	118.5
Angles dièdres (°)							
C ₃ C ₄ C _{4'} C _{3'}	13.0	35.0	0.0	18.0	13.5	0.0	0.0
C ₂ C ₁ N ₁ C ₇	10.9	11.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ C ₁ N ₁ C ₈		166.8	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

Tableau A.1.2 : Paramètres géométriques expérimentaux (DRX) et optimisés (B3LYP et/ou ROHF) pour l'état fondamental et le radical cation de la N, N, N', N'-tétraméthylbenzidine.

Les 52 modes du groupe bicyclique central dérivent de ceux répertoriés pour le biphényle. On peut approximativement décrire ces vibrations en utilisant la notation de Wilson pour le benzène [73] (figure A.1.2) adaptée par Varsanyi [74] aux dérivés paradisubstitués du benzène. Le dénombrement de ces modes selon cette notation dans la symétrie D_{2h} (molécule plane) et leur répartition par région spectrale sont présentés dans le tableau A.1.3, ainsi que la corrélation entre les groupes D_{2h} et C₂. Bien sûr de nombreux couplages entre les vibrations des deux cycles et celles des groupements N(CH₃)₂ peuvent perturber plus ou moins l'allure de ces modes typiques du benzène. Notons que, pour chaque cycle, trois modes ν_{CH} , δ_{CH} et γ_{CH} sont remplacés par des modes $\nu_{\text{N-cycle}}$, $\Delta_{\text{N-cycle}}$ et $\Gamma_{\text{N-cycle}}$,

respectivement. Pour chaque mode, les deux cycles se couplent pour donner une composante en phase, notée n dans le tableau A.1.3, et une composante en opposition de phase, notée n'. S'ajoutent six modes de vibration intercycle: une élongation ν_{ir} , deux modes de déformation dans le plan Δ_1 et Δ_2 , deux modes de déformation hors du plan Γ_1 et Γ_2 et un mode de torsion intercycle ω . La représentation schématique de ces modes est donnée sur la figure A.1.3 alors que la figure A.1.4 montre une représentation schématique des modes de déformation du groupement NC_2 .

D_{2h}	1650-1550	1520-1400	1350-1250	1250-1150	1100-950	950-800	800-650	620-580	580-380	380-300	< 300	
9 A_g	8a	19a	ν_{ir} $\nu_{N-cycle}$	9a	12,18a		1			6a		
4 A_u					17a'	10a'			16a'		ω	
3 B_{1g}					17a	10a			16a			
8 B_{1u}	8a'	19a'	$\nu'_{N-cycle}$	9a'	1', 12', 18a'			6a'				
6 B_{2g}					5	17b	4		16b		Γ_1 $\Gamma'_{N-cycle}$	
8 B_{2u}	8b'	19b'	3', 14'		18b'		6b'			$\Delta'_{N-cycle}$	Δ_2	
8 B_{3g}	8b	19b	3, 14		18b		6b			Δ_1 $\Delta_{N-cycle}$		
6 B_{3u}					5'	17b'	4'		16b'		Γ_2 $\Gamma'_{N-cycle}$	

Tableau A.1.3 : Dénombrement des 52 modes normaux de vibration du groupe $N-C_6H_4-C_6H_4-N$ (symétrie D_{2h}) dérivé de celui du biphenyle (les modes d'élongation ν_{CH} ne sont pas mentionnés) par région spectrale (en cm^{-1}), dans la notation de Wilson et corrélation avec le groupe de symétrie C_2 .

L'ensemble des fréquences calculées ainsi que des fréquences expérimentales observées en infrarouge et en Raman entre 300 et 1800 cm^{-1} pour le dérivé perhydrogéné sont rassemblées dans le tableau 1 de l'annexe 1. Une description approximative des modes de vibration (accompagnée de la notation de Wilson quand il y a lieu) et les distributions de l'énergie potentielle (uniquement pour les contributions supérieures à 10 %) sont également données dans ce tableau. Les données correspondantes pour les dérivés isotopiques $TMB-d_8$,

TMB - d_{12} et TMB - d_{20} sont présentées respectivement dans les tableaux 2, 3 et 4 de l'annexe 1. Dans tous les cas, les fréquences calculées ont été corrigées d'un facteur constant de 0,97 correspondant à la meilleure corrélation entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales. En effet, il est connu que les fréquences calculées en DFT sont systématiquement surestimées du fait que l'anharmonicité du potentiel est négligée, que la corrélation électronique n'est pas parfaitement prise en compte et également que la base utilisée est limitée. Un facteur de 0,97 est habituel pour ce type de molécule [64, 75, 76].

Globalement, nous pouvons constater un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, aussi bien pour les fréquences que pour les déplacements de celles-ci induits par substitution isotopique. Cela montre que la complexité des couplages au sein des modes normaux est correctement reproduite par le calcul. La description des modes normaux de vibration que constitue l'ensemble des DEP calculées peut donc être considérée comme validée.

Nous allons décrire plus particulièrement les modes de vibration de symétrie A (en configuration C_2) dans la région 1800-300 cm^{-1} qui restent totalement symétriques dans la configuration D_2 calculée pour le radical cation (partie A.1.2.3). Les fréquences calculées et expérimentales de ces modes sont résumées dans le tableau A.1.4 pour les différents dérivés isotopiques, de même que les DEP (contributions supérieures à 10 %). Les variations de fréquences expérimentales et théoriques obtenues par substitution isotopique sont également indiquées. Enfin, la première colonne donne une description approximative des modes pour le dérivé perhydrogéné, correspondant à la contribution dominante des DEP. La représentation exacte de ces modes issue du calcul est indiquée sur la figure A.1.5 pour le dérivé h_{20} .

L'examen du tableau A.1.4 confirme le bon accord entre calcul et expérience. Trois catégories de modes peuvent être distinguées selon leur comportement lors des substitutions isotopiques:

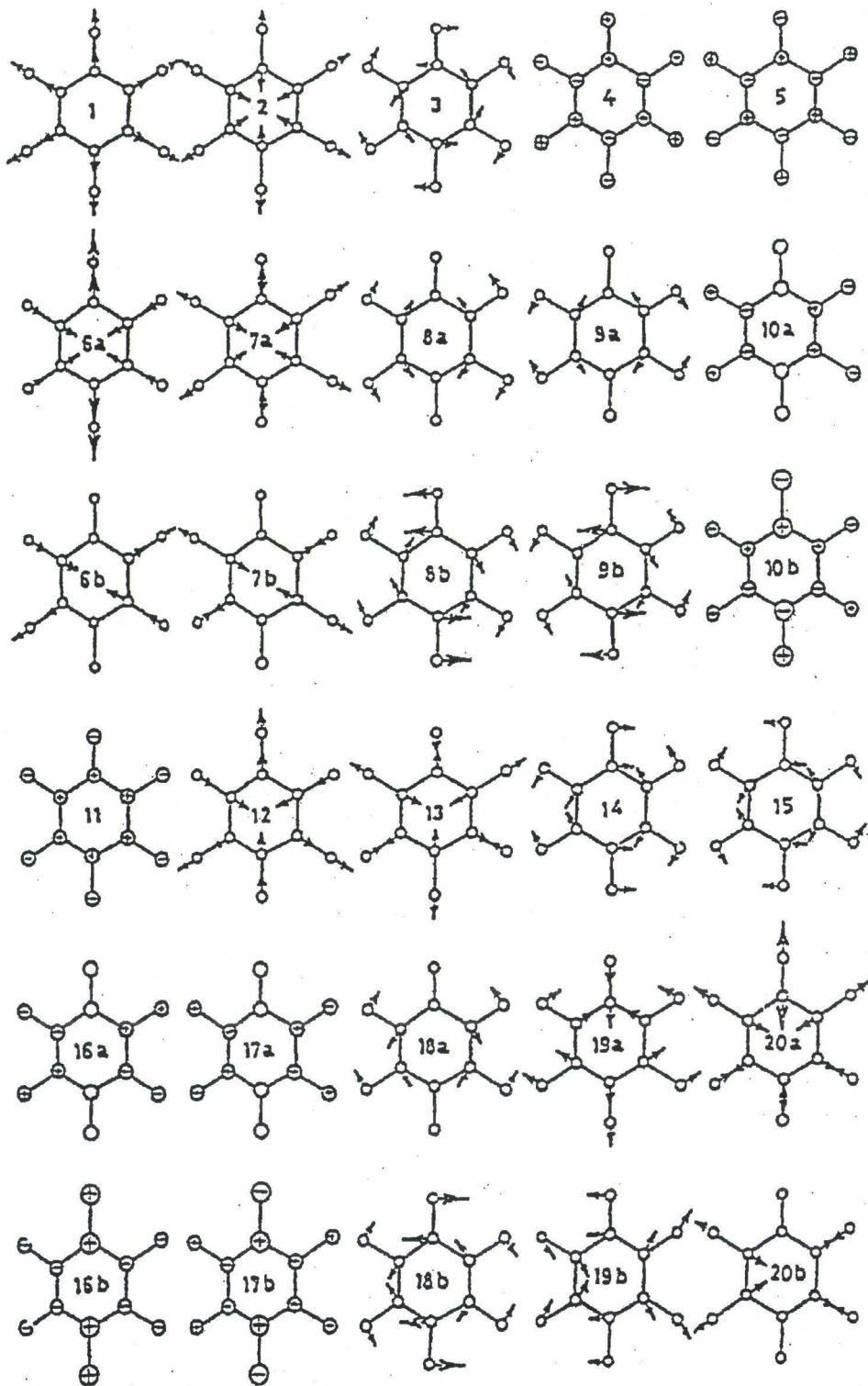


Figure A.1.2 : Représentation schématique et désignation selon la notation de Wilson des 30 modes normaux de vibration du benzène.

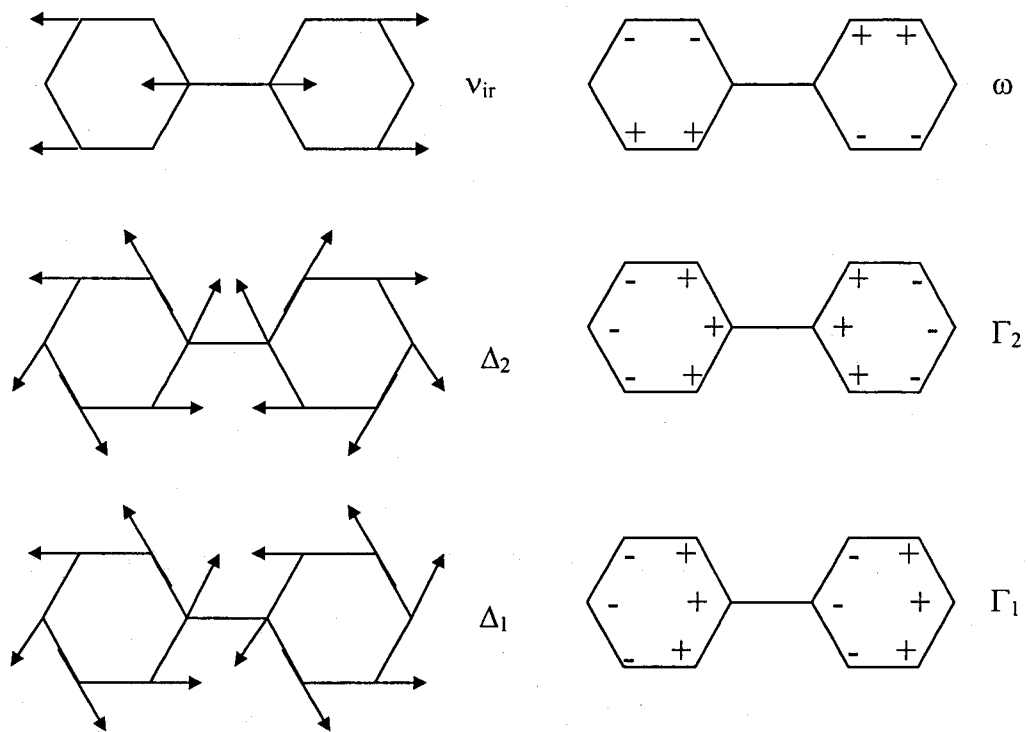


Figure A.1.3 : Représentation schématique des modes de vibration intercycle du biphényle.

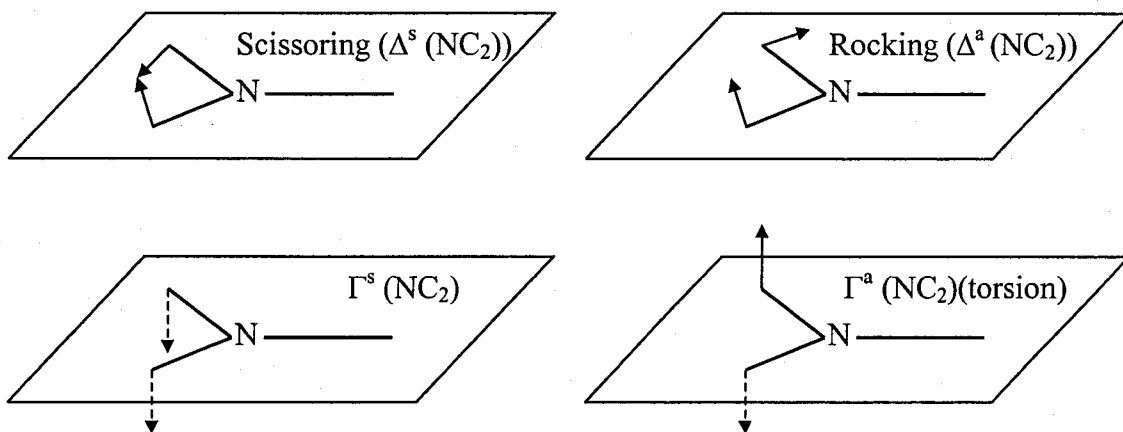


Figure A.1.4 : Représentation schématique des modes de déformation du groupement NC_2 .

• *Modes dont la fréquence est sensible uniquement à la deutériation des cycles*: ce sont les modes 8a, 19a, v_{ir} , 9a, 18a, 17a', 10a' et 16a'.

* Le mode **8a** correspond principalement à l'élongation des liaisons C_2C_3 et C_5C_6 (coordonnée R_2). Il est peu altéré en passant du benzène à TMB et peut être caractérisé de vibration de type "quinoïdal". Il est partiellement couplé avec les déformations des liaisons CH du cycle (β_2 et β_3) pour les dérivés h_{20} et d_{12} .

* Pour les dérivés h_{20} et d_{12} , le mode **19a** est un mode typique du cycle benzénique, avec un mélange important entre les élongations des liaisons CC (R_1 et R_3) et les déformations des liaisons CH (β_2 , β_3). Ce mode contient également des contributions notables des coordonnées d'élongation N-cycle (R_N) et intercycle (R). Par deutériation des cycles (dérivés d_8 et d_{20}), la contribution des déformations des liaisons CD diminue et la contribution $v_{N-cycle}$ et v_{ir} augmente fortement pour le dérivé d_{20} .

* Le mode v_{ir} correspond essentiellement à la coordonnée d'élongation intercycle (R) dans les dérivés h_{20} et d_{12} , mais il est fortement modifié par deutériation des cycles benzéniques: en effet, pour les dérivés d_8 et d_{20} , l'élongation intercycle devient beaucoup plus distribuée sur un plus grand nombre de modes normaux, notamment le mode noté 19a.

* Le mode **9a** implique la déformation dans le plan des liaisons CH (CD) des cycles (β_2 , β_3). Il est également identique au mouvement 9a du benzène.

* Le mode observé à 1006 cm^{-1} , noté **18a**, correspond à une vibration intermédiaire entre les vibrations de déformation de cycle 12 et de déformation des liaisons CH 18a du benzène (voir figure A.1.2). Pour les dérivés h_{20} et d_{12} , ce mode correspond essentiellement au mode 12 (la coordonnée δ_{CH} typique du mode 18a étant redistribuée sur plusieurs modes, notamment le mode noté 19a). Par contre, dans les dérivés d_8 et d_{20} , le mode contient une contribution majoritaire des déformations CD (β_2 et β_3) typique du mode 18a du benzène.

* Le mode **17a'** correspond à une déformation hors du plan à la fois des cycles benzéniques (S_5) et des liaisons CH (γ_2 , γ_3). Le mode **10a'** est purement une vibration de déformation des liaisons CH hors du plan. Le mode **16a'** est un mode pur de déformation de cycle hors du plan pour les dérivés isotopiques d_8 et d_{20} (coordonnée S_5). Il est partiellement couplé avec les coordonnées γ_2 et γ_3 (déformation des liaisons CD) pour les deux autres dérivés.

- *Modes dont la fréquence est sensible majoritairement à la deutériation des méthyles:* ce sont les modes $\nu^s(\text{NC}_2)$ et $\Delta^s(\text{NC}_2)$, ainsi que les déformations $\delta(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$.

* Les modes calculés à 1512 et 1466 cm^{-1} pour le dérivé h_{20} sont des modes purs de déformation $\delta(\text{CH}_3)$ des méthyles et le mode calculé à 1116 cm^{-1} est un mode correspondant purement à une déformation de type rocking $\rho(\text{CH}_3)$. Les DEP de ces modes restent pratiquement inchangées par deutériation.

* Les deux modes $\delta(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$ restant, situés à 1467 et 1172 cm^{-1} dans le dérivé h_{20} , et le mode $\nu^s(\text{NC}_2)$ sont davantage couplés et subissent d'importantes modifications de DEP par deutériation. Ainsi, la vibration calculée à 1467 cm^{-1} pour le dérivé h_{20} correspond essentiellement au mode $\delta(\text{CH}_3)$. La DEP de ce mode est complètement perturbée par deutériation: la coordonnée δ_{7s} est redistribuée sur plusieurs modes normaux de sorte qu'aucun d'entre eux n'en contient une contribution importante. Dans les dérivés d_{12} et d_{20} , les modes dont la représentation graphique se rapproche le plus de celle du mode $\delta(\text{CH}_3)$ observé à 1467 cm^{-1} dans le dérivé h_{20} sont situés à 1149 et 1128 cm^{-1} , respectivement, et contiennent une très forte contribution d'élongation N-méthyle (coordonnée R_7). En accord avec cette observation, on constate que la contribution de la coordonnée R_7 dans la DEP du mode $\nu^s(\text{NC}_2)$, majoritaire dans les dérivés h_{20} et d_8 , devient beaucoup plus faible dans les dérivés d_{12} et d_{20} . De même, la contribution de la coordonnée interne ρ_{7a} dans la DEP du mode $\rho(\text{CH}_3)$ situé à 1172 cm^{-1} (dérivé h_{20}) est fortement abaissée par deutériation des groupements méthyles. Simultanément, la contribution de cette coordonnée augmente dans la DEP du mode $\nu^s(\text{NC}_2)$.

* Le mode $\Delta^s(\text{NC}_2)$ est relativement pur pour les quatre dérivés isotopiques.

- *Modes sensibles aux deux types de deutériations, à savoir les modes $\nu^s_{\text{N-cycle}}$, 1 et Δ_{mix} .*

* L'élongation $\nu^s_{\text{N-cycle}}$ (coordonnée R_N) est partiellement couplée pour chacun des dérivés avec l'élongation $\nu^s(\text{NC}_2)$ et contient, de plus, une contribution des mouvements de déformation $\Delta^s(\text{NC}_2)$ et $\rho(\text{CH}_3)$ dans le cas des dérivés h_{20} et d_8 .

* Le mode 1 est une déformation typique des cycles benzéniques dans le biphényle. La DEP inclut, cependant, une contribution non négligeable de la coordonnée $\nu^s(\text{NC}_2)$ qui explique la sensibilité de la fréquence à la deutériation des groupements méthyles.

* Enfin, le mode observé à 631 cm^{-1} dans TMB - h_{20} , noté Δ_{mix} , est très mélangé. Il ne correspond à aucun mode caractéristique du benzène, ni du biphenyle. Il comprend des contributions importantes des coordonnées d'élongation R_N ($\nu^s_{\text{N-cycle}}$), R (ν_{ir}) et R_7 ($\nu^s(\text{NC}_2)$) et de déformation $\Delta^s(\text{NC}_2)$ pour les quatre dérivés isotopiques.

Il faut remarquer que le mode 6a est prédit en dessous de 300 cm^{-1} .

En conclusion, les variations de fréquences observées par substitution isotopique pour chacun des dérivés résultent des effets combinés de modification des masses isotopiques et de redistribution de l'énergie potentielle. Le bon accord entre les variations de fréquences expérimentales et calculées indique que les modifications des DEP par deutériation sont correctement prises en compte par le calcul. Ceci valide définitivement la description des modes normaux prédite par le calcul et permet d'obtenir une base de départ fiable pour l'analyse vibrationnelle du radical cation et de l'état excité S_1 de TMB.

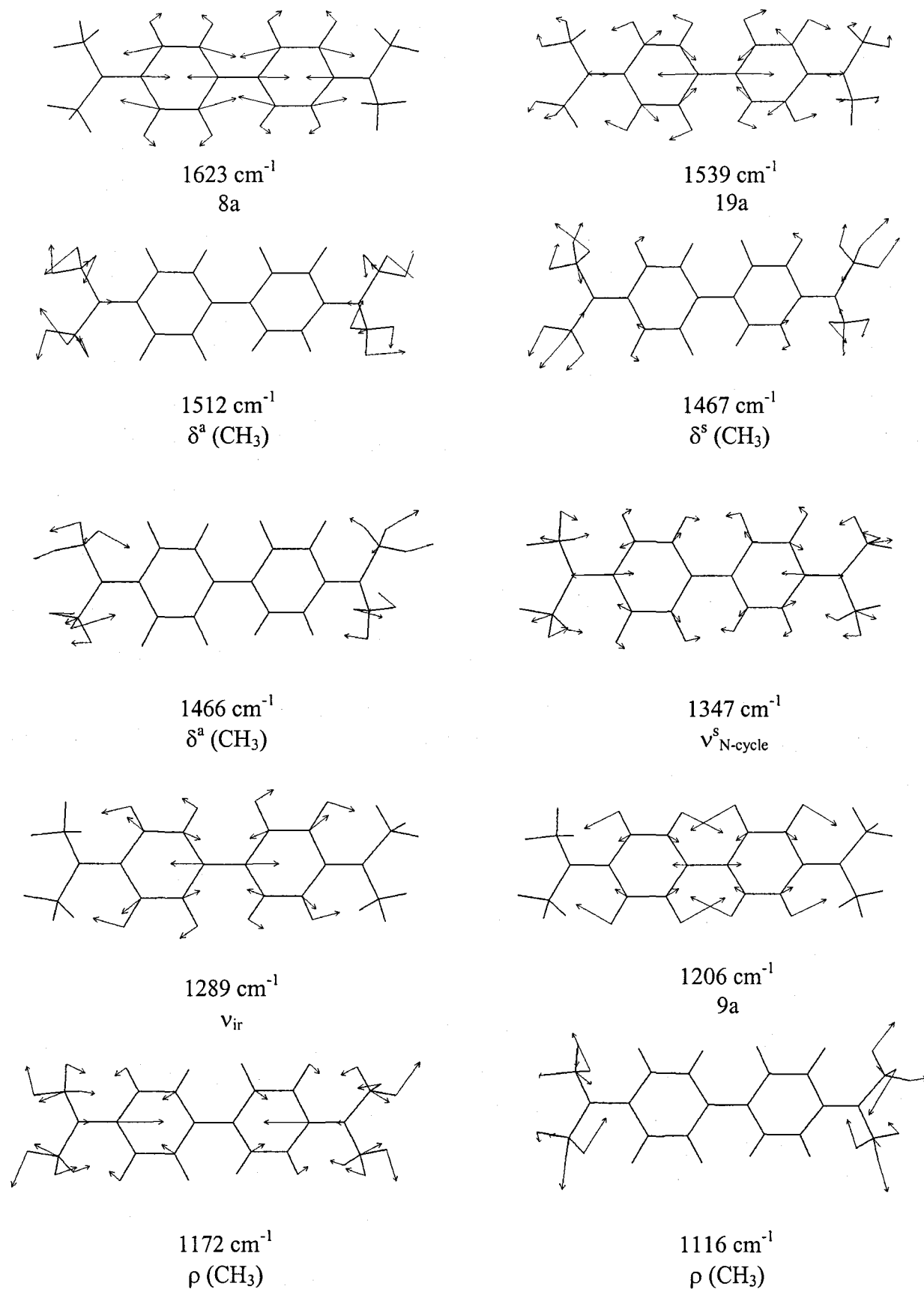
Description approximative (Caractère dominant)	TMB – h_{20}		TMB – d_8		TMB – d_{12}		TMB – d_{20}	
	Raman	ν calculé DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé ($\Delta\nu$) DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé ($\Delta\nu$) DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé ($\Delta\nu$) DEP (%)
[ν cycle + δ (CH)] (8a)	1604	1623 R ₂ (38), R ₃ (12), β_3 (14), β_2 (12)	1579 (-25)	1594 (-29) R ₂ (40), R ₃ (15), R ₁ (12)	1602 (-2)	1622 (-1) R ₂ (38), R ₃ (13), β_3 (15), β_2 (13)	1577 (-27)	1592 (-31) R ₂ (41), R ₃ (16), R ₁ (12)
[δ (CH) + ν cycle] (19a)	1539	1539 R ₃ (18), R ₁ (16), R(15), R _N (17), β_2 (30), β_3 (30)	1491 (-48)	1490 (-49) R _N (23), R(17), R ₃ (17), R ₁ (10), δ_{7a2} (17), δ_{7a1} (13)	1536 (-3)	1534 (-5) R ₃ (18), R ₁ (17), R(15), R _N (14), β_2 (34), β_3 (29)	1469 (-70)	1467 (-72) R _N (36), R(30), R ₁ (22), R ₃ (24), β_2 (12), β_3 (10)
δ^a (CH ₃)		1512 δ_{7a1} (100)		1514 δ_{7a1} (100)		1085 δ_{7a1} (100)		1086 δ_{7a1} (100)
δ^a (CH ₃)		1466 δ_{7a2} (100)	1463	1466 δ_{7a2} (100)		1057 δ_{7a2} (100)	1050	1058 δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)		1467 δ_{7s} (82), β_2 (14)	1446	1443 δ_{7s} (10), R _N (19), R ₃ (19), R ₁ (22), R(30), R ₇ (11)		1149 δ_{7s} (15), R ₇ (82)	1128	1138 δ_{7s} (16), R ₇ (56), β_2 (13)
$\nu^s_{N\text{-cycle}}$	1359	1347 R _N (52), R ₇ (19), β_N (12), ρ_{7a} (13)	1341 (-18)	1332 (-15) R _N (37), R ₇ (15), β_N (10), ρ_{7a} (15), R(13)	1358 (-1)	1339 (-8) R _N (64), R ₇ (12)	1328 (-31)	1318 (-29) R _N (46), R(18), R ₂ (14), R ₇ (11)
ν_{ir}	1288	1289 R(51), β_2 (14)	1195 (-93)	1202 (-87) R(24), R ₁ (12), R ₂ (11), ρ_{7a} (26)	1288 (+0)	1290(+1) R(51), β_2 (14), R ₂ (13)	1182 (-106)	1180 (-109) R(26), R ₇ (14), R ₁ (12), β_2 (15)
δ (CH) (9a)	1216	1206 β_3 (41), β_2 (28)	887 (-329)	879 (-328) β_3 (45), β_2 (27)	1219 (+3)	1207 (+1) β_3 (40), β_2 (29)	888 (-328)	878 (-328) β_3 (45), β_2 (25)
ρ (CH ₃)	1164	1172 ρ_{7a} (56), R _N (10)	1128 (-36)	1129 (-43) ρ_{7a} (72), S ₁ (10), β_2 (10)	1036 (-38)	1029 (-43) ρ_{7a} (38), R ₁ (25), β_N (13)		1006 ρ_{7a} (40), S ₁ (15), β_N (13)
ρ (CH ₃)	1109	1116 ρ_{7b} (100)	1105 (-4)	1115 (-1) ρ_{7b} (100)		852 ρ_{7b} (100)		852 ρ_{7b} (100)
[Δ cycle + ν cycle] (18a)	1006	999 S ₁ (45), R ₁ (30), R ₃ (27), β_2 (14)	845 (-161)	838 (-161) β_2 (38), β_3 (20), R ₁ (17), S ₁ (11)	990 (-16)	997 (-2) S ₁ (51), R ₃ (27), R ₁ (12)	859 (-147)	851 (-148) β_2 (28), S ₁ (14), β_3 (12), ρ_{7a} (12)
ν^s (NC ₂)	953	944 R ₇ (56), ρ_{7a} (12)	946 (-7)	937 (-7) R ₇ (60), S ₁ (11), ρ_{7a} (10)	830 (-123)	826 (-118) R ₇ (20), ρ_{7a} (33)	813 (-137)	809 (-135) R ₇ (27), R ₁ (14), β_3 (10), ρ_{7a} (28)

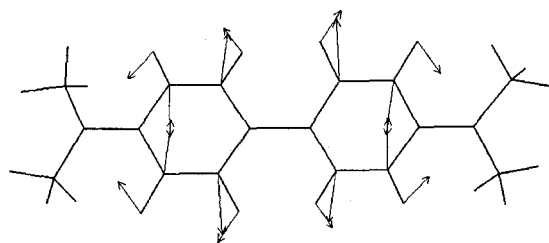
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')	919	740	737	920	737
	S ₅ (40), γ_3 (50), γ_2 (18)		S ₅ (23), γ_3 (63), γ_2 (29)	S ₅ (41), γ_3 (54), γ_2 (20)	S ₅ (23), γ_3 (62), γ_2 (24)
γ (CH) (10a')	797 793	626	619 (-174)	784 792 (-1)	627 619 (-174)
	γ_2 (88), γ_3 (30)	(-171)	γ_2 (85), γ_3 (30)	(-13) γ_2 (85), γ_3 (29)	(-170) γ_2 (84), γ_3 (31)
[Δ cycle + ν cycle] (1)	783 782	758	753 (-29)	767 767 (-15)	745 740 (-42)
	S ₂ (17), R ₁ (12), R ₃ (15), R ₇ (15)	(-25)	S ₂ (16), R ₁ (12), R ₃ (11), R ₇ (12)	(-16) S ₂ (19), R(11), R ₇ (24), R ₃ (15)	(-38) S ₂ (18), R ₇ (16), R ₃ (13), β_2 (11)
Δ_{mix}	631 625	612	605 (-20)	597 592 (-33)	580 574 (-49)
	R _N (20), R(13), R ₇ (21), S ₁ (10), β_N (16)	(-19)	R _N (15), β_N (18), R ₇ (16), R(11), S ₁ (10)	(-34) R _N (25), R ₇ (24), R(14), S ₁ (10)	(-51) R _N (22), R ₇ (20), R(12), β_N (10), S ₁ (10)
Δ^s (NC ₂)	462 459	466	461 (+2)	401 404	399 398 (-61)
	β_N (66)	(+4)	β_N (42)	(-61) β_N (45), S ₄ (15)	(-63) β_N (60)
[Γ cycle + γ (CH)] (16a')	416 416	368	367 (-49)	413 416 (+0)	364 366 (-50)
	S ₅ (55), γ_2 (14), γ_3 (16)	(-48)	S ₅ (76)	(-3) S ₅ (56), γ_2 (12), γ_3 (14)	(-52) S ₅ (76)

Tableau A.I.4 : Fréquences Raman, fréquences calculées (B3LYP, base 6-31G^{*}) corrigées (facteur d'échelle: 0,97) et DEP des modes totalement symétriques en symétrie D₂ (entre 300 et 1800 cm⁻¹) de l'état fondamental S₀ de TMB-*h*₂₀, TMB - *d*₈, TMB - *d*₁₂ et TMB - *d*₂₀. Les déplacements de fréquence théoriques et expérimentaux dans les dérivés deutériés relativement au dérivé *h*₂₀ sont également indiqués entre parenthèses.

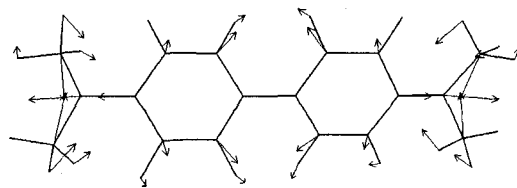
ν = élancement; δ , Δ = déformation dans le plan; γ , Γ = déformation hors du plan.

Figure A.1.5 : Représentation des modes normaux de vibration de l'état S_0 de TMB calculés avec la méthode DFT / B3LYP (6-31 G*). Seuls les modes normaux totalement symétriques pour une symétrie D_2 sont présentés.

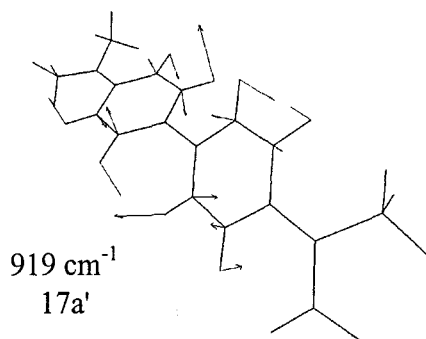




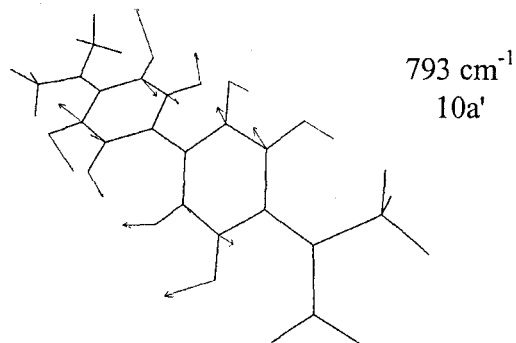
999 cm^{-1}
18a



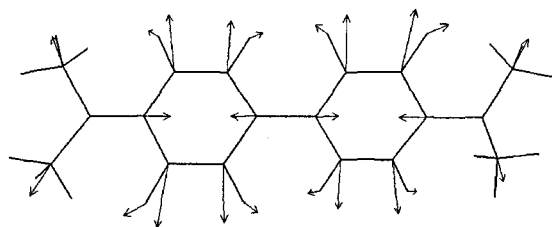
944 cm^{-1}
 $\nu^s(\text{NC}_2)$



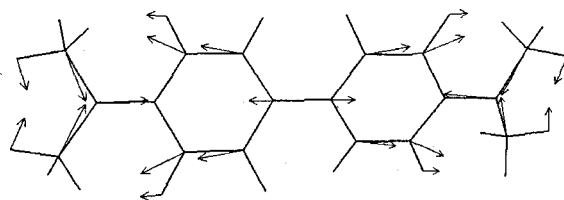
919 cm^{-1}
17a'



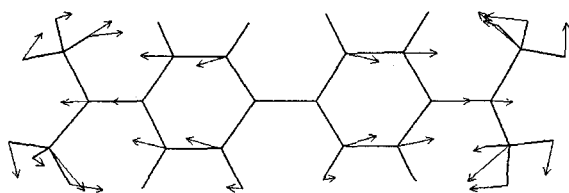
793 cm^{-1}
10a'



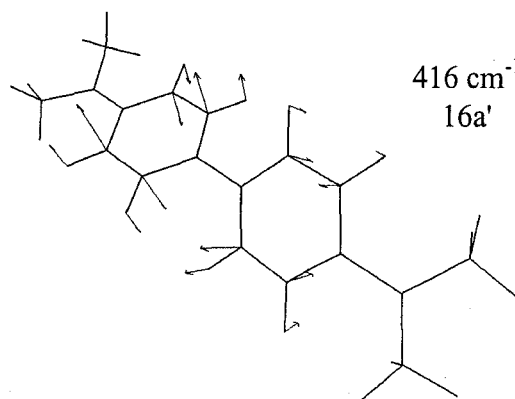
782 cm^{-1}
1



625 cm^{-1}
 Δ_{mix}



459 cm^{-1}
 $\Delta^s(\text{NC}_2)$



416 cm^{-1}
16a'

A.1.2. Radical cation de TMB.

A.1.2.1. Résultats.

Le radical cation de TMB présente deux fortes bandes d'absorption $R^+ \rightarrow (R^+)^*$ centrées respectivement vers 470 et 900 nm [33]. Les spectres Raman enregistrés en résonance avec la première de ces transitions ont déjà fait l'objet d'une publication [61]. Nous avons enregistré les spectres Raman en résonance avec l'autre transition électronique ($\lambda_{\text{sonde}} = 752$ nm). Pour cela, nous avons utilisé une méthode pompe-sonde (voir l'annexe 2 pour une description de la technique expérimentale): le radical cation est produit par excitation à 250 nm d'une solution de TMB (1.10^{-3} M) dans le dichlorométhane. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre II, la photoionisation de TMB dans CH_2Cl_2 est très efficace et ultrarapide. Les spectres ont été obtenus 100 ps après photoexcitation. Ils sont représentés sur la figure A.1.6 sur la gamme spectrale $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Aucun signal Raman n'a été détecté entre 200 et 500 cm^{-1} . Les spectres précédemment publiés et enregistrés en résonance à 488 nm sont représentés sur la figure A.1.7. L'observation de ces deux figures montre que les fréquences des bandes communes aux spectres obtenus en résonance avec les deux transitions électroniques sont identiques, les spectres ne différant que par les intensités relatives de ces raies, certaines étant mêmes totalement éteintes dans l'une des deux transitions.

Nous avons également enregistré les spectres d'absorption infrarouge résolus dans le temps des quatre dérivés isotopiques du radical cation en utilisant une méthode pompe-sonde. Sur la figure A.1.8 sont représentés les spectres reconstitués à partir de ceux obtenus après photoexcitation à 290 nm de solutions de TMB (1.10^{-3} M) dans le chloroforme et l'acétonitrile (voir partie expérimentale).

La structure du radical cation a été optimisée et les modes de vibration calculés, d'une part avec la méthode DFT/B3LYP, comme pour l'état fondamental, et d'autre part en ROHF (Restricted Open-Shell Hartree Fock) [77]. La base 6-31 G* a été utilisée dans les deux cas. Le calcul ROHF a été effectué avec l'intention de déterminer les intensités Raman de résonance (voir partie A.1.2.4.).

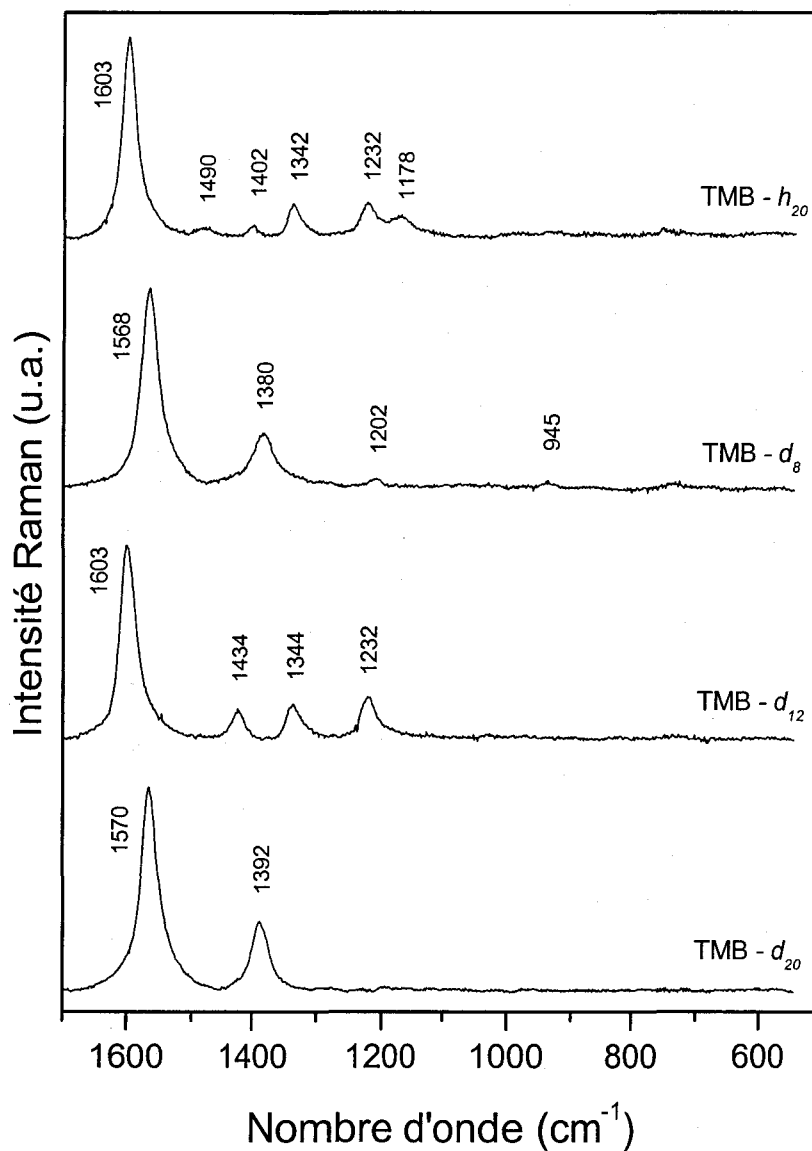


Figure A.1.6 : Spectres Raman de résonance picoseconde du radical cation des dérivés TMB - h_{20} , TMB - d_8 , TMB - d_{12} et TMB - d_{20} obtenus 100 ps après photoexcitation à 250 nm de solutions dans le dichlorométhane (1.10^{-3} M). L'excitation de sonde est fixée à 752 nm. Les bandes de solvant sont soustraites.

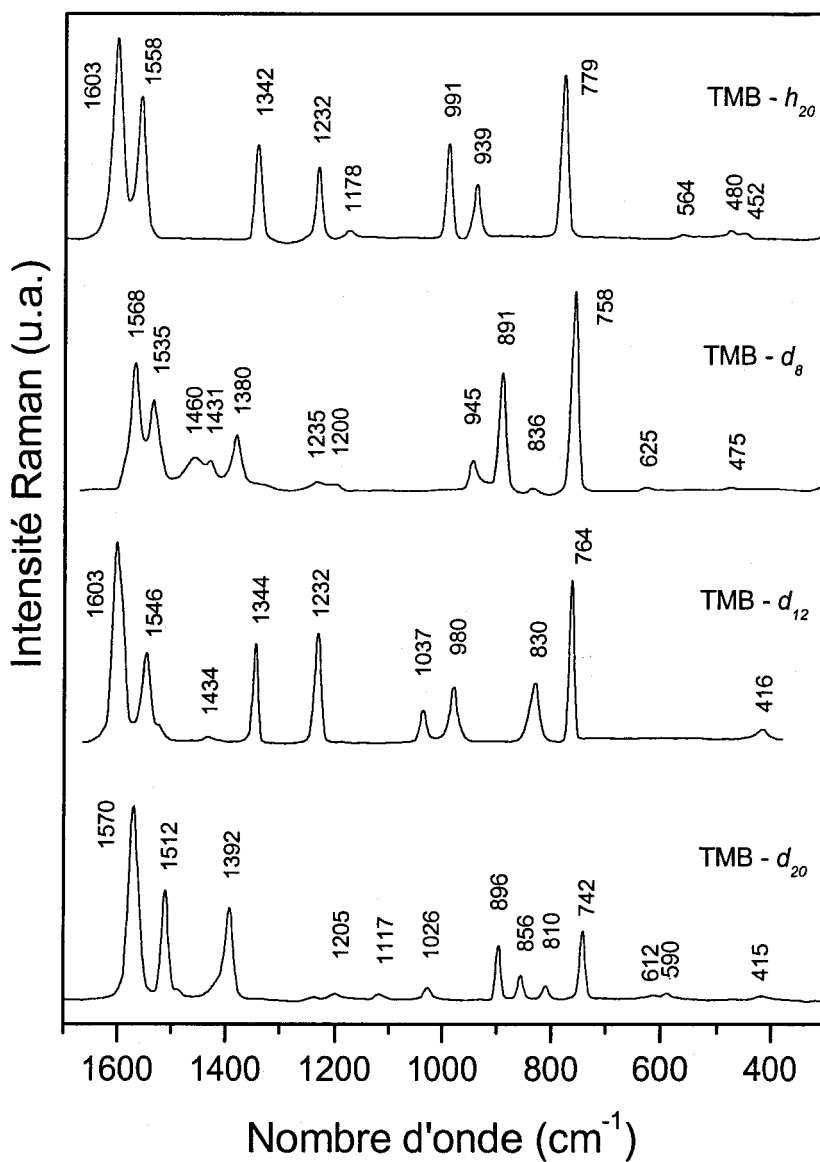


Figure A.1.7 : Spectres Raman de résonance nanoseconde du radical cation de TMB – h_{20} , TMB - d_8 , TMB - d_{12} et TMB - d_{20} enregistrés à 488 nm dans l'acétonitrile, reproduits de la référence [61]. Les bandes de solvant sont soustraites.

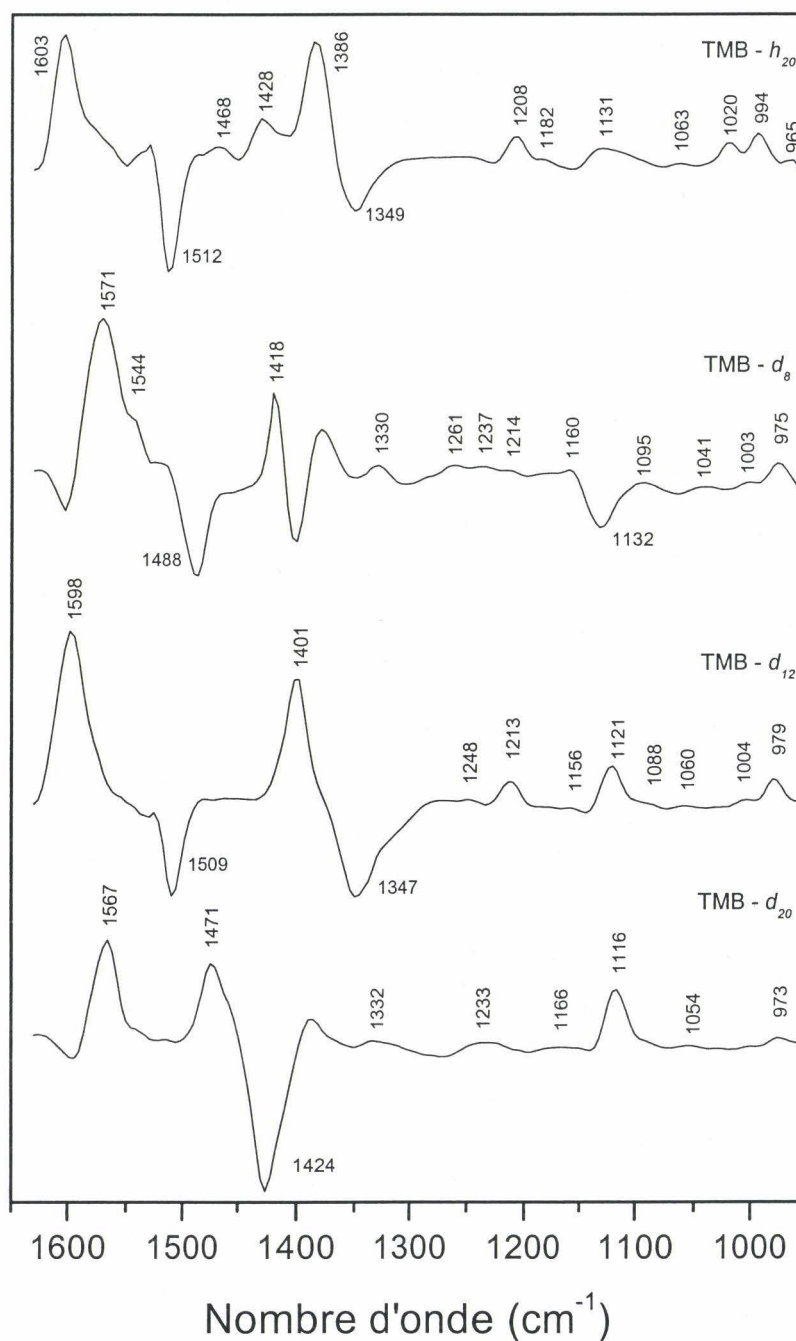


Figure A.1.8 : Spectres infrarouge résolus dans le temps du radical cation de TMB - h_{20} , TMB - d_8 , TMB - d_{12} et TMB - d_{20} reconstitués à partir de spectres enregistrés 200 ns après photoexcitation à 290 nm dans le chloroforme et l'acétonitrile (1.10^{-3} M) (voir partie expérimentale). Les bandes de solvant sont soustraites.

A.1.2.2. Analyse structurale.

La structure du radical cation de TMB a été précédemment étudiée par cristallographie sur des complexes de transfert de charge [78]. Elle présente un squelette $C_2N-C_6H_4-C_6H_4-NC_2$ plan avec un caractère quinoïdal partiel (groupe de symétrie D_{2h}). Les paramètres géométriques correspondants sont donnés dans le tableau A.1.2. Une analyse qualitative des spectres Raman de résonance s'est révélée en accord avec cette structure [61].

La géométrie optimisée de TMB^+ présente une symétrie D_2 , avec un angle dièdre de torsion intercycle ($C_3C_4C_4C_3$) de 18° en B3LYP et $13,5^\circ$ en ROHF. Comme observé expérimentalement, cet angle est nettement inférieur à celui calculé pour l'état S_0 . Cependant, de même que nous l'avons constaté pour la structure optimisée de l'état fondamental de TMB, la valeur calculée est supérieure à celle mesurée (0°). Nous attribuons cette différence, comme précédemment, au fait que le calcul caractérise une molécule isolée et ne prend pas en compte les interactions intermoléculaires auxquelles l'angle de torsion intercycle est très sensible. C'est pourquoi, nous présentons dans le tableau A.1.2 les paramètres géométriques de la structure totalement optimisée (D_2) et ceux de la structure optimisée en imposant une configuration coplanaire des cycles (D_{2h}). Globalement, nous pouvons constater un très bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales, aussi bien pour les longueurs que les angles de liaisons. La distorsion quinoïdale de la structure observée expérimentalement pour les cycles (les liaisons C_1C_2 et C_3C_4 étant plus longues que la liaison C_2C_3) est correctement reproduite par le calcul, bien que légèrement amplifiée, notamment par le calcul ROHF. Le fort raccourcissement de la liaison intercycle (C_4C_4) par rapport à l'état fondamental est également bien reproduit. Le raccourcissement de la liaison N-cycle (N_1C_1) est prédit par le calcul mais nettement surestimé. Enfin, l'accroissement de longueur des liaisons N-méthyle (N_1C_7) est précisément calculé. Le passage d'une hybridation de type sp^3 des atomes d'azote dans l'état S_0 à une hybridation de type sp^2 dans le radical cation est aussi correctement reproduit: la valeur des angles dièdres $C_2C_1N_1C_7$ (0°) et $C_2C_1N_1C_8$ (180°) montre que les groupements $N(CH_3)_2$ sont calculés parfaitement plans et coplanaires au cycle auquel ils sont substitués comme observé expérimentalement. On constate que, à part l'angle de torsion intercycle, aucun des paramètres calculés n'apparaît sensible à la conformation D_2 ou D_{2h} . Les distorsions de type quinoïdal prédites dans les deux cas sont strictement identiques. Ceci confirme que la mauvaise estimation de l'angle intercycle n'est pas imputable à un mauvais calcul de la configuration électronique intramoléculaire (par exemple, une

mauvaise évaluation de la constante de force d'élongation de la liaison C₄C_{4'}), mais du fait que les interactions intermoléculaires ne sont pas prises en compte dans le calcul.

A.1.2.3. Analyse vibrationnelle.

Le dénombrement des modes normaux (ν_{CH} exclus) du squelette N-C₆H₄-C₆H₄-N en symétrie D_{2h} et D₂ est présenté dans le tableau A.1.5. En symétrie D_{2h}, aux 9 modes A_g de ce squelette s'ajoutent 5 modes A_g propres aux groupements N(CH₃)₂: 2 δ (CH₃), 1 ρ (CH₃), ν^s (NC₂) et Δ^s (NC₂). En symétrie D₂, les modes A_u deviennent totalement symétriques. Ce sont 4 modes pour le squelette N-C₆H₄-C₆H₄-N (déformation des cycles benzéniques hors du plan 17a', 10a', 16a', ω) et 4 modes des groupements N(CH₃)₂ (1 δ (CH₃), 1 ρ (CH₃), 1 torsion (CH₃) et Γ^a (NC₂). Il faut noter que les modes 6a, ω , torsion (CH₃) et Γ^a (NC₂) sont attendus en dessous de 300 cm⁻¹. Par conséquent, en symétrie D₂, 18 modes totalement symétriques sont attendus actifs en Raman de résonance entre 300 et 1800 cm⁻¹. Pour ces modes sont rassemblées dans le tableau A.1.6 les fréquences calculées en DFT/B3LYP et ROHF, ainsi que les fréquences expérimentales des spectres Raman de résonance des quatre dérivés isotopiques de TMB⁺. Les DEP calculées en DFT sont également indiquées.

D _{2h}	D ₂
9A _g (8a, 19a, ν_{ir} , ν^s N-cycle, 9a, 12, 18a, 1, 6a)	13 A
4A _u (17a', 10a', 16a', ω)	
3B _{1g} (17a, 10a, 16a)	11 B ₁
8B _{1u} (8a', 19a', ν^a N-cycle, 9a', 1', 12', 18a', 6a')	
6B _{2g} (5, 17b, 4, 16b, Γ_1 , Γ^s N-cycle)	14 B ₂
8B _{2u} (8b', 19b', 3', 14', 18b', 6b', Δ^a N-cycle, Δ_2)	
8B _{3g} (8b, 19b, 3, 14, 18b, 6b, Δ^s N-cycle, Δ_1)	14 B ₃
6B _{3u} (5', 17b', 4', 16b', Γ_2 , Γ^a N-cycle)	

Tableau A.1.5 : Dénombrement des modes de vibration (ν_{CH} exclus) pour le squelette N-C₆H₄-C₆H₄-N en symétrie D_{2h} et corrélation avec le groupe D₂.

Nous constatons que tous les modes intenses observés dans les spectres Raman de résonance de TMB^+ correspondent sans ambiguïté à des modes totalement symétriques. Par conséquent, comme on pouvait s'y attendre du fait de la forte intensité des deux bandes d'absorption $\text{R}^+ \rightarrow (\text{R}^+)^*$, l'activité Raman de résonance est régie par les phénomènes de recouvrement de Franck-Condon. L'ensemble des fréquences calculées pour les modes non symétriques ainsi que l'attribution des spectres infrarouge résolus dans le temps sont reportées dans l'annexe 1 dans les tableaux 5 à 8. Les facteurs de correction appliqués aux fréquences sont de 0,98 en DFT et 0,90 en ROHF (coefficient de correction habituel pour les calculs Hartree-Fock [75, 79]). Les fréquences et les DEP calculées par ces deux méthodes ne sont pas sensiblement différentes, mais en moyenne, les valeurs DFT sont plus proches des fréquences expérimentales. Dans les deux cas, un bon accord entre fréquences théoriques et fréquences expérimentales est observé. Les fréquences de vibration ont également été calculées pour la conformation imposée D_{2h} par les mêmes méthodes DFT et ROHF. Les fréquences et les DEP ainsi obtenues pour les modes A_g sont quasi identiques à celles obtenues pour ces mêmes modes en symétrie D_2 . Cette analogie s'explique par le fait que les modes dans le plan et hors du plan restent découplés en passant de la conformation D_{2h} à la conformation D_2 . Une exception concerne toutefois le mode de déformation $\Delta^s(\text{NC}_2)$ qui, exclusivement dans le dérivé d_{12} apparaît fortement couplé avec le mode 16a' en symétrie D_2 . Cependant, ce couplage ne se traduit pas par une variation notable de la fréquence calculée. Par conséquent, il n'est pas possible de différencier les conformations D_2 et D_{2h} sur la base des fréquences de vibration. Si on considère maintenant l'activité de résonance, on constate dans le tableau A.1.6 que les cinq modes hors du plan typiques de la symétrie D_2 ne sont pas observés. Il semble donc à première vue que la symétrie D_{2h} du cation à l'état de complexe solide soit préservée en solution.

D'une manière générale, les caractéristiques essentielles des modes (description en termes de DEP, déplacements par substitution isotopique) sont conservées en passant de l'état fondamental au radical cation. Les notations utilisées pour S_0 peuvent donc être maintenues pour l'analyse vibrationnelle du radical cation. De nombreux modes ont des DEP (et des variations de DEP par deutériation) presque identiques à celles observées pour l'état fondamental. Ce sont les modes 8a, 9a, 18a, $\nu^s(\text{NC}_2)$, 1, ν_{ir} , Δ_{mix} et $\Delta^s(\text{NC}_2)$. D'autres modes sont, au contraire, davantage perturbés:

* Le mode 19a ($\nu = 1558 \text{ cm}^{-1}$) reste un mode de cycle benzénique avec un mélange entre les élongations ν_{CC} (R_1 et R_3) et les déformations δ_{CH} (β_2 et β_3). Cependant, par rapport à l'état

fondamental, nous pouvons observer une contribution beaucoup plus importante de la coordonnée R_N ($\nu_{N\text{-cycle}}$) dans tous les dérivés, de même qu'une contribution moins forte des δ_{CH} pour les dérivés h_{20} et d_{12} . De plus, le couplage avec les $\delta(CH_3)$ est nettement renforcé pour le dérivé d_8 . Ceci explique les variations de fréquence observées par deutériation: on constate, en effet, par rapport à l'état fondamental, une dépendance supérieure à la deutériation des méthyles ($\Delta\nu = -12 \text{ cm}^{-1}$ contre -3 cm^{-1} pour S_0) et une dépendance amoindrie à la deutériation du cycle ($\Delta\nu = -23 \text{ cm}^{-1}$ contre -48 cm^{-1} pour S_0).

* Un second point important concerne le mode $\nu_{N\text{-cycle}}^s$ (1387 cm^{-1} pour le dérivé h_{20}). Ce mode correspond essentiellement à la coordonnée R_N , mais nous constatons une contribution beaucoup plus forte de la coordonnée d'élongation intercycle R dans les dérivés d_8 et d_{20} . Enfin, globalement, dans le dérivé d_8 , il existe un couplage important entre les coordonnées $\delta(CH_3)$ d'une part, et R et R_N d'autre part, de sorte que ces trois coordonnées se trouvent distribuées sur les six modes normaux calculés entre 1550 et 1200 cm^{-1} .

En résumé, la distorsion quinoïdale de la structure du radical cation n'affecte pas la majorité des modes de vibration. Cependant, le renforcement des liaisons (N-cycle) et intercycle modifie la distribution des coordonnées relatives aux élongations de ces liaisons. De plus, le changement d'hybridation des atomes d'azote ($sp^3 \rightarrow sp^2$) modifie les couplages entre les modes $\delta(CH_3)$, $\rho(CH_3)$ et les modes du squelette $C_2N-C_6H_4-C_6H_4-NC_2$, de fortes interactions existant entre les substituants alkyles et le chromophore π , ce qui est caractéristique du caractère iminium, $>N^+=$. Cela explique les quelques modifications de DEP observées en passant de S_0 à R^+ .

La comparaison des fréquences Raman et des fréquences théoriques de l'état fondamental et du radical cation indique que la plupart des modes ne subissent que de faibles variations de fréquences ($\Delta\nu < 25 \text{ cm}^{-1}$). Seuls deux modes, $\nu_{N\text{-cycle}}^s$ et ν_{ir} , présentent des variations importantes ($\Delta\nu = + 43$ et $+ 54 \text{ cm}^{-1}$). Ces modifications sont conformes à la distorsion quinoïdale de la structure du radical cation qui entraîne une forte délocalisation électronique et une augmentation du caractère π des liaisons N-cycle et intercycle. Quelques raies expérimentales de basse fréquence et de faible intensité sur les spectres des dérivés h_{20} (564 et 452 cm^{-1}) et d_{20} (612 cm^{-1}) ne sont pas attribuables à des modes totalement symétriques. Elles pourraient résulter d'une rupture des règles de sélection due à l'intervention mineure de couplages vibroniques dans l'activité Raman de résonance. Ces raies étant de très faible intensité, nous n'avons pas cherché à les attribuer.

Description approximative (Caractère dominant)	TMB - h_{20}		TMB - d_8		TMB - d_{12}		TMB - d_{20}	
	Raman	ν calculé (DFT / ROHF) DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé (DFT / ROHF) DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé (DFT / ROHF) DEP (%)	Raman ($\Delta\nu$)	ν calculé (DFT / ROHF) DEP (%)
[ν cycle + δ (CH)] (8a)	1603	1623 / 1642 $R_2(48), \beta_3(21), \beta_2(18)$	1568 (-35)	1587 (-36) / 1603 (-39) $R_2(52), R_3(10), R_1(11)$	1603 (+0)	1622 (-1) / 1641 (-1) $R_2(48), \beta_3(20), \beta_2(15)$	1570 (-33)	1585 (-38) / 1601 (-41) $R_2(52), R_3(12), R_1(13)$
[δ (CH) + ν cycle] (19a) + $\nu_{N\text{-cycle}}^s$	1558	1559 / 1558 $R_N(34), R_1(12), R_3(11),$ $R(14), \beta_2(15), \beta_3(15)$	1535 (-23)	1541 (-18) / 1540 (-18) $R_N(39), \delta_{7a1}(48)$	1546 (-12)	1551 (-8) / 1547 (-11) $R_N(26), R_3(13), R_1(13),$ $R(17), \beta_2(25), \beta_3(27)$	1512 (-46)	1503 (-55) / 1505 (-53) $R_N(59), R(24), R_1(14),$ $R_3(10)$
δ^a (CH ₃)	1490	1523 / 1513 $\delta_{7a1}(74), \beta_2(10), \beta_3(10)$	1460 (-30)	1498 (-25) / 1492 (-21) $\delta_{7a1}(54), R_N(19), R(13)$		1087 / 1082 $\delta_{7a1}(100)$		1087 / 1082 $\delta_{7a1}(100)$
δ^a (CH ₃)		1482 / 1475 $\delta_{7a2}(100)$		1481 / 1474 $\delta_{7a2}(100)$		1067 / 1064 $\delta_{7a2}(100)$		1067 / 1063 $\delta_{7a2}(100)$
δ^s (CH ₃)		1476 / 1474 $\delta_{7s}(67), \beta_2(11)$	1431	1460 / 1456 $\delta_{7s}(18), R(34), R_N(20),$ $R_7(17), R_3(14), R_1(12)$		1142 / 1142 $\delta_{7s}(19), R_7(90)$	1117	1138 / 1138 $\delta_{7s}(22), R_7(84)$
$\nu_{N\text{-cycle}}^s$	1402	1412 / 1417 $R_N(53), R_7(15), \beta_3(10)$	1380 (-22)	1387 (-25) / 1395 (-22) $R_N(32), R(36)$	1434 (+32)	1421 (+9) / 1429 (+12) $R_N(60), \beta_3(12)$	1392 (-10)	1385 (-27) / 1394 (-23) $R_N(34), R(41), R_3(11)$
ν_{ir}	1342	1340 / 1342 $R(55), \beta_2(19)$	1235 (-107)	1221 (-119) / 1215 (-127) $R(19), R_1(14), \rho_{7a}(25), \beta_2(14)$	1344 (+2)	1341 (+1) / 1343 (+1) $R(56), \beta_2(19)$	1205 (-137)	1203 (-137) / 1190 (-152) $R(21), R_1(17), \beta_2(24),$ $\beta_3(20)$
δ (CH) (9a)	1232	1237 / 1233 $\beta_3(35), \beta_2(26)$	891 (-341)	892 (-345) / 886 (-347) $\beta_3(45), \beta_2(26)$	1232 (+0)	1235 (-2) / 1231 (-2) $\beta_3(34), \beta_2(29)$	896 (-336)	894 (-343) / 889 (-334) $\beta_3(44), \beta_2(32)$
ρ (CH ₃)	1178	1180 / 1184 $\rho_{7a}(58), R_N(10), \beta_N(10)$		1148 / 1149 $\rho_{7a}(44), \beta_3(12), \beta_2(11), S_1(10)$	1037 (-141)	1033 (-147) / 1021 (-163) $\rho_{7a}(38), R_1(23), \beta_N(17)$	1026 (-152)	1017 (-163) / 1010 (-174) $\rho_{7a}(40), \beta_N(16), S_1(13)$
ρ (CH ₃)		1109 / 1115 $\rho_{7b}(100)$		1109 / 1115 $\rho_{7b}(100)$		846 / 848 $\rho_{7b}(100)$		846 / 848 $\rho_{7b}(100)$
[Δ cycle + ν cycle] (18a)	991	991 / 971 $S_1(46), R_1(33), R_3(32), \beta_3(12)$	836 (-155)	839 (-152) / 824 (-147) $\beta_2(38), \beta_3(16), R_1(21), S_1(12)$	980 (-11)	990 (-1) / 971 (+0) $S_1(51), R_3(34), R_1(22), \beta_2(10)$	856 (-135)	855 (-136) / 844 (-127) $\beta_2(26), S_1(18), \beta_3(12),$ $\rho_{7a}(21)$
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')		949 / 990 $S_5(31), \gamma_3(37), \gamma_2(11)$		763 / 802 $S_5(20), \gamma_3(52), \gamma_2(31)$		946 / 989 $S_5(38), \gamma_3(45), \gamma_2(26)$		763 / 803 $S_5(20), \gamma_3(54), \gamma_2(32)$

$\nu^s(\text{NC}_2)$	939	938 / 925 R ₇ (42), ρ_{7a} (10)	945 (+6)	938 (+0) / 928 (+3) R ₇ (52), S ₁ (11), ρ_{7a} (10)	830 (-109)	828 (-110) / 820 (-105) R ₇ (16), ρ_{7a} (46), R ₁ (12)	810 (-129)	810 (-128) / 796 (-131) R ₇ (20), R ₁ (20), ρ_{7a} (32)
γ (CH) (10a')		789 / 799 γ_2 (65), γ_3 (43)		622 / 627 γ_2 (46), γ_3 (22)		787 / 798 γ_2 (70), γ_3 (48)		619 / 626 γ_2 (74), γ_3 (40)
[\Delta cycle + ν cycle] (1)	779	779 / 757 S ₂ (14), R ₁ (15), R ₃ (18), R ₇ (19)	758 (-21)	756 (-23) / 735 (-22) S ₂ (13), R ₁ (14), R ₃ (15), R ₇ (19)	764 (-15)	763 (-16) / 742 (-15) S ₂ (15), R ₇ (28), R ₃ (18)	742 (-37)	740 (-39) / 720 (-37) S ₂ (15), R ₇ (25), R ₃ (18)
Δ_{mix}		636 / 626 R _N (13), R(11), R ₇ (28), S ₁ (10), β_N (14)	625	613 / 601 R _N (22), β_N (18), R ₇ (18), R(10), S ₁ (10)	605	605 / 592 R _N (16), R ₇ (30), R(12), S ₁ (10)	590	586 / 574 R _N (25), R ₇ (14), R(11), S ₁ (10)
$\Delta^s(\text{NC}_2)$	480	471 / 463 β_N (76)	475 (-5)	466 (-5) / 458 (-5) β_N (75)	416 (-64)	423 (-48) / 416 (-47) β_N (40), S ₅ (24)	415 (-65)	415 (-56) / 408 (-55) β_N (75)
[\Gamma cycle + γ (CH)] (16a')		415 / 412 S ₅ (58), γ_2 (14), γ_3 (10)		366 / 366 S ₅ (75)		410 / 406 S ₅ (36), β_N (31)		365 / 360 S ₅ (75)

Tableau A.I.6 : Fréquences Raman, fréquences calculées corrigées en DFT (facteur d'échelle: 0,98) et ROHF (facteur d'échelle: 0,90) et DEP (calcul DFT) des modes totalement symétriques en symétrie D₂ (entre 300 et 1800 cm⁻¹) du radical cation de TMB - *h*₂₀, TMB - *d*₈, TMB - *d*₁₂ et TMB - *d*₂₀. Les déplacements de fréquence théoriques et expérimentaux dans les dérivés deutériés relativement au dérivé *h*₂₀ sont également indiqués entre parenthèses.

ν = élongation; δ , Δ = déformation dans le plan; γ , Γ = déformation hors du plan.

