

Institut de Chimie Physique
Université de Fribourg (Suisse)

**FACTEURS INFLUENÇANT
LE TRANSFERT D'ELECTRON PHOTOINDUIT**

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse)
pour l'obtention du grade de *Doctor rerum naturalium*

par

Pierre-Alain MULLER

de

Cressier-sur-Morat (FR)

Thèse N° 1341

Imprimerie St-Paul, Fribourg

2001

Acceptée par la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse) sur proposition du jury composé de Messieurs

Prof. Dr A. Gossauer, Université de Fribourg, président du Jury

Prof. Dr E. Haselbach, Université de Fribourg, directeur de thèse

Prof. Dr E. Vauthey, Université de Genève, co-directeur de thèse

Prof. Dr P. Jacques, Université de Mulhouse, expert externe

Fribourg, le 27 juin 2001

Les directeurs de thèse :

Le doyen :

Prof. Dr E. Haselbach

Prof. Dr E. Vauthey

Prof. Dr A. von Zelewsky

Ce travail a été réalisé sous la direction de M. le Professeur Dr E. Haselbach et de M. le Professeur Dr E. Vauthey, à l'institut de chimie physique de l'Université de Fribourg (Suisse).

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Edwin Haselbach pour avoir pris la relève depuis le début de la maladie du Professeur Paul Suppan, pour son soutien, pour sa disponibilité, pour ses nombreux conseils tout au long de l'élaboration de cette thèse, ainsi que pour son chaleureux accueil dans son institut. Je lui suis aussi reconnaissant de m'avoir permis d'exercer la tâche d'assistant durant toute la durée de ce travail.

Un tout grand merci va au Professeur Eric Vauthey, de l'Université de Genève, pour nos nombreuses discussions fructueuses, pour ses précieux conseils, pour son entière disponibilité, pour sa patience et pour son amitié.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur Paul Suppan[†] qui fut mon premier directeur de thèse et qui m'a fait découvrir le domaine de la photochimie.

Je remercie également pour ses conseils, pour nos discussions Monsieur le Professeur Patrice Jacques, du Laboratoire de Photochimie Générale ENSC de Mulhouse, qui a accepté de s'engager comme expert externe.

A mes parents

A Corinne

Summary

The aim of this thesis is the study of several effects which influence photoinduced electron transfer or charge recombination, but are not connected to the free energy driving force. A large number of experimental techniques have been used, such as photoelectron spectroscopy for the measurement of ionization potentials, multiplex transient grating for the study of kinetics in the sub-picosecond timescale, and transient absorption and photoconductivity in the nanosecond timescale.

After a brief historical introduction, important points of the theories of photoinduced electron transfer, energy transfer, photoconductivity and multiplex transient grating are discussed in the second part.

The different apparatus used during this work are described in the third part. The development of the experiment time correlated single photon counting takes an important place. With this technique, one can measure fluorescence kinetics in a timescale ranging from 300 picoseconds to about 10 nanoseconds. Its working principle, the data analysis, the different problems encountered and an example of application are treated in detail. Two other sections explain the interfacing of the fluorimeter and the assembly of an irradiation system (ns laser and OPO).

Results are presented in the fourth part. The first two chapters are related to forward electron transfer. In the first one, we present a study of the nature of the Coulomb term with benzylamine and its derivatives. These molecules contain two donor sites of π - and n-nature in an unconjugated fashion. We have shown, that the electron transfer rate constant is not necessarily determined by the easiest oxidizable site of the donor molecule.

Steric effects are discussed in the second chapter. We took several tertiary amines to quench 1,1'- and 2,2'-dinaphthylketone. No steric effects were observed with these systems which we presently are unable to explain.

We can consider the third division as a transition chapter where we move from forward electron transfer to return electron transfer. In this chapter, we have studied the almost-isospectral couple : pyrene-biphenylene. Both molecules have a similar oxidation potential. Since the free energy for electron transfer with a given acceptor must therefore be similar for both these donors, a variation of the electron transfer rate constant could be explained

by different Colommb terms. We have shown experimentally that the electronic coupling matrix elements are not the same for both molecules. It is therefore not possible to extract the contribution of the Coulomb term.

The large controversy concerning the charge recombination pathway of ion pairs formed by electron transfer quenching of 9,10-dicyanoanthracene by weak donors is treated in the fourth chapter. We have demonstrated, through the deuterium isotope effect, that the charge recombination takes place in the contact ion pair, and that the solvent separated ion pairs do not play a significant role.

In the next chapter, we have studied the charge recombination in contact ion pairs formed by excitation of the ground state charge transfer complex at several wavelengths. It is very difficult to find appropriate systems which can be measured with our experimental setup and which enables to answer our question. It is planned to excite these ground state charge transfer complexes with a NOPA (*Non-colinear Optical Parametric Amplifier*) and to observe the charge recombination in a much faster timescale (picosecond or femtosecond). The results we obtained in the nanosecond timescale are presented.

Finally, in the last chapter, we have studied the charge recombination dynamics of geminate ions pairs formed by electron transfer of molecules in an upper excited state. The resulting geminate ion pair has two possible pathways for charge recombination (*cr*) : to the ground state through a highly exergonic *cr*, or to the first excited state in a weakly exergonic *cr*. We have shown that the presence of a low-lying excited electronic state leads to a strong acceleration of the charge recombination, indicating the predominance of the weakly exergonic pathway. The effect of a low lying excited product state is to substantially reduce the exergonicity of *cr* and to shift the process out of the Marcus inverted region.

Résumé

Le sujet de cette thèse est l'étude de différents facteurs influençant le transfert d'électron photoinduit ou la recombinaison des charges et qui ne sont pas liés à la force motrice thermodynamique. Un grand nombre de techniques expérimentales ont été utilisées, allant de la spectroscopie photoélectronique pour la mesure des potentiels d'ionisation à la spectroscopie des réseaux transitoires multiplexes pour la mesure de cinétiques, dans le domaine de la sub-picoseconde, en passant par l'absorption transitoire et la photo-conductivité (nanoseconde).

Après un bref rappel historique sur le transfert d'électron photoinduit, les points importants de la théorie du transfert d'électron, du transfert d'énergie, de la photoconductivité et des réseaux transitoires sont exposés dans la deuxième partie.

Les différents appareillages utilisés tout au long de cette thèse sont décrits dans la troisième partie. Dans cette dernière est décrit en détail le montage d'une expérience de comptage de photon unique corrélé en temps. Cette technique permet de mesurer des cinétiques de fluorescence dans un domaine temporel allant de 300 picosecondes à environ 10 nanosecondes. Le principe de fonctionnement, le traitement des données, les problèmes rencontrés et un exemple d'application sont traités en détail. Deux autres paragraphes ont pour sujet l'interfaçage du fluorimètre et le montage d'un système d'irradiation (laser ns et OPO).

La quatrième partie est consacrée aux résultats. Les deux premiers chapitres se rapportent au transfert d'électron photoinduit « aller » (séparation de charges). Dans le premier chapitre, nous avons étudié la nature du terme coulombique à l'aide de la benzylamine et de ses dérivés. Ces molécules ont la particularité de posséder deux sites donneurs d'électrons (π et n) qui ne sont pas reliés entre eux d'une façon conjuguée. Nous avons montré que la constante de vitesse du transfert d'électron photoinduit n'est pas nécessairement liée au site du donneur le plus facilement oxydable.

Les effets dus à l'encombrement stérique sont discutés dans le deuxième chapitre. Nous avons utilisé différentes amines tertiaires pour « *quencher* » la 1,1'- et la 2,2'-dinaphtylcétone. Aucun effet stérique n'a pu être observé avec ces systèmes. Actuellement, nous sommes dans l'incapacité d'en expliquer la cause.

La troisième étude est un chapitre de transition, où nous passons du transfert d'électron « aller » vers le transfert d'électron « retour ». Dans ce chapitre, nous avons étudié le couple quasi-isospectral pyrène-biphénylène. Ces deux molécules possèdent un potentiel d'oxydation similaire. Puisque la force motrice thermodynamique pour le transfert d'électron avec un accepteur donné est identique pour ces deux donneurs, une variation de la constante de vitesse du transfert d'électron pourrait être expliquée par des termes coulombiques différents. Nous avons montré, par l'expérience, que l'élément matriciel de couplage électronique n'était pas identique pour ces deux molécules. Ainsi, il nous est impossible d'en extraire la contribution du terme coulombique.

Le quatrième chapitre traite d'une grande controverse concernant le mécanisme de la recombinaison des charges dans l'exciplexe formé entre le dicyano-anthracène et divers donneurs aromatiques faibles. Nous avons pu montrer, grâce à l'effet isotopique, que la recombinaison des charges a surtout lieu entre la paire d'ions en contact; la paire d'ions séparés par le solvant ne joue qu'un rôle secondaire.

Dans le chapitre suivant, nous avons étudié la recombinaison des charges de paires d'ions en contact formés après excitation à différentes longueurs d'onde de divers complexes de transfert de charge. Il est très difficile de trouver un système approprié, qui puisse être mesuré avec notre dispositif expérimental et répondre à nos questions. Il est planifié d'exciter ces complexes de transfert de charge à l'aide d'un NOPA (*Non-colinear Optical Parametric Amplifier*) et d'observer la recombinaison des charges dans des temps beaucoup plus courts (picoseconde ou femtoseconde). Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la nanoseconde.

Finalement, le dernier chapitre décrit une étude de la dynamique de la recombinaison de charges (*cr*) dans des paires d'ions jumelés formés par transfert d'électron photoinduit avec une molécule dans d'un état excité supérieur. La paire d'ions résultante peut se recombiner de deux façons : soit d'une manière très exergonique vers l'état fondamental, soit d'une manière moins exergonique vers le premier état excité. Nous avons observé que le second mécanisme prédomine. La présence d'un produit à l'état excité a pour effet la réduction de l'exergonicité de la *cr* et ainsi le déplacement du processus hors de la région inversée de Marcus.

Table des matières

Résumé / Summary

A. Introduction.....	1
B. Rappel historique.....	4
C. Partie théorique	7
C.1 Introduction.....	7
C.2 Transfert d'électron	7
C.2.1 Théorie de Marcus-Hush	11
C.2.2 Modèle de Rehm-Weller	16
C.2.3 Energie coulombique.....	18
C.2.4 Effets qui ne sont pas liés à la force motrice thermodynamique.....	22
C.3 Transfert d'énergie.....	23
C.3.1 Mécanisme de Dexter	23
C.3.2 Mécanisme de Förster	24
C.4 Exciplexes.....	25
C.5 Photoconductivité	25
C.5.1 Introduction	25
C.5.2 Partie théorique.....	26
C.6 Réseaux transitoires	28
C.6.1 Introduction	28
C.6.2 Principe.....	28
C.6.3 Partie théorique.....	29
D. Partie expérimentale générale	32
D.1 Produits utilisés.....	32
D.1.1 Solvants	32
D.1.2 Molécules organiques.....	33
D.1.3 Préparation des échantillons.....	33
D.2 Programmes utilisés.....	34
D.3 Spectroscopie d'absorption.....	34
D.4 Fluorimétrie	34

D.5	Fluorescence dynamique, absorption transitoire et photoconductivité.....	36
D.5.1	Sources d'excitation	36
D.5.2	Détection	43
D.5.3	Oscilloscope	45
D.5.4	Schéma de l'expérience.....	45
D.6	Comptage de photon unique corrélé en temps.....	46
D.6.1	Principe.....	46
D.6.2	Source d'excitation.....	47
D.6.3	Système d'acquisition.....	48
D.6.4	Schéma de l'expérience.....	49
D.6.5	Signaux entrant dans la carte.....	50
D.6.6	Sensibilité – résolution – exactitude – vitesse d'enregistrement.....	52
D.6.7	Observations	53
D.6.8	Fonction de réponse.....	55
D.6.9	Limitations et développements futurs	57
D.6.10	Traitement des données	58
D.6.11	Un exemple d'applications - Mesure de la dynamique de l'anisotropie de la fluorescence de la coumarine 480	61
D.7	Réseaux transitoires	64
D.7.1	Source d'excitation.....	64
D.7.2	Schéma de l'expérience.....	65
D.8	Appareillages utilisés occasionnellement	65
D.8.1	Spectroscopie photoélectronique.....	65
D.8.2	Irradiation Gamma	68
E.	Partie expérimentale : résultats.....	69
E.1	Graphes de Rehm-Weller intramoléculaires multiples: compétition entre les sites donneurs π et donneurs n des benzylamines	69
E.1.1	Introduction	69
E.1.2	Utilisation des potentiels d'ionisation à la place des potentiels d'oxydation..	70
E.1.3	Publication I	74
E.2	Amines encombrées stériquement	80
E.2.1	Introduction	80
E.2.2	Molécules choisies et leurs propriétés.....	81

E.2.3	Observation du croisement intersystème.....	81
E.2.4	Donneurs	84
E.2.5	Mesures par absorption transitoire	85
E.2.6	Détermination de k_{et} à l'aide de la photoconductivité	85
E.2.7	Conclusion.....	91
E.3	Le couple quasi-isospectral biphénylène et pyrène employé dans des réactions de transfert d'électrons photoinduits	92
E.3.1	Introduction	92
E.3.2	Quasi-isospectralité	92
E.3.3	Propriétés des deux molécules.....	93
E.3.4	Critères pour trouver un bon accepteur	95
E.3.5	Estimation de l'interaction coulombique.....	96
E.3.6	Mesures effectuées	99
E.3.7	Conclusion.....	113
E.4	Effet isotopique sur la dynamique de la recombinaison des charges dans des paires d'ions en contact	114
E.4.1	Introduction	114
E.4.2	Quelques tests effectués dans le cyclohexane	115
E.4.3	Publication II	117
E.5	Effets de la longueur d'onde d'excitation sur le rendement d'ions libres avec un complexe de transfert de charge	125
E.5.1	Introduction	125
E.5.2	Remarques générales.....	125
E.5.3	Divers complexes de transfert de charges considérés	126
E.5.4	Observations.....	134
E.5.5	Conclusion.....	137
E.6	Dynamique de la recombinaison des charges de paires d'ions jumelés formés à partir d'un état excité supérieur	138
E.6.1	Introduction	138
E.6.2	Publication III.....	139
F.	Conclusion	147
G.	Annexes.....	150
G.1	Programme de contrôle du fluorimètre.....	151

G.2	Programme de traitement des données	158
G.3	Spectres d'anions radicalaires.....	167
G.4	Spectres photoélectroniques	170
G.5	Propriétés de quelques molécules	172
H.	Bibliographie	179

Remerciements

Curriculum Vitae

Publications, présentations orales et posters

A. Introduction

Les réactions de transfert d'électron photoinduit ne sont pas seulement utilisées par la nature (photosynthèse des plantes vertes, bactéries photosynthétiques, etc.), mais sont également impliquées dans un grand nombre de processus « industriels », tels que la photographie, la synthèse du caprolactam (utilisé pour la fabrication du nylon), etc..

Dans le futur, les réactions de transfert d'électron photoinduit seront aussi utilisées dans de nombreuses applications, telles que la synthèse de nouvelles molécules (que l'on ne peut pas synthétiser d'une autre façon), le développement de technologies modernes (photocatalyse de semi-conducteurs, transport d'électron déclenché par la lumière dans les ordinateurs de demain, etc.), et surtout dans l'exploitation de l'énergie solaire. L'utilisation d'énergies renouvelables prend actuellement une place d'autant plus importante que les réserves de porteurs d'énergie actuels ne sont pas éternelles (environ 40 ans pour le pétrole brut, 60 ans pour le gaz naturel, 200 ans pour le charbon et 100 ans pour l'énergie nucléaire) et que la pollution de l'air ne peut pas être ignorée (changement climatique favorisé par l'augmentation de l'effet de serre dû au CO_2). Pour le moment, la conversion de l'énergie solaire à l'aide de cellules photovoltaïques n'est pas économique. Une alternative serait d'utiliser un système photochimique, tel que les cellules solaires de Grätzel. Malheureusement, ce processus n'est pas encore très efficace (autour des 10 % de rendement). Même l'hydrogène, qui devrait être l'une des sources d'énergie du XXI^e siècle, est préparé à l'aide de la lumière solaire (pour l'électrolyse de l'eau) !

Il est primordial de connaître en détail ces réactions de transfert d'électron photoinduit, afin de pouvoir exploiter leur immense potentiel. Il est nécessaire d'étudier ces réactions très complexes à l'aide de systèmes simples, ensuite il sera possible de prendre la nature comme modèle.

Les réactions de transfert d'électron photoinduit sont en général décrites à l'aide de la théorie de Marcus et du modèle de Rehm-Weller. Ces modèles permettent de calculer la constante de vitesse du transfert d'électron en fonction de l'énergie libre :

$$\Delta G_{et} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* - C$$

où E_{ox} est le potentiel d'oxydation du donneur, E_{red} le potentiel de réduction de l'accepteur, E^* l'énergie de l'état excité et C le terme coulombique (interaction électrostatique).

La plupart des études effectuées sur les réactions de transfert d'électron photoinduit se sont concentrées sur la force motrice thermodynamique et sur les effets du solvant. Mais, bien que la force motrice thermodynamique soit très favorable, l'efficacité du transfert d'électron photoinduit ou de la recombinaison des charges peut être fortement influencée par divers autres facteurs. L'étude de plusieurs de ces facteurs, qui ont souvent été négligés, constitue le sujet de cette thèse.

Afin de pouvoir effectuer certaines mesures, il a fallu mettre au point de nouvelles expériences. Le comptage de photon unique corrélé en temps en est une. En outre, nous avons remplacé l'ancien laser Nd-YAG par un nouveau laser équipé d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). Ainsi, nous avons eu la possibilité de pouvoir exciter les échantillons à différentes longueurs d'onde avec des impulsions de quelques nanosecondes.

Les deux premières études se rapportent au transfert d'électron « aller », à la séparation des charges, pour être plus précis. Dans la première, nous allons étudier la nature du terme coulombique à l'aide de molécules ayant la particularité de posséder deux sites donneurs d'électrons (π et n) qui ne sont pas reliés entre eux d'une façon conjuguée. La deuxième étude se rapporte aux effets dus à l'encombrement stérique. La troisième occupe un chapitre qui peut être considéré de transition, où nous passons du transfert d'électron « aller » vers le transfert d'électron « retour ». Nous y comparons la constante de vitesse du « *quenching* » entre diverses molécules à l'état excité et deux donneurs d'électron qui ont la propriété de posséder le même potentiel d'oxydation. La quatrième étude traite d'une grande controverse concernant le mécanisme de la recombinaison des charges à partir de l'exciplexe formé entre le dicyano-anthracène et divers faibles donneurs aromatiques. La recombinaison des charges de paires d'ions en contact formés après excitation à différentes

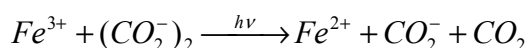
longueurs d'onde de divers complexes de transfert de charge est rapportée dans la cinquième étude. Finalement, nous étudions, dans la dernière, la dynamique de la recombinaison des charges dans des paires d'ions jumelés formés par transfert d'électron photoinduit à partir d'un état excité supérieur.

B. Rappel historique

Les réactions de transfert d'électron photoinduit occupent une place prépondérante dans un grand nombre de réactions chimiques et biologiques. La nature en fait usage dans la photosynthèse des plantes vertes [1-3]. Ce processus, qui est l'exemple le plus important d'une réaction de transfert d'électron photoinduit, peut être décrit comme la transformation de l'énergie de la lumière solaire en un potentiel chimique. La photosynthèse n'est pas seulement à la base de la « régénération » de l'oxygène que l'on respire tous les jours et de tout notre système alimentaire, mais elle est aussi à la source des énergies stockées, que sont les combustibles (pétrole, gaz naturel, ...) formés par la décomposition de la matière organique.

Priestley (1733-1804) fut le premier à effectuer une réaction photochimique simple. Il a exposé un récipient contenant de l'acide nitrique à la lumière du soleil et observé un changement de couleur vers le rouge. Cette réaction, qui est une homolyse photoinduite, revient formellement à une réduction: $\text{HO-NO}_2 \rightarrow \text{HO}\bullet + \bullet\text{NO}_2$. La réaction photochimique la plus importante que Priestly ait observée fut peut-être la photosynthèse de plantes vertes. A la suite de ces découvertes, Ingenhouse, un physicien hollandais, remarqua que l'action de la lumière sur les plantes "améliorait" l'oxygène. De Saussure (1767-1845) démontra que sous l'influence de la lumière les plantes transforment de l'eau et du dioxyde de carbone en oxygène.

Suite à une découverte importante de Seekamp, au début du 19^{ème} siècle, les réactions photochimiques furent reconnues comme telles. Il a démontré que la décomposition de certaines substances organiques par un sel d'uranium, sous l'action de la lumière, était indépendante de la température! En 1831, Döbereiner a mis au point une autre réaction de transfert d'électron photoinduit, en préparant une solution d'oxyde de fer (III) et d'acide oxalique, qu'il a exposée à la lumière du soleil. Il observa que de petites bulles de gaz, du CO_2 , s'en échappaient.



Ce furent les bases de l'actinométrie des ferrioxalates! Malheureusement, plus aucun progrès n'a été fait en photochimie durant ce siècle. Par contre, de nombreuses années s'écoulèrent, durant lesquelles un grand nombre de connaissances cruciales (découvertes des ions radicalaires, des réactions rédox, des complexes, et ... de l'électron comme particule élémentaire (20^{ème} siècle)) ont été acquises pour la compréhension des réactions de transfert d'électron photoinduit.

Au 20^{ème} siècle, des percées se succédèrent. C'est en 1923 que Weigert a postulé que le premier processus photochimique de la photosynthèse est un transfert d'électron. Baur, entre 1929 et 1932, a décrit le « *quenching* » de la fluorescence comme une « électrolyse moléculaire » et a remarqué que les espèces concernées possèdent des potentiels rédox bien définis. En 1932, Weiss montra que le transfert d'électron est un mécanisme important dans l'extinction de la fluorescence. Il a introduit les termes de donneur et d'accepteur, qui avaient une signification différente de celle utilisée de nos jours (le donneur était la molécule excitée électroniquement, qui crée une charge positive sur le « *quencher* » (accepteur)). En 1945, Rabonowitch a décrit la faisabilité du transfert d'électron photoinduit de la manière qualitative suivante : « *An electronically excited molecule has an increased tendency to give away an electron, as well the capacity for acquiring an electron to replace the one which was removed from its normal level* ». La formulation quantitative de cette conclusion est bien connue de nos jours sous le nom de l'équation de Rehm-Weller! [4]

La compréhension des réactions de transfert d'électron s'est améliorée avec la découverte de complexes à l'état excité. En chimie inorganique, le dimère de l'He a été découvert en 1930 [5]. Près de 25 ans plus tard, en 1954, c'est en chimie organique que le premier excimère, le dimère excité du pyrène, a été découvert par Förster et Kasper [6]. Neuf ans plus tard, Leonhardt et Weller observèrent l'émission de l'exciplexe entre le pérylène et la diméthylaniline [7].

Les connaissances plus pointues dans ce domaine ont été favorisées par le développement de méthodes de mesure modernes. En 1947, Porter et Norrish ont développé la photolyse éclair [8]. Ils ont obtenu le prix Nobel en 1967, en compagnie d'Eigen, pour leur travail de pionniers. La découverte des masers, le prédécesseur des lasers, par Townes, lui a valu le

Prix Nobel en 1964. Maiman fut le premier à mettre au point un laser (au rubis) [9]. Ensuite, une multitude de nouveaux lasers (pulsés, ...) ont vu le jour. Ces derniers permettent, pour la première fois, d'effectuer des études sur des temps courts.

Entre temps, plusieurs contributions théoriques ont été publiées sur le transfert d'électron [10] : 1931 Gurney [11], 1952 Libby [12], 1954 R. J. Marcus [13]. Mais la plus célèbre d'entre elles est la théorie que R. A. Marcus [14, 15] a élaborée entre 1956 et 1959 (Prix Nobel en 1992). Sa théorie a pris une place importante dans le domaine du transfert d'électron photoinduit. Il a décrit la cinétique du transfert d'électron à l'aide de deux paramètres : la force motrice et l'énergie de réorganisation.

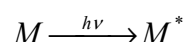
De nos jours, avec des impulsions laser très courtes (lasers ps et fs) et des instruments électroniques de plus en plus performants (caméras CCD, ...) de nouvelles techniques de mesure, comme par exemple les réseaux transitoires (basés sur l'holographie), peuvent être utilisées pour étudier des phénomènes encore plus rapides. Grâce à des impulsions lumineuses stables de grande puissance et des progrès réalisés dans la croissance de cristaux de très bonne qualité, des phénomènes d'optique non-linéaire peuvent être utilisés (OPO, génération de supercontinuum, ...).

Zewail [16-19] a obtenu le prix Nobel en 1999, pour sa contribution à la spectroscopie ultrarapide.

C. Partie théorique

C.1 Introduction

L'interaction d'une molécule avec la lumière [20] par absorption d'un photon est le premier pas d'une réaction photochimique :



La molécule M se trouve alors dans un état excité M^* et ses propriétés sont différentes de celles de l'état fondamental. En général, un état excité est beaucoup plus réactif. Quelques mécanismes photochimiques possibles sont énumérés ci-dessous :

- Désactivations : thermiques, luminescence
- Monomoléculaires : réarrangements, isomérisations, ...
- Bimoléculaires : transfert d'énergie et d'électron, abstraction d'hydrogène, ...

Pour plus de détails, de bons livres sont consacrés à ce sujet [1, 21-23]. De ces divers mécanismes, c'est le transfert d'électron qui est l'objet de cette thèse. Il est clair qu'il est inévitable que d'autres mécanismes y soient rencontrés comme, par exemple, le transfert d'énergie, pour n'en citer qu'un seul.

C.2 Transfert d'électron

Ce chapitre donnera simplement un aperçu des diverses théories sur le transfert d'électron photoinduit, puisqu'un grand nombre de livres [24-26], de thèses [27-29] et de revues [30, 31, 32] traitent ce sujet d'une manière très détaillée.

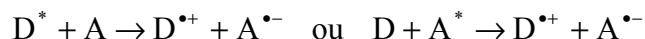
Une réaction de transfert d'électron peut être décrite comme le déplacement d'un électron du donneur D vers l'accepteur A :



En négligeant l'interaction électrostatique, l'énergie libre de cette réaction est donnée par :

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) \quad (C-1)$$

où $E_{ox}(D)$ est le potentiel d'oxydation du donneur et $E_{red}(A)$ est le potentiel de réduction de l'accepteur. Lors d'une réaction de transfert d'électron photoinduit, l'un des deux partenaires se trouve dans un état électronique excité :



Le grand avantage de cette réaction photoinduite est que les propriétés électrochimiques de la molécule excitée changent. Ainsi, cette dernière devient un meilleur donneur d'électron et en même temps un meilleur accepteur d'électron :

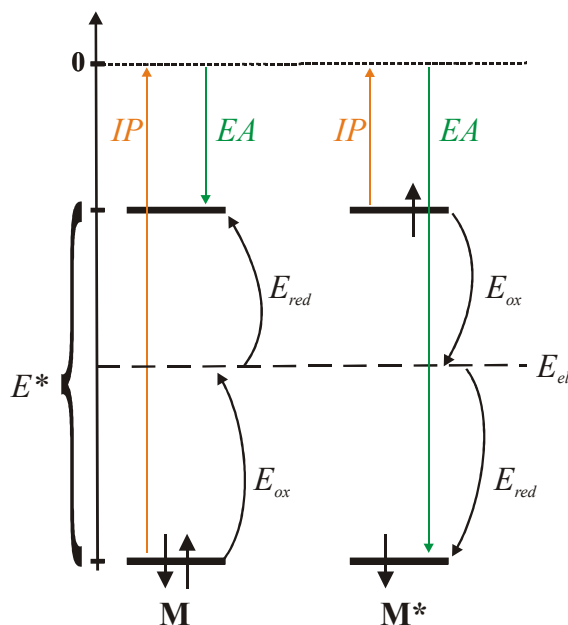


Figure 1 Différence des IP , EA , E_{red} et E_{ox} entre une molécule à l'état fondamental M et à l'état excité M*

Pour le donneur, le potentiel d'ionisation et le potentiel d'oxydation à l'état excité sont décrits de la façon suivante :

$$IP^* = IP - E^* \text{ respectivement } E_{ox}(D)^* = E_{ox}(D) - E^* \quad (C-2)$$

Tandis que pour l'accepteur l'affinité électronique et le potentiel de réduction à l'état excité deviennent :

$$EA^* = EA + E^* \text{ respectivement } E_{red}(A)^* = E_{red}(A) + E^* \quad (C-3)$$

Où E^* est l'énergie de l'état excité (peut aussi bien être l'état singulet que l'état triplet). La figure suivante illustre ce qui a été décrit précédemment. Dans ce cas, la formation d'ions est favorable en passant par un état excité, alors qu'elle ne l'est pas du tout à partir de l'état fondamental (Figure 2) :

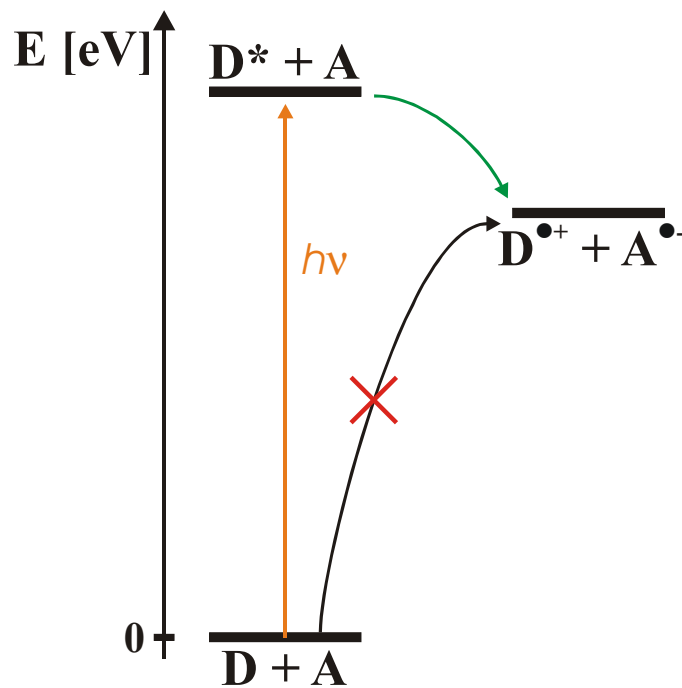


Figure 2 Faisabilité d'une réaction de transfert d'électron

Une seconde notion importante à introduire est l'adiabacité.

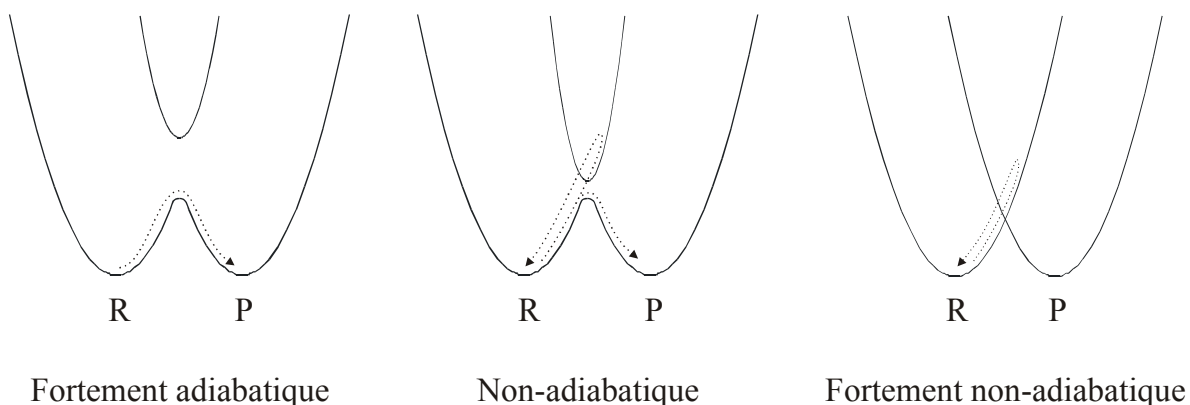


Figure 3 Représentation de l'adiabaticité d'une réaction de transfert d'électron à l'aide de surfaces de potentiels (R : état des réactifs, P : état des produits)

Le transfert d'électron est fortement adiabatique lorsqu'il y a une très forte interaction entre les orbitales du donneur et de l'accepteur. Cette interaction est exprimée par un grand élément matriciel de couplage V . Ainsi les surfaces de potentiel sont éclatées et le transfert d'électron passe par un état de transition. Le coefficient de transmission est $\kappa \approx 1$. C'est le cas lorsque la distance entre les deux réactifs est petite ou lorsque leur orientation favorise un très bon recouvrement des orbitales.

Si l'interaction était faible, la probabilité du passage d'un électron serait faible ($V \rightarrow 0$), et correspondrait à $\kappa \ll 1$. On parle alors d'un transfert d'électron non-adiabatique. Dans ce cas, le système reste sur la surface des réactifs (R) et retourne à l'état initial. Occasionnellement, le système passe sur la courbe de potentiel des produits (P) et donne lieu à une réaction de transfert d'électron.

La vitesse du transfert d'électron est donnée par l'équation suivante, qui est du type Arrhénius :

$$k_{et} = A \cdot \kappa \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right)} \quad (\text{C-4})$$

où A est un facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

La théorie classique qui va suivre ne s'applique que pour les réactions de transfert d'électron non-adiabatique.

C.2.1 Théorie de Marcus-Hush

La théorie la plus importante sur le transfert d'électron est celle introduite par Marcus [13-15, 33-37]. Hush [38, 39] développa parallèlement une théorie similaire à celle de Marcus, basée sur le concept de transfert d'électron à la surface des électrodes, mais sa théorie ne prédit pas la région inversée. Ces deux théories peuvent être réunies et se nomment théorie de Marcus-Hush. Une très bonne revue de Marcus et de Sutin [40] traite ce sujet très en détail.

La théorie de Marcus est utilisée pour des transferts d'électron de la couche externe (*outer-sphere*) entre un donneur D et un accepteur A. Soit A, soit D peuvent être dans un état excité. Dans ce modèle, l'énergie potentielle des réactifs R (complexe $A \cdots D$) et des produits P (complexe $A^- \cdots D^+$) est représenté par des paraboles. La réaction a lieu lorsque le système se trouve au point d'intersection I), où les deux courbes se croisent. A cet endroit, les réactifs et le solvant ont la même énergie potentielle que les produits et la première couche de solvation. L'électron est transféré alors que les noyaux restent figés (principe de Franck-Condon).

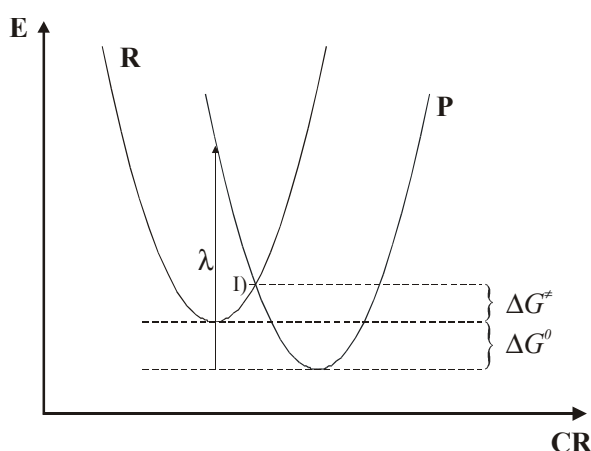


Figure 4 Courbes de potentiel entre les réactifs et les produits

ΔG^0 est l'énergie libre du système, tandis que ΔG^\ddagger est l'énergie d'activation (E_a). Cette dernière peut être décrite à l'aide de l'énergie libre du système et à l'aide de l'énergie de réorganisation λ :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda} \quad (\text{C-5})$$

L'énergie de réorganisation est donnée par la somme de l'énergie de réorganisation des molécules (λ_v) et de l'énergie de réorganisation du solvant (λ_s) :

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_s \quad (\text{C-6})$$

En substituant l'équation (C-5) dans l'équation (C-4), on obtient l'expression suivante pour la constante de vitesse du transfert d'électron :

$$k_{et} = \kappa \cdot \beta \cdot \sigma^2 \cdot e^{\left(\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T} \right)} \quad (\text{C-7})$$

où $\beta \cdot \sigma^2$ est une fréquence de collision et $\kappa \ll 1$.

C.2.1.1 Energie de réorganisation des molécules : λ_v

L'énergie de réorganisation des molécules, aussi appelée énergie de réorganisation interne (*inner*), tient compte du changement de géométrie (angles, longueurs de liaisons, ...) entre l'état des réactifs (R) et l'état des produits (P) :

$$\lambda_v = \sum \left[\frac{f_i(\text{R}) \cdot f_i(\text{P})}{f_i(\text{R}) + f_i(\text{P})} \right] \cdot [\Delta x_i]^2 \quad (\text{C-8})$$

f est la constante de force du $i^{\text{ème}}$ mode normal des réactifs R et des produits P , Δx_i est le déplacement de la position d'équilibre.

C.2.1.2 Energie de réorganisation du solvant : λ_s

L'énergie de réorganisation du solvant, aussi appelée énergie de réorganisation externe (*outer*), tient compte de la réorientation des dipôles du solvant en réponse à la nouvelle distribution des charges :

$$\lambda_s = \frac{\Delta q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot r_D} + \frac{1}{2 \cdot r_A} - \frac{1}{d} \right) \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{C-9})$$

où $d = r_D + r_A$, r_D et r_A sont les rayons des molécules, n est l'indice de réfraction (constante diélectrique optique) et ϵ_s est la constante diélectrique (constante diélectrique statique) du solvant, Δq est la charge transférée.