Sur la figure A.1.8. sont représentés les spectres infrarouge résolus dans le temps du radical cation des quatre dérivés isotopiques envisagés pour cette étude. Les bandes positives correspondent au spectre du radical cation, alors que les bandes négatives correspondent au dépeuplement de l'état fondamental (voir partie expérimentale). Ainsi, les bandes observées à 1512 cm^{-1} et 1349 cm^{-1} sur le spectre du dérivé perhydrogéné correspondent aux bandes attribuées, respectivement, aux modes de vibration $19a'$ et $\nu^a_{\text{N-cycle}}$ de l'état fondamental. De ce fait, la mesure des fréquences expérimentales du radical cation est rendue parfois incertaine par la présence des bandes de S_0 lorsque leurs fréquences sont proches. Sur ces spectres, les bandes observées pour le radical cation correspondent à des modes de vibration non symétriques. En effet, dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} , la présence d'un centre de symétrie sur la molécule implique le principe de la mutuelle exclusion: ainsi, les bandes visibles en Raman ne peuvent être observées en infrarouge. De ce fait, seuls les modes de vibration antisymétriques par rapport à ce centre d'inversion sont attendus visibles sur ces spectres. L'attribution des raies IR est effectuée par comparaison avec celle effectuée précédemment pour les spectres infrarouge de l'état fondamental de TMB [60] et par correspondance avec les intensités infrarouge calculées par la méthode B3LYP. Comme pour les spectres Raman, le mode $8a'$ (1603 cm^{-1} pour TMB- h_{20}) domine le spectre infrarouge des quatre dérivés isotopiques. Cependant, l'intensité de cette bande est certainement plus importante qu'il n'apparaît sur cette figure, du fait de la superposition de la contribution négative de la bande de S_0 attribuée également au mode $8a'$, dont la fréquence est approximativement la même. La comparaison des fréquences infrarouge expérimentales de l'état fondamental et du radical cation montre que celles-ci présentent des variations similaires à celles observées par Raman. En effet, il apparaît que les modes $8a'$ et $9a'$ ne présentent que de faibles variations de fréquence en passant de l'état fondamental au radical cation (respectivement $\Delta\nu = -4$ et -14 cm^{-1} pour le dérivé perhydrogéné). Au contraire, le mode attribuée à l'élongation antisymétrique de la liaison N-cycle ($\nu^a_{\text{N-cycle}}$) montre une forte augmentation ($\Delta\nu = +37\text{ cm}^{-1}$ pour TMB- h_{20}).

A.1.2.4. Calcul des intensités Raman de résonance.

Puisque les fréquences calculées dans les hypothèses D_2 et D_{2h} sont les mêmes, le critère des fréquences n'a pas permis de trancher entre une symétrie de type D_2 ou D_{2h} . Par contre, l'absence des modes hors du plan caractéristiques de la symétrie D_2 dans les spectres Raman expérimentaux est un argument en faveur de la conformation D_{2h} . Cependant, nous

avons voulu confirmer cette hypothèse en calculant les intensités Raman de résonance pour ces deux configurations dans l'espoir de trouver des différences suffisamment significatives permettant de conclure définitivement.

* Méthodes utilisées.

Lorsque l'excitation de sonde $h\nu$ est accordée en résonance avec une transition électronique de la molécule, une très forte exaltation d'intensité Raman est observée pour quelques modes de vibration: c'est l'effet Raman de résonance. L'analyse des intensités Raman de résonance a été effectuée en supposant que le facteur de recouvrement de Franck-Condon est essentiellement responsable de l'activité de résonance [80]. Cette hypothèse repose sur le fait que les spectres du radical cation sont enregistrés en résonance avec deux fortes transitions électroniques $R^+ \rightarrow (R^+)^*$ et que seuls les modes totalement symétriques sont observés sur les spectres Raman enregistrés en résonance avec ces deux transitions. En effet, dans cette hypothèse, les modes exaltés sont ceux qui donnent lieu à une activité vibronique, donc essentiellement les modes totalement symétriques du chromophore impliqué dans la transition résonnante. Ce sont les modes selon lesquels la géométrie moléculaire est modifiée pour cette transition. En effet, la variation de géométrie entre deux états électroniques peut être décrite comme une combinaison de distorsions selon certains modes de vibration, ceux pour lesquels le minimum de la surface de potentiel est déplacé d'un état à un autre (paramètre Δ sur la figure A.1.9).

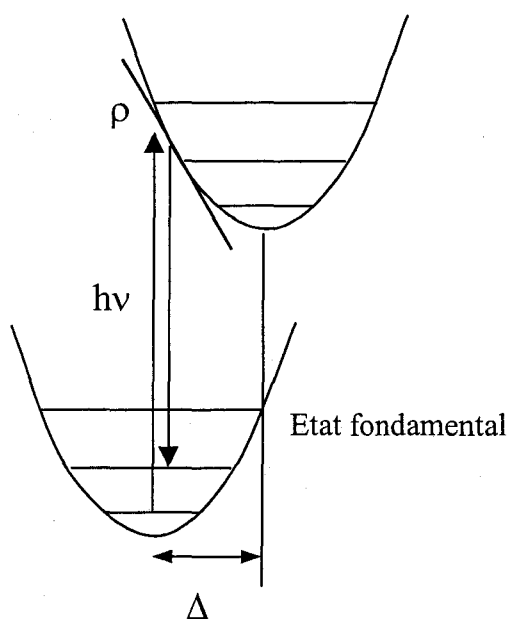


Figure A.1.9 : Principe de la diffusion Raman de résonance.

Afin de reproduire parfaitement les intensités Raman de résonance, il faudrait en toute rigueur calculer la distorsion structurale subie par la molécule dans l'état électronique résonnant, c'est à dire déterminer la géométrie optimisée pour cet état. Pour simplifier, on utilise le fait que plus la distorsion est grande, plus le décalage Δ des potentiels est important, et plus la pente ρ de la surface de potentiel résonnante à la géométrie d'équilibre de l'état de départ (transition verticale) est forte (voir figure A.1.9). Une bonne approximation consiste donc à estimer l'intensité Raman de résonance d'un mode directement à partir du gradient de la surface d'énergie potentielle résonnante à la géométrie d'équilibre de l'espèce étudiée. Dans ces conditions, en supposant que les modes de vibration de l'état fondamental sont harmoniques, l'intensité relative d'un mode totalement symétrique q_i est donnée par [81]:

$$I_i \propto \bar{\nu}_i^{-3} (g M^{-1/2} L_i)^2 \quad \text{Equation 1.}$$

où $\bar{\nu}_i$ et L_i représentent, respectivement, le nombre d'onde et le vecteur des déplacements cartésiens du mode q_i , g le gradient de la surface de potentiel de l'état résonnant à la verticale du minimum de la surface de l'état fondamental et M la matrice des masses atomiques. Cette méthode a déjà été utilisée avec succès dans la littérature [82-86].

A partir de la géométrie optimisée et des fréquences calculées en ROHF (pour les symétries D_2 et D_{2h}), des calculs CIS (Configuration Interaction Singles) [87] ont été effectués pour identifier les transitions monoélectroniques de plus basse énergie autorisées et déterminer les orbitales moléculaires (OM) impliquées dans ces transitions. Quatre états excités ont été requis pour chaque transition (autant d'états que d'opérations de symétrie dans le groupe ponctuel D_2 [87]) pour s'assurer d'une bonne convergence. Les gradients de la surface de potentiel de l'état résonnant le long de chaque mode normal q_i de l'état fondamental ont été ensuite calculés pour ces états excités caractérisés par des transitions permises et les intensités Raman de résonance correspondantes ont été déterminées à partir de ces gradients en utilisant l'équation 1. De plus, afin d'obtenir une meilleure estimation des gradients que ceux obtenus par les calculs CIS, nous avons également entrepris des calculs CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [88-93]. Il est alors possible d'inclure des configurations mono- et di-excitées et également d'optimiser les orbitales moléculaires, afin de mieux décrire l'état excité souhaité. Les espaces actifs ont été construits de façon à contenir au minimum les OM identifiées par les résultats CIS. Chaque calcul CASSCF a été caractérisé par un terme (n, N) où n et N sont respectivement les nombres d'électrons et d'OM compris dans l'espace actif.

* Résultats et discussion.

D'un point de vue expérimental, le radical cation de TMB est caractérisé par deux bandes d'absorption UV - visible fortes, centrées pour l'une vers 470 nm et pour l'autre vers 900 nm [33] révélant la présence de deux transitions électroniques permises de basse énergie. Le radical cation présente 12 OM π et 2 OM n. Elles sont énergétiquement classées comme ceci, les OM n correspondant, dans les deux cas, aux deux orbitales de plus basse énergie :

$$8b_3^2 \ 12b_2^2 \ 14b_3^2 \ 14b_2^2 \ 16b_1^2 \ 17a^2 \ 15b_3^2 \ 15b_1^2 \ 16b_3^0 \ 17b_1^0 \ 18a^0 \ 16b_2^0 \ 17b_3^0 \ 17b_2^0 \quad (D_2)$$

$$1b_{1u}^2 \ 2b_{2g}^2 \ 3b_{1u}^2 \ 3b_{2g}^2 \ 2b_{3g}^2 \ 2a_u^2 \ 4b_{1u}^2 \ 4b_{2g}^1 \ 5b_{1u}^0 \ 3b_{3g}^0 \ 3a_u^0 \ 5b_{2g}^0 \ 6b_{1u}^0 \ 6b_{2g}^0 \quad (D_{2h})$$

La notation $15b_3^2$, par exemple, désigne la quinzième OM de symétrie b_3 , doublement occupée (exposant 2). D'après les calculs CIS, pour chaque symétrie envisagée, deux états excités donnent lieu à des transitions de basse énergie avec des forces d'oscillateur non négligeables. Les caractéristiques principales prédites pour ces deux états excités sont reportées dans le tableau A.1.6 pour les groupes de symétrie D_2 et D_{2h} . Ces états correspondent aux mêmes transitions électroniques pour les deux groupes de symétrie et tous deux sont de symétrie B_3 et B_{1u} , respectivement. Ces états excités sont obtenus à partir de transitions monoélectroniques quasiment pures mettant en jeu la couche de valence (soit, en symétrie D_2 , $15b_3^\beta \rightarrow 15b_2^\beta$ et $15b_2^\alpha \rightarrow 16b_3^\alpha$). Dans tous les cas, les transitions sont de type $\pi\pi^*$. Des calculs CASSCF ont ensuite été menés pour chaque transition, avec des espaces actifs contenant les OM impliquées dans les états 1 et 2. Pour la transition 1, l'espace actif comprend 4 OM et 3 électrons. Pour la transition 2, l'espace actif comprend 3 OM et 1 électron. La figure A.1.10 montre une représentation schématique des orbitales moléculaires calculées impliquées dans les deux transitions dans le cas du radical de symétrie D_{2h} (ces OM étant de même nature pour la symétrie D_2). Sur la figure A.1.11 sont représentés les spectres Raman expérimentaux de $TMB^+ - h_{20}$ enregistrés en résonance avec les bandes d'absorption à 900 nm ($\lambda_{sonde} = 752$ nm) et 470 nm ($\lambda_{sonde} = 488$ nm) et les spectres théoriques correspondants calculés en résonance avec les états 1 et 2 à partir des gradients déterminés avec la méthode CASSCF pour le radical cation en symétrie D_{2h} et en symétrie D_2 . Enfin les figures A.1.12, A.1.13 et A.1.14 montrent les résultats similaires obtenus respectivement pour les dérivés isotopiques $TMB - d_{12}$, $TMB - d_8$ et $TMB - d_{20}$. Les bandes de vibration sur les figures A.1.11, A.1.12, A.1.13 et A.1.14 sont désignées par la notation des modes normaux établie à partir des DEP théoriques données précédemment.

Groupe de symétrie D_2			CIS				CASSCF			
N° état	Sym.	Transition ^a	c ^b	f	ΔE (eV)	λ (nm)	Espace actif	OM	ΔE (eV)	λ (nm)
1	B_3	$15b_3^\beta \rightarrow 15b_2^\beta$	0.936	0.616	1.97	629	(3,4)	$15b_3$ $15b_2$ $16b_3$ $16b_2$	1.79	694
2	B_3	$15b_2^\alpha \rightarrow 16b_3^\alpha$	0.837	0.324	3.53	350	(1,3)	$15b_2$ $16b_3$ $16b_2$	2.97	418

Groupe de symétrie D_{2h}			CIS				CASSCF			
N° état	Sym.	Transition	c	f	ΔE (eV)	λ (nm)	Espace actif	OM	ΔE (eV)	λ (nm)
1	B_{1u}	$4b_{1u}^\beta \rightarrow 4b_{2g}^\beta$	0.933	0.627	2.03	609	(3,4)	$4b_{1u}$ $4b_{2g}$ $5b_{1u}$ $5b_{2g}$	1.83	678
2	B_{1u}	$4b_{2g}^\alpha \rightarrow 5b_{1u}^\alpha$	0.844	0.337	3.49	355	(1,3)	$4b_{2g}$ $5b_{1u}$ $5b_{2g}$	3.63	342

Tableau A.1.6 : Caractéristiques des états excités de TMB^+ calculés par les méthodes CIS et CASSCF : symétrie de l'état, transition électronique impliquée, coefficient de la configuration dans la fonction d'onde (c), force d'oscillateur (f), énergie d'excitation (ΔE) et longueur d'onde correspondante (λ). Les espaces actifs CASSCF sont définis (voir le texte) ainsi que les orbitales moléculaires qu'ils contiennent.

^a α et β représentent le spin de l'électron.

^b Le poids de la configuration dans la fonction d'onde est égal à c^2 . Seuls les coefficients supérieurs à 0,5 sont reportés.

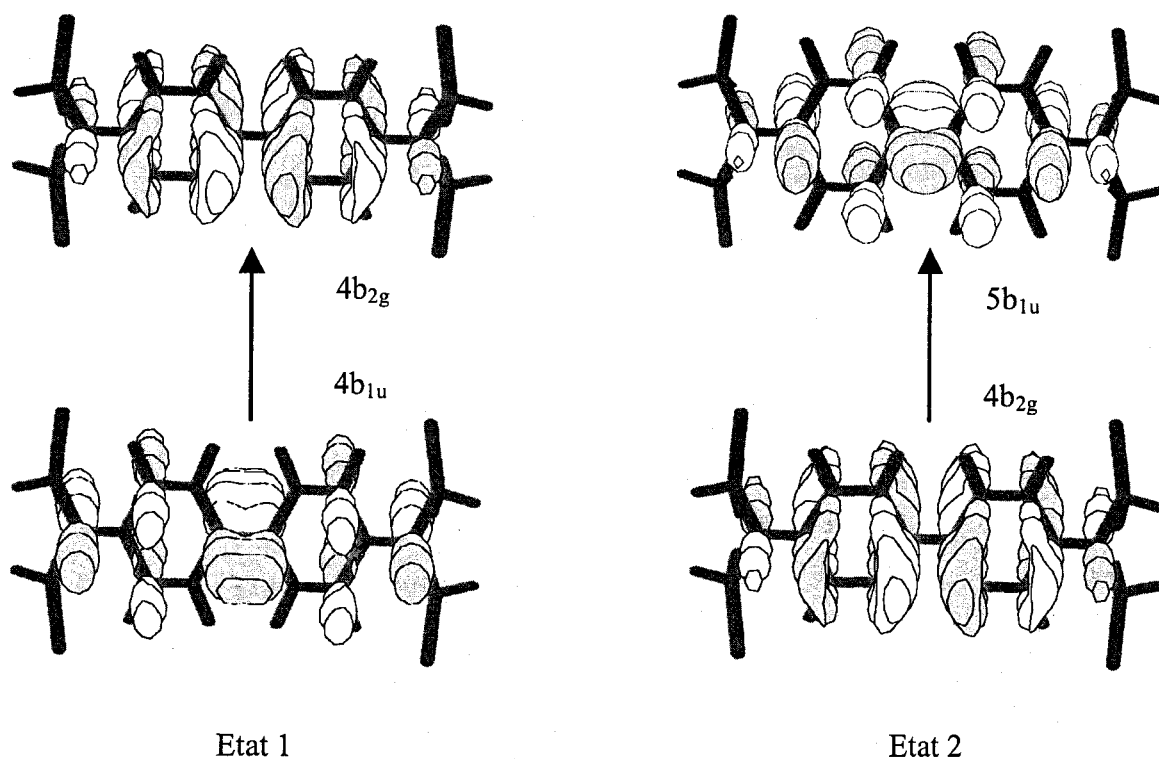


Figure A.1.10 : Représentation des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions 1 et 2 du radical cation de TMB.

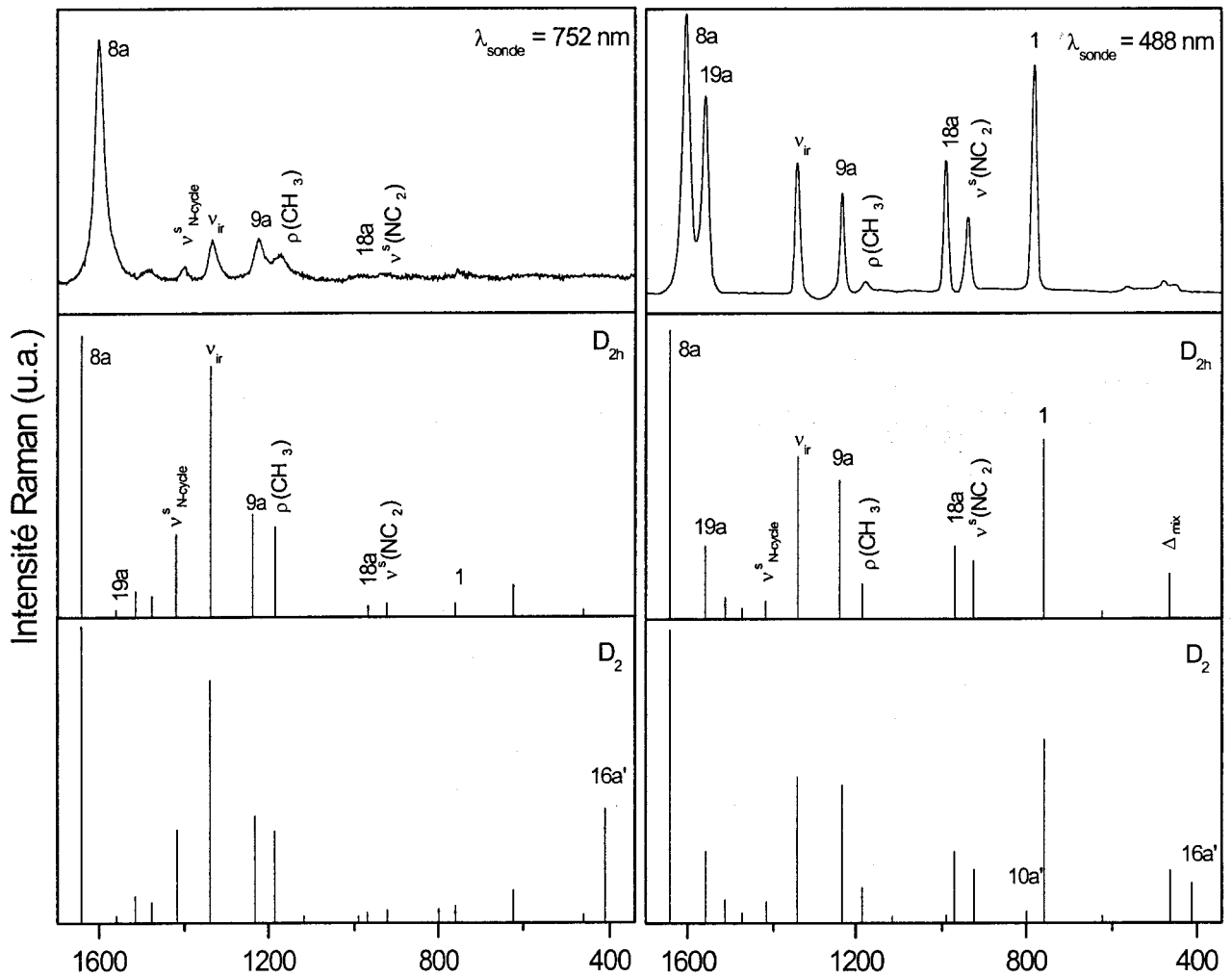


Figure A.1.11 : Spectres Raman du radical cation de TMB – h_{20} enregistrés en résonance à 752 nm et 488 nm, respectivement, et spectres théoriques calculés en résonance avec les états excités 1 et 2 à partir des gradients CASSCF dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} et d'une symétrie D_2 .

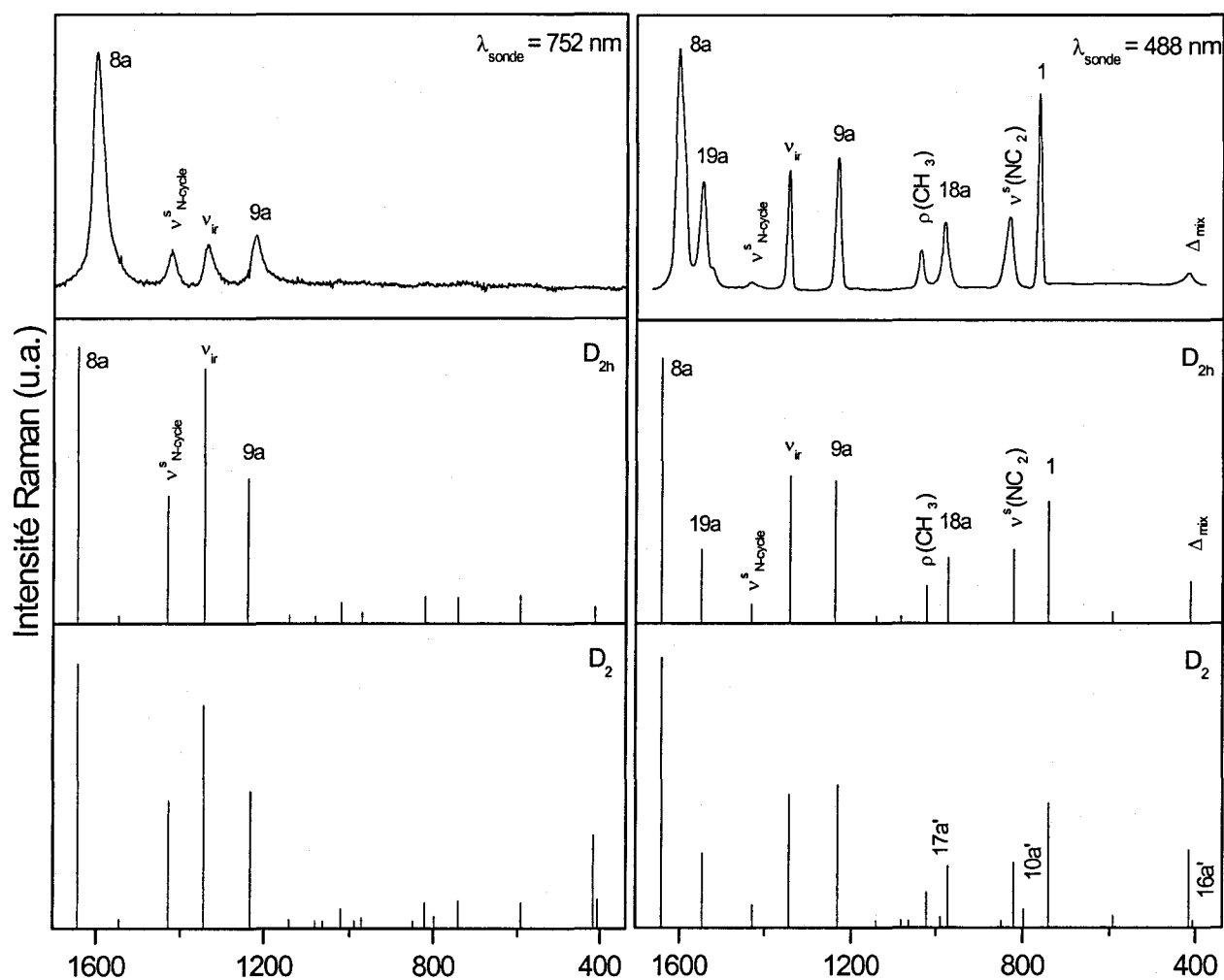


Figure A.1.12 : Spectres Raman du radical cation de TMB – d_{12} enregistrés en résonance à 752 nm et 488 nm, respectivement, et spectres théoriques calculés en résonance avec les états excités 1 et 2 à partir des gradients CASSCF dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} et d'une symétrie D_2 .

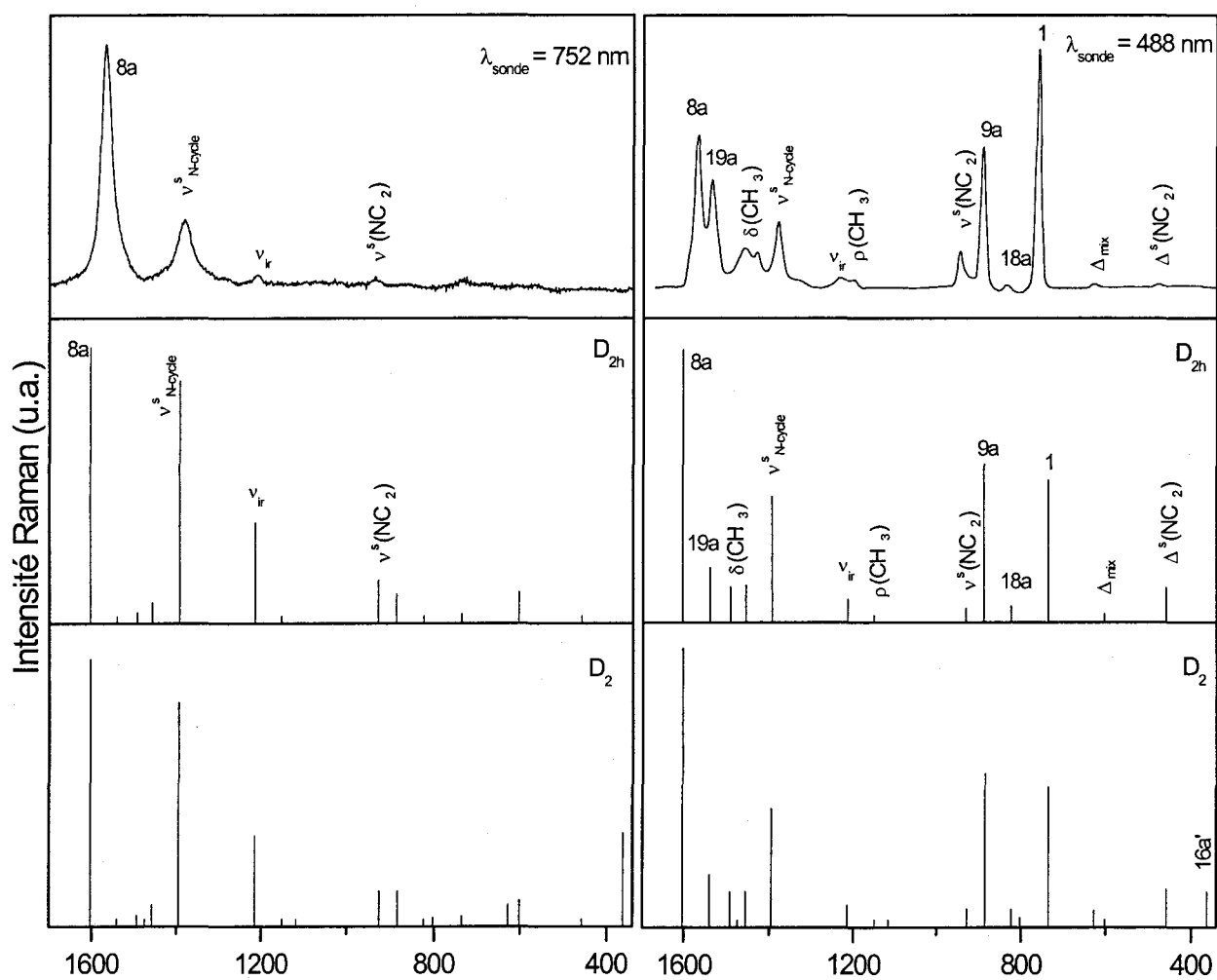


Figure A.1.13 : Spectres Raman du radical cation de TMB – d_8 enregistrés en résonance à 752 nm et 488 nm, respectivement, et spectres théoriques calculés en résonance avec les états excités 1 et 2 à partir des gradients CASSCF dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} et d'une symétrie D_2 .

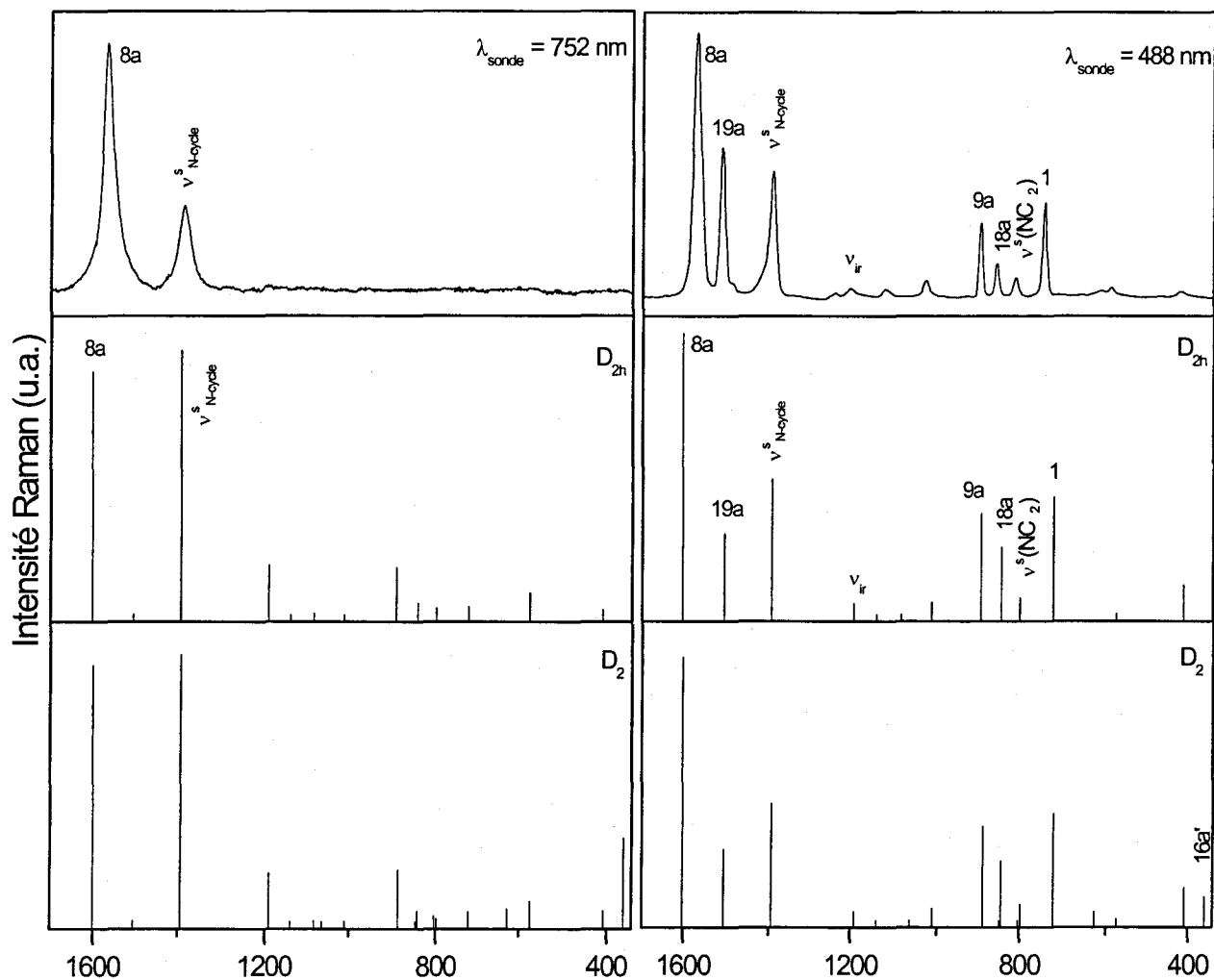


Figure A.1.14 : Spectres Raman du radical cation de TMB – d_{20} enregistrés en résonance à 752 nm et 488 nm, respectivement, et spectres théoriques calculés en résonance avec les états excités 1 et 2 à partir des gradients CASSCF dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} et d'une symétrie D_2 .

D'un strict point de vue quantitatif, le calcul des intensités Raman de résonance n'est pas entièrement satisfaisant. Cependant, les caractéristiques principales des spectres expérimentaux enregistrés en résonance avec les deux transitions sont correctement prédites. Le point de concordance principal concerne le fait que les bandes expérimentales intenses du dérivé perhydrogéné sont également celles calculées les plus intenses (modes 8a, ν_{ir} , 9a et $\rho(\text{CH}_3)$ pour le spectre enregistré à 752 nm et modes 8a, 19a, ν_{ir} , 9a, 18a, $\nu^s(\text{NC}_2)$ et 1 pour le spectre sondé à 488 nm). De même, les principales différences d'intensités relatives observées entre les spectres correspondant aux deux transitions sont également bien reproduites par le calcul, à savoir, d'une part, l'extinction des bandes des modes 19a, 18a, $\nu^s(\text{NC}_2)$ et 1 sur le spectre enregistré à 744 nm et d'autre part, l'extinction de la bande du mode $\nu^s_{\text{N-cycle}}$ sur le spectre à 488 nm. Parmi les points de désaccord principaux, le mode d'élongation intercycle ν_{ir} est calculé beaucoup trop intense pour la transition à 752 nm. De même, le mode 19a est calculé avec une intensité trop faible pour l'autre transition.

Des conclusions similaires peuvent être établies pour les différents dérivés isotopiques (figures A.1.12, A.1.13 et A.1.14). L'accord entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques concerne principalement les points suivants: les modes 8a, $\nu^s_{\text{N-cycle}}$, ν_{ir} et 9a dominent les spectres enregistrés à 752 nm; les modes 19a et 1 sont éteints sur les spectres enregistrés à 752 nm mais sont d'intensité non négligeable sur les spectres enregistrés à 488 nm; l'intensité de la bande attribuée au mode ν_{ir} diminue par deutériation du cycle, cette diminution d'intensité étant parallèle à la diminution de la contribution de la coordonnée d'élongation intercycle (coordonnée de symétrie R) dans la distribution d'énergie potentielle de ce mode (de l'ordre de 55% pour les dérivés h_{20} et d_{12} , de l'ordre de 20% pour les dérivés d_8 et d_{20}). Cette corrélation suggère que l'intensité Raman de résonance du mode ν_{ir} est principalement reliée à la coordonnée d'élongation intercycle (c'est à dire que la surface excitée résonnante est principalement déplacée le long de la coordonnée d'élongation intercycle). La diminution d'intensité (voire la disparition) de cette vibration par deutériation de cycle est un phénomène commun à de nombreux radicaux cations et anions de dérivés du biphenyle [57, 94, 95]. D'une manière générale, l'accord entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques est toutefois meilleur pour les intensités observées en résonance à 488 nm que pour celles observées à 752 nm.

On peut constater sur les figures A.1.11 à A.1.14 que pour les quatre dérivés isotopiques les intensités Raman relatives calculées pour les symétries D_2 et D_{2h} sont similaires, c'est à dire que les modes totalement symétriques caractéristiques de la symétrie D_2

(vibrations hors du plan $\delta(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $10a'$, $17a'$ et $16a'$) sont prédits n'apparaître qu'avec des intensités très faibles. Seule une bande calculée vers 415 cm^{-1} pour les dérivés h_{20} et d_{12} et vers 360 cm^{-1} pour les dérivés d_8 et d_{20} , attribuée au mode $16a'$, est prédite avec une intensité appréciable en symétrie D_2 , en résonance avec les deux transitions sondées. Or, aucune bande expérimentale sur les spectres enregistrés en résonance à 488 nm et à 752 nm ne correspond à ce mode. C'est le seul argument notable qui soit nettement en faveur d'une structure coplanaire (D_{2h}) du radical cation de TMB (squelette $\text{C}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NC}_2$ plan). Cependant, il convient de rester prudent et de conserver cette conclusion comme hypothétique en raison des très faibles différences spectrales prédites entre les conformations D_2 et D_{2h} .

A.1.3. Etat singulet excité S_1 de TMB.

A.1.3.1. Résultats expérimentaux.

Nous nous sommes intéressés aux quatre dérivés isotopiques de la molécule TMB pour lesquels nous avons précédemment effectué une analyse vibrationnelle précise de l'état fondamental et du radical cation, mais aussi à une molécule dérivée, la N,N,N',N' -tétraéthylbenzidine (TEB) et son dérivé deutérié sur le cycle TEB - d_8 . Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de ces dérivés dans le domaine spectral $1800-600\text{ cm}^{-1}$ en utilisant une expérience pompe-sonde de spectrométrie Raman résolue dans le temps à l'échelle picoseconde comme pour le radical cation. Comme nous le verrons par la suite dans le chapitre concernant la réactivité des amines en solution, l'état S_1 de TMB peut être produit par excitation à 248 nm , en résonance avec une bande d'absorption intense de TMB. Sa durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde dans le n -hexane [96]. Son spectre d'absorption se présente sous la forme d'une bande forte centrée vers 450 nm et d'une bande très large centrée vers 900 nm . Le radical cation de TMB étant toujours produit en même temps que l'état S_1 et son spectre d'absorption étant très proche, il est très difficile d'obtenir un spectre Raman de l'état S_1 pur. Comme nous le verrons dans le chapitre 2 de cette partie, on peut s'affranchir du spectre du radical cation, ou du moins le minimiser, d'une part en travaillant avec des solutions de n -hexane où il n'y a pas d'ionisation monophotonique, d'autre part en utilisant une excitation de pompe de très faible intensité pour éviter au maximum l'ionisation biphotonique. Pour bénéficier de l'effet de résonance, nous avons choisi une impulsion de sonde à 744 nm . Les spectres enregistrés pour un retard pompe-sonde de 100 ps sont représentés sur la figure A.1.15. Dans tous les cas, le spectre du solvant, enregistré

auparavant en absence d'excitation de pompe, a été soustrait après une éventuelle normalisation.

A.1.3.2. Attribution.

Exception faite de la bande à 1604 cm^{-1} , attribuable au mode **8a** du radical cation, et d'une bande de solvant mal soustraite de faible intensité vers 900 cm^{-1} (indiquée S sur les spectres), toutes les raies observées entre 1800 et 600 cm^{-1} dans le spectre Raman du dérivé h_{20} sont attribuables à des vibrations de l'état S_1 . En effet, la raie à 1604 cm^{-1} correspondant à la bande la plus intense du spectre Raman du radical cation (voir figure A.1.6), les autres bandes de celui-ci sont de trop faible intensité pour perturber les spectres de l'état S_1 . Il en est de même pour tous les dérivés isotopiques, où seule la raie Raman de plus haute fréquence est attribuable au radical cation et non à l'état S_1 .

Le faible nombre de raies observées pour l'état excité S_1 de TMB semble indiquer une géométrie très symétrique. L'attribution de ces raies Raman est établie à partir de l'analyse des modifications de fréquences observées par substitution isotopique, par comparaison avec celles observées dans le cas de l'état fondamental et du radical cation. Ainsi, quelques bandes présentant des déplacements isotopiques typiques uniquement lors de la deutériation des cycles sont attribuables sans ambiguïté aux modes **8a** (1539 et 1508 cm^{-1} pour les dérivés h_{20} et d_8), **9a** (1204 et 872 cm^{-1} pour les dérivés h_{20} et d_8) et **18a** (982 et 838 cm^{-1} pour TMB - h_{20} et d_8). Des déplacements isotopiques comparables étaient observés pour S_0 et R^+ .

La raie située à 1317 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation intercycle ν_{ir} . Elle est insensible à la deutériation des groupements méthyles et disparaît par deutériation des cycles benzéniques. Nous lui associons la raie observée à 1208 cm^{-1} dans TMB - d_8 , ce qui correspond à un déplacement isotopique en nombre d'onde analogue à celui qui était observé dans le cas du radical cation. La diminution de l'intensité de cette bande par deutériation du cycle (voire même sa disparition pour le dérivé d_{20}) est aussi une caractéristique déjà observée pour TMB^+ et qui a déjà été interprétée comme résultant d'une redistribution de l'énergie potentielle de ce mode: la contribution de la coordonnée d'élongation intercycle est fortement abaissée par deutériation des cycles.

La raie intense située à 1518 cm^{-1} est corrélée à la seule raie de forte intensité non attribuée dans cette région dans le spectre des dérivés isotopiques d_{12} (1516 cm^{-1}), d_8 (1487 cm^{-1}) et d_{20} (1461 cm^{-1}). Les écarts de fréquence correspondants sont proches de ceux observés

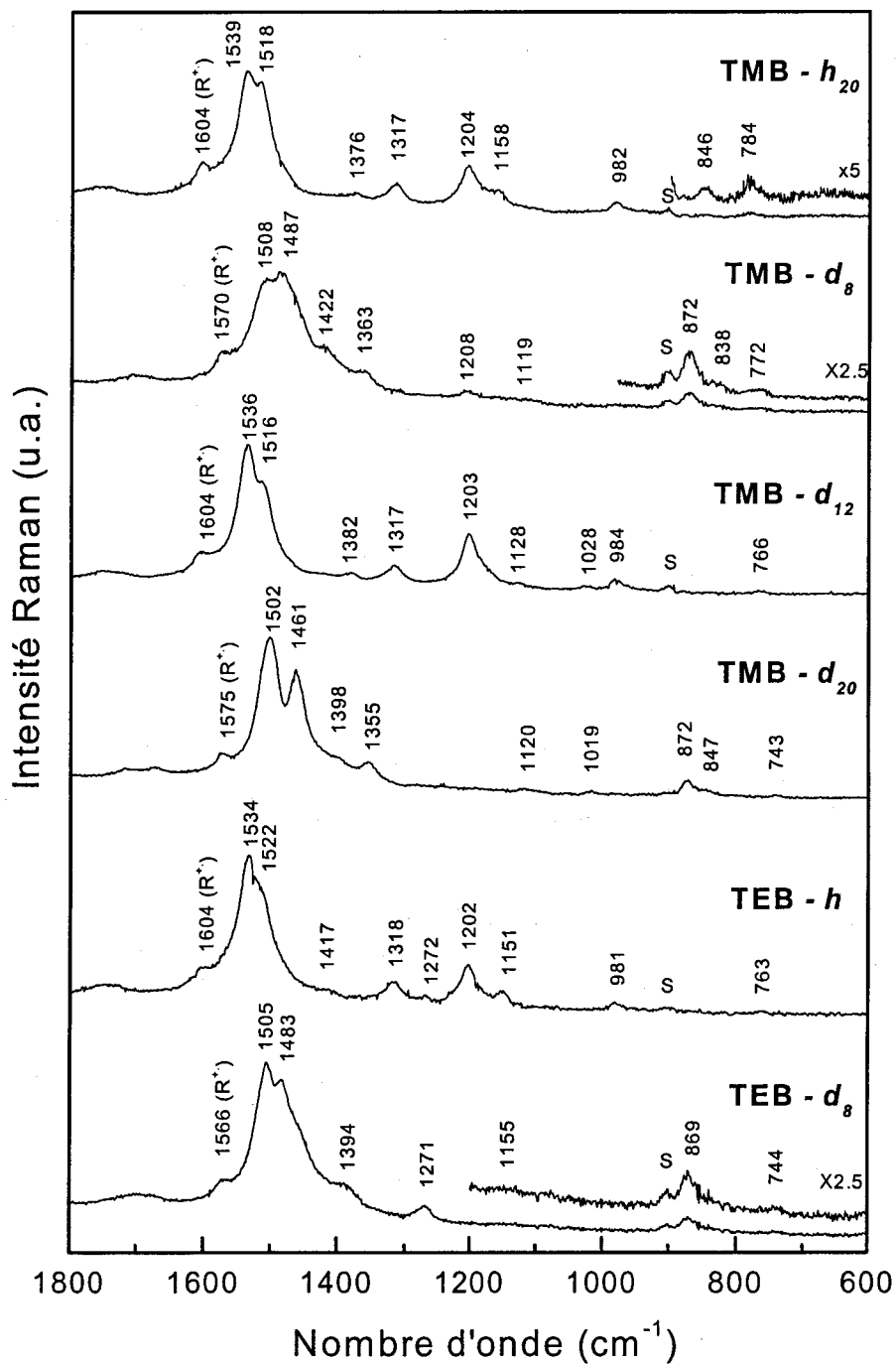


Figure A.1.15 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de TMB, de TEB et de leurs dérivés isotopiques en solution dans le *n*-hexane (1.10^{-3} M). Les spectres sont enregistrés en résonance à 744 nm, 100 ps après photoexcitation à 248 nm. Les signaux indiqués par la lettre "S" correspondent à un artéfact de soustraction d'une forte bande de solvant.

pour le mode **19a** de l'état fondamental. Contrairement au cas de TMB^+ , ce mode semble peu couplé avec l'élongation $\nu^s_{\text{N-cycle}}$ car il est peu sensible à la deutériation des substituants CH_3 .

De même, la raie de faible intensité à 1376 cm^{-1} est attribuée à l'élongation $\nu^s_{\text{N-cycle}}$ et subit aussi des déplacements isotopiques comparables à ceux de l'état fondamental: sa fréquence diminue de 13 cm^{-1} par deutériation du cycle. Par contre, elle augmente légèrement par deutériation des groupes méthyles (1382 cm^{-1} pour $\text{TMB} - d_{12}$) et plus sensiblement par substitution par des groupements éthyles (1417 cm^{-1} pour $\text{TEB} - h$) ce qui provient très certainement de couplages différents intervenant avec les déformations des groupes CH_3 , CD_3 et C_2H_5 .

La bande de faible intensité située à 784 cm^{-1} montre des déplacements isotopiques faibles, aussi bien par deutériation des cycles que des méthyles, identiques à ceux observés pour les bandes à 779 cm^{-1} et 783 cm^{-1} , sur les spectres du radical cation et de l'état fondamental de TMB . Par analogie, nous l'attribuons au mode de déformation typique du cycle benzénique **1**.

La raie à 1158 cm^{-1} pour le dérivé perhydrogéné (1119 cm^{-1} pour $\text{TMB} - d_8$) est corrélée à celles observées à 1028 et 1019 cm^{-1} pour les dérivés d_{12} et d_{20} , et attribuée au mouvement de type **rocking** des groupements CH_3 et CD_3 . De même, les raies à 1272 cm^{-1} visibles uniquement sur les spectres des dérivés de TEB sont attribuées à une déformation typique des groupements CH_2 des substituants éthyles.

L'attribution des quelques bandes restantes est plus incertaine. Par analogie avec le radical cation, il est envisageable d'attribuer les bandes à 1422 ($\text{TMB} - d_8$), 1128 ($\text{TMB} - d_{12}$) et 1120 cm^{-1} ($\text{TMB} - d_{20}$) à un mode de déformation des groupes CH_3 situé à 1446 et 1431 cm^{-1} sur les spectres de l'état S_0 et R^+ du dérivé d_{12} , respectivement. Deux signaux de très faible intensité restent non attribués: ce sont les raies situées à 846 cm^{-1} dans le dérivé h_{20} et à 1398 cm^{-1} dans le dérivé d_{20} .

L'ensemble de l'attribution effectuée pour les six dérivés isotopiques est résumé dans le tableau A.1.7.

TMB				TEB		Attribution
- h_{20}	- d_8	- d_{12}	- d_{20}	- h	- d_8	
1539	1508	1536	1502	1534	1505	8a
1518	1487	1516	1461	1522	1483	19a
	1422	1128	1120			δ (CH ₃)
1376	1363	1382	1355	1417	1394	ν^s N-cycle
1317	1208	1317		1318		ν_{ir}
1204	872	1203	872	1202	869	9a
				1272	1271	δ (CH ₂)
1158	1119	1028	1019	1151	1155	ρ (CH ₃)
982	838	984	847	981		18a
784	772	766	743	763	744	1

Tableau A.1.7 : Fréquences (en cm^{-1}) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de résonance de l'état S_1 de TMB.

A.1.3.3. Discussion: structure de l'état S_1 de TMB.

Dans le tableau A.1.8 sont comparées, pour les quatre dérivés isotopiques h_{20} , d_8 , d_{12} et d_{20} , les fréquences Raman des modes totalement symétriques observées pour l'état fondamental, le radical cation et l'état singulet de TMB. On constate que les fréquences et les déplacements de celles-ci par substitution isotopique sont très proches dans les trois états. Cela est vrai même pour les modes très couplés et dont les DEP sont fortement modifiées par deutériation (notamment, les modes 19a, ν_{ir} , ν^s N-cycle). L'allure des modes, leur nature et leur description complexe sont donc peu modifiées d'un état à l'autre. Par conséquent, malgré les différences de structure électronique entre les états S_0 , R^+ et S_1 , les grandes caractéristiques mécaniques gouvernant les propriétés vibrationnelles de la molécule sont conservées. Ceci justifie la corrélation présentée dans le tableau A.1.8 et l'utilisation d'une même notation des modes de vibration pour tous les états. Enfin, du fait de la conservation de l'identité des modes de vibration en passant de l'état S_0 au radical cation et à l'état S_1 , il est possible d'interpréter directement les variations de fréquences observées entre ces états en termes de modification de structure. Sur cette base, à partir des structures déterminées précisément pour S_0 et R^+ , nous allons essayer de déduire des informations structurales sur l'état S_1 .

Etat fondamental S ₀				Radical Cation R ⁺				Etat singulet S ₁				Attribution
<i>h</i> ₂₀	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₂₀	<i>h</i> ₂₀	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₂₀	<i>h</i> ₂₀	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₂₀	
1604	1579 (-25)	1602 (-2)	1577 (-27)	1603	1568 (-35)	1603 (0)	1570 (-33)	1539	1508(-31)	1536 (-3)	1502 (-37)	8a
1539	1491 (-48)	1536 (-3)	1469 (-70)	1558	1535 (-23)	1546 (-12)	1512 (-46)	1518	1487 (-31)	1516 (-2)	1483 (-35)	19a
	1463		1050	1490	1460 (-30)							δ (CH ₃)
	1446		1128		1431		1117		1422	1128	1120	δ (CH ₃)
1359	1341 (-18)	1358 (-1)	1328 (-31)	1402	1380 (-22)	1434 (+32)	1392 (-10)	1376	1363 (-13)	1382 (+6)	1355 (-21)	v ^s _{N-cycle}
1288	1195 (-93)	1288 (0)	1182 (-106)	1342	1235 (-107)	1344 (+2)	1205 (-137)	1317	1208 (-109)	1317 (0)	-	v _{ir}
1216	887 (-329)	1219 (+3)	888 (-328)	1232	891 (-341)	1232 (0)	896 (-336)	1204	872 (-328)	1203 (-1)	872 (-328)	9a
1164	1128 (-36)	1036 (-138)	-	1178		1037 (-141)	1026 (-152)	1158	1130 (-28)	1028 (-130)	1019 (-139)	ρ(CH ₃)
1006	845 (-161)	990 (-16)	859 (-147)	991	836 (-155)	980 (-11)	856 (-135)	982	838 (-144)	984 (+2)	847 (-135)	18a
953	946 (-7)	830 (-123)	813 (-137)	939	945 (+6)	830 (-109)	810 (-129)					v ^s (NC ₂)
783	758 (-25)	767 (-16)	745 (-38)	779	758 (-21)	764 (-15)	742 (-37)	784	772 (-12)	766 (-18)	743 (-41)	1
631	612 (-19)	597 (-34)	580 (-51)	-	625	605	590					Δ _{mix}
462	466 (+4)	401 (-61)	399 (-63)	480	475 (-5)	416 (-64)	415 (-65)					Δ ^s (NC ₂)

Tableau A.I.8 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de l'état fondamental, du radical cation et de l'état excité S₁ de TMB. Les déplacements de fréquence dans les dérivés deutériés relativement au dérivé *h*₂₀ sont également indiqués entre parenthèses.

L'examen des figures A.1.6 et A.1.15 montre que, exception faite de la raie attribuée au mode 19a de l'état S_1 (1518 cm^{-1} dans TMB - h_{20}), les spectres Raman de S_1 et de R^+ présentent une activité de résonance et des intensités relatives similaires. En effet, la raie attribuée au mode 8a (1603 cm^{-1} pour R^+ et 1539 cm^{-1} pour S_1) domine les deux spectres. De plus, quatre raies sont observées entre 1450 et 1100 cm^{-1} sur le spectre du radical, que nous avons corrélées aux quatre bandes de fréquences et d'intensités relatives proches observées sur le spectre de l'état singulet. Aucun dédoublement de bande n'est observable sur les spectres de S_1 , ce qui indique que TMB conserve une haute symétrie après excitation, les deux cycles benzéniques restant équivalents et la distribution électronique symétrique (contrairement à ce qui était observé, par exemple, pour l'état S_1 de la 4,4'-bipyridine pour lequel l'excitation est localisée sur un seul cycle [97]). De plus, les spectres obtenus ne fournissant aucune indication d'une distorsion hors du plan, il est probable qu'une conformation coplanaire caractérise le squelette $C_2N-C_6H_4-C_6H_4-NC_2$, même si un doute peut tout de même subsister, les calculs effectués sur le radical cation ayant montré qu'il n'est pas toujours possible de distinguer simplement une symétrie D_2 d'une symétrie D_{2h} .

Quelques modes sont spécialement sensibles aux modifications de configuration électronique entre S_0 , R^+ et S_1 . Ce sont les quatre modes de vibrations répertoriés dans le tableau A.1.9, à savoir les modes 8a et 19a, typiques du cycle benzénique, et les élongations $\nu^s_{N\text{-cycle}}$ et ν_{ir} . Les valeurs reportées par ailleurs pour l'état triplet (T_1) sont aussi données à titre de comparaison [98].

Mode normal	S_0	R^+	T_1	S_1
8a	1604	1603	1593	1539
19a	1539	1558	1508	1518
$\nu^s_{N\text{-cycle}}$	1359	1402	1380	1376
ν_{ir}	1288	1342	1360	1317

Tableau A.1.9 : Comparaison de quelques fréquences caractéristiques pour les états S_0 , R^+ , T_1 et S_1 de TMB - h_{20} .

Comme cela a été observé précédemment, l'état fondamental et le radical cation de TMB possèdent la même fréquence pour le mode 8a, mais diffèrent fortement par leurs fréquences d'élongation $\nu^s_{N\text{-cycle}}$ et ν_{ir} . Celles-ci augmentent respectivement de 43 et 54 cm^{-1} par ionisation du fait de l'apparition d'une distorsion quinoïdale. L'accroissement de la fréquence du mode $\nu^s_{N\text{-cycle}}$ s'accompagne d'une augmentation de la fréquence du mode 19a

qui peut s'expliquer par l'intensification du couplage entre ces deux modes en passant de S_0 à R^+ . Le même type de distorsion quinoïdale est observé pour l'état T_1 (accroissement de fréquence des modes $\nu_{N\text{-cycle}}^s$ (21 cm^{-1}) et surtout ν_{ir} ($+72\text{ cm}^{-1}$)). Mais un léger abaissement de fréquence des modes du cycle 8a (-9 cm^{-1}) et 19a (-31 cm^{-1}) souligne la présence d'un électron π^* dans la configuration excitée triplet.

L'état S_1 est caractérisé, quant à lui, par une très forte diminution de la fréquence du mode 8a par rapport aux états S_0 , T_1 et R^+ (de l'ordre de 60 cm^{-1}) qui traduit un appauvrissement important en électron π des cycles benzéniques. De même, la fréquence du mode 19a est abaissée relativement à sa valeur dans S_0 . D'autre part, le mode ν_{ir} subit un accroissement de fréquence très inférieur ($+29\text{ cm}^{-1}$) à celui observé pour le radical cation ou l'état T_1 , indiquant que la liaison intercycle conserve son caractère de simple liaison. Enfin, le mode $\nu_{N\text{-cycle}}^s$ montre également un faible accroissement de fréquence ($+17\text{ cm}^{-1}$), comme pour l'état T_1 .

En conclusion, cette analyse suggère que l'état S_1 ne présente pas de distorsion quinoïdale, la perturbation étant nettement plus localisée sur les cycles que pour l'état T_1 et le radical cation où elle apparaissait très délocalisée sur l'ensemble de la molécule par l'intermédiaire des liaisons N-cycle et intercycle. Tandis que, pour l'état triplet, l'électron excité occupe une orbitale LUMO du groupe biphényle liante pour la liaison intercycle et les liaisons C_2C_3 et C_5C_6 , conduisant à la distorsion quinoïdale, en accord avec les prévisions simplifiées de Hückel, cela ne semble pas être le cas pour l'état S_1 où l'électron excité semble occuper une orbitale antiliante très localisée sur les cycles benzéniques.

A.1.4. Radical cation de TMPD.

Le radical cation de TMPD a déjà fait l'objet d'une analyse vibrationnelle qualitative à partir des spectres Raman de résonance des dérivés perhydrogéné (TMPD - h_{16}) et deutériés soit sur le cycle, soit sur les méthyles, soit encore sur l'ensemble de la molécule (respectivement, TMPD - d_4 , TMPD - d_{12} et TMPD - d_{16}) [62, 63]. Ces spectres sont présentés sur la figure 2 de l'annexe 1. L'activité Raman est apparue restreinte aux modes totalement symétriques attendus pour une symétrie plane du squelette $NC_2-C_6H_4-NC_2$ (D_{2h}) (7 modes dans le plan du squelette $NC_2-C_6H_4-NC_2$: 8a, 1, 6a, 9a, $\nu_{N\text{-cycle}}^s$, $\nu^s(NC_2)$ et $\Delta^s(NC_2)$, plus les modes des groupements méthyles). La notation des vibrations est la même que celle employée précédemment pour TMB. Ces spectres Raman de résonance ont également servi de base à

Brouwer pour effectuer des calculs quantiques (DFT) qui ont permis d'en affiner l'interprétation [64]. Cependant, dans la publication de ce travail, ne sont données qu'une représentation graphique des différentes vibrations actives et leur attribution approximative, mais la description rigoureuse de ces vibrations en termes de DEP n'est pas reportée. Or l'attribution approximative qui est proposée nous a paru contenir quelques contradictions car elle ne correspond pas toujours aux déplacements isotopiques observés, ni à la représentation graphique. Il nous a donc semblé nécessaire de rediscuter cette attribution avant d'aborder celle des spectres Raman de résonance de l'état excité singulet de TMPD.

Le tableau A.1.10 présente l'attribution proposée par Brouwer [64], ainsi que notre attribution pour les quatre dérivés isotopiques de TMPD.

TMPD – h_{16}	TMPD – d_4	TMPD – d_{12}	TMPD – d_{16}	Attribution de Brouwer [64]	Nouvelle attribution
1632	1610	1632	1607	8a	8a
1512	1515			$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3) (+ v^s_{\text{N-cycle}})$
			1157	$\delta(\text{CD}_3)$	$\delta(\text{CD}_3)$
1420	1430	1465	1458	$v^s_{\text{N-cycle}}$	$v^s_{\text{N-cycle}} (+ \delta(\text{CH}_3))$
1228	888	1233	890	9a	9a
1175	1175	1025	1025	$\rho(\text{CH}_3 / \text{CD}_3)$	$\rho(\text{CH}_3 / \text{CD}_3)$
932	948	828	820	1	$v^s(\text{NC}_2) + 1$
770	750	743	725	6a	$1 + v^s(\text{NC}_2)$
517	520	460	457	$\Delta^s(\text{NC}_2)$	$\Delta^s(\text{NC}_2) + 6a$
330	338	300	295	$\Delta(\text{cycle})$	$6a + \Delta^s(\text{NC}_2)$

Tableau A.1.10 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) et attributions (voir texte) des spectres du radical cation de quatre dérivés isotopiques de TMPD.

L'attribution proposée pour les modes 8a (1632 cm^{-1}), $\delta(\text{CH}_3)$ (1512 cm^{-1}), 9a (1228 cm^{-1}) et $\rho(\text{CH}_3)$ (1175 cm^{-1}) ne soulève aucune ambiguïté. La raie observée à 1420 cm^{-1} , préalablement associée à un mode de déformation $\delta(\text{CH}_3)$ [63], a été réattribuée au mode d'élongation $v^s_{\text{N-cycle}}$ d'après les résultats du calcul [64]. Cependant, sa fréquence augmente sensiblement ($+ 45 \text{ cm}^{-1}$) par deutériation des groupements méthyles, le même effet étant

observé en passant du dérivé d_4 à d_{16} . Ce déplacement indique qu'il existe, dans les dérivés h_{16} et d_4 , un certain couplage avec la déformation $\delta(\text{CH}_3)$ localisée vers 1512 cm^{-1} , qui disparaît lorsque les groupes méthyles sont deutériés, la vibration $\delta(\text{CD}_3)$ étant déplacée au-dessous de 1100 cm^{-1} . C'est pourquoi, nous attribuons plutôt cette raie à un mode couplé de type $\nu^s_{\text{N-cycle}} / \delta(\text{CH}_3)$, ce couplage disparaissant pour les dérivés d_{12} et d_{16} . Il faut noter d'ailleurs que le déplacement vers les hautes fréquences mentionné ci-dessus n'est pas bien reproduit par le calcul, indiquant une mauvaise prise en compte dans celui-ci du couplage observé.

De même, la raie à 932 cm^{-1} attribuée empiriquement [63] au mode d'élongation N- CH_3 ($\nu^s(\text{NC}_2)$), a été réattribuée [64] au mode 1 d'après le calcul. Cependant, cette attribution n'explique pas la forte diminution de fréquence entraînée par la deutériation des méthyles (828 cm^{-1} dans le dérivé $\text{TMPD} - d_{12}$), diminution à la fois calculée et observée expérimentalement. De plus, la représentation graphique calculée pour ce mode [64], dénote clairement un fort caractère $\nu^s(\text{NC}_2)$, avec peut-être également une contribution de déformation de cycle de type 1. Enfin, dans le cas de TMB, le calcul DFT que nous avons présenté auparavant (tableau A.1.6) prédit un mode ayant un important caractère $\nu^s(\text{NC}_2)$ avec les mêmes caractéristiques de fréquence et de variations de fréquence par substitution isotopique que le mode dont il est question ici. En accord avec ces différentes observations, une attribution mixte $\nu^s(\text{NC}_2) / 1$ semble appropriée.

La raie à 770 cm^{-1} , attribuée par Brouwer, au mode 6a, paraît correspondre à la seconde composante couplée entre le mouvement typique du cycle benzénique 1 et l'élongation $\nu^s(\text{NC}_2)$ (raie également observée approximativement à la même fréquence pour le radical cation de TMB).

Enfin, nous attribuons les raies à 517 et 330 cm^{-1} à des modes couplés entre les mouvements de déformation de cycle 6a et de déformation symétrique $\Delta^s(\text{NC}_2)$. La bande située à 330 cm^{-1} ne peut correspondre à un mode de déformation de cycle pur, comme proposé par Brouwer [64], sa fréquence étant déplacée essentiellement par deutériation des groupes méthyles. D'ailleurs, la représentation calculée pour ce mode [64] correspond bien au mouvement $\Delta^s(\text{NC}_2)$.

Sur le plan structural [62, 63], rappelons que l'important accroissement de fréquence du mode $\nu^s_{\text{N-cycle}}$ en passant de l'état fondamental au radical cation ($\Delta\nu = +75 \text{ cm}^{-1}$) est en accord avec la distorsion quinoïdale qui caractérise le cation [99]: le caractère π marqué des

liaisons N-cycle entraîne une hybridation sp^2 des atomes d'azote et une structure plane du squelette $NC_2-C_6H_4-NC_2$.

A.1.5. Etat singulet excité S_1 de TMPD.

A.1.5.1. Résultats expérimentaux.

Pour cette étude, nous nous sommes intéressés aux quatre dérivés isotopiques de TMPD définis précédemment et également à la N,N,N',N'-tétraéthyl-p-phénylènediamine (TEPD) et à son dérivé deutérié sur le cycle TEPD - d_4 . Comme nous le verrons dans le chapitre 2, l'état S_1 de TMPD peut être obtenu par photoexcitation à 250 nm, longueur d'onde correspondant à une forte transition $S_0 \rightarrow S_n$ de TMPD. Afin de bénéficier d'un effet de résonance, l'excitation de sonde a été choisie à 752 nm, le spectre d'absorption picoseconde de l'état S_1 de TMPD [39] présentant une forte bande entre 500 et 800 nm. De plus, cette longueur d'onde de sonde permet de s'affranchir du signal du radical cation puisque celui-ci est complètement hors résonance à 752 nm (figure A.1.16).

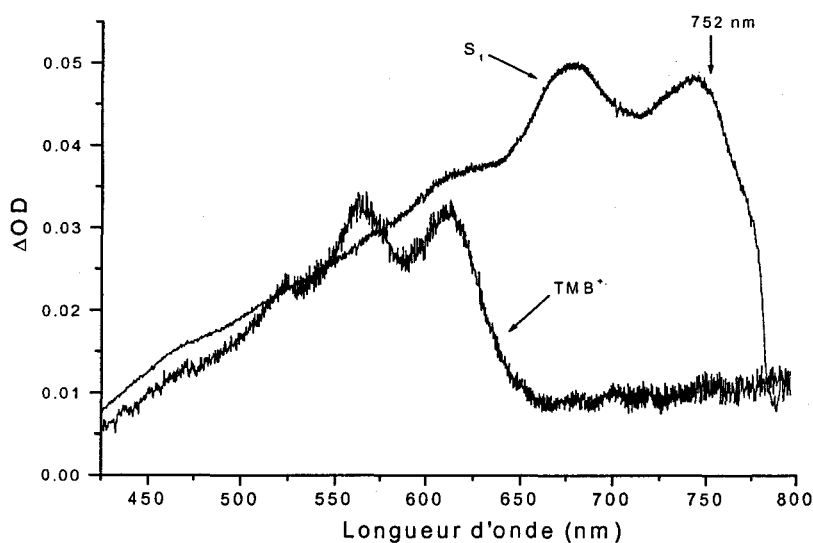


Figure A.1.16 : Spectres d'absorption de l'état S_1 et du radical cation de TMPD enregistrés après photoexcitation à 266 nm dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, respectivement (voir chapitre 2).

Sur la figure A.1.17 sont représentés les spectres Raman de résonance de l'état S_1 de TMPD - h_{16} enregistrés à 752 nm dans le *n*-hexane, le méthanol, l'acétonitrile et l'eau 30 ps après photoexcitation à 250 nm de la solution ($[TMPD] \cong 10^{-3}$ M). Ces spectres ne diffèrent pas de manière significative les uns des autres, indiquant que le même état S_1 est formé à

temps court quelle que soit la nature du solvant et que sa structure est identique dans tous les cas.

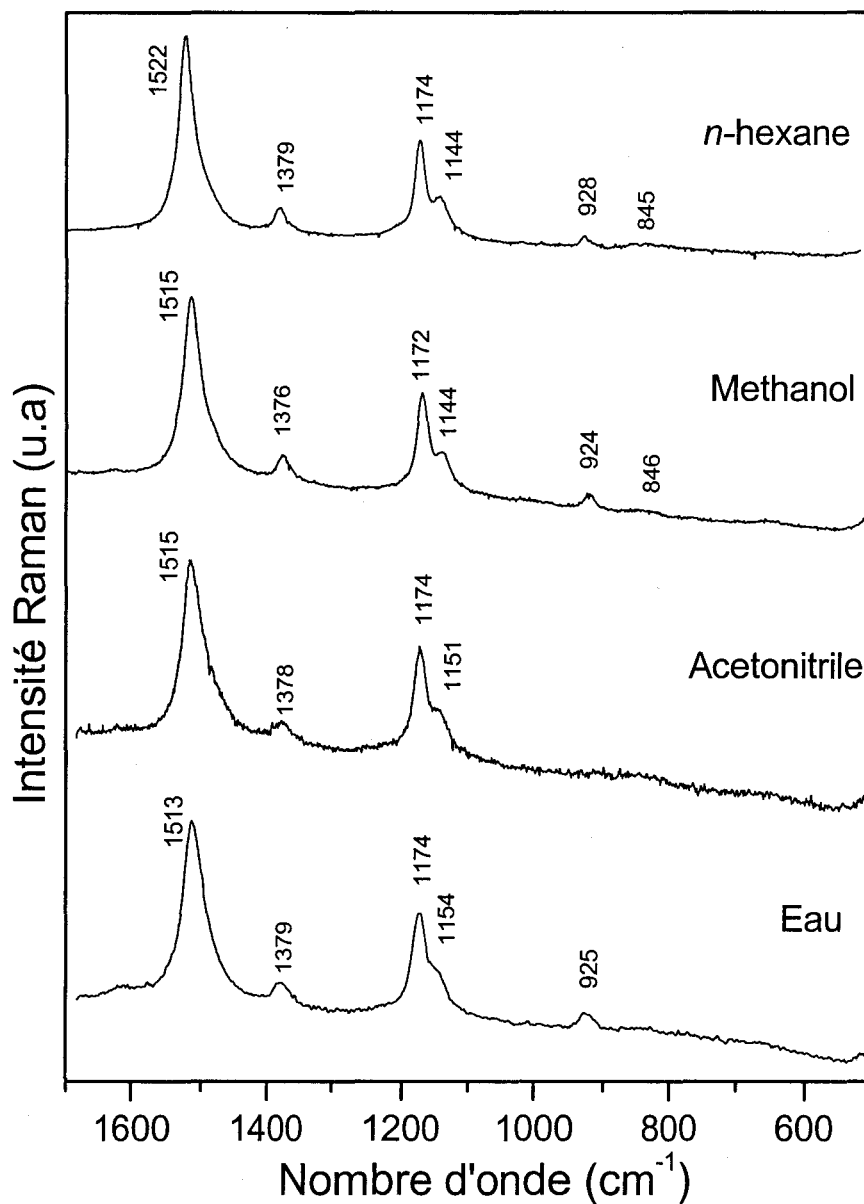


Figure A.1.17 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de TMPD - h_{16} en solution dans différents solvants (1.10^{-3} M). Les spectres sont enregistrés en résonance à 752 nm, 30 ps après photoexcitation des solutions à 250 nm.

Les spectres Raman de résonance de l'état S_1 des dérivés isotopiques de TMPD et TEPD ont été enregistrés dans le domaine spectral 1600-200 cm^{-1} dans le méthanol (en raison de la meilleure qualité des spectres obtenus dans ce solvant), dans les mêmes conditions que celles définies précédemment. Ils sont représentés sur la figure A.1.18.

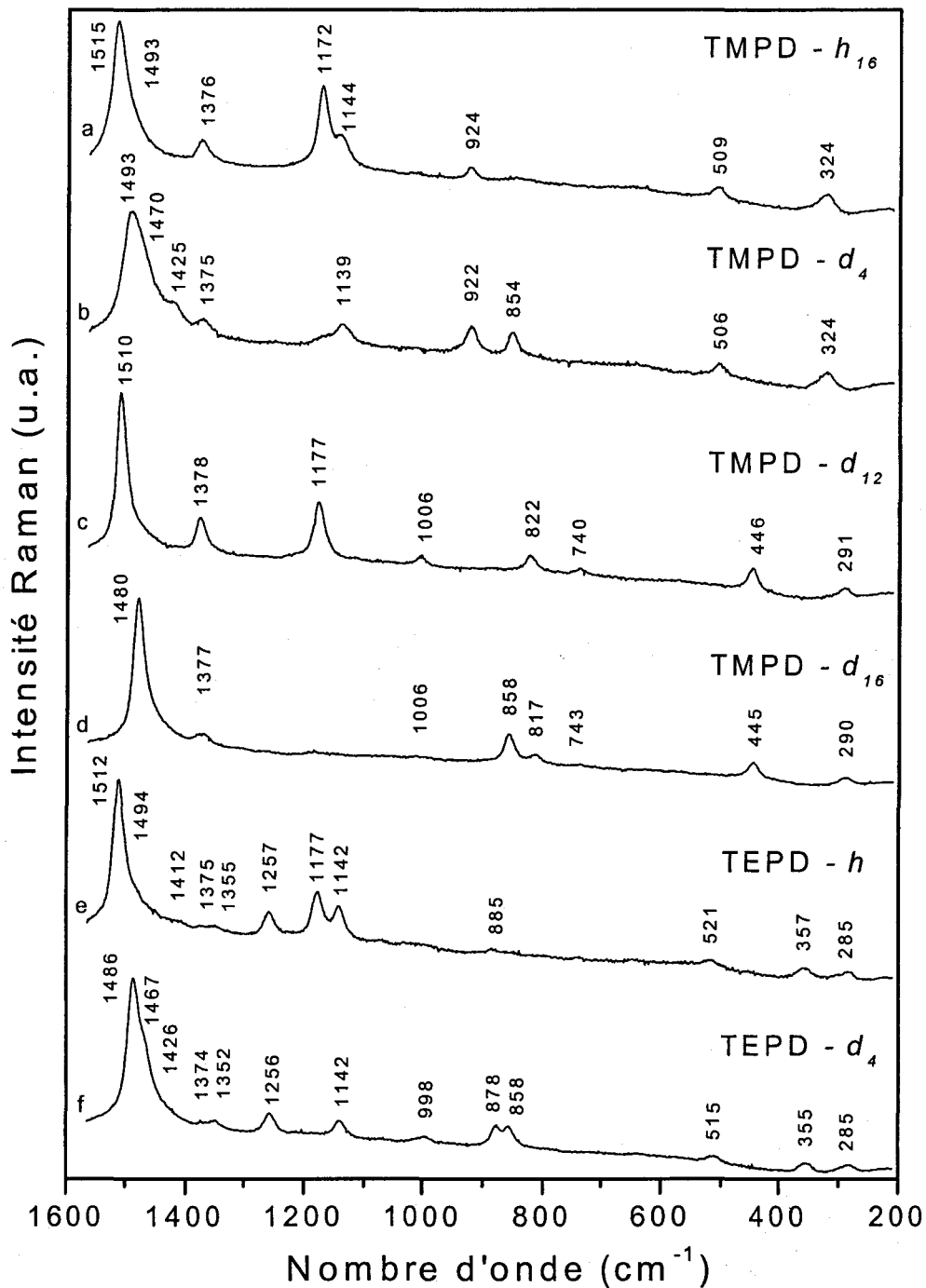


Figure A.1.18 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de TMPD, TEPD et de leurs dérivés isotopiques en solution dans le méthanol (1.10^{-3} M). Les spectres sont enregistrés en résonance à 752 nm, 30 ps après photoexcitation des solutions à 250 nm.

A.1.5.2. Attribution.

La figure A.1.19 montre les spectres Raman de résonance de l'état singulet S_1 (sondé à 752 nm), de l'état triplet T_1 (sondé à 610 nm) [63] et du radical cation (sondé à 632 nm) de TMPD - h_{16} . Une analogie évidente est observée entre ces trois spectres du point de vue de l'activité de résonance mais aussi des intensités relatives. La similitude des spectres de S_1 et de T_1 est particulièrement flagrante. Il est raisonnable de penser que l'état S_1 possède la même structure hautement symétrique que le radical cation et l'état triplet [63] (symétrie de type D_{2h} pour le squelette $NC_2-C_6H_4-NC_2$). Dans cette hypothèse, les sept modes totalement symétriques du squelette $NC_2-C_6H_4-NC_2$ observés entre 1800 et 200 cm^{-1} pour le radical cation ($8a$, 1 , $6a$, $9a$, $\nu^s_{N-cycle}$, $\nu^s(NC_2)$ et $\Delta^s(NC_2)$) sont attendus actifs dans le spectre de l'état S_1 . Si la molécule n'est pas coplanaire (atomes d'azote sp^3), la symétrie devient C_{2h} et quatre modes hors du plan supplémentaires deviennent symétriques : 5 , 4 , $\Gamma^s_{N-cycle}$ et $\Gamma^s(NC_2)$.

L'attribution des différentes raies Raman de l'état excité S_1 de TMPD est établie à partir des modifications de fréquences observées par deutériation du cycle et/ou des groupements alkyles et par comparaison avec les attributions antérieures proposées pour l'état fondamental [60], le radical cation (tableau A.1.10) et l'état triplet [63]. Il est à noter qu'un spectre partiel de l'état singulet de TMPD enregistré dans le cyclohexane entre 1600 et 1100 cm^{-1} a déjà été publié pour les dérivés h_{16} et d_4 [100]. Celui-ci, de qualité moyenne, ne présentait que trois raies Raman pour le dérivé perhydrogéné et deux raies pour le dérivé TMPD - d_4 .

La comparaison des spectres a et b, c et d, et e et f, respectivement, de la figure A.1.18 indique que deux bandes sont sensibles à la deutériation du cycle: elles se déplacent de 1515 et 1172 cm^{-1} pour TMPD - h_{16} (1512 et 1177 cm^{-1} pour TEPD - h) à 1493 et 854 cm^{-1} pour TMPD - d_4 (1486 et 858 cm^{-1} pour TEPD - d_4). Des déplacements comparables sont observés entre les dérivés TMPD - d_{12} et TMPD - d_{20} . Ces déplacements caractéristiques (les mêmes, approximativement, que ceux observés pour l'état fondamental et le radical cation) permettent d'attribuer sans ambiguïté ces deux raies aux modes $8a$ et $9a$, respectivement.

La comparaison des six spectres enregistrés montre qu'une bande située vers 1375 cm^{-1} ne subit aucune modification de fréquence notable par deutériation. Par comparaison avec l'état fondamental, nous l'attribuons au mode d'élongation $\nu^s_{N-cycle}$. C'est en effet la seule vibration attendue insensible à toute deutériation.

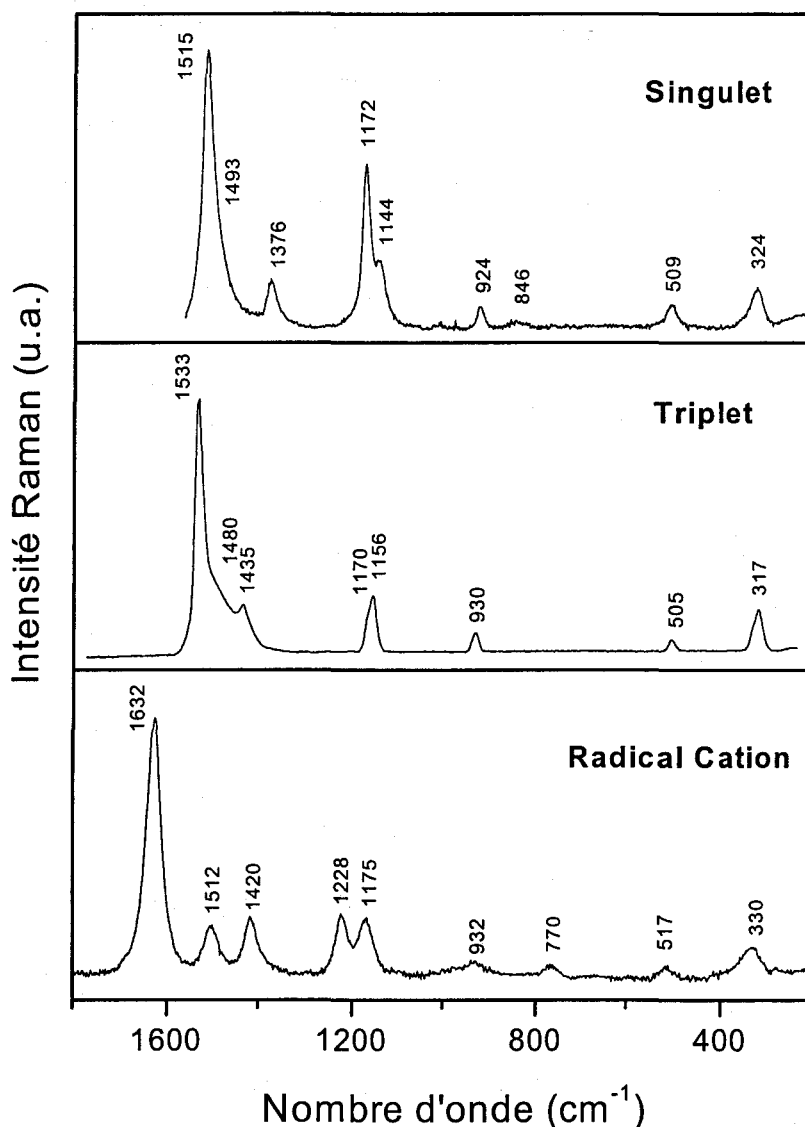


Figure A.1.19 : Spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de TMPD (sondé à 752 nm), de l'état triplet (sondé à 610 nm) [63] et du radical cation (sondé à 632 nm).

Les autres bandes sont insensibles à la deutériation du cycle et sont déplacées uniquement par deutériation des groupements alkyles. Elles caractérisent donc essentiellement des vibrations mettant en jeu les substituants $N(\text{alkyl})_2$. Deux bandes à basse fréquence (509 et 324 cm^{-1} pour le dérivé TMPD - h_{16}) sont facilement reliables à celles observées à 515 et 328 cm^{-1} , et 505 et 317 cm^{-1} sur les spectres du radical cation et de l'état triplet, respectivement. Elles ont, de plus, le même comportement par deutériation. Il est donc raisonnable d'effectuer la même attribution pour ces modes, à savoir un mouvement couplé mettant en jeu le mode 6a (Δ_{cycle}) et la déformation symétrique $\Delta^s(\text{NC}_2)$.

Par analogie avec le radical cation, nous avons attribué les bandes situées à 924 et 846 cm^{-1} pour le dérivé TMPD - h_{16} , à des vibrations couplées faisant intervenir l'élongation symétrique $\nu^s(\text{NC}_2)$ et le mode 1. Pour le dérivé TMPD - h_{16} , les bandes situées à 1493 et 1144 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, à la déformation et au rocking des groupements CH_3 . Enfin, deux bandes à basse fréquence, observables uniquement pour les dérivés de TEPD, ont été attribuées à la déformation des motifs CH_2 des groupements éthyliques.

L'ensemble de l'attribution effectuée pour les six dérivés est résumé dans le tableau A.1.11.

TMPD				TEPD		Attribution
- h_{16}	- d_4	- d_{12}	- d_{16}	- h	- d_4	
1515	1493	1510	1480	1512	1486	8a
1493	1470			1494	1467	{ $\delta(\text{CH}_3)$
	1425			1412	1426	
1376	1375	1378	1377	1375	1374	$\nu^s_{\text{N-cycle}}$
1172	854	1177	858	1177	858	9a
				1355	1352	{ $\delta(\text{CH}_2)$
				1257	1256	
1144	1139	1006	1006	1142	1142	{ $\rho(\text{CH}_3)$
					998	
924	922	822	817	885	878	{ 1 + $\nu^s(\text{NC}_2)$
		740	743			
509	506	446	445	521	515	{ $\Delta^s(\text{NC}_2) + 6a$
324	324	291	290	285	285	
				357	355	$\Delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$

Tableau A.1.11 : Fréquences (en cm^{-1}) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de résonance de l'état S_1 de TMPD.

A.1.5.3. Discussion: structure de l'état S_1 de TMPD.

La comparaison des fréquences de quelques modes caractéristiques de l'état fondamental, du radical cation, de l'état excité T_1 et de l'état excité S_1 est présentée dans le tableau A.1.12.

Considérons, dans un premier temps, les modes de déformation 8a et 9a, qui sont strictement localisés dans les cycles. Leurs fréquences pour l'état S_1 (1515 et 1172 cm^{-1}) sont nettement plus faibles que celles trouvées pour l'état fondamental ($\Delta\nu = -108 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu = -45 \text{ cm}^{-1}$) et pour le radical cation ($\Delta\nu = -117 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu = -56 \text{ cm}^{-1}$). Ces fortes variations de fréquences indiquent que la structure du cycle benzénique est significativement modifiée par rapport à l'état fondamental S_0 et qu'il est donc très perturbé par l'excitation. L'abaissement important des fréquences traduit l'affaiblissement des liaisons CC du cycle, ce qui est en accord avec la présence d'un électron dans une orbitale π^* antiliante. Des fréquences similaires sont observées pour l'état T_1 . En revanche, ce dernier se distingue par le fait que la fréquence du mode 8a est abaissée par deutériation des cycles comme des groupes méthyles, ce qui n'est pas le cas des états S_0 , R^+ et S_1 . Un couplage spécifique de l'état T_1 existe entre le mode typique 8a et des déformations des groupes alkyles.

Considérons, dans un second temps, la fréquence d'élongation $\nu_{\text{N-cycle}}^s$. Celle-ci est proche (1376 cm^{-1}) de la valeur observée pour l'état fondamental (1345 cm^{-1}) et beaucoup plus faible que celles caractérisant le radical cation (1420 cm^{-1}) et l'état triplet (1435 cm^{-1}). Par conséquent, comme dans le cas de TMB, la liaison (N-cycle) conserve un caractère de simple liaison à l'état singulet excité, comme à l'état fondamental. Au contraire de l'état T_1 et du radical cation, l'état S_1 de TMPD ne présente pas de distorsion de type quinoïdal. Par ailleurs, on constate que la fréquence $\nu_{\text{N-cycle}}^s$ ne varie pas par deutériation, contrairement à ce qui est observé dans le cas du radical cation où la fréquence augmente de 45 cm^{-1} dans le spectre du dérivé d_{12} , du fait d'un couplage avec les déformations des groupes CH_3 . Le même effet de couplage est observé pour l'état T_1 . Finalement, à l'état S_1 , ni le mode 8a ni le mode $\nu_{\text{N-cycle}}^s$ ne sont couplés aux modes $\delta(\text{CH}_3)$, contrairement à ce qui est observé pour le radical cation et surtout l'état T_1 . Sur le plan de la configuration électronique, cette absence de couplage est en accord avec le caractère de simple liaison de la liaison N-cycle, c'est à dire de l'absence de conjugaison π entre les atomes d'azote et le cycle. Sur le plan mécanique, pour le mode $\nu_{\text{N-cycle}}^s$, cette absence de couplage peut aussi s'expliquer par le fait que la fréquence à l'état S_1 , proche de celle trouvée pour S_0 , est beaucoup plus faible que celle caractérisant le radical R^+ .

Etat fondamental S ₀				Radical Cation R ⁺				Etat triplet T ₁				Etat singulet S ₁				Attribution
<i>h</i> ₁₆	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₁₆	<i>h</i> ₁₆	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₁₆	<i>h</i> ₁₆	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₁₆	<i>h</i> ₁₆	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₁₂	<i>d</i> ₁₆	
1623	1598	1622	1597	1632	1610	1632	1607	1533	1516	1516	1490	1515	1493	1510	1480	8a
1345	1343	1330	1328	1420	1430	1465	1458	1435	1428	1465	1445	1376	1375	1378	1377	v ^s _{N-cycle}
1217	885	1222	887	1228	888	1233	890	1170	835	1160	848	1172	854	1177	858	9a

Tableau A.I.12 : Fréquences (en cm⁻¹) et attributions (selon la notation de Wilson) des raies Raman de l'état fondamental, du radical cation, de l'état excité T₁ et de l'état excité S₁ de TMPD.

ou l'état triplet, et donc nettement plus éloignée de celle du mode $\delta(\text{CH}_3)$ située vers 1500 cm^{-1} .

La forte conjugaison entre les paires d'électron n des azotes d'azote et les électrons π liants du cycle existant pour le radical cation et l'état T_1 disparaît donc pour l'état singulet où l'excitation est localisée dans les cycles. On retrouve donc une analogie avec la structure de l'état S_1 de TMB. Cependant, malgré la disparition de cette conjugaison, deux modes du cycle (1 et 6a) restent fortement couplés avec les vibrations des groupes $\text{N}(\text{alkyl})_2$. De plus, l'activité de résonance de nombreux modes de déformation CH des groupes alkyles (notamment pour les deux dérivés isotopiques d_4) est également très étonnante. Cela suppose que ces modes de déformation CH_2 et CH_3 empruntent de l'intensité de résonance au chromophore π , ce qui serait en accord avec le couplage mécanique envisagé précédemment entre les vibrations des groupes $\text{N}(\text{alkyle})_2$ et les modes de déformation du cycle à basse fréquence.

A.1.6. Résumé.

L'étude présentée dans ce chapitre A.1. a permis d'obtenir les spectres Raman de résonance de l'état excité S_1 de divers dérivés isotopiques de deux amines aromatiques: TMB et TMPD. L'attribution de ces spectres a été effectuée par comparaison avec les attributions des états S_0 et R^+ , étayées dans le cas de TMB par des calculs ab initio effectués lors de cette étude. Cette analyse vibrationnelle a permis d'obtenir des informations d'ordre structural. L'état excité singulet des deux amines présente des caractéristiques structurales similaires. En effet, les résultats obtenus suggèrent que l'état S_1 adopte une structure plane symétrique, ne présentant pas de distorsion quinoïdale. De plus, l'examen des fréquences observées suggère que l'excitation est localisée sur la partie cyclique de la molécule, contrairement à ce qui est observé pour le radical cation de TMB et de TMPD qui sont caractérisés par une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule, du fait d'une distorsion quinoïdale importante. A la suite de cette analyse préalable, nous allons maintenant aborder l'étude des mécanismes de photoionisation en solution de ces amines.

Chapitre 2

Photoréactivité des amines aromatiques.

Comme nous l'avons discuté dans l'introduction générale, les travaux antérieurs sur la photoréactivité de TMB et de TMPD en solution, réalisés essentiellement par mesures d'absorption et de photoconductivité transitoire, ont suggéré l'existence de paires d'ions ou complexes de type $[R^+ \dots (\text{Solvent})_n]$ comme espèces intermédiaires lors du processus de photoionisation (voir en particulier les travaux de Mataga [24, 26-31]). Cependant, cette hypothèse repose sur des conclusions d'ordre cinétique, la spectroscopie électronique n'ayant pas permis d'obtenir une caractérisation directe de ces espèces. De plus, les cinétiques disponibles dans la littérature sont parfois imprécises, du fait d'une résolution temporelle limitée (au mieux 30 ps). Enfin, leur interprétation est souvent rendue incertaine par le fait que les spectres d'absorption du radical cation et des états excités S_1 et T_1 de ces amines sont superposés et peu différenciés. La spectrométrie Raman devrait aider à mieux comprendre ces mécanismes de photoionisation en solution du fait d'une meilleure discrimination possible entre ces trois espèces et également par l'apport d'informations d'ordre structural, la très bonne sensibilité de la spectrométrie Raman aux faibles interactions intermoléculaires pouvant permettre de distinguer les complexes de type $[R^+ \dots (\text{Solvent})_n]$ suggérés par Mataga.

Pour chacune de ces deux molécules, nous présentons, en premier lieu, un bref rappel sur les travaux antérieurs; puis nous discutons les résultats obtenus conjointement par absorption transitoire (les spectres obtenus bénéficiant de meilleures résolutions spectrales et

temporelle que ceux de la littérature) et par Raman de résonance résolu dans le temps et cela, dans quatre solvants de propriétés différentes: le méthanol, l'acétonitrile, le *n*-hexane et le dichlorométhane; enfin, nous discutons des évolutions temporelles des fréquences Raman du radical cation dans ces différents solvants et de la possibilité de caractériser des paires d'ions.

A.2.1. Photoréactivité de TMB.

A.2.1.1. Rappels.

Les données cinétiques relatives à la photoionisation de TMB en solution sont peu nombreuses. La superposition des spectres d'absorption de l'état S_1 , du radical cation et de l'état triplet de cette molécule rend difficile l'interprétation des évolutions spectrales observées. Cependant, combinées à des mesures de fluorescence transitoire picoseconde et de photoconductivité microseconde, elles ont conduit à quelques informations photophysiques majeures et suggéré le rôle important des interactions de type exciplexe entre soluté et solvant. Dans l'acétonitrile, les résultats suggèrent une ionisation biphotonique majoritaire à laquelle s'ajoute une contribution d'ionisation monophotonique à partir de l'état S_1 non relaxé ($\tau_{1/2}(S_1) = 11,2$ ns) [40, 96]. Les produits d'ionisation monophotonique seraient présents sous la forme de paires d'ions de type $[R^+ \dots (CH_3CN)_n^-]$ de durée de vie estimée à 4,6 μ s. Dans le méthanol, l'ionisation de TMB a lieu par un transfert d'électron de l'état excité S_1 relaxé ($\tau_{1/2}(S_1) = 10,6$ ns) vers les clusters de solvant avoisinants, formant ainsi une paire d'ions de type (R^+, e^-_{solv}) se dissociant ($\tau_{1/2} \sim 5$ ns) en ions libres [96]. Enfin, l'ionisation de TMB a également été étudiée dans CCl_4 par absorption diélectrique microseconde. La formation de paires d'ions de contact (R^+, Cl^-) , probablement à partir de l'état S_1 , a été proposée, celle-ci étant très rapide et insensible à la présence de O_2 . Une dimérisation est possible pour donner $(R^+, Cl^-)_2$, puis des clusters de taille plus importante $(R^+, Cl^-)_n$ [101].

Les spectres d'absorption de l'état fondamental, du radical cation et des états excités singulet et triplet de TMB et de TMPD sont représentés sur les figures A.2.1 et A.2.2, respectivement. Ces spectres seront utilisés par la suite comme spectres de référence.

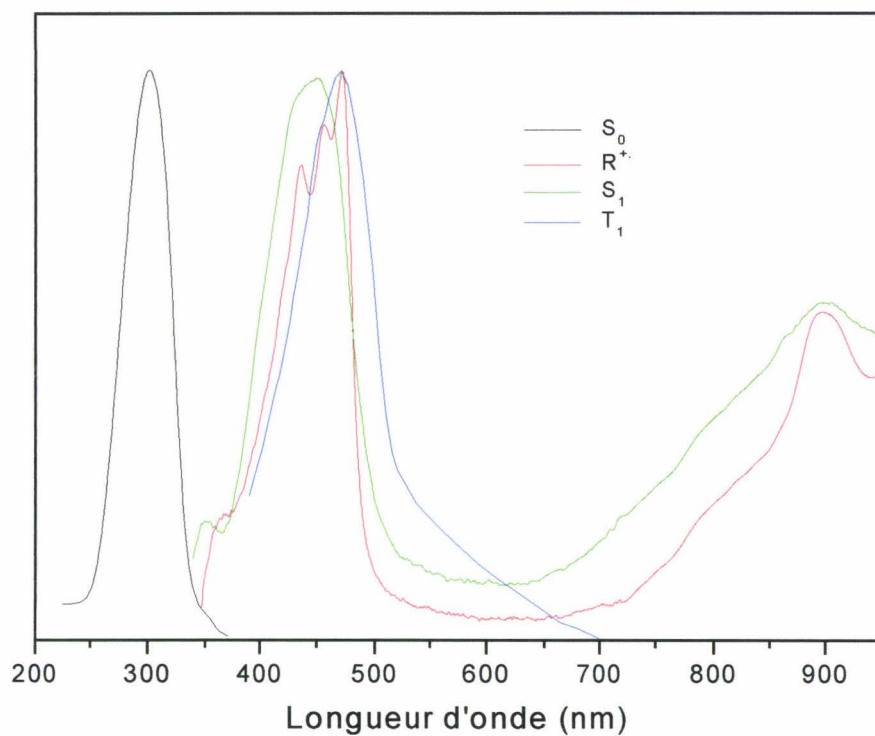


Figure A.2.1: Spectres d'absorption de l'état fondamental [61], du radical cation [33] et des états excités S_1 [33] et T_1 [40] de TMB.

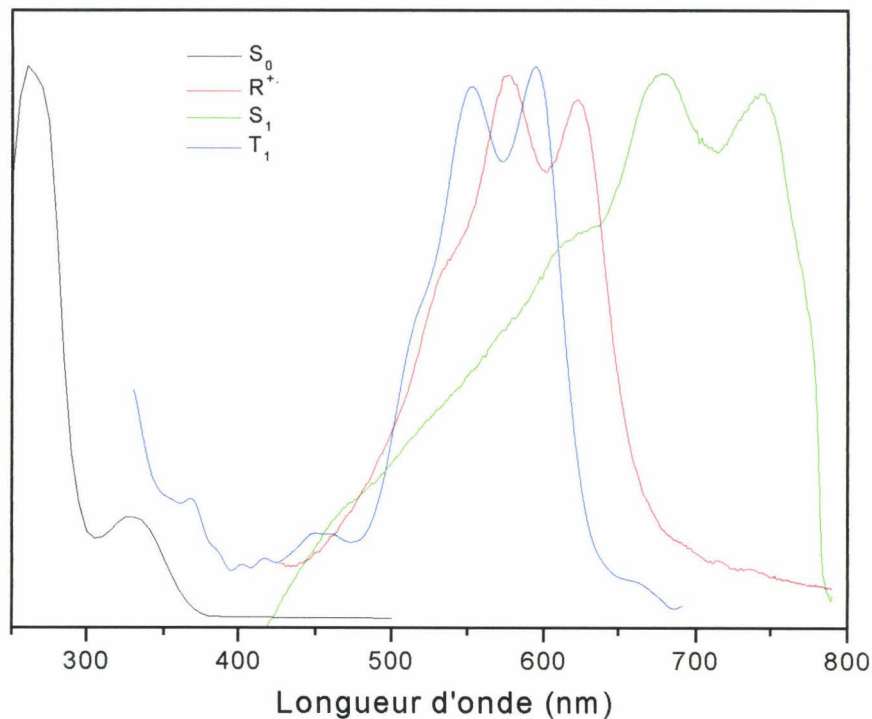


Figure A.2.2: Spectres d'absorption de l'état fondamental [102], du radical cation [103] et des états excités S_1 [103] et T_1 [29] de TMPD.

A.2.1.2. Analyse des processus de photoionisation.

Avant d'analyser les évolutions temporelles des spectres d'absorption transitoire et de Raman de résonance, il est important de souligner un artéfact de mesure que nous avons mis en évidence lors des mesures Raman dans le cas où l'intensité de sonde Raman est importante. Par exemple, dans le cas du solvant *n*-hexane, la figure A.2.3 montre les spectres Raman de résonance obtenus 400 ps après photoexcitation à 248 nm pour différentes énergies de sonde comprises entre 0,1 et 1,8 μJ . La longueur de sonde est fixée à 744 nm, où l'état S_1 et le radical cation sont tous deux en condition de résonance.

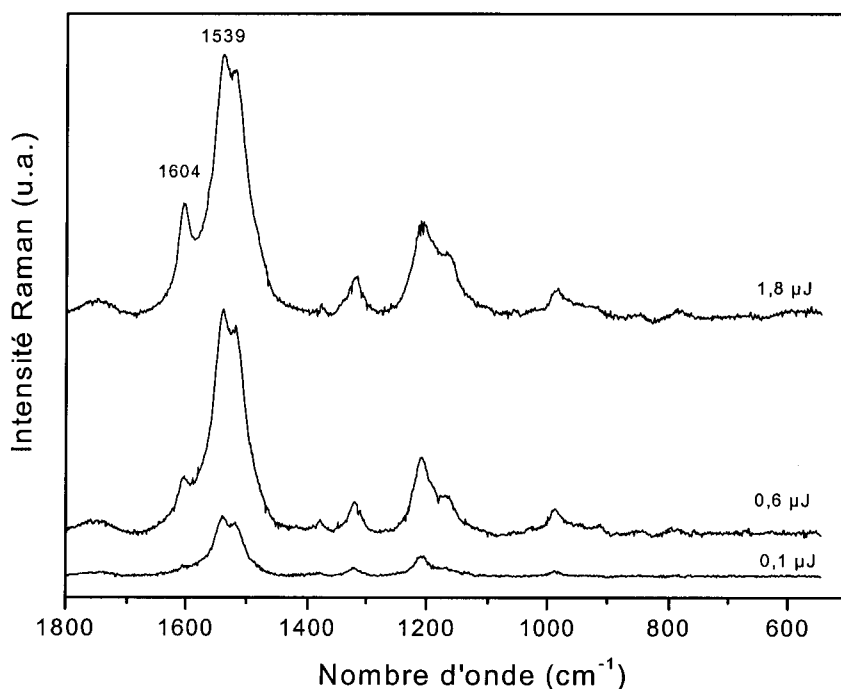


Figure A.2.3 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 400 ps après photoexcitation d'une solution de TMB dans le *n*-hexane pour différentes énergies de sonde. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 248 et 744 nm.

Comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant, la raie située à 1604 cm^{-1} dans ces spectres est attribuable sans ambiguïté au radical cation de TMB, alors que celle située à 1539 cm^{-1} est caractéristique de l'état S_1 de TMB. Un artéfact de mesure dû à un effet de saturation est observable sur ces spectres: tandis que l'intensité de la bande du radical cation (1604 cm^{-1}) est proportionnelle à l'intensité de la sonde comme attendu, l'intensité du spectre de S_1 croît à peu près linéairement avec la sonde à faible énergie ($I_{\text{sonde}} \leq 1\ \mu\text{J}$) mais varie beaucoup moins à plus forte énergie. Par contre, à forte énergie de sonde, la largeur des raies Raman augmente. Ce phénomène peut être interprété comme résultant d'un échauffement de

la population des molécules à l'état S_1 par la sonde du fait d'un effet de saturation. En conséquence, par la suite, les mesures des évolutions temporelles seront prises en utilisant une faible énergie de sonde et leur traitement effectué à partir des surfaces des bandes plutôt que des intensités.

* Dans le méthanol et l'acétonitrile.

Nous nous sommes intéressés à deux solvants polaires, le méthanol et l'acétonitrile. Les résultats étant très proches dans les deux cas, nous discutons en détail ceux obtenus dans le méthanol puis comparons brièvement ceux observés dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le méthanol pour différents retards pompe-sonde compris entre 0,8 et 20 ps sont représentés sur la figure A.2.4. Nous pouvons observer une bande peu structurée, centrée vers 443 nm, qui correspond au spectre de l'état S_1 [96]. Une seconde bande caractéristique de S_1 est présente entre 650 et 1000 nm, maximisant vers 900 nm. Nous ne nous attacherons pas à cette région spectrale dans la suite, celle-ci n'apportant aucune information supplémentaire. Nous pouvons remarquer un rétrécissement de la bande centrée vers 443 nm et la présence d'un point isosbestique ($\lambda = 467$ nm) entre 2 et 10 ps. Dans le même temps, une légère structuration apparaît vers 450 nm. Nous attribuons ces effets au phénomène de relaxation vibrationnelle. A temps plus long, aucune évolution majeure n'est observée, si ce n'est un léger déplacement de la bande vers 460 nm, au-delà de 1 ns. Ce déplacement peut être attribué à l'apparition de l'état triplet mais aussi du radical cation dont les spectres, très proches de ceux de S_1 , présentent un maximum vers 475 nm. Aucune cinétique n'est exploitable du fait de l'étroite ressemblance des trois spectres. Pour la même raison, il n'est pas possible de distinguer s'il existe à temps très court du radical cation, formé de manière biphotonique parallèlement à l'état S_1 .

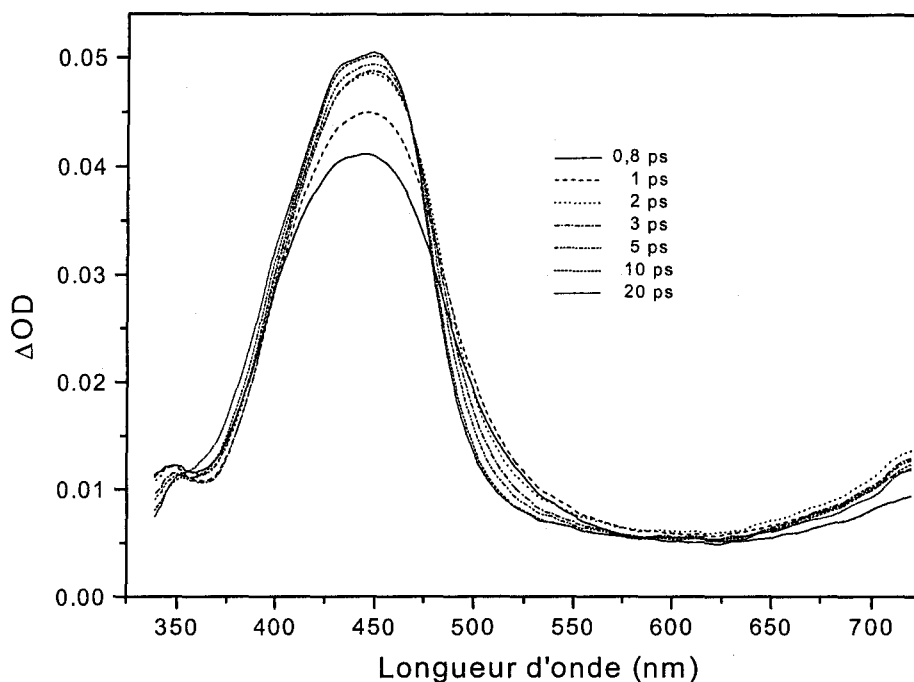


Figure A.2.4: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le méthanol ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

Nous avons, dans un second temps, étudié l'évolution temporelle des spectres Raman de résonance résolus dans le temps après photoexcitation à 248 nm ($10 \mu\text{J}$). Sur la figure A.2.5 sont représentés les spectres Raman enregistrés pour des temps compris entre 0 et 200 ps. Nous pouvons observer deux types de raies évoluant différemment dans le temps. Le premier groupe comprend par exemple la raie située vers 1595 cm^{-1} et correspond au spectre du radical cation [61]. Le second groupe de signaux comprend la raie large vers 1525 cm^{-1} . N'appartenant ni au radical cation, ni à l'état triplet [98], nous l'attribuons à l'état excité singulet S_1 , en accord avec l'interprétation des spectres d'absorption. Cette attribution est confirmée par le fait que, comme nous le verrons plus loin, dans le *n*-hexane (solvant non polaire), ce spectre est majoritaire. On constate entre 0 et 50 ps un déplacement vers les hautes fréquences de la bande de R^+ située à 1591 cm^{-1} sur le spectre enregistré à 0 ps. Celui-ci s'accompagne d'un rétrécissement de la bande. Le même phénomène est observé entre 0 et 15 ps pour la bande de S_1 à 1518 cm^{-1} . Nous l'attribuons au processus de relaxation vibrationnelle (refroidissement). Sur le plan des intensités, on observe sur la figure A.2.5 que le spectre de S_1 est à peu près stable dès sa formation (de 5 à 200 ps) tandis que le spectre de R^+ croît avec le temps avant de se stabiliser. Avant d'analyser ces évolutions cinétiques, il est important de déterminer l'origine monophotonique ou biphotonique du processus.

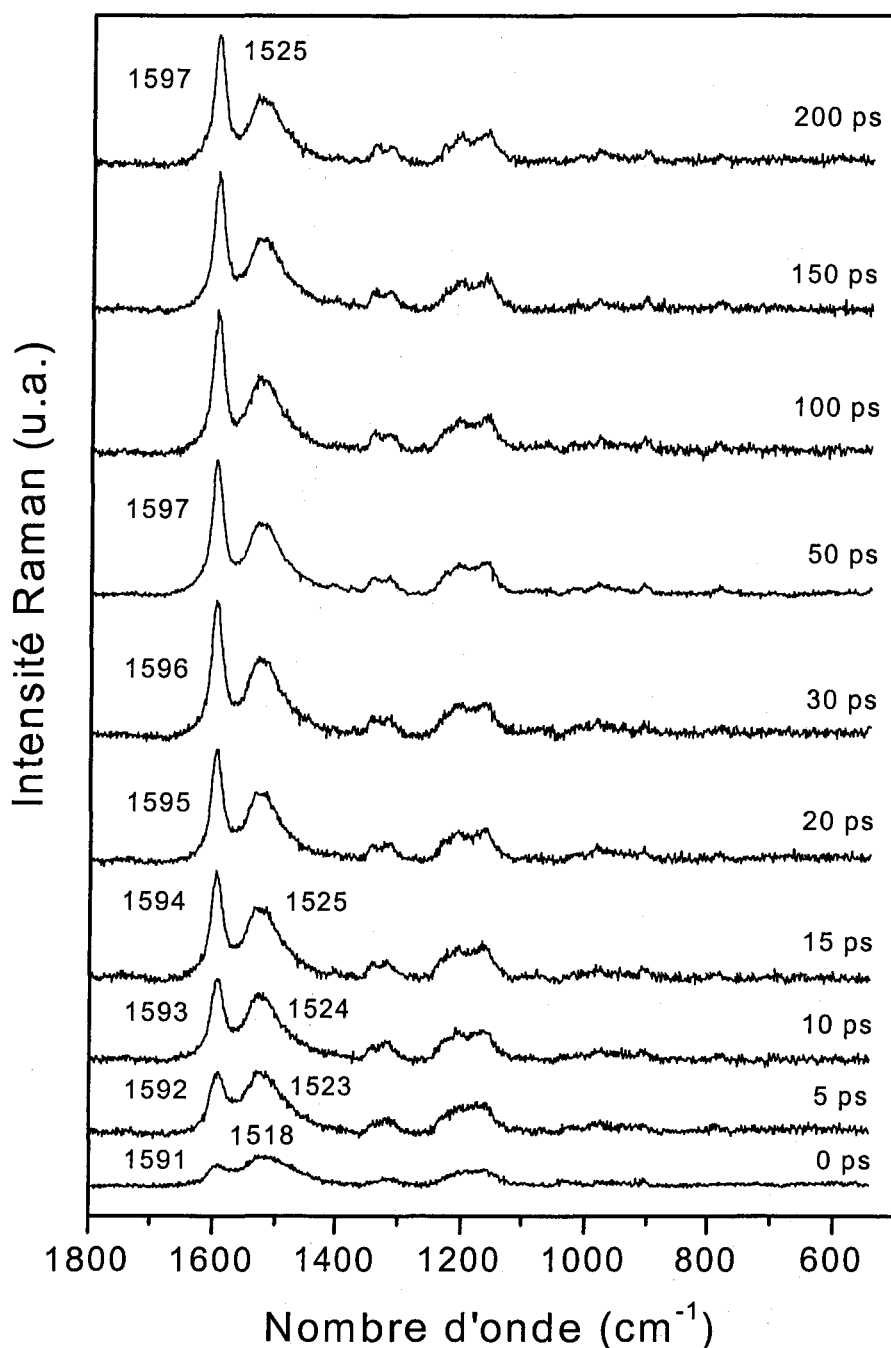


Figure A.2.5 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 0 et 200 ps après photoexcitation d'une solution de TMB dans le méthanol ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 248 nm ($10 \mu\text{J}$) et 744 nm ($1,5 \mu\text{J}$).

Pour cela, nous avons enregistré des spectres Raman de résonance pour différentes énergies de pompe comprises entre 2,5 et 35 μJ . Les spectres obtenus à 20 ps sont représentés sur la figure A.2.6. On constate une forte évolution des intensités relatives des bandes situées à 1595 cm^{-1} (radical cation) et à 1525 cm^{-1} (état singulet), le radical cation étant plus fortement exalté lorsqu'on augmente l'énergie de la pompe: une certaine proportion de celui-ci

est donc formée par ionisation biphotonique. Nous pouvons également remarquer que l'intensité de la bande de l'état S_1 n'est pas proportionnelle à l'énergie de la pompe: ceci est dû à un effet de réabsorption de la lumière diffusée par les espèces transitoires S_1 et R^+ qui absorbent dans ce domaine. Cet effet est d'autant plus fort que la concentration de ces espèces est importante. Le spectre du radical cation étant évidemment affecté de la même manière, son intensité doit être mesurée relativement à celle du spectre de S_1 , lui-même considéré comme variant linéairement avec l'intensité de pompe. Dans la suite, toutes les mesures de variations d'intensité Raman en fonction de l'intensité de l'excitation de pompe seront ainsi réalisées par normalisation relativement au spectre de S_1 pris comme référence d'évolution linéaire.

Nous avons donc calculé, pour chaque énergie de pompe, les quantités relatives de radical cation formé de façon biphotonique et monophotonique. Pour cela, en supposant que la formation de l'état S_1 est monophotonique, nous pouvons écrire: $[S_1] = c.I_0$, où $[S_1]$ représente la concentration de l'état S_1 et I_0 l'énergie du faisceau de pompe. Si la formation du radical cation est supposée être la somme de contributions monophotonique et biphotonique, alors nous pouvons écrire que: $[R^+] = a.I_0 + b.I_0^2$, où a et b représentent les quantités de radical cation formé de façon monophotonique et biphotonique, respectivement. Nous obtenons ainsi la relation suivante:

$$r = \frac{[R^+]}{[S_1]} = \frac{I(R^+)}{I(S_1)} = \frac{a.I_0 + b.I_0^2}{c.I_0} = \frac{a}{c} + \frac{b}{c} I_0$$

où $I(R^+)$ et $I(S_1)$ représentent les surfaces mesurées expérimentalement des pics Raman à 1595 et 1525 cm^{-1} , respectivement. Sur la figure A.2.7 est représentée la courbe d'évolution de la valeur de r en fonction de l'énergie de la pompe I_0 . Le fait d'obtenir une droite de pente non nulle confirme l'existence d'une contribution biphotonique. La mesure de la pente conduit au rapport $\frac{b}{c} = 0,057$, facteur de cette contribution biphotonique. En extrapolant la droite à $I_0 = 0$, nous pouvons aussi déterminer la valeur du rapport $\frac{a}{c} = 0,7$ qui correspond au facteur de la contribution monophotonique. La quantité de R^+ est donc égale à $[R^+] = 0,7 I_0 + 0,057 I_0^2$. Il est ainsi possible de calculer les pourcentages relatifs de ces deux processus de formation pour chaque énergie de pompe. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.13 et nous pouvons constater une forte augmentation de la quantité de R^+ biphotonique ($17\% \rightarrow 75\%$) lorsque l'énergie de la pompe passe de $2,5$ à $35 \mu\text{J}$.

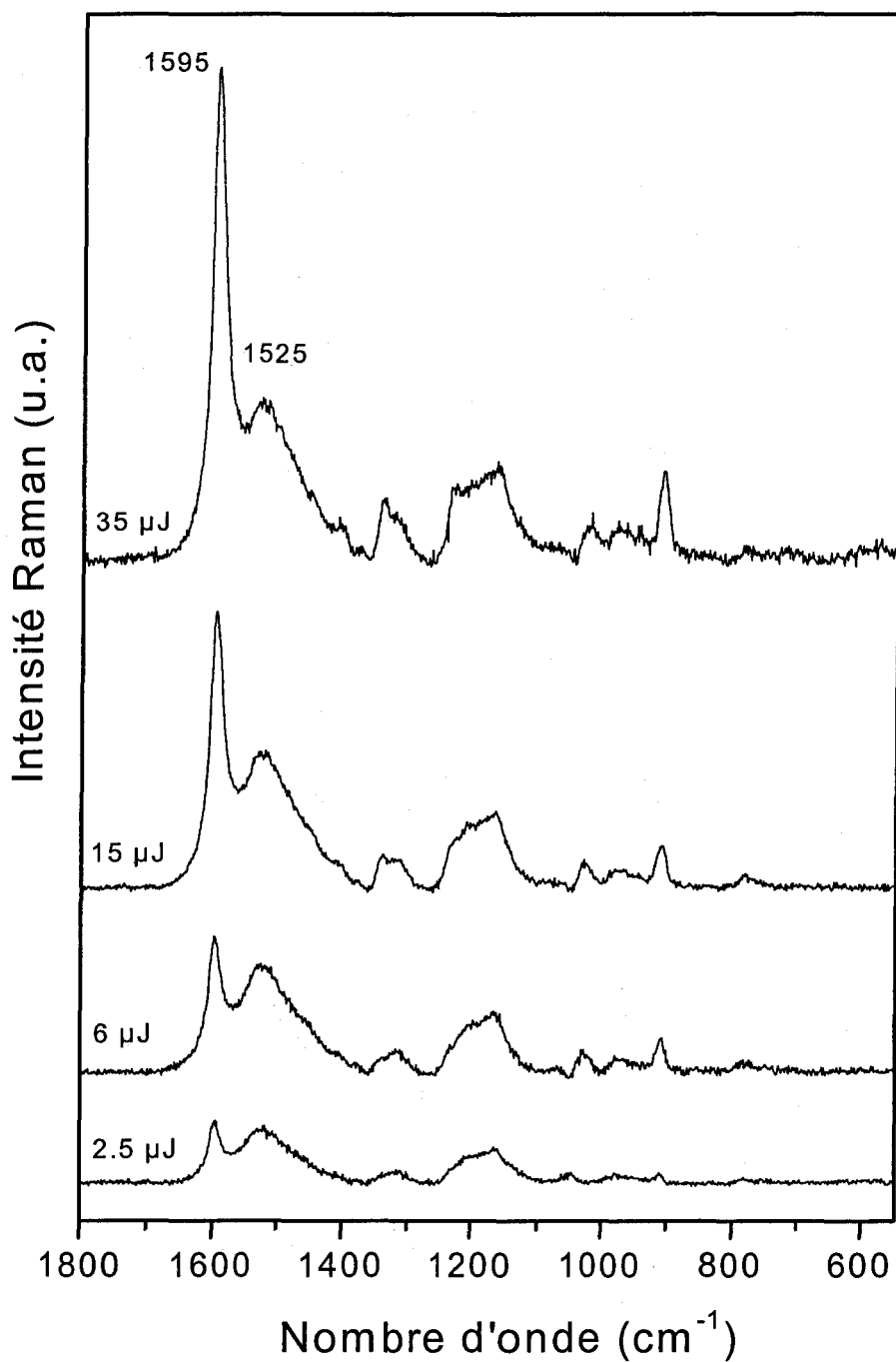


Figure A.2.6 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 20 ps après photoexcitation d'une solution de TMB dans le méthanol ($1 \cdot 10^{-3}$ M) pour différentes énergies de pompe. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 248 et 744 nm.

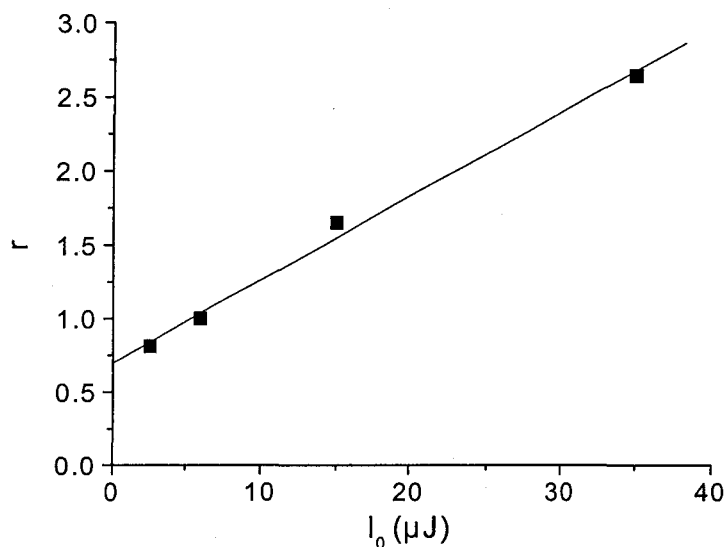


Figure A.2.7 : Quantité de radical cation formé par rapport à celle du singulet en fonction de l'énergie de la pompe (μJ).

Energie de pompe (μJ)	% monophotonique	% biphotonique
2,5	83	17
6	67	33
15	41	59
35	25	75

Tableau A.2.1 : Quantité relative de radical cation formé de manière monophotonique et biphotonique en fonction de l'énergie de la pompe (μJ).

Revenons maintenant à l'analyse cinétique des spectres observés sur la figure A.2.5. L'évolution des surfaces normalisées des deux bandes relevées à 1518 et 1591 cm⁻¹, représentée sur la figure A.2.8 montre clairement un retard dans l'apparition du radical cation par rapport à celle de l'état singulet qui est instantanée. Si on se réfère au tableau A.2.1, on peut estimer que les proportions de radical cation formé monophotoniquement et biphotoniquement dans ces conditions ($I_{\text{pompe}} \sim 10 \mu\text{J}$) sont environ 50%/50%. Nous avons donc modélisé la croissance de ce radical cation par une double cinétique d'apparition instantanée et monoexponentielle tenant compte de ce rapport (courbe en trait plein sur la figure A.2.8). On obtient ainsi un temps de croissance monoexponentiel de l'ordre de 13 ps

pour le processus monophotonique, temps totalement différent de la durée de vie de l'état S_1 dans le méthanol (10,6 ns [40]). Il ne s'agit donc pas du processus d'ionisation monophotonique à partir de S_1 mis en évidence auparavant [96]. Un tel phénomène d'apparition retardée du signal d'un radical cation produit par photoionisation a déjà été observé par absorption transitoire, dans le cas de la photoionisation de la diphenylamine dans l'acétonitrile [24], ou par Raman de résonance lors de l'étude de la photoionisation du biphenyle également dans l'acétonitrile [59].

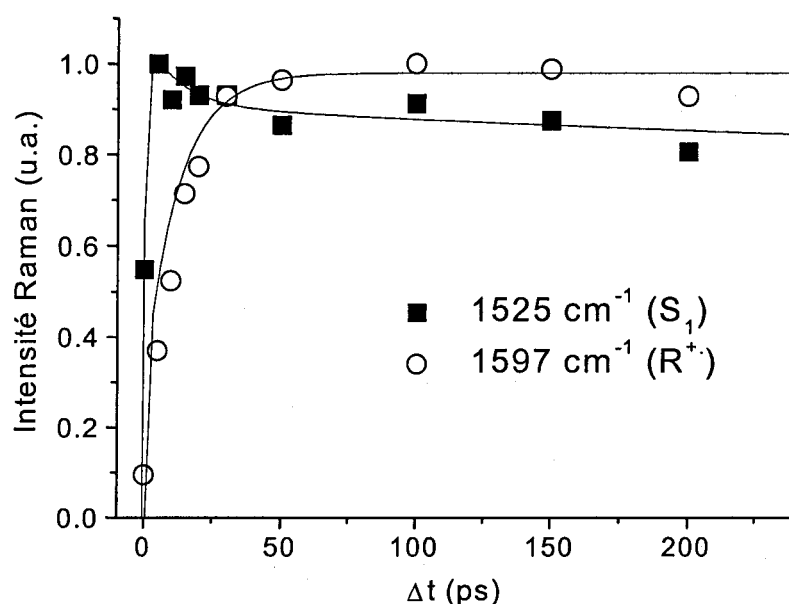


Figure A.2.8 : Evolution temporelle des surfaces des bandes Raman observées à 1525 et 1597 cm^{-1} après photoexcitation d'une solution de TMB dans le méthanol (1.10^{-3} M).

Trois hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène :

- *ionisation de l'état S_1 non relaxé vibrationnellement (état S_1 "chaud").* En effet, la croissance de 13 ps de R^+ correspond au temps de relaxation vibrationnelle de S_1 (15 ps). Dans cette hypothèse, un léger déclin du signal de S_1 entre 5 et 50 ps (figure A.2.8) pourrait correspondre à ce processus. Ainsi, la courbe en trait plein correspondant à l'évolution de l'état S_1 dans la figure A.2.8 est issue d'un modèle cinétique impliquant un déclin biexponentiel de temps caractéristiques 10,6 ns (durée de vie de S_1 [40]) et 13 ps. Cette hypothèse permet d'expliquer de façon satisfaisante l'existence de ce processus d'ionisation monophotonique ultrarapide.
- *relaxation conformationnelle du radical cation.* Le groupement $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a une structure pyramidale à l'état fondamental, alors qu'une structure plane caractérise le radical cation.

Immédiatement après sa formation, le radical cation est encore dans la conformation de l'état fondamental. On peut penser que son spectre d'absorption est alors beaucoup plus large et diffus qu'après relaxation de sorte que l'effet Raman de résonance pourrait être très affaibli. La modification de structure par relaxation conduisant à une plus forte absorption, elle pourrait entraîner un accroissement de l'exaltation Raman de résonance. Cette explication semble cependant en contradiction avec l'évolution des spectres d'absorption transitoires (figure A.2.4). En effet, bien que sur cette figure la contribution du radical cation ne soit pas clairement distinguable de celles des états S_1 et T_1 , on n'observe pas de transformation majeure à temps courts.

- *relaxation de la cage de solvant.* C'est le même phénomène que précédemment, mais au lieu que ce soit la relaxation conformationnelle du cation qui entraîne un accroissement de l'effet Raman de résonance, il s'agirait de la relaxation de la cage de solvant. En effet, on peut penser que la cage de solvant entourant le radical cation est chauffée par le processus de transfert d'énergie intermoléculaire (refroidissement du soluté). Le radical cation ne peut être totalement solvatoé tant que le solvant n'est pas refroidi. La modification de la structure de solvatation pourrait entraîner un changement dans les intensités Raman de résonance. C'est cette interprétation qui a été proposée pour expliquer l'apparition retardée du radical cation du biphenyle dans l'acétonitrile [59]. L'objection soulevée ci-dessus concernant les spectres d'absorption reste cependant fondée ici.

En conclusion, outre le phénomène d'ionisation monophotonique à partir de l'état S_1 relaxé mis en évidence auparavant [40] qui est trop lent pour être observé à l'échelle de temps de nos mesures, il existe deux autres processus d'ionisation de TMB. L'un est l'ionisation biphotonique. L'autre est un processus d'ionisation monophotonique ultrarapide résultant probablement d'ionisation à partir de l'état S_1 non relaxé (c'est-à-dire vibrationnellement chaud).

Nous avons entrepris la même démarche pour l'étude de la photoionisation dans l'acétonitrile. Les spectres d'absorption obtenus après photoexcitation à 266 nm pour des temps compris entre 0,8 et 20 ps sont représentés sur la figure A.2.9. L'évolution de ces spectres est semblable à celle observée dans le méthanol: elle présente le même phénomène de relaxation entre 0,8 et 10 ps. Au-delà de 20 ps, aucune évolution nette des spectres n'est observable et aucune cinétique n'est exploitable du fait de la superposition des spectres de S_1 , T_1 et R^+ . De même, l'évolution des spectres Raman de résonance résolus dans le temps de TMB dans l'acétonitrile est similaire à celle observée dans le méthanol: l'apparition du radical

cation à temps très court, qui contient une contribution biphotonique et une contribution monophotonique, est également retardée par rapport à celle de l'état S_1 . Comme dans le méthanol, deux processus de photoionisation ultrarapide ont lieu dans l'acétonitrile: un processus biphotonique instantané et un processus monophotonique faisant probablement intervenir l'état S_1 non relaxé. Cette hypothèse rejoint celle proposée auparavant [40]. Cette analogie de processus de photoionisation dans l'acétonitrile et le méthanol est en accord avec le fait que ces deux solvants aient des constantes diélectriques comparables [96].

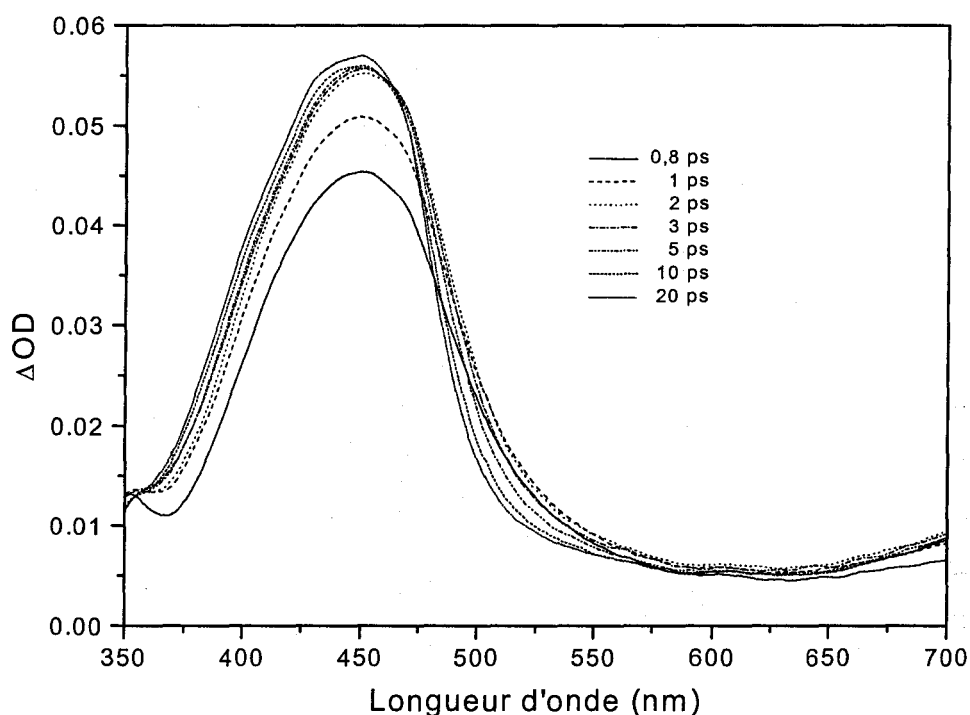


Figure A.2.9: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans l'acétonitrile ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

* Dans le *n*-hexane.

Quelques spectres d'absorption transitoire enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le *n*-hexane, pour des retards pompe-sonde compris entre 1,5 et 500 ps, sont représentés sur la figure A.2.10. Ces spectres présentent une bande forte centrée vers 440 nm et une seconde bande large centrée vers 900 nm (non vue sur la figure A.2.10). Ce spectre caractérise l'état S_1 . Nous pouvons observer une croissance du signal à 440 nm sur environ 10 ps, accompagnée d'une légère structuration, qui est suivie d'un lent déclin non mesurable sur l'échelle de temps de nos expériences. Ce déclin correspond probablement à la disparition de l'état S_1 dont la durée de vie a été estimée à 10 ns [96]. Nous pouvons

également constater un rétrécissement de la bande entre 1,5 et 10 ps: cet effet est attribué au phénomène de relaxation vibrationnelle.

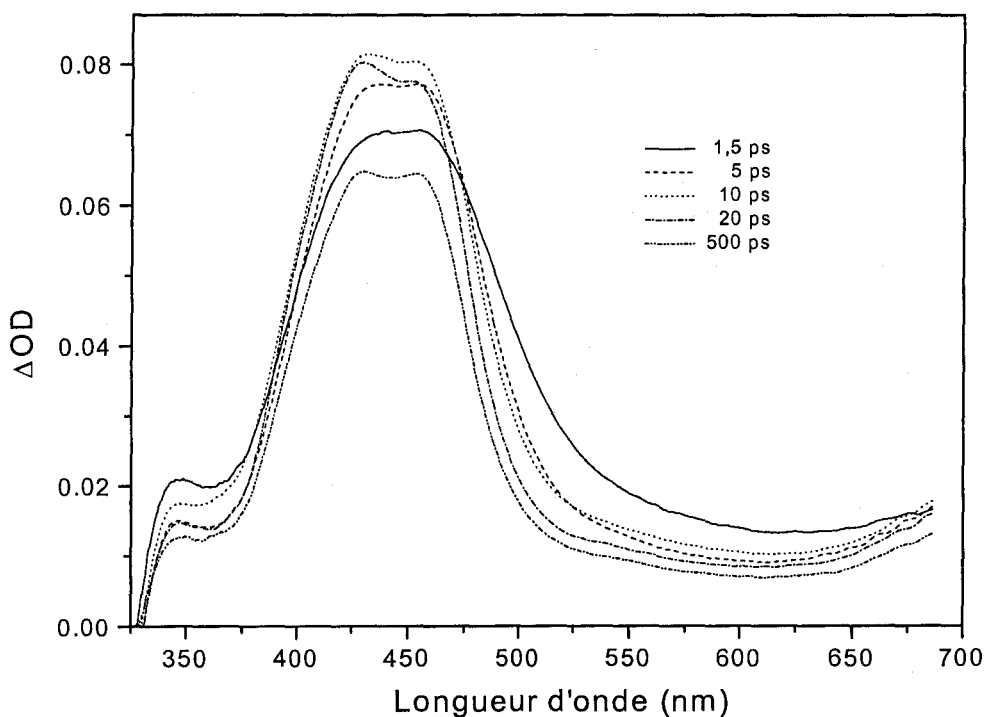


Figure A.2.10: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le *n*-hexane ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

L'évolution des spectres Raman de résonance pour différents temps compris entre 0 et 600 ps après photoexcitation d'une solution de TMB ($1 \cdot 10^{-3}$ M) dans le *n*-hexane est donnée sur la figure A.2.11. Nous pouvons observer un net effet de rétrécissement et de structuration des raies de l'état S_1 entre 0 et 20 ps qui peut être attribué au phénomène de relaxation vibrationnelle déjà observé sur les spectres d'absorption. A temps plus longs, l'évolution du spectre de S_1 montre un déclin lent conforme à celui observé par absorption. La détection d'un signal faible appartenant au radical cation (bande autour de 1600 cm^{-1}) formé immédiatement après l'excitation révèle la présence d'un processus d'ionisation non décelable par les mesures d'absorption transitoire. Afin de vérifier l'origine du radical cation, nous avons enregistré des spectres Raman 400 ps après photoexcitation pour différentes énergies de pompe. Sur la figure A.2.12 sont représentés les spectres obtenus à $1,8 \mu\text{J}$ et $15 \mu\text{J}$. Nous pouvons constater que, à faible énergie de pompe ($1,8 \mu\text{J}$), aucune raie attribuable au radical cation n'est observée, ce qui montre clairement que l'ionisation résulte d'un processus biphotonique, comme attendu dans les solvants non polaires [37]. On constate que le radical cation possède

une durée de vie relativement longue puisqu'il est toujours présent sur le spectre enregistré à 600 ps: contrairement à ce qui est généralement admis, une certaine stabilisation existe donc dans le *n*-hexane.

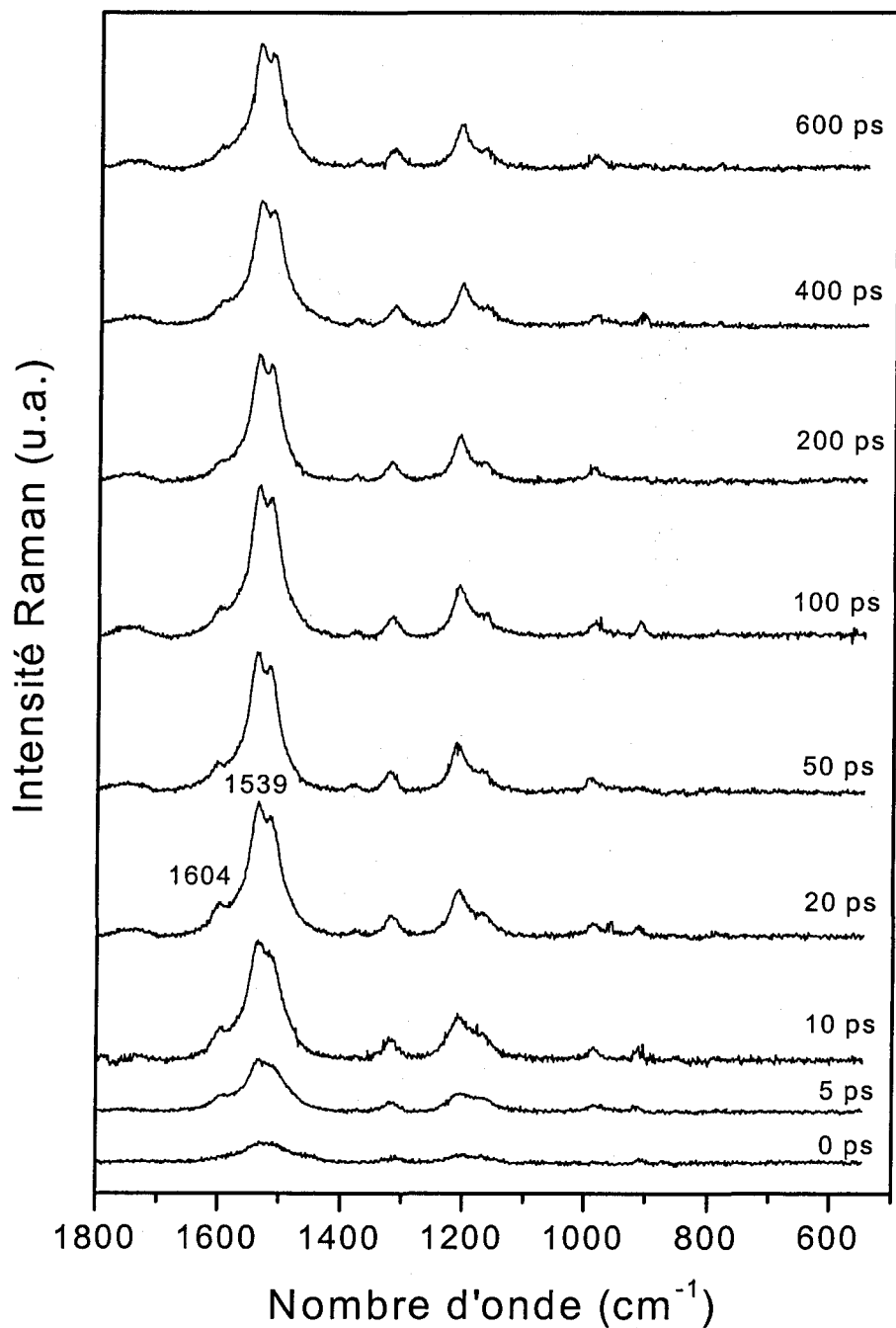


Figure A.2.11 : Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 248 nm (15 μJ) d'une solution de TMB dans le *n*-hexane ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La sonde (0,6 μJ) est fixée à 744 nm.