C.2.1.3 Région inversée

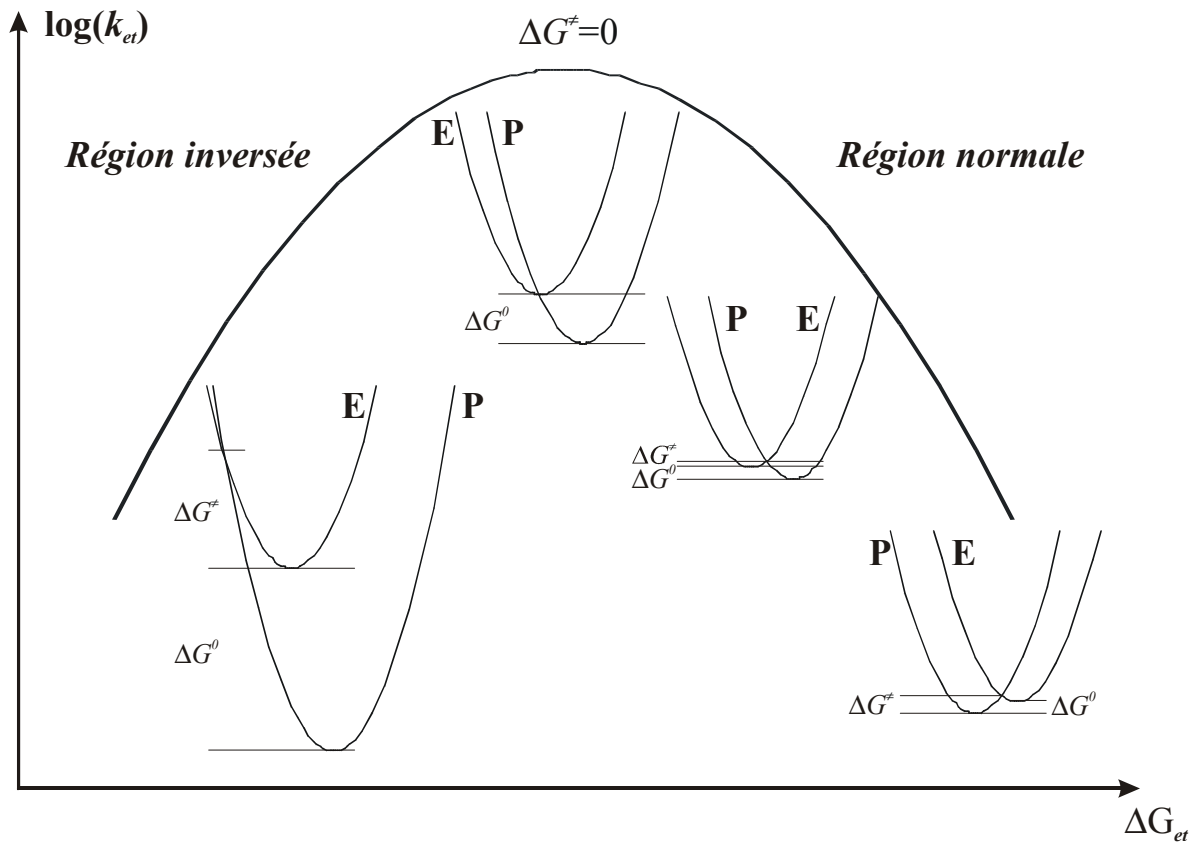


Figure 5 Variation de k_{et} en fonction de l'énergie libre pour λ constant

Selon la théorie classique de Marcus, plus la réaction devient exergonique, plus le $\log(k_{et})$ croît ($-\Delta G^0 < \lambda$), et ceci jusqu'à ce que le maximum, où $-\Delta G^0 = \lambda$, soit atteint. Ensuite, lorsque l'exergonicité est encore augmentée, la constante de vitesse de la réaction décroît de façon quadratique. Dans ce cas, on se trouve dans la région inversée de Marcus, où $-\Delta G^0 > \lambda$.

Dans des réactions de transfert d'électron photoinduit, la région inversée n'a jamais été observée (modèle de Rehm-Weller). Par contre, elle a été observée pour des réactions de recombinaison de charge.

Deux explications ont été émises pour éclaircir l'absence de la région inversée lors d'un transfert d'électron photoinduit :

- a) Une plus grande exergonicité de la réaction implique une augmentation de la distance à laquelle le transfert d'électron peut avoir lieu. Cette idée a été développée dans le modèle de Tachiya-Murata [41]. Dans l'acétonitrile, le transfert d'électron devrait avoir lieu à une distance de 9.9 Å pour une énergie libre de -2.0 eV !
- b) Lorsque la réaction est très exergonique, les ions radicalaires sont formés dans un état électronique excité. Donc, la différence d'énergie entre ces ions dans l'état excité et le complexe excité ($A\cdots D^*$) n'est plus assez grande pour que la réaction se déroule dans la région inversée. Malheureusement, il n'a pas encore été possible de confirmer expérimentalement la présence de ces ions radicalaires excités. Ceci peut être expliqué par le fait que la transition non-radiative très rapide est favorisée par une petite différence d'énergie entre les états D_1 et D_0 des ions radicalaires [42]. En plus, les ions radicalaires ont une faible force de l'oscillateur pour la transition $D_1 \leftarrow D_0$, ce qui implique une faible constante de vitesse de radiation.

C.2.1.4 Recombinaison des charges

La recombinaison des charges peut être illustrée à l'aide de ce schéma simplifié :

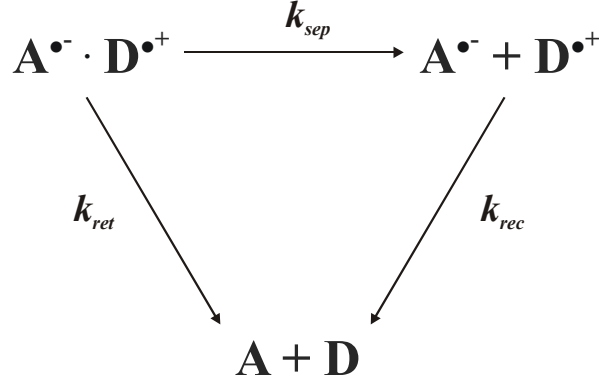


Figure 6 Différents chemins réactionnels possibles pour la recombinaison des charges

où k_{ret} est la constante de vitesse retour entre la paire d'ions jumelés (GIP) et l'état fondamental neutre; k_{sep} est la constante de vitesse de séparation de la paire d'ions jumelés en ions libres, et k_{rec} est la constante de vitesse de recombinaison des ions libres. Ces diverses cinétiques peuvent être étudiées en déterminant le rendement d'ions libres Φ_{ions} , à condition qu'un seul type de GIP (paire d'ions en contact (CIP) ou paire d'ions détachés (« loose ion pairs » (LIP)) soit formé à partir du transfert d'électron :

$$\Phi_{ion} = \Phi_{GIP} \cdot \Phi_{sep} = \Phi_{GIP} \cdot \frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{ret}} \quad (\text{C-10})$$

où Φ_{GIP} est le rendement de formation de la paire d'ions jumelés. Selon Weller, k_{sep} vaut $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ dans l'acétonitrile [43].

C.2.1.5 Traitement quantique

La théorie classique du transfert d'électron est basée sur le fait que les orbitales se recouvrent légèrement à une distance de séparation d'environ 7 Å dans le complexe de rencontre. Mais, il existe plusieurs systèmes où la distance est bien plus grande (p. ex. systèmes intramoléculaires). Dans ces systèmes, aussi bien des barrières électroniques que nucléaires sont les étapes qui déterminent la vitesse, et le transfert d'électron a lieu par effet tunnel. Au lieu de considérer un état de transition, le traitement non-classique est basé sur le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires entre l'état initial et final. Le transfert d'électron est alors traité comme une transition non-radiative :

$$k_{et} = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} \cdot V^2 \cdot FC \quad (C-11)$$

Cette équation est la Règle d'Or de Fermi, où V est le couplage électronique et FC est le facteur de Franck-Condon. La différence entre le modèle classique et le traitement quantique consiste en une région inversée de Marcus moins prononcée (pas de barrière d'activation) dans ce dernier, ainsi des effets de température ne sont pratiquement pas observés.

C.2.2 Modèle de Rehm-Weller

Entre 1969 et 1970, Rehm et Weller [44, 45] ont décrit le « *quenching* » de fluorescence, basé sur plus de 60 systèmes de donneurs-accepteurs d'électron dans un solvant polaire (AN ou DMF). Après l'excitation de l'accepteur A, les espèces A^* et D diffusent l'une vers l'autre et donnent naissance à un complexe de rencontre **①**, dans lequel chaque entité garde sa propre identité. Des réajustements de la configuration relative des noyaux et des sphères de solvation conduisent le système à un complexe activé. Si le transfert d'électron a lieu, le complexe activé se relaxe vers le complexe successeur **②**, c'est-à-dire une paire d'ions radicalaires, qui sont encore à une distance de rencontre :

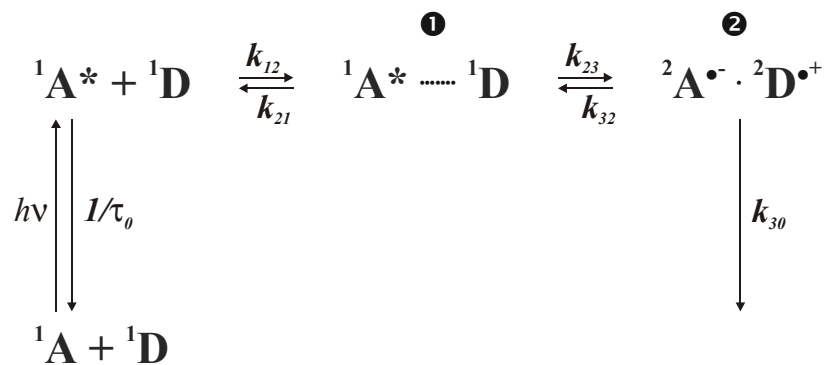


Schéma 1 Chemins réactionnels pour le transfert d'électron selon Rehm-Weller

τ_0 est la durée de vie de ${}^1A^*$ en absence de D, k_{12} et k_{21} sont des constantes de vitesse diffusionnelle, k_{23} représente le transfert d'électron, tandis que k_{32} représente le processus

inverse, finalement k_{30} comprend toutes les voies par lesquelles la paire d'ions radicalaires formée disparaît.

Puisque k_{23} n'est pas directement accessible, la constante de « *quenching* » k_q est mesurée à l'aide de la relation Stern-Volmer :

$$\frac{\Phi_F^0}{\Phi_F} = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot [D] \quad (C-12)$$

où Φ_F^0 et Φ_F désignent les rendements quantiques de la fluorescence de A* en absence, respectivement en présence de D; $[D]$ est la concentration de D, et τ_0 est la durée de vie de l'émission en absence de D.

A partir du Schéma 1, la constante de vitesse globale de « *quenching* » de la fluorescence est donnée par :

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} + \frac{k_{21}}{k_{30}} \cdot \frac{1}{K_{23}}} \quad \text{où} \quad K_{23} = \frac{k_{23}}{k_{32}} = e^{\left(\frac{\Delta G_{23}}{R \cdot T}\right)} \quad (C-13)$$

La constante de vitesse du transfert d'électron a été définie comme suit :

$$k_{et} = k_{23} = k^0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{23}^\ddagger}{RT}} \quad \text{où} \quad \Delta G_{23}^\ddagger = \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G_{23}^\ddagger(0))^2} + \frac{\Delta G_{23}}{2} \quad (C-14)$$

$\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ est l'énergie d'activation à $\Delta G_{23} = 0$ et k^0 est un facteur de fréquence, qui est réciproque à la durée de relaxation diélectrique du solvant. L'énergie libre du transfert d'électron est alors donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{23} = \Delta G_{et} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* + C \quad (C-15)$$

$E_{ox}(D)$ est le potentiel d'oxydation du donneur, $E_{red}(A)$ est le potentiel de réduction de l'accepteur, E^* est l'énergie de l'état excité qui prend part à la réaction du transfert d'électron. C est le terme coulombique et est négatif pour des ions de charges opposées. Il représente l'énergie gagnée lorsque deux ions solvatés se rencontrent. Différents modèles pour le terme coulombique ont été développés ces dernières années. C'est pourquoi le chapitre suivant y est entièrement consacré.

C.2.3 Energie coulombique

C.2.3.1 Modèle conventionnel (Rehm-Weller)

Le terme coulombique de Weller a été défini de la façon suivante :

$$C = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{-q^2}{\epsilon_S \cdot d} \quad (C-16)$$

q est la charge élémentaire ($q = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C), d est la distance qui sépare le centre des deux ions, ϵ_0 est la constante d'influence ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ A·s·V⁻¹·m⁻¹) et ϵ_S est la constante diélectrique du solvant.

Les deux charges polarisent le diélectrique de telle façon que les champs électriques sont réduits à $1/\epsilon_S$. On constate que dans un solvant polaire, comme par exemple avec l'acétonitrile ($\epsilon_S = 37$), l'énergie de Coulomb devient très petite. Par contre, dans un solvant non-polaire ($\epsilon_S \approx 2$) l'énergie de Coulomb est près de 20 fois plus grande que dans l'exemple cité précédemment.

Cette équation est tout à fait valable lorsqu'une grande distance sépare les ions. Par contre, lorsque les ions sont en contact, ce qui est généralement le cas lors d'un transfert d'électron photoinduit, la validité de ce modèle tombe. En effet, il n'y a plus de molécules de solvant entre les ions, donc il n'est plus judicieux de prendre en compte le blindage du solvant (ϵ_S).

C.2.3.2 Modèle de Suppan

Le modèle de Suppan [46-48] est basé, à juste titre, sur le fait qu'une paire d'ions en contact n'est pas séparée par des molécules de solvant. L'espace entre les deux centres ioniques est rempli par les ions eux-mêmes. Ainsi, l'effet de blindage entre ces deux charges ne devrait pas être dû à la constante diélectrique du solvant, mais plutôt à la polarisabilité des ions. Ceci peut jouer un rôle important avec les solvants polaires.

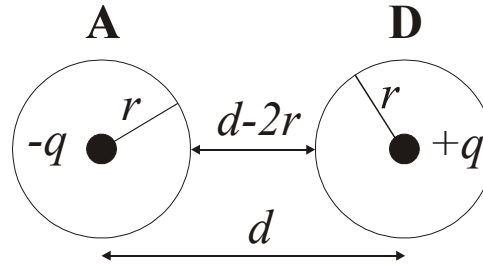


Figure 7 Modèle d'interaction électrostatique entre deux ions moléculaires rapprochés

Dans ce modèle, les deux solutés, de grandeur identique, et le solvant forment une combinaison de condensateurs infinis disposés en série (les ions ne sont plus considérés comme des sphères). En tenant compte de la constante diélectrique des molécules dissoutes et de celle du solvant, l'énergie de Coulomb peut être déterminée de la façon suivante :

$$C = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot q^2 \left[\frac{r}{d^2 \cdot \epsilon_M} + \frac{1}{d \cdot \epsilon_S} \cdot \left(1 - \frac{r}{d} \right) \right] \quad (\text{C-17})$$

r est le rayon des solutés, d est la distance entre les deux centres des ions, ϵ_M est la constante diélectrique des solutés, qui est égale à n^2 , puisque l'effet du blindage est dû à leur polarisabilité.

Lorsque le rayon moléculaire des solutés, r , tend vers 0, nous obtenons le terme coulombique traditionnel. Pour une paire d'ions en contact, le rayon moléculaire r est substitué par $\frac{1}{2} d$ dans l'équation précédente :

$$C = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{2 \cdot d} \cdot \left(\frac{1}{n_m^2} + \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{C-18})$$

Pour des solvants possédant une très grande constante diélectrique, comme c'est le cas avec l'acétonitrile $\epsilon_s = 37$ ou l'eau $\epsilon_s = 80$, et puisque la plupart des molécules organiques possèdent un indice de réfraction, n , proche de 1.4, l'équation précédente peut être simplifiée :

$$C = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{2 \cdot d \cdot n_m^2} \approx -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{4 \cdot d} \quad (\text{C-19})$$

Avec ce modèle, le terme coulombique est bien plus grand qu'avec celui du modèle conventionnel (d'un facteur 37/4 dans l'acétonitrile) !

Pour un solvant non-polaire ($\epsilon_s \approx n^2 \approx 2$) :

$$C \approx -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q \cdot q'}{2 \cdot d} \quad (\text{C-20})$$

Il faut noter que l'équilibre entre une paire d'ions en contact et deux ions libres ne dépend pas seulement de l'interaction électrostatique, mais aussi de l'énergie de solvation !

En utilisant le modèle d'Onsager [49] d'un dipôle μ de rayon r plongé dans un solvant de constante diélectrique ϵ_s , l'énergie de solvation est :

$$E_{solv}^{dipôle} = \frac{-\mu^2}{2 \cdot r^3} \cdot f(\epsilon_s) \quad \text{où} \quad f(\epsilon_s) = \frac{2 \cdot (\epsilon_s - 1)}{2 \cdot \epsilon_s + 1} \quad (\text{C-21})$$

La paire d'ions peut être considérée comme un dipôle $\mu = q \cdot 2 \cdot r$. La fonction d'Onsager, $f(\epsilon_s)$, est égale à 1 pour des solvants très polaires. En considérant que le rayon du dipôle est

équivalent à celui d'une sphère de même volume que celle formée par les deux ions libres $d^3 = 2 \cdot r^3$, l'énergie de solvation du dipôle est alors équivalente à deux fois l'énergie de solvation de chaque ion de charge q et de rayon r calculée à partir de l'équation de Born [50] :

$$E_{solv}^{dipôle} = \frac{-q^2 \cdot (4 \cdot r^2)}{4 \cdot r^3} = 2 \cdot \frac{-q^2}{2 \cdot r} = 2 \cdot E_{solv}^{ions} \quad (C-22)$$

où

$$E_{solv}^{ion} = \frac{-q^2}{2 \cdot r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \quad (C-23)$$

est l'équation de Born.

Ainsi, l'énergie de solvation des ions libres est égale à celle de la paire d'ions jumelés.

C.2.3.3 Modèle de Tachiya

En 1994, Tachiya [51] proposa un modèle dont le résultat n'est pas en accord avec celui de Suppan. Les deux ions sont traités comme des sphères conductrices dans un continu diélectrique. Le terme coulombique est calculé en prenant la différence de l'énergie libre entre une paire d'ions en contact à une distance d et deux ions séparés par une distance infinie. L'énergie de solvation a été ajoutée à l'énergie de formation des ions dans le vide. Pour le cas où les ions sont en contact, le terme coulombique se calcule de la façon suivante :

$$C = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left[\frac{-q^2}{\epsilon_s \cdot d} + 0.0587 \frac{q^2}{d} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \right] \quad (C-24)$$

Comme on peut le constater, cette équation est divisée en deux parties. La première correspond au terme coulombique traditionnel et la seconde à un facteur de correction de signe opposé au terme original.

C.2.3.4 Conclusion

Dans le tableau ci-dessous les valeurs des termes coulombiques ont été calculées à l'aide des différents modèles dans l'acétonitrile avec une distance de 7 Å :

Modèle	C [eV]
Traditionnel	-0.056
Suppan	-0.51
Tachiya	+0.064

Tableau 1 Termes coulombiques selon les modèles

La grande différence entre les modèles de Suppan et de Tachiya réside dans le calcul de l'énergie de solvation entre une paire d'ions libres et une paire d'ions jumelés. Contrairement au modèle de Tachyia, les énergies de solvation s'annulent dans le modèle de Suppan. Dans son modèle, Suppan considère qu'il n'y a aucun blindage dû au solvant, ce qui implique que sa valeur doit se situer à la limite supérieure. A l'aide des réseaux transitoires thermiques, Vauthey [52] a mesuré un C de -0.28 eV pour le système BP/DABCO.

D'autres mesures de Vauthey, basées sur les réseaux transitoires, n'ont pas pu montrer si la différence d'enthalpie entre les ions libres et les ions jumelés est due uniquement à l'énergie électrostatique ou à l'énergie électrostatique accompagnée d'une différence d'énergie de solvation [53].

C.2.4 Effets qui ne sont pas liés à la force motrice thermodynamique

Des transferts d'électrons photoinduits, de force motrice identique, n'aboutissent pas toujours à une constante de vitesse similaire. Plusieurs exemples ont déjà été étudiés dans la littérature :

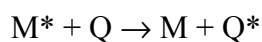
- Effet du spin [54]
- Effets de symétries orbitales [55, 56]

- Effets stériques [57-61]
- Nature du terme coulombique [62]

Plusieurs chapitres de cette thèse seront consacrés à ces phénomènes.

C.3 Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie de la molécule excitée, M^* , vers la molécule Q est aussi un mécanisme important d'extinction de fluorescence :



Il est impératif que dans ce processus le niveau d'énergie de Q^* soit inférieur (ou à la limite très proche) du niveau de M^* . Avant de passer plus en détail sur le transfert d'énergie non radiatif, il faut mentionner qu'il existe aussi un transfert d'énergie radiatif où la molécule Q réabsorbe la lumière émise par M :



Ce mécanisme ne nécessite pas le partage de la même cage de solvant de ces deux molécules et la durée de vie de la luminescence de M^* n'est pas influencée par Q .

Il existe deux principaux mécanismes de transfert d'énergie induit par un « *quencher* », le mécanisme de Dexter et celui de Förster. Ces transferts d'énergie non-radiatifs nécessitent une certaine interaction entre les molécules impliquées.

C.3.1 Mécanisme de Dexter

Ce transfert d'énergie par échange d'électrons nécessite que M^* et Q soient très rapprochés pour qu'il y ait un recouvrement spatial des orbitales. Comme illustré dans la Figure 8, M^* transfère un électron vers le LUMO de Q et, simultanément, Q transfère un électron de son HOMO vers l'orbitale correspondante de M , ainsi aucun ion ne peut être détecté comme intermédiaire :

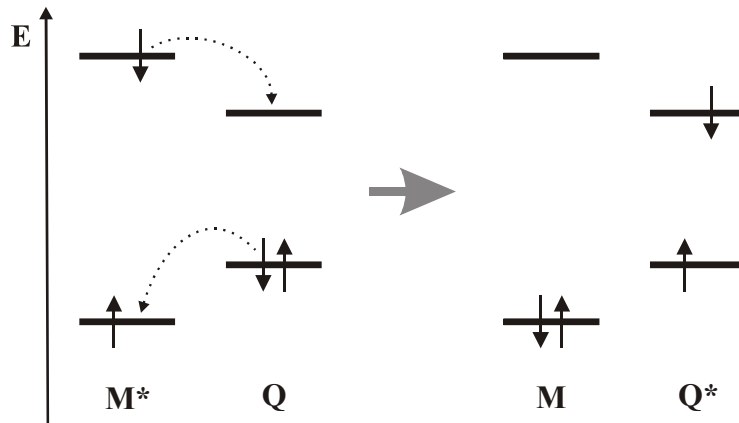


Figure 8 Mécanisme du transfert d'énergie selon Dexter

Naturellement, la différence d'énergie entre M et M^* doit être supérieure à celle entre Q et Q^* [63].

C.3.2 Mécanisme de Förster

Ce transfert d'énergie, dit coulombique, est dominé par une interaction dipôle-dipôle sur de longues distances, pouvant atteindre les 100 Å. Ces interactions perturbent les structures électroniques du donneur et de l'accepteur d'énergie. Elles sont transmises par le champ électromagnétique des molécules M^* et Q , où l'oscillation du dipôle de transition en M^* induit une oscillation correspondante du dipôle de transition en Q [64].

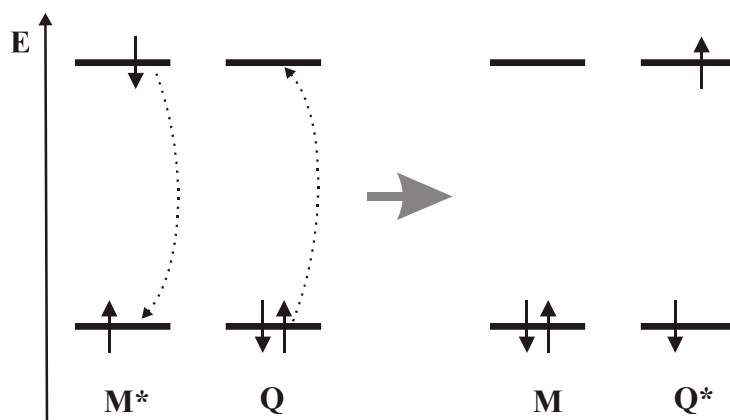


Figure 9 Mécanisme du transfert d'énergie selon Förster

La constante de vitesse du transfert d'énergie est donnée par :

$$k_q = \frac{c \cdot \Phi_e \cdot \kappa_o^2}{n^4 \cdot \tau \cdot d^6} \int_0^\infty f_M(\nu) \varepsilon_Q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (\text{C-25})$$

c est la vitesse de la lumière, d est la distance entre M et Q, n est l'indice de réfraction du solvant, Φ_e est le rendement quantique d'émission de M*, κ_o est un facteur d'orientation des dipôles, τ est la durée de vie de M* et, finalement, l'intégrale correspond au recouvrement du spectre d'émission de M et du spectre d'absorption de Q.

C.4 Exciplexes

Il arrive que le « *quenching* » par transfert d'électron en solution donne initialement naissance à un complexe entre une molécule dans son état excité et le « *quencher* » à l'état fondamental. Ce complexe est appelé exciplexe (*excited complex*). Les espèces restent associées grâce à des interactions électrostatiques et orbitales. Les exciplexes possèdent la propriété d'émettre une fluorescence qui se situe toujours à des longueurs d'onde plus grandes que la fluorescence de l'état excité localement [65]. La nature des exciplexes dépend fortement des partenaires. La formation des exciplexes est spécialement favorisée lorsque les molécules sont planes. Dans ce cas, ces dernières peuvent prendre une géométrie face-à-face, à une distance entre 3 et 4 Å. Ils peuvent aussi être rencontrés dans des solvants polaires, lorsque $\Delta G_{et} > -0.4$ eV [66]. Divers chapitres de cette thèse aborderont ce sujet de manière plus détaillée.

C.5 Photoconductivité

C.5.1 Introduction

Durant la dernière décennie, la photoconductivité a pris une place importante à Fribourg, où plusieurs thèses [27, 29, 67] et une revue [68] traitent de ce sujet.

En 1966, Kawada et Jarnagin furent les premiers à publier un article sur cette technique [69]. Ils ont observé un photocourant lors de la rencontre du triplet de l'anthracène avec le

phénanthrène dans du THF. Les avantages de cette technique ont aussi été utilisés par divers autres groupes : Beck [70], Albrecht et Pilloff [71] et Mataga [72].

C.5.2 Partie théorique [68]

Une haute tension, produite par un générateur HV, crée un champ électrique entre les électrodes de la cellule de photocourant. Si des ions libres étaient formés par photo-excitation, une chute de tension serait alors enregistrée au travers d'une résistance anodique R_a placée en parallèle avec un oscilloscope (OSC).

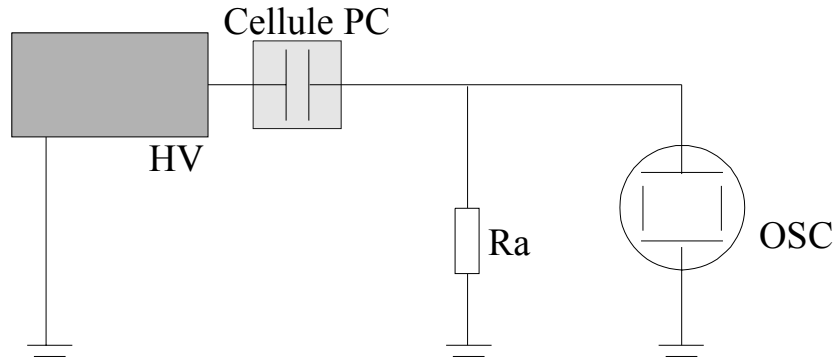


Figure 10 Schéma montrant le principe de mesure de la photoconductivité

La cellule peut être divisée d'un point de vue électrique, en une résistance variable R_{var} et en une capacité variable C_{var} . La génération d'ions entre les électrodes change la résistance spécifique, de même que la constante diélectrique relative.

En considérant que les électrodes forment un condensateur plan et qu'une charge placée à l'intérieur de ce dernier se déplace à une vitesse $v(t)$ sous l'effet d'un champ électrique E , le courant observé à un temps t est :

$$i(t) = i^+(t) + i^-(t) = \frac{n^+(t) \cdot q \cdot v^+(t)}{d} + \frac{n^-(t) \cdot q \cdot v^-(t)}{d} \quad (C-26)$$

$n^\pm(t)$ est le nombre de porteurs de charge positive, respectivement négative, q est la charge et d est l'espace entre les deux plaques du condensateur.

A partir du modèle de Stokes, la force totale exercée sur la charge est due à son attraction par les électrodes de charge opposée. En soustrayant la force de frottement laminaire, on obtient la vitesse finale :

$$v(t) = \left(v(t_0) - \frac{q \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \right) e^{\left[\frac{6 \pi \cdot \eta \cdot r}{r} t \right]} + \frac{q \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{avec } v(t_0) = 0 \quad (\text{C-27})$$

où m et r sont la masse et le rayon des espèces chargées (considérées comme des sphères), η est la viscosité du solvant. Le temps, auquel 99% des particules ont atteint la vitesse finale, est :

$$t_{99} = \frac{m}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \ln(100) \quad (\text{C-28})$$

Pour la benzophénone dans l'acétonitrile : $q = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C, $E = U / d = 500$ V / 0.006 m (U est la tension appliquée entre les électrodes), $\eta = 0.325 \cdot 10^{-3}$ kg·m⁻¹·s⁻¹, $r = 3.36 \cdot 10^{-10}$ m, $m = 3.02 \cdot 10^{-25}$ kg, t_{99} vaut $6.76 \cdot 10^{-13}$ s. Durant l'expérience, la vitesse peut être considérée comme constante ($v(t \rightarrow \infty) = 6.49 \cdot 10^{-3}$ m·s⁻¹)!

La mobilité μ_i des ions est définie par

$$v = \mu_i \cdot E \Rightarrow \mu_i = \frac{q}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (\text{C-29})$$

L'équation de conductivité finale est:

$$i(t) = \frac{n(t) \cdot q \cdot (\mu_i^- + \mu_i^+) \cdot E}{d} = \frac{n(t) \cdot q^2 \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \cdot \left(\frac{1}{r^-} + \frac{1}{r^+} \right) \quad (\text{C-30})$$

où $n(t)$ est le nombre d'ions formés.

C.6 Réseaux transitoires

C.6.1 Introduction

La technique des réseaux transitoires a été développée par Eichler [73] en 1970. Elle est très efficace pour étudier des réactions chimiques de très courte durée. Elle présente un grand avantage par rapport à l'absorption transitoire, puisque le rapport entre le signal et le bruit est environ 100 fois meilleur.

Seul un petit aperçu de la théorie sera donné dans ce chapitre, puisque des publications [53, 74-76] et des thèses [77, 78] traitent ce sujet en détail.

C.6.2 Principe

Deux rayons, coïncidant dans le temps et dans l'espace, se croisent dans l'échantillon pour former une figure d'interférence (Figure 11 A)). Cette dernière correspond à une

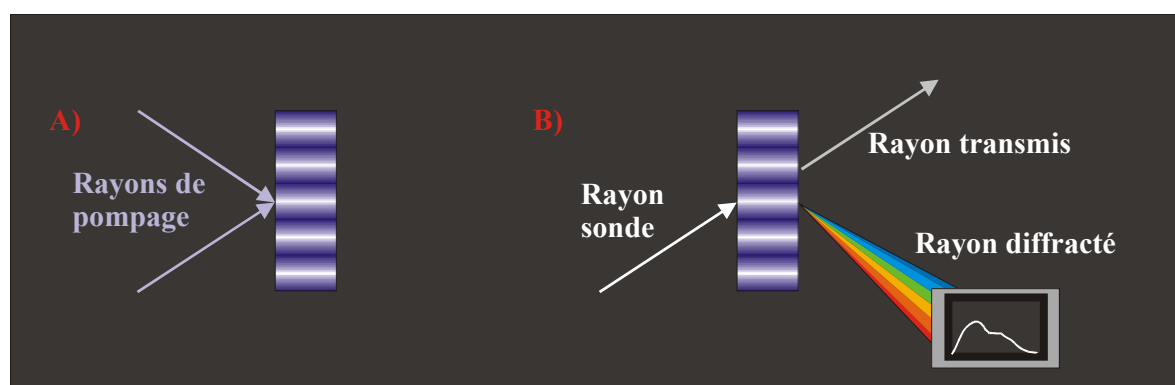


Figure 11 Schéma simplifié expliquant le principe des réseaux transitoires

distribution des molécules à l'état fondamental et des molécules photophysiquement ou photochimiquement modifiées (états excités, produits, intermédiaires). L'échantillon est ensuite sondé par un troisième rayon à angle de Bragg. Le rayon diffracté résultant contient les changements photoinduits de l'absorption et de l'indice de réfraction de l'échantillon (Figure 11 B)).

C.6.3 Partie théorique

Les changements photoinduits de l'absorption ΔA de l'échantillon sont directement liés à la concentration $\Delta C(t)$ de chaque composant à travers son coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda)$:

$$\Delta A(\lambda, t) \equiv \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot \Delta C_i(t) \cdot d \quad (\text{C-31})$$

où d est le chemin optique et t le temps.

Le changement total de l'indice de réfraction, $\Delta n(\lambda, t)$, peut être écrit comme la somme des changements de l'indice de réfraction lié au changement de population, $\Delta n_{pop}(\lambda, t)$, au changement de densité, $\Delta n_d(t)$, et finalement à l'effet Kerr optique $\Delta n_{OKE}(\lambda, t)$:

$$\Delta n(\lambda, t) = \Delta n_{pop}(\lambda, t) + \Delta n_d(t) + \Delta n_{OKE}(\lambda, t) \quad (\text{C-32})$$

avec

$$\Delta n_{pop}(\lambda, t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6 \cdot n} \sum_i R_i(\lambda) \cdot \Delta C_i(t) \quad (\text{C-33})$$

où n est l'indice de réfraction moyen, R_i est la réfractivité molaire du composant i .

$\Delta n_d(t)$ est dû à divers processus libérant de la chaleur (transitions non-radiatives, réactions exothermiques, ...) :

$$\Delta n_d(t) = \sum_j \left(\frac{\alpha \cdot Q_j}{\rho \cdot C_v} + \Delta V_j \right) \cdot \rho \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \cdot f(k_{r,j}, t) \quad (\text{C-34})$$

où α est le coefficient de dilatation thermique du solvant, ρ est sa densité, C_v est la capacité thermique, Q_j est la quantité de chaleur libérée et ΔV_j est le changement de volume durant le processus j . Finalement, $f(k_{r,j}, t)$ est une fonction qui dépend de la constante de vitesse du

processus libérant de la chaleur k_r , de la géométrie de l'expérience et de diverses propriétés acoustiques de l'échantillon.

$\Delta n_{OKE}(\lambda, t)$ est dû à l'effet Kerr optique, qui est un phénomène d'optique non-linéaire lié à l'indice de réfraction dépendant de l'intensité. Il est dû principalement au solvant, qui est à une concentration bien supérieure à celle des solutés.

Ainsi, l'efficacité de diffraction du réseau est donnée par la relation de Kogelnik [79] :

$$\eta(\lambda, t) = \frac{I_{diff}}{I_{sonde}} \cong \left[\left(\frac{\ln(10) \cdot \Delta A(\lambda, t)}{4 \cdot \cos(\theta_B)} \right)^2 + \left(\frac{\pi \cdot \Delta n(\lambda, t) \cdot d}{\lambda \cdot \cos(\theta_B)} \right)^2 \right] \cdot e^{-\frac{\ln(10) \cdot A}{\cos(\theta_B)}} \quad (C-35)$$

où I_{diff} et I_{sonde} sont les intensités des rayons diffracté et sonde, θ_B est l'angle de Bragg. La première parenthèse correspond au réseau d'amplitude (ΔA) et la deuxième au réseau de phase. Le terme exponentiel tient compte de l'atténuation de la lumière diffractée par l'échantillon. λ est la longueur d'onde de l'impulsion sonde.

Selon la géométrie de l'expérience, la polarisation des impulsions, etc., il serait en principe possible de sélectionner soit les réseaux de population, soit les réseaux de densité, soit les réseaux de polarisation, soit les réseaux mixtes. La technique utilisée tout au long de cette thèse est celle des réseaux de population et c'est cette dernière qui sera principalement traitée par la suite :

$\Delta n_d(t)$ dépend du temps requis pour que les franges illuminées atteignent leur nouvelle densité. Ceci est donné par la période acoustique :

$$\tau_{ac} = \frac{\Lambda}{v_s} = \frac{\lambda_e}{2 \cdot \sin(\theta_e) \cdot v_s} \quad (C-36)$$

où Λ est l'écart des franges, v_s est la vitesse du son, λ_e est la longueur d'onde des rayons de pompage et θ_e est l'angle d'incidence. Si la chaleur était libérée dans un temps plus court

que cette période, l'intensité suivrait une oscillation sinusoïdale qui serait due à la propagation d'ondes acoustiques générées lors de l'expansion thermique dans les franges illuminées. La période acoustique peut être rallongée en choisissant un très petit angle entre les deux rayons de pompage. Dans les expériences effectuées, $\tau_{ac} \approx 7.5$ ns. Ainsi, dans des temps très courts, $\Delta t < 500$ ps, le changement de l'indice de réfraction est seulement lié à la contribution du changement de population, $\Delta n_p(\lambda, t)$, et la relation suivante s'avère valide :

$$I_{diff}(t) \propto \sum_i \Delta C_i(t)^2 \quad (C-37)$$

Le spectre de réseau transitoire contient les carrés du spectre d'absorption et de dispersion des espèces transitoires. Puisque les spectres d'absorption et de dispersions sont reliés, il est possible de passer de l'un à l'autre à l'aide de la relation de Kramers-Kronig :

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \quad (C-38)$$

où k est l'indice d'atténuation et ω la fréquence circulaire.

D. Partie expérimentale générale

D.1 Produits utilisés

D.1.1 Solvants

Le principal solvant utilisé dans ce travail est l'acétonitrile. Il a l'avantage d'être polaire, aprotique et est approprié pour toutes nos mesures (spécialement pour la photoconductivité, pour laquelle une référence du rendement d'ions a bien été déterminée). L'acétonitrile utilisé durant cette thèse provient de deux fournisseurs :

- Acétonitrile, Fluka 00690, pour la spectroscopie UV, $\geq 99.8\%$
- Acétonitrile, Rathburn DS5050, < 20 ppm d'eau

Les autres solvants utilisés:

- Toluène, Fluka 89675, ACS, pour la spectroscopie UV
- Benzène, Fluka 12550, ACS, pour la spectroscopie UV
- Cyclohexane, Fluka 28930, ACS, pour la spectroscopie UV
- 1-Octanol, Fluka 74850; Puriss, $> 99.5\%$

Tous les solvants ont été utilisés sans purification supplémentaire.

D.1.1.1 Quantité d'eau dans l'acétonitrile

La détermination de la quantité d'eau dans l'acétonitrile a été effectuée par M. J.-L. Roulin, à l'aide du titrateur de Karl-Fischer (Mettler DL 18) [80]. Trois échantillons ont été préparés : ① prélèvement direct d'une bouteille neuve, ② après prélèvement d'une bouteille neuve, purification et distillation selon la méthode de Bartl [81] et finalement ③ prélèvement du fond d'une bouteille, qui est restée durant une longue période au laboratoire et qui a été fréquemment ouverte et fermée.

Les mesures ont été répétées trois fois et les moyennes obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Echantillon	Quantité d'eau
① Nouvelle bouteille	48.8 ppm
② Fraîchement distillé	104.4 ppm
③ Ancienne bouteille	354.7 ppm

Tableau 2 Quantité d'eau dans les bouteilles d'acétonitrile

On peut en déduire que la purification et le séchage de l'acétonitrile n'ont pas été très efficaces. Il est préférable d'utiliser une bouteille fraîchement ouverte. Une quantité inférieure à 50 ppm d'eau est tout à fait acceptable pour la plupart des mesures. Lors de mesures plus délicates, de l'acétonitrile de la maison Rathburn a été utilisé, puisque le taux d'eau n'y dépasse pas les 20 ppm.

D.1.2 Molécules organiques

La plupart des molécules organiques utilisées dans ce travail sont commercialement disponibles.

Les autres molécules (Xanthione, 1DNK, 2DNK, ...) ont été synthétisées selon les procédures se trouvant dans la littérature ou en modifiant ces dernières d'une façon appropriée.

Toutes les molécules ont été purifiées de manière adéquate avant leur utilisation.

D.1.3 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été désoxygénés par barbotage d'un flux d'argon, durant 15 minutes, à travers la cellule de mesure. L'argon a été préalablement saturé avec le solvant. Un spectre d'absorption a été effectué avant et après chaque mesure.