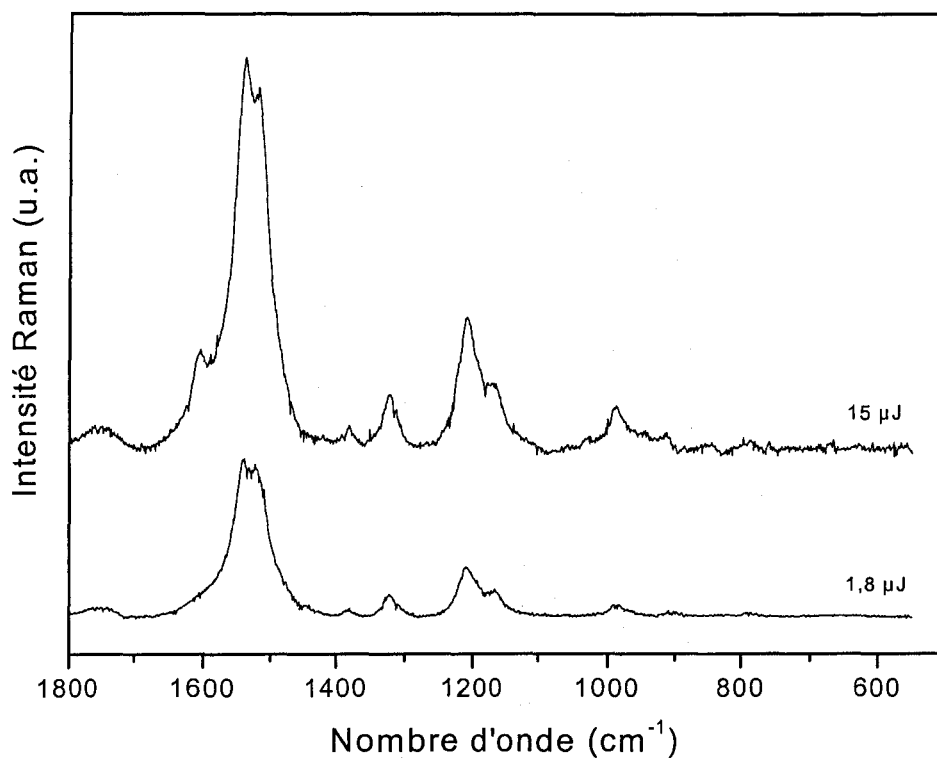


Figure A.2.12 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 400 ps après photoexcitation d'une solution de TMB dans le *n*-hexane pour différentes énergies de pompe. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 248 et 744 nm.

* Dans le dichlorométhane.

Des spectres d'absorption transitoire picoseconde ont été enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans CH_2Cl_2 pour des retards pompe-sonde compris entre 0,8 et 1200 ps. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures A.2.13 (temps courts) et A.2.14 (temps longs). Ils présentent une bande centrée vers 455 nm, qui croît sur environ 2 ps, tandis qu'elle subit un rétrécissement. Puis cette bande se déforme et acquiert une structuration notable entre 2 et 30 ps. Le spectre à 30 ps est typique de celui du radical cation de TMB [33]. Pour des temps supérieurs à 30 ps, le signal enregistré n'évolue pas spectralement mais décline avec un temps caractéristique de 70 ps avant de se stabiliser. Aucune conclusion sur le mécanisme ni la cinétique de formation du radical cation n'est possible à partir de ces données.

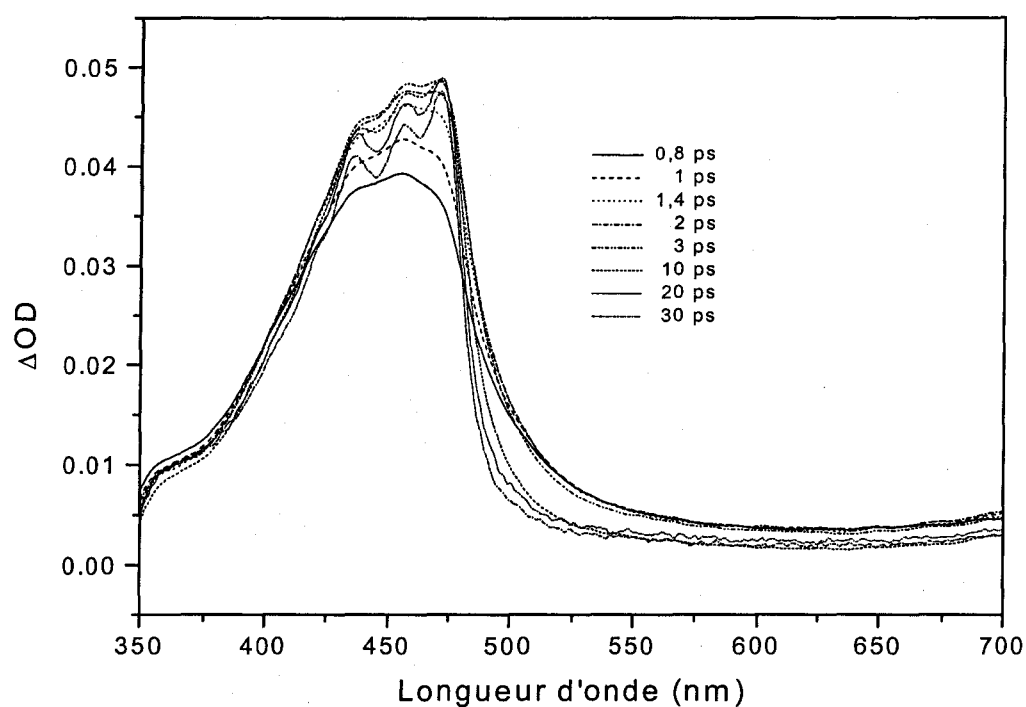


Figure A.2.13: Spectres d'absorption transitoire obtenus ente 0,8 et 30 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le dichlorométhane ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

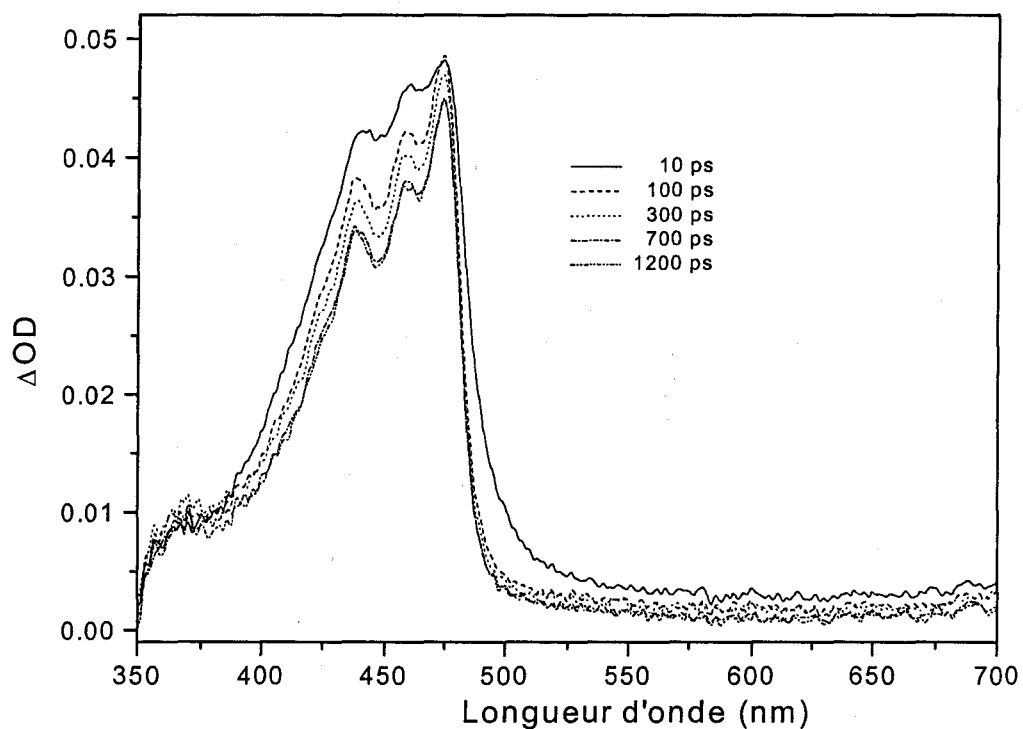


Figure A.2.14: Spectres d'absorption transitoire obtenus ente 10 et 1200 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMB dans le dichlorométhane ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

Sur la figure A.2.15 sont représentés les spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans CH_2Cl_2 . Ces spectres sont caractéristiques du spectre du radical cation de TMB [61]. Exception faite du phénomène de relaxation à temps courts (déplacement de la bande de 1598 à 1603 cm^{-1} entre 1 et 20 ps accompagné d'un rétrécissement de celle-ci), aucune évolution notable n'est observée sur ces spectres. Il n'y a donc aucune trace de la présence de l'état singulet même à 1 ps. Ceci indique que tous les spectres observés par absorption transitoire (figures A.2.13 et A.2.14) caractérisent le radical cation exclusivement. Les évolutions spectrales qui y sont observées ne sont attribuables qu'à des phénomènes de relaxation ou de modification de l'environnement du radical cation (relaxation vibrationnelle, relaxation de la cage de solvant, modification de l'état d'agrégation ou de complexation anion / cation ...). Le fait que l'état S_1 , qui possède dans les alcanes, alcools, nitriles, une durée de vie de l'ordre de 10 ns, ait entièrement disparu avant 1 ps dans CH_2Cl_2 révèle l'existence d'un processus de désactivation ultrarapide, en accord avec un mécanisme d'ionisation monophotonique (la configuration soluté-solvant étant propice au transfert d'électron instantané):

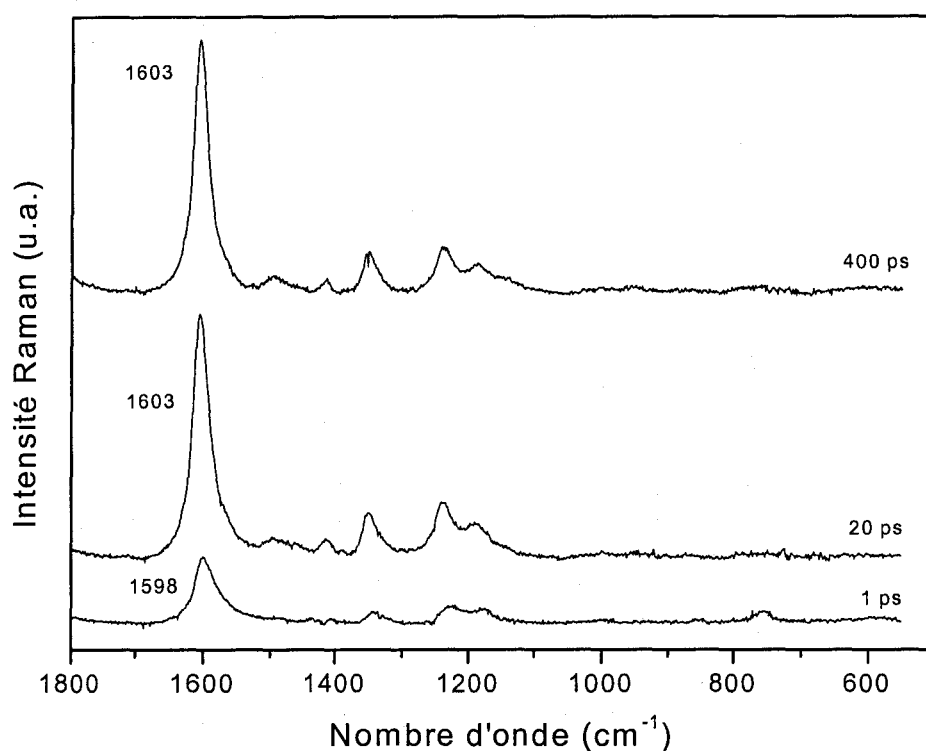
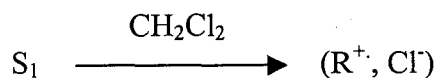


Figure A.2.15 : Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans le dichlorométhane ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La sonde est fixée à 744 nm.

Nous avons également enregistré les spectres Raman de résonance de TMB dans un mélange *n*-hexane / CH₂Cl₂ (90/10 v/v). Les spectres sont représentés sur la figure A.2.16. Ceux-ci ont été enregistrés en condition de faible sonde (0,6 μJ) afin de limiter la formation biphotonique du radical cation.

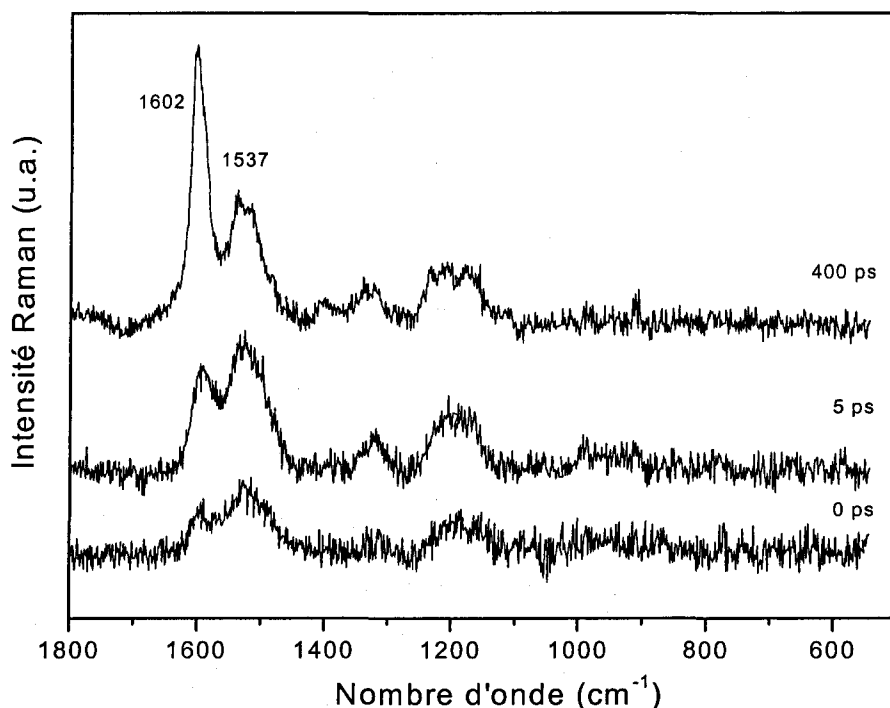
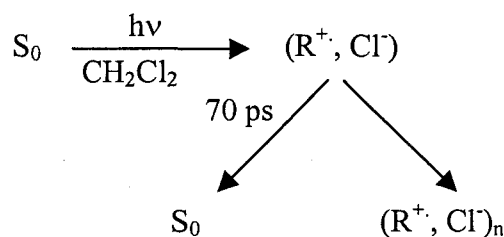


Figure A.2.16 : Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans un mélange *n*-hexane / CH₂Cl₂ (90/10 v/v) ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La sonde est fixée à 744 nm.

La bande observée à 1537 cm⁻¹ est attribuable à l'état singulet, celle à 1602 cm⁻¹ au radical cation. Cette dernière augmente fortement entre 0 et 400 ps, tandis que le spectre de l'état S₁ décroît. Cette croissance inexistante dans le *n*-hexane pur (ou seul un très faible signal de cation formé biphotoniquement est présent) et fortement ralentie par rapport à l'évolution dans CH₂Cl₂ pur (terminée à 2 ps, figure A.2.13) confirme l'hypothèse d'un processus d'ionisation monophotonique de S₁ par CH₂Cl₂. Le retard observé en passant de CH₂Cl₂ à la solution mixte CH₂Cl₂ / hexane est expliqué par le passage d'un régime de désactivation statique à un régime dynamique (diffusionnel).

Le déclin partiel du radical cation observé par absorption transitoire ($\tau_{1/2} \sim 70$ ps) peut être attribué au passage d'une paire d'ions initiale propice au transfert d'électron inverse à une seconde configuration des espèces plus stable, défavorable à la recombinaison des charges.

Cette évolution pourrait correspondre à celle proposée auparavant [101], c'est à dire au passage d'une paire d'ions de contact (R^+ , Cl^-) à des clusters (R^+ , Cl^-)_n.



A.2.1.3. Evolution temporelle des fréquences Raman.

Afin de tenter de mettre en évidence la présence de paires d'ions, nous avons comparé les spectres Raman de résonance enregistrés pour différents retards pompe-sonde, après les avoir normalisés sur la raie attribuée au mode 8a du radical cation. En effet, on peut espérer que le spectre vibrationnel du radical cation libre et du radical cation engagé dans la paire d'ions se différencie par des fréquences distinctes.

Sur les figures A.2.17 et A.2.18 sont représentés les spectres Raman de résonance entre 1425 et 1650 cm^{-1} obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans le méthanol et l'acétonitrile, respectivement. Nous pouvons constater sur ces figures que la raie vers 1600 cm^{-1} (mode 8a du radical cation) ne subit aucun déplacement de fréquences au cours du temps. Il en est de même pour toutes les autres bandes: il n'est donc pas possible de caractériser un déplacement de fréquences sur l'échelle de temps de nos expériences (0-1000 ps). Les mesures effectuées dans le dichlorométhane et le *n*-hexane conduisent également à la même observation. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les mesures de photoconductivité publiées suggèrent que la dissociation de la paire d'ions se passe sur une échelle de temps de l'ordre de quelques microsecondes [40, 96].

Nous avons également enregistré le spectre du radical cation stabilisé en solution sous forme de complexe: pour cela, nous avons ajouté du dibrome Br_2 à une solution de TMB dans l'acétonitrile. Le spectre obtenu est représenté sur la figure A.2.19, de même que le spectre Raman de résonance enregistré 400 ps après photoexcitation à 248 nm qui est donné pour comparaison. Nous pouvons constater la parfaite correspondance entre les raies Raman du radical cation transitoire et celles du radical cation stable enregistré en présence de Br_2 , les

bandes Raman situées vers 1600, 1402, 1340 et 1230 cm^{-1} étant notamment parfaitement superposées.

Enfin, ces spectres sont également similaires à ceux obtenus pour le radical cation libre produit en solution par électrochimie [61]. L'ensemble de ces comparaisons montre que le spectre Raman de résonance du radical cation de TMB ne semble pas être suffisamment sensible à l'environnement pour permettre de mettre en évidence des variations de celui-ci. Il semble donc, que, contrairement à ce que nous espérons, il ne soit pas possible de caractériser dans ce cas les paires d'ions des ions libres.

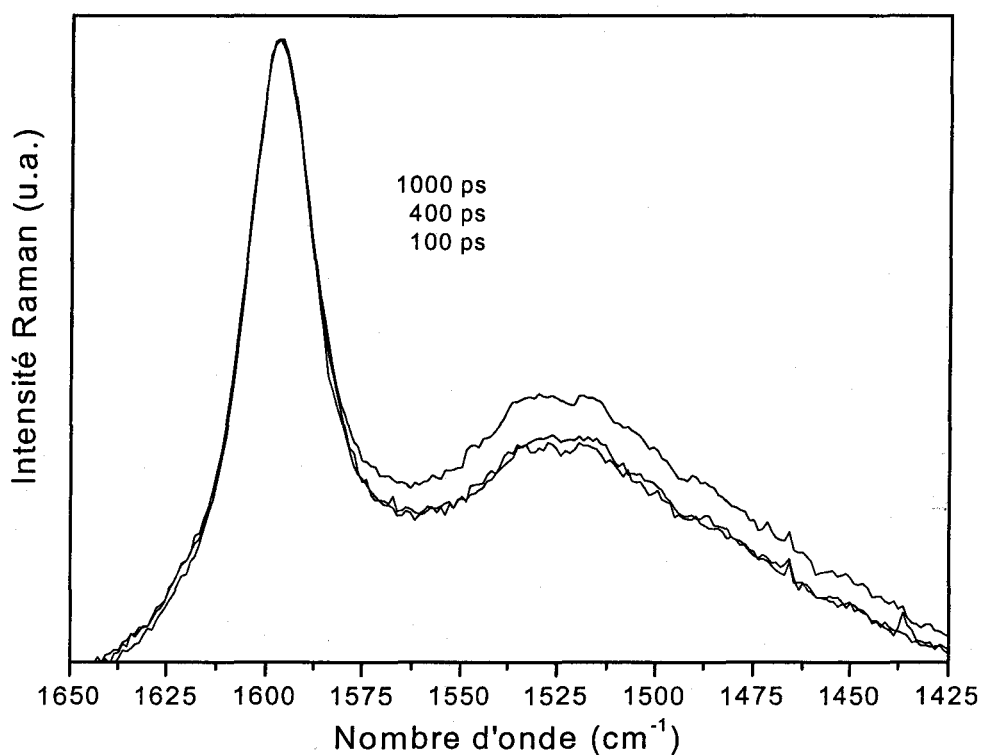


Figure A.2.17 : Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans le méthanol. La sonde est fixée à 744 nm.

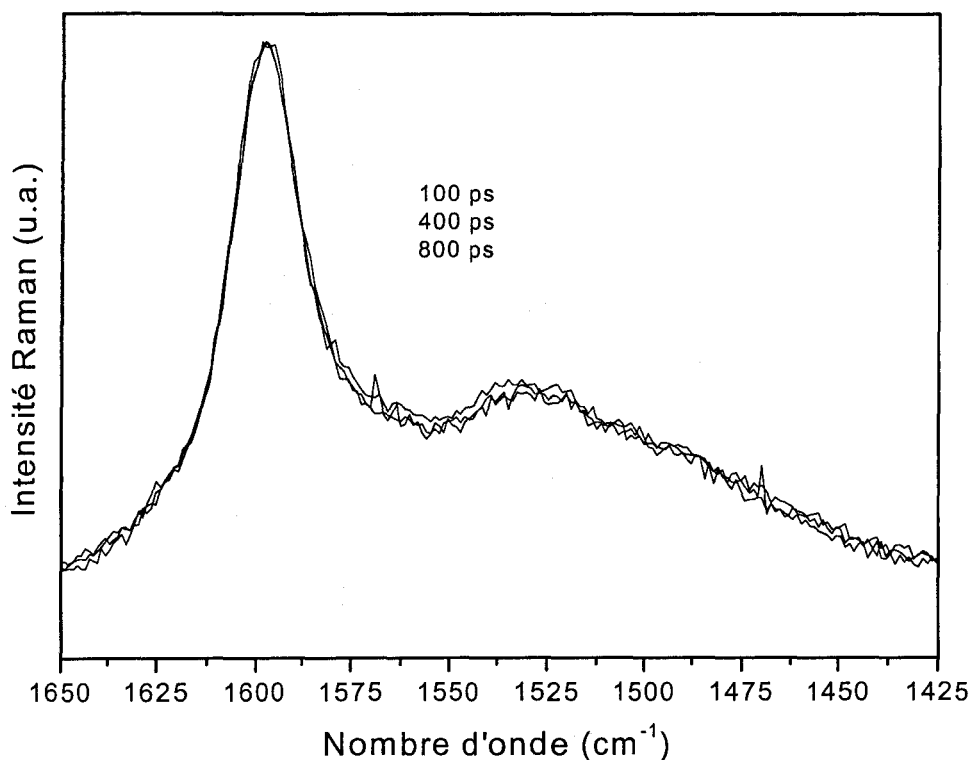


Figure A.2.18 : Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 248 nm d'une solution de TMB dans l'acétonitrile. La sonde est fixée à 744 nm.

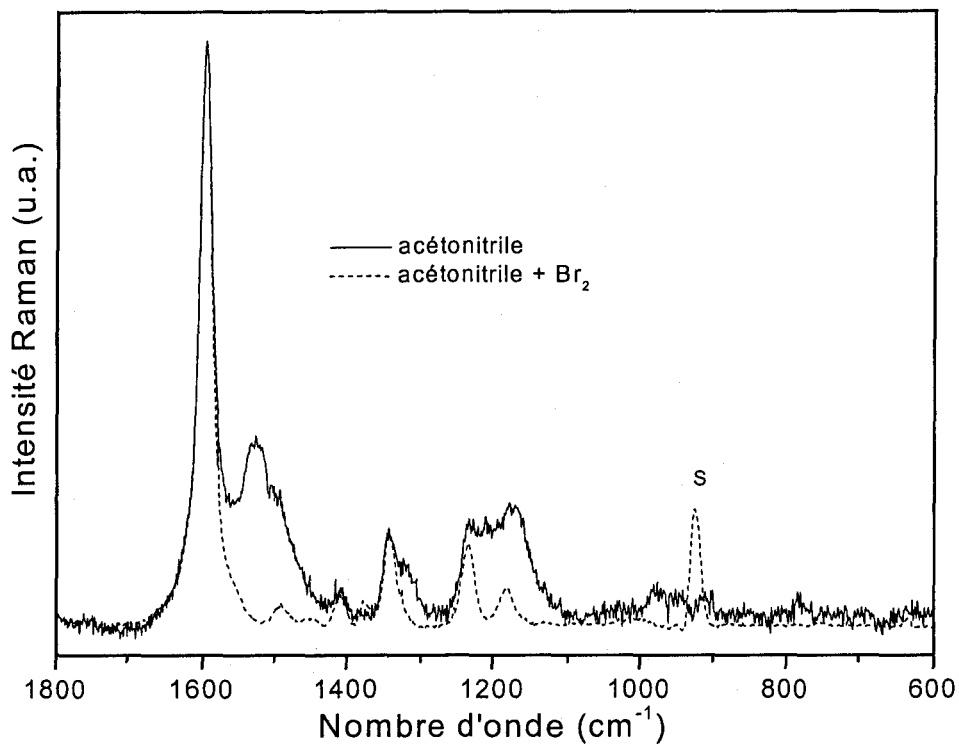


Figure A.2.19: Spectre Raman de résonance de TMB dans l'acétonitrile pur obtenu 400 ps après photoexcitation à 248 nm et comparaison avec le spectre du radical cation stable obtenu dans l'acétonitrile en présence de Br_2 . La bande notée "S" correspond à un artefact de soustraction d'une forte bande du solvant.

A.2.2. Photoréactivité de TMPD.

A.2.2.1. Rappels.

La photoionisation de TMPD en solution a fait l'objet d'études plus nombreuses que celle de TMB, essentiellement par spectroscopies électroniques. Dans le *n*-hexane, les travaux de Mataga ont mis en évidence l'ionisation biphotonique directe de TMPD [38]. Le radical cation ainsi formé disparaîtrait très rapidement (100 ps). Les résultats suggèrent que ce déclin rapide est dû à trois processus différents de transfert d'électron inverse, conduisant soit à un retour à l'état fondamental, soit à la formation de l'état S_1 , soit enfin à la formation de l'état triplet. Ce dernier processus serait proposé afin d'expliquer le fait que, selon Mataga, le spectre d'absorption UV-visible présenterait une contribution due à l'état T_1 dès 100 ps, alors que la disparition de l'état S_1 par croisement intersystème a lieu en 4,2 ns. Dans les solvants halogénés et notamment CCl_4 , la production très rapide du radical cation a été observée. Un mécanisme basé sur la formation de paires d'ions de contact de type (R^+, Cl^-) à partir de l'état S_1 de TMPD a été envisagé [36], mais non démontré du fait que les expériences menées avaient une résolution temporelle trop limitée (30 ns). Ces paires d'ions peuvent évoluer et former des dimères, et enfin des clusters de plus grande taille de type $(R^+, Cl^-)_n$ [104], comme cela a été proposé pour TMB. Dans l'acétonitrile, il est suggéré que la formation du radical cation ait lieu d'une part par un processus monophotonique de désactivation de l'état S_1 relaxé ($\tau_{1/2} \sim 1,2$ ns), d'autre part par des processus ultrarapides d'ionisation biphotonique [26] ou d'ionisation monophotonique à partir de l'état S_1 non relaxé [103]. Enfin, il est proposé que le processus d'ionisation monophotonique dans les solvants polaires résulte, en premier lieu, de la formation de paires d'ions entre le radical cation de l'amine TMPD et un agrégat de solvant (électron solvaté), cette paire d'ions se dissociant, ensuite, lentement en ions libres. Sa durée de vie est estimée à 15 ns dans le méthanol [27, 29].

A.2.2.2. Analyse des processus de photoionisation.

* Dans le *n*-hexane.

Les spectres d'absorption transitoire d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane enregistrés à l'aide d'une pompe à 266 nm pour des retards pompe-sonde compris entre 100 et 1500 ps sont représentés sur la figure A.2.20. Le spectre obtenu 100 ps après photoexcitation est caractéristique de celui de l'état excité S_1 (bande à 660 nm) [38]. Celui-ci décline pour des

temps supérieurs et une nouvelle bande apparaît vers 555 nm avec une cinétique proche de celle observée pour le déclin de l'état singulet. La présence d'un point isosbestique vers 575 nm est également détectable sur cette figure. La bande négative située à 400 nm, s'atténuant avec le temps, est attribuable à un phénomène de fluorescence induite (gain de fluorescence). Afin d'obtenir le spectre d'absorption de l'espèce transitoire formée au cours du temps, nous avons soustrait le spectre de l'état S_1 pur normalisé (spectre enregistré pour un retard de 100 ps) à tous les autres spectres enregistrés pour des temps supérieurs. Les différents spectres obtenus par ce traitement, représentés sur la figure A.2.21, sont caractérisés par deux bandes situées à 553 et 594 nm typiques de celui de l'état triplet T_1 [29]. L'évolution temporelle observée sur la figure A.2.20 entre 100 et 1500 ps est donc caractéristique du croisement intersystème de l'état excité S_1 vers l'état T_1 . La durée de vie de l'état singulet ne peut être mesurée avec précision du fait de la limitation temporelle de nos mesures, mais elle est de l'ordre de quelque nanosecondes, ce qui est en accord avec la durée de vie de la fluorescence (4,2 ns) et les résultats obtenus par Mataga [38].

Sur la figure A.2.22 sont représentés les spectres d'absorption transitoire entre 580 et 760 nm obtenus à temps courts, entre 1 et 50 ps. Nous pouvons observer la croissance des sommets du spectre de l'état singulet (660 et 725 nm) sur 50 ps, parallèlement à un déclin à 625 et 693 nm. Nous attribuons ce processus à la relaxation de l'état S_1 plutôt qu'à un changement d'espèce malgré la présence d'un point isosbestique à 670 nm. En effet, la soustraction du spectre enregistré à 50 ps de celui à 2 ps ne laisse apparaître que des franges caractéristiques d'un effet d'affinement spectral, mais aucunement de l'apparition d'une nouvelle espèce.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'énergie de la pompe sur les spectres d'absorption transitoire. Les spectres enregistrés 10 ps après photoexcitation à 266 nm pour des énergies de pompe variant de 3 à 15 μJ sont représentés sur la figure A.2.23. Ces spectres sont normalisés par rapport aux bandes de l'état S_1 . Aucune évolution notable n'est observable lorsqu'on augmente l'énergie de la pompe, la soustraction du spectre enregistré avec 3 μJ de pompe de celui avec 15 μJ donnant un signal résiduel non attribuable à une bande d'absorption. Par conséquent, malgré la difficulté de distinguer les spectres d'absorption de R^+ et T_1 qui sont très voisins, il semble qu'aucun spectre de radical cation formé de façon biphotonique ne soit discernable dans nos conditions d'enregistrement.

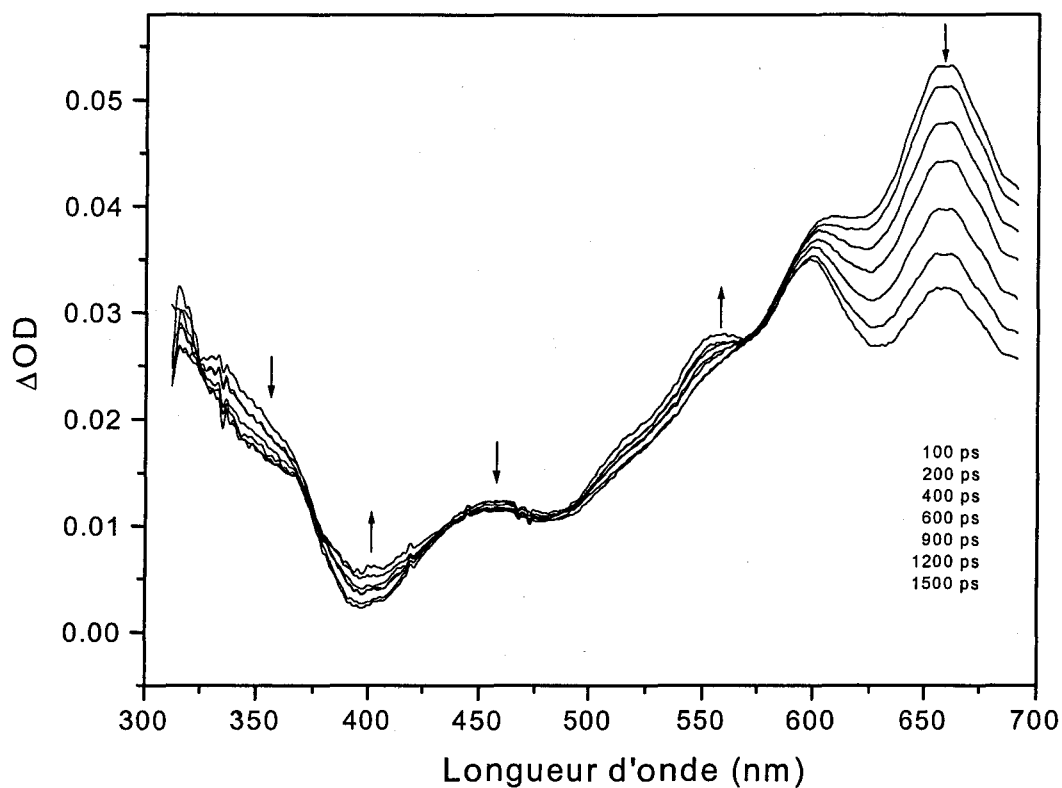


Figure A.2.20: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane (1.10^{-3} M).

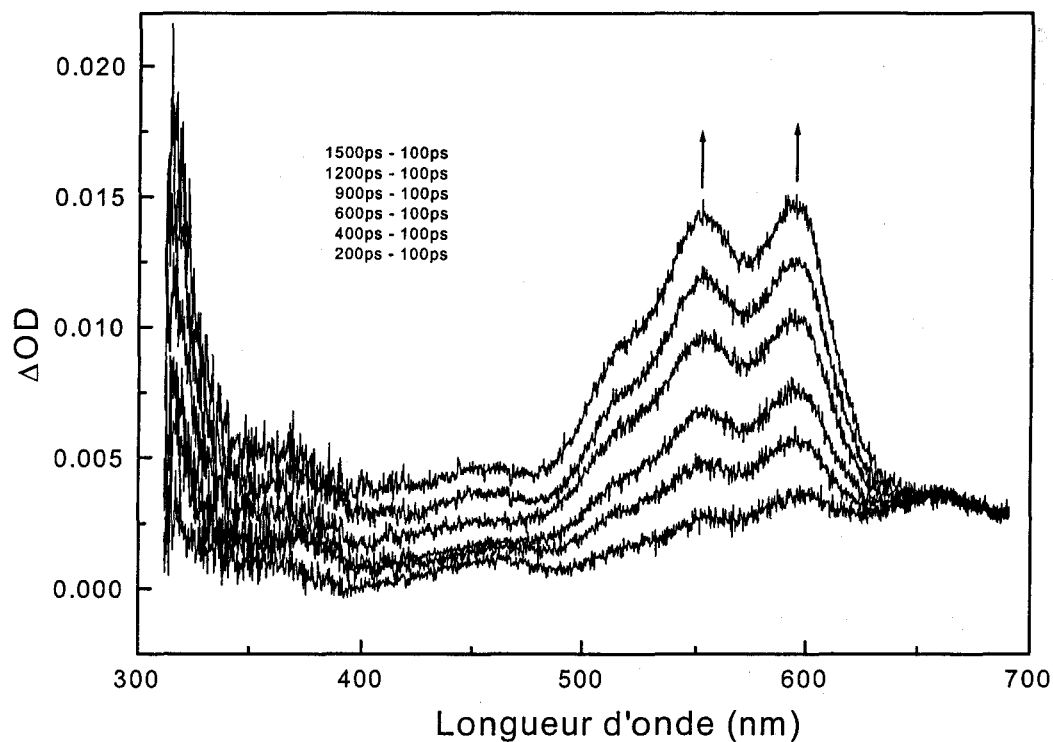


Figure A.2.21: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane (1.10^{-3} M) et après soustraction du spectre de l'état singulet normalisé.

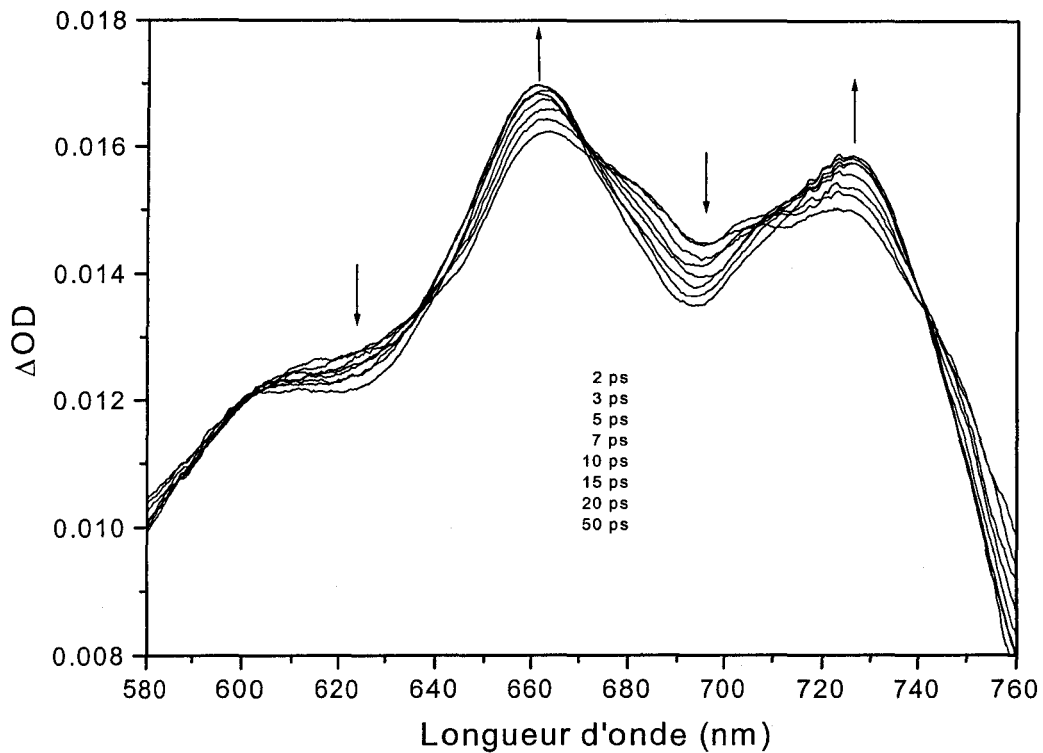


Figure A.2.22 : Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane (1.10^{-3} M).

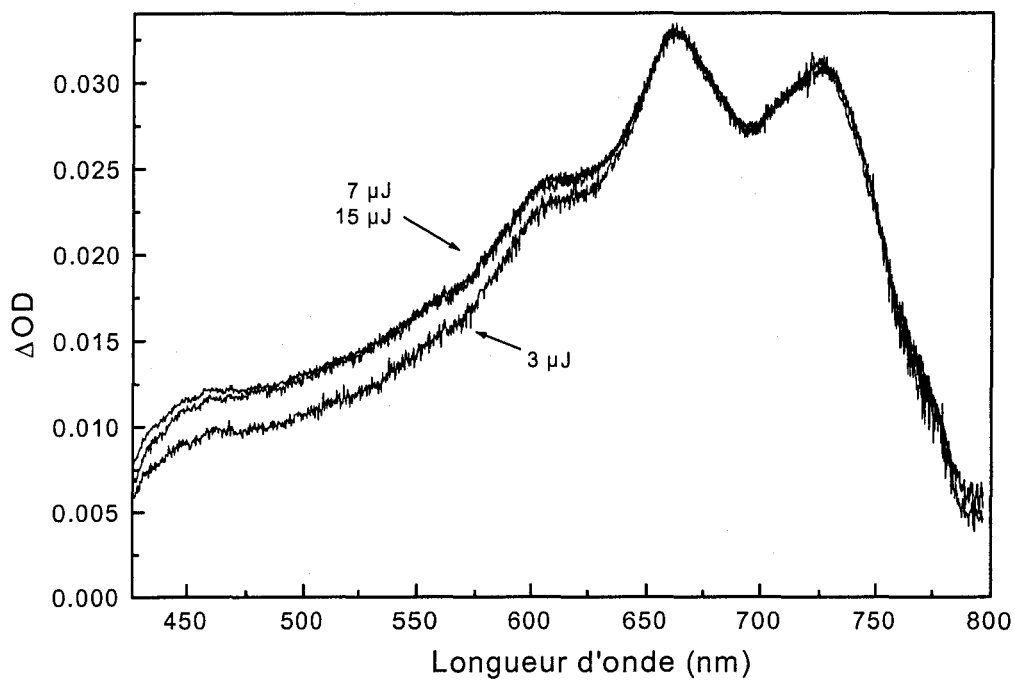


Figure A.2.23 : Spectres d'absorption transitoire obtenus 10 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane (1.10^{-3} M) pour différentes énergies de pompe.

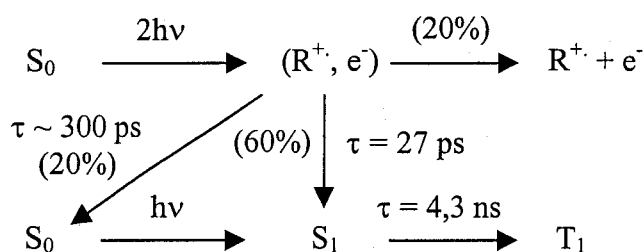
Nous avons ensuite étudié l'évolution temporelle des spectres Raman de résonance résolus dans le temps. Les spectres obtenus après photoexcitation à 250 nm pour des retards pompe-sonde compris entre 1 ps et 1 ns sont représentés sur la figure A.2.24. La longueur d'onde de sonde utilisée, 752 nm, permet de s'affranchir du signal du radical cation et de l'état triplet (puisque'ils sont hors résonance) et donc, de pouvoir suivre uniquement l'évolution du spectre de S_1 pur. Ce spectre croît jusque 100 ps environ, puis montre un lent déclin. Un déplacement constant vers les hautes fréquences est observé pour le mode 8a de l'état S_1 entre 1 et 50 ps. Celui-ci est corrélé à l'affinement spectral décrit sur les spectres d'absorption transitoire et est donc attribué à un phénomène de relaxation vibrationnelle.

Nous avons également effectué l'analyse cinétique pour une longueur d'onde de sonde fixée à 600 nm, afin de pouvoir suivre simultanément l'évolution des spectres de l'état singulet, de l'état triplet et du radical cation. Les spectres sont représentés sur la figure A.2.25. Ils présentent, en plus du spectre de S_1 , une contribution spectrale nouvelle dont la raie observée à 1620 cm^{-1} , et dont la cinétique est différente de celle caractérisant le spectre de S_1 . Cette nouvelle contribution correspond sans ambiguïté au spectre du radical cation [63]. La bande vers 1520 cm^{-1} , attribuable majoritairement à l'état S_1 , comporte également une faible contribution de R^+ (1/6 de la hauteur de la bande du cation à 1620 cm^{-1} d'après le spectre du radical cation pur obtenu dans le dichlorométhane représenté sur la figure A.1.19). L'évolution temporelle de ces deux espèces est présentée (après normalisation) sur la figure A.2.26, à partir de l'intensité des raies à 1520 et 1620 cm^{-1} , l'intensité de la bande de l'état S_1 étant corrigée par soustraction de la contribution du radical cation. La bande de l'état S_1 croît avec un temps de montée de l'ordre de 27 ps, puis montre un lent déclin. Celle du radical cation présente un double déclin: le premier (60 %) caractérisé par le même temps, 27 ps, que la croissance de S_1 . La formation d'une partie de l'état singulet à partir du radical cation est donc confirmée. Le second déclin (20 %) est nettement plus lent ($\tau_{1/2} \sim 300$ ps). Nous l'attribuons à un processus de recombinaison de charge conduisant probablement à l'état S_0 de TMPD puisque l'état triplet n'est pas observé. Enfin, environ 20 % du radical cation de départ est toujours présent à temps long (1,5 ns). Il semble donc qu'une partie du radical cation échappe à la recombinaison de charges. Ce résultat inattendu suggère qu'il existe une certaine probabilité de dissociation de la paire d'ions initiale. Il n'est pas possible de caractériser la présence de l'état triplet à temps longs, celui-ci possédant, en effet un spectre trop proche de celui de l'état S_1 pour pouvoir être distingué sur notre échelle de temps. Cependant, le léger élargissement de la bande vers 1522 cm^{-1} observable sur le spectre enregistré pour un retard

de 1 ns (figure A.2.25) pourrait être attribué à l'apparition du spectre de l'état triplet, celui-ci possédant une raie Raman vers 1533 cm^{-1} [63].

Afin de vérifier l'influence des intensités de pompe et de sonde, nous avons enregistré différents spectres en faisant varier ces deux facteurs, les longueurs d'onde de pompe et de sonde étant fixées à 266 nm et 632 nm, respectivement. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures A.2.27 et A.2.28, respectivement. Sur la figure A.2.27, nous pouvons constater que le rapport d'intensité entre la bande du singulet et celle du radical évolue fortement, le spectre du radical cation étant exalté à forte pompe. Le même calcul que celui effectué dans le cas de TMB dans le méthanol a permis de montrer que le radical cation était formé exclusivement de façon biphotonique. La focalisation beaucoup plus forte du faisceau de pompe dans les expériences Raman par rapport aux mesures d'absorption peut expliquer pourquoi le radical cation n'est pas observé sur les spectres d'absorption. Sur la figure A.2.28, nous pouvons constater que l'intensité du faisceau de sonde n'a aucun effet sur le rapport d'intensité entre le radical et le singulet, ce qui exclue le fait que le radical cation présent à temps longs puisse être produit par la sonde (par réexcitation de l'état S_1 , par exemple).

L'ensemble de ces données obtenues par absorption et par Raman a permis de confirmer avec certitude la formation biphotonique du radical cation et démontre l'existence d'au moins trois voies de déclin de la paire (cation/hexane) formée: un processus dominant de recombinaison de charge conduisant à l'état S_1 ; un processus secondaire conduisant probablement à l'état S_0 dont la vitesse nettement plus lente suggère qu'il s'agit d'une paire d'ions ayant une configuration structurale différente de celle conduisant à l'état S_1 . Enfin, une partie des cations échappent à la recombinaison intrapaire. Il semble donc qu'une certaine séparation de charges soit possible dans l'hexane. Le processus global de photoionisation de TMPD dans le *n*-hexane est représenté ci-dessous :



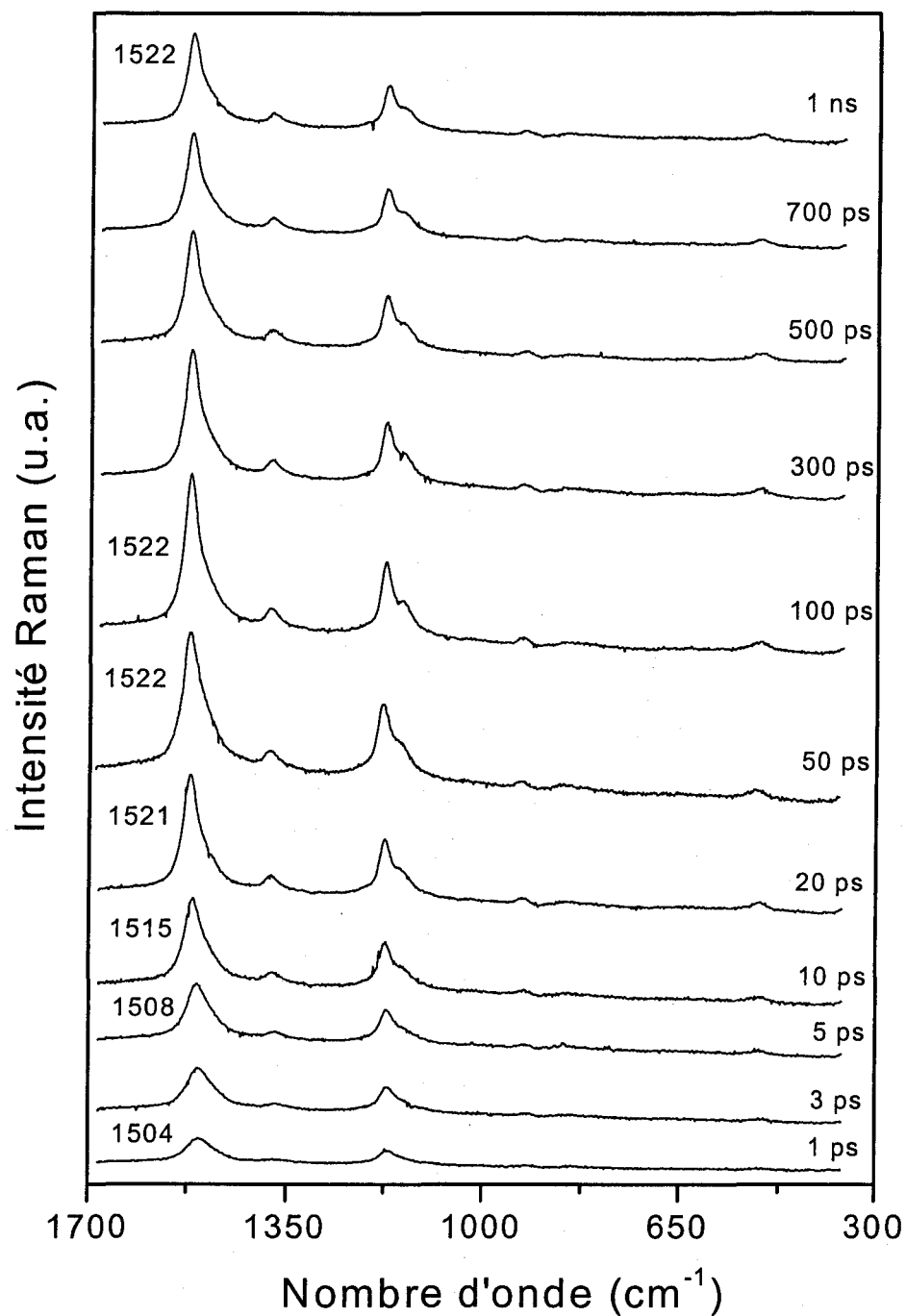


Figure A.2.24: Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 250 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La sonde est fixée à 752 nm.

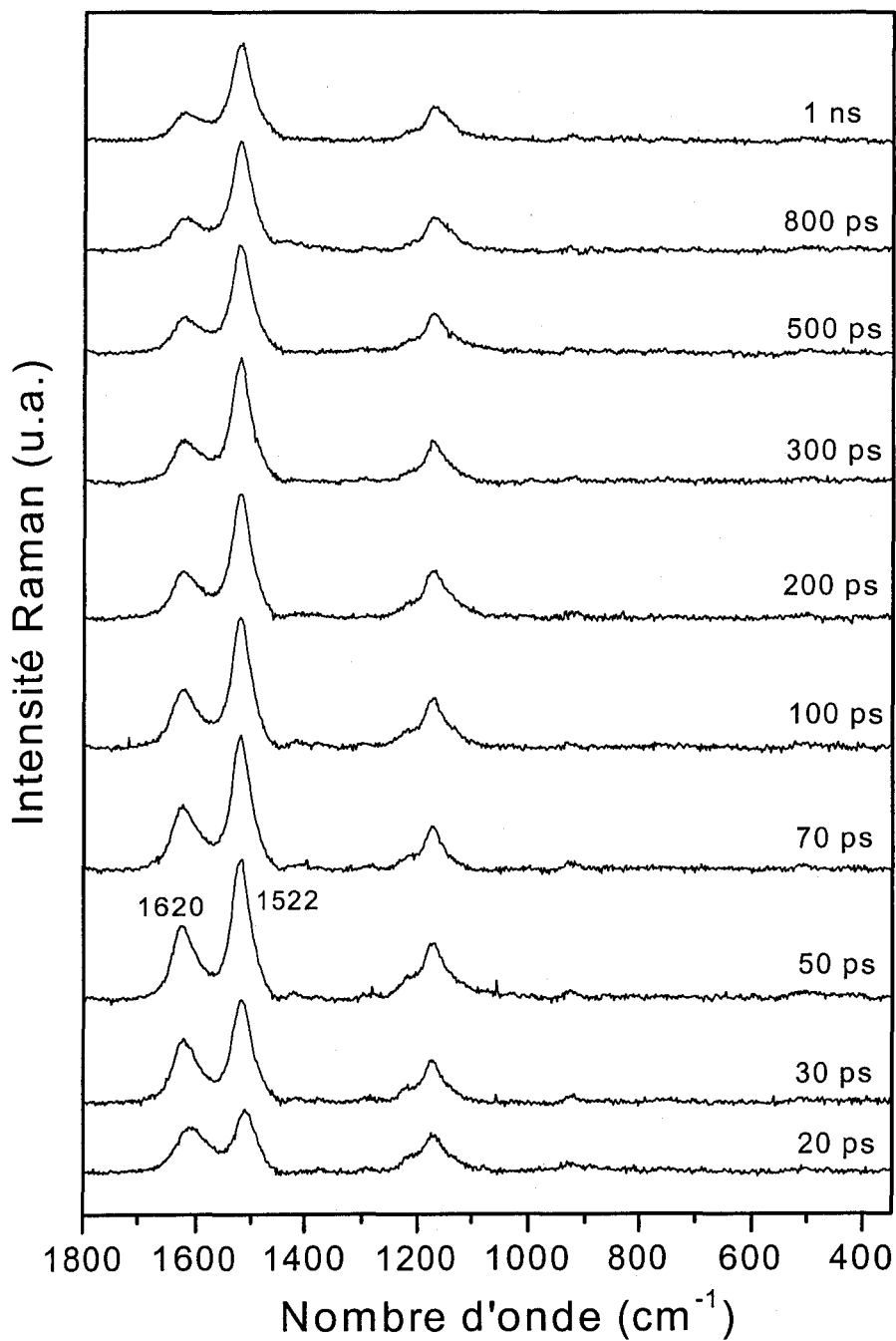


Figure A.2.25: Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La sonde est fixée à 600 nm.

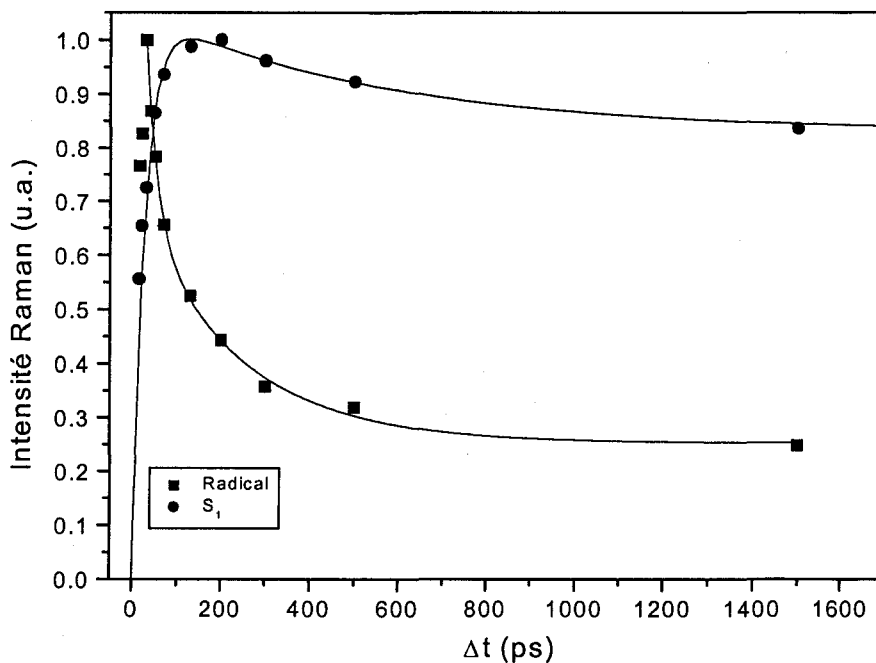


Figure A.2.26 : Evolution temporelle de l'intensité des bandes Raman de l'état S_1 (1520 cm^{-1}) et du radical cation (1620 cm^{-1}) après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le n -hexane (1.10^{-3} M) et meilleur paramétrage pour l'évolution temporelle de ces deux bandes. La sonde est fixée à 600 nm .

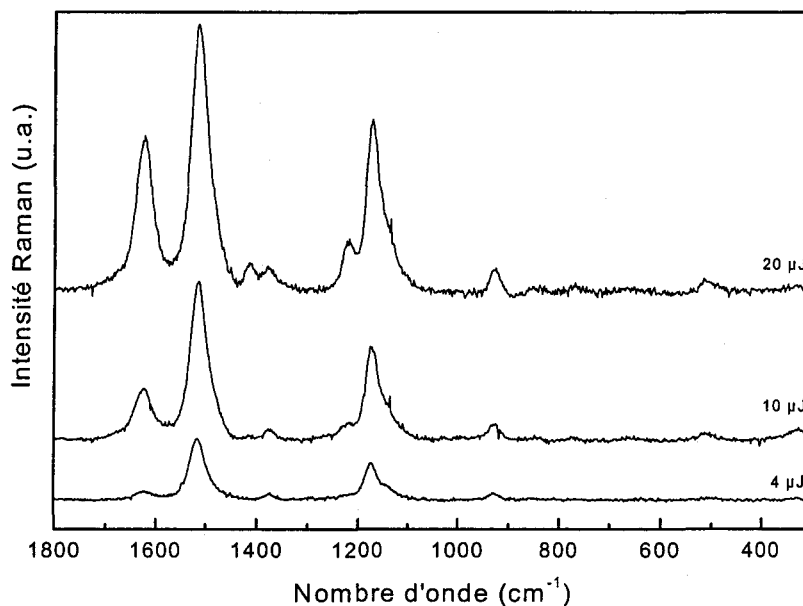


Figure A.2.27 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 20 ps après photoexcitation d'une solution de TMPD dans le n -hexane (1.10^{-3} M) pour différentes énergies de pompe. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 266 et 632 nm .

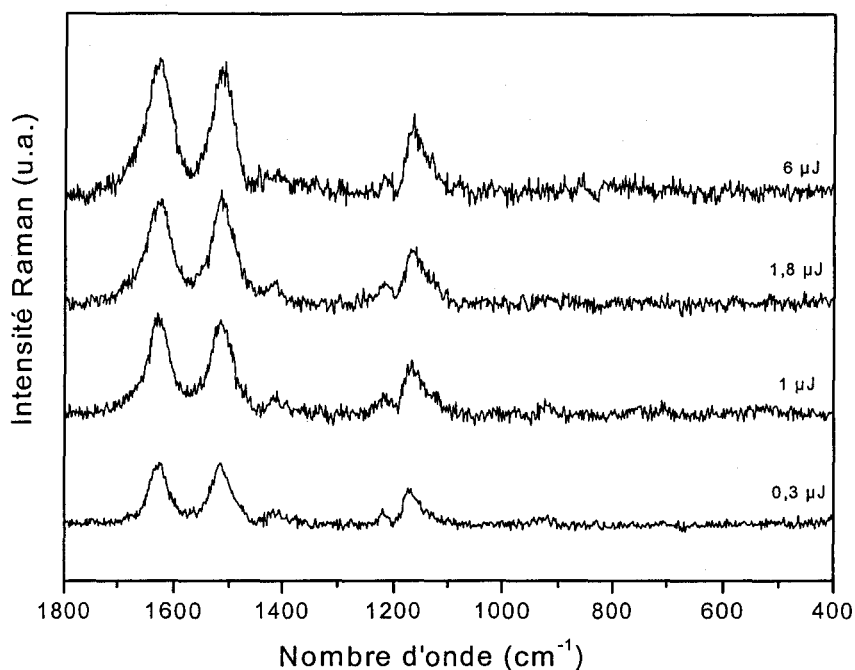


Figure A.2.28 : Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 20 ps après photoexcitation d'une solution de TMPD dans le *n*-hexane ($1 \cdot 10^{-3}$ M) pour différentes énergies de sonde. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 266 et 632 nm.

* Dans le dichlorométhane.

L'évolution temporelle des spectres d'absorption transitoire obtenus entre 0 et 10 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le dichlorométhane est donnée sur la figure A.2.29. Ces spectres sont attribuables sans ambiguïté au radical cation de TMPD (bandes à 567 et 614 nm) [103]. Entre 0,6 et 10 ps, on constate un net rétrécissement de bande ainsi qu'une structuration du spectre. Cet effet inclut probablement un phénomène de relaxation. Il est possible également que la très grande largeur des spectres à temps très courts (≤ 1 ps) résulte de la présence simultanée de l'état S_1 . Cependant, aucune conclusion ne peut être formulée avec certitude à partir de ces données.

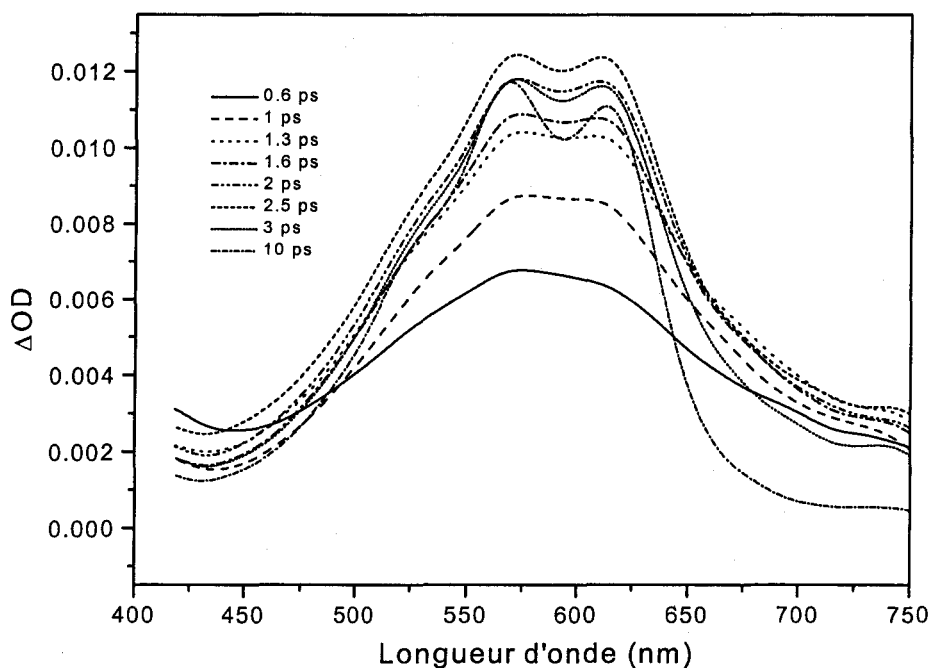


Figure A.2.29: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le dichlorométhane ($1 \cdot 10^{-3}$ M).

Nous avons donc enregistré les spectres Raman de résonance de TMPD dans CH_2Cl_2 pour différents temps compris entre 3 et 30 ps après photoexcitation à 250 nm en utilisant une faible énergie de pompe afin de minimiser la formation biphotonique du radical cation. La sonde est choisie à 752 nm afin de favoriser l'exaltation par résonance du spectre de S_1 et faciliter sa détection. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure A.2.30. Le spectre final (30 ps) est typique du radical cation. Le spectre à 3 ps est nettement différent. On observe encore les bandes du radical cation (1626 cm^{-1}) mais deux raies à 1505 et 1170 cm^{-1} sont anormalement fortes et caractérisent sans ambiguïté la présence de l'état S_1 . L'effet de résonance à 752 nm étant très défavorable au radical cation, la concentration en R^+ est en réalité nettement supérieure à celle de S_1 , ce qui explique qu'il n'est pas possible de distinguer clairement l'état singulet par absorption transitoire. Pour des temps supérieurs à 3 ps, la bande de l'état excité S_1 décline très rapidement, alors que celle du radical cation montre une légère augmentation, accompagnée d'un déplacement vers les hautes fréquences attribué à de la relaxation vibrationnelle.

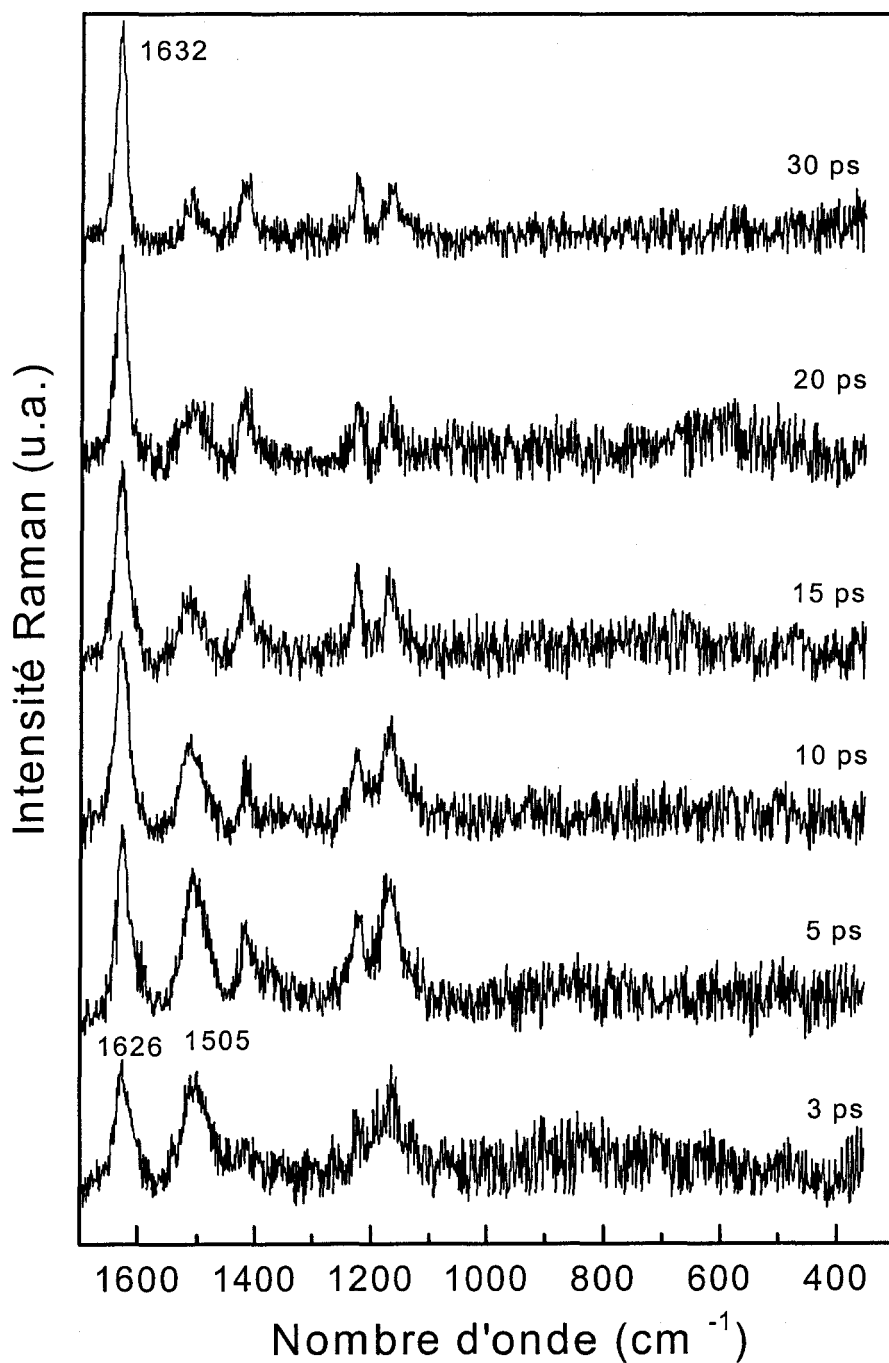


Figure A.2.30: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 3 et 30 ps après photoexcitation d'une solution de TMPD dans le dichlorométhane ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La pompe et la sonde sont fixées à 250 et 752 nm, respectivement.

L'évolution temporelle de l'intensité de ces deux espèces est représentée sur la figure A.2.31. L'évolution du radical cation montre une apparition instantanée (~ 85 %) suivie d'une croissance plus lente (~ 15 %). L'état singulet disparaît en 40 ps. La croissance lente du radical cation et le déclin de S_1 peuvent être paramétrés par la même cinétique monoexponentielle avec un temps de l'ordre de 10 ps (courbes en pointillés de la figure A.2.31). Pour interpréter cette double apparition du cation, on peut invoquer l'hypothèse de processus monophotonique et biphotonique simultanés, le second étant favorisé par la forte focalisation de l'impulsion de pompe dans le cas des mesures Raman. On peut aussi suggérer la présence de deux processus de désactivation monophotonique de S_1 , statique et dynamique, impliquant deux populations de molécules excitées se distinguant par des configurations soluté-solvant différentes: l'une propice au transfert d'électron instantané, l'autre nécessitant une étape de réorientation préalable des partenaires.

Shimamori et Musasa [36] ont observé que le spectre d'absorption transitoire du radical cation de TMPD dans CCl_4 maximise à 630 nm au lieu de 610 nm dans l'éthanol. Ce déplacement dans le rouge a été attribué à la présence d'un atome de chlore au voisinage du cation, la paire (R^+ , Cl^-) possédant donc un spectre d'absorption différent de celui du radical libre. Le spectre d'absorption transitoire de TMPD dans CH_2Cl_2 obtenu 1 ps après photoexcitation à 266 nm est représenté sur la figure A.2.32. Le spectre du radical cation obtenu dans l'acétonitrile 3 ps après photoexcitation est donné pour comparaison. Ces deux spectres sont très proches l'un de l'autre et ne sont décalés que de 3 nm, ce qui semble indiquer que si l'attribution effectuée par Shimamori est correcte, alors le radical cation en présence de CH_2Cl_2 ne fait pas partie d'une paire d'ions de type (R^+ , Cl^-).

Les spectres étant de faible intensité, il ne nous pas été possible de trancher entre les deux hypothèses émises précédemment en étudiant l'influence de l'énergie de pompe sur les proportions relatives de formation du radical cation. Toutefois, puisque très peu de S_1 est formé même à temps très courts, il semble raisonnable de penser que celui est désactivé très rapidement et donc que la majeure partie du radical est formée par quenching statique plutôt que par ionisation biphotonique.

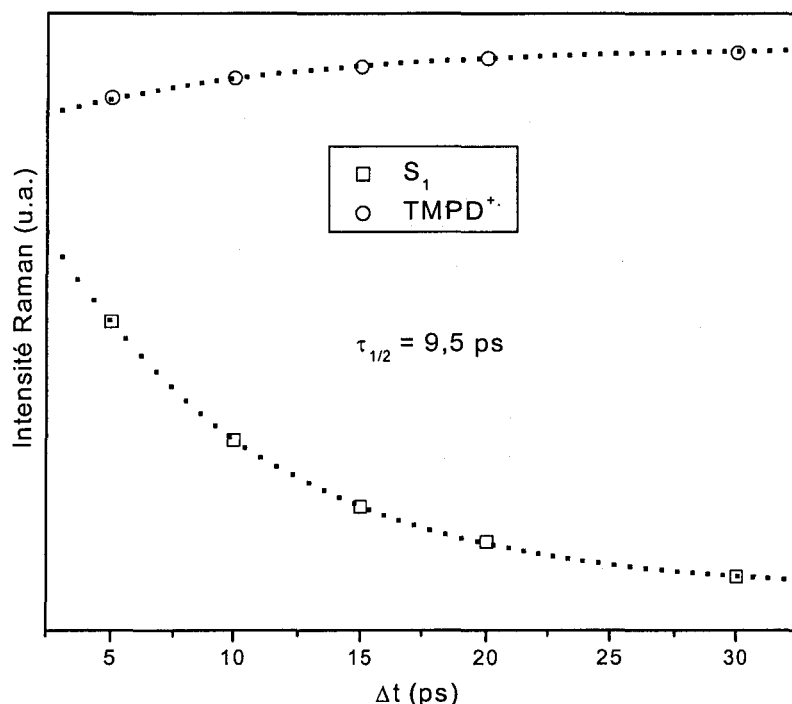


Figure A.2.31: Evolution temporelle de l'intensité de la bande de l'état singulet (1505 cm^{-1}) et du radical cation (1626 cm^{-1}). Les courbes en pointillés correspondent au meilleur paramétrage par une cinétique monoexponentielle unique.

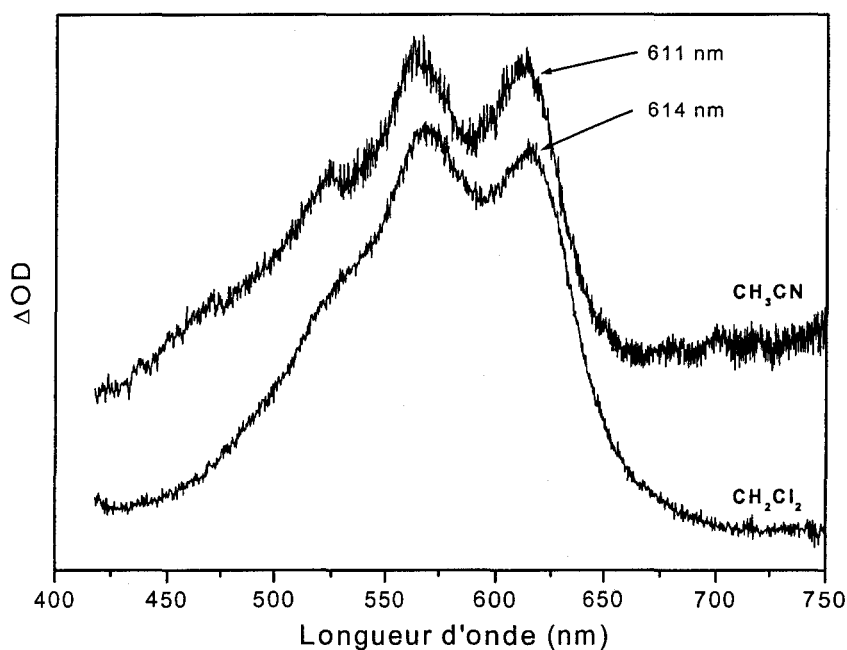


Figure A.2.32: Spectres Raman de résonance du radical cation de TMPD enregistrés dans le dichlorométhane et l'acétonitrile, respectivement 10 et 3 ps après photoexcitation à 266 nm.

* Dans l'acétonitrile et le méthanol.

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés pour différents retards pompe-sonde compris entre -1 et 1500 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile sont représentés sur la figure A.2.33. Le spectre final est caractéristique du radical cation de TMPD avec deux bandes d'absorption situées à 560 et 615 nm. Le spectre initial présente une bande située à 675 nm attribuée à l'état S_1 . Nous avons décomposé chaque spectre en ces deux composantes dont l'évolution temporelle est représentée sur la figure A.2.34. Le temps de montée du radical cation est similaire à la durée de vie de l'état S_1 (1,2 ns), ce qui correspond aux résultats publiés auparavant [26] et confirme que le radical cation se forme à partir de l'état singulet relaxé.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'énergie de la pompe sur les spectres d'absorption transitoire. La figure A.2.35 représente les spectres enregistrés 10 ps après photoexcitation à 266 nm pour des énergies de pompe valant 2 et 20 μJ , après normalisation sur les bandes de l'état singulet (675 et 740 nm). Ces spectres ne présentant que très peu de différences, l'ionisation biphotonique dans l'acétonitrile est donc minoritaire.

Sur la figure A.2.36 sont donnés les spectres d'absorption transitoire obtenus pour des temps compris entre 0,6 et 10 ps. L'évolution spectrale est similaire à celle observée dans le *n*-hexane, à savoir un léger déclin observé aux creux des bandes (640 et 715 nm) et une faible augmentation aux sommets (615, 675 et 740 nm), ce qui est typique d'un processus de relaxation vibrationnelle. Ces données ne fournissent aucune indication d'une éventuelle apparition du radical cation ni d'un déclin notable de l'état S_1 entre 2 et 10 ps. Il ne semble donc pas y avoir formation de radical cation à partir de l'état S_1 non relaxé, contrairement à ce qui était envisagé par Mataga [103].

Dans l'acétonitrile, le processus majoritaire est donc la formation du radical cation, à partir de l'état S_1 relaxé avec également une faible contribution de radical cation formé de façon biphotonique.

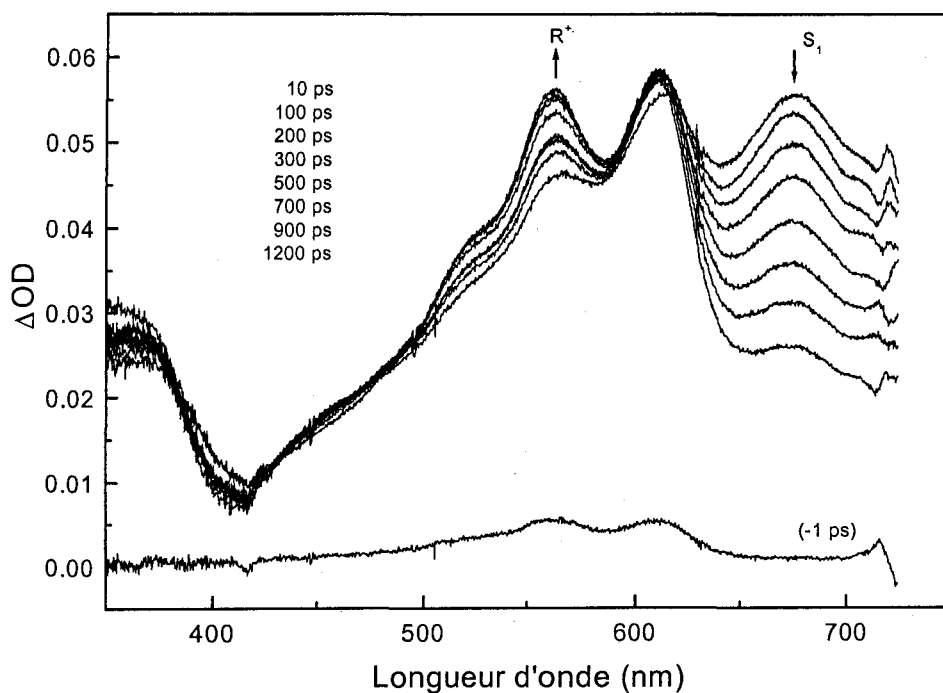


Figure A.2.33: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile (1.10^{-3} M).

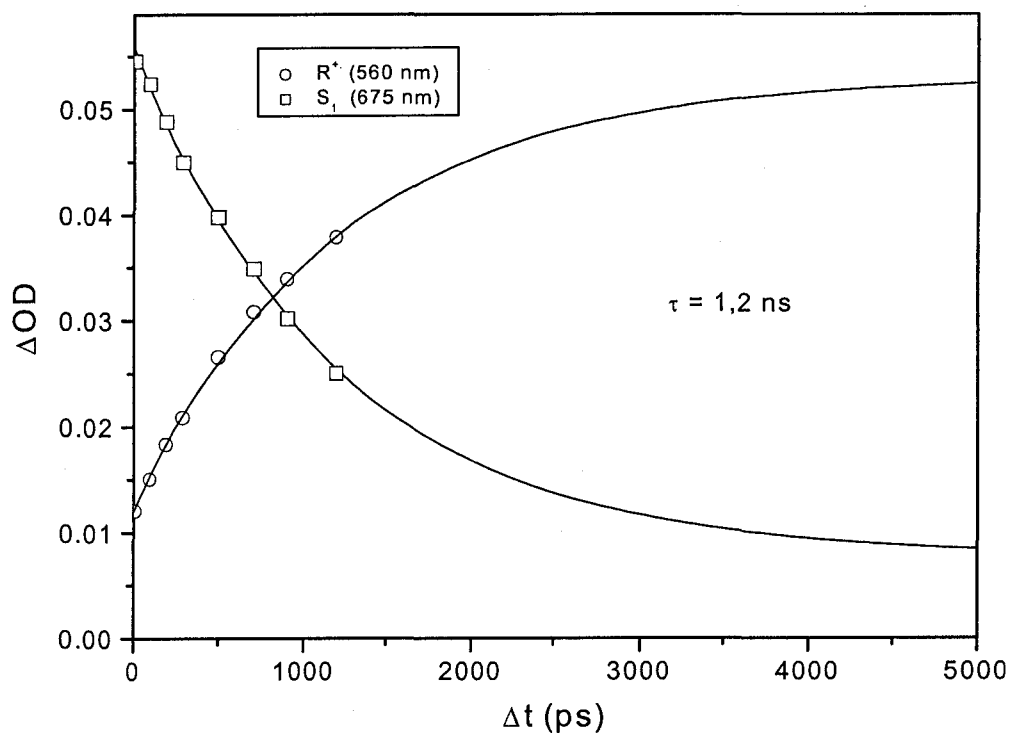


Figure A.2.34: Evolution temporelle de l'intensité de la bande de l'état singulet (675 nm) et du radical cation (560 nm). Les courbes correspondent au meilleur paramétrage par une cinétique monoexponentielle unique.

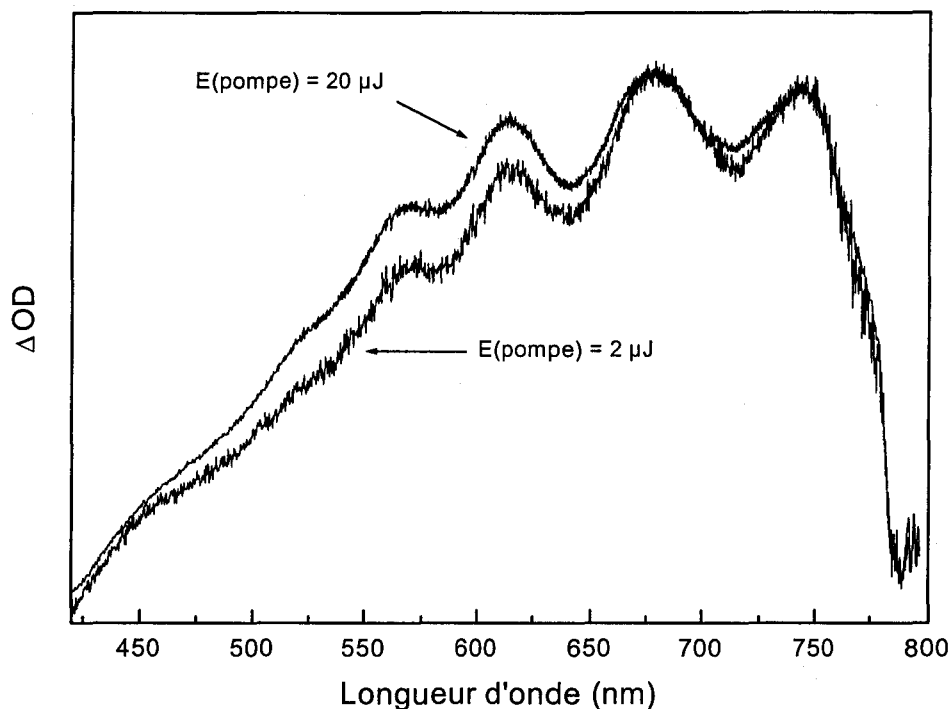


Figure A.2.35: Spectres d'absorption transitoire obtenus 10 ps après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile (1.10^{-3} M) pour différentes énergies de pompe.

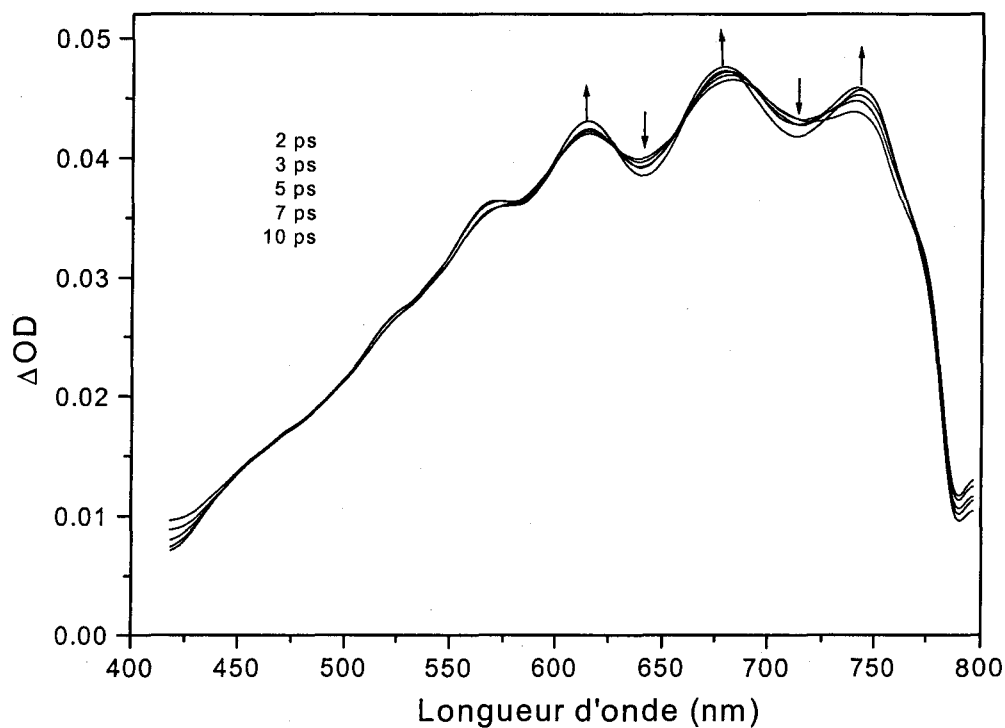


Figure A.2.36: Spectres d'absorption transitoire obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile (1.10^{-3} M).

La figure A.2.37 montre les spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 1800 et 300 cm^{-1} pour différents retards compris entre 2 ps et 1,2 ns après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La longueur d'onde de sonde est fixée à 632 nm afin de pouvoir suivre simultanément l'évolution de l'état singulet et du radical cation. Par analogie avec les résultats précédents, la bande située à 1632 cm^{-1} est caractéristique du radical cation. Celle située à 1512 cm^{-1} est attribuable à l'état excité S_1 , mais contient également une faible contribution de radical cation. Nous pouvons constater une augmentation de l'intensité de la bande du radical ainsi qu'un déclin de la bande de l'état singulet, ce déclin n'étant toutefois pas très apparent sur les spectres du fait de l'augmentation concomitante de la contribution du radical cation située à la même fréquence. La focalisation nettement plus forte du faisceau de pompe dans les expériences de diffusion Raman par rapport à celles d'absorption transitoire explique la présence du radical cation en quantité non négligeable dès 2 ps dans les spectres Raman, ce radical étant formé par ionisation biphotonique directe. Ces résultats confirment les données et les conclusions obtenues par absorption transitoire.

Pour compléter, nous avons étudié les spectres Raman de résonance de TMPD dans le méthanol après photoionisation à 266 nm, la sonde étant fixée à 632 nm afin de pouvoir suivre simultanément les évolutions du radical cation et de l'état singulet. Les résultats sont donnés sur la figure A.2.38. D'une manière générale, l'évolution est semblable à celle observée dans l'acétonitrile. Les bandes situées à 1623 et 1511 cm^{-1} sur le spectre à 10 ps sont attribuées au radical cation et à l'état singulet de TMPD (avec une faible contribution de radical cation), respectivement. Le déplacement de ces bandes observé à temps courts est attribué à un phénomène de relaxation vibrationnelle. La bande du radical cation montre une croissance faible mais constante entre 10 ps et 1 ns, alors que celle de l'état singulet subit un léger déclin entre 100 ps et 1 ns. L'évolution de ces deux bandes semble confirmer la formation du radical cation à partir de l'état S_1 relaxé, celui-ci ayant une durée de vie de quelques nanosecondes comme prévu par les mesures de fluorescence ($\tau = 4,3$ ns) [27].

Pour expliquer la présence de radical cation en quantité importante dès 10 ps, nous avons enregistré des spectres Raman de résonance pour différentes énergies de pompe. Les spectres de la figure A.2.39 sont obtenus 20 ps après photoexcitation à 266 nm pour des énergies de pompe comprises entre 4 et 20 μJ .

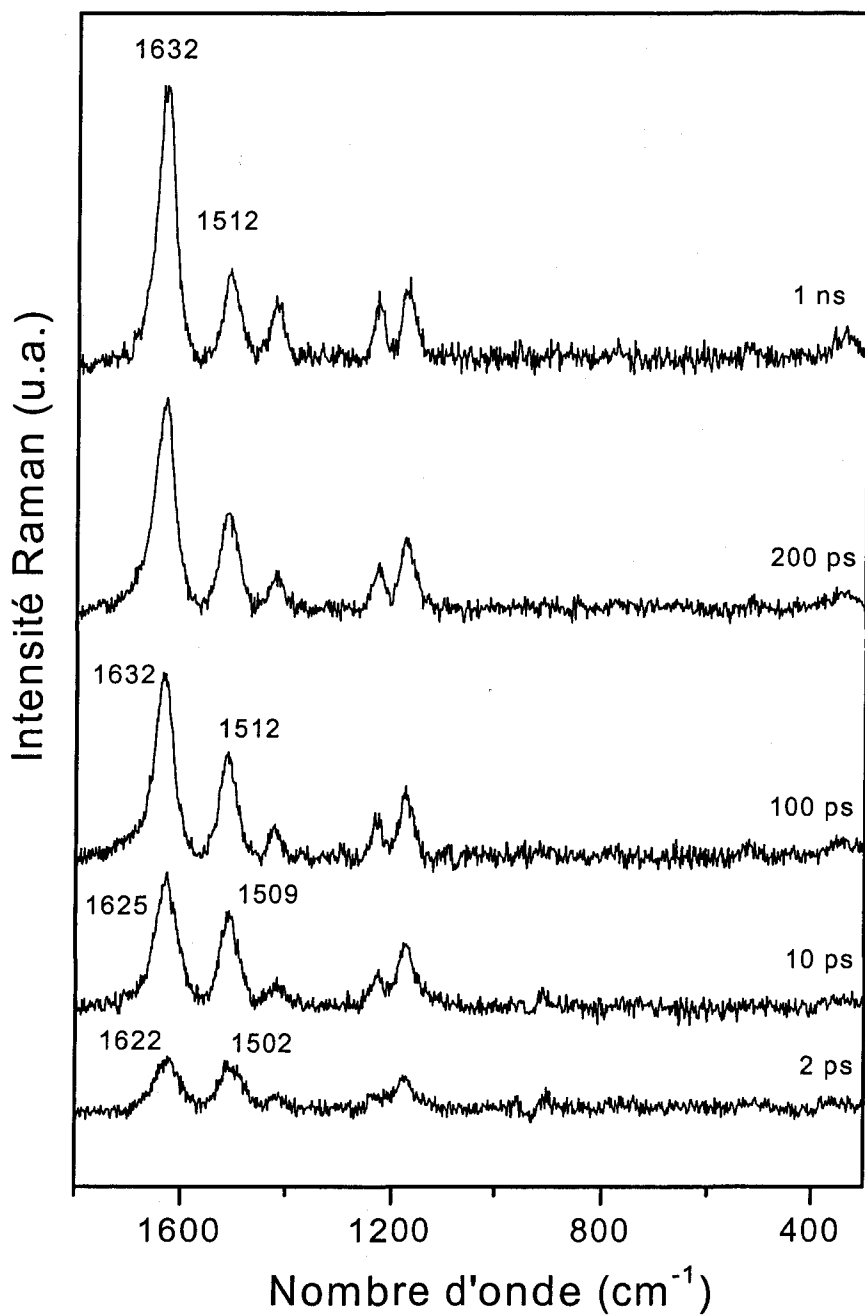


Figure A.2.37: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 2 et 1200 ps après photoexcitation d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 266 et 632 nm.

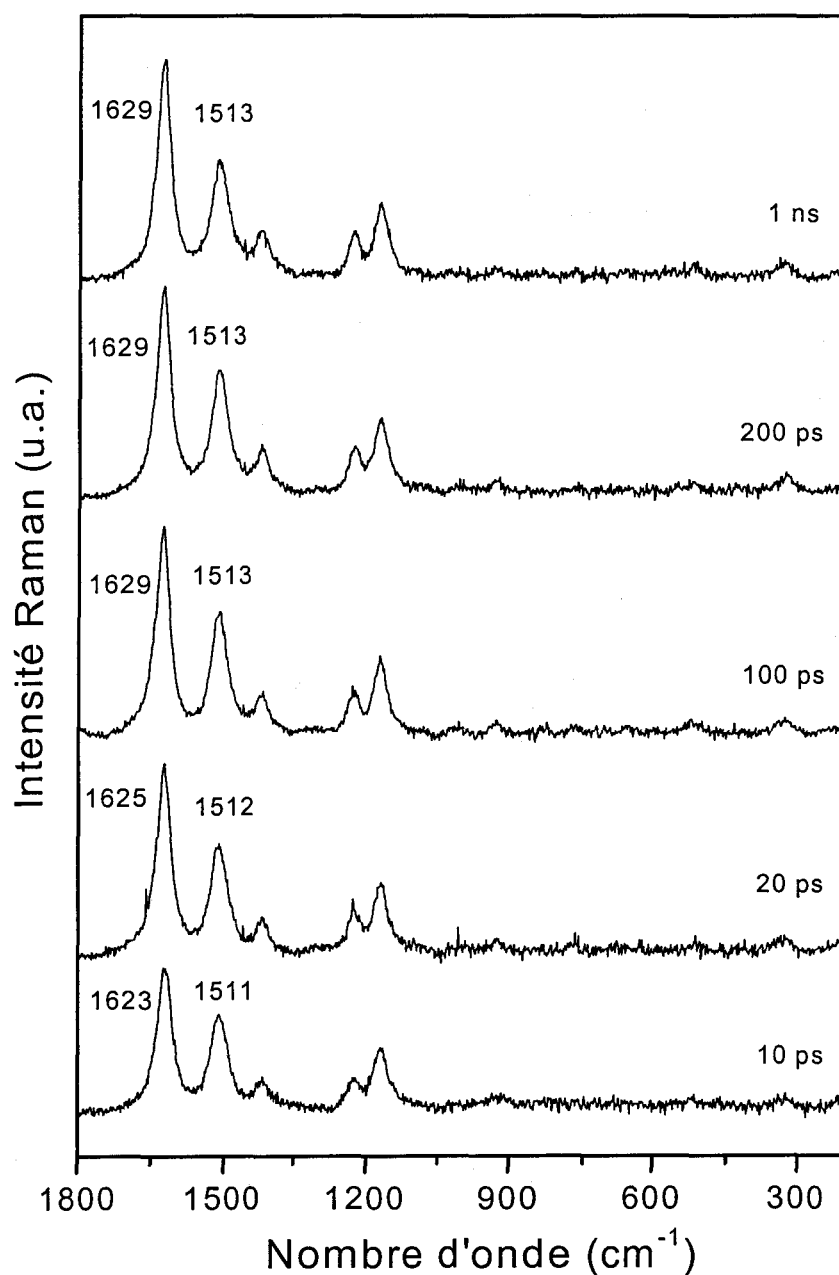


Figure A.2.38: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 10 ps et 1 ns après photoexcitation d'une solution de TMPD dans le méthanol ($1 \cdot 10^{-3}$ M). La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 266 et 632 nm.

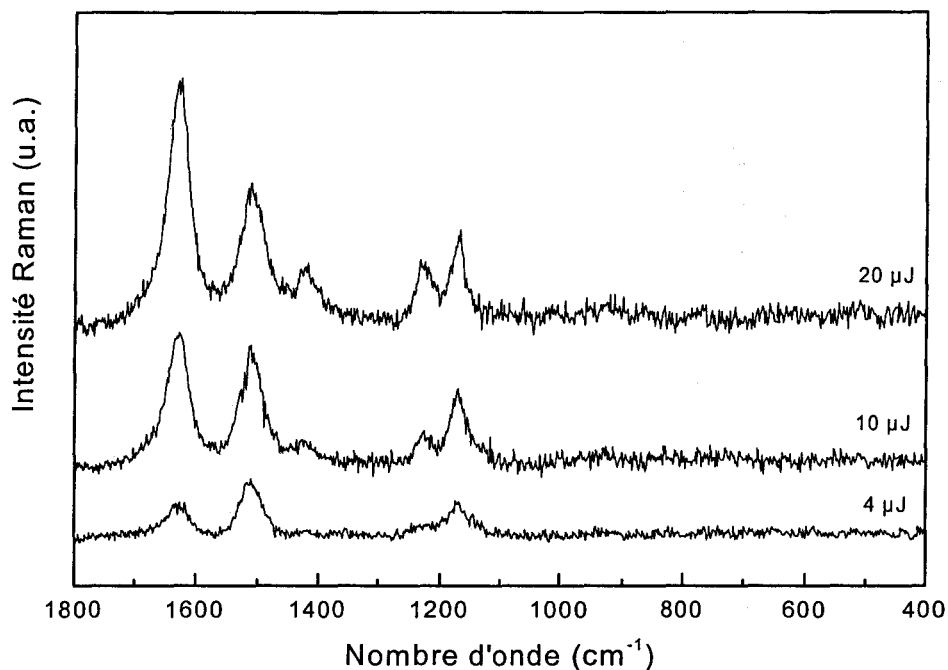


Figure A.2.39: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 20 ps après photoexcitation d'une solution de TMPD dans le méthanol (1.10^{-3} M) pour différentes énergies de pompe. La pompe et la sonde sont fixées respectivement à 266 et 632 nm.

Nous pouvons constater, sur cette figure, une évolution très nette des intensités relatives des deux bandes décrites précédemment, celle attribuée au radical cation étant fortement exaltée à forte pompe. Ceci démontre clairement la formation de radical cation par ionisation biphotonique et explique ainsi la présence de celui-ci à temps courts. Les processus de photoionisation dans le méthanol sont donc les mêmes que ceux déterminés dans l'acétonitrile, à savoir, ionisation majoritaire à partir de l'état S_1 relaxé, et ionisation biphotonique importante dans les conditions expérimentales de nos mesures Raman.

A.2.2.3. Evolution temporelle des fréquences Raman.

Afin de caractériser la présence de paires d'ions, nous avons entrepris la même démarche que celle décrite dans le cas de la photoionisation de TMB, à savoir la comparaison après normalisation des spectres du radical cation de TMPD enregistrés pour différents temps après excitation. D'autre part, le radical cation est une espèce si stable que son spectre Raman peut être observé plusieurs secondes après l'excitation de la pompe. Il est certain, d'après les mécanismes de photoionisation proposés par Mataga [24], que les spectres obtenus quelques dizaines de picosecondes après excitation caractérisent le radical cation de l'amine engagé dans une association avec l'électron solvaté de type paires d'ions, tandis que les spectres obtenus après un délai de quelques secondes caractérisent l'ion libre. Nous avons donc aussi comparé, pour différents solvants, ces deux différents spectres.

Les figures A.2.40 et A.2.41 représentent les spectres Raman normalisés obtenus dans l'acétonitrile et le dichlorométhane, respectivement, dans la région de la raie attribuée au mode 8a du radical cation, la plus caractéristique et la plus intense. La figure A.2.42 montre les spectres enregistrés 100 ps et quelques secondes après photoexcitation à 266 nm dans le dichlorométhane. On constate que, dans tous les cas, les spectres présentés sur ces trois figures sont identiques. On ne détecte aucune différence de fréquence ni même de forme de bande pour le mode 8a. Il en est de même pour les autres bandes du radical cation, et cela dans tous les solvants. Par conséquent, comme dans le cas de TMB, nous n'observons malheureusement aucun indice permettant de caractériser le passage d'une paire d'ions aux ions libres. Si l'on ne peut remettre en question l'existence de ces paires d'ions qui semble bien établie par les résultats de photoconductivité transitoire, il est probable que contrairement à notre attente les perturbations structurales au sein de la paire sont extrêmement faibles et non détectables par spectrométrie vibrationnelle.

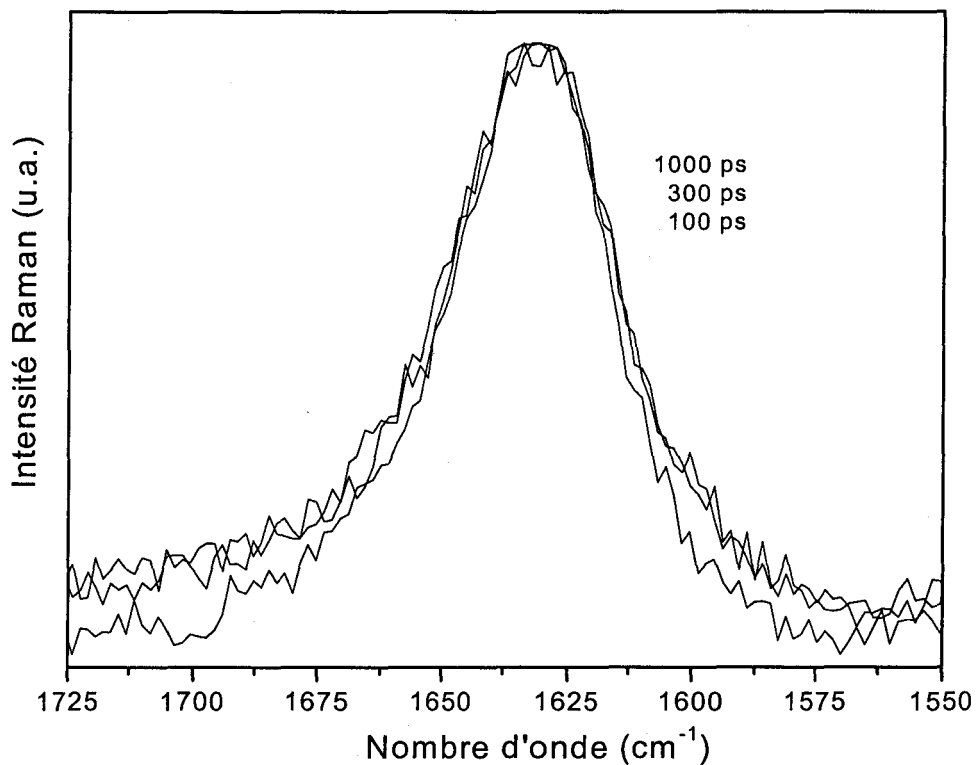


Figure A.2.40: Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans l'acétonitrile. La sonde est fixée à 632 nm.

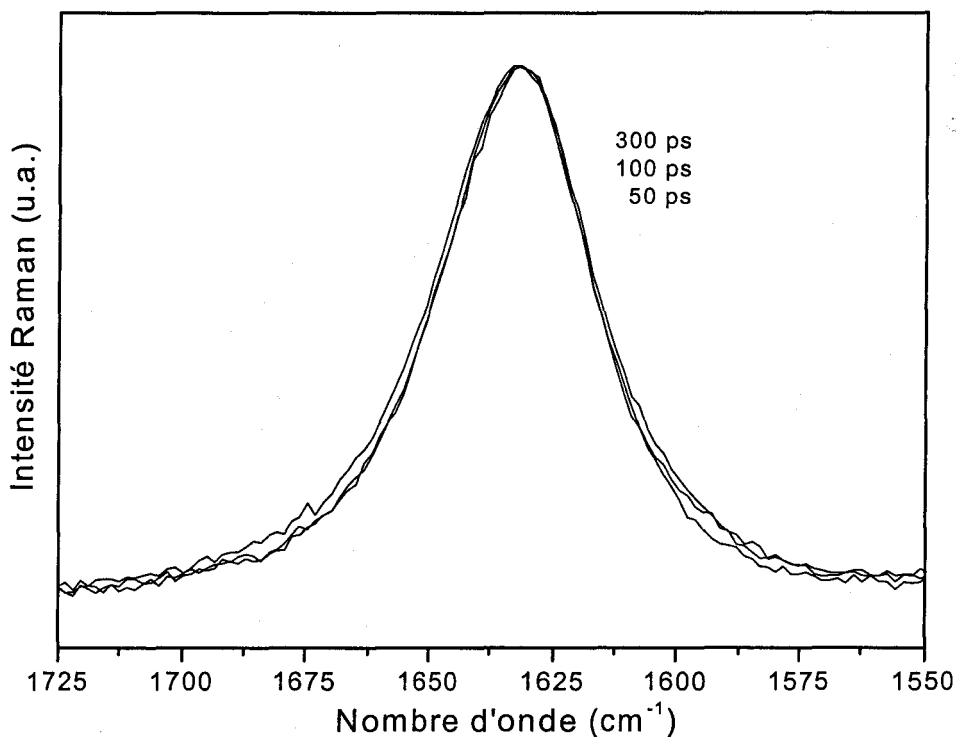


Figure A.2.41: Spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 266 nm d'une solution de TMPD dans le dichlorométhane. La sonde est fixée à 632 nm.

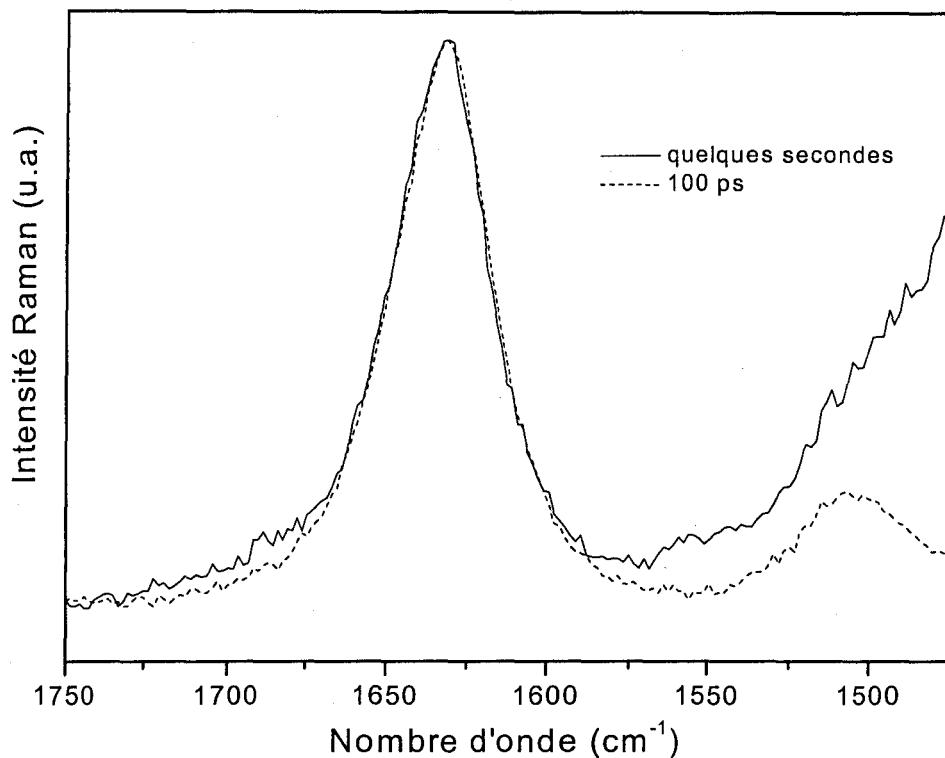


Figure A.2.42: Spectres Raman de résonance de TMPD dans le dichlorométhane enregistré 100 ps et quelques secondes après photoexcitation à 266 nm.

A.2.3. Résumé.

La caractérisation des paires d'ions prédites par les travaux antérieurs n'a pas été possible au cours de cette étude. Il semble donc que, contrairement à notre attente, les modifications structurales entre l'ion libre et l'ion engagé dans la paire d'ions soient trop faibles pour engendrer des variations spectrales détectables. Cependant, l'analyse conjointe des données obtenues par absorption transitoire et Raman de résonance a permis de compléter les travaux de la littérature concernant la réactivité de ces amines en solution. Dans les solvants polaires, il a été montré que l'ionisation de TMB et de TMPD était la somme de contributions monophotonique (à partir de l'état S_1 relaxé) et biphotonique avec, dans le cas de TMB, une contribution supplémentaire d'ionisation à partir de l'état singulet non relaxé. Dans le *n*-hexane, l'ionisation s'effectue uniquement par un processus biphotonique direct, la durée de vie du radical cation étant relativement longue dans ce solvant, contrairement à ce qui est généralement attendu dans les solvants non polaires. Enfin, dans le dichlorométhane, l'ionisation a lieu par désactivation statique de l'état S_1 , ce processus étant toutefois trop rapide, dans le cas de TMB, pour être résolu avec la résolution temporelle de notre équipement.

PARTIE B
PHOTOREDUCTION DE LA
4,4'-BIPYRIDINE
PAR DES AMINES ALIPHATIQUES

Nous présentons, dans cette partie, les résultats d'une étude par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine (44BPY) par deux amines aliphatiques de structures et de propriétés différentes: la 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octane (DABCO) et la triéthylamine (TEA). Cette étude a pour but de compléter des travaux antérieurs effectués par absorption UV-visible transitoire afin de mieux caractériser les espèces intermédiaires impliquées dans le processus de photoréduction. En particulier, notre objectif est d'essayer de caractériser spectroscopiquement la présence de paires d'ions qui a été suggérée par l'analyse des évolutions temporelles mesurées par absorption transitoire et d'obtenir des informations sur leurs structures en fonction du solvant. Pour cela, nous avons choisi de travailler dans deux solvants polaires, l'un aprotique, l'acétonitrile, et le second fortement protique, l'eau. Dans le cas des solutions aqueuses, des liaisons hydrogène peuvent se former entre les molécules d'eau et les molécules de 44BPY à l'état fondamental, mais aussi à l'état excité. Le radical anion de 44BPY peut également être lié au solvant par liaison hydrogène. Nous essaierons de comprendre l'influence de cette interaction soluté / solvant sur la nature et la structure de la paire d'ions, mais aussi sur sa formation et sa réactivité. Nous présenterons d'abord quelques rappels des résultats antérieurs concernant l'étude de la photoréduction de 44BPY par absorption transitoire, ainsi que des spectres Raman de résonance de l'état S_1 et des radicaux anion et N-hydrogéné de 44BPY qui nous serviront de spectres de référence. Nous présenterons et discuterons ensuite les résultats que nous avons obtenus dans l'acétonitrile, puis dans l'eau et dans différents mélanges acétonitrile / eau.

B.1. Rappels généraux.

B.1.1. Résumé des résultats obtenus par absorption transitoire.

Dans l'acétonitrile pur, en absence d'amine, l'évolution temporelle des spectres d'absorption transitoire de 44BPY est caractéristique d'un croisement intersystème de l'état excité S_1 (bandes à 380 et 580 nm) vers l'état T_1 (330 nm) [105] avec un temps de l'ordre de 41 ps. Les spectres enregistrés entre -1 ps et 200 ps après photoexcitation à 266 nm sont représentés sur la figure B.1. L'état triplet est stable sur cette échelle de temps (sa durée de vie est de l'ordre de 70 μ s [106]).

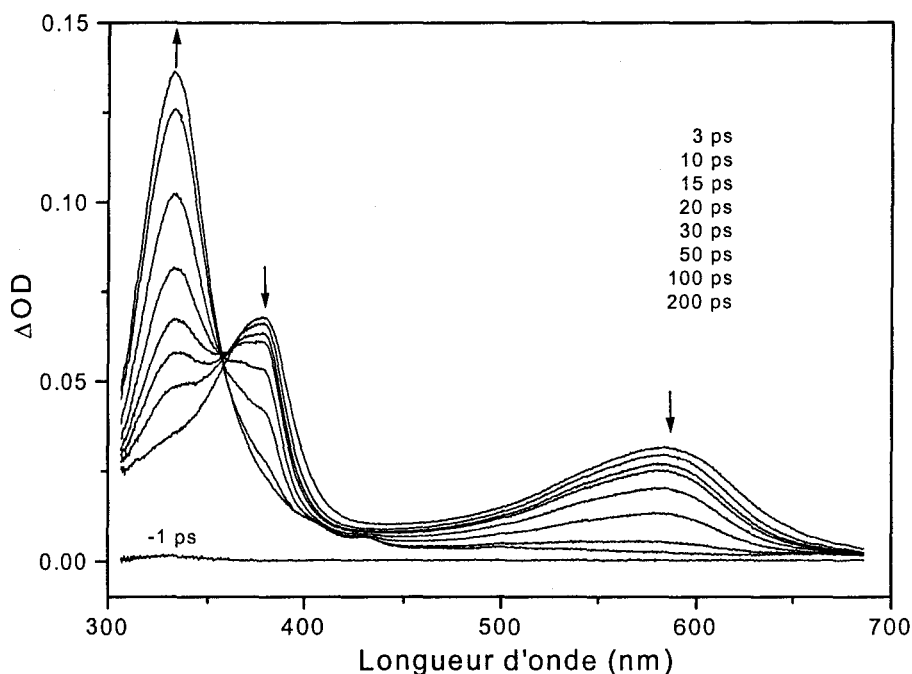


Figure B.1: Spectres d'absorption transitoire enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY dans l'acétonitrile ($1 \cdot 10^{-3}$ M) [54].

Les spectres obtenus avec l'addition de 0,3 M de DABCO sont représentés sur la figure B.2. Il apparaît clairement que le spectre de l'état S_1 décline plus rapidement que précédemment et que l'intensité relative du spectre de l'état T_1 est plus faible, conséquence de la désactivation de l'état S_1 par l'amine. Pour des temps supérieurs à 70 ps, le spectre de l'état triplet diminue et un nouveau spectre caractéristique du radical anion ($R^{\cdot-}$) apparaît (bandes à 381, 555, 580 et 638 nm) [106]. L'évolution de l'intensité de ces trois espèces (S_1 , T_1 et $R^{\cdot-}$) est représentée sur la figure B.3. La figure B.4 montre les spectres d'absorption transitoire obtenus en présence de TEA (0,4 M) pour des temps compris entre 100 et 1200 ps. La disparition de l'état triplet conduit à la formation de deux espèces différentes: d'une part, le radical anion toujours présent, mais cette fois-ci en faible quantité et d'autre part, le radical N-hydrogéné RH^{\cdot} (bandes à 360 et 524 nm) [107] qui est la forme protonée du radical anion. L'évolution de l'intensité de ces trois espèces (T_1 , $R^{\cdot-}$ et RH^{\cdot}) au cours du temps est représentée sur la figure B.5. Nous pouvons constater un retard dans l'apparition du radical RH^{\cdot} par rapport au radical anion.

L'analyse des cinétiques obtenues en présence de DABCO et de TEA a permis de proposer le modèle cinétique représenté sur la figure B.6 [54].

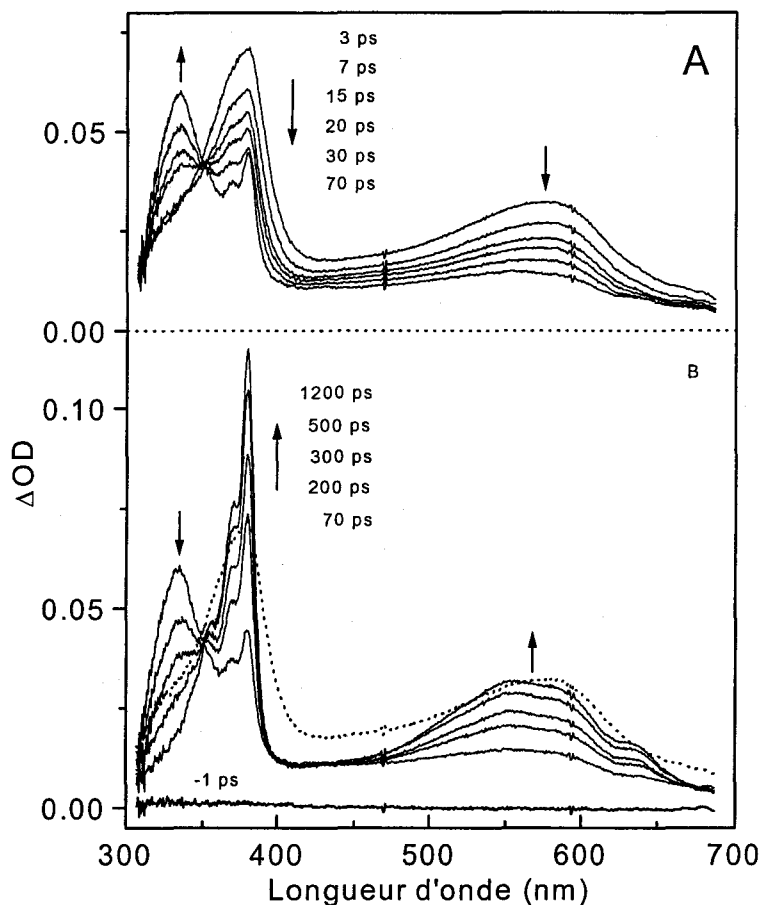


Figure B.2: Spectres d'absorption transitoire enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) dans l'acétonitrile en présence de DABCO (0,3 M) : (A) entre 3 et 70 ps, (B) entre 70 et 1200 ps [54].

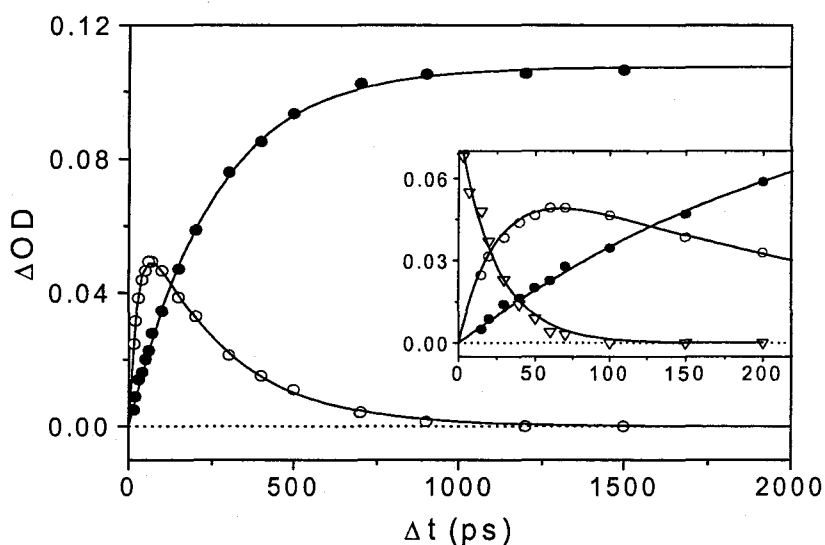


Figure B.3: Evolution temporelle de l'absorption de l'état triplet à 335 nm (°), du radical anion à 381 nm (•) et de l'état S_1 à 380 nm (∇) pour une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de DABCO (0,3 M) dans l'acétonitrile [54].

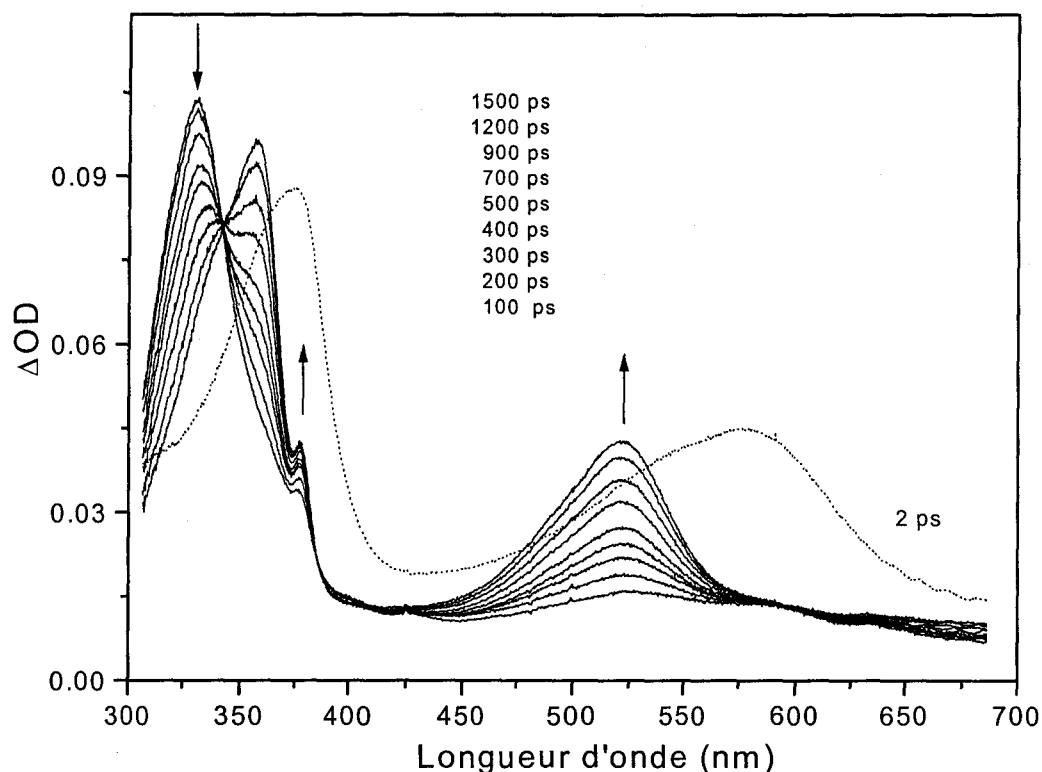


Figure B.4: Spectres d'absorption transitoire enregistrés après photoexcitation à 266 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) dans l'acétonitrile en présence de TEA (0,4 M) [54].

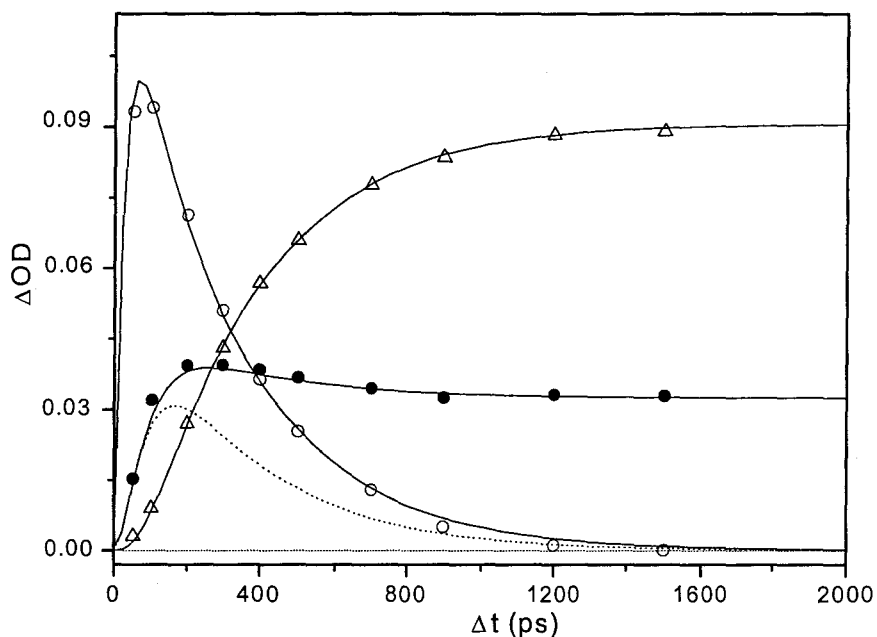


Figure B.5: Evolution temporelle de l'absorption de l'état triplet à 335 nm ($^{\circ}$), du radical anion à 381 nm (\bullet) et du radical N-hydrogéné à 360 nm (Δ) pour une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de TEA (0,4 M) dans l'acétonitrile, et modélisation des cinétiques à partir du schéma réactionnel présenté sur la figure B.6. La contribution de la paire d'ions est représentée par la courbe en pointillés [54].

Les paramètres cinétiques correspondant aux mécanismes de photoréduction par DABCO et TEA dans l'acétonitrile sont résumés dans le tableau B.1.

Le premier état excité S_1 est désactivé par ces amines (k_q^1) mais la réaction est non productive et conduit pour 90 à 95 % au retour à l'état fondamental par transfert d'électron inverse (k_{tei}). Le radical anion est essentiellement formé à partir de l'état triplet (k_q^3). En présence de TEA, la formation d'une paire d'ions de contact composée du radical anion de 44BPY et du radical cation de l'amine a été mise en évidence à partir de l'évolution temporelle particulière de l'anion formé (voir figure B.5). Celle-ci résulte de l'existence d'une réaction de transfert de proton intrapaire (k_{ip}^3), qui entre en compétition avec la dissociation de la paire en ions libres (k_{dis}^3). En présence de DABCO, cette réaction intrapaire n'ayant pas lieu (le radical DABCO⁺ n'étant pas acide), l'analyse cinétique n'a pas permis de mettre en évidence la présence de paires d'ions. L'évolution spectrale observée pour le radical anion est donc la somme des contributions cinétiques de l'anion libre et de l'anion engagé dans la paire d'ions, ces deux formes ayant le même spectre d'absorption. La contribution de la paire d'ions, déduite d'une modélisation des cinétiques, est représentée par la courbe en pointillés sur la figure B.5 et sa durée de vie est estimée à 70 ps [54].

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés en solution aqueuse et dans des mélanges acétonitrile / eau ont montré que les mécanismes de photoréduction étaient identiques en présence de DABCO et de TEA. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure B.7, les paramètres cinétiques intervenant lors de la photoréduction dans l'eau pure par DABCO étant résumés dans le tableau B.2 [108]. La désactivation de l'état S_1 par les amines est non productive dans l'eau. La vitesse de transfert d'électron est réduite lorsque l'on augmente la concentration en eau dans la solution. En présence de TEA, le transfert de proton intrapaire est annihilé. Une réaction de protonation par le solvant est toutefois observée. Elle a lieu via la liaison hydrogène formée entre le radical anion et les molécules d'eau. Cependant, les mesures ont montré que la cinétique de ce processus est dépendante de manière complexe des concentrations en amine et en eau dans la solution, une diminution de la teneur en eau dans des mélanges CH₃CN / H₂O entraînant, par exemple, un fort ralentissement de celle-ci.

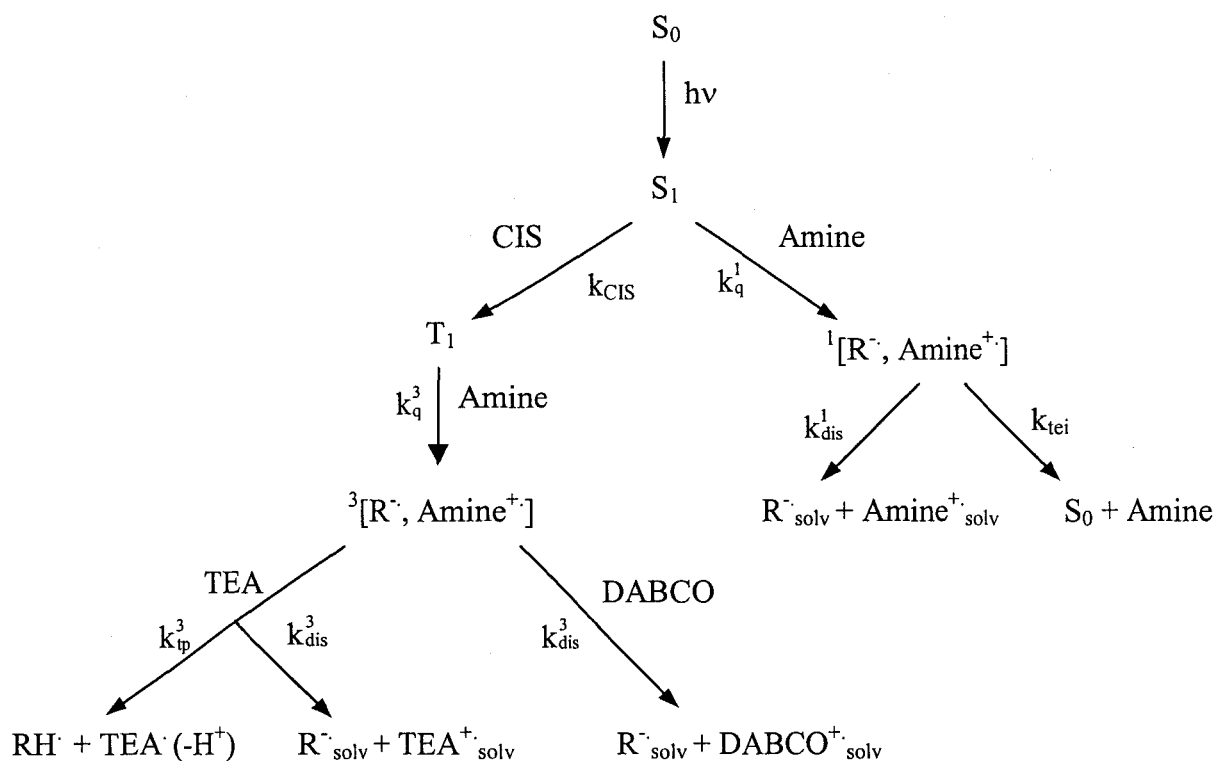


Figure B.6: Schéma réactionnel de la photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'acétonitrile [54].

Paramètres cinétiques	DABCO	TEA
k_{CIS}	$2,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
k_q^1	$3,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{tei}	$> 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$> 10^{11} \text{ s}^{-1}$
Φ_{tei}	$\sim 0,92$	$\sim 0,90$
k_{dis}^1	$> 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$> 10^{10} \text{ s}^{-1}$
Φ_{dis}^1	$\sim 0,08$	$\sim 0,10$
k_q^3	$1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{dis}^3	$2,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Φ_{dis}^3	~ 1	0,16
k_{tp}^3		$1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
Φ_{tp}^3	~ 0	0,84

Tableau B.1: Paramètres cinétiques intervenant lors du processus de photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'acétonitrile [54].

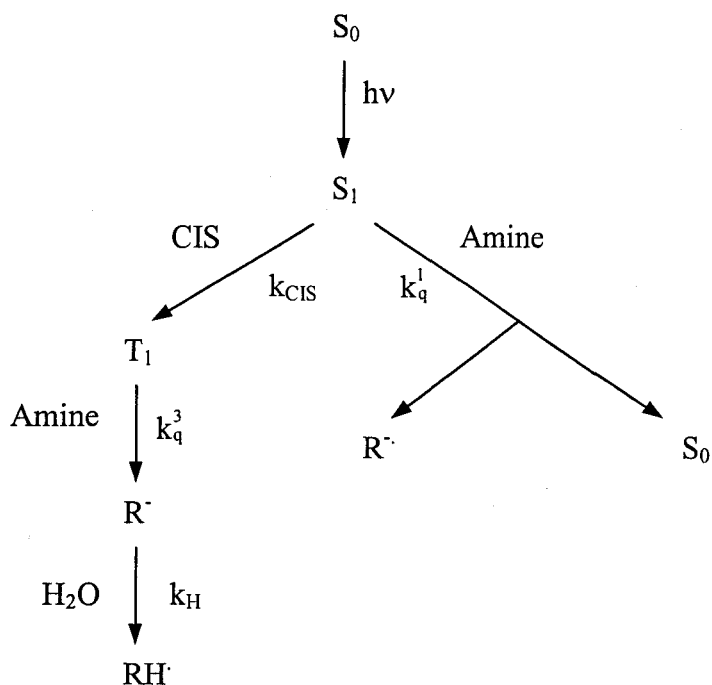


Figure B.7: Schéma réactionnel de la photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'eau [108].

Paramètres cinétiques	DABCO
k_{CIS}	$2,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$
k_q^1	$1,7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Φ_{tei}	$\sim 0,95$
Φ_{te}^1	$\sim 0,05$
k_q^3	$0,48 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Φ_{te}^3	~ 1
k_H^a	$2,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

Tableau B.2: Paramètres cinétiques intervenant lors du processus de photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'eau pure [108].

^a En présence de 1,6 M DABCO.

B.1.2. Données vibrationnelles de référence.

Les paramètres vibrationnels des principaux intermédiaires réactionnels impliqués dans la photoréduction de 44BPY, à savoir les états excités S_1 et T_1 , le radical anion et le radical N-hydrogéné ont déjà été caractérisés par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps [55-57, 109]. Les spectres Raman de résonance de l'état S_1 dans l'acétonitrile et dans l'eau sont représentés sur la figure B.8. Les spectres du radical anion dans l'acétonitrile et du radical N-hydrogéné dans l'eau sont représentés sur la figure B.9. Ces données seront utilisées par la suite comme spectres de référence. Les fréquences des raies observées ainsi que leur attribution selon la notation de Wilson sont relevées dans le tableau B.3. Cette attribution repose sur les travaux antérieurs étayés par des calculs *ab initio* [57, 75, 110, 111].

L'analyse des modifications de fréquences relativement à l'état fondamental a montré que le radical anion possède une structure plane, symétrique, présentant une distorsion quinoïdale avec un net renforcement de la liaison intercycle [57]. Le radical N-hydrogéné est également coplanaire; le cycle protoné présente une distorsion quinoïdale, le cycle non protoné conservant une configuration aromatique proche de celle de l'état fondamental [75]. Enfin, la structure de l'état S_1 [110] se rapproche de celle du radical RH', l'excitation étant localisée dans un seul cycle. Il s'ensuit une conformation asymétrique de la molécule avec un cycle fortement perturbé (fréquences très inférieures à celles de l'état fondamental) et un cycle conservant à peu près la configuration aromatique de l'état fondamental. Les vibrations de chaque cycle sont actives dans le cas du radical RH' et de l'état S_1 . Lorsqu'elle est observée, la composante caractérisant le cycle fortement perturbé est indiquée avec le symbole " ' " dans le tableau B.3. Les fréquences indiquées dans ce tableau pour ces deux composantes à l'état fondamental correspondent en fait aux combinaisons en phase (actives en Raman) et en opposition de phase (actives en infrarouge) du mouvement des deux cycles. Nous pouvons constater que deux bandes de l'état singulet S_1 de 44BPY sont fortement déplacées vers les hautes fréquences lorsque l'on passe de l'acétonitrile à l'eau: ce sont les bandes attribuées au mode 8a du cycle non perturbé ($\Delta\nu = + 25 \text{ cm}^{-1}$) et au mode d'élongation intercycle ($\Delta\nu = + 15 \text{ cm}^{-1}$). Ces déplacements ont été corrélés à l'accroissement de polarité, mais aussi, surtout pour le mode 8a, au caractère protique du solvant dans le second cas. Ils traduisent une légère modification structurale de l'état S_1 due à l'établissement d'une liaison hydrogène dans les solvants protiques [97, 109]. Le mode 8a est en effet très sensible à la quaternisation de l'atome d'azote et une augmentation de sa fréquence en passant de l'acétonitrile à l'eau est caractéristique de la formation d'une liaison hydrogène. De plus, l'augmentation de la

fréquence d'élongation intercycle indique un renforcement de cette liaison dans l'eau et suggère que l'état S_1 adopte un certain caractère quinoïdal impliquant une plus grande délocalisation de l'excitation sur les deux cycles pyridyle de la molécule.

S_0 [6,9]	S_1 [97, 109, 110]		Radical anion [57, 75]	Radical N-hydro [56, 75]	Attribution
	Acétonitrile	Eau			
	1682	1698	1721		$2 * \nu_{1'}$
1607	1566	1591	1606	1589	8a
1589		1518		1649	8a'
1511	1490	1485	1506	1509	19a
			1477		$\nu_{1'} + \nu_{12}$
1297	1317	1332	1346	1344	ν_{ir}
1219	1217	1221	1227	1235	9a
1218				1199	9a'
1000	966	970	983	997	12
989				967	1
756	716	726	738	741	1'

Tableau B.3: Fréquences (en cm^{-1}) et attribution (selon la notation de Wilson) des raies Raman observées sur les spectres sondés à 380 nm pour l'état S_1 dans l'acétonitrile et dans l'eau, le radical anion dans l'acétonitrile et le radical N-hydrogéné dans l'eau de 44BPY. Les fréquences correspondantes pour l'état fondamental sont aussi répertoriées.

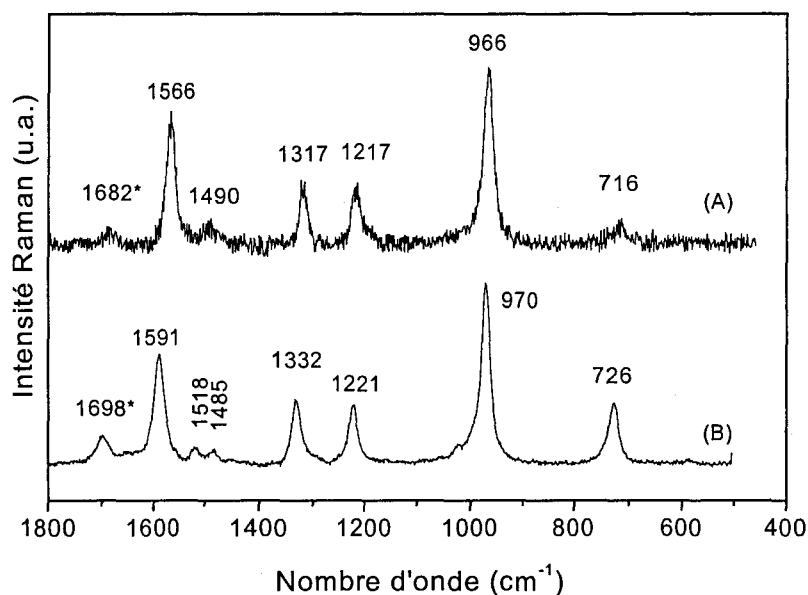


Figure B.8: Spectres Raman de résonance de l'état excité singulet S_1 de 44BPY (A) en solution dans CH_3CN , et (B) en solution dans l'eau. Les spectres sont enregistrés en résonance à 380 nm, 5 ps après photoexcitation des solutions à 254 nm. Les fréquences suivies du signe * correspondent à une bande de combinaison [97, 109].

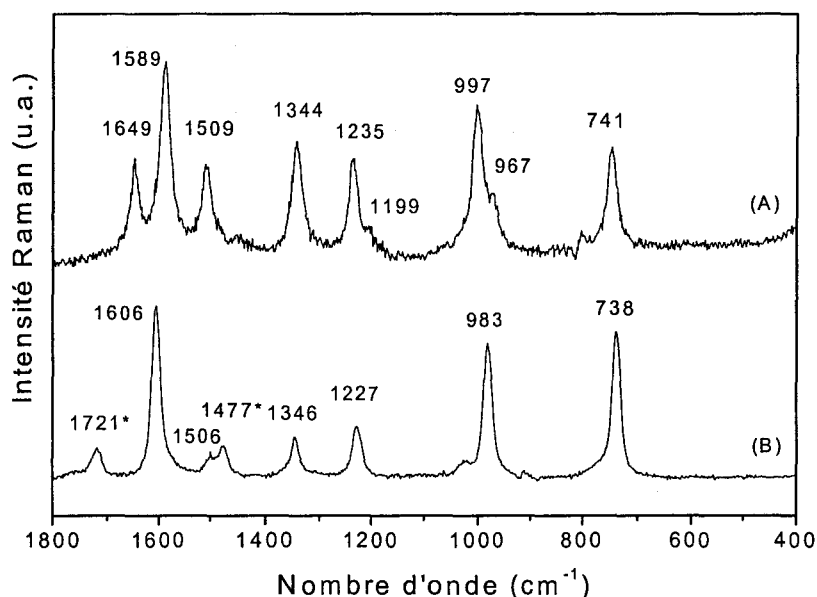


Figure B.9: Spectres Raman de résonance (A) du radical N-hydrogéné de 44BPY en solution dans l'eau en présence de 1 M DABCO [56], et (B) du radical anion de 44BPY en solution dans CH_3CN en présence de 0,1 M DABCO [57]. Les spectres sont enregistrés en résonance à 380 nm, respectivement, 1,5 ns et 1 ns après photoexcitation des solutions à 254 nm. Les bandes suivies du signe * correspondent à des harmoniques ou à des combinaisons.