D.2 Programmes utilisés

Les données ont été traitées à l'aide des programmes suivants:

- IGOR Pro™, versions 3.5 et 4.0, de WaveMetrics™, Inc.
- ORIGIN™, version 3.78, de Microcal™, Inc.
- MATLAB™, version 5.0, de MathWorks™, Inc.
- MATHEMATICA™, version 4.1, de Wolfram Research™, Inc.
- LABVIEW™, version 5.1, de National Instruments™, Inc.

D.3 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Lambda 2 de Perkin Elmer™ contrôlé par le programme PECSS sur un ordinateur M240 de la marque Olivetti™.

D.4 Fluorimétrie

Le fluorimètre a été construit à l'institut par P. Suppan et était à l'origine muni d'une table traçante pour l'acquisition des spectres. Quelques années plus tard, cet appareil de mesure a été informatisé (carte d'acquisition CTM-05, de la firme MetraByte™). Le composant électronique principal (Circuit intégré AM 9513, de la maison AMD™) de cette carte d'acquisition est extrêmement sensible, spécialement aux impulsions électromagnétiques produites lors de l'enclenchement de certaines lampes (arc xénon). Malgré maintes précautions, il n'était pas rare que ce composant fût détruit. Malheureusement, il n'est plus disponible sur le marché et c'est pourquoi il a été nécessaire de trouver une solution de rechange.

Le programme d'acquisition, très vieillissant, avait été installé sur un ordinateur des années 80 qui possède un disque dur d'espace insuffisant et un lecteur de disquettes ne fonctionnant plus correctement. Le programme n'était pas simple dans son emploi. Puisque les fichiers de données prenaient une place considérable par rapport à la grandeur des disques durs, ils ont dû être sauvés dans un format binaire. Pour pouvoir les utiliser, il

fallait les transformer en un format lisible (ASCII) à l'aide d'un second logiciel. Toutes ces raisons nous ont poussés à moderniser le système d'acquisition.

Afin d'éviter un trop grand bruit de fond, le signal venant du tube photomultiplicateur est amplifié, puis converti en fréquence qui est lue par la carte d'acquisition. C'est pourquoi nous avons choisi une carte d'acquisition équipée d'un compteur de la firme National Instruments™ (NI). Cette carte peut être programmée dans le langage Labview™ de la même firme. Labview™ est le langage de programmation le plus utilisé dans l'industrie pour l'interfaçage de toutes sortes d'appareillages.

L'inconvénient de ce système réside dans l'amplification élevée (jusqu'à 10000 fois) du signal. La ligne de base du signal non amplifié, se situant à une tension faiblement supérieure à 0 V, devient conséquente lors de l'amplification. Ce qui implique que la fenêtre de mesure est fortement réduite. Notre électronicien, M. Chassot, y remédie.

La carte d'acquisition, NI-DAQ 6602, possède jusqu'à 32 canaux digitaux d'entrée et de sortie (I/O) ainsi qu'un maximum de 8 compteurs de résolution de 32 bits. La fréquence maximale d'entrée, respectivement de sortie, du signal est de 80 MHz.

Les diagrammes du programme d'acquisition se trouvent dans les annexes. L'interface utilisateur se présente comme suit : toutes les fonctions du programme sont situées sur la fenêtre principale. Il suffit d'introduire les positions de départ « *Start (nm)* », d'arrivée « *End (nm)* », la position actuelle du monochromateur « *Position (nm)* », la grandeur des pas « *Step Size (nm)* » et, finalement, le temps durant lequel le programme mesure la fréquence « *Acq. Time (s)* ». Ce temps est généralement fixé à 20 ms. Il est important d'augmenter sa valeur lorsque les signaux deviennent très faibles, c'est-à-dire lorsque la fréquence à mesurer est très petite. Pour lancer la mesure, il suffit de presser sur le bouton « *Acquire Spectrum* ». La mesure peut être interrompue à tout moment en appuyant sur le bouton « *Cancel* ».

Puisque ce programme est facilement adaptable, il a aussi été utilisé sur le fluorimètre des travaux pratiques. Le signal d'entrée n'est cette fois-ci plus une fréquence mais une tension ! La carte d'acquisition installée est une PCI-1200 de la même firme.

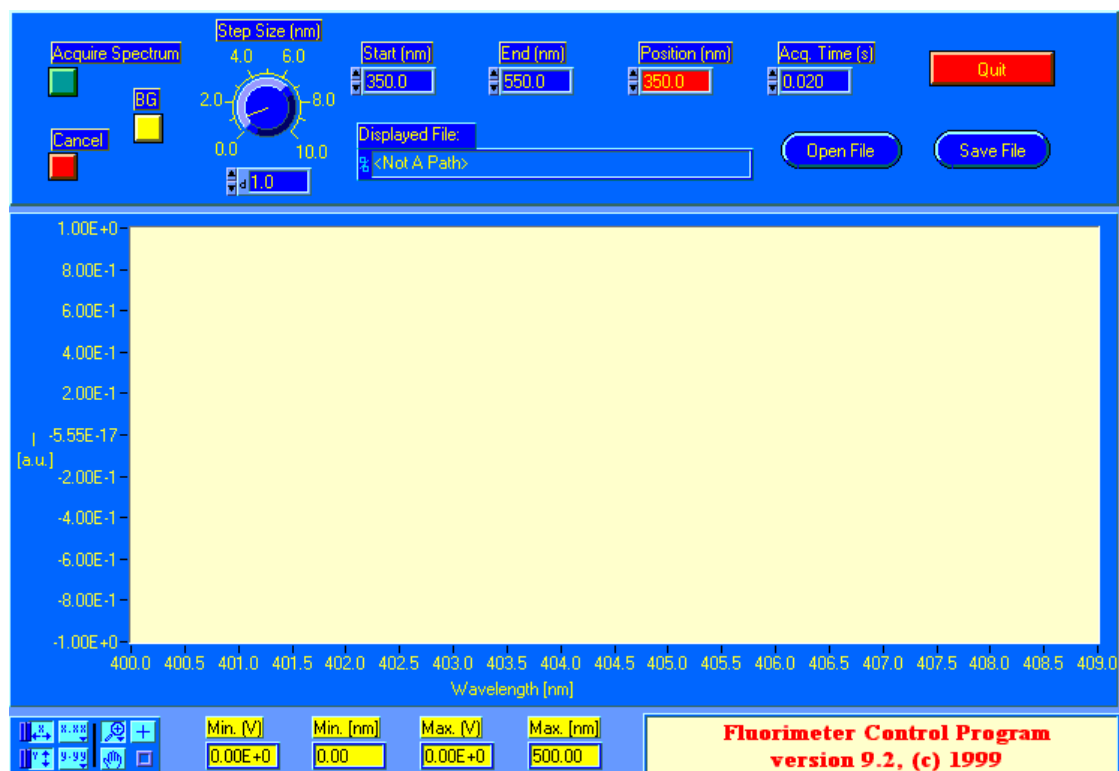


Figure 12 Interface utilisateur du programme d'acquisition du fluorimètre

D.5 Fluorescence dynamique (> 15 ns), absorption transitoire et photoconductivité

D.5.1 Sources d'excitation

D.5.1.1 Laser ns JK2000

Ce laser Nd :YAG, modèle 2000, de la marque JK Laser™ n'a été utilisé qu'en début de thèse. La fréquence d'excitation, correspondant à une longueur d'onde de 1064 nm, peut être doublée, triplée et quadruplée à l'aide de cristaux (KDP). La cadence de répétition est de 10 Hz. Ce laser est refroidi par un circuit d'eau interne et externe muni d'un système d'échange de chaleur eau/eau.

D.5.1.2 Laser ns (Continuum)

La source d'excitation principalement utilisée durant ce travail est un laser Nd :YAG (Surelite II-10™), de la marque Continuum™, générant des impulsions à 1064 nm. La fréquence correspondante peut être doublée, triplée et quadruplée par des cristaux KDP, pour obtenir les longueurs d'onde suivantes : 532 nm, 355 nm et 266 nm. Ce système fonctionne à une cadence de répétition de 10 Hz et est refroidi par un circuit d'eau interne muni d'un système d'échange de chaleur air/eau. Les spécifications sont résumées dans le tableau suivant :

Longueur d'onde	Energie	Durée de l'impulsion
1064 nm	650 mJ	5-7 ns
532 nm	300 mJ	4-6 ns
355 nm	160 mJ	4-6 ns
266 nm	70 mJ	4-6 ns

Tableau 3 Spécifications du laser Continuum Surelite II-10

Profil de l'impulsion :

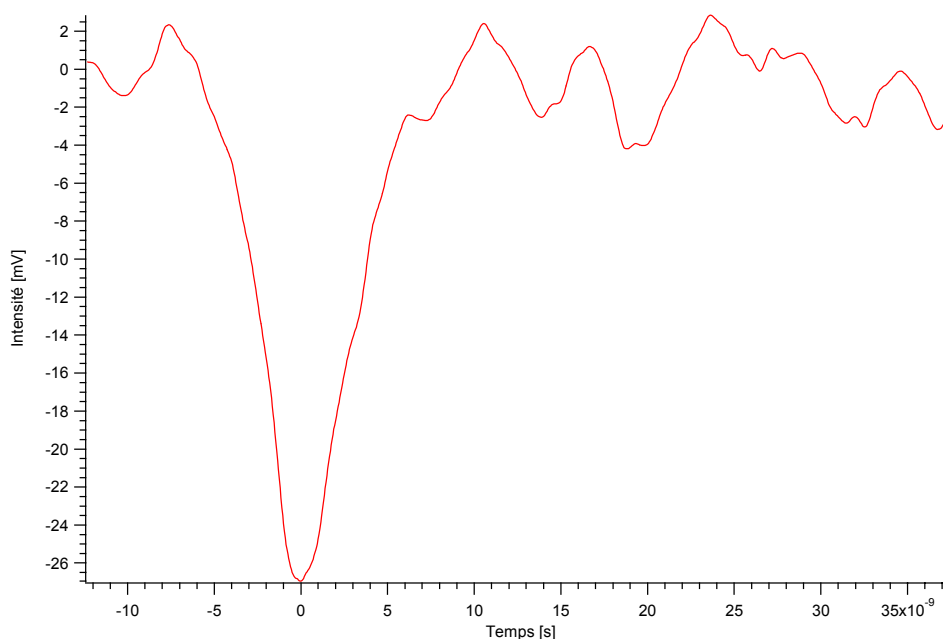


Figure 13 Profil de l'impulsion à 355 nm

La longueur d'onde de 355 nm (160 mJ) peut être utilisée pour pomper l'OPO qui est décrit dans le paragraphe suivant.

D.5.1.3 Oscillateur paramétrique optique

Il est aussi possible d'exciter l'échantillon à différentes longueurs d'onde, grâce à un oscillateur paramétrique optique (OPO). L'OPO-UvIR utilisé dans ce travail est un Spectron SL 802G™ de la marque GWU™, contenant un cristal BBO (type I) de dimension 8 mm x 6 mm x 12 mm. Puisque cet OPO a un domaine spectral très large, de 410 nm à 680 nm et de 730 nm à 2300 nm, trois jeux de miroirs sont nécessaires pour couvrir toute la gamme des longueurs d'onde. Pour cela, il suffit de déplacer l'une des trois différentes paires de miroirs (bleus, rouges ou verts) se trouvant aux deux extrémités de la cavité, qui correspond au domaine spectral désiré. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée en tournant le cristal à l'aide d'une vis micrométrique. Le domaine spectral peut être étendu de 251 à 340 nm par l'addition d'un cristal doubleur (BBO) dans la cavité. Les longueurs d'onde non désirées sont filtrées. La durée de l'impulsion sortant de l'OPO est de 1 à 2 ns plus courte que l'impulsion de pompage. Les spécifications sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Miroirs	Long. onde	Energie tot.
bleus	435 nm	25.0 mJ
	470 nm	29.5 mJ
	500 nm	26.3 mJ
verts	505 nm	24.8 mJ
	550 nm	31.7 mJ
	610 nm	30.3 mJ
rouges	600 nm	31.2 mJ
	640 nm	38.0 mJ
	680 nm	34.8 mJ

Tableau 4 Spécifications de l'OPO

Le domaine spectral en fonction des miroirs est illustré ci-dessous :

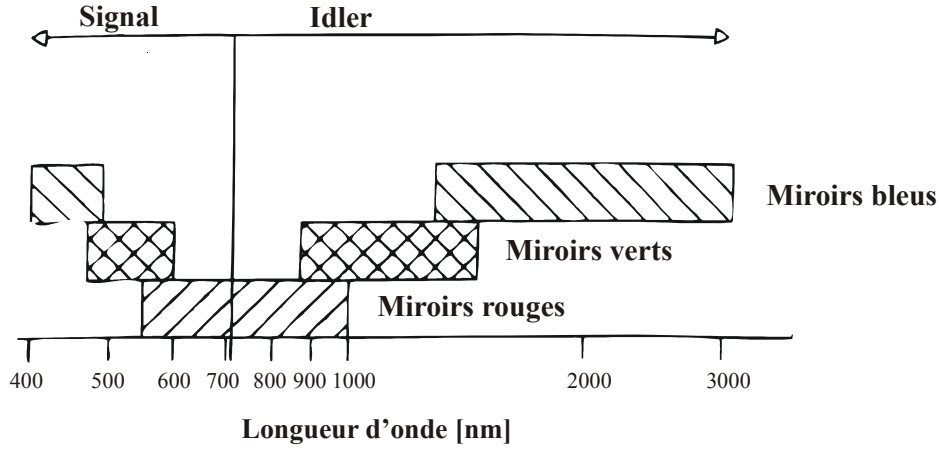


Figure 14 Domaine spectral en fonction des miroirs

D.5.1.3.1 Optique non-linéaire et principe de fonctionnement de l'OPO

Seul un bref aperçu est donné dans ce paragraphe. Divers auteurs traitent de ce sujet plus en détail [9, 82-84].

L'optique non-linéaire est l'étude de phénomènes qui ont lieu à la suite de modifications des propriétés optiques des matériaux par l'interaction avec de la lumière. Seuls les lasers ont une intensité suffisamment forte pour induire ces changements. Ce domaine est né avec la découverte de la génération de la seconde harmonique par Franken [85].

La polarisation est décrite comme le moment dipolaire électrique par unité de volume :

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(l)}(t) + \mathbf{P}^{NL}(t) \quad (\text{D-1})$$

Elle est composée par la polarisation linéaire (qui est rencontrée en optique conventionnelle) :

$$\mathbf{P}^{(l)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(l)} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (\text{D-2})$$

et par la polarisation non-linéaire :

$$\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{t}) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}^2(\mathbf{t}) + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E}^3(\mathbf{t}) + \dots \quad (\text{D-3})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, \mathbf{E} est le vecteur du champ électrique et le tenseur $\chi^{(i)}$ est la susceptibilité électrique d'ordre i . La grandeur de $\chi^{(1)}$ est de l'ordre de l'unité, celle de $\chi^{(2)}$ et de $\chi^{(3)}$ sont de l'ordre de $10^{-12} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$, respectivement de $10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$. Le tenseur $\chi^{(2)}$ est responsable des effets tels que la génération de la deuxième harmonique, la génération de la fréquence somme ou différence et l'oscillation paramétrique. Le tenseur $\chi^{(3)}$ est responsable de la génération de la troisième harmonique, du mélange de 4 ondes, etc. Le groupe de symétrie du matériau détermine quels composants des tenseurs de la susceptibilité sont différents de zéro, ce qui permet de choisir le matériau adéquat pour l'effet désiré. Dans le cas de matériaux centrosymétriques, les susceptibilités d'ordre pair sont égales à zéro.

Prenons l'exemple de la susceptibilité du second ordre, qui est efficace pour des cristaux non-centrosymétriques. Le champ électrique incident est donné par :

$$\mathbf{E}(\mathbf{t}, \mathbf{z}) = \vec{E}_1 \cdot \cos(\omega_1 \cdot t - k_1 \cdot z) + \vec{E}_2 \cdot \cos(\omega_2 \cdot t - k_2 \cdot z) \quad (\text{D-4})$$

Où k_1 et k_2 sont les composantes du vecteur d'onde dans la direction z , ω_1 et ω_2 sont les fréquences. La polarisation du second ordre est proportionnelle à $\mathbf{E}^2(\mathbf{t}, \mathbf{z})$ et est donnée par:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(\vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2) + \frac{1}{2}(\vec{E}_1^2 \cdot \cos(2 \cdot \omega_1 \cdot t)) + \frac{1}{2}(\vec{E}_2^2 \cdot \cos(2 \cdot \omega_2 \cdot t)) \\ & + \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_1 \cdot [\cos(\omega_1 + \omega_2) \cdot t + \cos(\omega_1 - \omega_2) \cdot t] \end{aligned} \quad (\text{D-5})$$

Cette équation contient une composante indépendante du temps, deux composantes oscillant à fréquence double ($2 \cdot \omega_1$ et $2 \cdot \omega_2$) et aux fréquences somme et différence. Il est clair que ces différents phénomènes n'ont pas lieu en même temps. Pour choisir l'un d'eux, il faut que la condition d'accord de phase soit respectée.

La fréquence différence peut être générée selon le même principe que la fréquence somme. Un état virtuel est créé par une première impulsion et se relaxe par l'émission de deux

photons stimulée par une seconde impulsion. L'émission des deux photons peut aussi avoir lieu de manière spontanée; dans ce cas, on parle de fluorescence paramétrique.

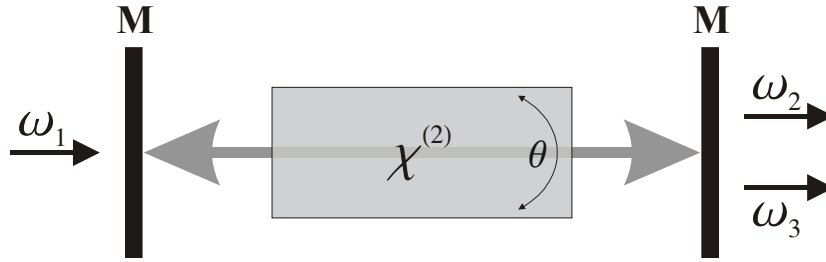


Figure 15 Représentation de la cavité d'un OPO

Un OPO est un résonateur dans lequel est placé un cristal, possédant la propriété de fluorescer de manière paramétrique (Figure 15). Les miroirs M, laissent passer à travers le rayon de pompe de fréquence ω_1 , tandis qu'ils réfléchissent, dans notre cas, les deux rayons de fréquences ω_2 et ω_3 créés par le processus paramétrique. Le rayon ω_2 est appelé signal et le rayon ω_3 « *idler* » (Figure 16). Les fréquences de sortie peuvent être ajustées en changeant l'orientation du cristal. Il est possible de générer « n'importe » quelle fréquence, à condition que la conservation de l'énergie (équation D-6) et la conservation de la quantité de mouvement (équation D-7) soient respectées :

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} \quad (\text{D-6})$$

$$\Delta k = 0 \quad \text{avec} \quad \Delta k = k(\omega_1) - k(\omega_2) - k(\omega_3) \quad (\text{accord de phase}) \quad (\text{D-7})$$

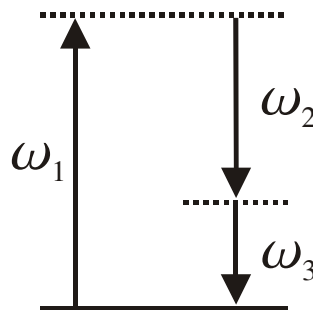


Figure 16 Diagramme d'énergie, ω_1 est la fréquence de pompe, ω_2 et ω_3 sont le signal et le idler

D.5.1.3.2 Graphes de calibration

Les graphes de calibration de l'OPO avec les différentes paires de miroirs sont résumés ci-dessous. Les graphes montrent la longueur d'onde du rayon sortant de l'OPO en fonction de la valeur de la petite vis micrométrique.

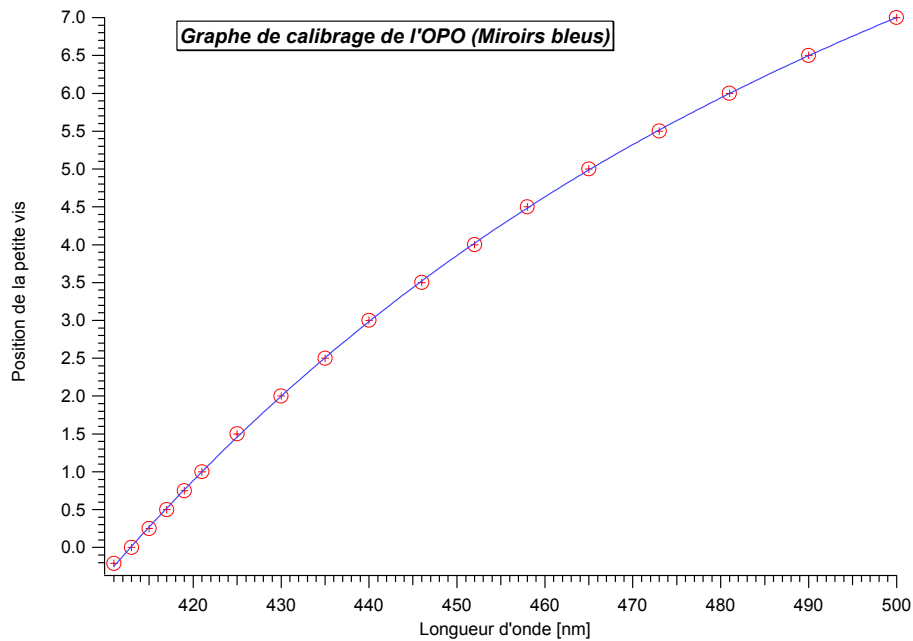


Figure 17 Graphe de calibration de l'OPO avec les miroirs bleus

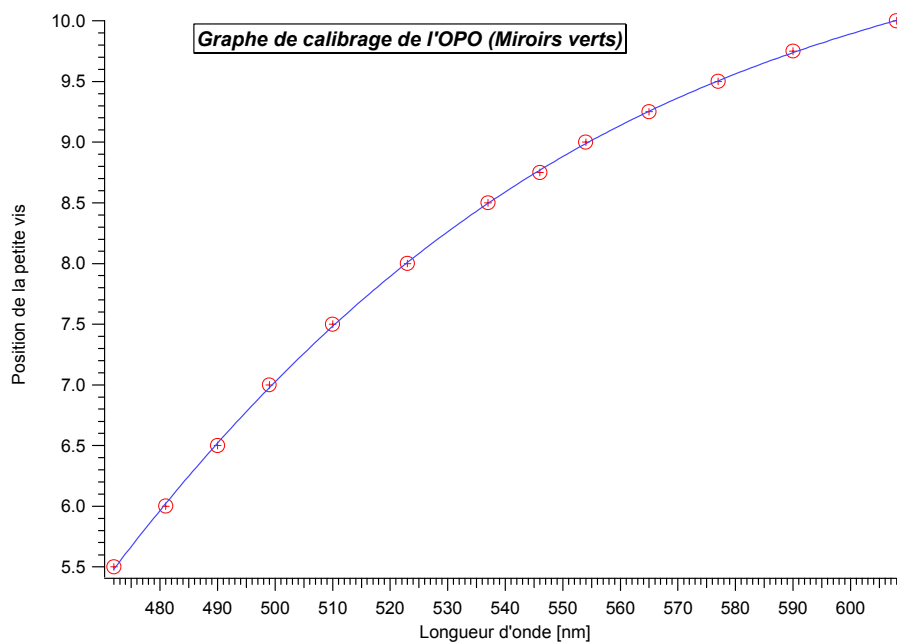


Figure 18 Graphe de calibration de l'OPO avec les miroirs verts

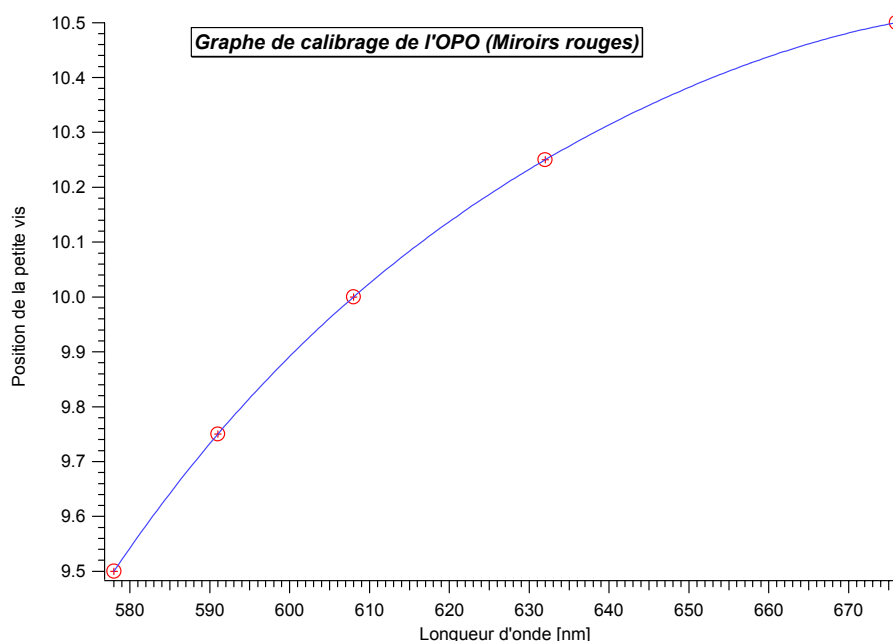


Figure 19 Graphe de calibrage de l'OPO avec les miroirs rouges

D.5.1.4 L'énergie de sortie

L'énergie de l'impulsion du laser Nd:YAG peut être variée de deux manières : soit en jouant sur le délai du Q-switch, soit à l'aide de filtres chimiques. La variation du délai du Q-switch est aussi accompagnée par un changement de la forme et de la grandeur de l'impulsion, ce qui peut présenter un problème pour certaines mesures. Les filtres chimiques suivants ont été utilisés : KNO_3 à différentes concentrations dans des cuvettes de 2 cm x 1 cm que l'on peut tourner de 90° dans le support (pour les rayons à 355 nm) et diverses solutions de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 5 N d'hydroxyde d'ammonium dans des cuvettes de 1 cm x 1 cm (pour un domaine allant de 410 nm à 500 nm).

D.5.2 Détection

D.5.2.1 Fluorescence dynamique et absorption transitoire

Les détecteurs utilisés sont des tubes photomultiplicateurs (PMT) :

- Modèle R928 de la marque Hamamatsu™, de réponse spectrale entre 185 nm et 900 nm et d'un temps de montée de 2.2 ns

- Modèle 9785C de la marque EMI™, de réponse spectrale entre 190 nm et 800 nm et d'un temps de montée de 2 ns

Le détecteur a généralement été fixé à la sortie du monochromateur (de la marque Applied Photophysics™). Pour quelques mesures, il a été placé dans une boîte reliée directement à un guide de lumière.

Pour l'absorption transitoire, la lumière d'analyse produite par une lampe halogène de fabrication maison est collimatée par diverses lentilles.

D.5.2.2 Photoconductivité

La cellule de quatrième génération [29], utilisée dans ce travail a été confinée dans du Voltalef™ (polychlorotrifluoro-éthylène) ①. Elle comprend une cavité entourée de deux électrodes en platine ②, d'un diamètre de 8 mm, distantes l'une de l'autre de 6 mm et de quatre vitres en quartz ③ (épaisses de 5 mm). Elle est munie de deux prises BNC, une première reliée à un générateur de haute tension ④ pour appliquer une tension de 500 V entre les électrodes et une seconde reliée à un oscilloscope ⑤ via une résistance en parallèle.

L'avantage de cette cellule réside dans sa simplicité d'emploi, sa facilité d'entretien (rapidement démontable pour le nettoyage) et l'utilisation de petites quantités de solution (généralement 3 à 4 ml).

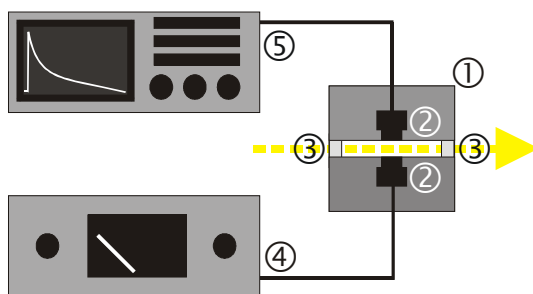


Figure 20 Schéma simplifié de la cellule de photocourant

A une exception près, qui sera traitée plus en détail dans le chapitre E.2, la technique de la photoconductivité a été utilisée pour la détermination du rendement d'ions libres. 20 mM de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) dans une solution de benzophénone dans

l'acétonitrile ont été utilisés comme référence. Cette dernière a l'avantage d'avoir un rendement d'ions unitaire [53]. Les solutions ont une absorbance de 0.5 à la longueur d'onde d'excitation de 355 nm.

D.5.3 Oscilloscope

Les signaux de toutes ces expériences ont été enregistrés sur un oscilloscope numérique TDS 620A™ de la marque Tektronix™. La bande passante est de 500 MHz, l'échantillonnage est de 2 GS/s, la résolution verticale est de 8 bits et finalement l'impédance d'entrée est de 10 pF à 1 MΩ (possibilité de sélectionner une résistance interne de 50 Ω).

Selon la durée du signal étudié, une résistance variable (50 Ω, 240 Ω, 500 Ω ou 1 kΩ) est placée en parallèle avec la résistance d'entrée de l'oscilloscope.

Les données sont directement enregistrées sur une disquette.

D.5.4 Schéma de l'expérience

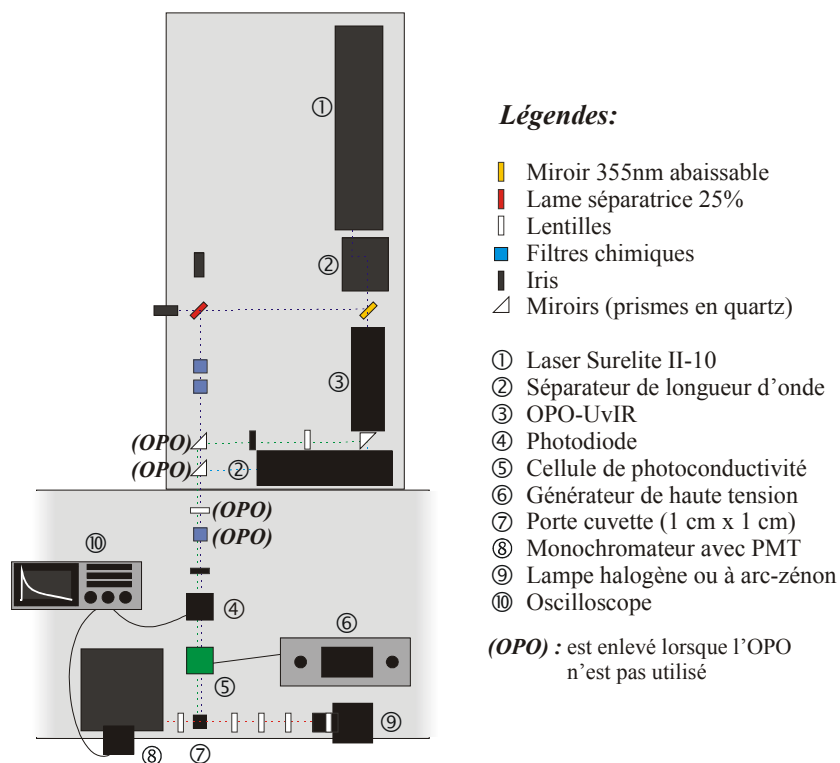


Figure 21 Schéma des expériences ns

Toutes les expériences sont fixes. Le rayon 355 nm sortant du laser (① et ②) peut, selon la position du miroir abaissable, soit pomper directement l'OPO ③, soit être dirigé vers l'expérience. La photodiode ④ est, entre autres, utilisée pour vérifier la constance de l'énergie du rayon incident surtout pour les expériences de photoconductivité ⑤ et d'absorption transitoire. Pour cette dernière, l'échantillon est placé dans le support ⑦ et irradié par une source de lumière continue ⑨. De même que pour la fluorescence, la lumière est collectée et dispersée par le monochromateur avant d'être enregistrée par un PMT ⑧.

D.6 Comptage de photon unique corrélé en temps

D.6.1 Principe

Le comptage de photon unique corrélé en temps (*Time-Correlated Single Photon Counting*), ou TC-SPC, est basé sur le fait que la distribution de la probabilité de l'émission d'un photon individuel à la suite d'une excitation reflète l'intensité en fonction de la distribution temporelle de tous les photons émis résultant de l'excitation. En enregistrant l'émission d'un photon individuel sur un grand nombre d'excitations, il sera alors possible de construire cette distribution de probabilité.

Cette technique repose sur le fait que, pour un faible signal à une cadence de répétition élevée, l'intensité de la lumière est généralement si faible que la probabilité de détecter un photon dans une période d'enregistrement est bien inférieure à 1. Pour cette raison, la détection simultanée de plusieurs photons peut être négligée et le principe de mesure reste valable.

Un aperçu du déroulement d'une période de mesure est donné dans ces quelques lignes. L'appareillage, qui est décrit en détail dans les paragraphes suivants, consiste en une carte d'acquisition reliée à un synchronisateur et à un détecteur. L'impulsion sortant du laser est séparée en deux. Lorsque la première partie du rayon atteint le synchronisateur, un signal est envoyé vers la carte d'acquisition. Cette dernière crée une rampe de tension jusqu'au moment où le second détecteur enregistre l'arrivée du premier photon émis par l'échantillon. La tension résultante est alors convertie en un temps. Un événement est alors enregistré en ajoutant la valeur 1 dans l'adresse de la mémoire qui correspond au temps écoulé (un compartiment de l'histogramme de la Figure 22). Ainsi, après un grand nombre (n) de périodes, la cinétique peut être reconstruite.

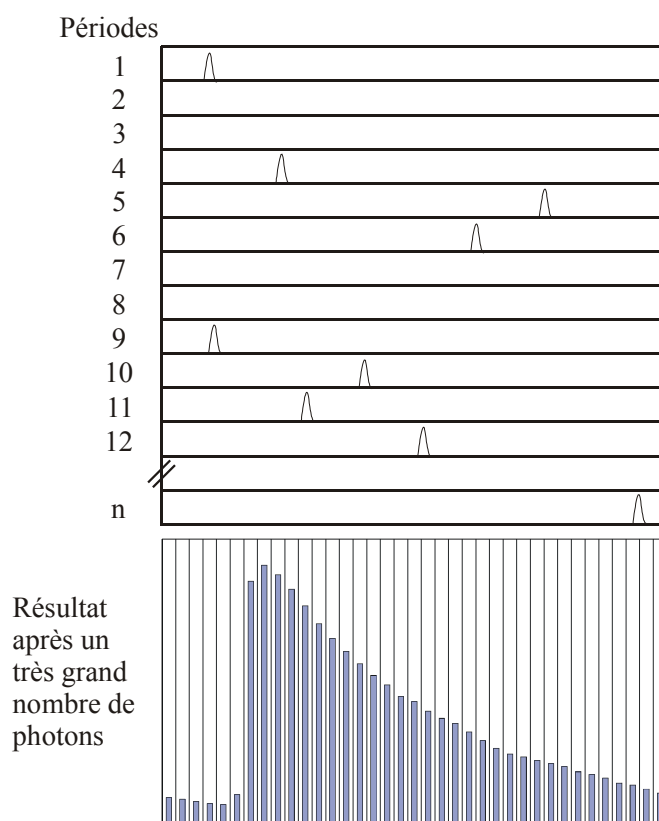


Figure 22 Principe de mesure

Cette mesure est très efficace puisque tous les photons détectés contribuent à la cinétique. O'Connor et Phillips traitent ce sujet très en détail [86]. Un bon aperçu en est donné dans le manuel d'utilisation de la carte [87].

D.6.2 Source d'excitation

La source d'excitation utilisée dans ce travail est un laser Ti:Saphire (Tsunami™), qui est pompé par un laser cw Nd:YVO₄ (Millenia™), tous deux sont de la marque Spectra Physics™.

Ce système fonctionne à un taux de répétition de 82 MHz, c'est-à-dire qu'une impulsion est créée toutes les 12.2 ns. La durée de l'impulsion est d'environ 80 fs au minimum. La longueur d'onde de sortie est centrée à 800 nm et on peut la modifier entre 750 nm et 840 nm. Finalement, la puissance de sortie est d'environ 1 W (seuls 0.4 W sont utilisés pour les mesures).

D.6.3 Système d'acquisition

D.6.3.1 Carte d'acquisition [87]

D.6.3.1.1 Caractéristiques

Le module de comptage de photon unique corrélé en temps utilisé dans ce travail est le SPC-300-12, de la maison Becker & Hickl GmbH.

Le SPC-300-12 a une résolution de 4096 points par cinétique. La résolution temporelle de l'électronique est de 11 ps. La vitesse d'acquisition peut atteindre quelques 10^6 photons par seconde. Le grand avantage de cette carte est qu'il n'est pas nécessaire de pré-amplifier le signal venant du détecteur, puisqu'on peut traiter des tensions entre 10 mV et 80 mV.

D.6.3.1.2 Le fonctionnement de la carte

Le signal dû à l'amplification stochastique du tube photomultiplicateur présente une fluctuation considérable de l'amplitude (*jitter*). Pour y remédier, le CFD (*constant fraction discriminator*) crée une impulsion qui est corrélée aussi précisément que possible avec la position temporelle du signal. Pour ce faire, le déclenchement a lieu à l'endroit du croisement de l'abscisse du signal d'entrée auquel son inverse est ajouté avec un délai temporel (impulsion bipolaire). Ce croisement de l'abscisse étant indépendant de l'amplitude du signal, c'est une méthode élégante d'éliminer ce « *jitter* ». Le ZCT (*zero cross trigger*) convertit ce croisement de l'abscisse en un signal logique. L'endroit du croisement est contrôlé par le ZC-Level qui compense de petits « *offsets* » du courant continu. En outre, le CFD possède un discriminateur pour que les amplitudes se trouvant en dehors de la fenêtre (bruits de fond, ...) soient rejetées.

Le signal du déclencheur (SYNC) est utilisé pour synchroniser le temps de mesure. Là aussi, un circuit comprenant un « *constant fraction trigger* » minimise l'influence des fluctuations de l'amplitude.

Le TAC (*time-to-amplitude converter*) est utilisé pour déterminer la position temporelle d'un photon détecté entre deux impulsions SYNC. Le TAC est muni de deux entrées : START et STOP. Lorsque le TAC est mis en route par une impulsion à l'entrée START (qui correspond à l'arrivée d'un photon du PMT), il génère une rampe de tension linéaire jusqu'à ce qu'une impulsion (SYNC) apparaisse à l'entrée STOP. Ainsi, le TAC crée à sa

sortie une tension qui dépend linéairement de la position temporelle du photon. Contrairement à ce qui a été décrit par simplification sous « principe », la carte d'acquisition utilise une méthode START-STOP inversée, qui est nécessaire lorsque le comptage s'effectue à une très grande cadence. Ainsi, la vitesse nécessaire pour effectuer le cycle start-stop-reset du TAC est réduite, puisqu'elle est contrôlée par la vitesse de détection des photons et non par la vitesse plus élevée du taux de répétition du laser. La tension de sortie du TAC peut ensuite être « zoomée » par le PGA (*programmable gain amplifier*), ainsi le domaine temporel de la mesure peut être amplifiée jusqu'à 15 fois !