B.2. Photoréduction dans l'acétonitrile.

Nous avons enregistré les spectres Raman de résonance résolus dans le temps à divers retards temporels (entre 10 ps et 1,5 ns) après photoexcitation à 254 nm de solutions de 44BPY (1.10^{-3} M) dans l'acétonitrile en présence de DABCO ou TEA à différentes concentrations. Ces spectres ont été enregistrés à 380 nm, soit, d'après les spectres d'absorption de ces espèces (voir figures B.2 et B.4) en conditions de résonance optimales pour l'état S_1 et le radical anion, en faible résonance pour le radical RH^{\cdot} et hors résonance pour l'état triplet.

B.2.1. En présence de DABCO.

Une série de spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation d'une solution de 44BPY dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de DABCO est représentée sur la figure B.10. En accord avec les résultats obtenus par absorption transitoire, le spectre à 10 ps est attribuable sans ambiguïté à l'état S_1 (bandes à 1566, 1317, 966 et 716 cm^{-1}). Celui-ci décline rapidement et a disparu complètement à 100 ps. Nous observons aussi la croissance de nouvelles bandes caractéristiques du radical anion (bandes à 1721, 1606, 1346, 983 et 738 cm^{-1} sur le spectre à 1 ns). Ces mesures nous ont donc, en premier lieu, permis de confirmer l'identité des espèces impliquées dans le mécanisme réactionnel: l'évolution observée par Raman est conforme à celle obtenue par absorption transitoire. De plus, on constate que la croissance du radical anion est faible pendant le déclin de l'état S_1 et ne devient importante qu'au-delà de 100 ps. Ceci confirme ainsi que la désactivation de l'état S_1 par DABCO est non productive et que le radical anion est essentiellement formé à partir de l'état triplet. Rappelons que le spectre de l'état triplet, hors résonance à 380 nm, n'est pas détectable dans ces conditions. D'autre part, nous pouvons observer que deux modes de vibration de cycle du radical anion, à savoir les modes 8a (1602 cm^{-1}) et 12 (978 cm^{-1}), subissent un déplacement faible, mais constant et parfaitement reproductible, vers les hautes fréquences d'environ 4-6 cm^{-1} entre 30 ps et 1 ns. Cet effet pourrait être attribué à de la relaxation vibrationnelle s'il avait lieu sur une échelle de temps plus courte (au maximum 50 ps). Il correspond donc à un autre phénomène de relaxation dont l'origine sera discutée par la suite.

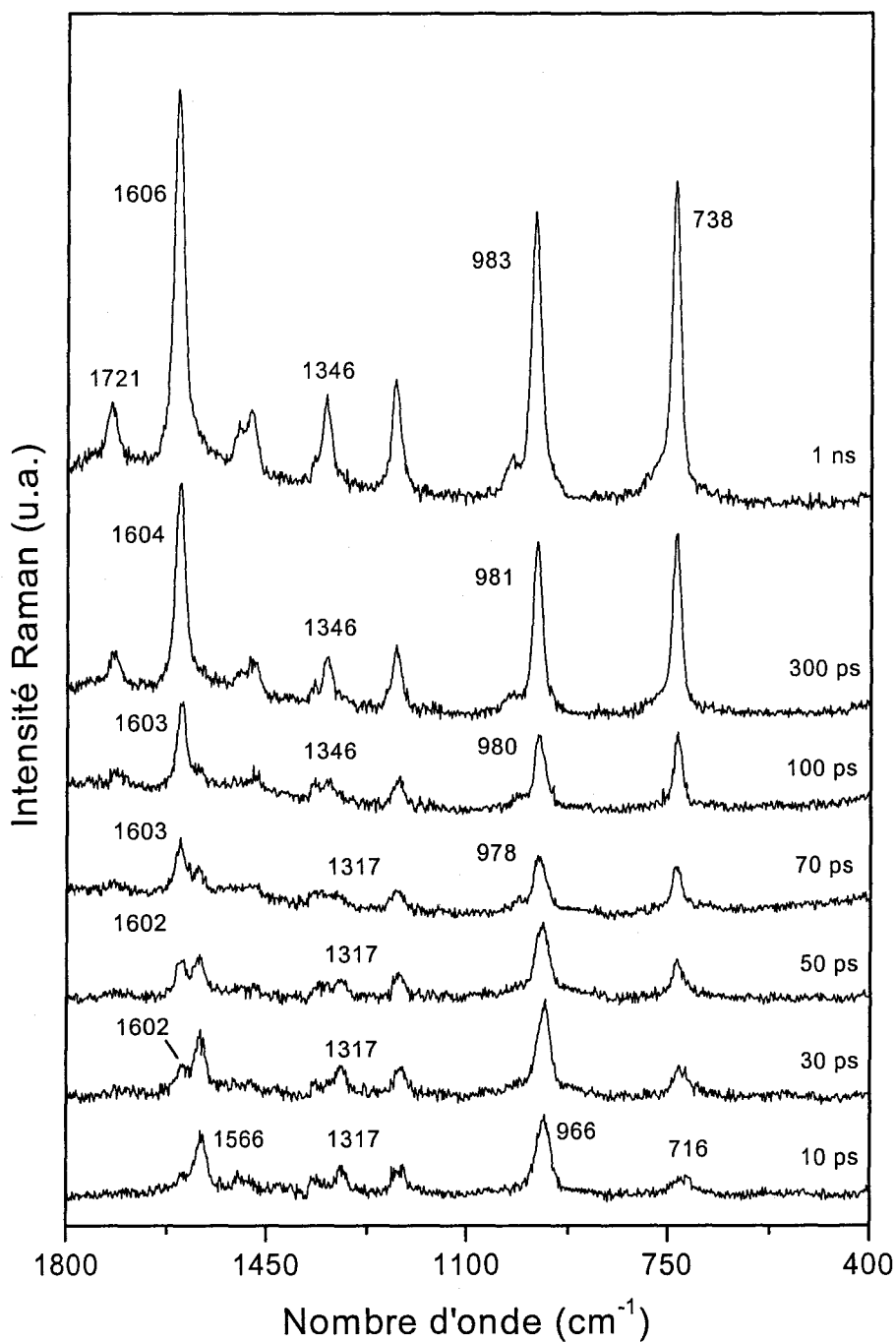


Figure B.10: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 10 et 1000 ps après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de DABCO (0,1 M) dans l'acétonitrile. La sonde est fixée à 380 nm. Les bandes de solvant sont soustraites.

B.2.2. En présence de TEA.

Sur la figure B.11 sont représentés les spectres Raman de résonance obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY dans l'acétonitrile en présence de 0,4 M TEA à différents temps entre 10 ps et 1 ns. Le spectre à 10 ps est principalement attribuable à l'état S_1 (bandes à 1567 et 970 cm^{-1}) avec une faible contribution de radical anion déjà présente (bandes à 1596 et 1721 cm^{-1}). Lorsque le retard pompe-sonde augmente, on observe le déclin rapide de S_1 (disparition en 100 ps de la bande à 1567 cm^{-1}) et la croissance du signal de l'anion, qui, comme dans le cas de DABCO, se poursuit jusqu'à 1 ns. Puis de nouvelles bandes apparaissent à partir de 200 ps (raies à 1500, 1577 et 1641 cm^{-1}) proches de celles caractérisant le spectre du radical N-hydrogéné. Les fréquences observées sont légèrement inférieures à celles du spectre de ce radical obtenu dans l'eau (figure B.9), mais correspondent à celles observées par ailleurs dans l'acétonitrile [56]. Les différences de fréquences résultent de la formation de liaison hydrogène dans l'eau sur le cycle non protoné du radical RH. On remarque que le spectre Raman de l'anion apparaît plus intense que celui du radical N-hydrogéné en fin de cinétique (à 1 ns) bien que, dans le spectre d'absorption obtenu dans les mêmes conditions (figure B.4), la contribution du radical est beaucoup plus intense que celle de l'anion. En fait, la forte intensité du spectre Raman de l'anion résulte d'un effet de résonance supérieur pour celui-ci ($\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$) que pour le radical RH ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) à la longueur d'onde de sonde utilisée, 380 nm. De nouveau, ces spectres confirment les résultats observés par absorption transitoire. Ils montrent de plus que, comme dans le cas de DABCO, la fréquence du mode 8a du radical anion subit un déplacement indiscutable entre 10 ps et 1 ns (de 1596 à 1605 cm^{-1}), alors que les fréquences du radical RH restent inchangées au cours du temps. Le déplacement que l'on observait dans le cas de DABCO pour la raie située vers 980 cm^{-1} n'est pas perceptible ici car une forte bande du radical N-hydrogéné, localisée à 986 cm^{-1} dans l'acétonitrile [56], est superposée à celle de l'anion.

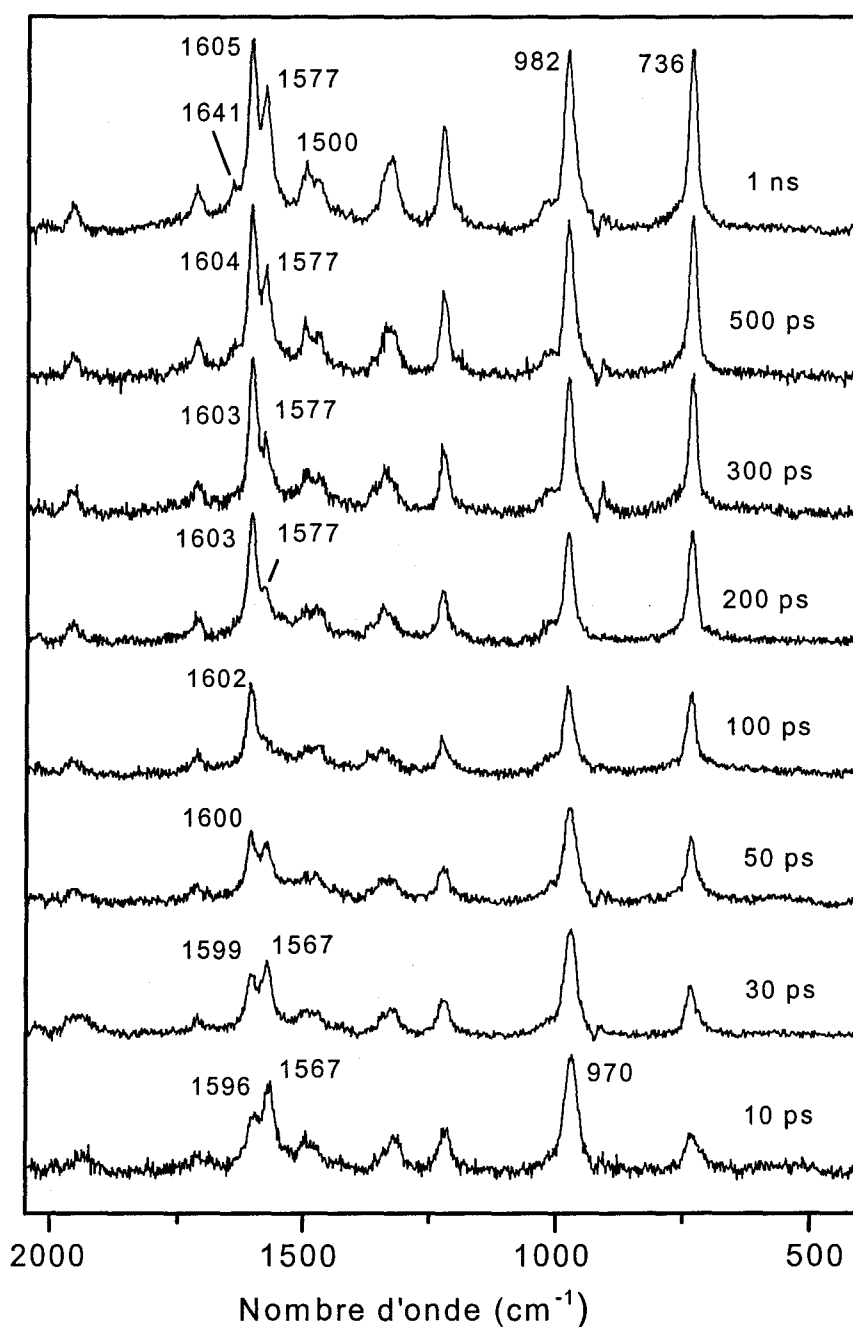


Figure B.11: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés entre 10 ps et 1 ns après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de TEA (0,4 M) dans l'acétonitrile. La sonde est fixée à 380 nm. Les bandes de solvant sont soustraites.

B.2.3. Discussion.

Nous avons pu observer sur les spectres Raman de résonance du radical anion formé par photoréduction de 44BPY en présence de DABCO comme de TEA un léger déplacement vers les hautes fréquences de certains modes de vibration entre 10 ps et 1 ns (notamment les raies attribuées aux modes 8a et 12). Cette augmentation dénote un phénomène de relaxation qui n'avait pas été mis en évidence par absorption transitoire. Nous avons déjà constaté qu'il ne pouvait être attribué à de la relaxation vibrationnelle. En fait, l'échelle de temps qui caractérise ce déplacement de fréquence, soit 1 ns, correspond au temps d'apparition prédit pour la paire d'ions par le modèle cinétique établi à partir des spectres d'absorption transitoire [54] (courbe en pointillés sur la figure B.5). Nous proposons donc d'attribuer cet effet à la dissociation de la paire en ions libres. L'augmentation de fréquence traduit une modification de la distribution de la densité électronique des cycles de la bipyridine, qui peut être expliquée par le fait que les environnements respectifs du radical anion dans la paire d'ions et de l'anion libre solvaté sont différents (disparition de l'interaction électronique entre le radical anion de 44BPY et le cation de l'amine lorsque la paire d'ions se dissocie, d'une part et accroissement de la solvation de l'ion libre, d'autre part). La différence de fréquence entre l'ion libre et l'ion engagé dans la paire est si faible qu'il est délicat de l'interpréter en termes de variation de structure. Nous pouvons toutefois suggérer que, le mode 8a étant une distorsion typiquement quinoïdale des cycles, l'accroissement de sa fréquence dans l'ion libre indique un renforcement des liaisons C_2C_3 (C_2C_3') et C_5C_6 (C_5C_6'), c'est à dire un affermissement du caractère quinoïdal de la structure des deux cycles pyridyle. Comme nous l'avons rappelé au paragraphe B.1.2, ce caractère quinoïdal est justement la caractéristique structurale essentielle de l'anion de 44BPY [57]. Il semble logique d'observer un raffermissement de cette caractéristique structurale lors de la dissociation de la paire d'ions, processus par lequel la séparation de charge est plus complète, c'est à dire l'identité de l'anion renforcée.

Dans le cas de la photoréduction de 44BPY par TEA, le transfert d'électron est suivi par un transfert de proton intrapaire formant le radical RH'. Un processus séquentiel similaire avait déjà été observé lors de la photoréduction des cétones par des amines tertiaires [43, 45, 112]. La réaction de transfert de proton intrapaire est favorisée, d'une part par la forte basicité du radical anion de 44BPY (pK_a (RH/R \cdot) > 14 [113]) et d'autre part par l'acidité très élevée du radical cation de l'amine tertiaire [114]. C'est un atome d'hydrogène en position α de l'azote qui migre pour former le radical α -amino [115]. L'absence de cette étape de transfert de proton intrapaire dans le cas de la photoréduction par DABCO provient de la faible acidité

du radical cation qui est due à la rigidité du squelette ponté qui ne peut pas se réarranger pour stabiliser la forme radicalaire α -amino [116]. La vitesse très élevée du transfert de proton intrapaire ($k_{tp} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) entre l'anion de 44BPY et le cation de TEA mesurée à l'aide des données obtenues par absorption transitoire [54] suggère que les ions dans la paire sont en contact direct, c'est à dire que, dans l'acétonitrile, c'est une paire d'ions de contact (CIP) qui se forme.

Il est raisonnable de penser que la géométrie d'équilibre des espèces 44BPY / TEA favorable au transfert de proton est différente de celle pour le transfert d'électron. C'est pourquoi, une étape préalable de réorientation semble nécessaire avant le transfert de proton, la configuration favorable à ce transfert devant être celle pour laquelle le radical anion de 44BPY et le cation de l'amine sont liés par liaison hydrogène. Deux cas peuvent se présenter:

- Si l'étape de réorientation est rapide par rapport au transfert de proton lui-même, la configuration pour laquelle les deux espèces sont liées par liaison hydrogène devrait être détectée majoritairement.
- Par contre, si la dynamique de réorientation est l'étape limitante, c'est à dire si le transfert de proton s'effectue dès que les deux ions sont en configuration favorable, la configuration pour laquelle les deux espèces sont liées par liaison hydrogène devrait avoir une durée de vie trop courte pour être observée.

Expérimentalement, les fréquences Raman de l'anion $R^{\cdot-}$ dans la paire d'ions observées en présence de DABCO (spectre à 100 ps de la figure B.10, par exemple), d'une part et de TEA (figure B.11), d'autre part sont sensiblement identiques. Comme nous le verrons dans la partie suivante (B.3.), elles sont nettement plus faibles que celles observées dans les solvants protiques tels que l'eau et les alcools où l'anion de 44BPY est lié par liaison hydrogène avec les molécules de solvant. De même, les fréquences caractérisant le radical anion libre (spectre à 1 ns des figures B.10 et B.11) restent inférieures à celles observées dans l'eau. Par conséquent, en aucun cas les spectres Raman de résonance ne mettent en évidence l'existence d'une liaison hydrogène entre le radical anion de 44BPY et le cation de l'amine. En particulier, le spectre de $R^{\cdot-}$ dans la paire d'ions ($R^{\cdot-}, TEA^+$) montre clairement que les deux ions ne sont pas liés par liaison hydrogène malgré l'existence d'un processus ultrarapide de transfert de proton intrapaire entre ces deux ions. Nous concluons donc que l'étape limitante dans le processus de transfert de proton est la réorientation des deux ions au sein de la paire et non le saut de proton lui-même. Une conclusion similaire avait déjà été envisagée pour le transfert

de proton intrapaire entre la benzophénone et la N, N'-diméthylaniline à partir de l'analyse de l'effet isotopique H^+ / D^+ sur la vitesse de réaction [47].

En conclusion, nous avons montré que, dans l'acétonitrile:

- la spectrométrie Raman de résonance est suffisamment sensible aux faibles interactions intermoléculaires pour permettre de distinguer l'ion libre $(44BPY^-)_{solv}$ de son analogue engagé dans la paire d'ions de type $(44BPY^-, amine^+)$. La dissociation de la paire d'ions est caractérisée par un accroissement de fréquence de certains modes de vibration identique en présence de DABCO et de TEA.
- les deux ions dans la paire ne sont pas liés par liaison hydrogène même dans le cas du cation très acide TEA^+ . Le processus de transfert de proton intrapaire ultrarapide:



est donc gouverné par l'étape de réorientation des ions dans la paire permettant de trouver une configuration propice au transfert.

B.3. Photoréduction en solutions aqueuses.

Nous avons étudié par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps la photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'eau, mais aussi dans des mélanges eau / acétonitrile. Puisque l'eau est capable de former des liaisons hydrogène avec les réactifs 44BPY, DABCO et TEA, nous avons étudié en parallèle par spectrométrie Raman l'état d'association de ces molécules en fonction de la teneur en eau de la solution pour connaître l'état du système avant excitation. Enfin, nous avons effectué quelques mesures en milieu très basique pour étudier l'influence du pH sur les processus. Nous avons surtout étudié la réaction de photoréduction par DABCO pour laquelle il n'y a pas de processus de transfert de proton intrapaire. Ce cas est en effet plus simple pour analyser les processus de transfert de proton intermoléculaire entre soluté et solvant. Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres Raman de résonance sont identiques à celles des mesures effectuées dans l'acétonitrile. Des séries de spectres ont été enregistrées à différents temps entre 10 ps et 1,5 ns après photoexcitation à 254 nm de solutions de 44BPY (1.10^{-3} M). Les spectres sont enregistrés à 380 nm.

B.3.1. En présence de DABCO.

B.3.1.1. Etat de solvation des réactifs avant excitation.

Nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la solvation de l'état fondamental de 44BPY et de DABCO en solution aqueuse. En effet, ces deux molécules étant accepteurs de proton ($pK_a = 4,82$ [113] et $8,82$ [117], respectivement), elles sont susceptibles de se lier avec les molécules d'eau par liaison hydrogène, même à pH très basique. Il est important de connaître l'état d'association des réactifs avec l'eau préalablement à l'excitation photolytique. Pour les hétérocycles azotés dérivés de la pyridine, il est possible de distinguer les molécules liées par liaison hydrogène des molécules non liées par la valeur de certaines fréquences de vibration. Ainsi, il a été montré pour la pyridine [118, 119] que le mode de respiration de cycle 12, situé vers 1000 cm^{-1} , est particulièrement sensible à la présence de liaison hydrogène, passant d'environ 995 cm^{-1} pour la molécule libre à 1004 cm^{-1} pour la molécule liée. Puisque ce mode est actif et intense en Raman, nous avons enregistré et analysé les spectres Raman à transformée de Fourier de solutions de 44BPY dans diverses solutions binaires $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$. D'autres vibrations de 44BPY se sont avérées sensibles à la présence de liaison hydrogène, tels les modes 8a (déplacement de 1615 à 1622 cm^{-1}), 19a (1507 à 1514 cm^{-1}), 1 (756 à 764 cm^{-1}), mais nous avons restreint notre analyse au mode 12 car ce mode est à la fois le plus intense, celui montrant le plus gros effet et le plus distinct des raies des solvants utilisés et également de DABCO.

Sur la figure B.12 sont représentés les spectres FT-Raman (entre 1040 et 960 cm^{-1}) de 44BPY en solution (1.10^{-2} M) pour différents mélanges $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ et sur la figure B.13 l'évolution de la fréquence du mode 12 de 44BPY en fonction du pourcentage volumique d'eau dans la solution.

Nous constatons une croissance très rapide de la fréquence du mode 12 de 44BPY lorsque l'on augmente la quantité d'eau de 0 à 10 % (déplacement de 997 à 1005 cm^{-1}) suivie d'une croissance nettement plus lente, mais continue, de 10 à 100 % (déplacement de 1005 à 1010 cm^{-1}). Cette évolution montre sans ambiguïté que l'établissement de liaisons hydrogène sur l'ensemble de la population de 44BPY est total dès 10 %. Au-delà de cette proportion, le lent déplacement de la bande vers les hautes fréquences peut être attribué à un renforcement de cette liaison hydrogène, en raison soit de l'accroissement de polarité de la solution (caractère dissociant de l'eau), soit de l'extension des domaines d'eau autour des molécules de soluté. En effet, il a été montré que les solutions binaires d'acétonitrile et d'eau sont hétérogènes

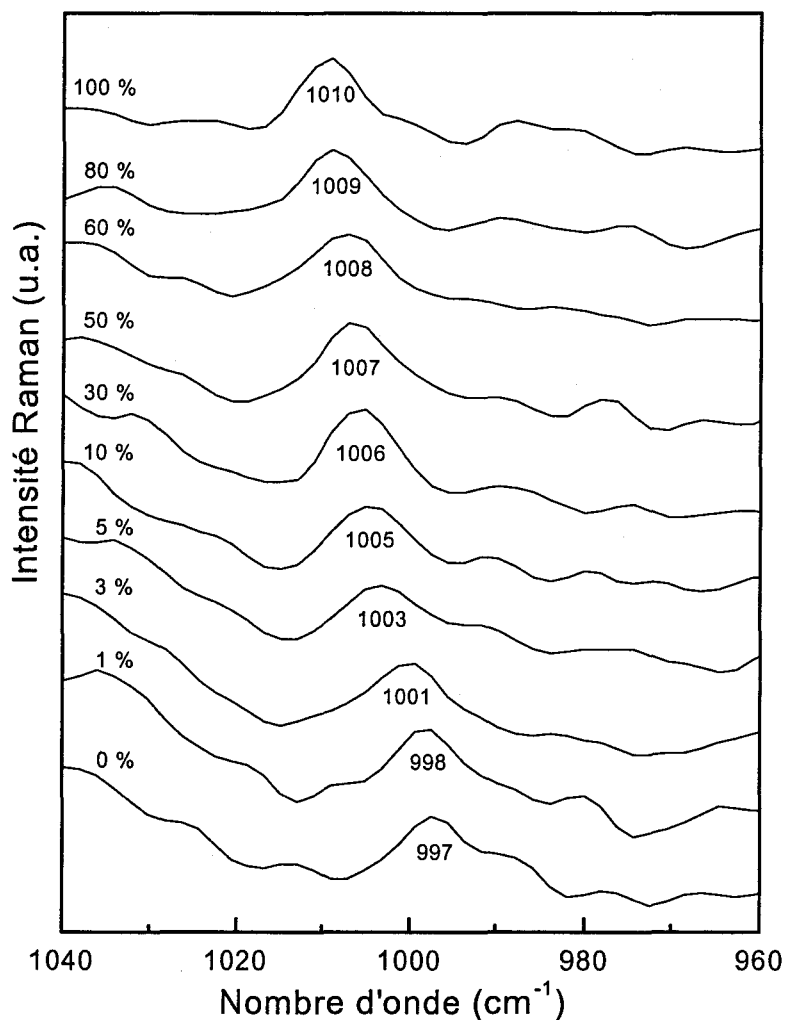


Figure B.12: Spectres FT-Raman de 44BPY (1.10^{-2} M) en solution dans différents mélanges $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (le % volumique en eau est indiqué).

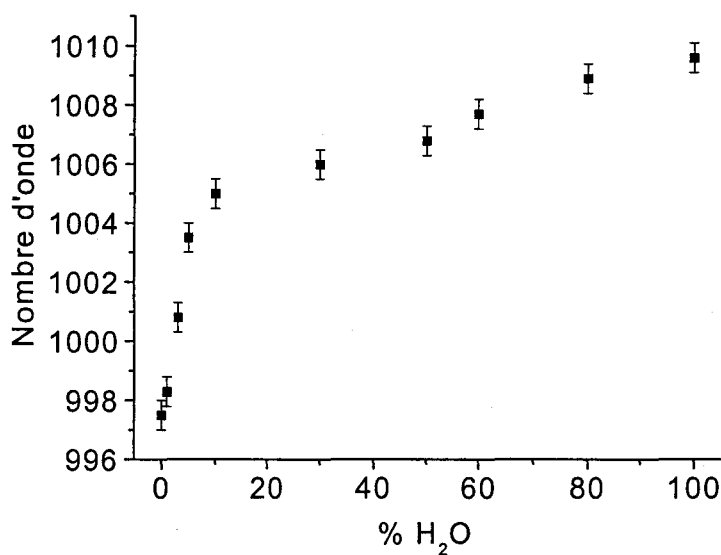


Figure B.13: Evolution de la fréquence du mode 12 de 44BPY en fonction du % volumique d'eau dans l'acétonitrile (barres d'erreur: $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$).

à l'échelle microscopique et sont constituées de microdomaines de chacun des deux solvants, dont la taille croît avec la fraction molaire [120-122]. Des résultats quantitativement identiques (même évolution de fréquence, même seuil d'établissement de la liaison hydrogène) sont observés si on ajoute à la solution 1 M de DABCO.

La même technique d'analyse a été utilisée pour établir l'état d'association entre DABCO et l'eau. Une raie Raman vers 970 cm^{-1} , attribuée à une bande d'élongation C-C de DABCO [123], s'est avérée particulièrement sensible à la composition du mélange binaire. Sur la figure B.14 sont représentés les spectres FT-Raman, entre 1010 et 930 cm^{-1} , de DABCO en solution (1 M) pour différentes solutions binaires $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ et sur la figure B.15, l'évolution de la bande considérée en fonction du pourcentage volumique d'eau dans la solution. Une évolution spectrale assez similaire à celle observée pour 44BPY montre que la formation de liaison hydrogène entre DABCO et les molécules d'eau a également lieu entre 0 et 10 % d'eau dans l'acétonitrile.

B.3.1.2. Photoréduction dans l'eau.

Des mesures Raman ont été effectuées pour différentes concentrations de DABCO. La figure B.16 montre, par exemple, l'évolution temporelle des spectres Raman de résonance enregistrés entre 20 ps et 1 ns après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY dans l'eau en présence de 1 M de DABCO. Le spectre obtenu pour un retard pompe-sonde de 20 ps est caractéristique de l'état S_1 de 44BPY en milieu aqueux (bandes à 1591 , 970 et 726 cm^{-1}). A 100 ps, ce spectre a totalement disparu (extinction des raies à 970 et 726 cm^{-1}) et de nouvelles bandes apparaissent et évoluent jusque 1 ns. Deux contributions peuvent être distinguées:

- Le spectre final présent 1 ns après photoexcitation (bandes à 1649 , 1589 , 1509 cm^{-1}) est caractéristique du radical N-hydrogéné de 44BPY en milieu aqueux (spectre A de la figure B.9). L'intensité de ce spectre augmente de façon continue entre 100 ps et 1 ns.
- Une seconde contribution spectrale est présente de façon intermédiaire à temps plus courts, caractérisée par une raie à 1611 cm^{-1} . Son intensité diminue entre 100 ps et 400 ps, parallèlement à l'apparition du radical RH \cdot .

Afin d'obtenir une meilleure caractérisation de ce spectre, nous avons soustrait la contribution du radical N-hydrogéné (spectre à 1 ns) du spectre enregistré à 100 ps après normalisation. Le spectre résiduel est représenté sur la figure B.17 (spectre A).

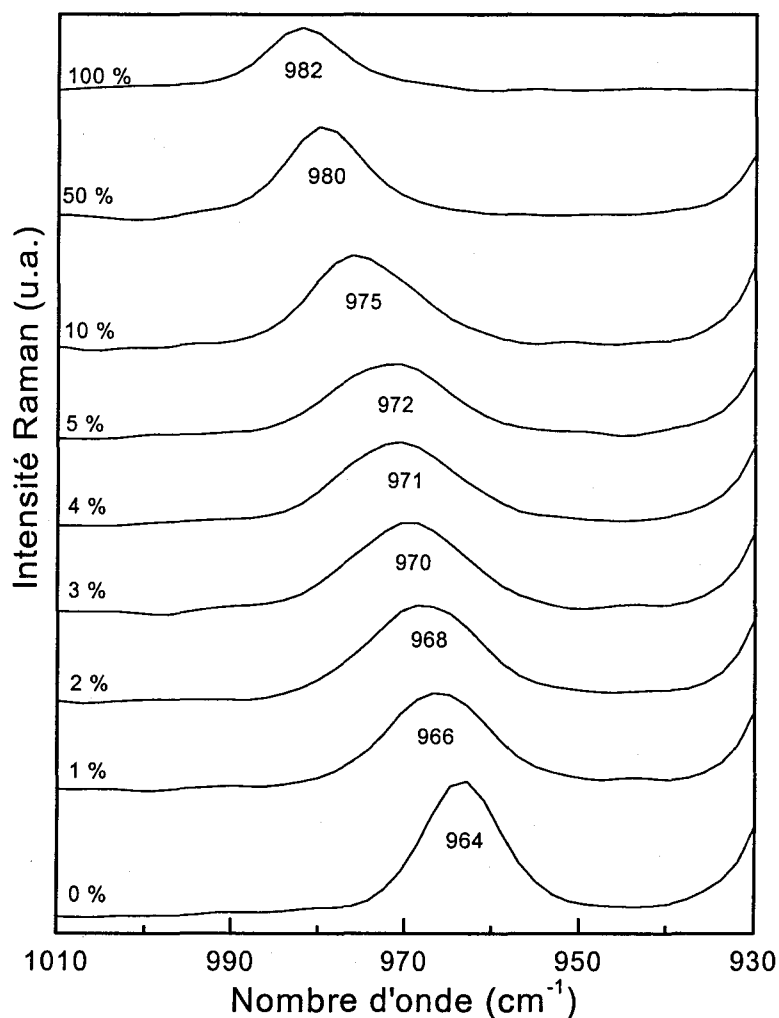


Figure B.14: Spectres FT-Raman de DABCO (1 M) en solution dans différents mélanges binaires $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (le % volumique en eau est indiqué).

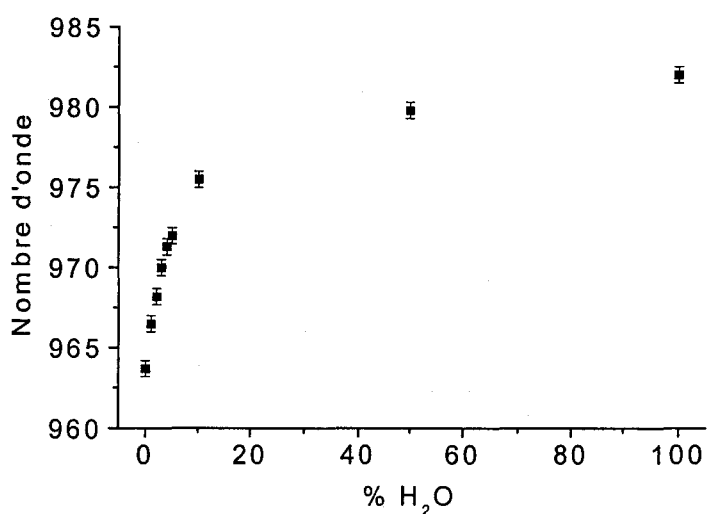


Figure B.15: Evolution de la fréquence de la raie Raman de DABCO observée dans la région $950\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ en fonction du % volumique en eau dans l'acétonitrile (barres d'erreur: $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$).

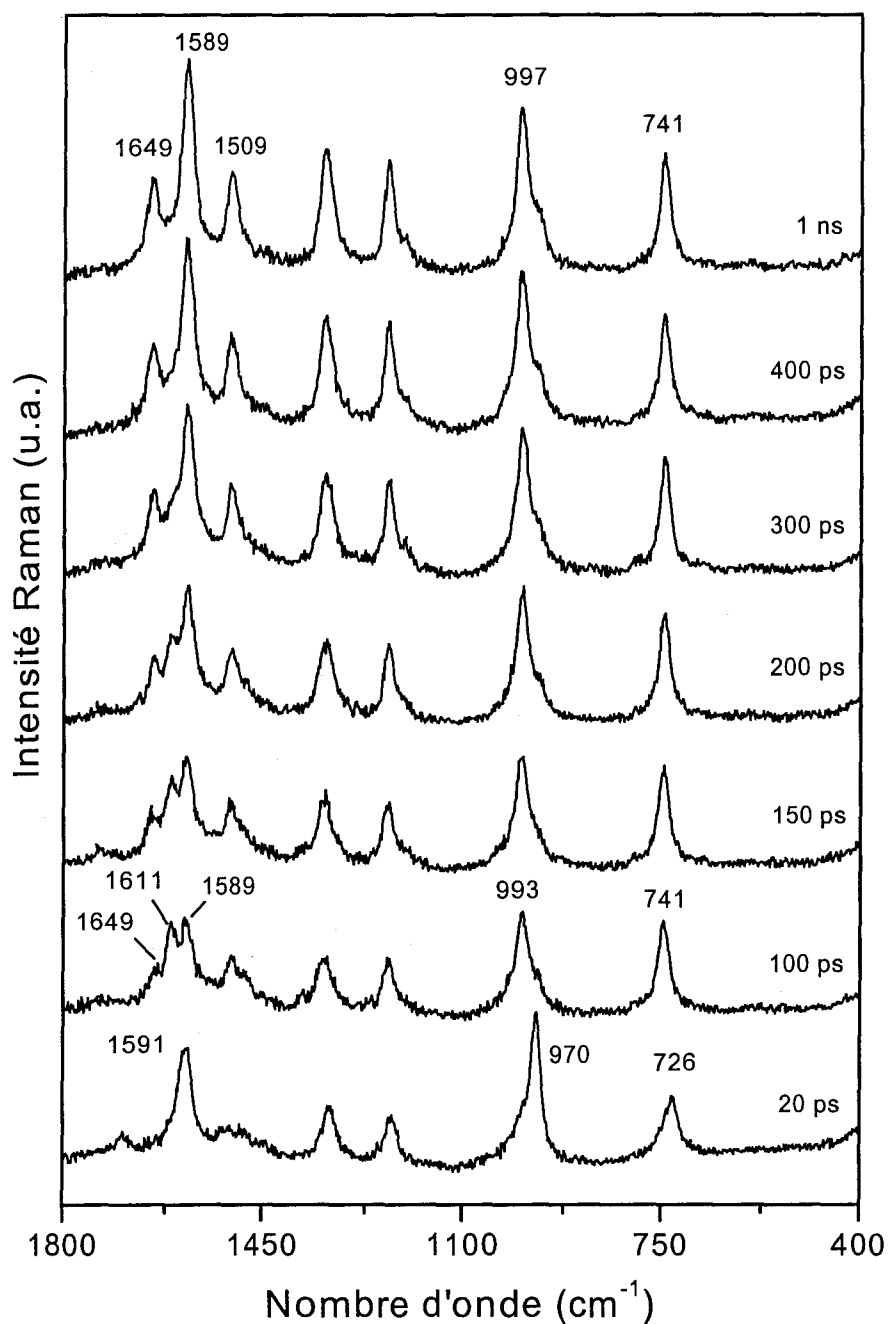


Figure B.16: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de DABCO (1 M) dans l'eau. La sonde est fixée à 380 nm.

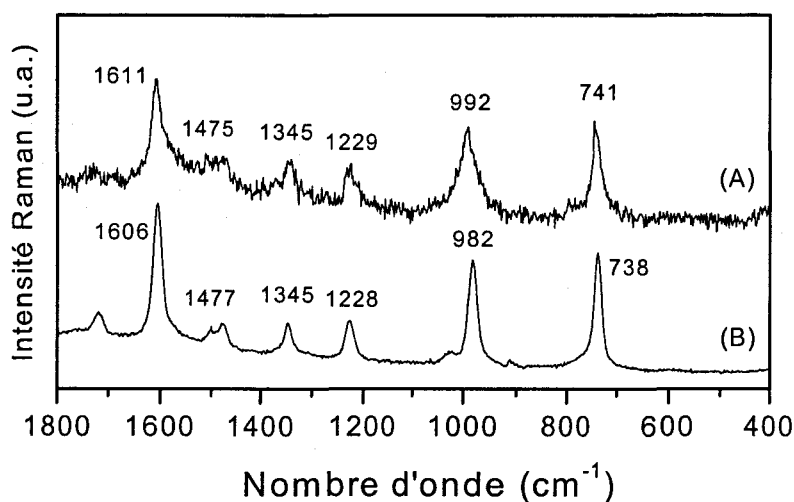


Figure B.17: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps du radical anion de 44BPY (1.10^{-3} M) enregistrés (A) dans l'eau ($\Delta t = 100$ ps) en présence de 1 M DABCO après soustraction du spectre du radical RH \cdot et (B) dans l'acétonitrile, 1 ns après photoexcitation d'une solution contenant 0,1 M DABCO.

Une analogie évidente est observable entre ce spectre et celui du radical anion enregistré dans l'acétonitrile, également donné pour comparaison (spectre B). Ce résultat confirme la présence du radical anion lors de la photoréduction de 44BPY par les amines dans l'eau, en accord avec les résultats d'absorption transitoire. L'évolution temporelle des spectres Raman confirme également que le radical N-hydrogéné est formé par protonation du radical anion. Cependant, nous pouvons constater que certaines bandes de R \cdot^- dans l'acétonitrile (raies à 1606, 982 et 738 cm^{-1}) sont déplacées vers les hautes fréquences dans l'eau (1611, 992 et 741 cm^{-1}). Ces bandes ont été attribuées, respectivement, aux modes 8a, 12 et 1 (selon la notation de Wilson) [57]. Ce sont des modes, qui à l'état fondamental ou à l'état de radical N-hydrogéné se sont révélés particulièrement sensibles aux modifications de l'environnement, et notamment à la présence de liaison hydrogène sur les atomes d'azote. Nous attribuons donc les variations de fréquence observées pour le radical anion de 44BPY entre les deux solvants à la formation, en solution aqueuse, de liaisons hydrogène entre l'anion et le solvant. D'autre part, contrairement à ce que nous avons remarqué dans l'acétonitrile, aucune variation de fréquence au cours du temps n'est observable pour le radical anion entre 50 et 400 ps.

B.3.1.3. Influence du pH.

La figure B.18 montre les spectres Raman de résonance enregistrés entre 100 et 1500 ps après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY dans l'eau contenant 1,6 M de DABCO. L'évolution spectrale est semblable à celle observée en présence de 1 M de DABCO (figure B.16). Cependant, la cinétique observée est différente. D'une part, le spectre de l'anion est dominant à 100 ps, ce qui n'était pas le cas dans la solution de DABCO de concentration 1 M; ceci est dû à l'accroissement de la vitesse du processus de transfert d'électron:



lorsque la concentration de DABCO croît. D'autre part, nous pouvons constater que le radical anion est toujours présent sur le spectre enregistré à 1,5 ns (bande à 1611 cm^{-1}). Il semble que la protonation ne soit pas complète.

Par ailleurs, les spectres Raman de résonance enregistrés après photoexcitation d'une solution de 44BPY dans l'eau en présence de DABCO (1 M) et de KOH (1 M) sont représentés sur la figure B.19. Comme attendu, les spectres à temps courts (entre 20 et 200 ps) sont similaires à ceux obtenus avec la même concentration de DABCO mais en absence de KOH (figure B.16). La présence de KOH ne modifie pas la cinétique de transfert d'électron. Par contre, à temps plus longs, on observe, comme dans la mesure précédente où la concentration en DABCO était portée à 1,6 M (figure B.18), la persistance du spectre de l'anion (bande à 1611 cm^{-1}) au-delà de 1,5 ns. Les fréquences observées pour le radical anion en présence ou en absence de KOH sont identiques, indiquant que l'ion est toujours engagé dans une liaison hydrogène avec l'eau. Aucune variation de fréquence n'est observée entre 20 ps et 1,5 ns.

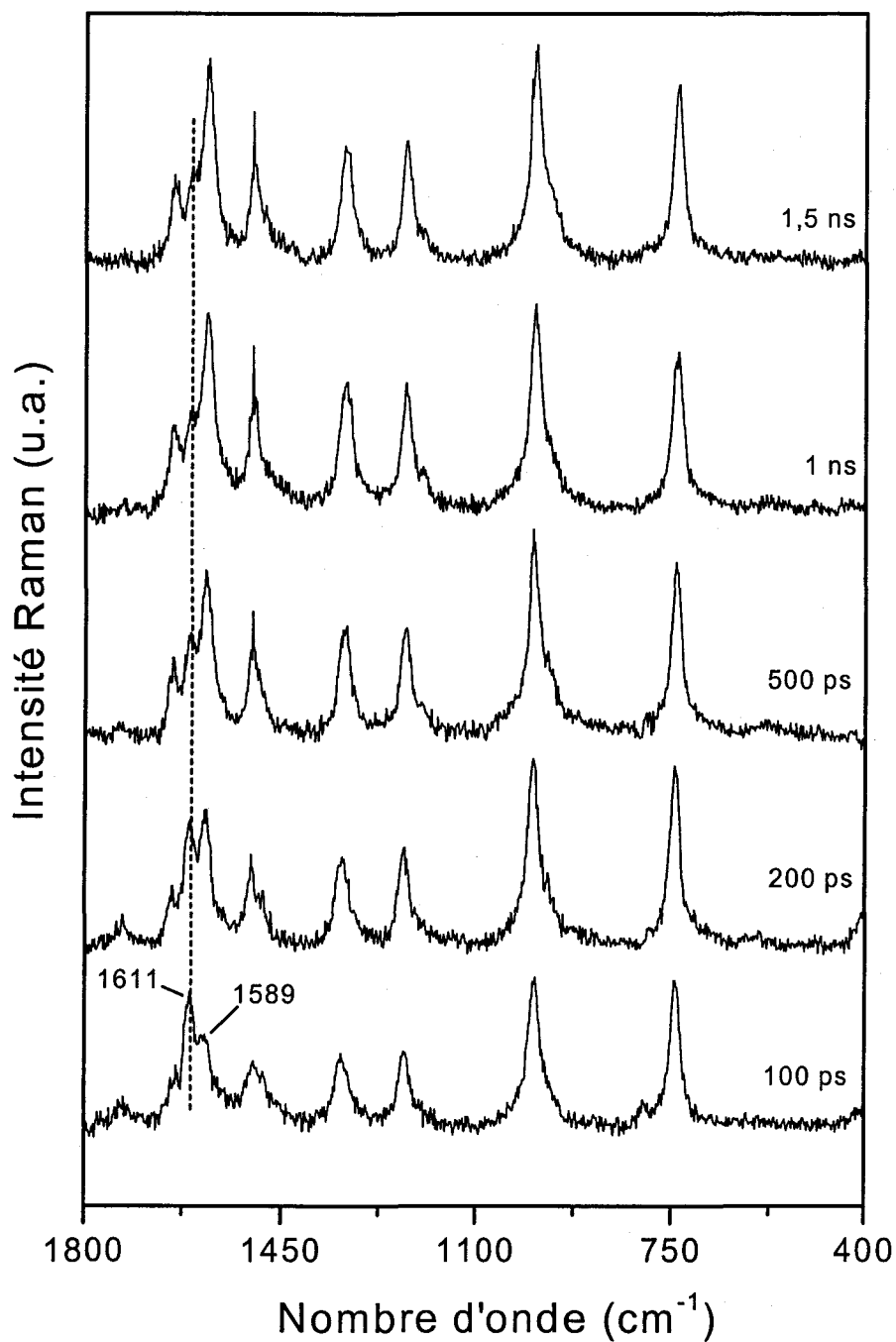


Figure B.18: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de DABCO (1,6 M) dans l'eau. La sonde est fixée à 380 nm.

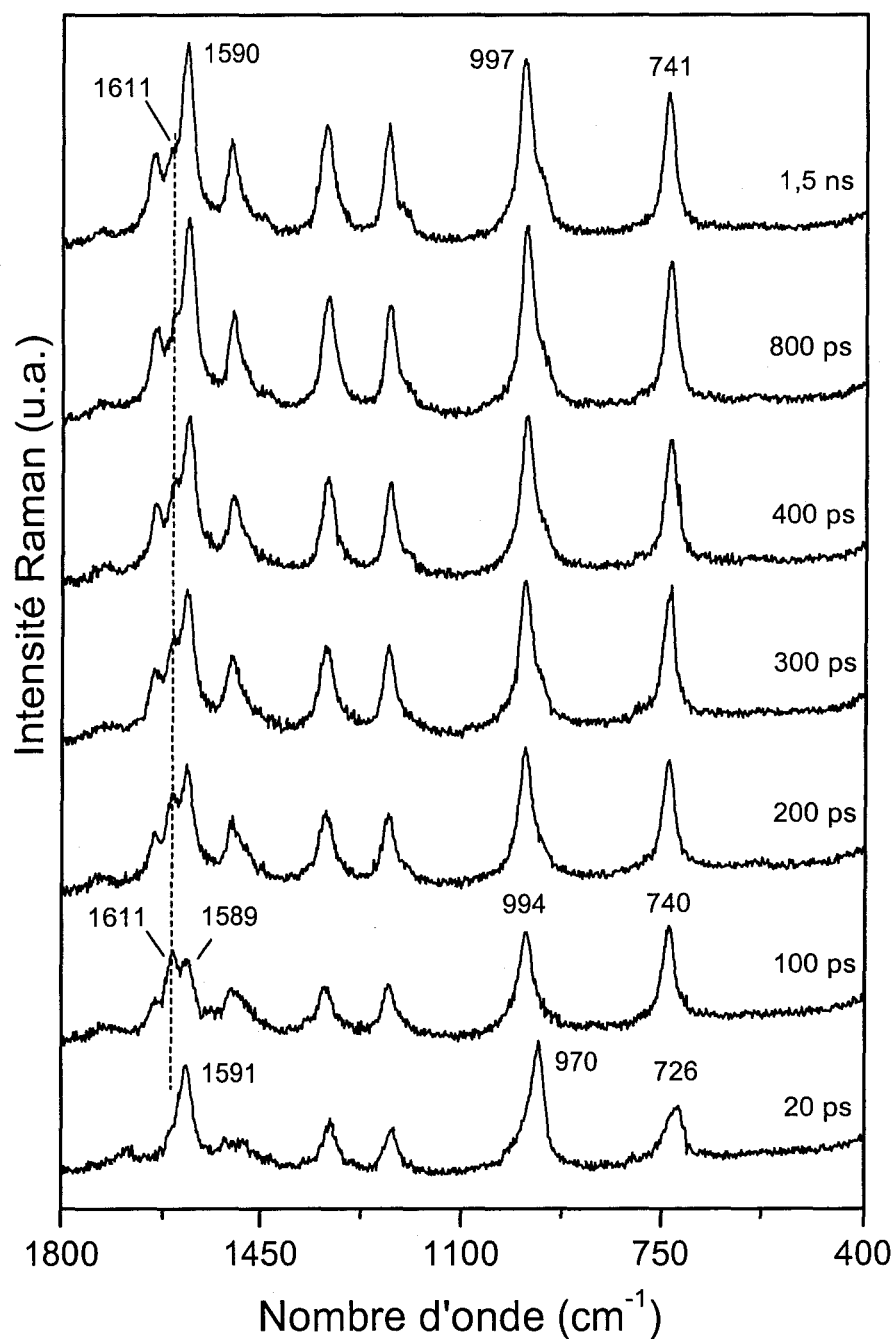


Figure B.19: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de DABCO (1 M) dans l'eau en présence de KOH (1 M). La sonde est fixée à 380 nm.

B.3.1.4. Photoréduction dans des mélanges CH₃CN / H₂O.

Nous avons, en premier lieu, étudié l'évolution temporelle des spectres Raman de résonance enregistrés entre 10 ps et 1,5 ns après photoexcitation de solutions de 44BPY et de DABCO dans différents mélanges acétonitrile / eau. Sur les figures B.20 et B.21 sont représentés, par exemple, les spectres obtenus pour des solutions contenant 60 % et 20 % d'eau en volume, respectivement, en présence de 0,8 M DABCO.

En présence de 60 % d'eau (figure B.20), le spectre à 20 ps est caractéristique de l'état singulet de 44BPY. A 100 ps, ce spectre a totalement disparu (extinction de la bande à 726 cm⁻¹) et de nouvelles bandes apparaissent, caractéristiques du spectre du radical anion (bande à 1611 cm⁻¹) et du radical N-hydrogéné (raie à 1585 cm⁻¹). L'évolution spectrale ressemble à celle de l'eau pure, mais la cinétique de formation du radical RH[•] est nettement plus lente: il reste encore un peu de radical anion à 1,5 ns alors que celui-ci avait entièrement disparu dans l'eau pure dès 400 ps (figure B.16).

En présence de 20 % d'eau (figure B.21), la cinétique de formation du radical N-hydrogéné est si lente que l'on devine à peine sa présence à 1,5 ns sous forme d'un épaulement à 1584 cm⁻¹. L'évolution spectrale est très proche de celle observée dans l'acétonitrile pur. Cependant, nous pouvons constater que, dans les mélanges CH₃CN (80 %) / H₂O (20 %) et CH₃CN (40 %) / H₂O (60 %), les fréquences de l'anion sont identiques à celles trouvées dans l'eau pure, indiquant que le radical anion produit est lié par liaison hydrogène à des molécules d'eau. D'autre part, un second point commun avec l'évolution spectrale dans ces mélanges binaires et celle dans l'eau pure est le fait qu'aucune variation dans les fréquences du radical anion ne soit discernable au cours du temps, contrairement à ce qui était observé dans l'acétonitrile pur. L'anion est donc lié par liaison hydrogène dès sa formation.

Afin de déterminer, ensuite, le seuil de solvatation du radical anion par l'eau dans les mélanges CH₃CN / H₂O, nous avons enregistré les spectres Raman de résonance de l'anion produit 1,5 ns après photoréduction de 44BPY en présence de DABCO (0,4 M) dans différents mélanges CH₃CN / H₂O de composition en eau variant de 0 à 10 % (v/v). Ces spectres sont représentés sur la figure B.22.

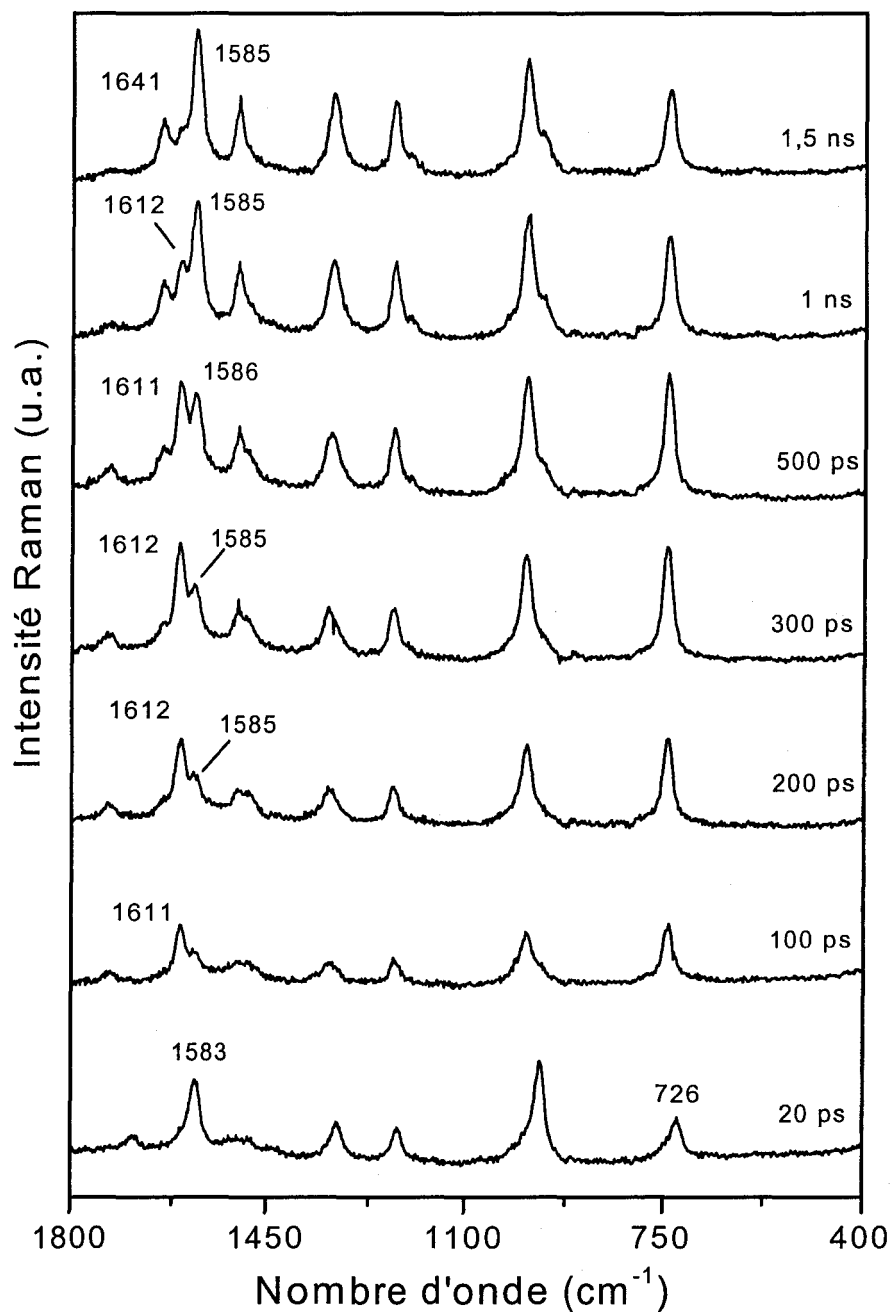


Figure B.20: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenu après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de DABCO (0,8 M) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (40 / 60). La sonde est fixée à 380 nm.

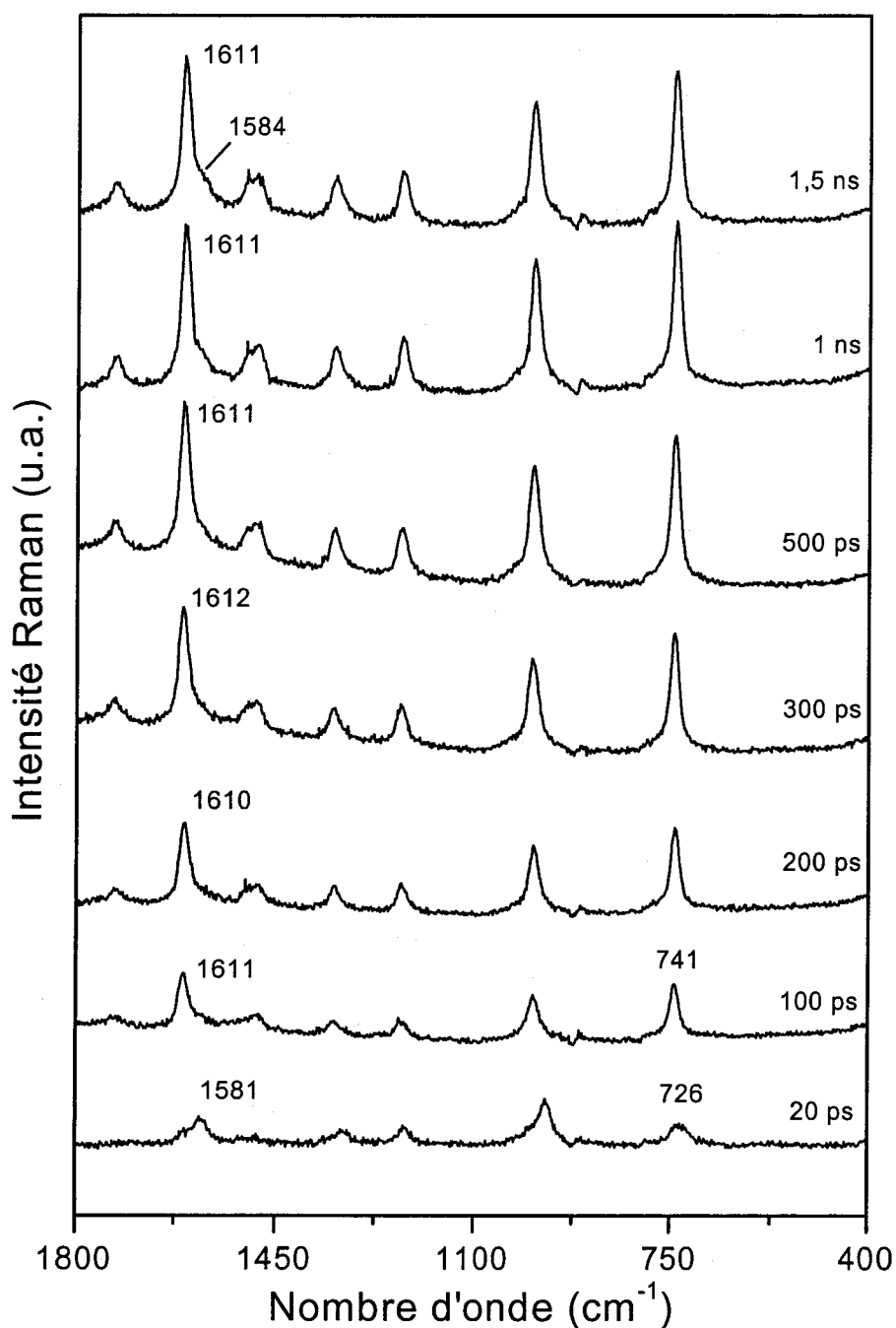


Figure B.21: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenu après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de DABCO (0,8 M) dans un mélange CH₃CN / H₂O (80 / 20). La sonde est fixée à 380 nm.

Nous avons également porté l'évolution de la fréquence du mode 8a en fonction du pourcentage volumique en eau sur la figure B.23. Nous pouvons constater que la fréquence croît rapidement jusqu'à 8 %, seuil pour lequel elle atteint la valeur observée dans l'eau pure, ce qui indique que, aux alentours de 8 % d'eau dans la solution, toutes les espèces anioniques R^- sont liées par liaison hydrogène avec les molécules d'eau. On remarque que ce seuil est voisin de celui mesuré pour l'établissement de liaison hydrogène à l'état fondamental (partie B.3.1.1.), c'est à dire que, approximativement, l'anion produit par photoréduction est lié par liaison hydrogène à l'eau si la liaison hydrogène existait déjà dans l'état fondamental.

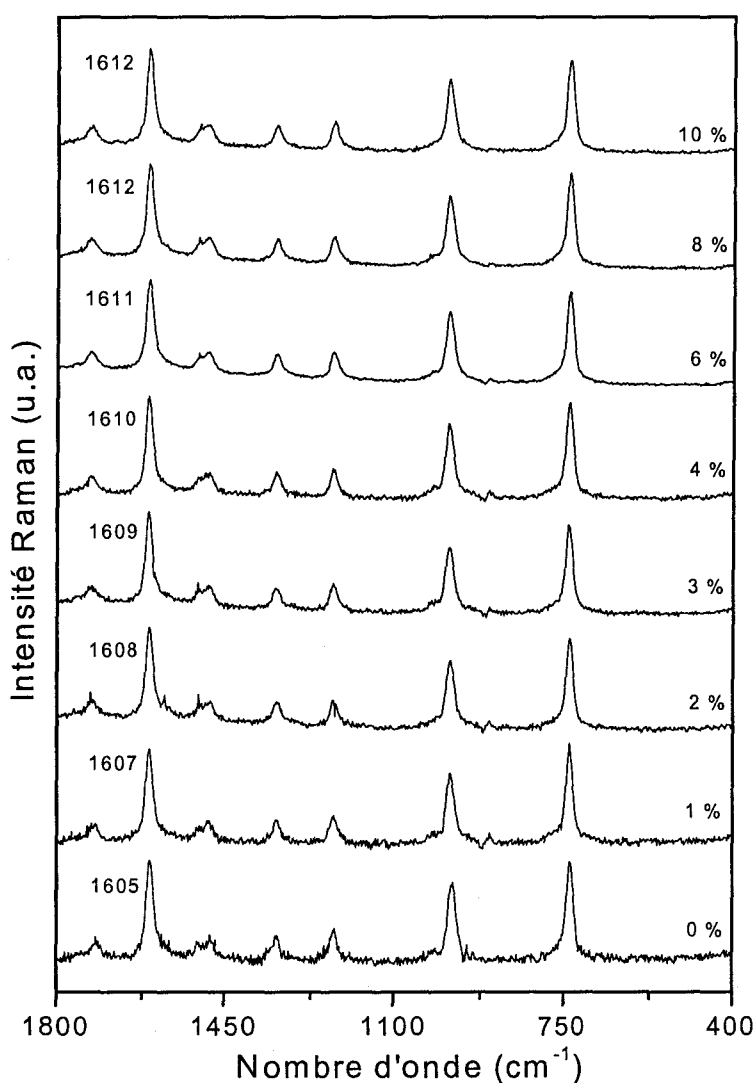


Figure B.22: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 1,5 ns après photoexcitation à 254 nm de solutions de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de DABCO (0,4 M) dans des mélanges CH₃CN / H₂O (le % volumique d'eau est indiqué). La sonde est fixée à 380 nm.

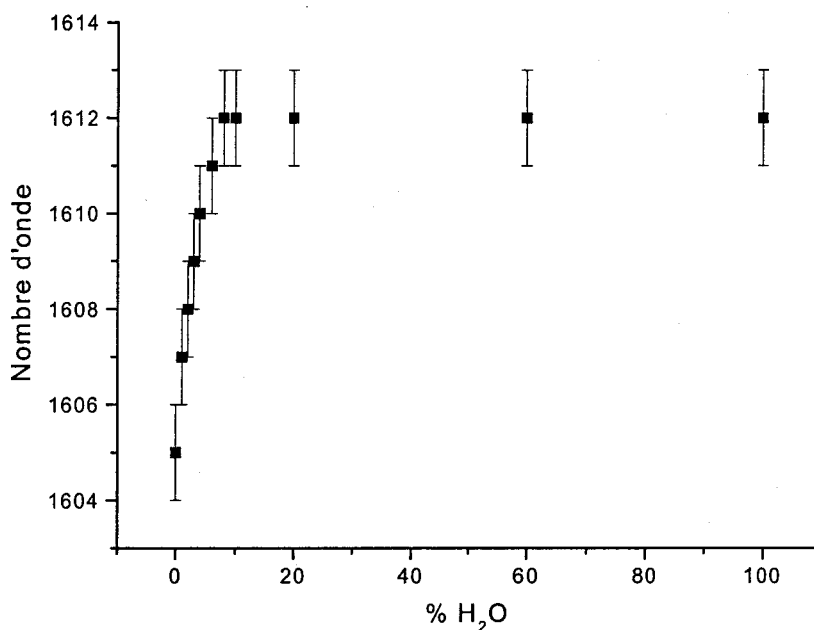


Figure B.23: Evolution de la fréquence du mode 8a de 44BPY en fonction du % volumique d'eau dans l'acétonitrile (barres d'erreur: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$).

B.3.2. En présence de TEA.

La même démarche expérimentale que celle entreprise pour DABCO a été effectuée pour l'étude de la photoréduction de 44BPY par TEA en solution aqueuse. Sur les figures B.24 et B.25 sont représentés les spectres Raman de résonance enregistrés pour des temps compris entre 20 ps et 1,5 ns après photoexcitation de solutions de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et de TEA (0,4 M) dans des mélanges $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ comprenant, respectivement, 12 et 24 % d'eau (v/v). Enfin, la figure B.26 montre des spectres enregistrés à 1,5 ns après excitation de solutions de 44BPY et TEA (0,4 M) dans des mélanges $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ de composition en eau variant de 0 à 30 % (v/v).

En présence d'eau dans la solution (figures B.24 et B.25), l'évolution spectrale est globalement identique à celle observée précédemment en présence de DABCO, à savoir la disparition rapide de l'état excité S_1 (bande à 1582 cm^{-1}), puis l'apparition du radical anion (raie à 1611 cm^{-1}), et enfin, la protonation lente de cet anion pour former le radical N-hydrogéné (raie à 1581 cm^{-1}), avec une cinétique d'autant plus rapide que la quantité d'eau est importante. Aucune variation dans les fréquences du radical anion n'est observable au cours du temps.

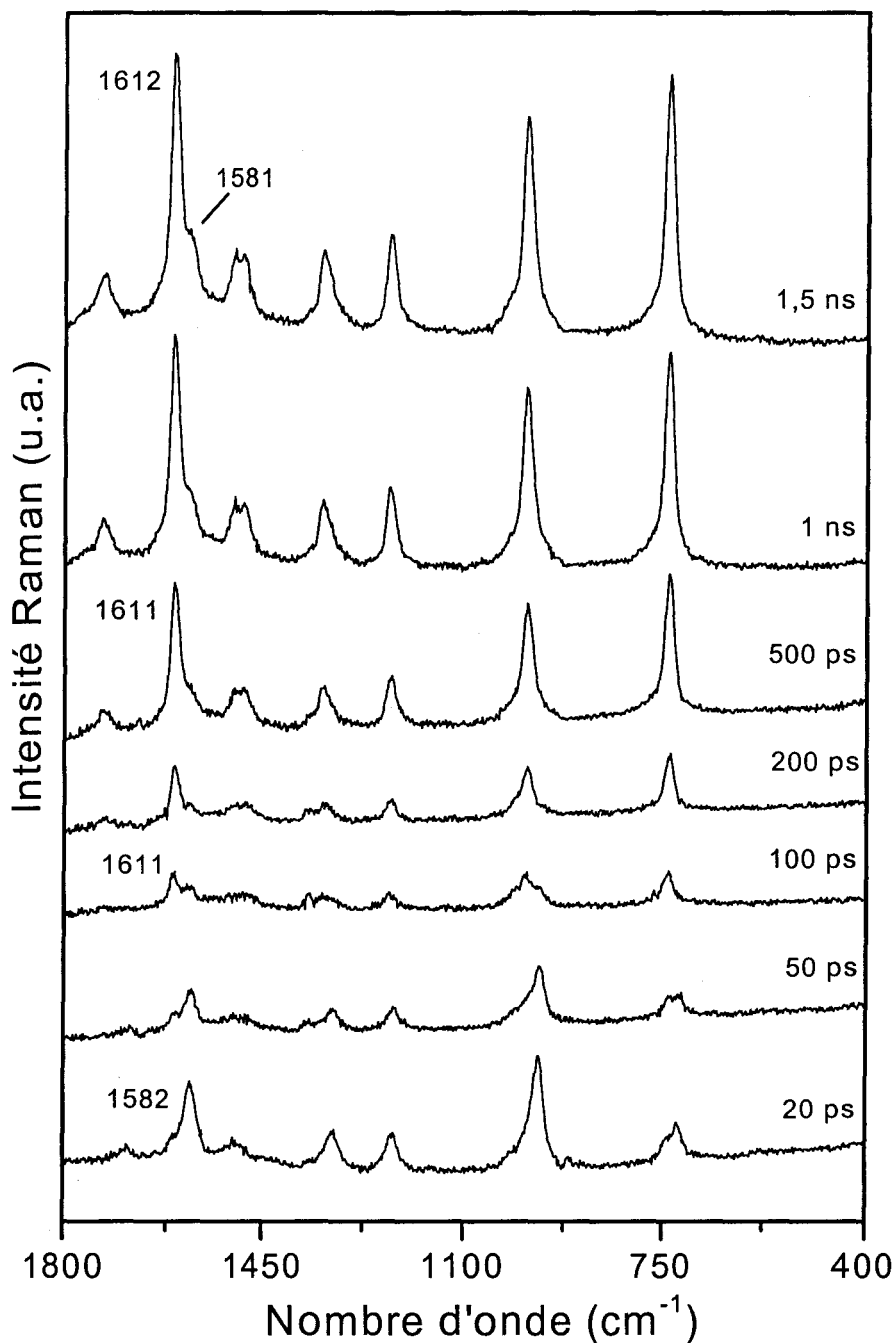


Figure B.24: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY (1.10^{-3} M) et de TEA (0,4 M) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (88 / 12). La sonde est fixée à 380 nm.

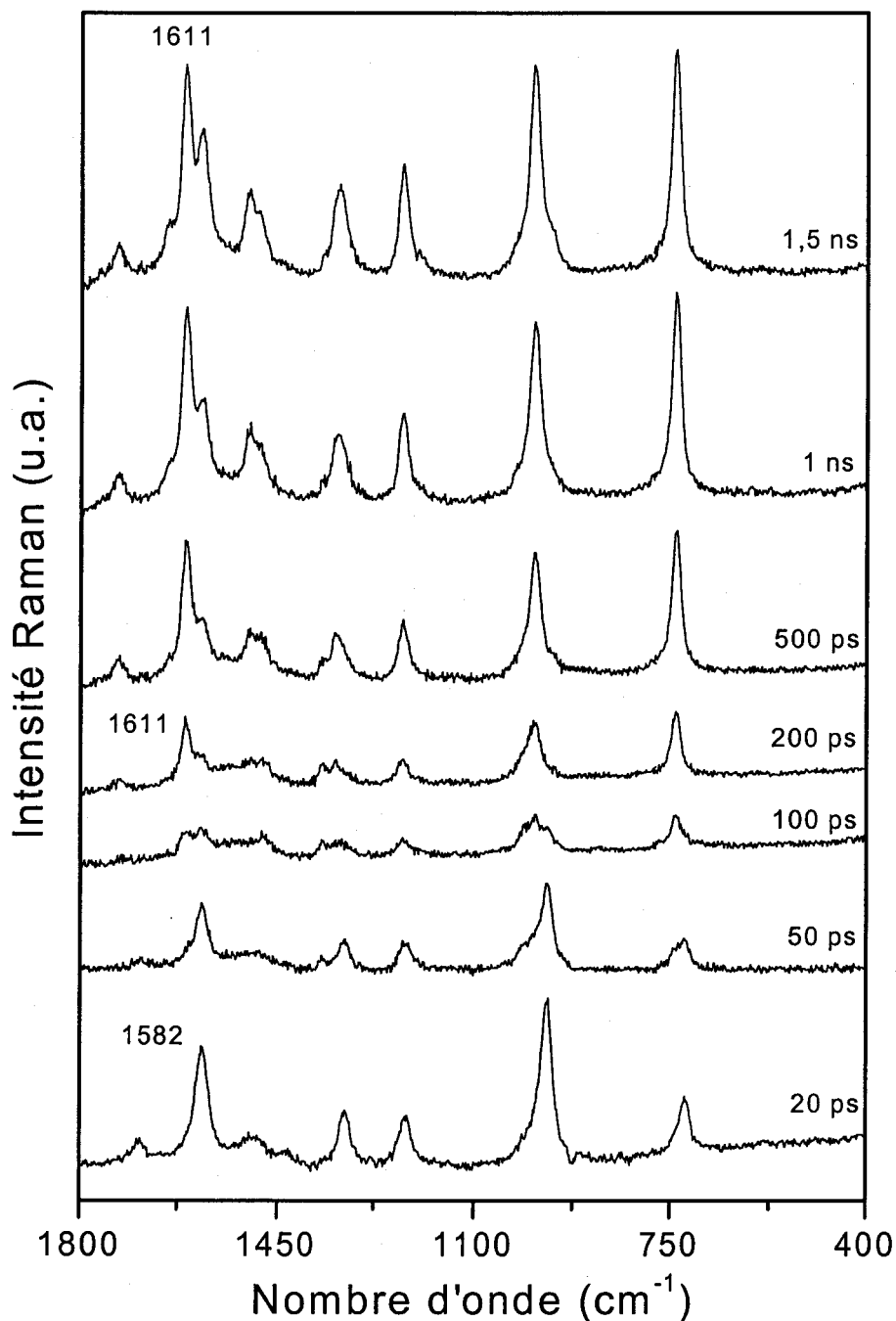


Figure B.25: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps obtenus après photoexcitation à 254 nm d'une solution de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de TEA (0,4 M) dans un mélange CH₃CN / H₂O (76 / 24). La sonde est fixée à 380 nm.

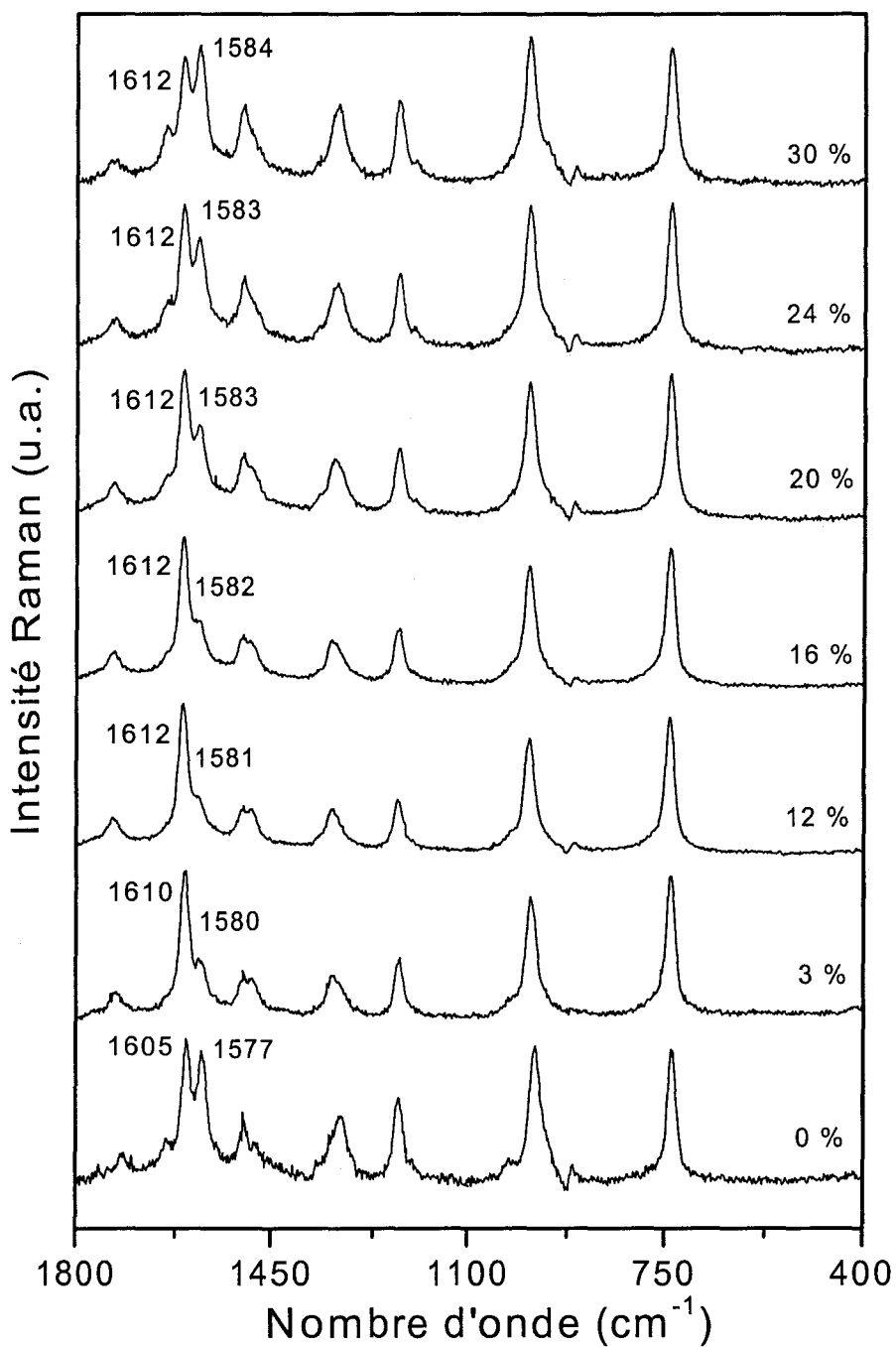


Figure B.26: Spectres Raman de résonance résolus dans le temps enregistrés 1,5 ns après photoexcitation à 254 nm de solutions de 44BPY ($1 \cdot 10^{-3}$ M) et de TEA (0,4 M) dans différents mélanges CH₃CN / H₂O (le % volumique d'eau est indiqué). La sonde est fixée à 380 nm.

L'évolution des fréquences de l'anion en fonction de la quantité d'eau est également similaire à ce qui était observé dans le cas de la photoréduction par DABCO: la formation de liaison hydrogène est effective à partir de 10 % d'eau environ. Contrairement à ce qui était observé dans l'acétonitrile pur, solvant pour lequel les processus de photoréduction par DABCO et TEA étaient très différents, le mécanisme de photoréduction de 44BPY dans l'eau et dans des mélanges $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ semble donc identique pour les deux amines envisagées lors de cette étude.

Cette analogie de comportement en présence de DABCO et de TEA dans les solutions aqueuses contraste de manière spectaculaire avec les réactivités très différentes observées dans l'acétonitrile. Il apparaît clairement en comparant les figures B.24 et B.11, comme cela avait été observé auparavant par absorption transitoire, que la réaction de transfert de proton intrapaire spécifique de la photoréduction par TEA dans l'acétonitrile, n'a plus lieu en présence d'eau. Cette inhibition est complète dès que la proportion d'eau dans la solution est de l'ordre de 10 %, c'est à dire dès que le radical anion produit par photoréduction est lié par liaison hydrogène à des molécules d'eau.

B.3.3. Discussion.

L'analyse par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps du processus de photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA dans l'eau et dans des solutions binaires $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ a révélé deux résultats essentiels:

- dès 10 % d'eau environ dans la solution, le radical anion, produit de réaction initial, est lié par liaison hydrogène à des molécules d'eau.
- le spectre de ce radical R^\cdot n'est sujet à aucune variation de fréquence au cours du temps sur le domaine 10 ps - 1,5 ns. Outre le fait que l'on ne caractérise donc pas par Raman le passage d'une paire d'ions à des ions libres, comme dans le cas de l'acétonitrile, ce résultat indique que la liaison hydrogène est présente sur l'anion immédiatement après sa formation. De plus, il a été montré que ce seuil de solvatation (de l'ordre de 10 %) correspond à celui qui caractérise également la présence de liaison hydrogène sur la molécule à l'état fondamental. Cette corrélation signifie que, lorsque l'état fondamental est lié par liaison hydrogène avec les molécules d'eau, alors le radical anion formé par photoionisation l'est également.

Par ailleurs, trois observations confirment les résultats déjà obtenus auparavant par absorption transitoire:

- la cinétique de transfert d'électron de l'amine vers l'état excité de 44BPY est nettement ralentie en présence d'eau.
- le processus de transfert de proton intrapaire observé dans l'acétonitrile dans le cas de l'amine TEA est inhibé en présence d'eau.
- la cinétique de protonation par l'eau de l'anion formé par photoréduction est très variable selon les conditions expérimentales: très lente dans des solutions binaires où la proportion d'eau est inférieure à 20 %, elle s'accélère fortement lorsque l'on augmente la teneur en eau.

L'ensemble de ces données nous permet de proposer l'interprétation suivante. Lorsque dans des solutions binaires $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (pour $\text{H}_2\text{O} \geq 10\%$ v/v), les molécules de 44BPY et d'amine sont liées par liaison hydrogène à des molécules d'eau, l'encombrement des molécules d'eau de solvation empêche un contact direct entre ces espèces, de sorte que le transfert d'électron photoinduit doit se faire à plus longue distance, au travers de cette couche de solvation qui sépare le donneur de l'accepteur. Ceci explique, en partie, le ralentissement du processus de transfert d'électron constaté en passant de l'acétonitrile aux mélanges acétonitrile / eau. Une autre raison probable de ce ralentissement est le fait que la liaison hydrogène avec l'amine doit être brisée pour que le transfert d'électron ait lieu, c'est à dire que l'énergie d'activation est supérieure [42].

La conséquence de ce transfert à longue distance est l'impossibilité de former des paires d'ions de contact. Après transfert d'électron, les deux ions formés, à savoir 44BPY^- et amine^+ , sont toujours séparés par des molécules d'eau, comme l'atteste la présence de liaison hydrogène sur l'anion. Il est donc très probable qu'il se forme une paire d'ions séparés par le solvant (SSIP) telle celle schématisée sur la figure B.27, dans le cas de la photoréduction par TEA. Cette configuration permet de comprendre l'absence d'évolution du spectre du radical anion de 44BPY au cours du temps. En effet, la solvation des ions dans une SSIP est beaucoup plus proche de celle des ions libres que dans une CIP. Ceci provient du fait que la solvation des ions est plus faible dans une CIP que dans une SSIP, aucune molécule de solvant ne se trouvant entre les espèces ioniques dans une CIP [124]. De plus, dans une CIP, les ions étant plus proches l'un de l'autre, l'effet d'annulation des charges est beaucoup plus important, ce qui diminue fortement les interactions avec la couche de solvation. On peut

donc attendre que les modifications spectrales entraînées par le changement d'environnement de l'anion en passant de la SSIP aux ions libres soient trop faibles pour être perceptibles.

L'hypothèse d'une SSIP est d'autre part en accord avec l'inhibition du processus de transfert de proton intrapaire lorsque l'amine est TEA. La probabilité de saut de proton diminue, en effet, extrêmement vite avec la distance entre le donneur et l'accepteur. En d'autres termes, la barrière occasionnée par un encombrement stérique est beaucoup plus élevée pour un transfert de proton que pour un transfert d'électron. L'observation effective de l'inhibition du processus est par conséquent un argument majeur en faveur de la formation d'une SSIP en présence d'eau.

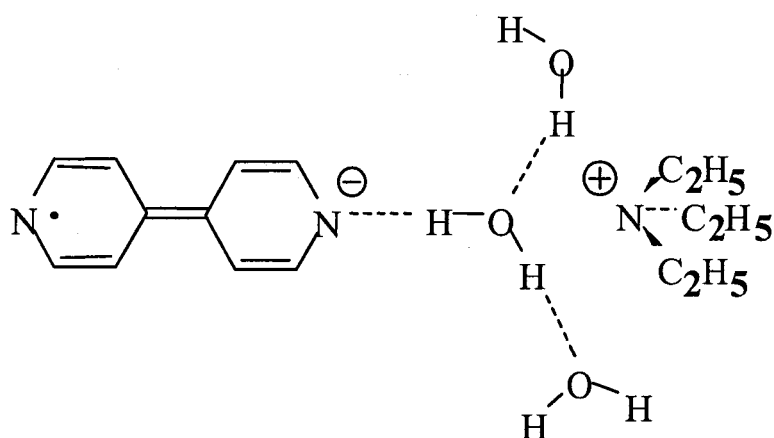


Figure B.27: Représentation schématique de la paire d'ions séparés par le solvant formée lors de la photoréduction de 44BPY par TEA dans l'eau et dans des mélanges CH₃CN / H₂O.

Pour terminer, considérons la réaction de protonation de l'anion 44BPY^{•-} par les molécules d'eau. Lorsqu'il existe une liaison hydrogène, le transfert a lieu par l'intermédiaire de cette liaison. Il s'agit donc d'un processus intra-complexe non diffusionnel. Les mesures en fonction du pH indiquent, comme attendu, que la réaction est équilibrée:



La dépendance très importante de la vitesse de cette réaction envers la proportion en eau dans les solutions binaires révèle un mécanisme plus complexe que ce que semble indiquer le schéma réactionnel ci-dessus. Il apparaît notamment que la barrière de ce processus apparemment intra-complexe dépend fortement de l'environnement. Il est probable que la molécule d'eau impliquée dans le complexe avec l'anion est elle-même solidaire, par le biais d'un réseau de liaisons hydrogène, de toute une population de molécules d'eau contenues dans un microdomaine dont la taille doit dépendre de la structure microhétérogène de la

solution binaire, donc de la composition de celle-ci, le transfert de proton impliquant un réarrangement de ce réseau de liaisons hydrogène. On peut penser que le paramètre déterminant la vitesse de réaction (acidité du proton transféré dans le processus ou aptitude de l'environnement à accommoder l'ion OH⁻ produit) soit très défavorable pour de faibles proportions en eau ($\leq 20\%$) et augmente fortement pour des solutions dont les teneurs en eau sont plus importantes. Ce point reste encore à éclaircir.

En conclusion, nous avons pu montrer que le processus de photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA implique:

- dans l'acétonitrile, la formation d'une paire d'ions de contact formée du radical anion de 44BPY et du radical cation de l'amine, le radical anion engagé dans cette paire possédant des fréquences Raman différentes de celles de l'ion libre. Les ions dans la paire ne sont pas liés par liaison hydrogène, ce qui, en présence de TEA, n'apparaît cependant pas défavorable à un transfert de proton intrapaire très rapide, celui-ci étant gouverné par la dynamique de réorientation des espèces au sein de la paire.
- dans l'eau et dans des solutions binaires CH₃CN / H₂O (H₂O $\geq 10\%$ v/v), la formation d'une SSIP. L'anion formé est immédiatement engagé dans une liaison hydrogène avec les molécules d'eau. La couche de solvatation autour des ions implique un ralentissement du transfert d'électron et la disparition du transfert de proton intrapaire observé dans l'acétonitrile en présence de TEA. Ce dernier s'effectue, pour les deux amines, à travers la liaison hydrogène formée avec les molécules d'eau, sa vitesse étant très dépendante de l'environnement, aussi bien de la quantité d'eau que du pH de la solution. Il n'est pas possible de distinguer vibrationnellement les ions libres des ions formant la SSIP.

Conclusion.

Le travail présenté dans ce mémoire a été principalement consacré à étudier l'apport de la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps à la compréhension des processus de transfert d'électron photoinduits en solution pour deux types de réactions modèles:

- la photoionisation des amines aromatiques N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine (TMB) et N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine (TMPD).
- la photoréduction de la 4,4'-bipyridine (44BPY) par deux amines aliphatiques (DABCO et TEA).

Un objectif majeur de cette étude était la caractérisation expérimentale de paires d'ions intermédiaires dont l'intervention dans les processus avait été prédite antérieurement à partir de l'analyse cinétique des états excités précurseurs de réaction et des ions radicaux produits par spectrométries électroniques et mesures de photoconductivité transitoires.

En ce qui concerne la photoionisation de TMB et TMPD, nous avons étudié conjointement par absorption transitoire et diffusion Raman de résonance résolue dans le temps l'évolution des espèces formées (état excité S_1 , radical cation) dans le domaine temporel 1-1500 ps suivant l'excitation photolytique. Cette étude a été réalisée dans quatre solvants, l'acétonitrile, le méthanol, le *n*-hexane et le dichlorométhane. Du fait de sa spécificité spectrale bien meilleure que la spectroscopie électronique, la spectrométrie Raman a permis un suivi temporel beaucoup plus précis que toutes les données cinétiques acquises auparavant par spectrométrie d'absorption électronique. Cependant, malgré leur qualité, ces résultats n'ont conduit à aucune caractérisation spectroscopique directe de la présence de paires d'ions. Contrairement à notre attente, il semble donc que les différences structurales entre le radical cation libre et le radical cation engagé dans une paire d'ions soient trop faibles pour donner lieu à des modifications spectrales discernables en spectrométrie vibrationnelle. Quel que soit le solvant, les fréquences de vibration du radical cation formé quelques

picosecondes après ionisation sont strictement semblables à celles relevées pour le cation libre en solution. Cet échec dans notre tentative de caractériser les paires d'ions ne remet pas en cause leur existence mais indique que leur structure est très voisine de celle des ions libres. Il semble donc que, contrairement à ce qui est parfois suggéré, les paires d'ions formées dans tous les solvants de notre étude, polaires ou non polaires, soient caractérisées par un degré de transfert de charge total dès la première picoseconde après ionisation. Nous n'avons observé en aucun cas des espèces associées de type exciplexe à transfert de charge partiel.

Ceci mis à part, l'ensemble des données obtenues par diffusion Raman de résonance et par absorption transitoire a permis de compléter les différents travaux de la littérature concernant la réactivité de ces molécules en solution et notamment les phénomènes observables à temps courts ($\Delta t < 30$ ps) très peu étudiés jusqu'à présent du fait d'une résolution temporelle limitée. Cette étude a permis de mieux distinguer les différentes contributions, monophotoniques et biphotoniques, menant à la formation du radical cation des amines. Ainsi, nous avons pu démontrer définitivement l'existence d'un processus ultrarapide d'ionisation monophotonique par désactivation statique de l'état excité S_1 de TMB et TMPD dans CH_2Cl_2 . Nous avons également montré qu'il existe, dans le méthanol et l'acétonitrile, un processus d'ionisation monophotonique de TMB spécifique de l'état excité S_1 non relaxé, c'est à dire vibrationnellement chaud, au moins 100 fois plus efficace qu'à partir de l'état S_1 relaxé. Enfin, il est apparu que dans le *n*-hexane, l'ionisation est exclusivement biphotonique et qu'une partie des ions radicaux subsistent quelques centaines de picosecondes après leur formation révélant l'existence d'une certaine séparation de charges même en milieu non polaire.

Enfin, un dernier résultat original concerne l'analyse structurale du premier état excité singulet S_1 de TMB et TMPD, analyse réalisée à partir des spectres Raman de résonance picoseconde pour plusieurs dérivés isotopiques. L'interprétation des spectres vibrationnels a été effectuée par comparaison avec les attributions fiables obtenues pour l'état fondamental et le radical cation à l'aide de calculs *ab initio*. Ces résultats révèlent que l'état S_1 de TMB adopte une structure hautement symétrique, les deux cycles benzéniques demeurant équivalents dans une configuration coplanaire. En effet, aucune distorsion hors du plan n'est mise en évidence à partir de l'activité Raman de résonance. De plus, l'examen des fréquences suggère l'absence de distorsion quinoïdale, la perturbation électronique étant principalement localisée dans les cycles. Cette configuration électronique contraste avec celles du radical cation et de l'état triplet qui présentent une forte distorsion quinoïdale qui entraîne une

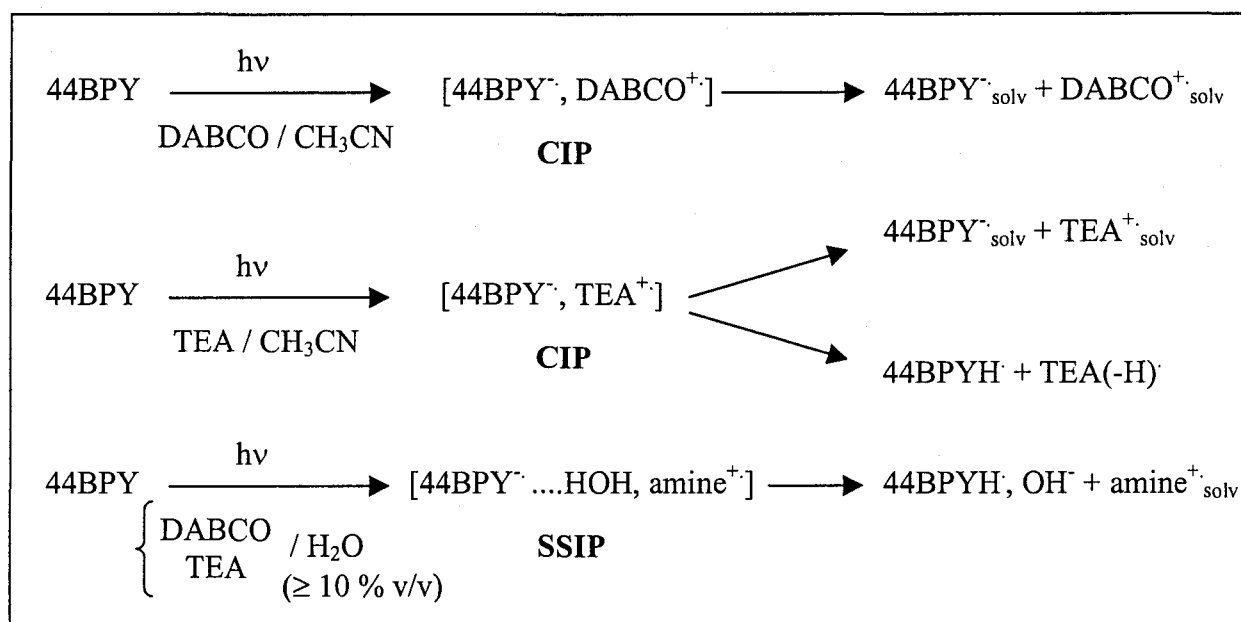
délocalisation électronique du nuage π sur l'ensemble de la molécule, du fait d'une forte conjugaison entre les électrons n des atomes d'azote et les électrons π liants du cycle. Des caractéristiques identiques sont déduites pour l'état S_1 de TMPD: absence de distorsion quinoïdale et localisation de la perturbation électronique essentiellement dans le cycle de la molécule. Là encore, la conjugaison $n\pi$ entre les atomes d'azote et le nuage π du cycle observée pour le radical cation et l'état triplet de TMPD disparaît à l'état singulet.

Cependant, si l'ensemble de ces travaux a permis d'obtenir des informations nouvelles sur les processus de photoionisation de TMB et de TMPD en solution, les données recueillies restent trop ponctuelles, trop succinctes, pour conduire à une compréhension globale des mécanismes. Certains résultats semblent contradictoires avec les conclusions proposées dans la littérature. Il est évident que des résultats plus complets pourraient être obtenus en améliorant les conditions expérimentales d'acquisition des données. En effet, il est apparu difficile de mesurer des cinétiques précises par Raman de résonance, d'une part à cause de problèmes de photodégradation qui nous ont conduit à limiter les temps d'acquisition, réduisant de ce fait le rapport signal / bruit, d'autre part en raison de phénomènes de saturation des excitations de pompe et de sonde. Plusieurs suggestions peuvent être proposées pour tenter de remédier à ces problèmes. En premier lieu, il serait souhaitable de limiter les intensités de ces deux impulsions. Une solution idéale consisterait à utiliser une source laser fonctionnant à une cadence beaucoup plus élevée. Par exemple, en passant du système kHz qui a servi pour notre étude à un système GHz, cela permettrait, à temps d'acquisition constant, de réduire par trois ordres de grandeur les puissances des impulsions de pompe comme de sonde. De plus, l'équipement disponible pour nos mesures imposait l'utilisation de la 3^{ème} harmonique du Titane-Saphir comme excitation de pompe, beaucoup plus énergétique ($\lambda_{exc} = 250$ nm) que la transition électronique la plus basse des amines étudiées ($\lambda_{exc} = 300 - 315$ nm). Ces conditions ne sont pas très satisfaisantes car un excès d'énergie important est apporté à la molécule. Celui-ci peut induire divers processus additionnels (relaxation vibrationnelle, échauffement du solvant, photodégradation) dont les cinétiques sont susceptibles de se superposer aux cinétiques des processus de photoionisation et de perturber les mesures. Il serait donc souhaitable de pouvoir travailler avec une longueur de pompe plus élevée que celle utilisée lors de nos mesures, en excitant les amines au pied de leur bande d'absorption ($\lambda \sim 330$ nm).

La photoréduction de 44BPY par DABCO et TEA a été étudiée dans deux solvants polaires, l'un aprotique, CH₃CN, l'autre fortement protique, l'eau, ainsi que dans des solutions binaires de ces deux solvants. Nos mesures ont consisté à suivre par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps l'évolution de 44BPY dans le domaine temporel 1-1500 ps après photoexcitation. Les résultats ont d'abord permis de confirmer les cinétiques mesurées antérieurement par absorption transitoire ainsi que la nature des espèces impliquées dans ces cinétiques. Ils ont surtout permis de suivre avec une grande précision l'évolution structurale de ces espèces dans les premiers temps de la réaction, et notamment de mettre en évidence de manière directe la présence de paires d'ions. Nous avons montré ainsi que l'existence de liaison hydrogène entre les solutés et le solvant lorsque celui-ci est protique joue un rôle crucial sur la nature, la conformation et la dynamique réactionnelle de la paire.

L'espèce formée par photoréduction de 44BPY dans l'acétonitrile est identifiée à une CIP, [44BPY⁻, DABCO⁺] ou [44BPY⁻, TEA⁺], pour laquelle les fréquences de vibration du radical anion sont différentes de celles de l'anion libre. Cette paire d'ions disparaît selon deux processus compétitifs: la dissociation en ions libres (processus majoritaire en présence de DABCO) et un transfert de proton intrapaire (processus majoritaire en présence de TEA). La dissociation de la paire ($\tau_{1/2} \sim 70$ ps) donne lieu à une évolution temporelle des fréquences de vibration clairement apparente par spectrométrie Raman résolue dans le temps. D'autre part, dans le cas de TEA, les spectres Raman révèlent l'absence de liaison hydrogène au sein de la paire entre le radical anion très basique, 44BPY⁻, et le radical cation très acide TEA⁺. Nous en concluons que le transfert de proton intrapaire ultrarapide ($k_{tp} = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) est gouverné essentiellement par la dynamique de réorientation des deux ions dans la paire, c'est à dire a lieu dès que l'orientation des deux espèces est favorable au transfert.

Dans l'eau pure et dans des mélanges acétonitrile / eau ([H₂O] \geq 10 % v/v), les résultats ont montré qu'il se forme une SSIP non différentiable des ions libres par spectrométrie Raman. En effet, le donneur et l'accepteur étant liés par liaison hydrogène à des molécules de solvant, le transfert d'électron a lieu au travers de cette couche de solvation. L'anion formé est également lié par liaison hydrogène dans la SSIP. La présence de cette couche de solvation autour de l'anion de 44BPY inhibe le processus de transfert de proton intrapaire observé dans l'acétonitrile pur dans le cas de TEA. L'anion 44BPY⁻ est tout de même soumis à un processus de protonation conduisant au radical 44BPYH[•], mais il s'agit cette fois d'un transfert de proton s'effectuant via la liaison hydrogène.



Dans les solutions eau / acétonitrile, la cinétique de transfert de proton apparaît dépendante de manière complexe de la concentration en eau, mais également du pH de la solution. Il semble que le schéma réactionnel décrivant ce processus soit beaucoup plus complexe qu'une simple réaction bimoléculaire et fasse intervenir un réarrangement complet du réseau de liaisons hydrogène formé par les molécules d'eau.

Cette réaction de protonation pourrait servir de test pour étudier les facteurs qui régissent la dynamique de transfert de proton intermoléculaire en solution. Ce processus élémentaire est très étudié aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique, mais reste difficilement appréhendable par des méthodes résolues dans le temps, du fait de la difficulté de créer simultanément, à un instant précis, les populations de donneurs et d'accepteurs. Certaines molécules appelées photoacides permettent de résoudre ce problème [125, 126]. En effet, par excitation laser, ces molécules deviennent des acides forts à l'état excité: un saut de pH important est donc observé instantanément, condition idéale pour l'étude en temps réel de la dynamique de transfert de proton par spectrométrie transitoire. Par la possibilité de créer très rapidement un radical anion très basique par photoréduction de 44BPY, ce système constitue donc également un excellent modèle pour étudier les processus de transfert de proton et d'établissement d'équilibre acido-basique en solution aqueuse.

ANNEXE 1

DONNEES VIBRATIONNELLES

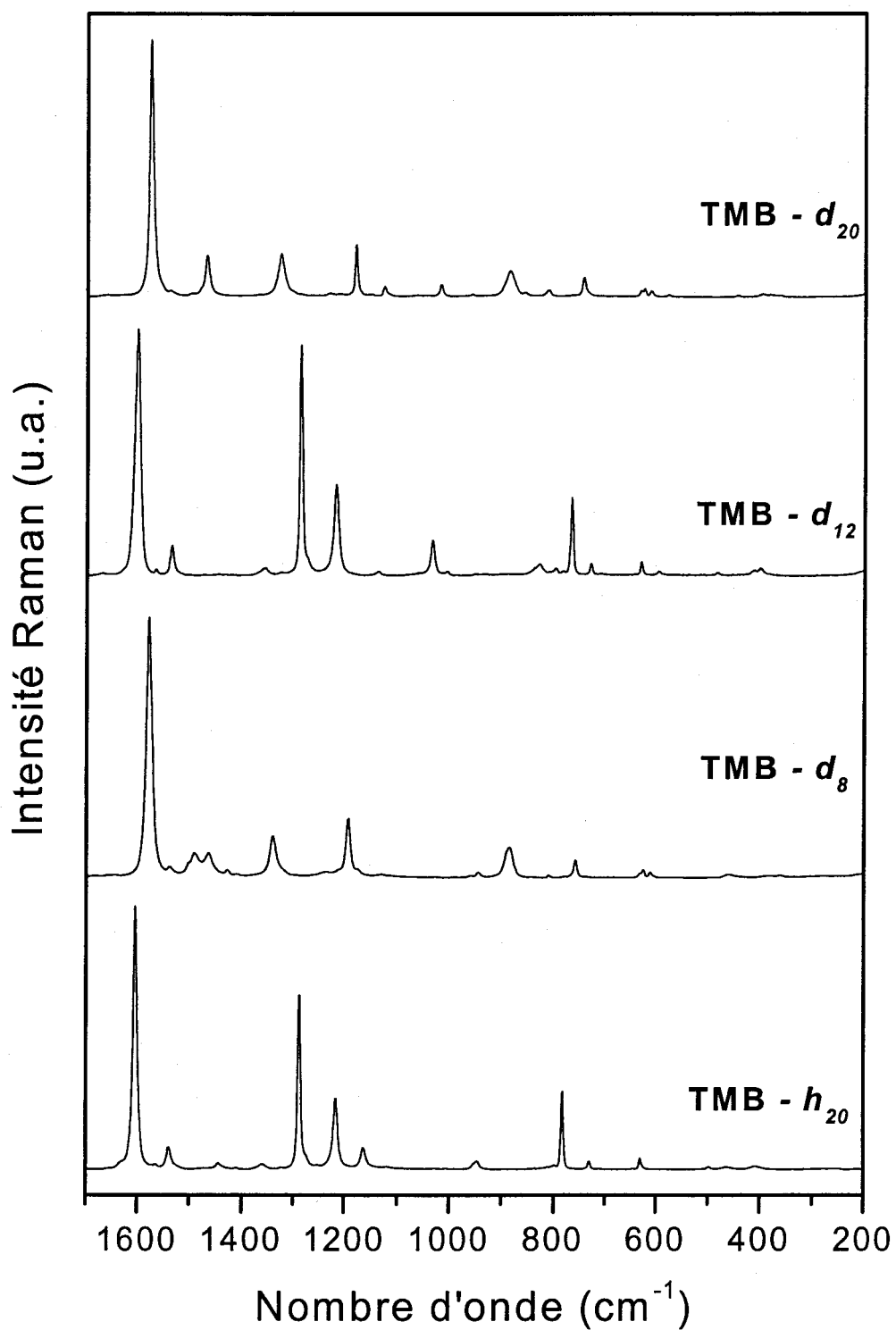


Figure 1 : Spectres Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$) de l'état fondamental de TMB - h_{20} , TMB - d_8 , TMB - d_{12} et TMB - d_{20} , reproduits de la référence [60].

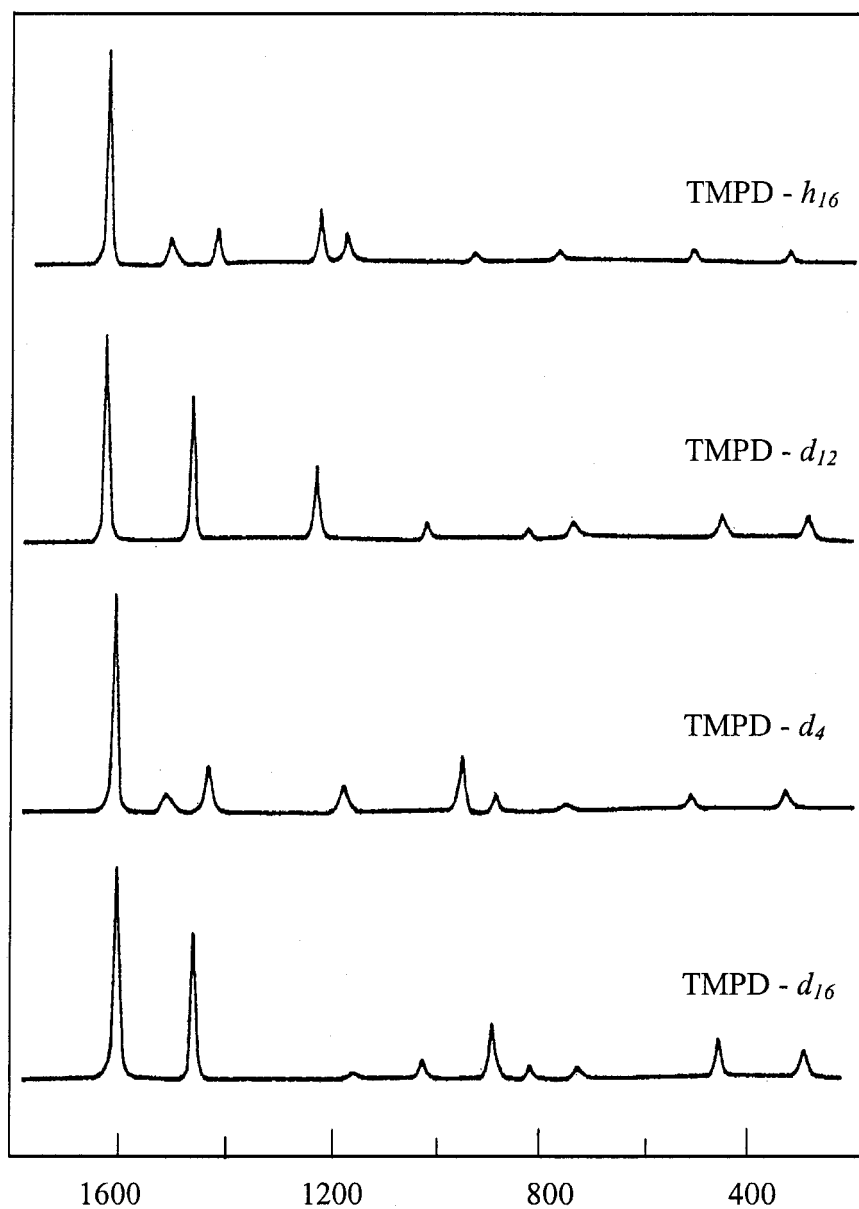


Figure 2 : Spectres Raman de résonance du radical cation de TMPD – h_{16} , TMPD - d_{12} , TMPD - d_4 et TMPD - d_{16} enregistrés à 647,1 nm dans l'acétonitrile, reproduits de la référence [63]. Les bandes de solvants sont soustraites.

Symétrie A					Symétrie B				
Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)	Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)
[v cycle + δ (CH)] (8a)	1604		1623	R ₂ (38), R ₃ (12), β_3 (14), β_2 (12)	[v cycle + δ (CH)] (8a')		1629	1629	R ₂ (40), R ₁ (11), R ₃ (11), β_3 (14), β_2 (13)
[v cycle + δ (CH)] (8b')		1543	1549	R ₁ (32), R ₃ (26), β_3 (12), β_1 (10)	[v cycle + δ (CH)] (8b)	1564		1568	R ₃ (34), R ₁ (28)
[δ (CH) + v cycle] (19a)	1539		1539	R ₃ (18), R ₁ (16), R(15), R _N (17), β_2 (30), β_3 (30)	[δ (CH) + v cycle] (19a')		1504	1517	β_2 (28), β_3 (30), R _N (20), R ₃ (14), R ₁ (14)
δ^s (CH ₃)			1512	δ_{7a1} (100)	δ^s (CH ₃)			1511	δ_{7a1} (100)
δ^s (CH ₃)			1496	δ_{7a1} (100)	δ^s (CH ₃)			1496	δ_{7a1} (100)
δ^s (CH ₃)			1472	δ_{7a2} (100)	δ^s (CH ₃)		1470	1474	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)			1467	δ_{7a} (82), β_2 (14)	δ^s (CH ₃)			1466	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)			1466	δ_{7a2} (100)	δ^s (CH ₃) + δ (CH)			1465	δ_{7a} (56), β_2 (28)
[δ (CH) + v cycle] (19b') + δ^s (CH ₃)			1434	R ₂ (42), β_2 (49), δ_{7a} (16)	[δ (CH) + v cycle] (19b)	1449	1437	1442	R ₂ (46), β_2 (32), β_3 (22), β_1 (12)
[δ (CH) + v cycle] (19b')	1411		1413	R ₂ (52), β_2 (46), β_3 (12)	[δ (CH) + v cycle] (19b) + δ^s (CH ₃)			1424	R ₂ (28), β_3 (22), β_1 (12), β_2 (10), δ_{7a} (38)
$v^s_{N-cycle}$	1359		1347	R _N (52), R ₇ (19), β_N (12), ρ_{7a} (13)	$v^s_{N-cycle}$		1349	1340	R _N (51), R ₇ (18), β_N (11)
[δ (CH) + v cycle] (3')		1330	1336	β_3 (28), β_2 (10), β_1 (12), R ₁ (19), R ₂ (10), R ₇ (14)	δ (CH) (3)	1324		1327	β_3 (45), β_2 (26)
v_{ir}	1288		1289	R(51), β_2 (14)	[v cycle + δ (CH)] (14)			1317	R ₃ (40), R ₁ (24), R ₂ (20), β_2 (16)
[v cycle + δ (CH)] (14')			1283	R ₃ (40), β_3 (26), β_2 (13)	v^s (NC ₂) + [v cycle + δ (CH)]		1226	1242	R ₇ (48), R ₁ (22), β_2 (10)
v^s (NC ₂) + [v cycle + δ (CH)]	1252		1240	R ₇ (42), R ₁ (22), R ₃ (10), β_2 (10), ρ_{7a} (12)	δ (CH) (9a')	1195	1194	1199	β_3 (34), β_2 (36)
δ (CH) (9a)	1216		1206	β_3 (41), β_2 (28)	ρ (CH ₃)		1163	1171	ρ_{7a} (56), R _N (10)
ρ (CH ₃)	1164		1172	ρ_{7a} (56), R _N (10)	[v cycle + δ (CH)] (18b)			1132	β_3 (46), β_2 (26), R ₂ (22)
[v cycle + δ (CH)] (18b')			1133	β_3 (30), β_2 (34), R ₂ (26), R ₃ (10)	ρ (CH ₃)		1130	1122	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)	1123		1122	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃)		1120	1116	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)	1109		1116	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃) + v^s (NC ₂)		1063	1057	ρ_{7a} (63), R ₇ (30)
ρ (CH ₃) + v^s (NC ₂)			1057	ρ_{7a} (63), R ₇ (29)	[v cycle + δ (CH)] (18a')	1031	1029	1036	R ₃ (58), R ₂ (10), β_3 (16)
[Δ cycle + v cycle] (18a)	1006		999	S ₁ (45), R ₁ (30), R ₃ (27), β_2 (14)	[Δ cycle + v cycle] (12')	989	990	978	S ₁ (64), R ₁ (26)
v^s (NC ₂)	953		944	R ₇ (56), ρ_{7a} (12)	v^s (NC ₂) + ρ (CH ₃)	946	943	940	R ₇ (56), ρ_{7a} (11)
[Γ cycle + γ (CH)] (5)			929	S ₄ (29), γ_3 (68), γ_2 (21)	[γ (CH) + Γ cycle] (5')			916	S ₄ (33), γ_3 (50), γ_2 (22)
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')			919	S ₅ (40), γ_3 (50), γ_2 (18)	(Γ cycle + γ (CH)) (17a)			916	S ₅ (42), γ_3 (62), γ_2 (24)
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)	836	832	816	γ_2 (50), γ_1 (14), γ_3 (12), γ_4 (10), S ₆ (16)	[γ (CH) + Γ cycle] (17b')	811	807	799	γ_2 (48), γ_1 (19), γ_3 (18), S ₆ (16)
γ (CH) (10a')	797		793	γ_2 (88), γ_3 (30)	γ (CH) (10a)			793	γ_2 (80), γ_3 (26)
[Δ cycle + v cycle] (1)	783		782	S ₂ (17), R ₁ (12), R ₃ (15), R ₇ (15)	[Δ cycle + v cycle] (1')	736		735	S ₂ (19), R _N (21), R ₇ (30), R ₁ (14)
[γ (CH) + Γ cycle] (4)	730		727	S ₄ (28), γ_1 (30), γ_4 (34)	[γ (CH) + Γ cycle] (4')	711		706	S ₄ (39), γ_1 (24), γ_4 (15), γ_3 (14)
Δ cycle (6b')	645	648	641	S ₃ (58)	Δ cycle (6b)			632	S ₃ (55)
Δ_{mix}	631		625	R _N (20), R(13), R ₇ (21), S ₁ (10), β_N (16)	Δ cycle + Δ^s (NC ₂)		530	542	S ₂ (22), β_N (48)
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)			548	γ_1 (32), γ_4 (30), S ₆ (13)	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')		513	521	γ_1 (29), γ_4 (12), β_4 (15), S ₆ (16)
$\Delta^s_{N-cycle}$ + Δ^s (NC ₂)	469		467	β_1 (44), ρ_N (56)	Δ_1 + Δ^s (NC ₂)	498	480	485	β_1 (34), β_4 (15), ρ_N (31)
Δ^s (NC ₂)	462		459	β_N (66)	[Δ cycle + δ (CH)] (16a)			412	S ₅ (55), γ_2 (10), γ_3 (10)
[Γ cycle + γ (CH)] (16a')	416		416	S ₅ (55), γ_2 (14), γ_3 (16)	Δ_{ir} + Δ^s (NC ₂)		400	401	β_4 (30), ρ_N (32)
Γ_1 + $\Gamma^s_{N-cycle}$	407		406	S ₄ (42), γ_1 (12), γ_4 (10)	Δ^s (NC ₂)			393	β_N (36), R _N (11)

Tableau 1 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,97), fréquences expérimentales Raman et infrarouge (en cm⁻¹) et attribution selon la notation de Wilson des modes de vibration de l'état fondamental de TMB - h₂₀.

Symétrie A					Symétrie B				
Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)	Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)
[v cycle + δ (CH)] (8a)	1579		1594	R ₂ (40), R ₃ (15), R ₁ (12)	[v(cycle + δ (CH))] (8a')		1584	1601	R ₂ (43), R ₁ (13), R ₃ (12)
[v cycle + δ (CH)] (8b')			1520	R ₁ (34), R ₃ (28)	[v cycle + δ (CH)] (8b)	1540		1542	R ₃ (36), R ₁ (29)
δ^s (CH ₃)			1514	δ_{7a1} (100)	δ^s (CH ₃)		1512	1511	δ_{7a1} (100)
δ^s (CH ₃)			1494	δ_{7a1} (100)	δ^s (CH ₃)	1485		1495	δ_{7a1} (100)
[δ (CH) + v cycle] (19a)	1491		1490	R ₃ (17), R ₁ (10), R(17), R _N (23), δ_{7a2} (17), δ_{7a1} (13)	[δ (CH) + v cycle] (19a') + δ (CH ₃)		1478	1483	δ_{7a2} (66), R _N (17)
δ^s (CH ₃)			1472	δ_{7a2} (76), β_2 (15)	δ^s (CH ₃)			1471	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)	1463		1466	δ_{7a2} (100)	δ^s (CH ₃)			1466	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)	1446	1453	1443	δ_{7s} (10), R _N (19), R ₃ (19), R ₁ (22), R(30), R ₇ (11)	δ^s (CH ₃)			1427	δ_{7s} (86), R ₇ (30)
δ (CH ₃) + v ^s (NC ₂)	1430		1427	δ_{7s} (72), δ_{7a1} (12), R ₇ (32)	v ^s N-cycle	1411	1400	1406	R _N (51), R ₁ (25), R ₃ (16), R ₇ (12), β_2 (14), β_3 (12)
[δ (CH) + v cycle] (19b')		1348	1357	R ₂ (82), β_2 (15), R ₁ (14)	[δ (CH) + v cycle] (19b)			1375	R ₂ (59), β_2 (11), R ₇ (13)
v ^s N-cycle	1341		1332	R _N (37), R ₇ (15), R(13), β_N (10), ρ_{7a} (15)	[v cycle + δ (CH)] (14)			1317	R ₃ (34), R ₁ (28), R ₂ (32)
[v cycle + δ (CH)] (14')			1310	R ₃ (32), R ₇ (36) R ₁ (10), β_1 (13), ρ_N (15), ρ_{7a} (12)	v ^s N-cycle + ρ (CH ₃)		1294	1297	R _N (20), R ₇ (14), ρ_{7a} (26)
v ^s (NC ₂) + v cycle		1195	1209	R ₇ (42) R ₁ (31), R ₃ (31), ρ_{7a} (10)	v ^s (NC ₂)	1237	1236	1238	R ₇ (53), R ₁ (25), ρ_{7a} (14)
v _{ir}	1195		1202	R(24), R ₁ (12), R ₂ (11), ρ_{7a} (26)	ρ (CH ₃)		1130	1142	ρ_{7a} (50), R _N (11)
ρ (CH ₃)	1128		1129	ρ_{7a} (72), S ₁ (10), β_2 (10)	ρ (CH ₃)			1119	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)	1118		1117	ρ_{7b} (63)	ρ (CH ₃)	1118		1115	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)	1105		1115	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃) + v ^s (NC ₂)		1062	1058	ρ_{7a} (64), R ₇ (30)
ρ (CH ₃) + v ^s (NC ₂)	1050		1058	ρ_{7a} (64), R ₇ (29)	δ (CH) (3)	1031	1022	1028	β_3 (40), β_2 (48)
[δ (CH) + v cycle] (3')		1010	1012	β_3 (48), β_2 (42)	[Δ cycle + v cycle] (12')	962		966	S ₁ (404), R ₂ (13), R ₃ (11)
v ^s (NC ₂)	946		937	R ₇ (60), S ₁ (11), ρ_{7a} (10)	v ^s (NC ₂)		938	934	R ₇ (58), ρ_{7a} (10)
δ (CH) (9a)	887		879	β_3 (45), β_2 (27)	δ (CH) (9a')		860	871	β_3 (40), β_2 (33)
[v cycle + δ (CH)] (18b')			846	β_3 (46), β_2 (43)	[v cycle + δ (CH)] (18b)			837	β_3 (53), β_2 (41)
[Δ cycle + v cycle] (18a)	845		838	β_2 (38), β_3 (20), S ₁ (11), R ₁ (17)	[v cycle + δ (CH)] (18a')			828	β_3 (23), β_2 (41), R ₃ (15), R ₇ (10)
[Γ cycle + γ (CH)] (5)	811		798	γ_4 (30), γ_3 (54), γ_2 (17)	[γ (CH) + Γ cycle] (5')	780	790	776	γ_1 (20), γ_3 (42), γ_2 (38)
[Δ cycle + v cycle] (1)	758		753	S ₂ (16), R ₁ (12), R ₃ (11), R ₇ (12)	[Γ cycle + γ (CH)] (17a)			735	S ₅ (23), γ_3 (63), γ_2 (26)
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')	740		737	S ₅ (23), γ_3 (63), γ_2 (29)	[Δ cycle + v cycle] (1')		708	706	S ₂ (16), R _N (17), R ₇ (20), R ₁ (16)
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)	726		733	γ_2 (38), γ_1 (41), γ_4 (10)	[γ (CH) + Γ cycle] (17b)	704		704	γ_2 (13), γ_1 (33), γ_3 (36)
[γ (CH) + Γ cycle] (4)	633	635	633	S ₄ (35), γ_1 (10), γ_4 (14), γ_3 (13)	γ (CH) (10a)		625	619	γ_2 (84), γ_3 (27)
γ (CH) (10a')	626		619	γ_2 (85), γ_3 (30)	Δ cycle (6b)		625	616	S ₃ (32), S ₄ (24)
Δ cycle (6b')	612		616	S ₃ (32), S ₄ (22), γ_4 (15)	[γ (CH) + Γ cycle] (4')		610	603	S ₄ (55), γ_4 (12), γ_4 (12), S ₃ (15)
Δ_{mix}	612		605	R _N (15), β_N (18), R ₇ (16), R(11), S ₁ (10)	Δ cycle + Δ^s (NC ₂)		523	534	S ₂ (27), β_N (53)
Δ^s (NC ₂)	466		461	β_N (42)	Δ_1		462	460	β_1 (34), β_4 (18)
Δ^s N-cycle + Δ^s (NC ₂)	442		449	β_1 (37), ρ_N (57)	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')		434	438	γ_1 (23), γ_2 (22), S ₆ (22)
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)	442		440	γ_1 (16), γ_4 (11), S ₆ (13), γ_2 (16), β_N (16)	Δ^s (NC ₂)		392	393	β_N (27), R _N (11), β_4 (11)
Γ_1 + Γ N-cycle	386		391	S ₄ (58), γ_1 (10)	Δ_{ir} + Δ^s (NC ₂)			387	β_4 (32), ρ_N (20), β_N (11)
[Γ cycle + γ (CH)] (16a')	368		367	S ₅ (76)	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)	362		362	S ₅ (78)

Tableau 2 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,97), fréquences expérimentales Raman et infrarouge (en cm⁻¹) et attribution selon la notation de Wilson des modes de vibration de l'état fondamental de TMB - d_g.

Symétrie A					Symétrie B				
Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)	Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)
[v cycle + δ (CH)] (8a)	1602		1622	R ₂ (38), R ₃ (13), β_3 (15), β_2 (13)	[v cycle + δ (CH)] (8a')		1607	1628	R ₂ (38), R ₁ (10), R ₃ (13), β_3 (15), β_2 (13)
[v cycle + δ (CH)] (8b')		1546	1548	R ₁ (32), R ₃ (27), β_3 (13)	[v cycle + δ (CH)] (8b)	1566		1568	R ₃ (35), R ₁ (28)
[δ (CH) + v cycle] (19a)	1536		1534	R ₃ (18), R ₁ (17), R(15), R _N (14), β_2 (34), β_3 (29)	[δ (CH) + v cycle] (19a')		1500	1510	β_2 (40), β_3 (35), R _N (15), R ₁ (16)
[δ (CH) + v cycle] (19b')	1423		1422	R ₂ (53), β_2 (52), β_3 (11)	[δ (CH) + v cycle] (19b)	1436	1440	1439	R ₂ (49), β_2 (32), β_3 (25), β_1 (14)
$\nu^{\text{N-cycle}}$	1358		1339	R _N (64), R ₇ (12)	$\nu^{\text{N-cycle}}$		1346	1331	R _N (64), R ₇ (12)
[δ (CH) + v cycle] (3')	1327		1330	β_3 (36), β_2 (14), β_1 (11), R ₁ (21), R ₂ (10), R ₇ (11)	δ (CH) (3)		1330	1327	β_3 (44), β_2 (40)
ν_{ir}	1288		1290	R(51), β_2 (14), R ₂ (13)	[v cycle + δ (CH)] (14)			1310	R ₃ (39), R ₁ (38), R ₂ (26)
[v cycle + δ (CH)] (14')		1270	1278	R ₃ (51), β_3 (22), R ₁ (11)	ν^{NC_2}			1225	R ₇ (75), R ₁ (12)
ν^{NC_2} + [v cycle + δ (CH)]			1225	R ₇ (72), R ₁ (12), β_2 (11)	δ (CH) (9a')		1195	1201	β_3 (35), β_2 (36)
δ (CH) (9a)	1219	1212	1207	β_3 (40), β_2 (29)	δ^{s} (CH ₃)			1148	δ_{75} (14), R _N (80)
δ^{s} (CH ₃)			1149	δ_{75} (15), R ₇ (82)	[v cycle + δ (CH)] (18b)		1132	1136	β_3 (46), β_2 (26), R ₂ (22)
[v cycle + δ (CH)] (18b')	1137		1137	β_3 (30), β_2 (34), R ₂ (26)	δ^{s} (CH ₃)			1085	δ_{7a1} (100)
δ^{s} (CH ₃)			1085	δ_{7a1} (100)	δ^{s} (CH ₃)			1081	δ_{7a1} (100)
δ^{s} (CH ₃)			1081	δ_{7a1} (100)	δ^{s} (CH ₃)		1060	1064	δ_{7a2} (100)
δ^{s} (CH ₃)		1062	1064	δ_{7a2} (100)	δ^{s} (CH ₃)			1061	δ_{75} (82), ρ_{N} (10)
δ (CH ₃)			1061	δ_{7a2} (81), ρ_{N} (10)	δ^{s} (CH ₃)			1057	δ_{7a2} (100)
δ^{s} (CH ₃)			1057	δ_{7a2} (100)	[v cycle + δ (CH)] (18a')		1042	1046	R ₃ (38), R ₁ (12), β_3 (18), β_2 (13), ρ_{7a} (16)
ρ (CH ₃) + v cycle	1036		1029	ρ_{7a} (38), R ₁ (25), β_{N} (13)	ρ (CH ₃) + v cycle	1008	1012	1013	ρ_{7a} (24), R ₃ (21), R ₂ (12)
[Δ cycle + v cycle] (18a)	990	988	997	S ₁ (51), R ₁ (12), R ₃ (27)	[Δ (cycle + v cycle) (12')	953		978	S ₁ (64), R ₁ (26)
[Γ cycle + γ (CH)] (5)	936		929	S ₄ (29), γ_3 (62), γ_2 (18)	[γ (CH) + Γ cycle] (5')			917	S ₄ (34), γ_3 (43), γ_2 (20)
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')			920	S ₅ (41), γ_3 (54), γ_2 (20)	(Γ cycle + γ (CH)) (17a)			916	S ₅ (41), γ_3 (68), γ_2 (26)
ρ (CH ₃)	891		888	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃)		890	887	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)			852	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃)			852	ρ_{7b} (100)
ρ (CH ₃)	838		831	ρ_{7a} (73), ρ_{7b} (17), R ₇ (10)	ρ (CH ₃)		828	831	ρ_{7a} (90), R ₇ (10)
ν^{NC_2}	830		826	R ₇ (20), ρ_{7a} (33)	ν^{NC_2} + ρ (CH ₃)		820	823	R ₇ (26), ρ_{7a} (38)
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)	812		814	γ_2 (44), γ_1 (12), γ_3 (10), S ₆ (15)	[δ (CH) + Γ cycle] (17b')	799	806	797	γ_2 (48), γ_1 (18), γ_3 (17), S ₆ (15)
γ (CH) (10a')	784		792	γ_2 (85), γ_3 (29)	γ (CH) (10a)			793	γ_2 (84), γ_3 (29)
[Δ cycle + v cycle] (1)	767		767	S ₂ (19), R(11), R ₃ (15), R ₇ (24)	[Δ cycle + v cycle] (1')	712	711	711	S ₂ (20), R _N (14), R ₇ (25)
Γ cycle (4)	730		726	S ₄ (28), γ_1 (28), γ_4 (34)	Γ cycle(4')			704	S ₄ (34), γ_1 (20), γ_4 (13), γ_3 (12)
Δ cycle (6b')		644	641	S ₃ (60)	Δ cycle (6b)	632	631	631	S ₃ (55)
Δ_{mix}	597	599	592	R _N (25), R(14), R ₇ (24), S ₁ (10)	Γ cycle (16b')		510	523	γ_1 (32), γ_4 (14), S ₆ (17)
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)			546	γ_1 (32), γ_4 (30), S ₆ (14)	Δ cycle + Δ^{s} (NC ₂)	484	486	496	S ₂ (25), β_{N} (28), R ₇ (12), S ₂ (25)
$\Delta^{\text{N-cycle}} + \Delta^{\text{s}}$ (NC ₂)		453	444	β_4 (56), β_1 (49), ρ_{N} (42)	$\Delta_1 + \Delta^{\text{s}}$ (NC ₂)			472	β_1 (34), β_4 (25), ρ_{N} (19)
[Γ (cycle) + γ (CH)] (16a')	413		416	S ₅ (56), γ_3 (14), γ_2 (12)	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)			411	S ₅ (60), γ_2 (12), γ_3 (12)
Δ^{s} (NC ₂)	401		404	β_{N} (45), S ₄ (15)	$\Delta_{\text{ir}} + \Delta^{\text{s}}$ (NC ₂)			381	β_4 (29), β_1 (11), ρ_{N} (43)
$\Gamma_1 + \Gamma_{\text{N-cycle}}$			396	S ₄ (27), γ_1 (11), β_{N} (20)	Δ^{s} (NC ₂)		350	350	β_{N} (55), R _N (10)

Tableau 3 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,97), fréquences expérimentales Raman et infrarouge (en cm⁻¹) et attribution selon la notation de Wilson des modes de vibration de l'état fondamental de TMB - d_{12} .

Symétrie A					Symétrie B				
Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)	Description approximative	Raman	IR	Calcul	DEP (%)
[v cycle + δ (CH)] (8a)	1577		1592	R ₂ (41), R ₃ (16), R ₁ (12)	[v cycle + δ (CH)] (8a')		1584	1598	R ₂ (44), R ₁ (12), R ₃ (13)
[v cycle + δ (CH)] (8b')	(1499)	1512	1517	R ₁ (36), R ₃ (30), β_1 (11)	[v cycle + δ (CH)] (8b)	1540		1541	R ₃ (37), R ₁ (30)
[δ (CH) + v cycle] (19a)	1469		1467	R ₃ (24), R ₁ (22), R(30), R _N (36), β_2 (12), β_3 (10)	[δ (CH) + v cycle] (19a')	1417	1428	1421	R _N (58), R ₁ (25), R ₃ (18), β_2 (12), β_3 (13),
[δ (CH) + v cycle] (19b')	1369	1350	1358	R ₂ (83), β_2 (15), R ₁ (14)	[δ (CH) + v cycle] (19b)			1373	R ₂ (70), β_2 (13), β_3 (10), β_1 (19), β_4 (12), R ₇ (12)
$v^s_{N-cycle}$	1328		1318	R _N (46), R ₇ (11), R(18), R ₂ (14)	[v cycle + δ (CH)] (14)		1300	1309	R ₃ (40), R ₁ (38), R ₂ (26)
[v cycle + δ (CH)] (14')	1290		1293	R ₃ (40), R ₁ (16), R ₇ (38), β_1 (18), ρ_N (16)	$v^s_{N-cycle}$		1276	1269	R _N (36), R ₇ (18), R ₃ (13), β_2 (13)
v^s (NC ₂) + [v cycle + δ (CH)]	1213		1203	R ₇ (71), R ₁ (22), β_2 (21)	v^s (NC ₂)	1232	1231	1225	R ₇ (81), R ₁ (14)
v_{ir}	1182		1180	R(26), β_2 (15), R ₁ (12), R ₇ (14)	δ^s (CH ₃)	1154		1141	δ_{75} (20), R ₇ (80)
δ^s (CH ₃)	1128	1125	1138	δ_{75} (16), R ₇ (56), β_2 (13)	δ^s (CH ₃)			1086	δ_{7a1} (100)
δ^s (CH ₃)			1086	δ_{7a1} (100)	δ^s (CH ₃)			1083	δ_{7a1} (100)
δ^s (CH ₃)			1082	δ_{7a1} (100)	δ (CH ₃)			1065	δ_{7a1} (62), δ_{7a2} (38)
δ^s (CH ₃)	1066		1064	δ_{7a2} (76), δ_{7a1} (24)	δ^s (CH ₃)			1063	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)			1063	δ_{7a2} (68), δ_{7a1} (20)	δ^s (CH ₃)		1060	1058	δ_{7a2} (100)
δ^s (CH ₃)	1050		1058	δ_{7a2} (100)	δ (CH) (3)	1020		1025	β_3 (38), β_2 (49)
[δ (CH) + v cycle] (3')			1010	β_3 (46), β_2 (42)	ρ (CH ₃)		1012	1005	ρ_{7a} (37), β_N (12), R ₂ (10)
ρ (CH ₃)			1006	ρ_{7a} (40), S ₁ (15), β_N (13)	[Δ (cycle + v cycle) (12')	960	959	966	S ₁ (42), R ₃ (10), R ₂ (12)
ρ (CH ₃)	898		889	ρ_{7b} (83), ρ_{7a} (17)	ρ (CH ₃)			888	ρ_{7b} (100)
δ (CH) (9a)	888		878	β_3 (45), β_2 (25)	δ (CH) (9a')		866	870	β_3 (40), β_2 (30)
ρ (CH ₃)			852	ρ_{7b} (100)	ρ (CH ₃)		860	852	ρ_{7b} (84), ρ_{7a} (16)
[Δ cycle + δ (CH)] (18a)	859		851	S ₁ (14), β_2 (28), β_3 (12), ρ_{7a} (12)	[v cycle + δ (CH)] (18a')		846	844	R ₃ (13), β_2 (24), β_3 (12), ρ_{7a} (16)
[v cycle + δ (CH)] (18b')			846	β_3 (40), β_2 (46)	[v cycle + δ (CH)] (18b)			838	β_3 (42), β_2 (41), ρ_{7a} (10)
ρ (CH ₃)			830	ρ_{7a} (70), ρ_{7b} (14), R ₇ (10)	ρ (CH ₃)			830	ρ_{7a} (70), ρ_{7b} (14), R ₇ (10)
v^s (NC ₂)	813		809	R ₇ (27), ρ_{7a} (28), R ₁ (14), β_3 (10)	v^s (NC ₂) + ρ (CH ₃)		802	801	R ₇ (32), ρ_{7a} (24), β_3 (14), β_2 (11)
[Γ cycle + γ (CH)] (5)		788	798	γ_3 (54), γ_2 (16), γ_4 (30)	[γ (CH) + Γ cycle] (5')	767		776	γ_3 (43), γ_2 (38), γ_1 (19)
[Δ cycle + v cycle] (1)	745		740	S ₂ (18), R ₃ (13), R ₇ (16), β_2 (11)	(Γ cycle + γ (CH)) (17a)			735	S ₃ (23), γ_3 (63), γ_2 (28)
[Γ cycle + γ (CH)] (17a')			737	S ₅ (23), γ_3 (62), γ_2 (24)	[γ (CH) + Γ cycle] (17b')		707	703	γ_2 (13), γ_1 (33), γ_3 (36)
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)			731	γ_2 (40), γ_1 (39), γ_4 (10)	[Δ cycle + v cycle] (1')	687		685	S ₂ (23), R _N (23), R ₇ (17), R ₁ (14)
[γ (CH) + Γ cycle] (4)	634		633	S ₄ (36), S ₃ (17), γ_3 (13), γ_4 (14)	γ (CH) (10a)		625	618	γ_2 (82), γ_3 (30)
γ (CH) (10a')	627		619	γ_2 (84), γ_3 (31)	Δ cycle (6b)		632	616	S ₃ (32), S ₄ (24)
Δ cycle (6b')	613		616	S ₃ (32), S ₄ (24)	[γ (CH) + Γ cycle] (4')		610	603	S ₄ (54), S ₃ (16), γ_2 (13), γ_4 (15)
Δ_{mix}	580		574	R _N (22), R(12), R ₇ (20), S ₁ (10), β_N (10)	Δ cycle + Δ^s (NC ₂)		482	492	S ₂ (26), β_N (32), R ₇ (10), R _N (10), ρ_{7a} (10)
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)	446		448	γ_1 (16), γ_4 (17), S ₆ (19), γ_2 (22), γ_3 (16)	Δ_1 + Δ^s (NC ₂)		450	449	β_1 (22), β_4 (27), ρ_N (13)
$\Delta^s_{N-cycle}$ + Δ^s (NC ₂)			424	β_1 (44), ρ_N (46)	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')			430	γ_1 (18), S ₆ (16), β_1 (15), ρ_N (14)
Δ^s (NC ₂)	399		398	β_N (60)	Δ_{ir} + Δ^s (NC ₂)			372	β_4 (31), ρ_N (34)
Γ_1 + $\Gamma^s_{N-cycle}$	383		383	S ₄ (54), γ_1 (11)	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)			362	S ₃ (76)
[Γ cycle + γ (CH)] (16a')	364		366	S ₃ (76)	Δ^s (NC ₂)		348	348	β_N (54)

Tableau 4 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,97), fréquences expérimentales Raman et infrarouge (en cm⁻¹) et attribution selon la notation de Wilson des modes de vibration de l'état fondamental de TMB - d_{20} .