L'ADC (*analog-digital converter*) convertit le TAC amplifié en une adresse de la mémoire. L'ADC doit fonctionner avec une très grande précision. La carte d'acquisition est équipée d'un « *fast flash ADC* » munie d'une méthode de correction des erreurs.

L'adresse de mémoire délivrée par l'ADC est proportionnelle au temps écoulé entre le photon détecté et le signal SYNC.

D.6.3.2 Détecteur

Le détecteur utilisé est un tube photomultiplicateur (PMT), H5783P-01 de la marque Hamamatsu™. Ce PMT a la particularité d'être très sensible, d'avoir une réponse temporelle relativement rapide, un faible courant dans le noir et une réponse spectrale de 300 nm à 820 nm. Afin de pouvoir ajuster sa tension, un potentiomètre y a été ajouté. La surface du détecteur est d'environ 50 mm².

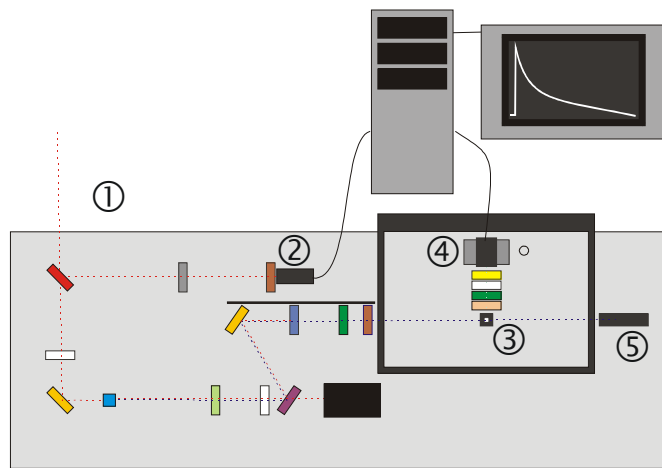
D.6.3.3 Synchronisateur

Pour la génération du signal de détection, on a utilisé une photodiode rapide, la PHD-400 de Becker & Hickl GmbH. Elle possède les caractéristiques suivantes : le temps de montée est de 200 ps, la largeur totale à la mi-hauteur (FWHM) est de 400 ps, la surface du détecteur est de 0.25 mm². Cette diode est alimentée par une pile de 9 V.

D.6.4 Schéma de l'expérience

L'impulsion sortant du laser ① (800 nm) est séparée par une première lame séparatrice. Le rayon réfléchi est amplifié et utilisé pour d'autres expériences. Le rayon transmis est

ensuite séparé en deux, une petite partie est déviée vers la diode de synchronisation ② (*Trigger*), l'autre partie est doublée par un cristal doubleur (LBO), avant de passer par une lame demi-onde (pour avoir une polarisation verticale), d'être réfléchi par deux miroirs, de passer par un filtre éliminant le reste de lumière non-doublée (800 nm), puis par un polarisateur et par un iris pour atteindre l'échantillon ③. L'énergie de l'impulsion est d'environ 0.1 nJ, elle peut être variée en changeant l'orientation du cristal doubleur. La lumière émise par l'échantillon passe par divers filtres, par un polarisateur, par une lentille et finalement par un dépolarisateur avant d'atteindre le détecteur ④. Le rayon sortant de l'échantillon est pris au piège ⑤.



Légendes:

- | | |
|--|--------------------------------------|
| ■ Lames séparatrices | ■ Filtre (450 nm, 500 nm, ...) |
| ■ Miroirs métalliques | ■ Dépolarisateur |
| □ Lentilles | ■ Filtre gris |
| ■ Cristal doubleur (LBO) sur un axe motorisé | ① Sortie du laser |
| ■ Lame demi-onde | ② Photodiode pour la synchronisation |
| ■ Lame séparatrice (miroir 355 nm) | ③ Porte échantillon |
| ■ Filtre (interceptant le 800 nm) | ④ Tube photomultiplicateur |
| ■ Polariseurs | ⑤ Piège à rayons |
| ■ Iris | |

Figure 23 Schéma de l'expérience comptage de photon unique corrélé en temps

D.6.5 Signaux entrant dans la carte

Les signaux du déclencheur (*Trigger*) et du tube photomultiplicateur ont été enregistrés à l'aide d'un oscilloscope rapide :

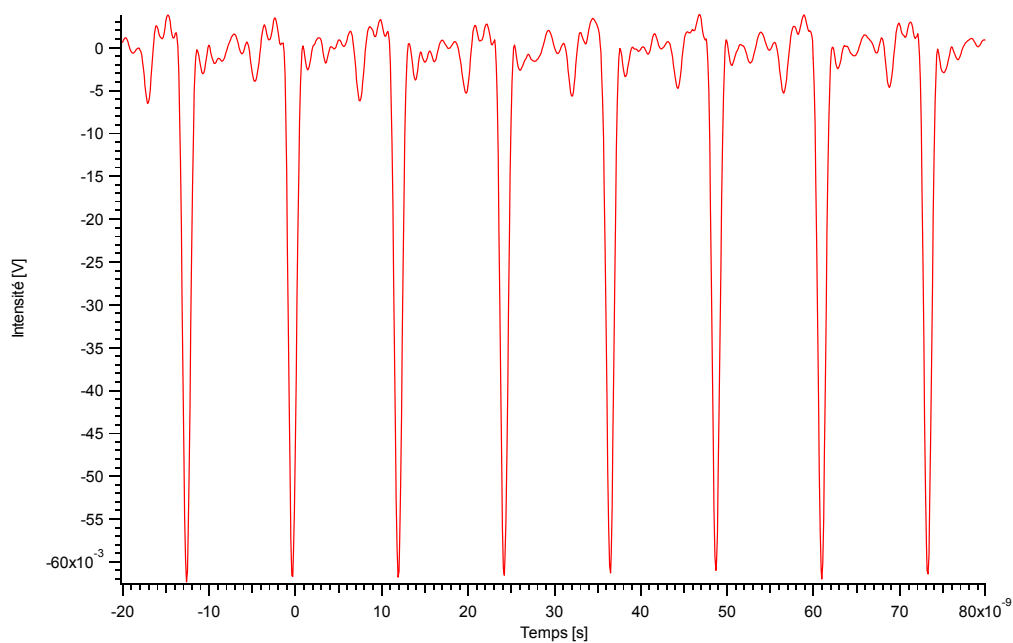


Figure 24 Signal arrivant de la photodiode (SYNC)

L'intensité du signal venant de la photodiode peut être variée en jouant sur l'ouverture de l'iris et en y plaçant un filtre gris :

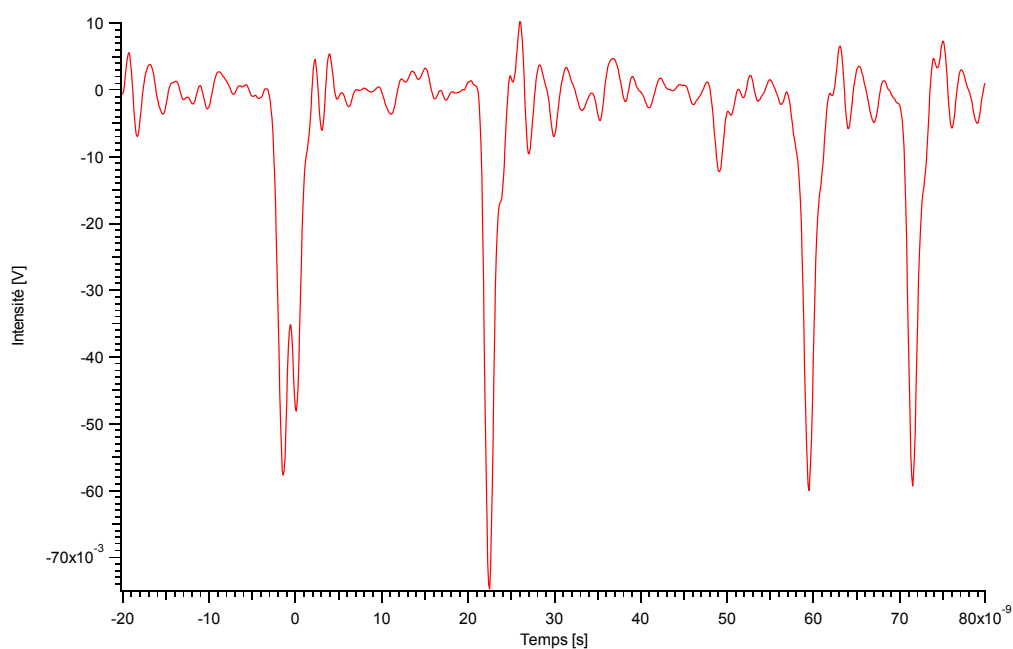


Figure 25 Signal arrivant du tube photomultiplicateur

On constate que le signal sortant du PMT (gain maximal) se situe autour des 60 mV, tandis que le bruit de fond est inférieur à 20 mV.

D.6.6 Sensibilité – résolution – exactitude – vitesse d'enregistrement [87]

La sensibilité du système est spécialement limitée par le « *dark count rate* » du détecteur. L'équation suivante s'applique en définissant la sensibilité comme l'intensité à laquelle le signal est égal au bruit du signal dans l'obscurité :

$$S = \frac{\sqrt{Rd \cdot \frac{N}{T}}}{\Phi_d} \quad (\text{D-8})$$

où Rd est la vitesse de comptage dans le noir, N est le nombre de canaux temporels, Φ_d est le rendement quantique du détecteur et T est la durée de la mesure. Dans notre cas, on a une sensibilité $S = 700$ photons/s avec $Rd = 360 \text{ s}^{-1}$, $N = 4096$, $\Phi_d = 0.1$ et $T = 300$ s. Ce qui est négligeable par rapport à l'intensité du laser.

Un grand avantage de cette méthode est que la résolution temporelle n'est pas limitée par la fonction réponse du détecteur, comme c'est le cas généralement avec des techniques traitant des signaux analogiques. Elle dépend seulement de l'exactitude temporelle dans les canaux de détection. La résolution temporelle peut être jusqu'à 10 fois meilleure que la largeur totale à mi-hauteur de l'impulsion du détecteur. La fonction réponse du système est décrite au chapitre D.6.8.

L'exactitude de la mesure est donnée par la déviation standard du nombre de photons enregistrés dans un canal temporel particulier. Pour un nombre de photons N , le rapport signal – bruit (RSB) est donné par :

$$RSB = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{D-9})$$

Si l'intensité de la lumière n'est pas trop élevée, pratiquement tous les photons détectés contribuent au résultat. En plus, avec cette méthode, les bruits dus à une instabilité du gain, à la fluctuation de l'amplitude du signal de détection, etc. ne contribuent pas au résultat.

Comme il a déjà été mentionné, la vitesse d'acquisition peut atteindre quelques 10^6 photons par seconde, c'est-à-dire 1000 photons peuvent être enregistrés en moins de 1 ms. En effectuant la mesure à une vitesse d'acquisition de $4 \cdot 10^6$ photons/s et en sachant que le laser crée une impulsion à une fréquence de 82 MHz, on obtient une probabilité de détecter un photon de 0.05, qui se situe bel et bien entre les 0.1 et 0.01 conseillés.

D.6.7 Observations

Pour que la mesure soit de bonne qualité, c'est-à-dire que la cinétique ne soit pas ondulée, il est très important que les signaux entrant (CFD et SYNC) dans la carte d'acquisition soient de même intensité. Puisque le signal du tube photomultiplicateur (CFD) se situe autour des 60 mV, il est nécessaire d'ajuster l'intensité du signal venant de la photodiode (SYNC) à l'aide d'un oscilloscope rapide pour avoir une tension similaire. L'emplacement du rayon laser sur la diode influence très fortement la qualité de la mesure. Il est possible de sélectionner la quantité de lumière arrivant sur ce détecteur à l'aide de filtres gris et de l'ouverture de l'iris.

Le seul inconvénient de cette carte est l'absence du choix de seuils inférieur et supérieur pour ne sélectionner qu'une seule partie du signal de synchronisation (SYNC). Ce qui implique que le signal venant de la diode doit être d'une très bonne qualité.

Il faut être conscient que le début de la cinétique mesurée peut être déformé, lorsque cette dernière ne suit pas une fonction monoexponentielle et lorsqu'elle a une durée de décroissance relativement longue. Ceci est expliqué par l'enregistrement de photons qui ont été émis lors de la période de mesure précédente (dans notre cas, la durée d'une période est de 12.2 ns).

Il est conseillé de fixer la valeur du « SYNC - ZC Level » à -10 et celle du « CFD - ZC Level » autour de 0 . Il est important de savoir que même de petits changements (des pas de 0.09) de cette dernière valeur peuvent améliorer considérablement la qualité de la mesure.

Le paramètre « *Dither Range* » contrôle la correction de l'erreur de l'ADC. Une plus grande valeur améliore la non-linéarité différentielle et dans un même temps la partie inutilisable de l'ADC augmente. Il est recommandé de fixer cette valeur à 256 .

Pour éviter une saturation de l'acquisition, le nombre de photons détecté ne doit pas se situer au-dessus des $4 \cdot 10^6$ photons par seconde. Cette saturation se manifeste par une importante difformité de la cinétique.

Le bruit a été mesuré en plaçant une lampe de poche dans le porte échantillon et se présente de la façon suivante :

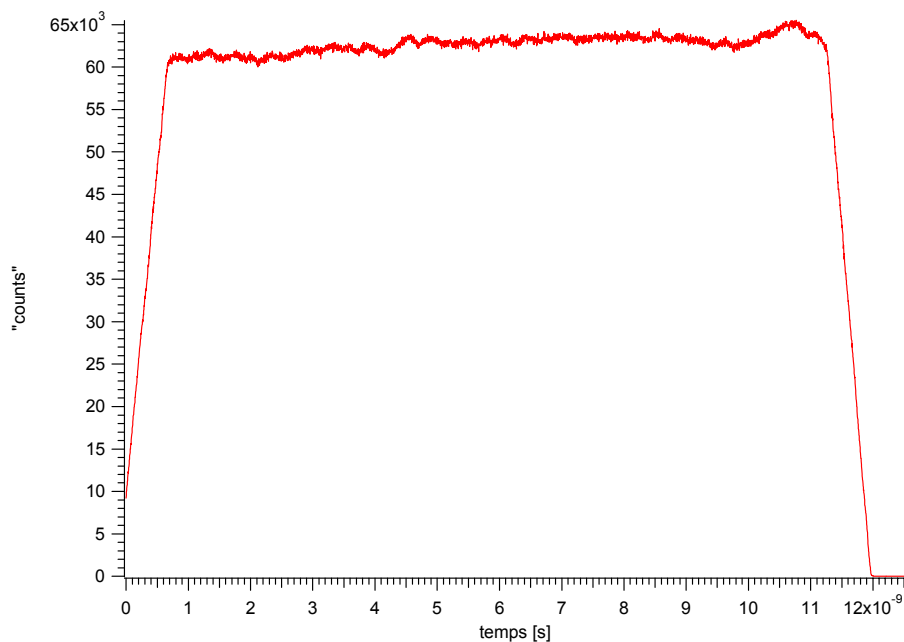


Figure 26 Bruit du système

Ce bruit est dû à l'environnement du système (champs électromagnétiques, ...). Pour le minimiser, les câbles blindés utilisés sont revêtus d'un ruban adhésif en cuivre ou sont entourés d'une gaine métallique.

Pour corriger la cinétique, il suffit de la diviser par ce bruit et de la multiplier ensuite par la valeur moyenne de ce dernier (généralement 65'000 « *counts* »), afin de pouvoir utiliser les méthodes adéquates de statistique. Il est important d'enregistrer ce bruit régulièrement.

Une feuille cartonnée, dans laquelle un petit trou (env. 1.5 mm x 1.5 mm) a été découpé, est placée devant le PMT afin d'éviter qu'une grande quantité de lumière parasite n'entre dans le détecteur.

Lorsque l'on désire effectuer des mesures d'anisotropie de polarisation de fluorescence, il est nécessaire de changer la polarisation du rayon sortant du doubleur (rendre la polarisation verticale). Sinon lors du passage sur les deux miroirs, le rayon, s'il est polarisé horizontalement, se dépolarise complètement !

D.6.8 Fonction de réponse

La fonction de réponse a été mesurée en plaçant une cuvette remplie d'eau à laquelle une goutte de lait a été ajoutée. L'échantillon n'absorbant pas à la longueur d'onde d'excitation, seule la lumière dispersée est collectée dans le détecteur. Le sulfate de barium ou des suspensions colloïdales peuvent être employés comme autres agents dispersifs.

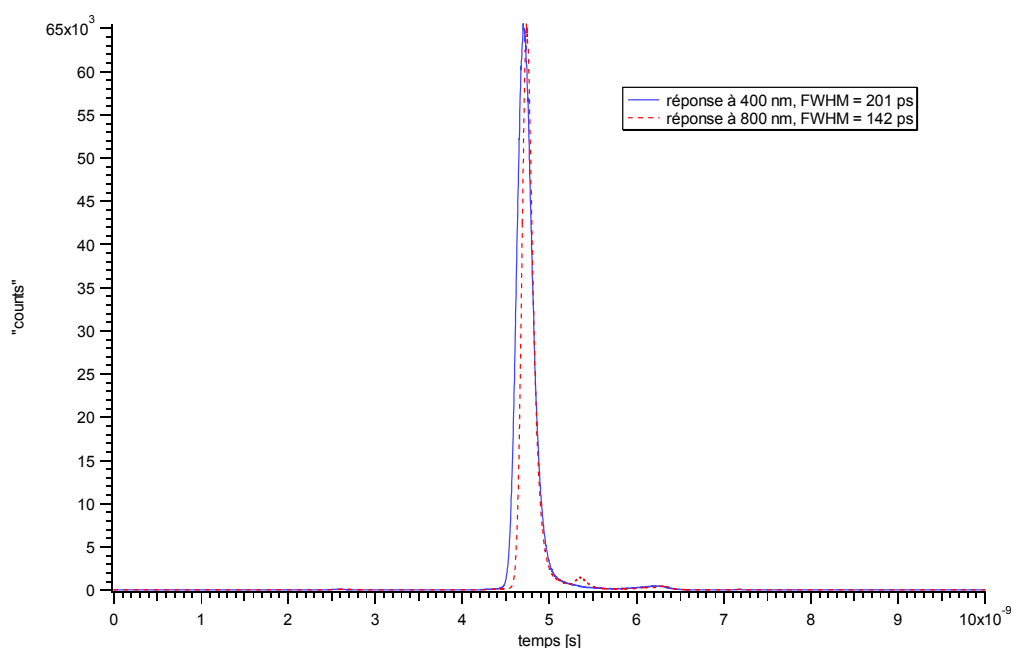


Figure 27 Fonction de réponse mesurée à l'aide d'une cuvette contenant une goutte de lait dans de l'eau

Pour l'observation de la fonction réponse à 800 nm, seule a été utilisée la partie du rayon n'ayant pas été doublée.

Comme c'est généralement le cas avec les tubes photomultiplicateurs [88], on constate que la largeur totale à mi-hauteur de la fonction de réponse est différente à 400 nm et à 800 nm.

Il n'est malheureusement pas possible de mesurer directement la fonction réponse à d'autres longueurs d'onde. C'est pourquoi nous avons effectué les tests avec des systèmes possédant de très courtes durées de vie :

- Utilisation de la rhodamine 6G que l'on éteint avec le triméthoxybenzène.
- Utilisation d'une molécule qui possède une très courte durée de vie, comme l'auramine O [89, 90].

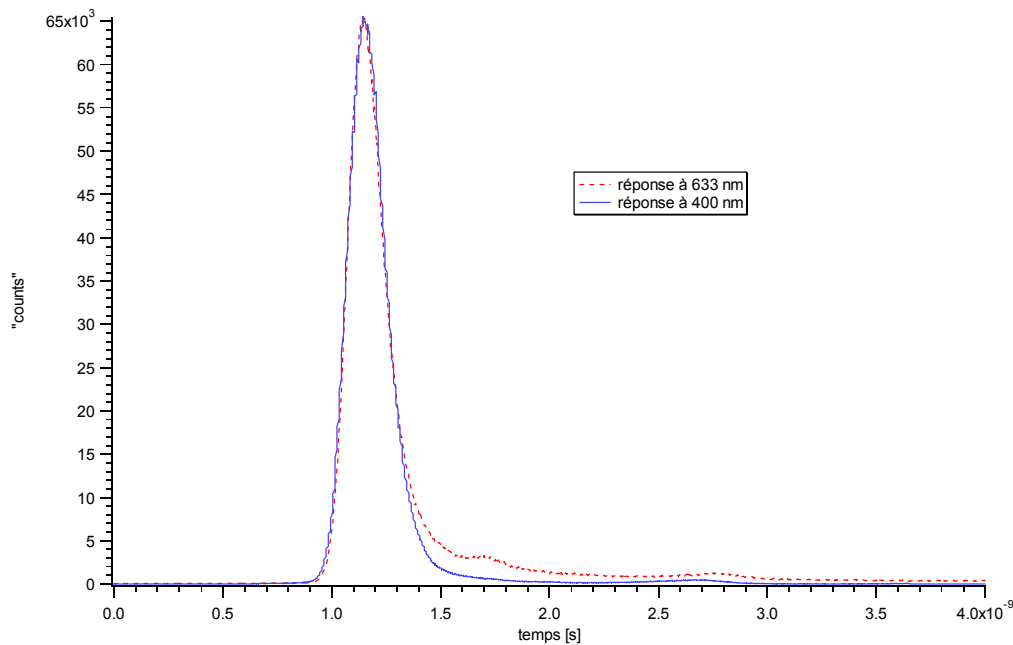


Figure 28 Fonction de réponse mesurée à l'aide de la rhodamine 6G à 633 nm comparée au lait à 400 nm

On observe que la fonction de réponse a une largeur totale à mi-hauteur à 633 nm qui est similaire à celle mesurée à 400 nm (Figure 28). Malheureusement, il reste une traînée qui se prolonge dans des temps plus longs.

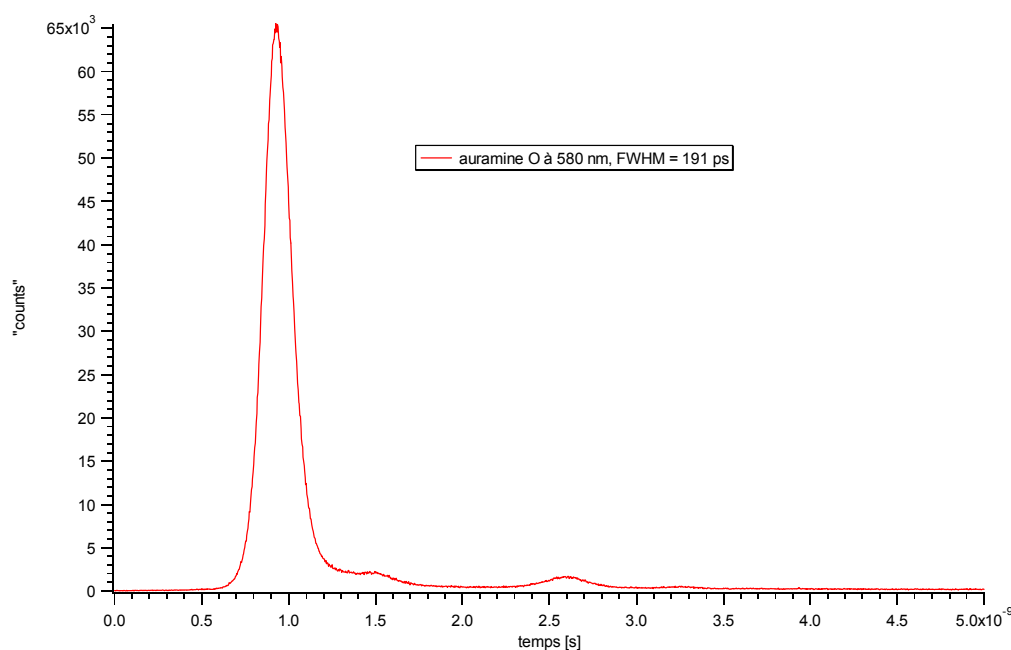


Figure 29 Fonction de réponse mesurée à l'aide de l'auramine O à 580 nm

Un second test a été effectué avec l'auramine O. La largeur totale à mi-hauteur est de 191 ps à 580 nm. Ici, de nouveau, une traînée a été observée (présence d'impuretés ?).

D.6.9 Limitations et développements futurs

Avec ce système, il est possible de mesurer des durées de vie de fluorescence entre 300 ps et 10 ns environ. La limitation supérieure est due à la haute cadence de répétition de la lumière d'excitation 82 MHz, c'est-à-dire qu'il y a une impulsion toutes les 12.2 ns !

Une des limitations actuelles du système est l'« unique » longueur d'onde d'excitation à 400 nm du laser. Il est clair que le nombre de systèmes pouvant être étudié est restreint. Il n'est malheureusement pas possible de sélectionner une longueur d'onde bien précise d'un supercontinu à l'aide d'un filtre interférentiel, puisque tous les moyens utilisés au laboratoire pour générer cette lumière « blanche » (solution D₂O/H₂O, cristal Ti:Saphire) utilisent de la lumière amplifiée, qui est cadencée à 1 kHz. A cette cadence, la mesure durerait 82'000 fois plus longtemps. En admettant que 5 minutes sont nécessaires pour l'enregistrement d'une cinétique complète à une cadence d'excitation de 82 MHz, il faudrait 285 jours pour avoir le même résultat à une cadence de 1 kHz !

Comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, la fonction de réponse du système est d'environ 200 ps. En remplaçant le photomultiplicateur par une « *microchannel plate* », cette fonction de réponse pourra être réduite à 30 ps sur notre appareillage.

D.6.10 Traitement des données

Les données ont été traitées à l'aide d'un programme écrit sous Labview™ utilisant l'algorithme de « *Nelder-Mead Downhill Simplex* » pour trouver les minima dans l'espace des paramètres. Cet algorithme a été mis à disposition sur le site MGI¹ par R. M. Rohland et a été modifié pour qu'il soit approprié à notre usage. Divers livres nous donnent de nombreux détails à ce sujet [86, 88].

D.6.10.1 Reconvolution itérative

Si l'impulsion d'excitation est infiniment brève et la réponse du système infiniment rapide, alors le signal que l'on observe représente la cinétique réelle de fluorescence.

Comme mentionné dans le chapitre précédent, la fonction réponse du système (dont la contribution vient spécialement du détecteur) est d'environ 200 ps. Le signal observé $I(t)$ est la convolution (\otimes) de la fonction réponse, $R(t)$, avec la cinétique réelle, $C(t)$:

$$I(t) = R(t) \otimes C(t) \quad (\text{D-10})$$

On parle de convolution ou « dissolution », lorsque les molécules excitées au début de l'impulsion sont en train de se désactiver alors que les molécules à la fin de l'impulsion sont encore excitées.

Lorsque la durée de la cinétique s'approche de la fonction réponse, il est nécessaire d'effectuer une déconvolution. En pratique, il n'est pas possible de réaliser directement une déconvolution (contribution du bruit de fond, ...). Pour contourner ce problème, la réponse enregistrée est convoluée à une fonction mathématique connue (décroissance mono-, bi-,

¹ Il s'agit d'un site de services, où des programmes écrits avec les langages de programmation de National Instruments sont mis à disposition du public : <http://www.moregoodideas.com/>

tri- exponentielle; croissance et décroissance exponentielle; ...) et ensuite la fonction χ^2 est minimisée.

D.6.10.2 Bruit de fond

Le bruit de fond, B , est enregistré durant la même durée que la mesure. Généralement, le bruit de fond est très faible (<100 counts par canal, sur 65'000 au maximum d'une mesure).

D.6.10.3 χ^2

Lors l'ajustement, cette équation doit être minimisée :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I_0(t_i) - Y(t_i))^2}{I(t_i)} \quad (\text{D-11})$$

où $I(t_i)$ est le signal mesuré, $Y(t_i)$ est la valeur calculée optimale de la fonction à ajuster, et $I_0(t_i) = I(t_i) - B$.

D.6.10.4 Évaluation de la qualité de l'ajustement χ_v^2 et résidus réduits

Le test statistique qui peut être appliqué est le χ^2 réduit, χ_v^2 :

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n+1-p} \quad (\text{D-12})$$

où n est le nombre de canaux et p le nombre de paramètres utilisés. χ_v^2 devrait se situer autour de 1 pour des données qui suivent une distribution de Poisson. Une valeur inférieure à 1 signifie que le nombre de coups n'est pas assez grand.

Les résidus réduits sont calculés de la manière suivante :

$$r(t_i) = \frac{I_0(t_i) - Y(t_i)}{\sqrt{I(t_i)}} \quad (\text{D-13})$$

Pour une bonne régression, les résidus doivent être distribués d'une façon aléatoire autour de 0.

D.6.10.5 Amplitudes

Pour obtenir une grandeur correcte des amplitudes, chaque contribution (p. ex. une monoexponentielle sur une fonction multiexponentielle) est normalisée après convolution avec la réponse, puis multipliée par le facteur préexponentiel. Toutes les contributions sont ensuite additionnées.

D.6.10.6 « Longues durées de vie »

Divers auteurs donnent des solutions pour le traitement des cinétiques lorsque la durée de vie de fluorescence est supérieure au temps écoulé entre deux impulsions.

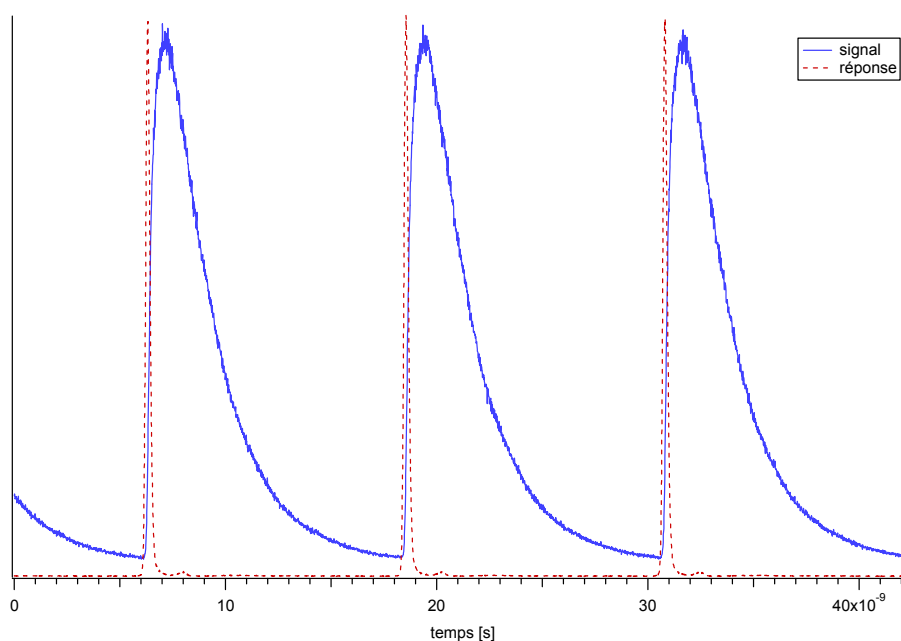


Figure 30 Durée de vie de fluorescence qui est supérieure au temps écoulé entre deux impulsions

Certains utilisent une technique plus complexe en travaillant dans l'espace de Fourier [91], d'autres utilisent une technique de convolution itérative [92]. Ces deux techniques ont été testées par Wild et al., qui ont déduit qu'elles étaient statistiquement équivalentes [93]. Mais, ces derniers ont opté pour la première technique, étant donné qu'elle est beaucoup

plus rapide. Vu la puissance actuelle des ordinateurs, nous avons choisi d'utiliser la méthode itérative.

Le principe, très simple, consiste à calculer la cinétique sur une longue durée A), de la diviser en plusieurs intervalles de temps, qui sont égaux au temps écoulé entre deux impulsions, et de les ajouter, B)-C), avant de minimiser le résultat, χ^2 . Ainsi, sont pris en considération les photons émis après la seconde impulsion.

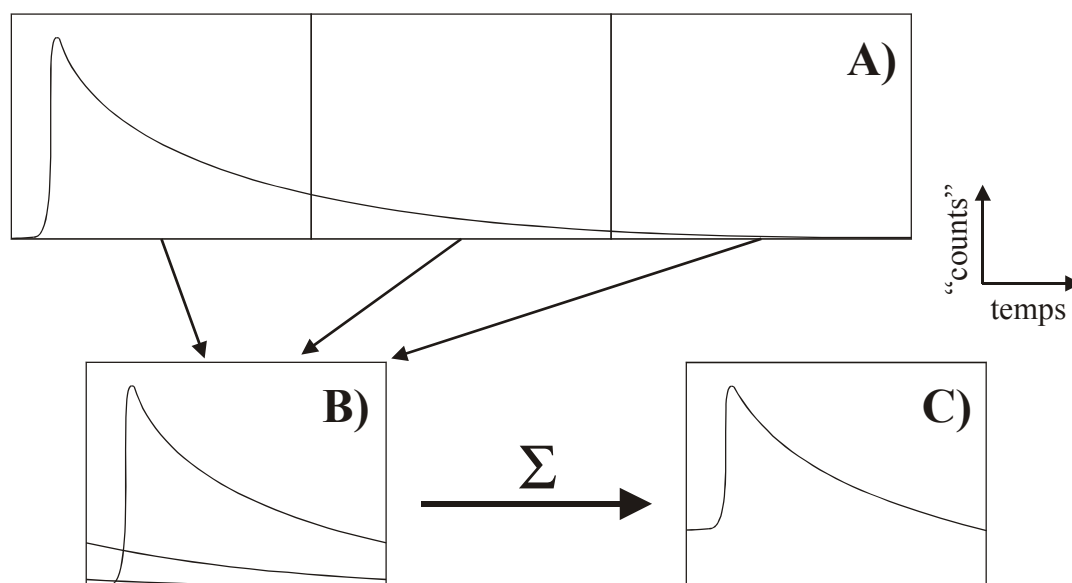


Figure 31 Méthode pour traiter de longues durées de vie

D.6.11 Un exemple d'applications - Mesure de la dynamique de l'anisotropie de la fluorescence de la coumarine 480

D.6.11.1 Introduction

Puisque le rayon sortant d'un laser est généralement polarisé linéairement, il est possible d'étudier le temps de rotation d'une molécule. Nous avons choisi la coumarine 480 dans le 1-octanol. Ce solvant présente les avantages suivants : il est assez visqueux et forme des ponts hydrogènes avec le soluté.

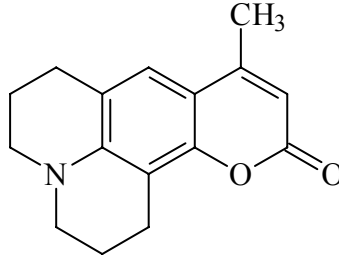


Figure 32 Structure de la coumarine 480

D.6.11.2 Aperçu théorique

Spencer et Weber [94] ont dérivé les équations pour la dépendance temporelle de la composante de l'intensité de fluorescence parallèle $I_{//}$, et perpendiculaire I_{\perp} , au plan de polarisation du vecteur électrique de la radiation incidente :

$$I_{//}(t) = e^{-t/\tau_F} \cdot (1 + 2 \cdot r_0 \cdot e^{-t/\tau_r}) \quad (\text{D-14})$$

$$I_{\perp}(t) = e^{-t/\tau_F} \cdot (1 - r_0 \cdot e^{-t/\tau_r}) \quad (\text{D-15})$$

où r_0 est l'anisotropie initiale, τ_F est la durée de vie de la fluorescence, τ_r est le temps de relaxation rotationnelle. L'intensité totale de fluorescence est donnée par :

$$F(t) = I_{//}(t) + 2 \cdot I_{\perp}(t) \quad (\text{D-16})$$

La dépendance temporelle de l'anisotropie $r(t)$ est :

$$r(t) = \frac{I_{//}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{//}(t) + 2 \cdot I_{\perp}(t)} \quad (\text{D-17})$$

$$r(t) = r_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right)} \quad (\text{D-18})$$

D.6.11.3 Résultats

Pour les mesures effectuées, le polariseur d'analyse a été positionné à différents angles : parallèle, perpendiculaire et à angle magique¹ (51.4°) par rapport à la polarisation de la lumière d'excitation (Figure 33).

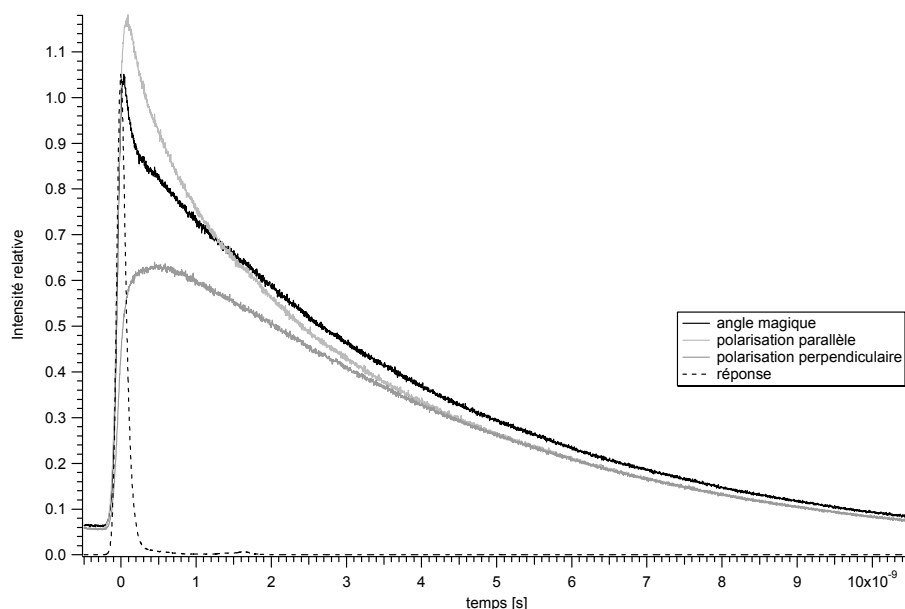


Figure 33 Fluorescence de la coumarine 480 dans le 1-octanol enregistrée à différents angles de polarisation

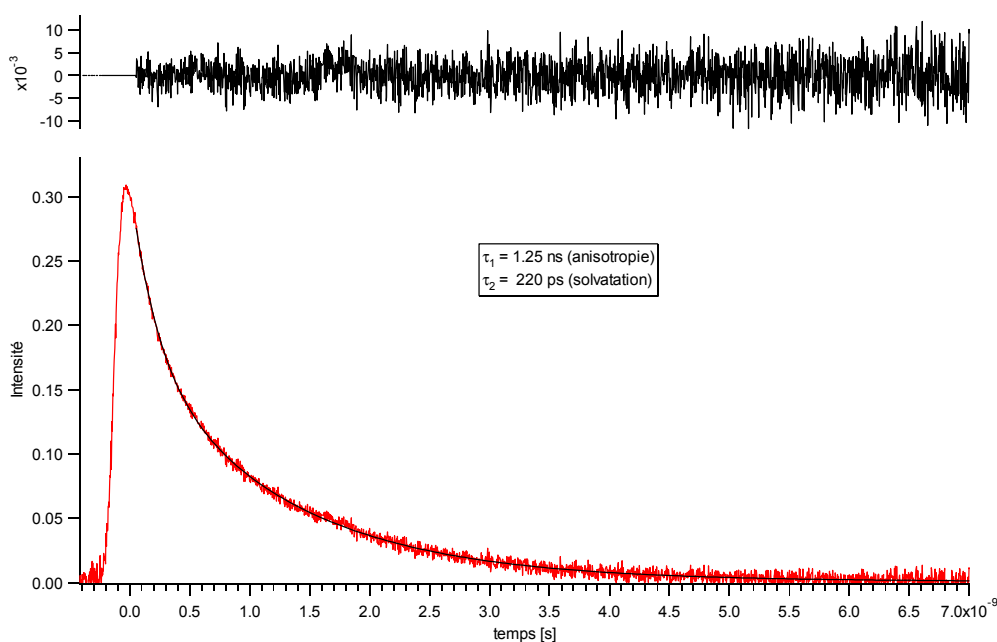


Figure 34 Anisotropie de fluorescence de la coumarine 480 dans le 1-octanol

¹ Tous les effets de polarisation se compensent à cet angle. Ainsi, nous observons la cinétique réelle.

Toutes les mesures ont été enregistrées durant le même laps de temps.

La Figure 34 est obtenue en appliquant l'équation (D-17), après avoir fait coïncider la fin des cinétiques enregistrées à polarisation parallèle et perpendiculaire au rayon incident.

En effectuant un ajustement sur cette cinétique, on observe qu'elle est biexponentielle. Une durée de 1.25 ns et une autre de 220 ps ont pu être extraites. La longue cinétique correspond à la durée de rotation de la coumarine 480 dans le 1-octanol et la seconde cinétique est en rapport avec la solvation. Cette dernière peut être illustrée à l'aide du schéma suivant :

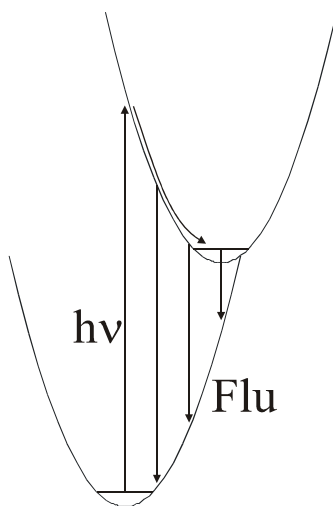


Figure 35 Illustration de la solvation

Après excitation, la molécule commence déjà à fluorescer, alors que le solvant n'a pas encore atteint sa configuration d'équilibre.

D.7 Réseaux transitoires

D.7.1 Source d'excitation

Pour les expériences de réseaux transitoires, l'énergie de l'impulsion du laser Ti:Saphire (Tsunami™), décrit dans le paragraphe D.6.2, est amplifiée par le Spitfire™ de la marque Spectra Physics™. L'amplificateur est pompé par un laser Nd :YLF (Merlin™), de la même

marque. Ce dernier génère des impulsions de 250 ns à 527 nm (doublées à l'intérieur de la cavité) à un taux de répétition de 1 kHz.

L'impulsion amplifiée, d'une longueur d'onde identique à celle du Tsunami™ (750 nm à 840 nm), a une durée d'environ 120 fs et a une énergie d'environ 300 nJ à 800 nm.

D.7.2 Schéma de l'expérience

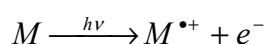
L'excitation est effectuée par deux rayons de pompage à 400 nm (impulsions amplifiées doublées), qui sont temporellement coïncidents, traversant l'échantillon à un angle de 1.2° pour former un réseau de population. Une partie des rayons non doublés (800 nm) est envoyée le long d'un délai optique avant d'être focalisée dans une cellule en quartz contenant un mélange de D₂O/H₂O (70/30) créant ainsi un super-continu. Ce dernier, après avoir été recollimaté, est utilisé pour sonder l'échantillon. Sa polarisation est orientée à angle magique par rapport aux rayons de pompage. Le rayon diffracté résultant est filtré pour éliminer la lumière dispersée à 400 nm et focalisé dans un spectrographe (Multispec 257™ de la marque Oriel™) équipé d'une caméra CCD refroidie à l'air (Intaspec IV™ de la marque Oriel™). L'expérience est décrite plus en détail dans l'article de Vauthey [95].

D.8 Appareillages utilisés occasionnellement

D.8.1 Spectroscopie photoélectronique

D.8.1.1 Introduction théorique

la spectroscopie photoélectronique (PES) a été utilisée pour déterminer les potentiels d'ionisation [96]. Un photoélectron est éjecté par l'irradiation d'une molécule M avec de la lumière dans l'UV lointain :



L'énergie cinétique de cet électron est donnée par :

$$E_{cin}(e^-) = h\nu - EI_J$$

EI_j est l'énergie d'ionisation de la molécule M.

D.8.1.2 Partie pratique

Les spectres PES ont été enregistrés sur un appareil PS 16 modifié de la marque Perkin Elmer™ [97, 98]. La lumière d'excitation utilisée est la ligne de résonance de l'hélium He(I) à 58.4 nm, qui équivaut à une énergie de 21.22 eV par photon. Les cellules de mesure se présentent sous la forme d'un petit cylindre (6.5 mm de diamètre et de 45 mm de longueur) ayant une fente de 1.2 cm x 0.2 mm. Afin d'augmenter la qualité des mesures, une couche de graphite a été déposée sur ces cellules en les trempant dans un bain de graphite/isopropanol, puis en les séchant dans une étuve. Le tout a été répété une seconde fois.

Une minuscule éprouvette a été remplie à moitié de la substance solide à mesurer et a été déposée dans la cellule de mesure. Cette dernière a été vissée sur une longue tige, qui a été introduite dans le spectromètre.

Les substances liquides ont été dégazées par trois cycles de « freeze-pump-thaw-shake » sur un dispositif fixé sur l'appareil de mesure.

Le système a été calibré à l'aide des gaz suivants : l'argon, qui a des lignes à 15.759 eV et à 15.937 eV, et le xénon, qui a des lignes à 12.130 eV et à 13.436 eV.

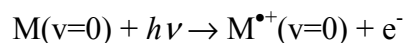
D.8.1.3 Problèmes rencontrés

La cavité de mesure peut être refroidie soit à l'eau, soit à l'air. Au cours d'une mesure de certaines molécules solides, il est parfois nécessaire de changer le système de refroidissement pour atteindre une température plus élevée dans la cavité. Des problèmes ont été rencontrés lors de ce changement. Il a été remarqué qu'il est préférable de continuer la mesure avec le système de refroidissement initial, bien que le temps de mesure devienne considérablement plus long.

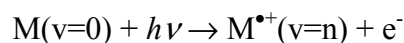
D.8.1.4 Détermination des potentiels d'ionisation

Il existe deux sortes de potentiels d'ionisation (Figure 36 A)):

Le potentiel d'ionisation adiabatique IP_a correspond à la transition :



Le potentiel d'ionisation vertical IP_v correspond à la transition :



où v est l'état vibrationnel.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de IP_a . La première consiste à le prendre au pied de la première bande. Lorsque les bandes sont larges, comme c'est souvent le cas avec les amines, il n'est pas possible d'appliquer cette méthode. Dans ce cas, IP_a est déterminé à l'intersection du prolongement de la ligne de base et de la tangente à mi-hauteur de la montée de la première bande [99] (Figure 36 B)).

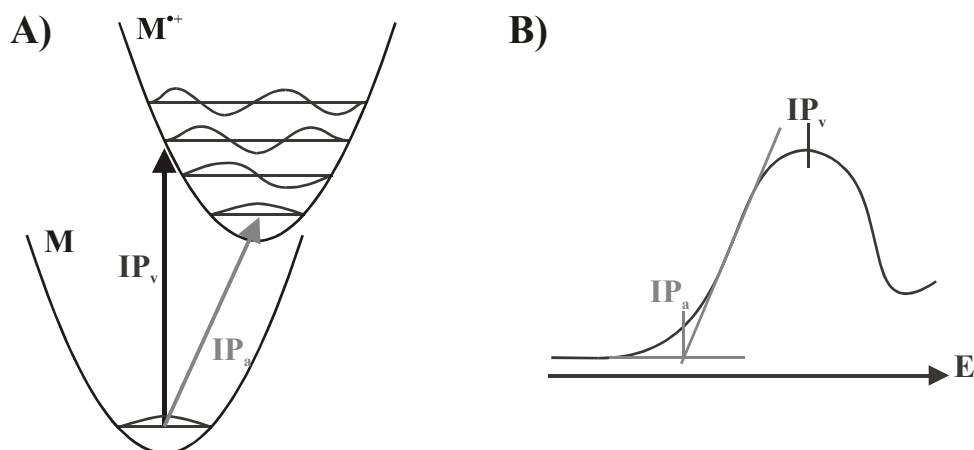


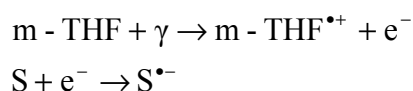
Figure 36 A) Potentiel d'ionisation vertical et adiabatique B) Détermination du IP_a à l'aide de la méthode tangentielle.

D.8.2 Irradiation Gamma

D.8.2.1 Introduction théorique

Il a été nécessaire d'enregistrer le spectre d'absorption de divers anions radicalaires à basse température. L'utilisation du 2-méthyl-tétrahydrofurane (m-THF) comme matrice pour la génération d'anions radicalaires comporte les avantages suivants :

- Seuls les électrons formés par irradiation γ , selon le mécanisme suivant, sont assez mobiles pour réagir avec la molécule S :



- Le radical cation du m-THF se décompose selon un mécanisme bimoléculaire par abstraction d'un atome d'hydrogène
- Le m-THF forme un verre transparent à 77 K

D.8.2.2 Partie pratique

Les molécules neutres, d'une concentration variant entre 10^{-2} et 10^{-3} M, ont été dissoutes dans du 2-méthyl-tétrahydrofurane (m-THF), qui a été fraîchement distillé. Les cellules de mesure (deux vitres en quartz, séparées l'une de l'autre par 1 à 1.5 mm dans un support métallique) ont été délicatement trempées dans un dewar d'azote liquide pour en former un verre uniforme et « transparent ».

Les anions radicalaires ont été formés par irradiation γ , à l'aide d'une source de ^{60}Co (Gammacell 220, MDS Nordion Inc.) durant 40 à 100 minutes. Les cellules de mesure ont été plongées dans un récipient en pyrex possédant deux vitres en quartz, placées dans le spectrophotomètre UV/Vis/NIR Lambda 900 de la marque Perkin Elmer™. Afin d'éviter l'ébullition de l'azote, l'air y a été évacué pour la mesure. Les spectres d'absorption ont été enregistrés, avant et après irradiation, et la différence entre les deux nous livre le spectre des anions radicalaires. Le domaine de mesure s'étendait de 300 nm à 1800 nm. Lorsqu'il a été nécessaire, les bandes formées par le radical anion du m-THF ont été blanchies par irradiation à la longueur d'onde en question.

E. Partie expérimentale : résultats

E.1 Graphes de Rehm-Weller intramoléculaires multiples: compétition entre les sites donneurs π et donneurs n des benzylamines

E.1.1 Introduction

Dans des travaux antérieurs sur le transfert d'électron photoinduit, il a été observé que pour un accepteur d'électron donné, des donneurs d'électrons de type π et de type n donnent des graphes de Rehm-Weller distincts [62]. Cette observation a été interprétée par des termes coulombiques différents, C_π et C_n , provenant de l'interaction entre la charge négative du radical anion de l'accepteur commun et le trou de type π , qui est délocalisé sur la molécule, respectivement du trou de type n, qui est localisé sur le radical cation du donneur.

Dans la benzylamine (BA), ces deux possibilités coexistent à l'intérieur d'une structure moléculaire unique, qui incorpore les deux types de sites donneurs d'une manière non conjuguée.

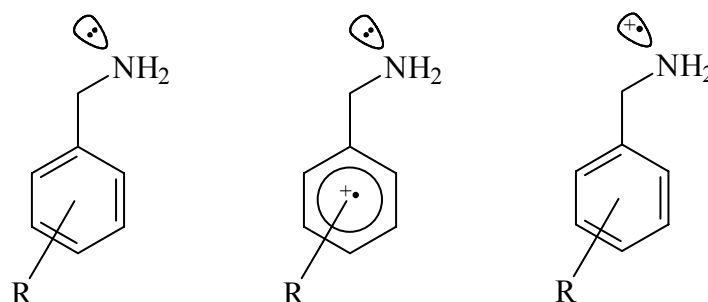


Figure 37 Représentation de la BA à l'état neutre et des cations radicalaires de type π et de type n

E.1.2 Utilisation des potentiels d'ionisation à la place des potentiels d'oxydation

Généralement lors d'études de transfert d'électron photoinduit, le logarithme de la constante de vitesse du « *quenching* » est reporté dans un graphique en fonction de l'énergie libre de la réaction. La constante de vitesse peut être obtenue expérimentalement sans trop de difficulté. Comme nous pouvons le voir dans l'équation de Rehm-Weller, il est, entre autres, nécessaire de connaître les potentiels de réduction de l'accepteur, $E_{red}(A)$ et les potentiels d'oxydation du donneur $E_{ox}(D)$ d'une manière précise pour pouvoir calculer l'énergie libre d'un transfert d'électron photoinduit. Malheureusement, les valeurs des $E_{ox}(D)$ sont rares et peu précises, surtout pour les amines aliphatiques et pour les oléfines où la réaction électrochimique n'est pas réversible (p. ex. pour la triéthylamine des valeurs entre 0.78 V et 1.08 V par rapport à SCE ont été trouvées dans la littérature [100]). Par, contre les potentiels d'ionisation sont obtenus d'une façon beaucoup plus précise. Contrairement aux $E_{ox}(D)$, les potentiels d'ionisation ne tiennent pas compte de l'énergie de solvation, puisqu'ils sont mesurés dans la phase gazeuse. C'est le potentiel d'ionisation adiabatique, IP_a , qui correspond le mieux à $E_{ox}(D)$ puisque ces deux valeurs sont liées aux états vibrationnellement relaxés des molécules.

En 1972, Miller et al. [101] ont montré une dépendance linéaire entre les IP et les $E_{ox}(D)$. Ainsi, il est possible de déterminer le $E_{ox}(D)$ à partir du potentiel d'ionisation. Ces auteurs n'ont différencié ni les IP_a des IP_v , ni les différents types de composés (amines, aromatiques, ...). Pilloud a remédié à ces carences dans sa thèse [28]. Malheureusement, toutes ces études ont été basées sur des valeurs des $E_{ox}(D)$ d'origines différentes. En 1996, Jacques et al. ont montré une corrélation entre les IP_a et les potentiels à demi-pic $E_{p/2}(D)$ (représentant $E_{ox}(D)$) en effectuant eux-mêmes toutes les mesures, en différenciant les divers types de donneurs et en couvrant un domaine de E_{ox} plus large [100]. Puisque de nouvelles techniques, entre autres la spectroscopie photoélectronique à énergie cinétique zéro (ZEKE [102]), permettent la détermination d' IP_a d'une façon bien plus précise, certaines valeurs ont été mises à jour.

Les valeurs pour les molécules aromatiques sont résumées dans le premier tableau :

Aromatiques	$E_{p/2}$ (V)^{a)}	IP_a (eV)^{b)}
TMPD	0.13	6.20
N,N-diméthyl-p-toluidine	0.72	6.93
diméthylaniline	0.77	7.12
diphénylamine	0.94	7.16
anthracène	1.28	7.45
1,4-diméthoxybenzène	1.30	7.53
1,3-diméthoxybenzène	1.51	7.75 ^{c)}
1,2-diméthoxybenzène	1.45	7.80
hexaméthylbenzène	1.59	7.85
1-méthyl-naphthalène	1.64	7.80
durène	1.82	8.04
naphthalène	1.69	8.14
anisole	1.75	8.21
mésitylène (1,3,5-triMeBz)	2.07	8.41
p-xylène	2.00	8.44
m-xylène	2.14	8.56
toluène	2.40	8.82
1,4-dichlorobenzène	2.47	8.89
chlorobenzène	2.57	9.06
1,4-difluorobenzène	2.55	9.14
fluorobenzène	2.64	9.20
benzène	2.63	9.25
benzonitrile	3.11	9.73 ^{d)}
pentafluorobenzène	3.03	9.63
p-fluoronitrobenzène	3.17	9.90
hexafluorobenzène	3.18	9.91

Tableau 5 Potentiel à demi-pic $E_{p/2}(D)$ et potentiel d'ionisation adiabatique IP_a de divers donneurs aromatiques; ^{a)} réf. [100] ^{b)} sauf indication contraire réf. [103] ^{c)} réf. [104] ^{d)} réf. [105]

Pour les oléfines :

Oléfines	$E_{p/2}$ (V) ^{a)}	IP_a (eV) ^{b)}
2,5-diméthylhexa-2,4-diène	1.22	7.67
cyclohexa-1,3-diène	1.50	8.25
1,1-diphényléthylène	1.82	8.00
styrène	1.93	8.46 ^{c)}
(Z)-penta-1,3-diène	2.09	8.64 ^{d)}
2,3-diméthylbuta-1,3-diène	2.16	8.62 ^{e)}
cyclohexène	2.55	8.95
(E)-hex-3-ène	2.57	8.96 ^{f)}
acétate de vinyle	2.74	9.19
oct-1-ène	2.94	9.43
pent-1-ène	3.10	9.52

Tableau 6 Potentiel à demi-pic $E_{p/2}(D)$ et potentiel d'ionisation adiabatique de diverses oléfines; ^{a)} réf. [100]

^{b)} sauf indication contraire réf. [103] ^{c)} réf. [106] ^{d)} réf. [107] ^{e)} réf. [108] ^{f)} réf. [109]

Puisque les donneurs aromatiques et les donneurs oléfines ne fournissent pas des valeurs significativement différentes, ils peuvent être regroupés en donneurs π :

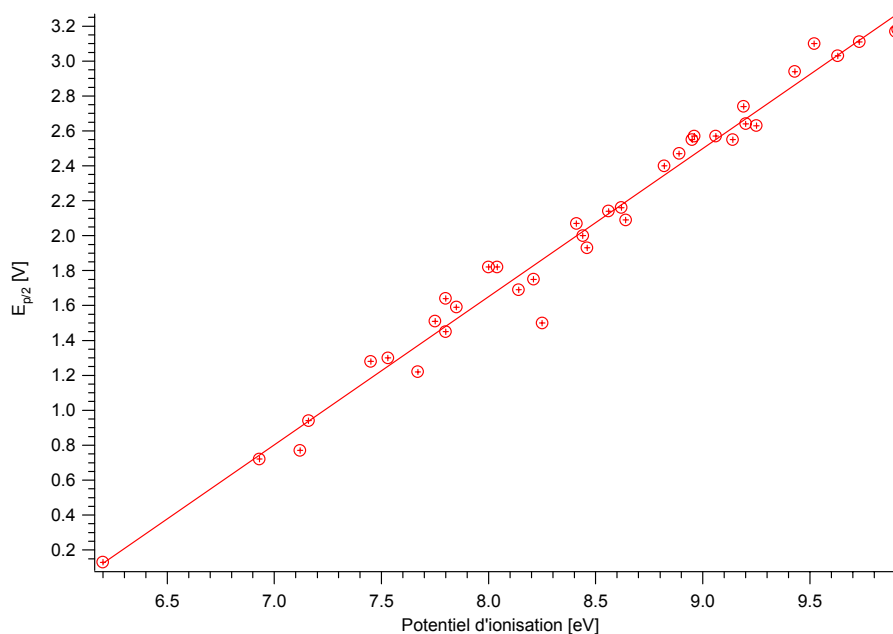


Figure 38 Corrélation entre IP_a et $E_{p/2}$ pour les donneurs π

Ainsi la relation suivante peut être obtenue :

$$E_{p/2} = 0.849 \cdot IP_a - 5.14 \text{ avec } r^2 = 0.99 \quad (\text{E-1})$$

Les valeurs pour les amines sont résumées dans le tableau suivant :

Amines	$E_{p/2}$ (V) ^{a)}	IP_a (eV) ^{b)}
tripropylamine	0.52	7.30 ^{c)}
diisopropyléthylamine	0.80	7.20 ^{d)}
DABCO	0.68	7.20
triéthylamine	0.88	7.50
dipentylamine	1.00	7.68 ^{a)}
N,N-diméthyléthylamine	0.95	7.74
di-n-propylamine	1.20	7.84
t-amylamine	1.72	8.46
cyclohexylamine	1.78	8.62
N,N-diméthylcyanamide	2.19	9.00

Tableau 7 Potentiel à demi-pic $E_{p/2}$ (D) et potentiel d'ionisation adiabatique de diverses donneurs n;

^{a)} réf. [100] ^{b)} réf. [103] ^{c)} réf. [110] ^{d)} réf. [111]

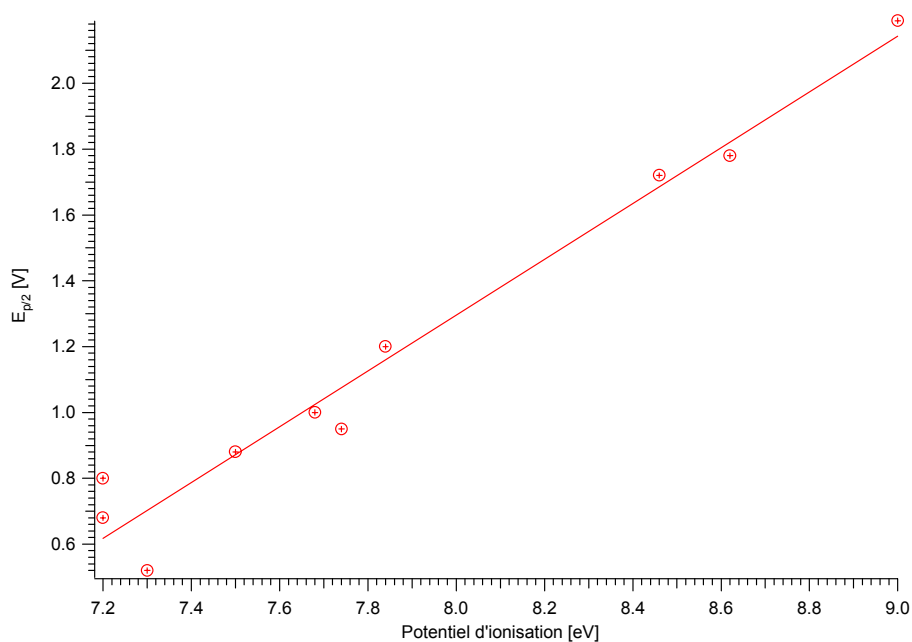


Figure 39 Corrélation entre IP_a et $E_{p/2}$ pour les donneurs n

Et la relation pour les donneurs n est donnée par :

$$E_{p/2} = 0.847 \cdot IP_a - 5.48 \text{ avec } r^2 = 0.98 \quad (\text{E-2})$$

Les résultats ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par Jacques et al. Le fait que la corrélation des amines est d'environ 0.3 V en-dessous de celle des systèmes π est expliqué par leur grande réactivité chimique sous les conditions électrochimiques [100]. Normalement, elle devrait se situer sur la ligne des donneurs π .

D'autres auteurs ont présenté des corrélations entre le potentiel d'oxydation et le potentiel d'ionisation vertical : Nau [112] pour les azoalkanes, Kochi pour des hydrocarbures aromatiques [113].

E.1.3 Publication I

Intramolecular multiple Rehm–Weller plots in photoinduced electron transfer: competition between π - and n-type donor sites in benzylamines

P. Jacques,^{*,a} X. Allonas,^a D. Burget,^a E. Haselbach,^{*,b} P.-A. Müller,^b A.-C. Sergenton^b and H. Galliker^c

^a Département de Photochimie Générale (UMR N7525), Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Haute-Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France.

E-mail: P.Jacques@univ-mulhouse.fr

^b Institute of Physical Chemistry, University of Fribourg, CH-1700 Fribourg, Switzerland

^c Chemistry Department, Stans Gymnasium, CH-6370 Stans, Switzerland

Received 22nd December 1998, Accepted 25th February 1999

Earlier PET work has suggested that, for a given electron acceptor, distinct π - and n-type electron donors lead to distinct Rehm–Weller plots due to different Coulomb terms (C-terms) C_π and C_n , respectively. We studied benzylamine donors which embody both types of donor site. The results support the key role of the C-term in determining electron transfer efficiencies. A thorough evaluation of the adiabatic ionization potential (IP_a) of the π - and the n-moiety, serving as a measure of the corresponding relative oxidation potential (E_{ox}), was crucial to arrive at these findings. Hence, for an electron donor embodying more than one donor site the observable PET rate constant is not necessarily related to the easiest oxidizable site, *i.e.* to E_{ox} . This does not apply to photoinduced charge shift as here the C-term does not contribute to the driving force. Earlier useful correlations between E_{ox} and IP_a for π - and n-donors were updated.

Introduction

The free energy expression for photoinduced bimolecular electron transfer (PET) formation of an ion pair ($D^+ \cdot A^-$) from electrically neutral reactants D (donor) and A (acceptor) includes a term which signifies the interionic Coulombic interaction (C-term). It manifests itself only bimolecularly and is not related to the individual redox potentials of the PET partners. Hence, there is an additional degree of freedom available to tune the PET rate constant (k_p) which is related to the free energy driving force *via* the Rehm–Weller equation, by controlling this C-term.

In earlier work we have described three classes of donors D which differ in their C-terms due to the different spatial delocalization of the positive hole in their radical cations D^+ interacting electrostatically with the charge on A^- after PET, among them amines (n-donors) and aromatics (π -donors). As a result, so-called ‘multiple Rehm–Weller plots’ were obtained.^{1–6} Specifically, for a given oxidation potential, amines proved to be more efficient donors D than aromatics with respect to a common photoexcited acceptor A. Clearly, the C-term is larger for the former in view of the more localized positive hole in their cationic state. There is ample support for this argument from the heats of solvation of alkali metal cations, from the different structure of organic carbocations in the gas with respect to the solution phase *etc.*⁷ In the same directions works the smaller effective electron transfer distance obtained for n-donors.⁸

The above findings were collected from different molecules possessing either an n- or a π -donor moiety. However, one of us (P.J.) reported in ref. 3 an exceedingly surprising observation collected with benzylamine which embodies both donor sites in a unconjugated fashion: its quenching behaviour fits the Rehm–Weller curve for amines and not that for

aromatics, despite of the fact that the ionization potential is smaller for the latter than for the former donor site. Hence, one may conclude that the resulting larger C-term forces the acceptor A to interact with the less oxidizable amine part.

This preliminary work employed vertical ionization potentials (IP_v) as a measure for the relative oxidation propensity of the two donor sites in benzylamine. It is well known that oxidation potentials (E_{ox}) can be related to adiabatic ionization potentials (IP_a). It is also well known that the difference between IP_v and IP_a is usually smaller for electron ejection from rigid benzenoid π -systems than from the n-orbital of saturated amines which exhibit strong structural differences between neutral and ionic ground state. Therefore, we decided to check the above earlier conclusions on the basis of carefully established IP_a s of the two donor sites. In addition, benzylamines carrying donor substituents in the benzene ring were investigated to inquire at what increased donor capacity the aromatic part becomes competitive as donor. This would be indicated by a switching of the quenching rate constant k_q from the Rehm–Weller plot valid for N-containing compounds to that valid for substituted benzenes. As acceptors we engaged the excited singlet states of anthracene (AN) and of 9-cyanoanthracene (CAN) in order to span a wide range of k_q -values. In addition, the excited singlet state of the cationic acceptor methylene blue (MB^+) was employed where not electron transfer but charge shift occurs upon quenching. In this case, the C-term effect should not manifest itself as shown in ref. 9.

The results of this investigation will shed further light on the question on how PET efficiencies for a given situation of redox values and excitation energies are tuneable by manipulating the C-term. (For work directed towards the same aim by tuning other factors relevant in PET see ref. 10.)

Experimental

Chemicals

Most chemicals could be obtained from commercial sources. Other known ones (or new ones) were prepared according to literature procedures (or by applying adequate modifications, respectively). All compounds were appropriately purified. The solvent acetonitrile (MeCN, Fluka, UV-spectroscopy quality) was used as such.

Oxidation propensity of the donors (D)

Reliable data for oxidation potentials (E_{ox}) for many N-containing compounds are not available. Instead, we have already earlier employed adiabatic ionization potentials (IP_a) taken from the literature or from photoelectron spectra (PES) obtained from our modified Perkin Elmer PS 16 spectrometer, as these data are linearly related to E_{ox} .¹¹ In this respect, we refer to the recent correlations between half peak potentials ($E_{p/2}$) and IP_a .¹² Our measured k_q values are thus plotted vs. IP_a . Note, that our paper does not aim at absolute correlations between k_q and associated thermodynamic driving force (including the C-term), but at demonstrating different k_q values for a given redox driving force when employing donor sites of different chemical nature within one molecule.

Quenching experiments

The fluorescence quenching rate constants k_q were obtained in acetonitrile on a conventional fluorimeter. The solutions were deoxygenated by argon bubbling. Only quenchers are reported for which no (D · A) exciplex emission is observed. The Stern–Volmer plots were constructed using the emission intensities at the maximum of the highest peak of the fluorescence

spectra, regardless of the wavelength. No significant deviation from linearity was observed.

Results and discussion

IP_a values for the standard donors: benzene derivatives 1–11 (π -HOMO), and N-containing compounds 12–19 (n-HOMO)

The data in Table 1 are taken from the literature.¹³

PE-spectra of the benzylamines I–V

Fig. 1 shows these spectra and Table 1 summarizes the data. The first two bands can be attributed to ejection of an electron from either of the two π -MO's of the benzene moiety of these molecules. Vertical ionization potentials ($IP_{v,\pi}$) were taken from the band maxima, and adiabatic values ($IP_{a,\pi}$) from the band onsets using the tangential extrapolation technique.¹⁵

A further band feature around 9.3 eV is clearly discernible in the spectra of III, IV and V, while in I and II it overlaps with the second π -band. It must originate from electron removal from the n-orbital whose energy is essentially unaffected by the substitution pattern of the non-conjugated

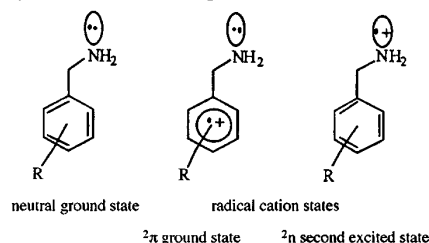


Table 1 Summary of ionization potentials (IP/eV) and quenching data ($k_q/M^{-1} s^{-1}$) in acetonitrile^a

Quencher	IP's				Log k_q		
	$IP_{a,\pi}$	$IP_{v,\pi}$	$IP_{a,n}$	$IP_{v,n}$	AN	CAN	MB ⁺
1 Methoxybenzene	8.21				<7.2	6.63	7.50
2 3-Methoxytoluene	8.00				7.72	7.63	8.58
3 4-Methoxytoluene	7.90				7.64	9.00	9.42
4 1,2-Methylenedioxybenzene	7.83 ^b				7.74	9.92	9.99
5 1,2-Dimethoxybenzene	7.80 ^{b,c}				7.29	9.98	10.05
6 1,2-Ethylenedioxybenzene	7.75 ^d				8.84	10.07	9.65
7 1,3-Dimethoxybenzene	7.75 ^b				7.59	9.37	9.64
8 1,2,3-Trimethoxybenzene	7.74 ^{c,d}				<7.2	9.95	9.76
9 1,3,5-Trimethoxybenzene	7.71 ^d				8.04	9.75	9.91
10 1,4-Dimethoxybenzene	7.53				9.09	10.14	10.23
11 1,2,4-Trimethoxybenzene	7.33 ^{c,d}				10.04	10.14	10.33
12 Pyridine			9.25 ^e		<7.2	7.44	<7.5
13 2-Methoxyethylamine			8.80 ^f		7.30	8.70	<7.5
14 n-Butylamine			8.71		7.35	9.08	<7.5
15 Cyclohexylamine			8.62		7.24	9.08	<7.5
16 Dimethylethanolamine			8.20		9.45	9.96	—
17 Diethylamine			8.01		9.44	9.99	8.54
18 Di-n-propylamine			7.84		9.57	10.00	9.72
19 DABCO			7.20		10.47	10.15	10.57
I Benzylamine	8.56	8.96	8.9	9.6	7.64	8.72	<7.5
II 4-Methoxybenzylamine	7.83	8.16	8.8	9.5	8.15	9.76	9.35
III 3,4-Methylenedioxybenzylamine	7.66	8.04	8.9	9.5	8.52	10.05	10.22
IV 3,4,5-Trimethoxybenzylamine	7.48 ^c	8.11	8.7	9.4	9.25	9.90	10.29
V 3,4-Dimethoxybenzylamine	7.38 ^c	7.96	8.8	9.4	9.11	10.07	10.16

^a If not otherwise noted: IP's for 1–19 are from ref. 13, and for I–V from own PES work. Quenching rate constants indicated by the symbol '<' are upper bounds as their precise value could not be determined with our apparatus. They are not included in the correlations of Fig. 4–6.

^b From the spectra cited in ref. 14 and applying the tangential technique according to ref. 15. ^c See the discussion in ref. 14 and 16 concerning conformational equilibria in benzene derivatives carrying adjacent methoxy groups, and the implications for $IP_{a,\pi}$. ^d Own PES work and applying the tangential technique according to ref. 15. ^e The lowest IP_a of pyridine corresponds to n-ionization. This compound also acts as a n-type donor (ref. 3). ^f From ref. 17. ^g Chemical reaction occurs.

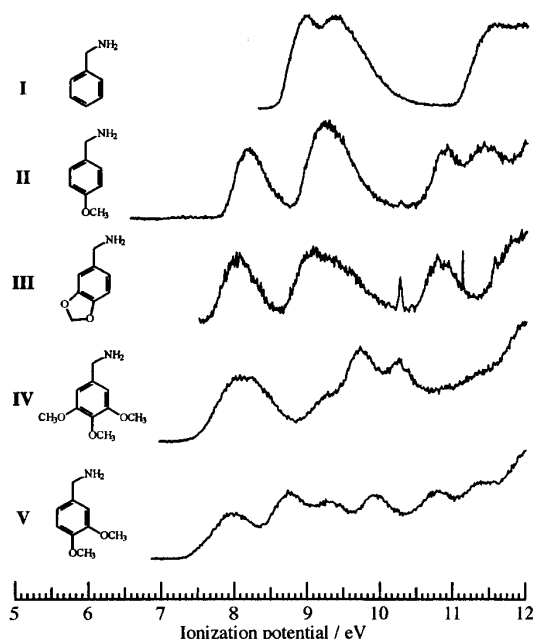


Fig. 1 Photoelectron spectra of the benzylamines I-V.

benzene ring. We note that the vertical ionization potential of methylamine $IP_{v,n} = 9.64 \text{ eV}^{13}$ is slightly lowered in passing over to the benzylamines due to replacing an H-atom by a more polarizable phenyl group.

We conclude that the doublet ground state ($^2\pi$) of the radical cations of I-V results from ejection of an electron from the benzene ring, whereas ejecting an electron from the amine part produces their second excited ionic state (2n).

The above scheme also demonstrates that the degree of hole delocalization differs greatly in these two states. Evidently, after PET the Coulombic interaction of the donor cation D^+ with the nearby anion A^- is much greater if ionization of the benzylamines occurs from the lower lying n- than from the highest lying π -orbital.

Establishment of the n-ionization potentials of I-V

The determination of these n-ionization potentials is crucial for this report. But this task is not trivial as the onset of the corresponding PES band is hidden under that arising from electron ejection from the second π -MO. We decided to tackle this problem along the two following lines:

(i) 'Subtraction method'. Consider for each member of the series I-V replacing its amino group by a H-atom. We recorded the PE-spectrum of the resulting toluene derivative and subtracted it from that of the corresponding benzylamine. A typical result is shown in Fig. 2.

(ii) 'Deconvolution method'. The first three ionization potentials of the benzylamines are due to electron ejection from either of the benzenoid π -MO's, followed by that from the n-lone pair of the amine moiety. We deconvoluted the corresponding three-band system employing Gaussians. Fig. 3 shows a typical result.

Both procedures led to very similar values (within $\pm 0.1 \text{ eV}$) for $IP_{v,n}$ (band maxima) and $IP_{a,n}$ (tangential extrapolation).¹⁵ Note in this context the recent work for triethylamine¹⁸ which proves that for saturated amines the onset of the first PES-band provides an accurate estimate for $IP_{a,n}$.

The mean values from procedures (i) and (ii) are listed in Table 1. They lie near $IP_{a,n} = 8.95 \text{ eV}$ established for methyl-

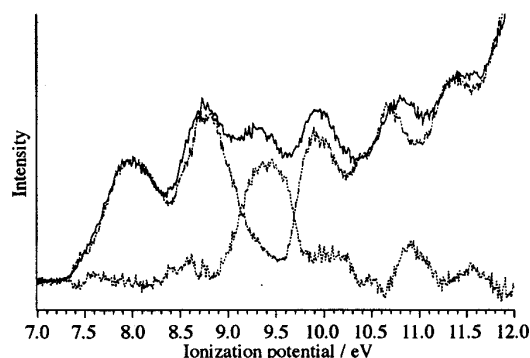


Fig. 2 Establishment of the n-ionization potentials of I-V employing the 'subtraction method' to their PE-spectra (see text). The figure shows the results for the representative example III.

amine.¹³ The abscissa area defined by the over-all mean value $IP_{a,n} = 8.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ for I-V is indicated in Fig. 4-6 by a vertical bar.

PET behaviour of the standards 1-19

Fig. 4 and 5 show that for the excited acceptors AN and CAN the quenching rate constants k_q with both types of standard donors, i.e. benzene derivatives 1-11 and N-containing compounds 12-19, follow 'multiple' Rehm-Weller behaviour.

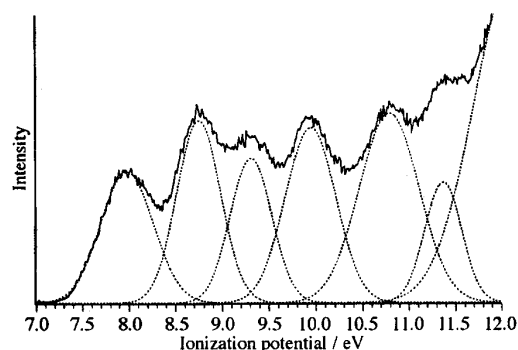


Fig. 3 Establishment of the n-ionization potentials of I-V employing the 'deconvolution method' to their PE-spectra (see text). The figure shows the results for the representative example III.

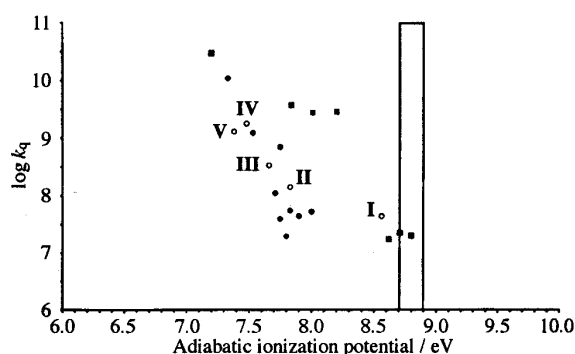


Fig. 4 Rehm-Weller plots for fluorescence quenching of AN by the standard donors: benzene derivatives 1-11 (\bullet , k_q plotted vs. $IP_{a,n}$) and N-containing compounds 12-19 (\blacksquare , k_q plotted vs. $IP_{a,n}$), and by the benzylamines I-V (\circ , k_q plotted vs. $IP_{a,n}$; the vertical bar indicates the range $IP_{a,n} = 8.7-8.9 \text{ eV}$ comprising all benzylamines).