Symétrie	Description approximative	v	v	DEP (%)	
		IR	calc.		
B₁	[v cycle + δ (CH)] (8a')	1603	1640	R ₂ (48), β ₃ (14), β ₂ (14)	
	[δ (CH) + v cycle] (19a') + v ^a _{N-cycle}		1539	R _N (41), δ _{7a1} (40), β ₂ (10), β ₃ (10)	
	δ ^a (CH ₃) + [δ (CH) + v cycle] (19a')		1513	δ _{7a1} (45), β ₃ (20), β ₂ (23)	
	δ ^a (CH ₃)		1481	δ _{7a2} (100)	
	δ ^s (CH ₃) + δ (CH)	1468	1469	δ _{7s} (39), β ₃ (16), β ₂ (34)	
	v ^a _{N-cycle}	1386	1395	R _N (50), R ₇ (15), R ₂ (14), β ₃ (16), β ₇ (10)	
	δ (CH) (9a')	1208	1221	β ₃ (36), β ₂ (35)	
	ρ (CH ₃)	1182	1182	ρ _{7a} (100)	
	ρ (CH ₃)		1109	ρ _{7b} (100)	
	[Δ cycle + v cycle] (18a')	1020	1014	R ₃ (69), β ₃ (16)	
	[Δ cycle + v cycle] (12')	994	977	S ₁ (69), R ₁ (27)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (17a)		950	S ₅ (38), γ ₃ (45), γ ₂ (26)	
	v ^s (NC ₂)		934	R ₇ (50), R ₁ (16), ρ _{7b} (11)	
	γ (CH) (10a)		785	γ ₂ (76), γ ₃ (46)	
	[Δ cycle + v cycle] (1')		732	S ₂ (15), R ₁ (17), R ₃ (11), R ₇ (38)	
	Δ ^s (NC ₂) + Δ cycle		545	β _N (59), S ₂ (27)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)		407	S ₅ (58), γ ₂ (12), γ ₃ (13)	
	Δ ^s (NC ₂) + v ^s (NC ₂)		390	β _N (49), R _N (10)	
	B₂	[v cycle + δ (CH)] (8b')		1525	R ₁ (19), R ₃ (20), R ₂ (14), β ₃ (30), β ₁ (12)
		δ ^a (CH ₃)		1500	δ _{7a1} (77), β ₂ (12)
δ ^a (CH ₃)			1494	δ _{7a2} (100)	
[v cycle + δ (CH)] (19b')			1477	R ₂ (55), β ₂ (38), R ₁ (16), δ _{7a1} (10)	
δ ^s (CH ₃) + v ^a (NC ₂)		1428	1440	δ _{7s} (66), R ₇ (23)	
[δ (CH) + v cycle (3')]			1359	R ₁ (22), β ₂ (23), β ₃ (19), β ₁ (18), ρ _N (14), R ₇ (10)	
[v cycle + δ (CH)] (18b')			1293	R ₃ (41), β ₃ (41)	
v ^a (NC ₂)			1241	R ₇ (43), β ₂ (20)	
[v cycle + δ (CH)] (14')			1155	β ₂ (32), β ₃ (14), R ₃ (29), R ₁ (18), R ₂ (13)	
ρ (CH ₃)		1131	1127	ρ _{7b} (100)	
ρ (CH ₃) + v ^a (NC ₂)		1063	1063	ρ _{7a} (60), R ₇ (40)	
[Γ cycle + γ (CH)] (5)			958	γ ₃ (52), γ ₂ (26), S ₄ (26)	
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)			838	γ ₂ (39), γ ₁ (11), γ ₃ (19), γ ₄ (14), S ₆ (12)	
Γ (cycle) (4)			741	S ₄ (19), γ ₁ (32), γ ₄ (38)	
Δ (cycle) (6b')			636	S ₃ (53), β ₄ (11)	
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)			545	γ ₁ (32), γ ₄ (13), S ₆ (10)	
Δ ₂ + Δ ^a (NC ₂)			481	β ₁ (44), β ₄ (18), ρ _N (63)	
B₃		[v cycle + δ (CH)] (8b)		1528	R ₁ (28), R ₃ (29), β ₂ (16), β ₄ (15)
		δ ^a (CH ₃)		1508	δ _{7a1} (59), R ₂ (23), β ₂ (10)
		δ ^a (CH ₃)		1494	δ _{7a2} (100)
	[v cycle + δ (CH)] (19b) + δ ^a (CH ₃)		1484	R ₂ (48), δ _{7a1} (36) (36), β ₃ (22), β ₂ (10)	
	δ ^s (CH ₃) + v ^a (NC ₂)		1441	δ _{7s} (84), R ₇ (14)	
	[v cycle + δ (CH)] (18b)		1353	R ₁ (32), R ₃ (27), R ₂ (14), β ₁ (14), ρ _N (13), R ₇ (10)	
	[δ (CH) + v cycle] (3)		1336	β ₃ (40), β ₂ (34), β ₄ (18), R ₃ (15)	
	v ^a (NC ₂) + [v cycle + δ (CH)] (14)		1240	R ₇ (44), β ₂ (16), R ₁ (10), ρ _{7a} (22)	
	[v cycle + δ (CH)] (14)		1153	β ₃ (47), β ₂ (24), R ₁ (11), R ₂ (12)	
	ρ (CH ₃)		1127	ρ _{7b} (100)	
	ρ (CH ₃) + v ^a (NC ₂)		1063	ρ _{7a} (60), R ₇ (40)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (5')	965	957	γ ₃ (49), γ ₂ (28), S ₄ (28)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (17b')		821	γ ₂ (43), γ ₁ (17), γ ₃ (21), S ₆ (11)	
	Γ cycle (4')		713	S ₄ (29), γ ₁ (26), γ ₄ (13), γ ₃ (18)	
	Δ cycle (6b)		618	S ₃ (51)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')		511	γ ₁ (26), γ ₄ (34), β ₄ (18), β ₁ (11), S ₆ (10)	
	Δ _{N-cycle} + Δ ^a (NC ₂)		497	β ₁ (29), ρ _N (32)	
	Δ _{ir} + Δ ^a (NC ₂)		403	β ₄ (61), ρ _N (39)	

Tableau 5 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G^{*}) corrigées (facteur d'échelle: 0,98), fréquences infrarouge et attribution selon la notation de Wilson des modes non totalement symétriques du radical cation de TMB - h₂₀.

Symétrie	Description approximative	ν IR	ν calc.	DEP (%)	
B₁	[ν cycle + δ (CH)] (8a')	1571	1607	R ₂ (52), R ₃ (10), R ₁ (10)	
	[δ (CH) + ν cycle] (19a') + ν^a N-cycle	1544	1534	R _N (30), δ_{7a1} (70)	
	δ^a (CH ₃) + [δ (CH) + ν cycle] (19a')		1488	δ_{7a1} (60), R _N (30)	
	δ^a (CH ₃)		1481	δ_{7a2} (100)	
	ν^a N-cycle	1418	1436	R _N (69), R ₇ (22), R ₁ (15)	
	[δ (CH) + ν cycle] + ρ (CH ₃)	1261	1297	β_3 (22), β_2 (22), R ₁ (14), R ₃ (22), ρ_{7a} (18)	
	ρ (CH ₃)	1160	1158	ρ_{7a} (56), R _N (12)	
	ρ (CH ₃)	1095	1109	ρ_{7b} (100)	
	[Δ (cycle) + ν cycle] (12')	975	968	S ₁ (39), R ₂ (11), R ₃ (12), β_2 (11)	
	ν^s (NC ₂)		930	R ₇ (36), ρ_{7a} (60)	
	δ (CH) (9a')		876	β_3 (36), β_2 (34)	
	[Δ (cycle) + ν cycle] (18a')		824	R ₃ (19), β_3 (29), β_2 (31), R ₇ (12)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (17a)		763	S ₅ (20), γ_3 (52), γ_2 (31)	
	[Δ cycle + ν cycle] (1')		706	S ₂ (14), R ₁ (21), R _N (10), R ₇ (28), β_3 (16)	
	δ (CH) (10a)		613	γ_2 (75), γ_3 (46)	
	Δ^s (NC ₂) + Δ cycle		540	β_N (60), S ₂ (28)	
	Δ^s (NC ₂) + ν^s (NC ₂)		388	β_N (48), R _N (10), S ₂ (12)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)		359	S ₅ (76)	
	B₂	δ^a (CH ₃) + δ (CH)		1502	δ_{7a1} (88), β_2 (10)
		δ^a (CH ₃)		1494	δ_{7a2} (100)
		[ν cycle + δ (CH)] (8b')		1475	R ₃ (27), R ₁ (24), R ₂ (11), β_1 (14), δ_{7a1} (11)
[ν cycle + δ (CH)] (19b') + δ^s (CH ₃)			1442	R ₂ (57), R ₁ (30), β_2 (11), δ_{7s} (12)	
[ν cycle + δ (CH)] (19b')			1435	R ₂ (64), β_2 (10), R ₁ (32)	
[δ (CH) + ν cycle] (3') + ν^a (NC ₂)			1300	R ₃ (34), β_1 (15), R ₇ (34), ρ_N (17), ρ_{7a} (12)	
ν^a (NC ₂) + [ν cycle + δ (CH)] (14')		1214	1198	R ₇ (38), R ₃ (27), R ₁ (26), ρ_{7a} (20)	
ρ (CH ₃)			1127	ρ_{7b} (100)	
ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)			1053	ρ_{7a} (60), R ₇ (36)	
[δ (CH) + ν cycle] (3')		1003	1024	β_3 (51), β_2 (34)	
[ν cycle + δ (CH)] (18b')			877	β_2 (53), β_3 (38)	
[Γ cycle + γ (CH)] (5)			816	γ_3 (51), γ_2 (20), γ_4 (29)	
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)			751	γ_2 (34), γ_1 (34), γ_4 (15)	
[Γ cycle + γ (CH)] (4)			657	S ₄ (37), γ_1 (18), γ_4 (27), γ_3 (10)	
Δ (cycle) (6b')			617	S ₃ (53), β_4 (10)	
Δ_2 + Δ^a (NC ₂)			463	β_1 (38), ρ_N (66)	
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)			448	γ_2 (21), γ_3 (19), γ_1 (18), γ_4 (20), S ₆ (12)	
B₃		δ^a (CH ₃) + [ν cycle + δ (CH)]		1503	R ₁ (13), R ₃ (12), δ_{7a1} (64)
		δ^a (CH ₃) + ν cycle		1495	δ_{7a2} (74), R ₁ (10), R ₃ (10)
		δ^a (CH ₃) + [ν cycle + δ (CH)] (8b)		1493	δ_{7a1} (24), δ_{7a2} (20), R ₃ (18), R ₁ (18), β_4 (11)
		[ν cycle + δ (CH)] (19b) + δ^s (CH ₃)		1444	R ₂ (78), δ_{7s} (17), β_3 (10)
	[ν cycle + δ (CH)] (19b)		1436	R ₂ (84), β_3 (10)	
	[ν cycle + δ (CH)] (14) + ν^a (NC ₂)		1342	R ₃ (37), R ₁ (28), β_4 (20), β_1 (16), R ₇ (15), ρ_N (15)	
	ν^a (NC ₂)	1237	1229	R ₇ (51), R ₁ (19), ρ_{7a} (23)	
	ρ (CH ₃)		1109	ρ_{7b} (100)	
	ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)		1066	ρ_{7a} (60), R ₇ (28)	
	[δ (CH) + ν cycle] (3)	1041	1039	β_3 (35), β_2 (44), R ₇ (14)	
	[ν cycle + δ (CH)] (18b)		854	β_2 (43), β_3 (54)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (5')		797	γ_3 (40), γ_2 (40), γ_1 (18)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (17b')		722	γ_2 (11), γ_1 (32), γ_3 (36)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (4')		625	S ₄ (52), γ_4 (15), γ_2 (13)	
	Δ cycle (6b)		599	S ₃ (54), R ₃ (10)	
	Δ N-cycle + Δ^a (NC ₂)		463	β_1 (29), ρ_N (32)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')		436	γ_1 (24), γ_2 (24), S ₆ (15)	
	Δ_{ir} + Δ^a (NC ₂)		388	β_4 (70), ρ_N (25)	

Tableau 6 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,98), fréquences infrarouge et attribution selon la notation de Wilson des modes non totalement symétriques du radical cation de TMB - d_8 .

Symétrie	Description approximative	ν IR	ν calc.	DEP (%)	
B₁	[ν cycle + δ (CH)] (8a')	1598	1639	R ₂ (48), β_3 (14), β_2 (14)	
	[δ (CH) + ν cycle] (19a') + ν^a N-cycle		1518	R _N (36), β_2 (32), β_3 (26), R ₁ (14), R ₃ (10)	
	ν^a N-cycle	1401	1404	R _N (54), β_3 (16), β_2 (15)	
	δ (CH) (9a')	1213	1222	β_3 (36), β_2 (35)	
	δ^s (CH ₃)	1121	1137	δ_{7s} (18), R ₇ (90)	
	δ^a (CH ₃)	1088	1087	δ_{7a1} (100)	
	δ^a (CH ₃)	1060	1067	δ_{7a2} (100)	
	ρ (CH ₃) + ν cycle		1039	ρ_{7a} (36), R ₁ (16), R ₃ (14), β_N (16)	
	[Δ cycle + ν cycle] (18a')	1004	1003	R ₃ (48), ρ_{7a} (12)	
	[Δ cycle + ν (cycle)] (12')	979	976	S ₁ (59), R ₁ (32)	
	[Δ cycle + δ (CH)] (17a)		950	S ₅ (38), γ_3 (46), γ_2 (26)	
	ρ (CH ₃)		846	ρ_{7b} (100)	
	ν^s (NC ₂)		821	R ₇ (22), R ₁ (10), ρ_{7a} (50)	
	δ (CH) (10a)		784	γ_2 (68), γ_3 (45)	
	[Δ cycle + ν cycle] (1')		706	S ₂ (21), R ₁ (13), R ₃ (11), R ₇ (42)	
	Δ (NC ₂) + Δ cycle		502	β_N (36), S ₂ (28), R ₇ (12)	
	[Δ cycle + δ (CH)] (16a)		406	S ₅ (60), γ_2 (12), γ_3 (14)	
	Δ^s (NC ₂) + ν^s (NC ₂)		354	β_N (61), R _N (12)	
	B₂	[ν cycle + δ (CH)] (8b')		1522	R ₁ (20), R ₃ (22), R ₂ (13), β_3 (32), β_1 (12)
		[ν cycle + δ (CH)] (19b')		1479	R ₁ (19), R ₂ (56), β_2 (46)
		[δ (CH) + ν cycle] (3')		1355	R ₁ (25), β_2 (25), β_3 (20), β_1 (18), ρ_N (13), R ₇ (10)
[ν cycle + δ (CH)] (18b')			1293	R ₃ (41), β_3 (40)	
ν^a (NC ₂) + [ν cycle + δ (CH)] (14')		1248	1212	R ₇ (63), β_2 (18)	
[ν cycle + δ (CH)] (14') + ν^a (NC ₂)		1156	1157	β_2 (24), β_3 (12), R ₃ (26), R ₁ (16), R ₂ (12), R ₇ (30)	
δ^a (CH ₃)			1137	δ_{7a1} (100)	
δ^a (CH ₃)			1083	δ_{7a2} (100)	
δ^a (CH ₃)			1077	δ_{7a2} (100)	
[Δ cycle + δ (CH)] (5)			957	γ_3 (52), γ_2 (26), S ₄ (26)	
ρ (CH ₃)			893	ρ_{7b} (100)	
ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)			840	ρ_{7a} (80), R ₇ (12)	
[δ (CH) + Δ cycle] (17b)			837	γ_2 (36), γ_3 (18), γ_4 (14), S ₆ (11)	
Δ cycle (4)			739	S ₄ (19), γ_1 (31), γ_4 (37)	
Δ cycle (6b')			635	S ₃ (54), β_4 (11)	
[δ (CH) + Δ cycle] (16b)			543	γ_1 (32), γ_4 (34), S ₆ (10), β_4 (14)	
Δ_2 + Δ^a (NC ₂)			456	β_1 (51), ρ_N (52)	
B₃		[ν cycle + δ (CH)] (8b)		1527	R ₁ (28), R ₃ (29), β_2 (17), β_4 (16)
		[ν cycle + δ (CH)] (19b)		1492	R ₂ (68), β_2 (19), β_3 (30), β_1 (12)
		[ν cycle + δ (CH)] (18b)		1348	R ₁ (36), R ₃ (26), R ₂ (14), β_1 (15), ρ_N (12)
		[δ (CH) + ν cycle] (3)		1338	β_3 (40), β_2 (34), β_4 (19), R ₃ (15)
	ν^a (NC ₂) + [ν cycle + δ (CH)] (14)		1211	R ₇ (65), β_2 (18)	
	[ν cycle + δ (CH)] (14) + ν^a (NC ₂)		1154	β_3 (44), β_2 (19), R ₁ (10), R ₂ (12), R ₇ (23)	
	δ^a (CH ₃)		1083	δ_{7a1} (100)	
	δ^a (CH ₃)		1077	δ_{7a2} (100)	
	δ^a (CH ₃)		1071	δ_{7a2} (100)	
	[Δ cycle + δ (CH)] (5')		956	γ_3 (50), γ_2 (28), S ₄ (28)	
	ρ (CH ₃)		893	ρ_{7b} (100)	
	ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)		840	ρ_{7a} (60), R ₇ (40)	
	[δ (CH) + Δ cycle] (17b')		821	γ_2 (43), γ_1 (16), γ_3 (21), S ₆ (10)	
	Δ cycle (4')		711	S ₄ (30), γ_1 (25), γ_4 (13), γ_3 (18)	
	Δ cycle (6b)		617	S ₃ (52), R ₃ (11)	
	[δ (CH) + Δ cycle] (16b')		507	γ_1 (32), γ_4 (15), β_4 (14), S ₆ (13)	
	$\Delta_{N-cycle}$ + Δ^a (NC ₂)		483	β_1 (35), β_4 (36), ρ_N (24)	
	Δ_{ir} + Δ^a (NC ₂)		385	β_4 (50), ρ_N (45)	

Tableau 7 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,98), fréquences infrarouge et attribution selon la notation de Wilson des modes non totalement symétriques du radical cation de TMB – d_{12} .

Symétrie	Description approximative	ν IR	ν calc.	DEP (%)	
B₁	[ν cycle + δ (CH)] (8a')	1567	1605	R ₂ (52), R ₃ (10), R ₁ (11)	
	[δ (CH) + ν cycle] (19a') + ν^a N-cycle	1471	1469	R _N (83), R ₁ (13)	
	ν^a N-cycle		1283	R _N (14), R ₃ (25), R ₁ (12), β_2 (26), β_3 (25)	
	δ^s (CH ₃)	1116	1134	δ_{75} (22), R ₇ (92)	
	δ^a (CH ₃)		1087	δ_{7a1} (100)	
	δ^a (CH ₃)	1054	1067	δ_{7a2} (100)	
	ρ (CH ₃)		1012	ρ_{7a} (50), β_N (16)	
	[Δ (cycle) + ν cycle] (12')	973	968	S ₁ (39), R ₂ (11), R ₃ (12), β_2 (11)	
	δ (CH) (9a')		877	β_3 (34), β_2 (40)	
	ρ (CH ₃)		846	ρ_{7b} (100)	
	[Δ (cycle) + ν cycle] (18a')		843	R ₃ (16), β_3 (14), β_2 (11), ρ_{7a} (22), ρ_{7b} (13)	
	ν^s (NC ₂)		798	R ₇ (29), R ₁ (12), β_3 (16), β_2 (12), ρ_{7a} (28)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (17a)		761	S ₅ (22), γ_3 (52), γ_2 (32)	
	[Δ cycle + ν cycle] (1')		685	S ₂ (20), R ₁ (17), R _N (10), R ₇ (31)	
	δ (CH) (10a)		613	γ_2 (75), γ_3 (46)	
	Δ^s (NC ₂) + Δ cycle		498	β_N (38), S ₂ (28), R ₇ (11)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (16a)		365	S ₅ (75)	
	Δ^s (NC ₂)		321	β_N (54)	
	B₂	[ν cycle + δ (CH)] (8b')		1477	R ₃ (30), R ₁ (24), R ₂ (15), β_1 (16)
		[ν cycle + δ (CH)] (19b')		1438	R ₂ (64), β_2 (12), R ₁ (35)
		[δ (CH) + ν cycle] (3') + ν^a (NC ₂)		1285	R ₃ (43), β_1 (20), R ₇ (32), ρ_N (18)
		ν^a (NC ₂) + [ν cycle + δ (CH)] (14')	1166	1183	R ₇ (74), R ₃ (17), R ₁ (18)
		δ^a (CH ₃)		1084	δ_{7a1} (100)
δ^a (CH ₃)			1076	δ_{7a2} (100)	
δ^a (CH ₃)			1073	δ_{7a1} (100)	
[δ (CH) + ν cycle] (3')			1023	β_3 (51), β_2 (36)	
ρ (CH ₃)			893	ρ_{7b} (100)	
[ν cycle + δ (CH)] (18b')			877	β_2 (53), β_3 (38)	
ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)			839	ρ_{7a} (83), R ₇ (12)	
[Γ cycle + γ (CH)] (5)			816	γ_3 (51), γ_2 (20), γ_4 (30)	
[γ (CH) + Γ cycle] (17b)			750	γ_2 (35), γ_1 (32), γ_4 (15)	
[Γ cycle + γ (CH)] (4)			656	S ₄ (38), γ_1 (18), γ_4 (27), γ_3 (11)	
Δ (cycle) (6b')			616	S ₃ (54), β_4 (11)	
Δ_2 + Δ^a (NC ₂)			451	β_1 (37), β_4 (35), ρ_N (30)	
[γ (CH) + Γ cycle] (16b)			447	γ_2 (21), γ_3 (18), γ_1 (18), γ_4 (20), S ₆ (12)	
B₃		[ν cycle + δ (CH)] (8b)		1495	R ₁ (32), R ₃ (33), β_4 (18)
		[ν cycle + δ (CH)] (19b)		1439	R ₂ (90), β_2 (10), β_2 (11)
		[ν cycle + δ (CH)] + ν^a (NC ₂)	1332	1335	R ₃ (39), R ₁ (34), β_4 (22), β_1 (18), R ₇ (11)
		ν^a (NC ₂)	1233	1205	R ₇ (81), R ₁ (11)
		δ^a (CH ₃)		1086	δ_{7a1} (100)
		δ^a (CH ₃)		1076	δ_{7a2} (100)
	δ^a (CH ₃)		1073	δ_{7a1} (100)	
	[δ (CH) + ν cycle] (3)		1037	β_3 (37), β_2 (50)	
	ρ (CH ₃)		893	ρ_{7b} (100)	
	[ν cycle + δ (CH)] (18b)		855	β_2 (42), β_3 (52)	
	ρ (CH ₃) + ν^a (NC ₂)		840	ρ_{7a} (85), R ₇ (12)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (5')		796	γ_3 (40), γ_2 (40), γ_1 (16)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (17b')		719	γ_2 (12), γ_1 (31), γ_3 (35)	
	[Γ cycle + γ (CH)] (4')		624	S ₄ (52), γ_4 (15), γ_2 (12)	
	Δ cycle (6b)		599	S ₃ (54), R ₃ (10)	
	Δ N-cycle + Δ^a (NC ₂)		436	β_1 (44), ρ_N (36)	
	[γ (CH) + Γ cycle] (16b')		432	γ_1 (24), γ_2 (19), S ₆ (16)	
	Δ_{Γ} + Δ^a (NC ₂)		374	β_4 (59), ρ_N (36)	

Tableau 8 : Fréquences calculées (B3LYP / 6-31G*) corrigées (facteur d'échelle: 0,98), fréquences infrarouge et attribution selon la notation de Wilson des modes non totalement symétriques du radical cation de TMB - d_{20} .

ANNEXE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie présente une description succincte des trois dispositifs expérimentaux de spectrométrie résolue dans le temps utilisés lors de nos mesures: d'une part, le dispositif de diffusion Raman de résonance picoseconde, d'autre part, le dispositif d'absorption transitoire subpicoseconde et enfin, le dispositif d'absorption infrarouge nanoseconde. La provenance et le conditionnement des échantillons sont également présentés.

I. Raman de résonance picoseconde.

I.1. Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental utilisé lors des mesures de Raman de résonance résolues dans le temps est représenté schématiquement sur la figure 1. Il peut se décomposer en trois parties de fonctions bien distinctes. La première partie correspond à la génération des impulsions picosecondes. La deuxième partie comprend les éléments optiques permettant d'amener les impulsions sur l'échantillon et d'introduire un retard entre les impulsions de pompe et de sonde. Enfin, la dernière partie concerne le système de détection et d'acquisition des signaux Raman de résonance.

Nous nous proposons, par la suite, d'effectuer une brève description des caractéristiques principales de chacune de ces différentes parties.

I.1.1. La source laser picoseconde.

Le schéma de principe de la source laser picoseconde développée au laboratoire est représenté sur la figure 2. Celle-ci comprend d'abord un oscillateur Titane Saphir fs / ps (Mira 900D, Coherent) d'une puissance de 1 W utilisé en régime picoseconde. Il est pompé par un laser continu à Argon ionisé (Innova 310, Coherent) délivrant une puissance de 10 W. Le Mira émet à une cadence de 76 MHz des impulsions picosecondes ($\Delta\tau = 1,5 - 3$ ps, $\Delta\nu = 7 - 3,5$ 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 (Alpha 1000, B. M. Industries) composé d'un étireur d'impulsions, d'un amplificateur régénératif et d'un compresseur d'impulsions. L'amplificateur régénératif est pompé par un laser Nd – Ylf déclenché et doublé en fréquence intracavité (621D, B. M. Industries) qui délivre des impulsions nanosecondes (~ 200 ns) avec une puissance moyenne de 12 W à une cadence de

1 kHz. En sortie d'amplificateur, les impulsions picosecondes délivrées possèdent une puissance moyenne de 1 W et sont accordables entre 740 nm et 850 nm.

A l'échelle picoseconde, il n'est pas possible de synchroniser électroniquement deux sources laser indépendantes avec suffisamment de précision. C'est pourquoi, les impulsions de pompe et de sonde doivent être générées à partir d'une seule impulsion initiale au moyen d'une lame séparatrice, assurant ainsi une incertitude nulle sur la position relative des deux impulsions. La seconde harmonique (2ω) est obtenue par doublage de l'émission du laser dans un cristal de β – borate de baryum (BBO). La troisième harmonique (3ω) est générée par somme de fréquences ($\omega + 2\omega$) dans un second cristal de BBO. Cependant, dans cette configuration, l'accordabilité est réduite à un domaine spectral limité et il est, de plus, impossible de faire varier indépendamment les longueurs d'onde de pompe et de sonde. Il est possible d'accroître l'accordabilité du système par l'utilisation d'un générateur et d'un amplificateur paramétrique optique affiné (OPG – OPA). Le dispositif utilisé est représenté sur la figure 3. Le système OPG – OPA utilise deux cristaux de BBO pompés à 400 nm. On prélève à l'aide d'une lame séparatrice 50% du faisceau qui est focalisé dans le premier cristal de BBO. Le signal et l'idler sont générés par fluorescence paramétrique. On place en sortie du cristal un système dispersif (prismes plus réseau) de manière à ne sélectionner qu'une faible portion des longueurs d'onde autour de la pulsation ω_1 désirée. La partie de la radiation incidente qui n'a pas interagi dans le cristal est séparée au moyen d'un miroir dichroïque, réfléchi sur un miroir mobile et passe de nouveau dans le cristal de BBO afin d'amplifier une première fois le signal ω_1 sélectionné par le réseau. L'énergie des impulsions de pulsation ω_1 est cependant trop faible et doit donc être amplifiée une seconde fois par passage dans un second cristal de BBO pompé par les 50% restant du faisceau incident à 400 nm. Les lignes à retard optique disposées sur le trajet des faisceaux permettent d'assurer le recouvrement temporel des impulsions dans les cristaux. Ce dispositif permet d'étendre la gamme spectrale couverte (460 – 675 nm) et de délivrer des impulsions d'une durée de 1,4 ps, pour une largeur spectrale inférieure à 12 cm^{-1} et d'énergie variant de 15 à 40 μJ selon la longueur d'onde.

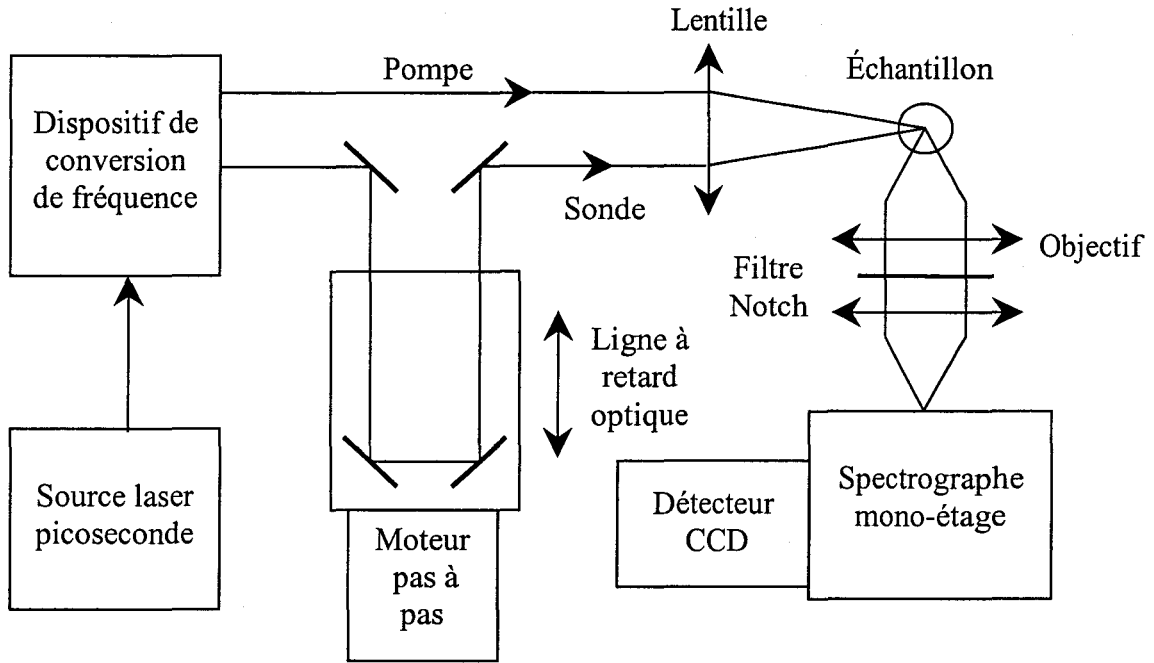


Figure 1 : Schéma de principe de l'installation de spectrométrie Raman de résonance.

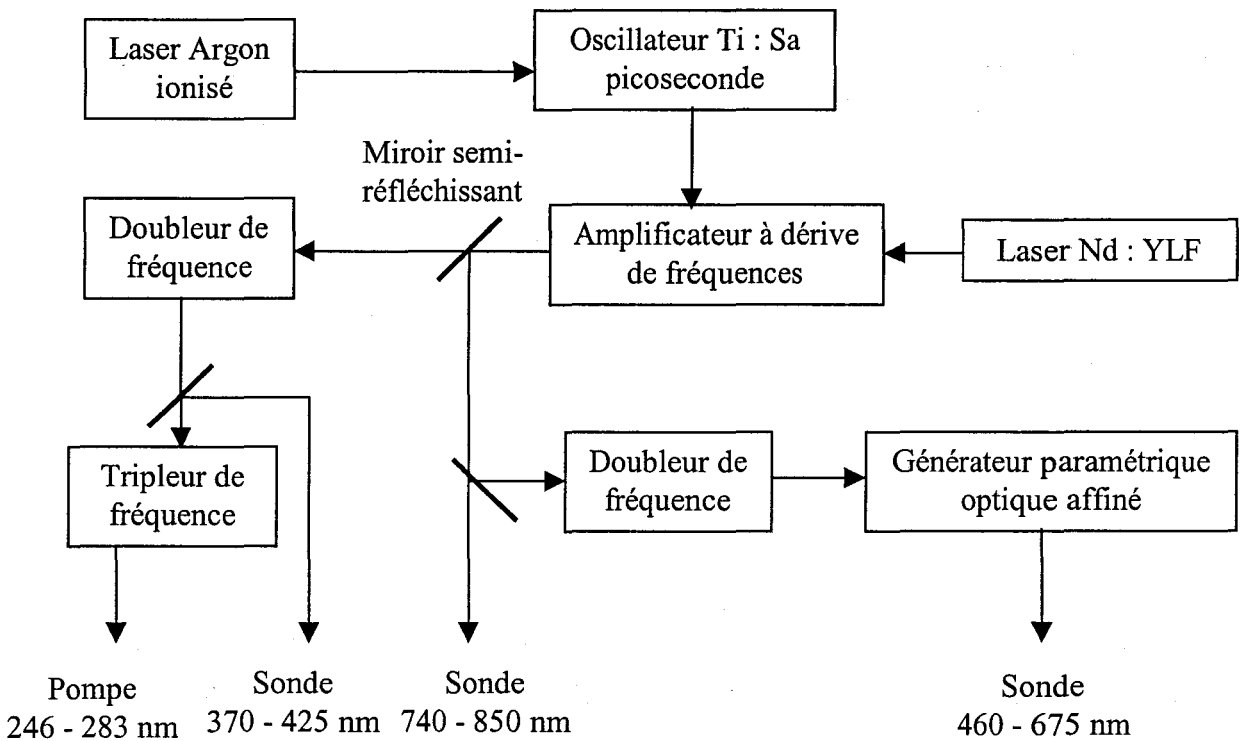


Figure 2 : Schéma de principe et gamme d'accord de la source laser picoseconde.

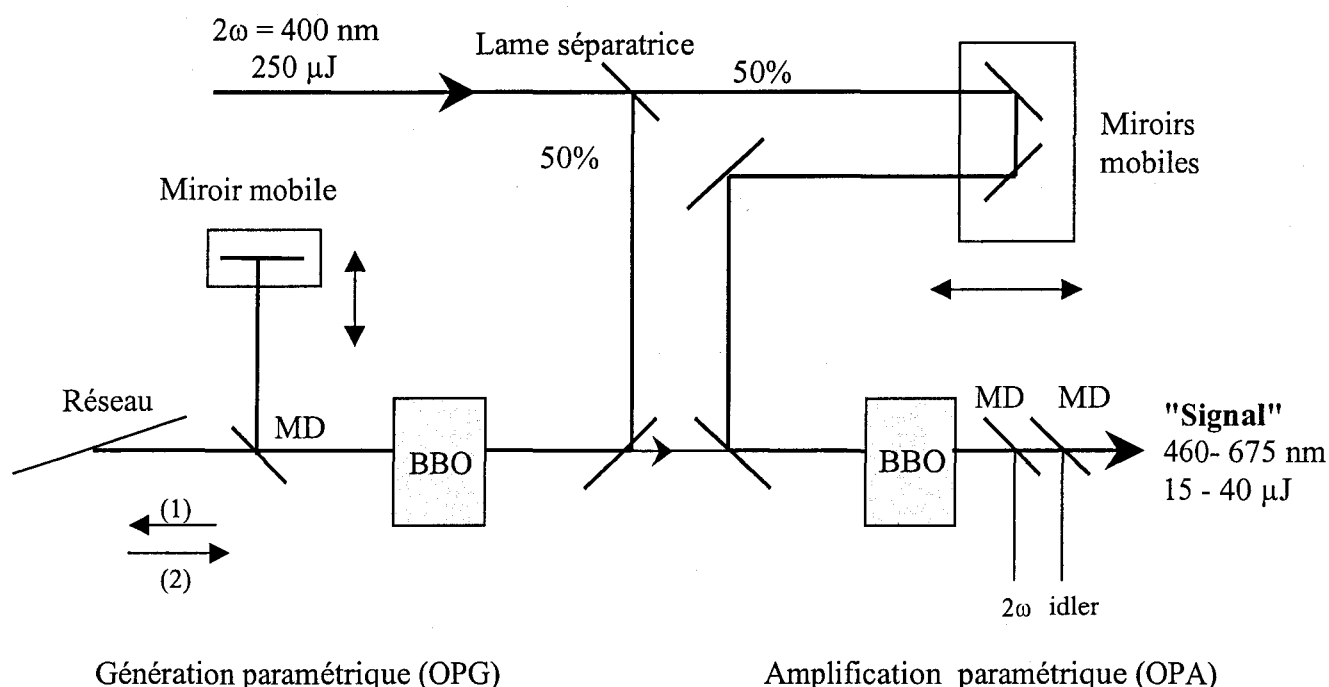


Figure 3 : Schéma de principe de l'OPG – OPA picoseconde (MD = Miroir Dichroïque)

I.1.2. Dispositif optique.

Le retard Δt entre les impulsions de pompe et de sonde est introduit en augmentant la longueur du trajet optique de la sonde par rapport à la pompe au moyen d'une ligne à retard optique. Celle-ci est constituée d'une platine à déplacement micrométrique commandée par un moteur pas à pas (Modèle MT160-25099 + contrôleur ITL09, Microcontrol) sur laquelle sont placés deux miroirs à 45° . Un déplacement de $150 \mu\text{m}$ entraîne un allongement du trajet optique de $300 \mu\text{m}$, soit un retard de 1 ps. La résolution de ce dispositif est de $\pm 1 \mu\text{m}$ (soit 6,6 fs).

La polarisation de la sonde est verticale et l'angle entre la polarisation des impulsions de pompe et de sonde est fixée à $54,7^\circ$ (valeur de "l'angle magique"). Dans cette configuration particulière, le signal Raman n'est pas affecté par les effets de réorientation moléculaire.

I.1.3. Détection et acquisition des signaux Raman.

Les faisceaux de pompe et de sonde sont focalisés colinéairement dans l'échantillon. Pour être certain de sonder uniquement des molécules excitées, le diamètre du faisceau de sonde est légèrement inférieur au faisceau de pompe. Le recouvrement de la pompe et de la sonde dans l'échantillon est optimisé par visualisation du signal Raman transitoire détecté. Le

signal Raman est collecté à 90° par rapport aux faisceaux incidents. La lumière est ensuite filtrée par un filtre Notch (centré sur la longueur d'onde excitatrice afin de réduire l'intensité de la diffusion Rayleigh), puis focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre mono-étage. 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 est interfacé avec un ordinateur par l'intermédiaire du programme Winspec (v.1.6.3., Princeton).

Afin d'éviter tout problème de photodégradation, les échantillons (50 mL environ) sont mis en circulation au moyen d'une pompe, permettant d'obtenir un jet de solution de diamètre de l'ordre de 1 mm. De plus, les échantillons sont renouvelés après au maximum vingt minutes d'irradiation.

L'obtention du spectre Raman d'une espèce transitoire nécessite l'acquisition successive de trois spectres. Le premier est enregistré en présence des excitations de pompe et de sonde. Ce spectre contient le signal Raman de résonance de ou des espèces transitoires présentes, le spectre Raman du solvant et la fluorescence de l'échantillon. Le deuxième spectre est enregistré en présence du faisceau de sonde seul et correspond au spectre du solvant (la faible concentration de l'échantillon à l'état fondamental ne permettant pas sa détection). Enfin, le troisième spectre est obtenu en présence du faisceau de pompe seul et correspond à la fluorescence de l'échantillon. Le spectre de l'espèce transitoire est obtenu en soustrayant les deux derniers spectres du premier après d'éventuelles normalisations.

I.2. Données expérimentales.

I.2.1. Résolutions spectrale et temporelle.

La résolution spectrale des expériences est limitée par la largeur à mi-hauteur du spectre des impulsions de sonde. Elle est d'environ 9 cm⁻¹ dans le proche UV et de 12 cm⁻¹ dans le visible. La résolution temporelle d'une expérience est donnée par la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde. Une méthode usuelle pour la mesurer consiste à utiliser des processus de génération de fréquences dans des cristaux non-linéaires (BBO). L'intensité du signal est fonction du recouvrement temporel des impulsions dans le cristal et on obtient une enveloppe dont la largeur à mi-hauteur représente la résolution temporelle de l'expérience. La figure 4 représente, par exemple, la corrélation croisée entre une pompe à 248 nm et une sonde à 744 nm. La largeur mesurée à mi-hauteur est de l'ordre de 4 ps.

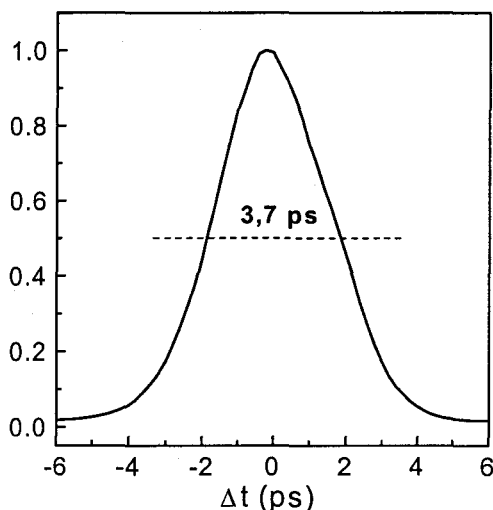


Figure 4 : Enveloppe obtenue par corrélation croisée ($3\omega - \omega$) entre les faisceaux de pompe (248 nm) et de sonde (744 nm).

I.2.2. Définition et détermination du temps $\Delta t = 0$.

La calibration de la ligne à retard a pour objectif de déterminer avec précision la position pour laquelle le retard Δt entre les impulsions de pompe et de sonde est nul. Dans toutes nos expériences, ce délai $\Delta t = 0$ 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 l'enveloppe obtenue par corrélation croisée.

I.2.3. Calibration du CCD.

La calibration du CCD en longueur d'onde est réalisée à partir des raies Raman de l'indène qui sont nombreuses et intenses dans la région spectrale examinée dans notre étude ($1800 - 300 \text{ cm}^{-1}$).

II. Absorption transitoire subpicoseconde.

II.1. Dispositif expérimental.

Lors des mesures d'absorption transitoire, le système laser décrit précédemment est configuré en régime femtoseconde. L'oscillateur délivre, dans ce cas, des impulsions femtoseconde ($\Delta\tau = 90 \text{ fs}$) à une cadence de 76 MHz. L'amplificateur régénératif est utilisé

pour accroître l'énergie de ces impulsions et diminuer leur taux de répétition. Le doublage et le triplage de fréquences s'effectuent en utilisant des cristaux de BBO de 0,5 mm d'épaisseur. Le faisceau de sonde (continuum de lumière blanche) est généré dans une face de CaF₂ (1 mm d'épaisseur) en utilisant une partie des impulsions amplifiées à 800 nm. Ce système permet d'obtenir un spectre de continuum sur toute la région 300-800 nm. Sa dispersion temporelle sur cette région est de l'ordre de 0,8 ps.

La polarisation de la sonde est fixée à l'angle magique par rapport à la polarisation de la pompe. La résolution temporelle (largeur à mi-hauteur de l'enveloppe obtenue par corrélation croisée) est estimée à 300 fs par mesure de l'absorption à deux photons dans le *n*-hexane pur. La lumière transmise par l'échantillon est analysée par une caméra CCD (détecteur LNCCD-1340/400-EB + contrôleur ST-138, Princeton Instrument). Le détecteur est interfacé avec un ordinateur, par l'intermédiaire du programme Winspec.

II.2. Acquisition des signaux.

L'obtention du spectre d'absorption transitoire de l'espèce étudiée nécessite au préalable l'enregistrement de deux spectres, le premier correspondant au bruit de fond (spectre enregistré en l'absence des deux faisceaux lumineux), le second à la fluorescence de l'échantillon (spectre enregistré en présence du seul faisceau de pompe). Pour chaque délai pompe-sonde, le spectre enregistré en présence des deux faisceaux est corrigé des deux spectres précédents. Les échantillons sont mis en circulation dans une cellule dont les deux faces en CaF₂ sont séparées de 2,5 mm.

III. Absorption infrarouge nanoseconde - microseconde.

III.1. Dispositif expérimental.

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées au laboratoire de chimie physique de l'université de l'état de l'Ohio dirigé par le Pr. T.L. Gustafson. Une description complète du système a été publiée précédemment [127].

Brièvement, les spectres infrarouge résolus dans le temps (TRIR) sont obtenus en utilisant un appareil infrarouge commercial (JASCO, TRIR 1000). Ce système utilise une source infrarouge au MoSi₂ incorporée à un spectromètre dispersif qui permet l'accès complet

au spectre du moyen IR ($4000 - 930 \text{ cm}^{-1}$) avec une haute sensibilité ($\Delta A < 10^{-5}$), une résolution temporelle de 50 ns et une résolution spectrale de $4 - 16 \text{ cm}^{-1}$. Un schéma succinct du dispositif expérimental est représenté sur la figure 5.

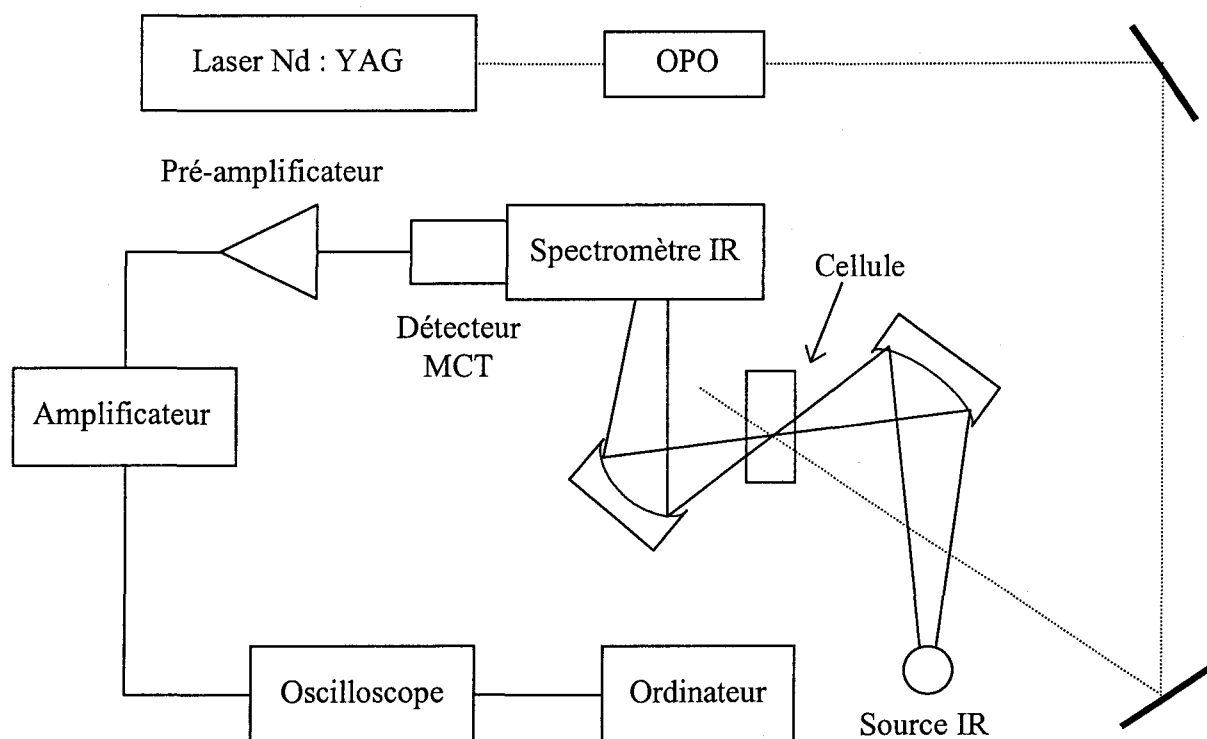


Figure 5: Schéma de principe de l'installation de spectroscopie infrarouge résolue dans le temps nanoseconde.

La lumière émise par la source IR est croisée avec les impulsions de pompe provenant d'un laser Nd : YAG (Coherent Infinity – XPO) opérant à 100 Hz couplé à un oscillateur paramétrique optique (OPO). Le faisceau de pompe est choisi légèrement plus large que celui de sonde. La longueur d'onde d'excitation utilisée lors de nos mesures (290 nm) est obtenue par l'utilisation de la seconde harmonique de l'OPO.

Les changements d'intensité IR sont enregistrés en fonction du temps par un détecteur MCT (Mercure / Cadmium / Tellure) photovoltaïque (Kolmar Technologies, KMPV11-1-J1 / AC). Le signal est collecté sur un oscilloscope numérique Tektronix (TDS 784D) après passage à travers un amplificateur différentiel (NF Electronic Instruments 5307). La récupération des données est effectuée à l'aide du programme IGOR Pro (Wavemetrics).

III.2. Acquisition des signaux.

Les mesures de TRIR sont obtenues après l'enregistrement de trois spectres successifs. Avant d'accomplir les mesures transitoires, il est en effet nécessaire d'obtenir les spectres du solvant seul (I_0) puis de l'échantillon à l'état fondamental dans ce même solvant (I) enregistrés en présence de la source IR seule. Le spectre d'absorption de la molécule non excitée est donc de la forme $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$. Enfin, un troisième spectre est enregistré en présence du faisceau de pompe et permet d'obtenir les changements dans les intensités infrarouge induits par photoexcitation (ΔI). Le spectre d'absorption infrarouge transitoire est obtenu sous la forme d'un spectre différentiel, $\Delta A = -\log\left(1 + \frac{\Delta I}{I}\right)$. La dépopulation du composé à l'état fondamental conduit à un signal négatif (blanchiment) et la formation d'intermédiaires transitoires à des bandes positives.

Le rapport signal / bruit est meilleur dans la région $1200 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ que dans la région $930 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ car le signal ΔI est directement proportionnel à l'intensité de la source lumineuse infrarouge qui est élevée entre 1200 et 1500 cm^{-1} et faible entre 930 et 1100 cm^{-1} . Afin d'obtenir des spectres TRIR avec des rapports signal / bruit convenables, il est nécessaire de travailler avec des temps d'acquisition relativement longs, en utilisant une cellule à circulation afin de limiter les problèmes de photodégradation. Un échantillon d'environ 25 mL circule donc en permanence entre deux faces en CaF_2 (ou en BaF_2) séparées par une cale d'épaisseur $0,5 \text{ mm}$ en téflon. Enfin, afin d'éviter la précipitation du soluté sur les faces de la cellule, celle-ci est translatée de haut en bas durant le temps d'enregistrement de manière à toujours exposer une surface propre devant le faisceau laser. De plus, le temps d'acquisition pour chaque solution est réduit en limitant le domaine spectral à une trentaine de cm^{-1} environ. La solution est changée après l'enregistrement de chacune de ces parties. L'ensemble de ces régions spectrales est ensuite rassemblé pour former le spectre transitoire complet.

Les fenêtres spectrales utilisées se devant d'être libres de toute bande de solvant, les spectres ont été enregistrés dans le chloroforme (CHCl_3) pour les régions spectrales $1630 - 1270 \text{ cm}^{-1}$ et $1170 - 930 \text{ cm}^{-1}$ et dans l'acétonitrile (CH_3CN) pour la région entre 1270 et 1170 cm^{-1} . Ces spectres partiels ont été ensuite recombinaés en un spectre complet à l'aide du programme IGOR Pro.

IV. Préparation des échantillons.

La N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine, la N,N,N',N'-tétraméthylbenzidine, la 4,4'-bipyridine, les amines TEA et DABCO sont disponibles commercialement. Les dérivés isotopiques ont été synthétisés selon les méthodes présentes dans la littérature [60]. Avant leur utilisation, les échantillons solides sont sublimés. Les solvants (SDS) sont utilisés sans modification (méthanol, *n*-hexane, acétonitrile, dichlorométhane, chloroforme). L'eau est distillée. Toutes les mesures ont été effectuées pour des concentrations de l'ordre de 1.10^{-3} M.

Bibliographie

- [1] (a) "Photoinduced Electron Transfer in Organic Chemistry", *Top. Curr. Chem.*, 156, ed. J. Mahay, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
(b) Mattes (S.L.), Farid (S.), "Organic Photochemistry", vol. 6, ed. A. Padwa, Marcel Dekker, New York 1983, p. 233.
- [2] Julliard (M.), Chanon (M.), "Photoelectron Transfer Catalysis", *Chem. Rev.*, 1983, vol. 83, p. 425-506.
- [3] "Photoinduced Electron Transfer", vol. 1-4, ed. M.A. Fox, M. Chanon (M.), Elsevier, New York 1988.
- [4] Balzani (V.), Bolleta (F.), Gandolfi (M.T.), Maestri (M.), *Top. Curr. Chem.*, 1978, vol. 75, p. 1.
- [5] Balzani (V.), Bolleta (F.), Scandola (F.), Ballardini (R.), *Pure Appl. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 299.
- [6] Marcus (R.A.), Sutin (N.), *Biochimica Biophysica Acta*, 1985, vol. 811, p. 265.
- [7] "Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems", Advances in Chemistry Series, eds. J.R. Bolton, Mataga (N.), McLenden (G.), Am. Chem. Soc., Washington 1991.
- [8] "Long Range Electron Transfer in Biology", Structure and Bonding vol. 75, ed. M.S. Clarke, Springer Verlag, Bertrand (P.), Berlin 1991.
- [9] Kavarnos (G.J.), Turro (N.J.), *Chem. Rev.*, 1986, vol. 86, p. 401.
- [10] Closs (G.L.), Miller (J.R.), *Science*, 1988, vol. 240, p. 440.
- [11] Kakitani (T.), Matsuda (N.), Yoshimori (A.), Mataga (N.), *Prog. Reaction Kinetics*, 1995, vol. 20, p. 347.
- [12] Sutin (N.), *Acc. Chem. Res.*, 1982, vol. 15, p. 275.
- [13] Newton (M.D.), *Chem. Rev.*, 1991, vol. 91, p. 767.
- [14] Sutin (N.), *Pure Appl. Chem.*, 1988, vol. 60, p. 1817.
- [15] Barbara (P.F.), Meyer (T.J.), Ratner (M.A.), *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 13148.
- [16] Marcus (R.A.), *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, vol. 15, p. 155.
- [17] Marcus (R.A.), *Angew. Chem. Int.*, ed. Engl, 1932, vol. 32, p. 1111.

- [18] Nakato (Y.), Yamamoto (N.), Tsubomura (H.), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, vol. 40, p. 2480.
- [19] Potashnik (R.), Ottolenghi (M.), Bensasson (R.), *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 72, p. 1912.
- [20] Richards (J.T.), Thomas (J.K.), *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1970, vol. 66, p. 621.
- [21] Ottolenghi (M.), *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 12, p. 339.
- [22] Alchalal (A.), Ottolenghi (M.), *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 17, p. 117.
- [23] Tanimoto (Y.), Watanabe (T.), Nakagaki (R.), Hiramatsu (M.), Nagakura (S.), *Chem. Phys. Lett.*, 1985, vol. 116, p. 341.
- [24] Hirata (Y.), Mataga (N.), *Prog. Reaction Kinetics*, 1993, vol. 18, p. 273.
- [25] Saito (F.), Tobita (S.), Shizuka (H.), *J. Photochem. and Photobiol. A*, 1997, vol. 106, p. 119.
- [26] Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, p. 1680.
- [27] Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1983, vol. 87, p. 3190.
- [28] Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, p. 3091.
- [29] Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, p. 4031.
- [30] Mataga (N.), Okada (T.), Kanda (Y.), Shioyama (H.), *Tetrahedron*, 1986, vol. 42, p. 6143.
- [31] Hirata (Y.), Mataga (N.), Sakata (Y.), Misumi (S.), *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 6066.
- [32] Brearley (A.M.), McDonald (D.B.), *Chem. Phys. Lett.*, 1989, vol. 155, p. 83.
- [33] Hirata (Y.), Mori (Y.), Mataga (N.), *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol. 169, p. 427.
- [34] Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 1640.
- [35] Shimamori (H.), Okuda (T.), *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 2576.
- [36] Shimamori (H.), Musasa (T.), *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 14359.
- [37] Hashimoto (S.), Thomas (J.K.), *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, p. 4044.
- [38] Hirata (Y.), Nogata (A.), Mataga (N.), *Chem. Phys. Lett.*, 1992, vol. 189, p. 159.
- [39] Hirata (Y.), Tanaka (Y.), Mataga (N.), *Chem. Phys. Lett.*, 1992, vol. 193, p. 36.
- [40] Hirata (Y.), Takimoto (M.), Mataga (N.), *Chem. Phys. Lett.*, 1983, vol. 97, p. 569.
- [41] Simon (J.D.), Peters (K.S.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 6403.
- [42] Simon (J.D.), Peters (K.S.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, p. 6542.
- [43] Devadoss (C.), Fessenden (R.W.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 7253.
- [44] Miyasaka (H.), Morita (K.), Kamada (K.), Mataga (N.), *Chem. Phys. Lett.*, 1991, vol. 178, p. 504.
- [45] Miyasaka (H.), Morita (K.), Kamada (K.), Nagata (T.), Kiri (M.), Mataga (N.), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, vol. 64, p. 3229.
- [46] Yabe (T.), Kochi (J.K.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 4491.
- [47] Dreyer (J.), Peters (K.S.), *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 19412.
- [48] Peters (K.S.), Kim (G.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 4177.

- [49] Miyasaka (H.), Morita (K.), Kamada (K.), Mataga (N.), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, vol. 63, p. 3385.
- [50] Miyasaka (H.), Nagata (T.), Kiri (M.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 8060.
- [51] Vauthey (E.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 340.
- [52] Gould (I.R.), Young (R.H.), Mueller (L.J.), Farid (S.J.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, vol. 116, p. 8176.
- [53] Vauthey (E.), Högemann (C.), Allonas (X.), *J. Phys. Chem.*, 1998, vol. 102, p. 7362.
- [54] Boilet (L.), Burdzinski (G.), Buntinx (G.), Lefumeux (C.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 10271.
- [55] Didierjean (C.), Buntinx (G.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 1998, vol. 102, p. 7938.
- [56] Poizat (O.), Buntinx (G.), Ventura (M.), Lautié (M.F.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 1245.
- [57] Ould-Moussa (L.), Poizat (O.), Castellà-Ventura (M.), Buntinx (G.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 2072.
- [58] Buntinx (G.), Lapouge (C.), Poizat (O.), *L'actualité Chimique*, Fev. 2001.
- [59] Nakabayashi (T.), Kamo (S.), Sakuragi (H.), Nishi (N.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 8605.
- [60] Guichard (V.), Bourkba (A.), Lautie (M.F.), Poizat (O.), *Spectrochim. Acta*, 1989, vol. 45A, p. 187.
- [61] Poizat (O.), Guichard (V.), Bourkba (A.), Buntinx (G.), *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, p. 4429.
- [62] Isaka (H.), Abe (J.), Ohzeki (T.), Sakaino (Y.), Takahashi (H.), *J. Mol. Struct.*, 1988, vol. 178, p.101.
- [63] Poizat (O.), Bourkba (A.), Buntinx (G.), Deffontaine (A.), Bridoux (M.), *J. Chem. Phys.*, 1987, vol. 87, p. 6379.
- [64] Brouwer (A.M.), *J. Phys. Chem.*, 1997, vol. 101, p. 3626.
- [65] Kubinyi (M.), Varsanyi (G.), Grofcsik (A.), *Spectrochim. Acta*, 1980, vol. 36A, p. 265.
- [66] Miehlisch (B.), Savin (A.), Stoll (H.), Preuss (H.), *Chem. Phys. Lett.*, 1989, vol. 157, p. 200.
- [67] Gaussian 98, Revision A.9, Frisch (M.J.), Trucks (G.W.), Schlegel (H.B.), Scuseria (G.E.), Robb (M.A.), Cheeseman (J.R.), Zakrzewski (V.G.), Montgomery, Jr (J.A.), Stratmann (R.E.), Burant (J.C.), Dapprich (S.), Millam (J.M.), Daniels (A.D.), Kudin (K.N.), Strain (M.C.), Farkas (O.), Tomasi (J.), Barone (V.), Cossi (M.), Cammi (R.), Mennucci (B.), Pomelli (C.), Adamo (C.), Clifford (S.), Ochterski (J.), Petersson (G.A.), Ayala (P.Y.), Cui (Q.), Morokuma (K.), Malick (D.K.), Rabuck (A.D.), Raghavachari (K.), Foresman (J.B.), Cioslowski (J.), Ortiz (J.V.), Baboul (A.G.), Stefanov (B.B.), Liu (G.), Liashenko (A.), Piskorz (P.), Komaromi (I.), Gomperts (R.), Martin (R.L.), Fox (D.J.), Keith (T.), Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen (M.A.), Wong (M.W.), Andres (J.L.), Gonzalez (C.), Head-Gordon (M.), Replogle (E.S.), Pople (J.A.), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [68] Allouch (A.), REDONG (QCPEG28).

- [69] Pulay (P.), Fogarasi (G.), Pang (F.), Boggs (J.E.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, vol. 101, p. 2550.
- [70] Nakai (H.), Saito (T.), Yamakawa (M.), *Acta. Cryst.*, 1988, vol. C44, p. 2117.
- [71] Lister (D.G.), Tyler (J.K.), Hog (J.H.), Larsen (N.W.), *J. Mol. Struct.*, 1974, vol. 23, p.253.
- [72] Almenningen (A.), Bastiansen (O.), Fernholt (L.), Cyvin (B. N.), Samdal (S.), *J. Mol. Struct.*, 1985, vol. 128, p.59.
- [73] Wilson (E.B.), *Phys.Rev.*, 1934, vol. 45, p. 706.
- [74] Varsanyi (G.), Assignments for vibrational spectra of seven hundreds benzene derivatives, vol. 1, L. Lang Ed., Adam Hilger : London, 1974.
- [75] Castellà-Ventura (M.), Kassab (E.), *J. Raman Spectros.*, 1998, vol. 29, p.511.
- [76] Balakrishnan (G.), Keszthelyi (T.), Wilbrandt (R.), Zwier (J.M.), Brouwer (A.M.), Jan Buma (W.), *J. Phys. Chem.*, 2000, vol. 104, p. 1834.
- [77] McWeeny (R.), Dierksen (G.J.), *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 49, p. 4852.
- [78] Yakushi (K.), Ikemoto (I.), Kuroda (H.), *Acta Cryst.*, 1973, vol. B29, p. 2640.
- [79] Ould-Moussa (L.), Poizat (O.), Castellà-Ventura (M.), Buntinx (G.), Kassab (E.), *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 2072.
- [80] Albrecht (A.C.), *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 34, p. 1476.
- [81] Ruschin (S.), Bauer (S.H.), *J. Phys. Chem.*, 1980, vol. 84, p. 3061.
- [82] Foley (M.S.C.), Braden (D.A.), Hudson (B.S.), Zgierski (M.Z.), *J. Phys. Chem.*, 1997, vol. 101, p. 1455.
- [83] Peticolas (W.L.), Rush III (T.J.), *J. Comp. Chem.*, 1995, vol. 16, p. 1261.
- [84] Negri (F.), Orlandi (G.), *J. Mol. Struct.*, 2000, vol. 521, p. 197.
- [85] De Waele (V.), Buntinx (G.), Poizat (O.), Flament (J.P.), *J. Raman Spectrosc.*, 2000, vol. 31, p. 275.
- [86] Lapouge (C.), Buntinx (G.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. 106, p. 4168.
- [87] Foresman (J.B.), Head-Gordon (M.), Pople (J.A.), Frisch (M.J.), *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 135.
- [88] Hegarty (D.), Robb (M.A.), *Mol. Phys.*, 1979, vol. 38, p. 1795.
- [89] Eade (R.H.E.), Robb (M.A.), *Chem. Phys. Lett.*, 1981, vol. 83, p. 362.
- [90] Schlegel (H.B.), Robb (M.A.), *Chem. Phys. Lett.*, 1982, vol. 93, p. 43.
- [91] Bernardi (F.), Bottini (A.), McDougall (J.J.W.), Robb (M.A.), (H.B.) Schlegel, *Far. Symp. Chem. Soc.*, 1984, vol. 19, p. 137.
- [92] Yamamoto (N.), Vreven (T.), Robb (M.A.), Frisch (M.J.), Schlegel (H.B.), *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 250, p. 373.
- [93] Frisch (M.J.), Ragazos (I.N.), Robb (M.A.), Schlegel (H.B.), *Chem. Phys. Lett.*, 1992, vol. 189, p. 524.
- [94] Aleksandrov (V.), Bobovich (Y.S.), Maslov (V.G.), Sidorov (A.), *N. Opt. Spectrosc.*, 1975, vol. 38, p. 387.

- [95] Yamaguchi (S.), Yoshimizu (N.), Maeda (S.), *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, p. 1078.
- [96] Saito (T.), Haida (K.), Sano (M.), Hirata (Y.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 4017.
- [97] Didierjean (C.), De Waele (V.), Buntinx (G.), Poizat (O.), *Chem. Phys.*, 1998, vol. 237, p. 169.
- [98] Guichard (V.), Poizat (O.), Buntinx (G.), *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, p. 4436.
- [99] De Boer (J.L.), Vos (A.), *Acta Cryst.*, 1972, vol. B28, p. 835.
- [100] Takahashi (H.), Werncke (W.), Pfeiffer (M.), Lau (A.), Johr (T.), *Appl. Phys.*, 1994, vol. B59, p. 403.
- [101] Shimamori (H.), Tatsumi (Y.), *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 9408.
- [102] Lee (M.), Jang (D.), Kim (D.), *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1991, vol. 12, p. 429.
- [103] Hirata (Y.), Ichikawa (M.), Mataga (N.), *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, p. 3872.
- [104] Shimamori (H.), Uegaito (H.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 6218.
- [105] Buntinx (G.), Naskrecki (R.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 19380.
- [106] Buntinx (G.), Valat (P.), Wintgens (V.), Poizat (O.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 9347.
- [107] Poizat (O.), Buntinx (G.), Valat (P.), Wintgens (V.), Bridoux (M.), *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 5905.
- [108] Boilet (L.), Buntinx (G.), Lefumeux (C.), Poizat (O.), à paraître.
- [109] Didierjean (C.), *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*, Thèse de PhD, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- [110] De Waele (V.), Buntinx (G.), Poizat (O.), Flament (J.P.), Kassab (E.J.), *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 110, p. 6353.
- [111] De Waele (V.), *Etude expérimentale et théorique des spectres de vibration de l'état excité S_1 d'hétérocycles azotés dérivés du biphenyle*, Thèse de PhD, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- [112] Wagner (P.J.), *Top. Curr. Chem.*, 1976, vol. 66, p. 1.
- [113] Fessenden (R.W.), Neta (P.), *Chem. Phys. Lett.*, 1973, vol. 18, p. 14.
- [114] Das (S.), von Sonntag (C.Z.), *Naturforsch.*, 1986, vol. 416, p. 505.
- [115] Chow (Y.L.), Danen (W.C.), Nelsen (S.F.), Rosenblatt (D.), *Chem. Rev.*, 1978, vol. 78, p. 243.
- [116] Griller (S.), Howard (J.A.), Marriott (P.R.), Scaiano (J.C.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 619.
- [117] Paoletti (P.), Stern (J.H.), Vacca (A.), *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, p. 3759.
- [118] Cabaço (M.I.), Besnard (M.), Yarwood (J.), *Mol. Phys.*, 1992, vol. 75, p. 139.
- [119] Schlücker (S.), Singh (R.K.), Asthana (B.P.), Popp (J.), Kiefer (W.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 9983.

- [120] Mountain (R.D.), *J. Phys. Chem.*, 1999, vol. 103, p. 10744.
- [121] Mountain (R.D.), *Internat. J. Thermophysics*, 2001, vol. 22, p. 101.
- [122] Reimers (J.R.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 3730.
- [123] Balakrishnan (G.), Keszthelyi (T.), Wilbrandt (R.), Zwier (J.M.), Brouwer (A.M.), Jan Buma (W.), *J. Phys. Chem.*, 2000, vol. 104, p. 1834.
- [124] Gould (I.R.), Young (R.H.), Moody (R.E.), Farid (S.), *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, p. 2068.
- [125] Genosar (L.), Cohen (B.), Huppert (D.), *J. Phys. Chem.*, 2000, vol. 104, p. 6689.
- [126] Cohen (B.), Huppert (D.), *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105, p. 2980.
- [127] Yuzawa (T.), Kato (C.), George (M.W.), Hamaguchi (H.), *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, p. 684.