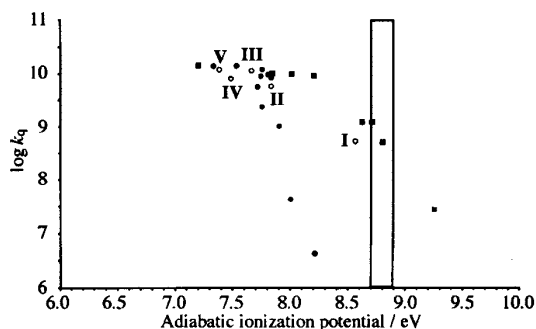


Fig. 5 Rehm-Weller plots for fluorescence quenching of CAN by the standard donors: benzene derivatives 1–11 (●, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$) and N-containing compounds 12–19 (■, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$), and by the benzylamines I–V (○, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$; the vertical bar indicates the range $IP_{a,n} = 8.7$ – 8.9 eV comprising all benzylamines).

Note that the values for 5 and 8 are comparatively small. There is evidence for a non-planar conformation of the adjacent methoxy groups in these compounds.^{14,16} ET quenching could thus be sterically hindered as was observed with hexaethyl with respect to hexamethyl benzene.¹⁹

For the excited acceptor MB^+ charge shift instead of ET occurs. Therefore, the C-term plays no role and all standard donors lie on the same Rehm-Weller curve (Fig. 6). For a detailed discussion of this feature we refer to earlier work by us cited in ref. 1–6.

PET behaviour of the benzylamines I–V

Fig. 4 and 5 show that the rate constants corresponding to PET quenching of excited AN and CAN by II–V, when plotted vs. $IP_{a,n}$, lie well on the Rehm-Weller curve established with the aromatic standards 1–11. This is perfectly in line with the expectation that the electron prefers to leave the aromatic part of the benzylamines which is easier to oxidize than the amine part.

Surprisingly, the corresponding plot for I does not meet this expectation, the corresponding k_q -value being much too high. In fact, it falls on the Rehm-Weller curve for the N-containing standards 12–19 the rate constants of which are plotted vs. $IP_{a,n}$. Note furthermore, that it almost touches the abscissa area spanned by $IP_{a,n}$ of I–V as defined above.

Based on earlier work²⁰ such a deviation could in principle be due to the occurrence of an alternative exciplex quenching

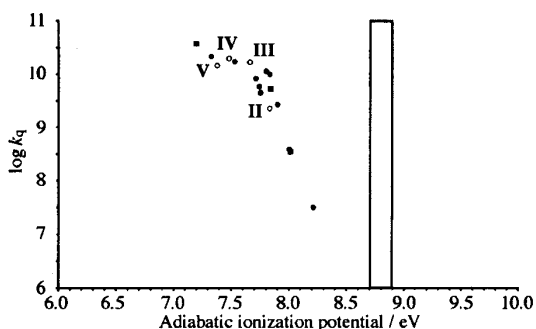


Fig. 6 Rehm-Weller plots for fluorescence quenching of MB^+ by the standard donors: benzene derivatives 1–11 (●, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$) and N-containing compounds 12–19 (■, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$), and by the benzylamines I–V (○, k_q plotted vs. $IP_{a,n}$; the vertical bar indicates the range $IP_{a,n} = 8.7$ – 8.9 eV comprising all benzylamines).

mechanism. However, for the present systems not the slightest exciplex emission could be observed.

In a recent study the electronic coupling terms (H_{el}) between anthracene acceptors and various organic donors were evaluated.²¹ It was found that for amines these terms are lower than or equal to those for aromatics. Therefore, the present multiple Rehm-Weller plots can also not be ascribed to different adiabaticity factors.

We conclude that the 'contra-redox' behaviour of I^+ must be traced to the C-term effect: the Coulombic attraction (C_n) between a (localized) n-hole in I^+ with A^- , compared to the corresponding attraction (C_n) if the electron would have left the aromatic moiety (with resulting delocalized hole distribution), overrides the relative oxidation propensities of these two donor sites by an amount $\Delta C_{n,\pi}$. This C-term dominance vanishes when the donor capacity of the aromatic moiety is increased by at least one methoxy group (i.e. II). Our interpretation finds support from the data in Fig. 6 where MB^+ is employed as quencher. Here, charge shift instead of ET occurs and the C-terms play no role. The relative quenching driving forces are now only determined by the oxidation propensity of the donors which leads to a single Rehm-Weller curve.

Bracketing of $\Delta C_{n,\pi}$

From the above discussion it follows for I: $\Delta C_{n,\pi} = C_n - C_\pi > (IP_{a,n} - IP_{a,\pi}) > 0.24$ eV, and for II: $\Delta C_{n,\pi} < (IP_{a,n} - IP_{a,\pi}) < 0.97$ eV. In addition, we note in the k_q -region of I and II a separation of about 0.8 eV between the Rehm-Weller curves for the standard aromatics and the standard N-containing compounds (see Fig. 5 and 6) which is in line with earlier findings obtained from similar compounds.^{1–6} We conclude that $\Delta C_{n,\pi}$ in the present intramolecular donor competition is equally significant as earlier found in analogous intermolecular cases. This in turn suggests that the C-term between A^- and a n-localized hole in D^+ must be clearly larger as the value calculated from a point charge model and employing the macroscopic dielectric constant (relative permittivity) of the solvent MeCN. This question has been extensively discussed in ref. 22.

Conclusions

Earlier PET work has suggested that, for a given electron acceptor, distinct π - and n-type electron donors lead to distinct Rehm-Weller plots due to different Coulomb terms (C-terms) C_π and C_n , respectively. In the present study benzylamine donors were employed which embody both types of donor site. The results support the key role of the C-term in determining electron transfer efficiencies. A thorough evaluation of the adiabatic ionization potential (IP_a) of the π - and the n-moiety, serving as a measure for the corresponding relative oxidation potential (E_{ox}), was crucial to arrive at these findings.

We conclude that for an electron donor embodying more than one donor site the observable PET rate constant is not necessarily related to the easiest oxidizable site, i.e. to E_{ox} of this donor as determined by electrochemical techniques. This conclusion does not apply to photoinduced charge shift as here the C-term does not contribute to the driving force.

Acknowledgements

Dedicated to the memory of our PhD supervisor, colleague and friend Paul Suppan (1938–1998) who founded the collaboration program between Fribourg and Mulhouse. This work

was supported by the Swiss National Science Foundation (Project No. 20-53568.98).

References

- 1 P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **56**, 159.
- 2 P. Jacques, E. Haselbach, A. Henseler, D. Pilloud and P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3811.
- 3 P. Jacques and D. Burget, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **68**, 165. The benzylamine problem is further treated in ref. 5, 6 and 8.
- 4 N. Ghoneim, C. Hammer, E. Haselbach, D. Pilloud, P. Suppan and P. Jacques, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 4271.
- 5 P. Jacques and X. Allonas, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1994, **78**, 1.
- 6 P. Jacques, D. Burget, X. Allonas and J. P. Fouassier, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **227**, 26.
- 7 Y. Marcus, *Ion Properties*, M. Dekker, New York, 1997.
- 8 P. Jacques and X. Allonas, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **233**, 533.
- 9 P. Jacques and X. Allonas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 4267; see also ref. 4.
- 10 M. A. Fox, *Adv. Photochem.*, 1989, **13**, 237; I. R. Gould and S. Farid, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 13067; L. Laporte, L. M. McDowell, C. Kirmaier, C. C. Schenk and D. Holten, *Chem. Phys.*, 1993, **176**, 615; S. Green and M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14752; I. R. Gould, J. E. Moser, B. Armitage and S. Farid, *Res. Chem. Intermed.*, 1995, **21**, 793; H. Kurrek and M. Huber, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 929; E. Haselbach, D. Pilloud and P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 3123; 1996, **92**, 1085; W. Rettig, M. Maus and R. Lapouyade, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 2091; E. R. Gaillard and D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 292; I. R. Gould and S. Farid, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 522; M. B. Zimmt, *Chimia*, 1997, **51**, 82; S. B. Karki, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould and T. A. Zona, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 431; J. E. Moser, P. Bonhôte, L. Walder and M. Grätzel, *Chimia*, 1997, **51**, 28; E. Haselbach, D. Pilloud and P. Suppan, *Helv. Chim. Acta*, 1998, **81**, 670.
- 11 C. Amatore and C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **325**, 239; J. Mattay, J. Gersdorf and K. Buchkremer, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 307 and references cited therein.
- 12 P. Jacques, D. Burget and X. Allonas, *New. J. Chem.*, 1996, **20**, 933. Employing more recent literature data yields the following correlations: for aromatics, $E_{p/2}(V) = 0.844 \cdot IP_a (eV) - 5.080 (eV)$, $r^2 = 0.988$; for olefins, $E_{p/2} = 0.982 \cdot IP_a - 6.289$, $r^2 = 0.940$; for aromatic olefins, $E_{p/2} = 0.860 \cdot IP_a - 5.223$, $r^2 = 0.978$; for amines, $E_{p/2} = 0.811 \cdot IP_a - 5.860$, $r^2 = 0.972$.
- 13 [Http://webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/); S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl.*, 1988, **1**, 17.
- 14 G. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2344. The tangential technique of ref. 15 was applied.
- 15 D. H. Aue, H. M. Webb and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 311.
- 16 L. N. Domelsmith and K. N. Houk, *Int. J. Quantum Chem.*, 1978, **5**, 257.
- 17 S. Leavell, J. Steichen and J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 4343.
- 18 J. E. Mathis and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8341.
- 19 P. Jacques, P. Allonas, P. Suppan and M. Von Raumer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **101**, 183.
- 20 K. Kikuchi, Y. Takahashi, M. Hoshi, T. Niwa, T. Katagiri and T. Miyashi, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 2378; K. Kikuchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **65**, 149; P. Jacques, X. Allonas, M. Von Raumer, P. Suppan and E. Haselbach, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **111**, 41; R. Rathore, S. M. Hubig and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11468.
- 21 X. Allonas and P. Jacques, *Chem. Phys.*, 1997, **215**, 371.
- 22 P. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 509; P. Suppan, *Chimia*, 1998, **42**, 430; M. Tachiya, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **230**, 491; see also: P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

Paper 8/09968E

E.2 Amines encombrées stériquement

E.2.1 Introduction

La photoréduction de la benzophénone par diverses amines tertiaires a été étudiée à Fribourg par von Raumer [114]. Malheureusement, ses mesures n'ont pas apporté les informations escomptées sur les effets stériques, puisque toutes les constantes de vitesse de « *quenching* » obtenues se situaient dans le régime diffusionnel. L'utilisation d'un accepteur plus faible devrait pouvoir donner une réponse à cette question.

Une collaboration avec Pischel et Nau de l'université de Bâle a été mise sur pied. Le groupe de Bâle a effectué des mesures avec des azoalcanes : le 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ène (DBO) et, son dérivé, le 4-méthyl-1-isopropyl-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ène (DBO-S). Ces deux molécules ont l'avantage d'être de faibles donneurs et d'avoir un état excité singulet n,π^* de très longue durée de vie (490 ns pour le DBO et de 790 ns pour le DBO-S dans le benzène). Pischel et Nau ont effectivement observé une variation des constantes de vitesse de « *quenching* » (d'un facteur 50), qui a été expliqué par l'encombrement stérique des amines tertiaires, possédant trois substituants d'alkyles secondaires, telles que la triisopropylamine et la N,N-diisopropyl-3-pentylamine [61].

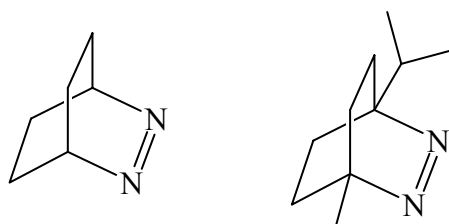


Figure 40 Structures du DBO et du DBO-S

De notre côté, nous avons décidé d'effectuer des mesures à partir de l'état excité triplet d'un accepteur faible.

E.2.2 Molécules choisies et leurs propriétés

Les deux molécules qui ont fait l'objet de cette étude sont la 1,1'-dinaphtylcétone (1DNK) et la 2,2'-dinaphtylcétone (2DNK). Scaiano et al. [115] ont observé que les dinaphtylcétones sont photoréduites d'une manière efficace par des donneurs d'électron et qu'elles sont de mauvaises abstractrices d'atomes d'hydrogène ($k \approx 4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec le 1,4-cyclohexadiène, qui est un excellent donneur d'atome d'hydrogène).

Ces mêmes auteurs ont également publié les spectres des anions radicalaires de ces deux molécules et ont observé deux bandes, l'une autour des 410 nm (de faible intensité) et l'autre vers les 700 nm.

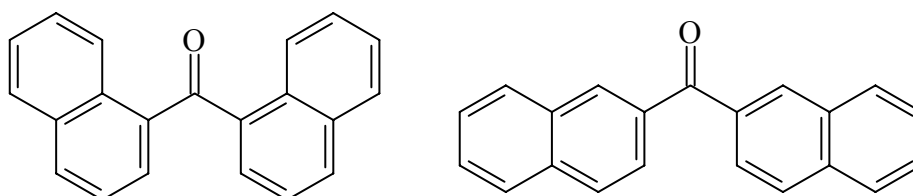


Figure 41 Structures du 1DNK et du 2DNK

Quelques propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

	$E_{red} [\text{V}]^{\text{a)}} \text{ vs SCE (AN)}$	$E_T [\text{eV}]^{\text{b)}} \text{ (AN)}$	$\tau_T [\mu\text{s}]^{\text{b)}} \text{ (AN)}$
1DNK	-1.66	2.45	9.1
2DNK	-1.66	2.57	20.0

Tableau 8 Propriétés du 1DNK et du 2DNK; ^{a)} réf. [116] ^{b)} réf. [115]

La photochimie du 1DNK et du 2DNK est fortement dominée par l'état triplet, T_1 , de caractère π, π^* .

E.2.3 Observation du croisement intersystème

Les mesures du croisement intersystème du 1DNK et du 2DNK ont été enregistrées avec l'aide de E. Vauthey. La technique utilisée est celle des réseaux transitoires.

Certaines molécules n'étant pas assez solubles dans l'AN, le THF a été utilisé comme solvant.

E.2.3.1 1,1'-dinaphthylcétone (1DNK) dans l'AN

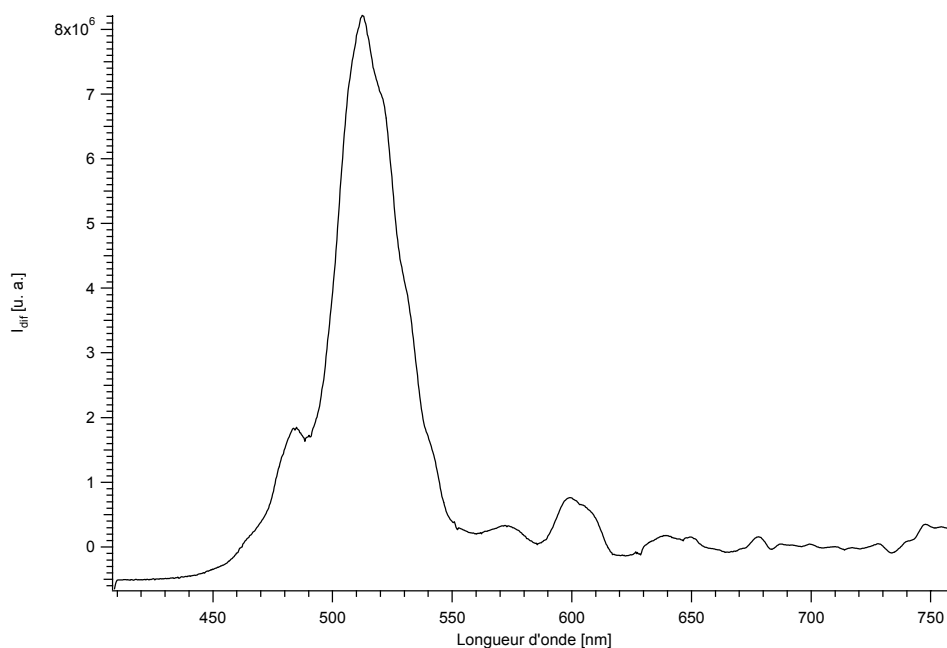


Figure 42 Spectre de réseaux transitoires de la 1,1'-dinaphthylcétone observé après 40 ps

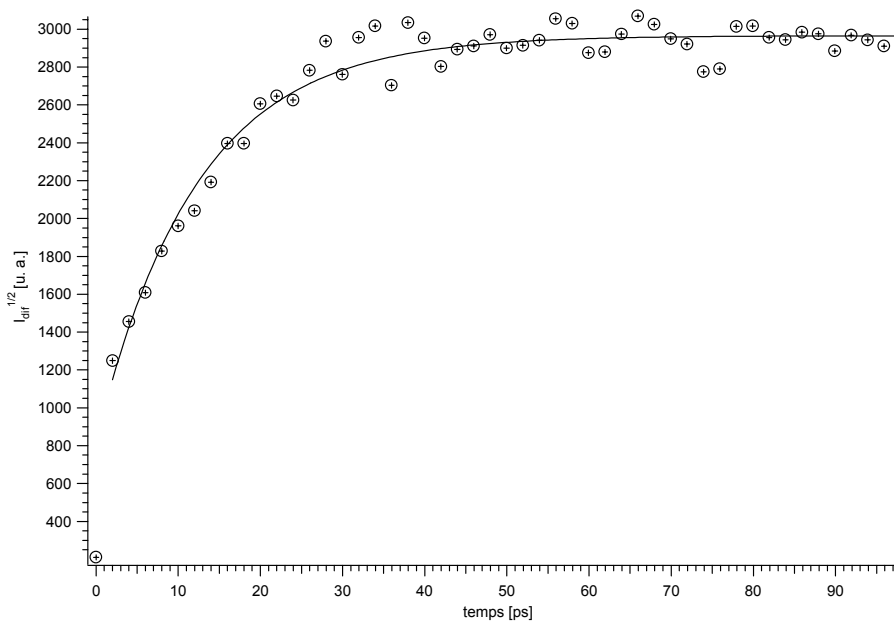


Figure 43 Cinétique de la formation du 1,1'-dinaphthylcétone à l'état triplet, T_1 , observée à 512 nm

La durée de la montée est de 12.2 ps à 512 nm, ce qui correspond à : $k_{isc} = 8.20 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

E.2.3.2 1,1'-dinaphthylcétone (1DNK) dans le THF

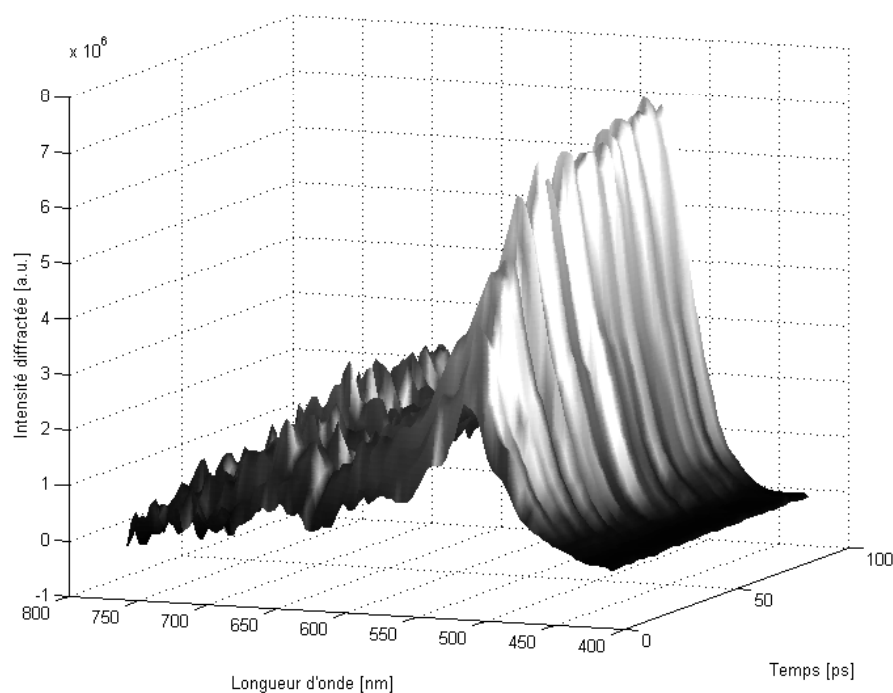


Figure 44 Spectre de réseaux transitoires de la 1,1'-dinaphthylcétone à l'état T_1 résolu temporellement

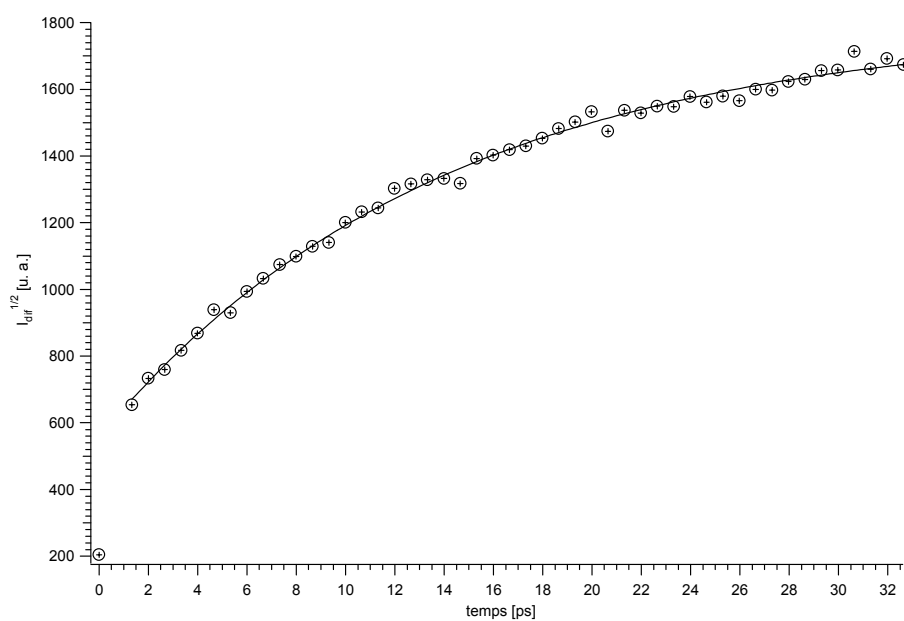


Figure 45 Cinétique de la formation du 1,1'-dinaphthylcétone à l'état triplet, T_1 , observée à 514 nm

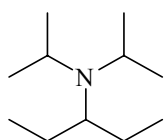
La durée de la formation du triplet est de 13.84 ps à 514 nm, ce qui correspond à :
 $k_{isc} = 7.23 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

E.2.3.3 2,2'-dinaphthylcétone (2DNK) dans le THF

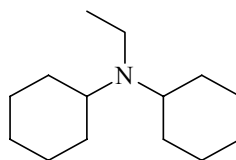
Malheureusement, le 2DNK n'est pas assez soluble pour pouvoir effectuer ces mesures.

E.2.4 Donneurs

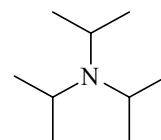
Les amines tertiaires suivantes ont été utilisées comme donneurs :



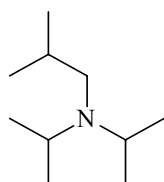
N,N-diisopropyl-3-pentylamine (1)
(DiPPA)



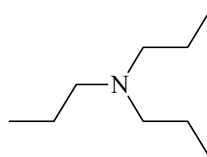
N-éthyldicyclohexylamine (2)
(EDCHA)



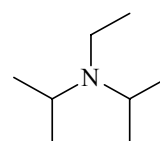
Triisopropylamine (3)
(TiPA)



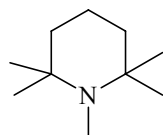
N,N-diisopropylisobutylamine (4)
(DiPiBA)



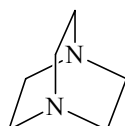
Tri-n-propylamine (5)
(TnPA)



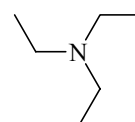
N-éthyldiisopropylamine (6)
(EDiPA)



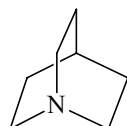
1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidine (7)
(PMP)



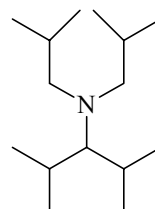
1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane (8)
(DABCO)



Triéthylamine (9)
(TEA)



1-Azabicyclo[2,2,2]octane (10)
(ABCO)



N,N-diisobutyl-2,4-diméthyl-3-pentylamine (11)
(DiBDMPA)

E.2.5 Mesures par absorption transitoire

Dans une première étape, nous avons essayé de mesurer la constante de « *quenching* » à l'aide de l'absorption transitoire. Malheureusement, de nombreux problèmes ont été rencontrés. Par exemple, en ajoutant du « *quencher* », les cinétiques devenaient plus longues ou plus courtes. Bien que des solvants de différentes marques aient été purifiés et séchés avant leur utilisation, les résultats sont restés identiques. Toutes les autres tentatives pour résoudre ces problèmes sont restées vaines.

Puisqu'il a été difficile de traiter ces données de manière appropriée, nous avons tenté de mesurer la constante de vitesse du transfert d'électron d'une manière directe, à l'aide de la photoconductivité.

E.2.6 Détermination de k_{et} à l'aide de la photoconductivité

E.2.6.1 Introduction

Comme démontré par simulation par von Raumer [29], la montée du photocourant est influencée par les constantes de vitesse suivantes : le « *quenching* » k_q , la séparation des charges k_{sep} et le transfert d'électron retour k_{ret} .

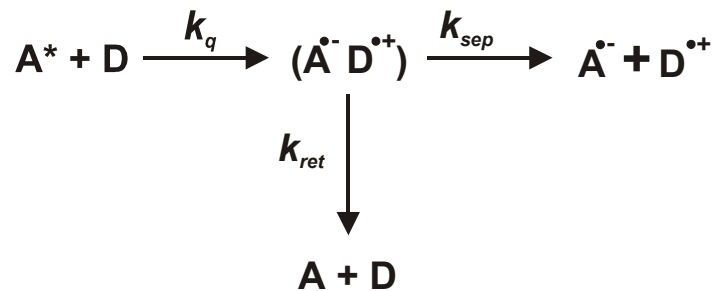


Figure 46 Chemins réactionnels du transfert d'électron

Une détermination fiable du k_q à partir de la croissance du signal de photoconductivité n'est possible que si le processus qui détermine la vitesse de formation des ions libres est le « *quenching* » (k_q) :

$$k_q \cdot [q] < k_{sep} \quad (E-3)$$

où $[q]$ est la concentration de « *quencher* ». Pour obtenir une certaine concentration d'ions libres, il faut :

$$k_{sep} \geq k_{ret} \quad (E-4)$$

Finalement, k_{et} peut être extrait de k_q à partir de :

$$k_q = \frac{k_{et} \cdot k_{diff}}{k_{et} + k_{diff}} \quad \text{où} \quad k_{et} < k_{diff} \quad (E-5)$$

E.2.6.2 Technique expérimentale

Les cinétiques de photoconductivité ont été enregistrées à différentes concentrations du « *quencher* ». Un exemple est montré dans la figure ci-dessous.

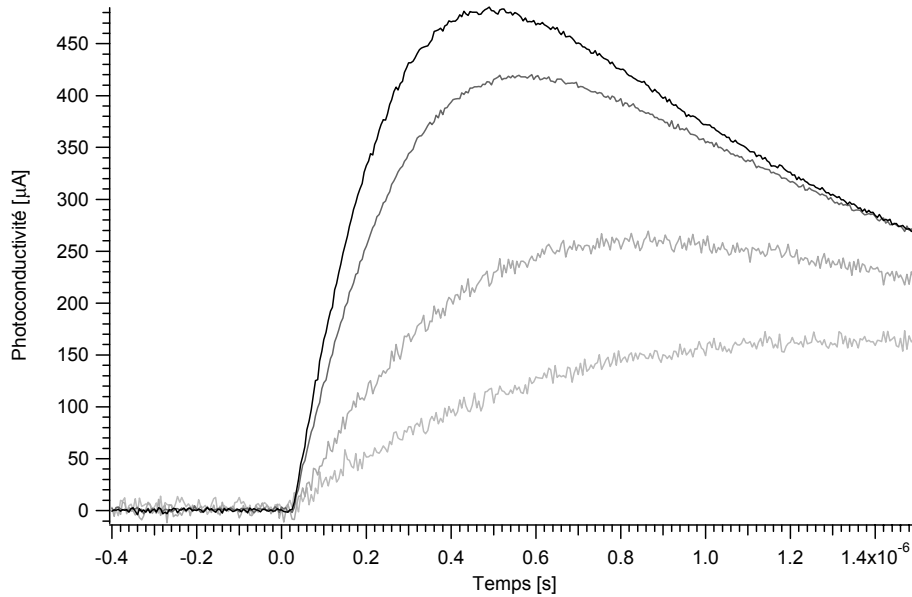


Figure 47 Les cinétiques de photoconductivité à différentes concentrations de « *quencher* » (1DNK/DABCO)

Comme attendu, la vitesse de montée du photocourant et l'intensité de ce dernier augmentent avec l'adjonction du « *quencher* ». La cinétique de la photoconductivité a été ajustée à l'aide de deux fonctions monoexponentielles, l'une représentant la formation d'ions libres et l'autre représentant, par simplification, le début de leur recombinaison.

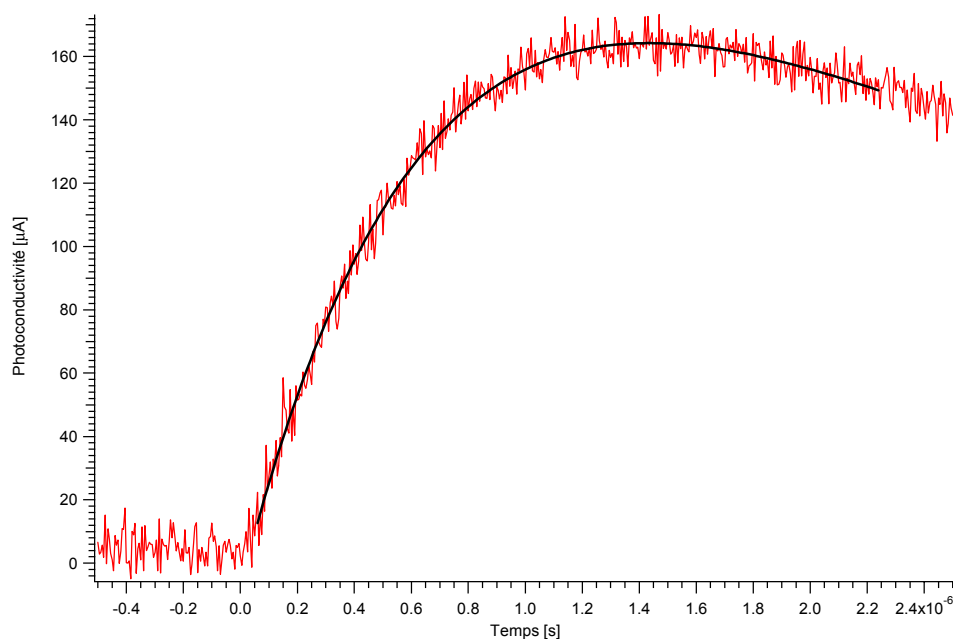


Figure 48 Exemple d'un ajustement de la cinétique (1 montée et 1 descente monoexponentielles)

Les constantes de vitesses obtenues, k_{obs} , sont ensuite reportées en fonction de la concentration de « quencher ». La pente résultante donne la constante de vitesse du « quenching » k_q .

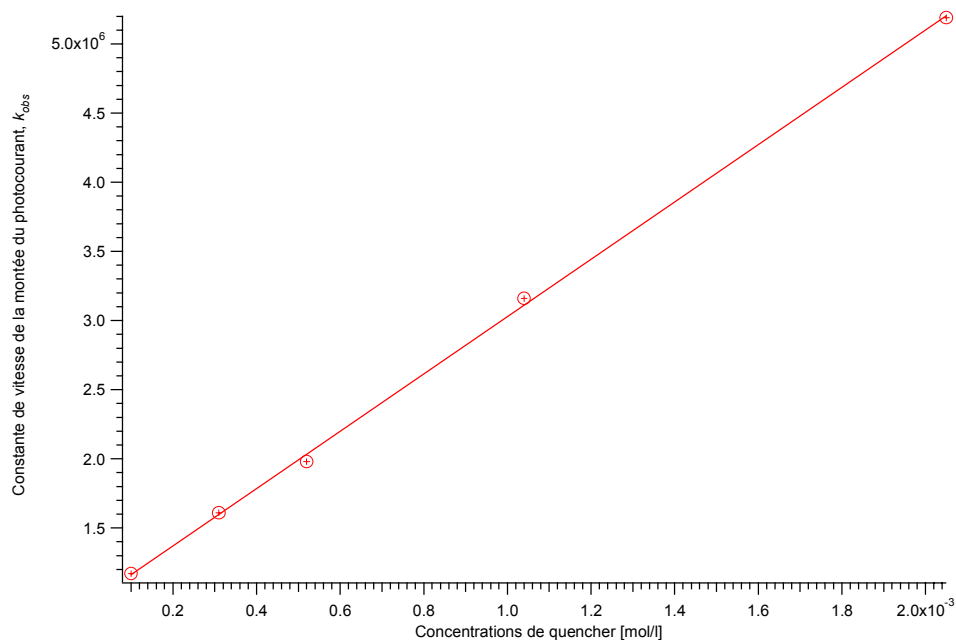


Figure 49 Relation linéaire entre la concentration de « quencher » et k_{obs}

E.2.6.3 Résultats et discussions

Les résultats sont résumés dans le Tableau 9. Le terme coulombique n'a pas été pris en compte lors du calcul des ΔG_{et} .

#	Donneurs	$IP_a^{a)}$ [eV]	$E_{ox}^{a)}$ [V]	ΔG_{et} [eV]		$\log(k_q)$		Φ_{ions}	
				1DNK	2DNK	1DNK	2DNK	1DNK	2DNK
1	DiPPA	6.85	0.72	-0.07	-0.19	8.97	9.06	0.55	0.62
2	EDCHA	6.85	0.61	-0.18	-0.30	9.11	9.16	0.25	0.22
3	TiPA	6.95	0.71	-0.08	-0.20	8.93	9.06	0.57	0.65
4	DiPiBA	7.09	0.71	-0.08	-0.20	7.96	8.08	0.20	0.22
5	TnPA	7.18	0.71	-0.08	-0.20	7.74	7.70	0.20	0.16
6	EDiPA	7.20	0.68	-0.11	-0.23	8.27	8.29	0.22	0.20
7	PMP	7.23	0.73	-0.06	-0.18	7.63	7.78	0.13	0.12
8	DABCO	7.24	0.69	-0.10	-0.22	9.32	9.34	0.80	0.74
9	TEA	7.47 ^{b)}	0.88 ^{d)}	0.09	-0.03	7.23	7.31	0.16	0.11
10	ABCO	7.50 ^{c)}	0.82 ^{e)}	0.04	-0.08	-	-	0.05	0.04

Tableau 9 Potentiel d'ionisation (IP_a), potentiel d'oxydation (E_{ox}) de différentes amines tertiaires, ainsi que les énergies libres du transfert d'électron (ΔG_{et}), le logarithme des constantes de vitesse de « *quenching* » et le rendement d'ions (Φ_{ions}) avec les 1DNK et 2DNK; ^{a)} réf. [61] ^{b)} réf. [111, 117] ^{c)} réf. [110] ^{d)} $E_{p/2}$ réf. [100] ^{e)} réf. [118]

A cause de forte dégradation de la solution, les constantes de vitesse obtenues avec la DiBDMPA (11) ont été ignorées.

On peut émettre les observations suivantes : aucun effet stérique n'a été observé, les constantes de vitesses du transfert d'électron dépendent surtout des potentiels d'ionisation et non des potentiels d'oxydation et, finalement, la constante de vitesse la plus élevée a été enregistrée avec le DABCO. Comparée aux IP_a , cette dernière observation est surprenante. Des mesures ont été répétées à différentes concentrations. A chaque fois un résultat similaire a été obtenu. Tandis qu'avec l'ABCO, qui a une structure similaire à celle du DABCO, mais un potentiel d'ionisation plus élevé (est le moins bon donneur de la série) et un seul azote, aucun « *quenching* » n'a été observé. Les rendements d'ions libres obtenus

avec l'ABCO sont égaux à ceux du 1DNK et du 2DNK en l'absence de « *quencher* » (montée due à l'annihilation triplet-triplet). Les résultats obtenus avec le DABCO peuvent être expliqués comme suit :

- a) c'est la seule diamine utilisée dans cette série
- b) les deux paires d'électrons libres sont orientées vers l'accepteur
- c) le DABCO possède, malgré tout, le troisième meilleur potentiel d'oxydation

Les plus grands rendements d'ions libres de la DiPPA, de la TiPA et du DABCO, par rapport aux donneurs possédant des propriétés électrochimiques semblables, ont été expliqués par une meilleure stabilité des cations radicalaires en solution. Ce qui a aussi été soutenu par une réversibilité de l'oxydation électrochimique [61].

La figure suivante montre le $\log(k_q)$ en fonction du potentiel d'ionisation pour le 1DNK :

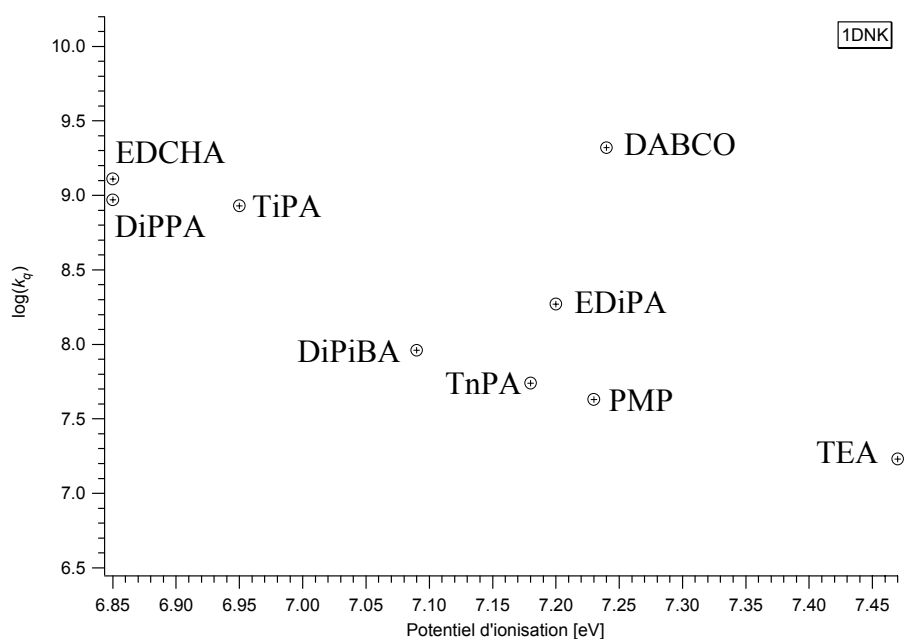


Figure 50 $\log(k_q)$ en fonction du potentiel d'ionisation pour le 1DNK

La figure suivante montre le $\log(k_q)$ en fonction du potentiel d'ionisation pour le 2DNK :

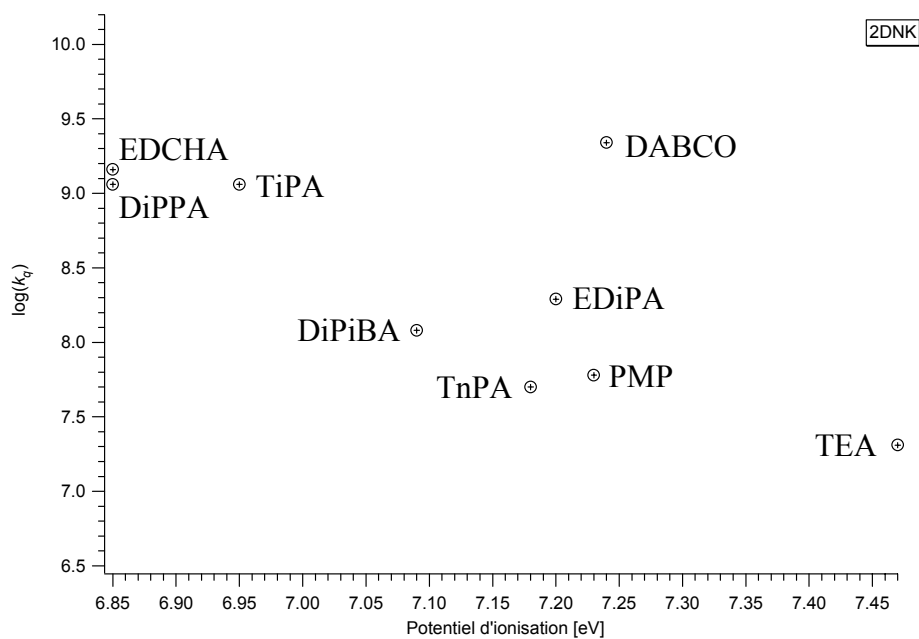


Figure 51 $\log(k_q)$ en fonction du potentiel d'ionisation pour le 2DNK

La figure suivante montre la corrélation entre le logarithme des constantes de vitesse du « quenching » du 1DNK et du 2DNK :

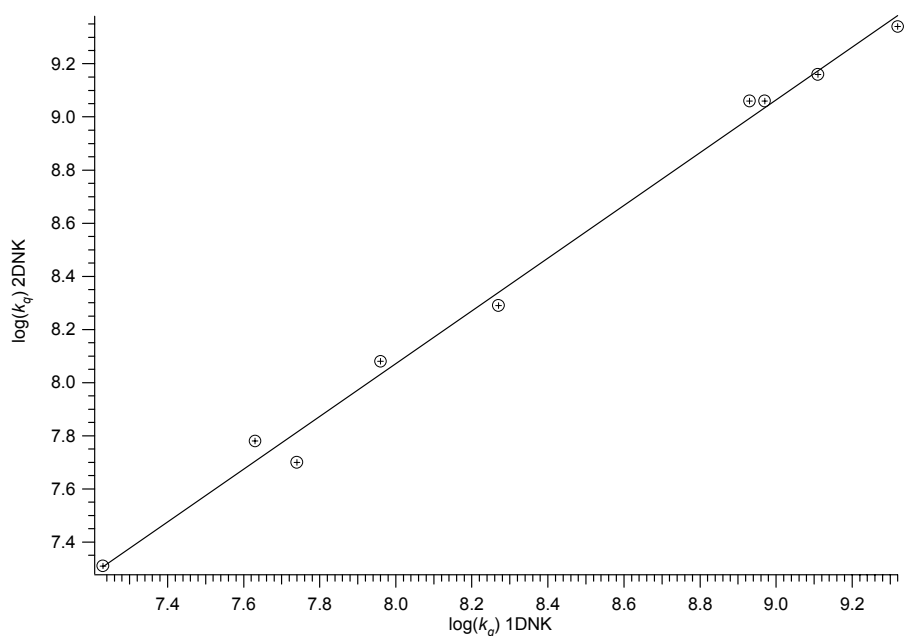


Figure 52 Corrélation entre $\log(k_q)$ du 1DNK et du 2DNK

On obtient la relation linéaire suivante :

$$[\log(k_q)_{2DNK}] = 0.131 + 0.993 \cdot [\log(k_q)_{1DNK}] \quad \text{avec} \quad r^2 = 0.997 \quad (\text{E-6})$$

E.2.7 Conclusion

En comparant ces résultats à ceux qu'a obtenus le groupe de Bâle, l'absence d'effets stériques peut éventuellement être expliquée par un transfert d'électron qui peut avoir lieu à de plus grandes distances dans l'acétonitrile.

La formation d'un exciplexe hypothétique ${}^3(\pi, \pi^*)$ pourrait être écartée, puisque ce dernier devrait être sensible à la géométrie. A moins qu'une géométrie plus lâche soit suffisante!

Il faut noter que Vauthey a aussi observé une forte diminution de la constante de vitesse de la recombinaison des charges, k_{ret} , lorsque les donneurs (amines tertiaires) étaient de plus en plus encombrés stériquement. Cet effet a été expliqué par une forte diminution de l'élément matriciel de couplage V , qui dépend de la distance entre l'atome N et le plan aromatique de l'accepteur et à la délocalisation du trou lors de l'ajout de substituants alkylés [60].

E.3 Le couple quasi-isospectral biphénylène et pyrène employé dans des réactions de transfert d'électrons photoinduits

E.3.1 Introduction

Comme il a déjà été mentionné dans les chapitres précédents, l'efficacité d'une réaction de transfert d'électron peut être influencée par différents paramètres, qui ne sont ni considérés dans le modèle de Rehm-Weller, ni dans la théorie de Marcus. C'est pourquoi il est intéressant de comparer le transfert d'électron photoinduit entre deux systèmes qui possèdent les mêmes propriétés électrochimiques. Ainsi, la force motrice ΔG_{et} de la réaction peut, entre autres, être influencée par la nature du terme coulombique. Les molécules isospectrales ont la particularité d'avoir les mêmes énergies HMO, donc des propriétés, telles que les potentiels d'ionisation (IP), qui devraient être semblables. C'est pour cette raison que le couple quasi-isospectral biphénylène-pyrène a été choisi. En effet, ces deux molécules possèdent un potentiel d'oxydation presque identique. Ainsi, des changements de la constante de vitesse du transfert d'électrons, k_{et} , pourraient indiquer l'importance de facteurs non-considérés dans la théorie.

E.3.2 Quasi-isospectralité [119]

La théorie HMO, aussi simple qu'elle soit, reste un outil très pratique. Elle fournit des résultats qualitatifs et semi-empiriquement quantitatifs tout à fait acceptables pour interpréter un grand nombre de propriétés liées aux systèmes moléculaires p_π .

Un graphe moléculaire est une représentation d'une molécule conjuguée, où seules sont dessinées les liaisons simples C-C. Deux graphes moléculaires ayant une ou plusieurs valeurs propres communes sont dits sub-isospectraux, ceux ayant exactement les mêmes valeurs propres sont dits isospectraux. Il est clair que, pour deux molécules de symétrie et de grandeur semblables, plus le nombre de valeurs propres communes est grand, plus ces deux molécules jouissent de propriétés semblables. Selon Dias, les graphes moléculaires quasi-isospectraux sont définis comme ceux possédant des valeurs propres identiques, à

quelques exceptions près. Contrairement à Gutman [120], ces molécules ne doivent pas obligatoirement être des isomères.

Une des propriétés intéressantes de la théorie HMO est que, pour des systèmes alternants, comme c'est le cas pour le biphénylène et le pyrène, les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes sont disposées d'une façon symétrique.

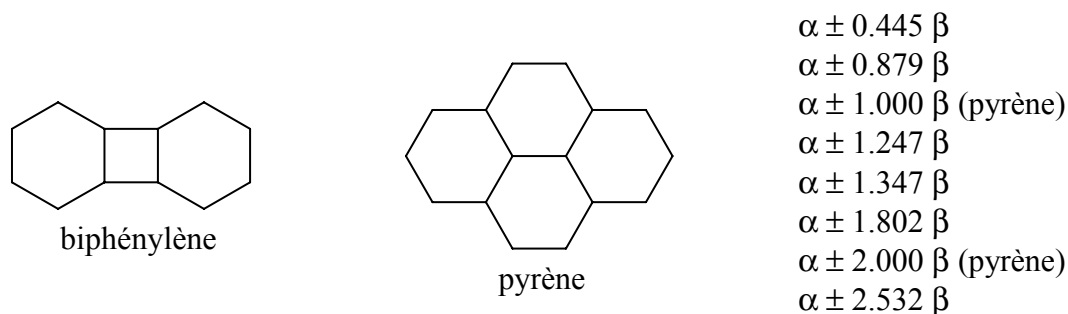


Figure 53 Graphes moléculaires du Bi et du Py, avec les valeurs propres correspondantes

La paire quasi-isospectrale, biphénylène et pyrène, a douze valeurs propres identiques, y compris celles des orbitales frontières. Le pyrène en a deux paires de plus. Néanmoins, la contrainte associée à la substructure cyclobutadiène du biphénylène n'a pas été prise en compte dans les calculs! Il faut aussi noter qu'il y a une différence de grandeur entre ces deux molécules, et que toutes les deux possèdent une symétrie D_{2h} , c'est-à-dire qu'elles ne sont pas polaires, ni à l'état fondamental neutre, ni à l'état fondamental des radicaux cations et anions.

E.3.3 Propriétés des deux molécules

Le biphénylène et le pyrène possèdent tous deux un système π plan et rigide (des problèmes liés à la conformation sont ainsi éliminés). Ces deux molécules sont assez stables dans nos conditions expérimentales et sont commercialement disponibles. Leurs propriétés physico-chimiques : potentiel d'ionisation adiabatique (IP_a), affinité électronique (EA), potentiel d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), énergie de l'état triplet (E_T) sont résumées dans le tableau ci-dessous :

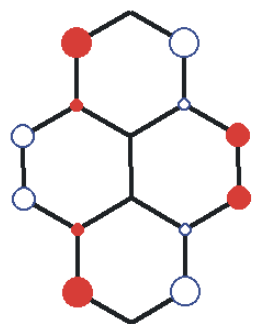
	IP_a [eV]	EA [eV]	E_{ox} [V] vs SCE (AN)	E_{red} [V] vs SCE (AN)	E_T [eV]
Bi	7.56 ^{a),b)}	0.89 ^{a),c)}	1.346 ^{d)}	-2.43 ^{f)}	2.01 ^{g)}
Py	7.41 ^{a),b)}	0.59 ^{a),c)}	1.36 ^{e)}	-2.15 ^{f)}	2.08 ^{h)}

Tableau 10 Potentiel d'ionisation adiabatique (IP_a), affinité électronique (EA), potentiel d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), énergie de l'état triplet (E_T) du biphénylène et du pyrène; ^{a)} réf. [121] ^{b)} réf. [103] ^{c)} réf. [122] ^{d)} réf. [123] ^{e)} réf. [124] ^{f)} réf. [125] ^{g)} réf. [126] ^{h)} réf. [127]

On peut émettre les constatations suivantes :

- Dans la phase gazeuse, la différence entre les potentiels d'ionisation est inférieure à 0.2 eV, tandis que la différence entre les affinités électroniques est de 0.3 eV.
- Dans la phase condensée, les potentiels d'oxydation sont très proches, ils ne sont séparés que de 0.014 V, tandis qu'il y a une grande différence entre les potentiels de réduction, qui est d'environ 0.3 V.
- L'énergie des états triplet de ces deux molécules est aussi assez proche (<0.1 eV).

{HOMO}; $\alpha - 0.445 \beta$



{LUMO}; $\alpha + 0.445 \beta$

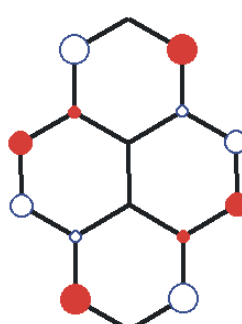


Figure 54 Orbitales frontières du pyrène : $\circ +0.164$; $\bigcirc +0.296$; $\bigcirc +0.368$

{HOMO}; $\alpha - 0.445 \beta$



{LUMO}; $\alpha + 0.445 \beta$



Figure 55 Orbitales frontières du biphénylène : $\circ +0.164$; $\bigcirc +0.296$; $\bigcirc +0.368$

Il y a, malgré tout, une différence dans la forme des orbitales frontières du Bi et du Py. Les figures ci-dessus montrent que les orbitales frontières du biphénylène possèdent de grands coefficients concentrés au centre de la molécule, sur le cycle butadiénique, tandis que pour le pyrène, ils se situent dans les extrémités. Ainsi, on pourrait s'attendre à un terme coulombique plus conséquent avec le Bi mais aussi à un couplage électronique différent. Dans l'équation de Marcus, l'énergie de réorganisation joue un rôle important. Tandis que l'énergie de réorganisation interne ne devrait pas être différente lors de l'oxydation de ces deux molécules organiques rigides, l'énergie de réorganisation du solvant dépend des rayons des ions et de leur distance. Elle devrait être plus petite pour la plus grande des molécules : le pyrène.

La figure suivante montre les spectres d'absorption de ces deux molécules, à la concentration utilisée pour les mesures de « *quenching* » (10 mM dans l'acétonitrile).

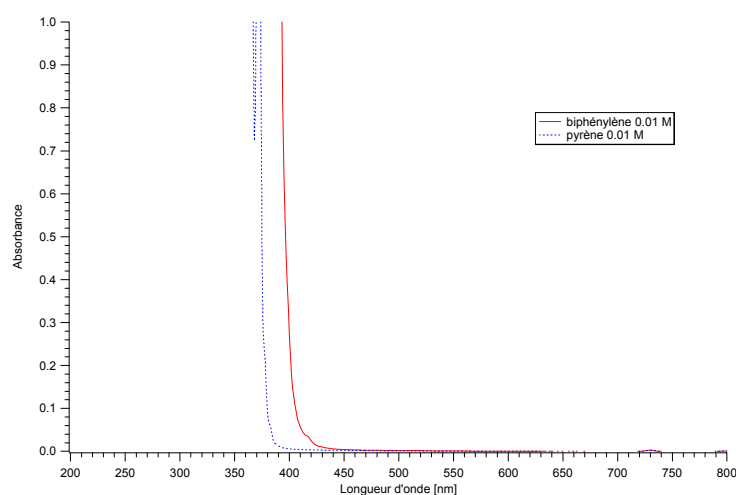


Figure 56 Spectres d'absorption du biphénylène 0.01 M et du pyrène 0.01 M

E.3.4 Critères pour trouver un bon accepteur

A partir des données obtenues jusqu'à présent, il est possible d'établir une liste de critères afin de pouvoir trouver l'accepteur adéquat pour cette étude. L'accepteur doit absorber au-dessus de 435 nm, à moins que le « *quenching* » soit assez efficace pour que de petites concentrations de donneurs puissent être utilisées. Pour éviter un transfert d'électron photoinduit trop rapide, et donc un $k_{et} \geq k_{diff}$, il est nécessaire de choisir un $\Delta G_{et} \approx 0$ eV, ce

qui implique que le E_{red}^* de l'accepteur doit se situer autour des 1.36 eV. Afin d'éviter un transfert d'énergie, l'énergie du triplet de l'accepteur ne devrait pas excéder les 2.01 eV. Pour terminer, il serait idéal que la durée de vie de l'espèce ne soit pas trop courte, pour ne pas devoir ajouter une trop grande quantité de « *quencher* » et afin de pouvoir effectuer les mesures avec les instruments disponibles ($> 20-30$ ns). En résumé :

Absorbance > 435 nm (selon la concentration du « *quencher* »)

$$E_{red}^* \approx 1.36 \text{ eV}$$

$$E_T < 2.01 \text{ eV}$$

Durée de vie de l'émission $> 20-30$ ns

E.3.5 Estimation de l'interaction coulombique

Puisque le pyrène et le biphénylène sont différents de par leur grandeur et la disposition de leurs orbitales frontières, une simulation a été effectuée pour estimer la grandeur de l'interaction coulombique entre ces deux molécules et un accepteur quelconque. Le modèle simpliste suivant a été utilisé : on place l'accepteur (symbolisé par une charge ponctuelle négative) à différents endroits, à une distance de 3 Å au-dessus du pyrène, respectivement du biphénylène. La valeur de 3 Å correspond à la distance qui sépare deux cycles aromatiques empilés l'un sur l'autre. L'énergie de l'interaction électrostatique (terme de Coulomb), qui en résulte est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$C = \frac{q}{\epsilon} \sum_i \frac{q'_i}{d_i} \quad (\text{E-7})$$

q est une charge ponctuelle ($q = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C) représentant l'accepteur et se trouvant à des distances d_i des charges ponctuelles q'_i réparties sur le donneur, $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_s$ où ϵ_0 est la constante d'influence ($\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ A·s·V⁻¹·m⁻¹) et ϵ_s est la constante diélectrique du solvant. Dans une première étape, on ne prend pas en compte le solvant, donc $\epsilon = \epsilon_0$.

Afin de pouvoir calculer facilement les distances entre les différents atomes de carbone des donneurs et la charge ponctuelle, une optimisation de la géométrie du Bi et du Py a été effectuée à l'aide de la méthode MM⁺ d'un programme de mécanique moléculaire. Les diverses distances ont ainsi pu être extraites directement.

La charge ponctuelle est placée aux endroits indiqués sur les figures ci-dessous.

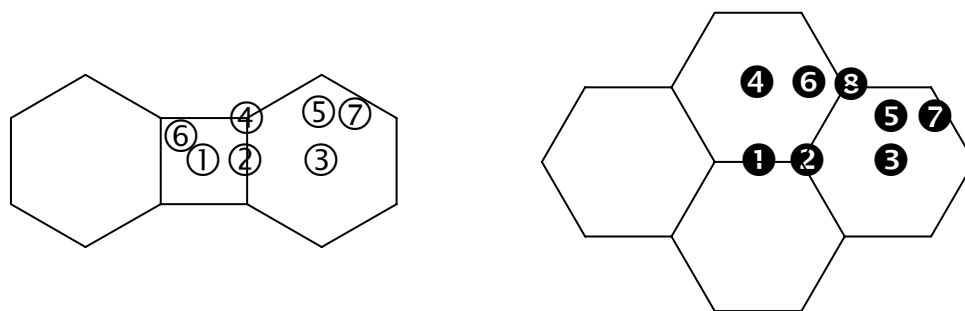


Figure 57 Emplacements de la charge ponctuelle pour le calcul de l'énergie coulombique

Les coefficients HMO ont été calculés à l'aide du programme SHMO (*Simple Hückel Molecular Orbital Theory Calculator*) [128].

La densité électronique totale d'un atome, q_r , est égale à la somme des densités électroniques à laquelle participe chaque orbitale moléculaire [129] :

$$q_r = \sum_j n_j \cdot c_{jr}^2 \quad (\text{E-8})$$

c_{jr} est le coefficient de l'atome r dans la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire, laquelle est occupée par n_j électrons. Le tout est additionné sur l'ensemble des orbitales moléculaires. La densité de charge, pour un cation radicalaire, est calculée à l'aide de l'équation suivante $q'_r = 1 - q_r$ et est utilisée pour la détermination de C . A titre de contrôle, nous obtenons dans notre cas, la relation suivante aussi bien pour le Bi^{•+} que pour le Py^{•+} :

$$\sum_r q'_r = +1 \quad (\text{E-9})$$

Pour calculer la densité électronique du radical cation d'un système alternant, il suffit de mettre au carré les coefficients de la HOMO.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 11.

Biphénylène		Pyrène	
Configuration	C [eV]	Configuration	C [eV]
①	-4.05	❶	-3.55
②	-4.00	❷	-3.53
③	-3.94	❸	-3.39
④	-3.75	❹	-3.48
⑤	-3.69	❺	-3.37
⑥	-4.02	❻	-3.47
⑦	-3.47	❼	-3.22
—	—	❽	-3.41
Moyenne :	-3.85	Moyenne :	-3.43

Tableau 11 Energies de Coulomb pour différentes configurations

On remarque que les positions centrales ① et ❶ possèdent l'énergie coulombique la plus élevée. Le rapport entre ces deux valeurs est de 1.14, soit un écart de 0.5 eV. La différence entre le plus grand et le plus petit terme coulombique est de 0.58 eV pour le Bi et de 0.33 eV pour le Py. L'effet de la position de l'accepteur est près de deux fois plus faible sur la plus grande des deux molécules. Le terme coulombique moyen est de -3.85 eV pour le biphénylène et de -3.43 eV pour le pyrène, soit une différence de 0.42 eV.

Il faut noter que la grandeur de ces interactions se situe à la limite supérieure. En réalité, il faut prendre en compte le solvant, à l'aide de sa constante diélectrique. En prenant la relation de Suppan [48] (cf. partie théorique), la constante diélectrique, ϵ , du solvant est remplacée par la polarisabilité des ions, soit environ $2 \cdot n^2$. Donc, au lieu d'utiliser $\epsilon_S = 37$

pour l'acétonitrile, on obtient un terme coulombique plus grand, car $2 \cdot n^2 \approx 4$. La différence du terme coulombique au centre des molécules devient alors 0.125 eV. En ajoutant à cette valeur la différence entre les deux potentiels d'oxydation (0.014 eV), on obtient une différence de l'énergie libre de Gibbs pour le transfert d'électron (ΔG_{et}) de 0.14 eV en faveur du biphénylène (avec une charge ponctuelle !).

Il est clair que, pour chaque accepteur d'électron, il faudrait déterminer les densités de charge et calculer toutes les interactions possibles avec les deux donneurs. On s'attendra alors à un C encore plus faible. Cela dépasse le cadre de ce travail, puisque le but en est d'avoir une idée sur la différence de grandeur du terme coulombique.

E.3.6 Mesures effectuées

E.3.6.1 Remarques générales

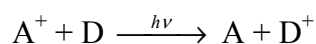
Dans les tableaux qui vont suivre dans ce chapitre, les valeurs du potentiel d'oxydation et de l'énergie de l'état triplet ont été choisies de telle façon que l'énergie de Gibbs soit la moins favorable, c'est à dire $E_{ox}(\text{pyrène}) = 1.36 \text{ V}$ et $E_T(\text{biphénylène}) = 2.01 \text{ eV}$. Le terme coulombique n'a pas été pris en considération!

Vu le prix élevé du biphénylène, les premières mesures ont toujours été effectuées avec le pyrène. Lors de la formation d'un exciplexe ou lorsqu'une constante de vitesse de « *quenching* » diffusionnelle a été observée, les mesures correspondantes avec le biphénylène ont été volontairement omises.

Toutes les solutions ont été désoxygénées par barbotage d'argon, saturé avec le solvant en question, durant 15 minutes.

E.3.6.2 Annulation du terme coulombique

Dans un premier temps, nous tentons d'éliminer le terme coulombique. Pour atteindre notre objectif, il faut choisir un accepteur portant une charge. Dans ces conditions, le transfert d'électrons n'est pas influencé par le terme coulombique, puisque seul un déplacement de charge a lieu :



Les forces motrices pour le transfert d'électron ΔG_{et} et pour le transfert d'énergie ΔG_{Et} ont été calculées pour différents accepteurs d'électrons chargés (Tableau 12).

Comme on peut le voir dans le Tableau 12, la force motrice de la réaction avec l'acriflavine, ainsi qu'avec le bleu de méthylène, est assez négative et l'on s'attend, pour ces deux accepteurs, à une constante de vitesse de « *quenching* » proche de la constante de diffusion. Par contre, avec le rose de Bengale, la réaction devrait être beaucoup trop lente. Pour ces raisons, ces trois molécules ont été écartées de notre étude, puisqu'il ne serait pas possible d'en sortir des informations utiles.

	E_{red} [V] ^{a)} Vs SCE (AN)	E_S [eV] ^{a)}	ΔG_{et} [eV]	E_T [eV] ^{a)}	ΔG_{Et} [eV]	Φ_{ISC}	τ_{flu} [ns] ^{a)}
acriflavine	-1.01	2.57	-0.20	2.22	-0.21	0.53	4.61
rhodamine 6 G	-0.78	2.27	-0.13	1.88	0.13	0.002	4.16
bleu de méthylène	-0.27	1.85	-0.22	1.43	0.58	0.52	0.75
eosin Y	-1.12	2.29	0.19			0.44	4.44
rose de Bengale	-1.10	2.19	0.27	1.7	0.31	0.76	0.76

Tableau 12 Potentiel de réduction (E_{red}), énergie de l'état singulet (E_S), durée de vie de fluorescence (τ_{flu}) et de l'état triplet (E_T), rendement du croisement intersystème (Φ_{ISC}) de différents accepteurs chargés, ainsi que les énergies libres du transfert d'électron (ΔG_{et}) et du transfert d'énergie (ΔG_{Et}); ^{a)} réf. [130]

Pour les molécules restantes, les mesures ont été effectuées en fluorescence stationnaire, sur un fluorimètre conventionnel. L'absorbance de ces molécules est de 0.2 dans l'acétonitrile, à une longueur d'onde d'excitation de 435 nm. La constante de vitesse de « *quenching* » a été extraite à l'aide de la relation de Stern-Volmer.

E.3.6.2.1 Rhodamine 6G

Nous obtenons un $\log(k_q)$ supérieur à 10, aussi bien pour le pyrène que pour le biphenylène. Avec une telle valeur il n'est malheureusement pas possible de comparer ces deux systèmes.

E.3.6.2.2 Eosine Y

L'éosine Y, quant à elle, forme un exciplexe avec le pyrène.

E.3.6.3 Tentatives avec différentes molécules neutres

Dans une deuxième étape, différentes mesures ont été effectuées avec des molécules neutres (9-cyano-anthracène, 9,10-diphényl-anthracène, pérylène, 3-cyano-pérylène). Avec ces dernières, on devrait pouvoir observer, s'il y a lieu, une différence dans la constante de « *quenching* », qui serait due au terme coulombique. Ces mesures ont été effectuées de la même façon que celles décrites au chapitre E.3.6.2.

	E_{red} [V] vs SCE (AN)	E_S [eV]	ΔG_{et} [eV]	E_T [eV]	ΔG_{Et} [eV]	τ_{flu} [ns]
9-cyano-anthracène	-1.39 ^{a)}	2.89 ^{b)}	-0.14	1.65 ^{b)}	0.36	17.1 ^{b)}
9,10-diphényl-anthracène	-1.94 ^{c)}	3.16 ^{c)}	0.14	1.81 ^{c)}	0.20	8.2 ^{f)}
pérylène	-1.66 ^{d)}	2.83 ^{e)}	0.19	1.52 ^{c)}	0.49	6.0 ^{f)}
3-cyano-pérylène	-1.36	2.66	0.06		-	6.1

Tableau 13 Potentiel de réduction (E_{red}), énergie de l'état singulet (E_S), durée de vie de fluorescence (τ_{flu}) et de l'état triplet (E_T), de différents accepteurs chargés, ainsi que les énergies libres du transfert d'électron (ΔG_{et}) et du transfert d'énergie (ΔG_{Et}); ^{a)} réf. [131] ^{b)} réf. [132] ^{c)} réf. [133] ^{d)} réf. [124] ^{e)} réf. [134] ^{f)} réf. [127]

E.3.6.3.1 9-cyano-anthracène (CNA)

Les mesures effectuées avec le 9-cyano-anthracène montrent une constante de vitesse de « *quenching* » très élevée avec le pyrène ($\log(k_q) = 10$).

E.3.6.3.2 9,10-diphényl-anthracène (DPA)

Le DPA a été choisi parce qu'il est un moins bon accepteur d'électron et un peu plus encombrant que le CNA. Ainsi la formation d'un exciplexe est défavorisée, puisque les molécules ne peuvent pas facilement adopter une géométrie face-à-face. Le « *quenching* » étant si faible avec le pyrène, il ne fut pas possible de déterminer sa constante de vitesse en fluorimétrie. Une tentative a été effectuée par TC-SPC, avec une concentration de 30 mM

de pyrène, mais nous n'avons observé aucun « *quenching* ». Malheureusement, la mesure correspondante avec le biphénylène n'a pas pu être effectuée (absorption du Bi à la longueur d'onde d'excitation).

E.3.6.3.3 Pérylène (Pe)

Le Pe, quant à lui, forme aussi des exciplexes avec nos donneurs, c'est pourquoi nous avons choisi un de ses dérivés, le 3-cyano-pérylène, qui possède un ΔG_{et} moins endergonique.

E.3.6.3.4 3-cyano-pérylène (CNPe)

E.3.6.3.4.1 Propriétés physico-chimiques

Le 3-cyano-pérylène a été synthétisé par M. Jean-Luc Roulin. Le potentiel de réduction de -1.36 V (voltammétrie cyclique, dans 0.1 M de tetrabutylammonium-hexafluorophosphate dans l'acétonitrile) a été mesuré par Mme Ana Morandeira et M. le Prof. Peter Belser. L'énergie de l'état singulet, $E_S = 2.66$ eV, a été déterminée à l'aide des spectres d'absorption et de fluorescence (Figure 58).

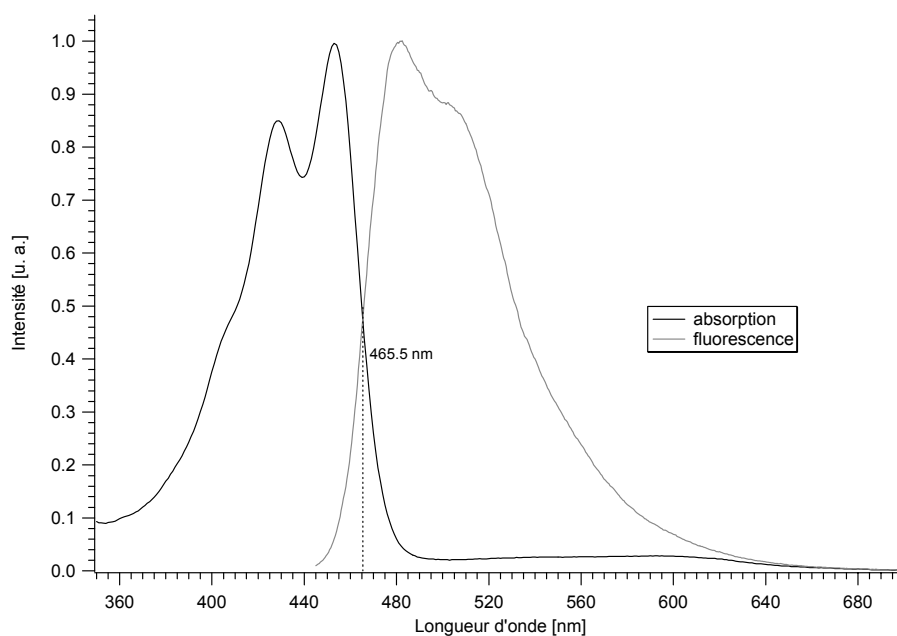


Figure 58 Spectres d'absorption et de fluorescence du 3-cyano-pérylène.

La durée de vie de 6.06 ns a été mesurée par TC-SPC (Figure 59).

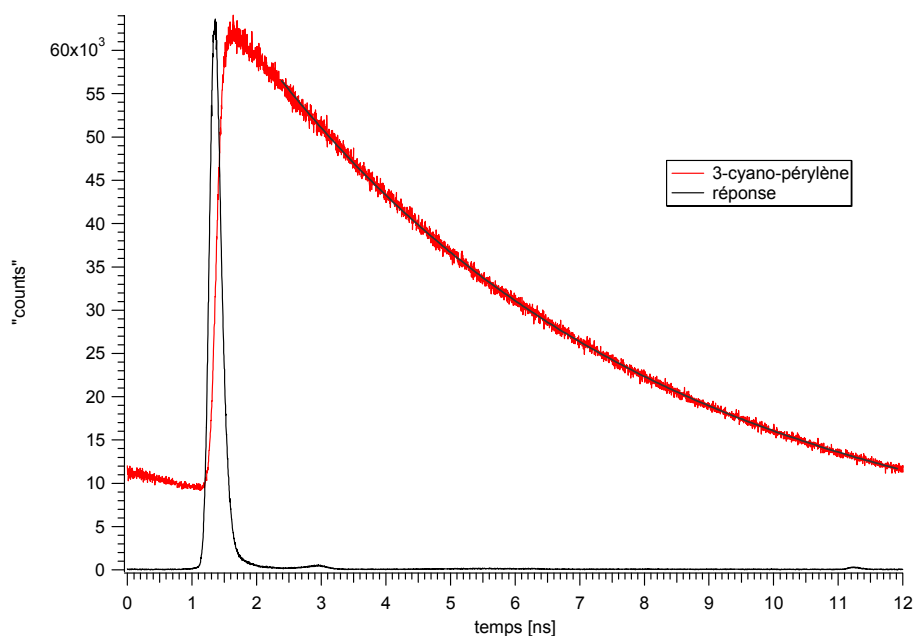


Figure 59 Cinétique de la fluorescence du 3-cyano-pérylène

E.3.6.3.4.2 Mesures effectuées

La Figure 60 montre l'exciplexe formé entre le 3-cyano-pérylène et le pyrène (20 mM).

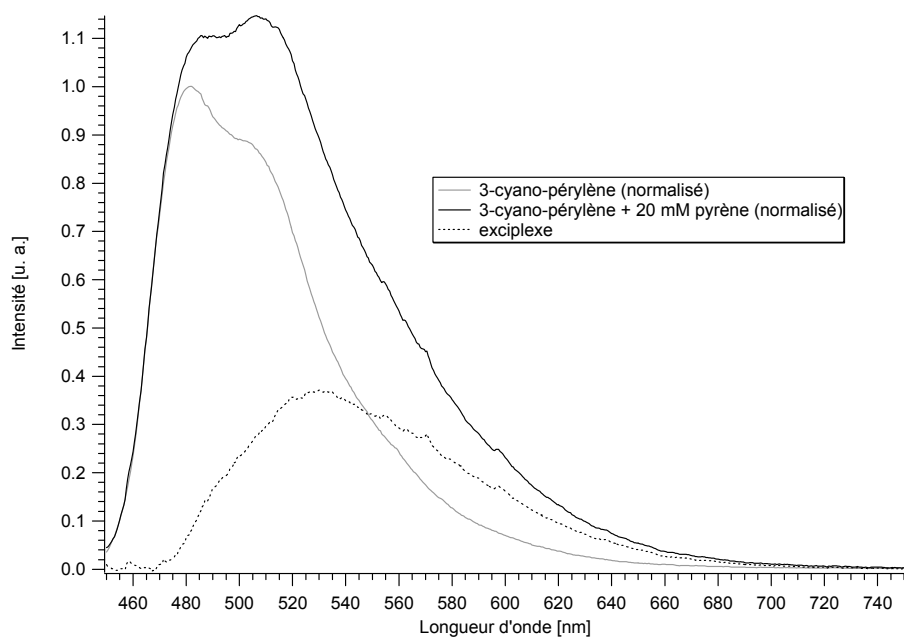


Figure 60 Spectres de fluorescence du CNPe sans et avec pyrène (20 mM) et de l'exciplexe formé.

E.3.6.4 Autres molécules ?

Nous avons cherché pour ce travail des dérivés de la benzoquinone, vu qu'ils possèdent un état triplet de « longue » durée de vie (plus petites concentrations de « *quencher* » nécessaire pour observer l'extinction de la molécule). Malheureusement, aucune de ces molécules ne possède les propriétés adéquates [135, 136].

Quelques essais ont été effectués avec le Nil rouge; des résultats très particuliers ont été obtenus: lors du « *quenching* » avec le pyrène, on a relevé une faible diminution de l'intensité de la fluorescence accompagnée d'un déplacement bathochromique de la bande. Un test a été effectué en préparant une solution de Nil rouge dans les solvants acétonitrile et acétonitrile mélangé à différentes concentrations de toluène. Dans ces conditions, seule une faible diminution de l'intensité, pour une absorbance constante, a été observable. Ce qui est tout à fait inattendu puisque le toluène ne devrait pas jouer le rôle de « *quencher* » ! Le déplacement bathochromique n'est alors pas dû au changement de polarité de la solution !

Le rétinol aurait aussi été un accepteur envisageable, mais son isomérisation *cis-trans* aurait passablement compliqué l'interprétation des résultats.

E.3.6.5 Transfert d'électron retour

Puisque toutes les tentatives ont été infructueuses, nous avons tout de même essayé d'observer la recombinaison des charges à l'aide de la technique des réseaux transitoires, bien que le domaine spectral dans lequel on peut exciter l'accepteur, soit très restreint (400 à 415 nm). A cette fin, deux molécules ont été sélectionnées : le 9,10-dicyano-anthracène (DCA) et le 2,6,9,10-tetracyano-anthracène (TCA).

	E_{red} (V) vs SCE (AN)	$E_S^a)$ [eV]	ΔG_{et} [eV]	ΔG_{RC} [eV]	$E_T^a)$ [eV]	ΔG_{Et} [eV]	$\tau_{flu}^a)$ [ns]
9,10-dicyano-anthracène	-0.98 ^{b)}	2.89	-0.55	-2.34	1.79	0.22	16.5
2,6,9,10-tetracyano-anthracène	-0.45 ^{c)}	2.89	-1.08	-1.81	1.64	0.37	17.7

Tableau 14 Potentiels de réduction (E_{red}), énergies des états singulet (E_S), triplet (E_T) et durée de vie de fluorescence (τ_{flu}) du DCA et du TCA, ainsi que les énergies libres de transfert d'électron (ΔG_{et}), transfert d'énergie (ΔG_{Et}) et recombinaison des charges (ΔG_{RC}); ^{a)} réf. [132] ^{b)} réf. [131] ^{c)} réf. [137]

E.3.6.5.1 9,10-dicyano-anthracène (DCA)

Avant de passer au transfert d'électron retour, des mesures de « *quenching* » ont été effectuées avec le 9,10-dicyano-anthracène. Elles montrent une constante de vitesse de « *quenching* » très élevée aussi bien avec le biphénylène qu'avec le pyrène.

	ΔG_{et}	$\log(k_q)$
biphénylène	-0.564	> 10
pyrène	-0.550	> 10

Figure 61 Constantes de « *quenching* » entre le DCA et Bi / Py dans AN

E.3.6.5.2 2,6,9,10-tétracyano-anthracène (TCA)

Finalement, afin d'éviter d'avoir une recombinaison de charges beaucoup trop lente, nous avons choisi le TCA comme accepteur.

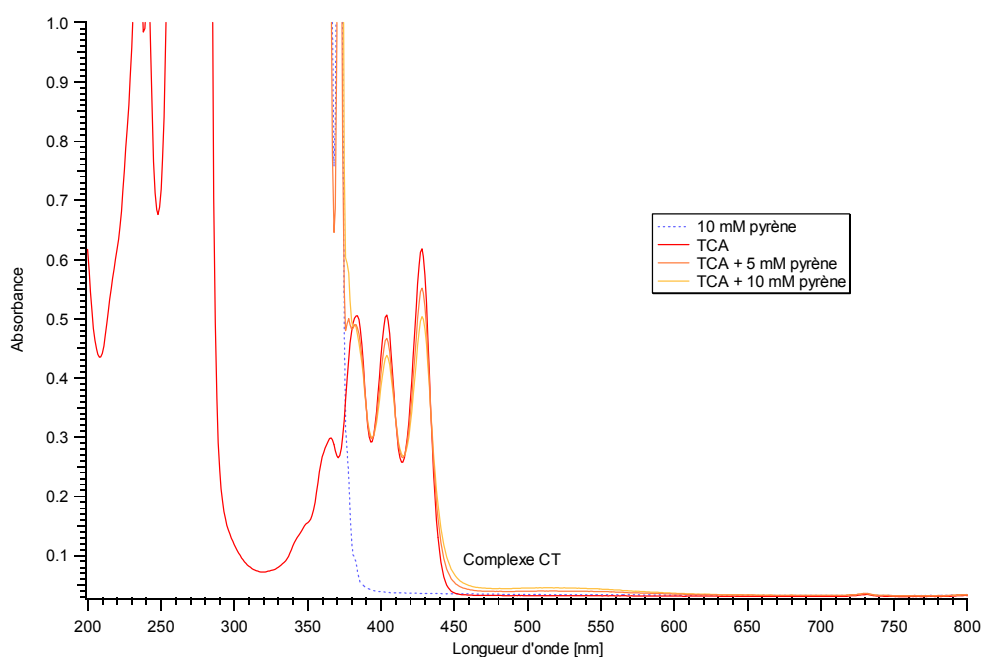


Figure 62 Spectre d'absorption du pyrène (10 mM) et du TCA à différentes concentrations de pyrène.

Observation d'un complexe de transfert de charge.

Le TCA forme un complexe de transfert de charge (CT) avec le pyrène; de ce fait, lorsque l'on excite dans cette bande, on crée immédiatement une paire d'ions. Il est intéressant de voir que, pour les mêmes concentrations, le TCA ne forme pas de complexe de transfert de charge avec le biphénylène.

L'échantillon a été préparé de manière à avoir une absorbance d'environ 0.3 à la longueur d'onde d'excitation dans une cuvette de 1 mm d'épaisseur. La première mesure a été effectuée à une concentration de 10 mM de pyrène. Seul le TCA* a été observable. Le transfert d'électron n'a pas été détecté (nous n'avons pas observé d'ions radicalaires), car il devait être beaucoup trop lent. Dans une seconde étape, la concentration de Py a été augmentée à 0.1 M. Une concentration beaucoup plus élevée de « *quencher* » aurait été nécessaire, mais ce dernier aurait commencé à absorber à la longueur d'onde d'excitation (surtout pour le Bi). Quelques tests infructueux ont aussi été effectués avec le Bi. Il serait très intéressant de répéter cette expérience dans un proche avenir, lorsque le laboratoire sera équipé d'un NOPA. Avec cet appareil, il sera possible d'exciter l'accepteur d'électron à différentes longueurs d'onde. Ainsi on ne sera plus du tout limité à 400 ± 15 nm, et l'on pourra utiliser de plus grandes concentrations de « *quencher* », afin de pouvoir observer la recombinaison de charges dans des temps très courts sans que ces « *quenchers* » n'absorbent à l'endroit où l'on excite. Il sera alors aussi possible d'étudier d'autres molécules.

E.3.6.6 5,12-tétracènequinone – énergie triplet défavorable

E.3.6.6.1 Propriétés physico-chimiques de la tétracènequinone

Nous avons malgré tout tenté d'effectuer des mesures avec la 5,12-tétracènequinone, dont l'énergie du triplet est fortement supérieure à celle des deux donneurs. De plus *et* est beaucoup moins exergonique que *Et* ($\Delta G_{et} - \Delta G_{Et} = 0.37$ eV) !

	E_{red} [V] vs SCE	E_T [eV]	ΔG_{et} [eV]	ΔG_{Et} [eV]
TQ	-1.02 ^{a)}	2.43 ^{b)}	-0.05	-0.42

Tableau 15 Potentiels d'oxydation et de réduction (E_{red}), énergie de l'état triplet (E_T) de la tétracènequinone, ainsi que les énergies libres du transfert d'électron (ΔG_{et}) et du transfert d'énergie (ΔG_{Et}); ^{a)} réf. [138], ^{b)} réf. [139]

E.3.6.6.2 Techniques expérimentales

Le grand avantage dans l'utilisation de cette molécule réside dans la longue durée de vie de son état triplet T_1 . De très petites concentrations de pyrène et de biphenylène sont ainsi suffisantes pour observer le « *quenching* ». C'est pourquoi la tétracènequinone a pu être excitée, à l'aide de l'OPO, à une longueur d'onde de 425 nm (8 mJ), sans que les deux donneurs n'absorbent. Les cinétiques ont été mesurées à 480 nm, près du maximum de la bande d'absorption du triplet de la tétracènequinone. Le spectre d'absorption transitoire de la TQ mesuré dans le benzène est comparable à celui publié dans la thèse de Pilloud [28]. Les cinétiques suivent une loi du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse de « *quenching* » a été extraite à l'aide d'un graphe de Stern-Volmer. Les mesures de photoconductivité ont été effectuées à l'aide de notre cellule habituelle.

E.3.6.6.3 Résultats dans l'acétonitrile

Les cinétiques de la décroissance de l'état triplet de la tétracènequinone ont été enregistrées à cinq concentrations différentes de Bi (Figure 63) et de Py (Figure 64).

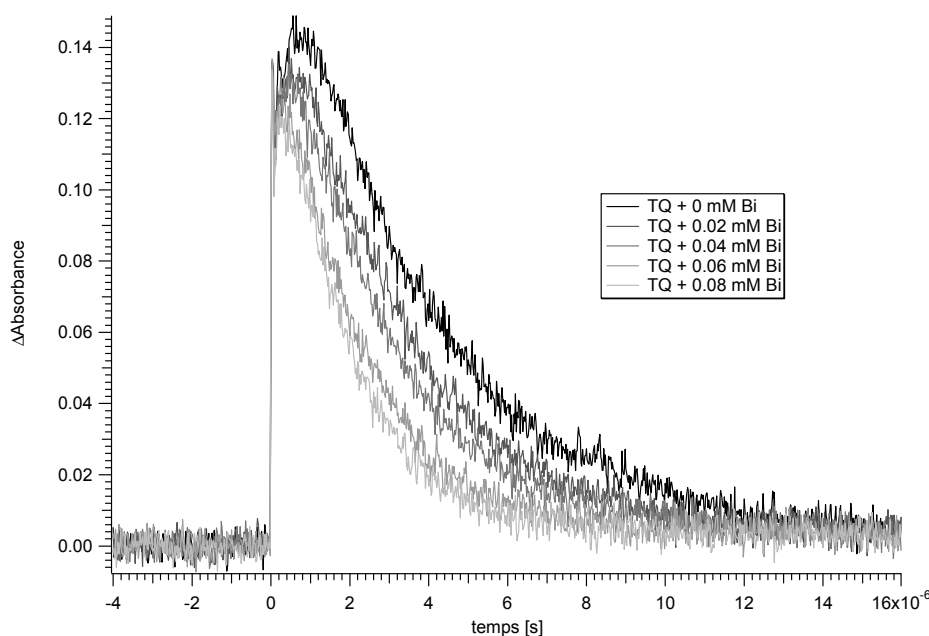


Figure 63 Cinétiques de la décroissance du triplet de la TQ à différentes concentrations de biphenylène dans l'acétonitrile.

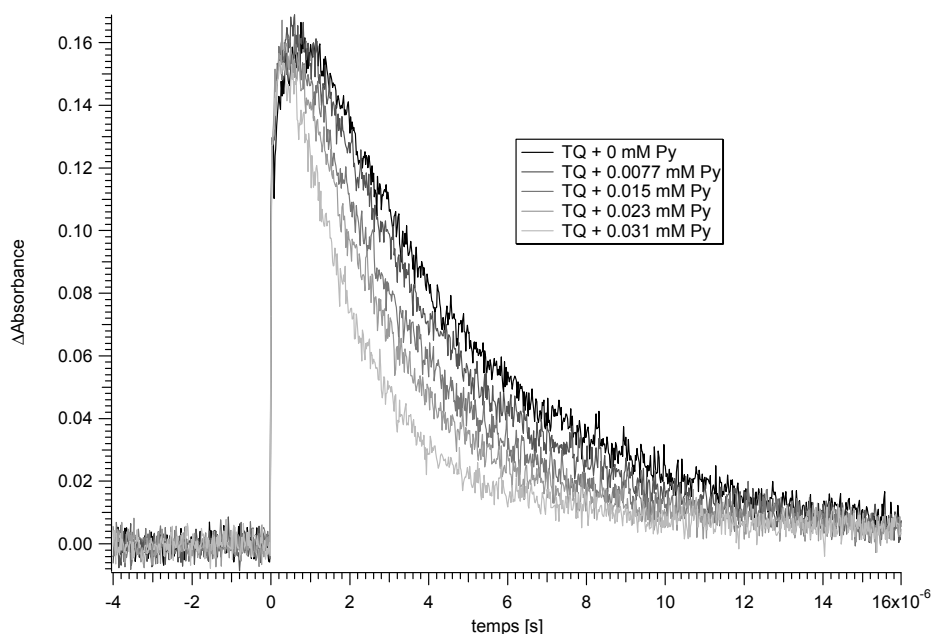


Figure 64 Cinétiques de la décroissance du triplet de la TQ à différentes concentrations de pyrène dans l'acétonitrile.

Le spectre d'absorption du radical anion de la TQ, qui a été enregistré par Sarbach, contient des maxima aux longueurs d'onde suivantes : 391 nm et 410 nm qui sont larges et intenses, 559 nm et 615 nm qui sont larges et moyennement intenses. Le spectre d'absorption du radical cation du Bi présente des maxima à 490 nm et à 528 nm (bandes larges) et celui du radical cation du Py à 438 nm, 449 nm (bande étroite et intense) et 663 nm [140]. L'apparition d'une bande d'absorption liée à un ion radicalaire n'a pas pu être observée à ces différentes longueurs d'onde! Le Tableau 16 montre les résultats obtenus.

	ΔG_{et} [eV]	ΔG_{Et} [eV]	$\log(k_q)$
biphényle	-0.064	-0.42	9.50
pyrène	-0.050	-0.35	9.69

Tableau 16 Constantes de « quenching » entre la TQ et Bi / Py dans AN

On observe que les constantes de vitesse de « quenching » obtenus sont très proches, dans l'erreur expérimentale. Comme il a déjà été mentionné et comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus, le transfert d'énergie est bien plus favorable que le transfert d'électron.

Pour cette raison, des mesures de photoconductivité ont été effectuées pour pouvoir mettre en évidence la formation d'ions libres en solution et ainsi le transfert d'électron.

Les mesures de photoconductivité effectuées entre la TQ et le Bi (Figure 65) et entre la TQ et le Py montrent les mêmes tendances. Sans donneur, on observe une lente montée du photocourant de la tétracènequinone ($\Phi_{ion} \approx 0.1$), qui est sûrement due à l'annihilation triplet-triplet [67]. Dans une solution de TQ contenant 10 mM de Bi, plus aucun ion libre n'est observable dans la solution, ce qui indique que l'état triplet est bien « *quenché* », mais ne prouve pas qu'il s'agisse d'un transfert d'électron (pas d'ions libres)!

	Concentration	Φ_{ion}
biphénylène	env. 10 mM	< 0.01
pyrène	env. 10 mM	0.02

Tableau 17 Rendement d'ions entre la TQ* et Bi / Py dans AN

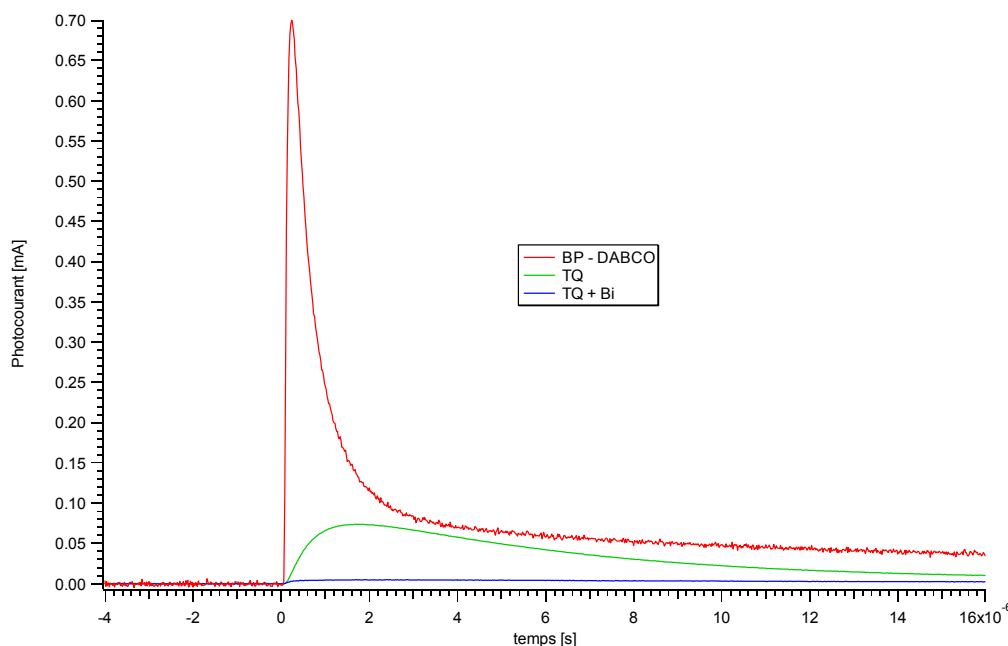


Figure 65 Cinétiques de photoconductivité de la tétracènequinone (absorbance 0.5 à 425 nm) avec et sans biphénylène comparé à une solution de benzophénone/DABCO 20 mM ($\Phi_{ion} = 1$) dans l'acétonitrile.

E.3.6.6.4 Résultats dans le benzène

Des mesures ont également été effectuées dans le benzène. Puisque ce solvant est non-polaire (aucune stabilisation des ions libres n'y est attendue), l'énergie libre de Gibbs pour le transfert d'électron devient défavorable. Pour avoir un ordre de grandeur de cette dernière, elle a été calculée² en utilisant l'équation de Weller :

$$\Delta G_{et} = q \cdot (E_{ox}(D) - E_{red}(A)) - E^* - \frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_s \cdot d} - \frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{37.5} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{E-10})$$

où E^* est l'énergie de l'état singulet, respectivement de l'état triplet, d est la distance entre les centres des deux molécules et r est le rayon ionique effectif du cation radicalaire du donneur D et de l'anion radicalaire de l'accepteur A.

Ainsi, pour $d = 7 \text{ \AA}$ et pour $r = 3.5 \text{ \AA}$, l'énergie libre de Gibbs devient très endergonique, $\Delta G_{et} = +0.73 \text{ eV}$!

Par contre, l'énergie libre de Gibbs pour le transfert d'énergie, ΔG_{Et} , devrait être indépendante du solvant. Ainsi, à titre de comparaison, le transfert d'électron a simplement été « désactivé ». La même technique de mesure que celle décrite précédemment a été utilisée pour la détermination de la constante de vitesse de « *quenching* ». La Figure 66 montre un graphe de Stern-Volmer pour le « *quenching* » entre la TQ et le Bi dans le benzène.

Le Tableau 18 montre les résultats obtenus.

	$\Delta G_{Et} \text{ [eV]}$	$\log(k_q)$
biphénylène	-0.42	8.86
pyrène	-0.35	9.43

Tableau 18 Constantes de « *quenching* » entre la TQ et Bi / Py dans benzène

² Peut directement être calculé sur le site web du Prof. J. W. Verhoeven
(<http://orgwww.chem.uva.nl/cgi-bin/weller>)

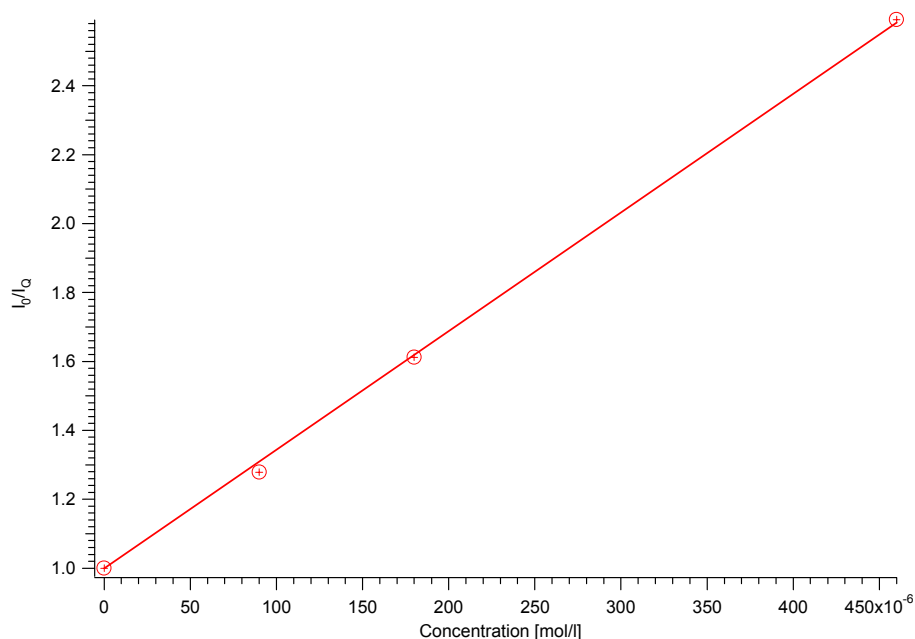


Figure 66 Graphe de Stern-Volmer entre la TQ et le Bi dans le benzène

A première vue, il est surprenant d'observer une grande différence des constantes de vitesse de « *quenching* » avec le biphenylène et le pyrène. Malgré un ΔG_{Et} assez proche, cette différence est de l'ordre d'un facteur 4. Puisque le mécanisme de transfert d'électron a été désactivé, ces constantes de vitesse de « *quenching* » doivent être liées au transfert d'énergie.

E.3.6.6.5 Observation et discussion des résultats

Des ions n'ont pu être mis en évidence dans l'acétonitrile ni en absorption transitoire, ni en photoconductivité. Malheureusement, il n'est pas possible de distinguer le « *quenching* » par transfert d'électron (*et*) de celui par transfert d'énergie (*Et*). Mais il est tout à fait possible que les deux mécanismes aient lieu. Il est clair que, à des temps longs, le produit thermodynamiquement le plus stable est préférentiellement formé (Figure 67).

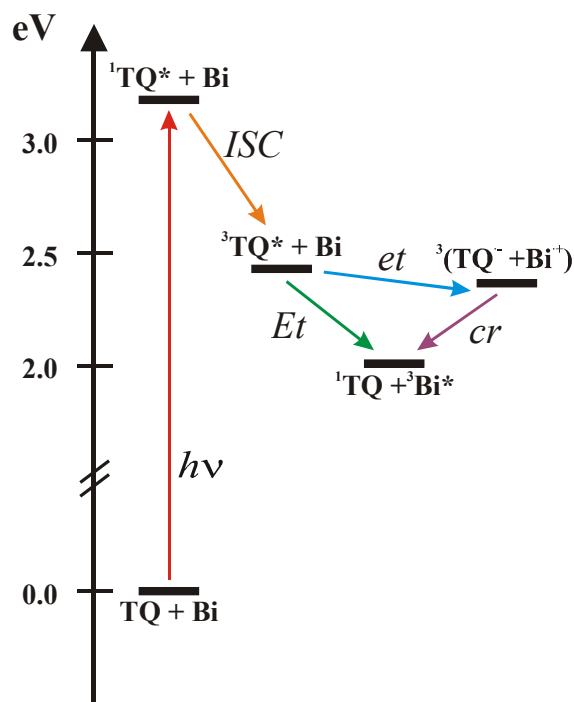


Figure 67 Chemins réactionnels possibles entre TQ et Bi (ou Py)

Pour pouvoir différencier ces deux mécanismes, il faudrait mesurer la dynamique de « *quenching* » dans une échelle temporelle bien plus courte (ps) et montrer que le mécanisme de transfert d'énergie ne suit pas le mécanisme de Dexter, mais que l'on a une succession de deux transferts d'électrons (*et* + *cr*). Les dispositifs expérimentaux à disposition ne permettent pas la distinction entre ces deux mécanismes de « *quenching* », puisque nous ne disposons pas d'une source d'impulsion fs ou ps dans un domaine spectral entre 450 et 410 nm.

Il est à noter que Claudia Högemann avait démontré dans sa thèse [78, 141] que, pour des systèmes semblables, le transfert d'énergie ne suivait pas le mécanisme de Dexter, mais une succession de deux transferts d'électrons.

Dans le benzène, cette différence des constantes de vitesse de « *quenching* » devrait exclusivement être liée au transfert d'énergie, qui suit le mécanisme de Dexter. Pour que ce mécanisme soit efficace, il faut que les molécules soient en contact. Closs et al. ont montré que, comme pour le transfert d'électron, le transfert d'énergie dépendait aussi d'une matrice de couplage, V_{ET} , et que cette dernière est liée à la matrice de couplage du transfert d'électron, V [142, 143]. Les effets observés dans le benzène sont dus à un V_{ET} différent, ce

qui implique que V devrait aussi être différent ! Ainsi, il sera très difficile de pouvoir isoler le terme coulombique C .

E.3.7 Conclusion

Il n'est pas facile de trouver l'accepteur idéal pour effectuer ces mesures. Soit le ΔG_{et} est trop négatif et le transfert d'électron photoinduit est beaucoup trop rapide, soit le ΔG_{et} est trop positif; dans ce cas, on observe généralement la formation d'un exciplexe. Celle-ci est encore accentuée par la planarité des donneurs étudiés et ceci même dans l'acétonitrile [66]. Beaucoup de molécules envisageables pour cette étude possèdent une énergie de l'état triplet trop élevée ! Ce qui ne facilite pas la recherche de l'accepteur idéal.

Le fait que le biphénylène absorbe encore bien au-delà de 400 nm exclut les mesures dans les temps plus courts que la nanoseconde (comptage de photon individuel corrélé en temps, réseau transitoires, absorption transitoire), puisque les sources d'excitation sont limitées à $400/(800) \pm 15$ nm pour le laser fs et à 355/532 nm pour le laser ps.

Comme il a été vu au paragraphe précédent, le fait que les coefficients des HOMOs de ces deux donneurs ne soient pas disposés de la même façon peut passablement compliquer cette étude. Ainsi le couplage électronique V pourrait être différent. Il ne faut pas oublier que l'énergie de réorganisation du solvant devrait aussi être différente pour ces deux molécules.

Il serait intéressant de trouver deux autres molécules quasi-isospectrales, de même grandeur et d'orbitales frontières très similaires !

E.4 Effet isotopique sur la dynamique de la recombinaison des charges dans des paires d'ions en contact

E.4.1 Introduction

Il existe une très grande controverse concernant le mécanisme de la recombinaison des charges (*cr*) de paires d'ions formées à partir du « *quenching* » par transfert d'électron (*et*) du 9,10-dicyano-anthracène (DCA) par de faibles donneurs.

Le produit primaire du « *quenching* » est une paire d'ions en contact (CIP) qui possède une faible fluorescence, du style exciplexe.

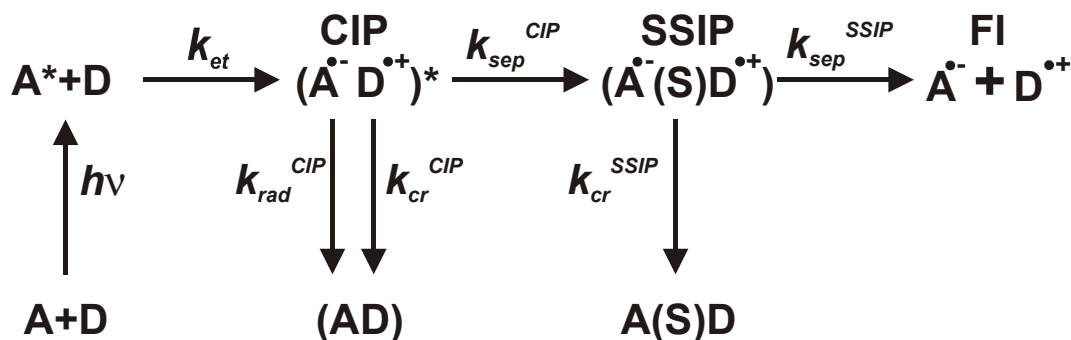


Figure 68 Chemins réactionnels montrant la formation d'une CIP et de la *cr* résultante

Il a été argumenté que la recombinaison des charges à l'intérieur de la CIP est extrêmement lente et qu'elle prend place dans la paire d'ions séparés par le solvant (SSIP), où les distances interioniques sont plus grandes. Nous avons effectué des mesures sur l'effet isotopique du deutérium, aussi bien sur la durée de vie de la fluorescence du CIP que sur le rendement d'ions libres. Les effets isotopiques observés ne peuvent être expliqués qu'à l'aide d'un mécanisme où la recombinaison des charges a lieu dans la CIP et où la SSIP ne joue pas un rôle significatif.

E.4.2 Quelques tests effectués dans le cyclohexane

Les figures suivantes montrent le spectre de fluorescence des exciplexes formés entre le DCA et 0.1 M de durène (DUR), respectivement entre le DCA et 0.05 M d'hexaméthylbenzène (HMB) à différents niveaux de deutération dans le cyclohexane (CH). L'absorbance du DCA est d'environ 0.2 à la longueur d'onde d'excitation.

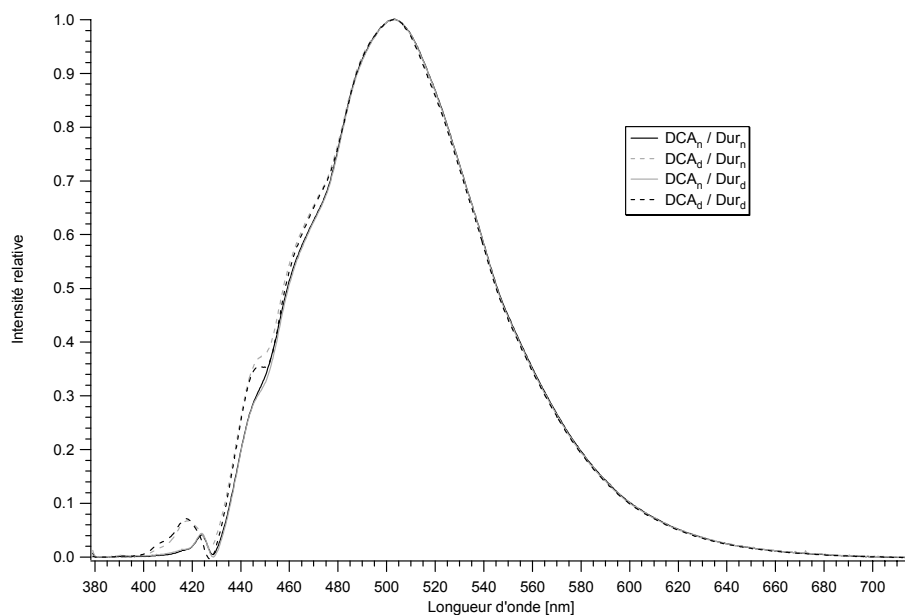


Figure 69 Spectres de fluorescence des exciplexes formés entre le $\text{DCA}_{n,d}$ et le $\text{DUR}_{n,d}$ dans le CH.

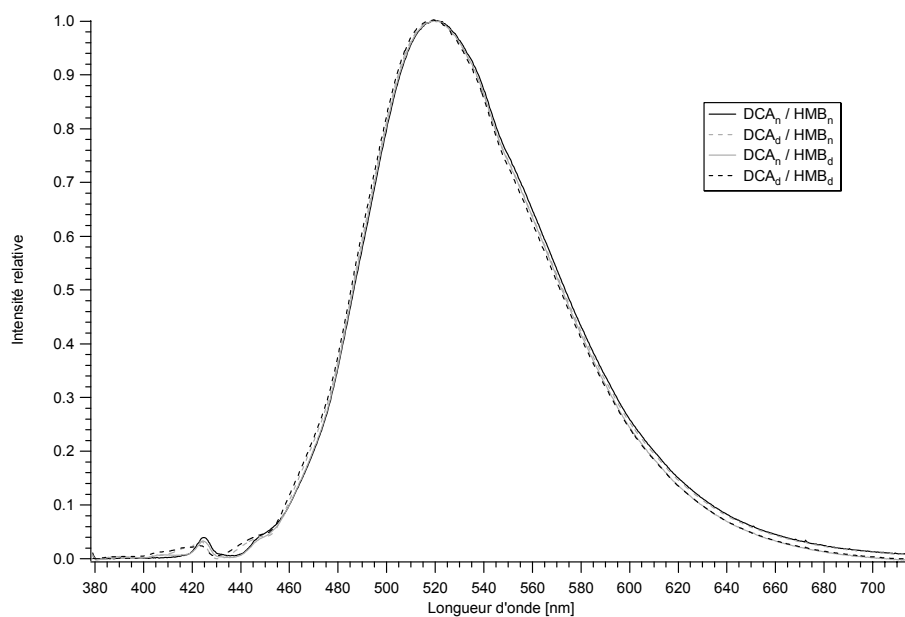


Figure 70 Spectres de fluorescence des exciplexes formés entre le $\text{DCA}_{n,d}$ et le $\text{HMB}_{n,d}$ dans le CH.

La figure suivante montre le « *quenching* » du DCA_n (abs. ≈ 0.2 à 365 nm) par le DUR_n :

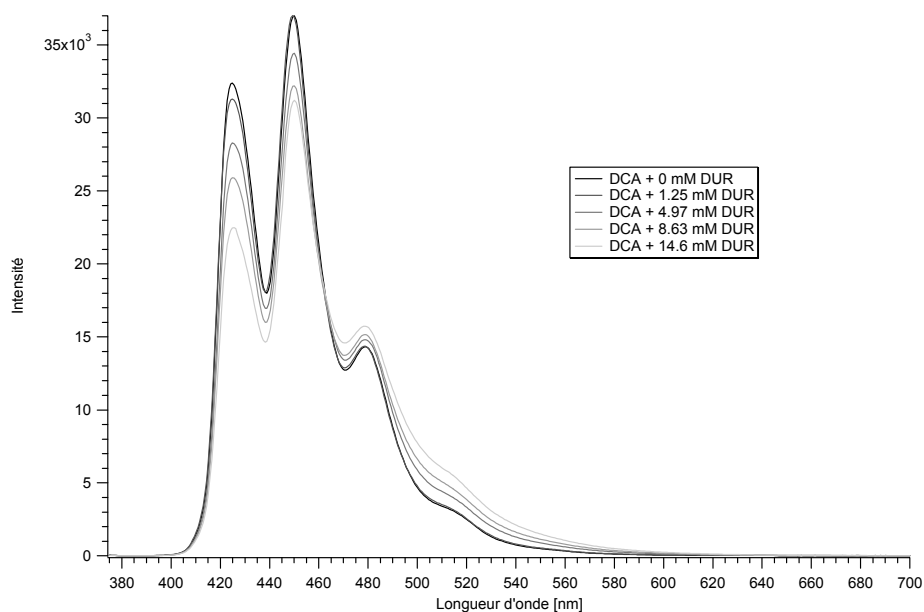


Figure 71 « *Quenching* » du DCA_n par le DUR_n à différentes concentrations

La constante de vitesse du « *quenching* » a été déterminée à 425 nm, où seule la fluorescence du DCA_n est observée aux concentrations utilisées (<14.6 mM).

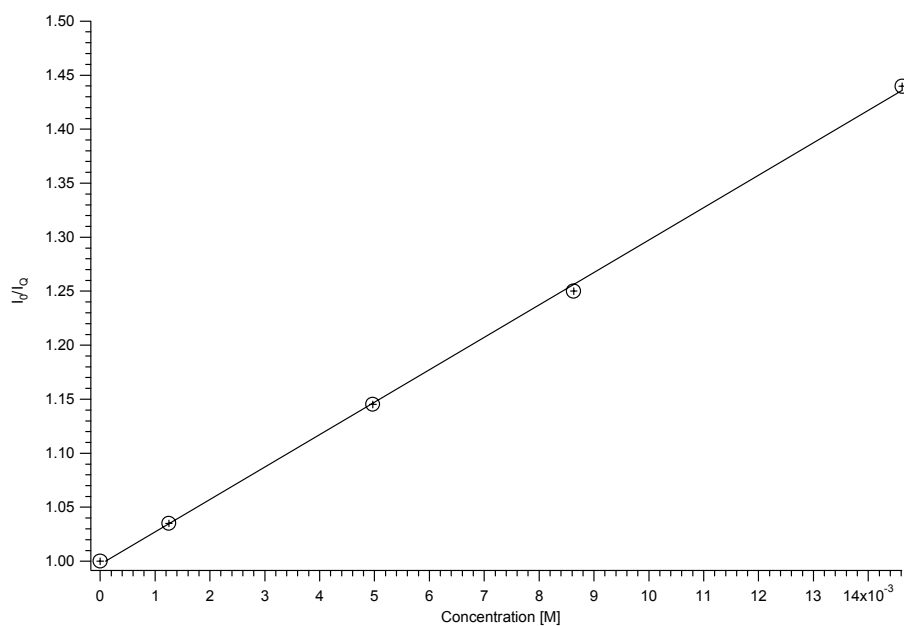


Figure 72 Graphe de Stern-Volmer du « *quenching* » du DCA_n par le DUR_n

La constante de vitesse du « *quenching* » du DCA par le durène est extraite à l'aide de la relation de Stern-Volmer : $k_q = 2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Les durées de vie de la fluorescence des exciplexes ont été mesurées dans le cyclohexane à une longueur d'onde de 580 nm. La longueur d'onde d'excitation était de 355 nm (dispositif ns). Ni dans le système DCA_{n,d}/DUR_{n,d}, ni dans le système DCA_{n,d}/HMB_{n,d}, la durée de vie n'est significativement différente selon la deutération. Dans le premier système, elle se situe autour des 37 ns, alors que dans le second elle est d'environ 67 ns.

Le rendement quantique a été déterminé en mesurant la cinétique de la luminescence entière. Seul un filtre « *cutoff* » à 380 nm a été placé devant le guide de lumière. Le signal a été intégré et comparé à celui obtenu avec le fluoranthène, qui a été utilisé comme référence. Ce dernier a un rendement quantique de fluorescence de 0.3 [144]. La mesure a été répétée en utilisant une seconde référence, le 2-amino-anthracène, qui a un rendement de fluorescence de 0.5 [127]. Les deux mesures ont donné un rendement quantique de fluorescence de l'exciplexe d'environ 1.

Dans le cyclohexane, on n'observe pas de déplacements significatifs des bandes. Aucun effet deutérium n'a été observé sur les durées de vie des exciplexes, ce qui peut être expliqué par le rendement quantique de fluorescence unitaire de ces derniers.

E.4.3 Publication II



18 August 2000

Chemical Physics Letters 326 (2000) 321–327

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

www.elsevier.nl/locate/cplett

Deuterium isotope effect on the charge recombination dynamics of contact ion pairs formed by electron-transfer quenching in acetonitrile

Pierre-Alain Muller ^a, Claudia Högemann ^a, Xavier Allonas ^b, Patrice Jacques ^b,
Eric Vauthey ^{a,*}

^a Institut de Chimie-Physique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland

^b Département de Photochimie Générale, UMR CNRS 7525, Université de Haute-Alsace, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse, France

Received 2 May 2000; in final form 3 July 2000

Abstract

The deuterium isotope effect on the fluorescence lifetime of contact ions pairs (CIP) composed of 9,10-dicyanoanthracene and weak aromatic electron donors in acetonitrile has been investigated. For all pairs studied, an increase of the emission lifetime with increasing deuterium substitution on both the electron acceptor and the electron donor was observed. The free ion yield shows the same variation upon deuteration. It is concluded that the efficiency of free ions formation is essentially determined by the competition, within the CIP, between charge recombination and dissociation into free ions and that loose ion pairs do not play a significant role. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

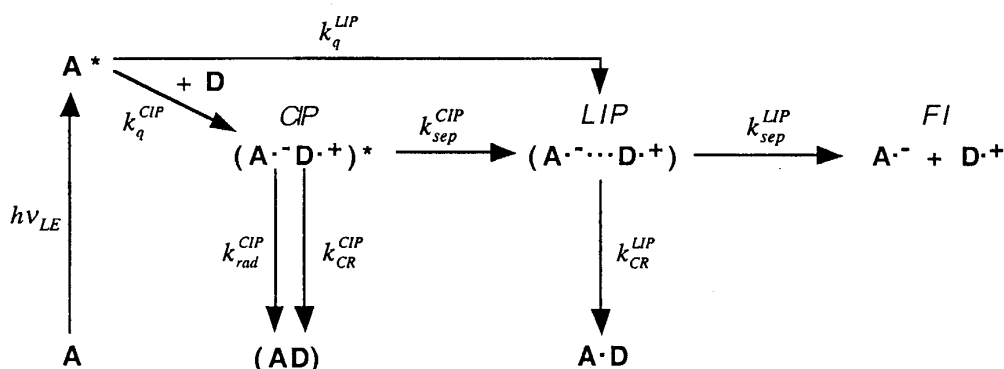
1. Introduction

Since the pioneering work of Weller and co-workers, bimolecular electron-transfer (ET) quenching in polar solvents is known to result into the formation of geminate ion pairs (GIP) [1]. The GIP dynamics is often discussed in terms of contact or compact ion pairs (CIP) and solvent separated or loose ion pairs (LIP) as shown in Scheme 1 [2–5]. CIPs are generally formed upon direct excitation in the charge-transfer (CT) band of ground state complexes. This species is characterised by a weak fluorescence in polar solvents [5]. CIPs can also be

generated by diffusional ET quenching (k_q^{CIP} in Scheme 1), when the free energy of this process is small ($\Delta G_{\text{ET}} > \sim -0.4$ eV) [6,7]. As in the latter case, the CT character of the resulting intermediate is not really unity, the appellation exciplex is probably more appropriate. However, to avoid confusion the name CIP will be used throughout this Letter even if the CT character is not full. More exergonic diffusional ET quenching reactions seem to lead directly to the formation of the LIP (k_q^{LIP} in Scheme 1) [8].

In principle, charge recombination (CR) can take place in both CIP and LIP. The relative magnitude of CR in CIP and LIP is a subject of controversy. Investigations by Mataga and co-workers on CIPs formed by direct excitation of the ground state complex have shown that, in most cases, CR was taking place within the CIP only and that the LIP was not

* Corresponding author. Fax: +41-26-300-9737; e-mail: eric.vauthey@unifr.ch



involved, i.e. $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}} \gg k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$ [3,9]. CR within LIP was observed in a few cases only, and was substantially slower than in the corresponding CIP [10–12]. Gould, Farid and co-workers have intensively investigated the CR dynamics of ion pairs composed of 9,10-dicyanoanthracene (DCA) or 2,6,9,10-tetracyanoanthracene and methylbenzene derivatives [5,13]. These authors have observed that the decrease of the CIP fluorescence lifetime with decreasing the oxidation potential of the donor was weaker than that predicted for CR in the Marcus inverted region. From this, they have concluded that dissociation to the LIP is the main deactivation pathway of the CIP ($k_{\text{sep}}^{\text{CIP}} \gg k_{\text{CR}}^{\text{CIP}}$) and that CR essentially takes place in the LIP [5,14].

We have recently reported an investigation of the CR dynamics following the ET quenching of $^1\text{DCA}^*$ by various weak aromatic donors in ACN, where we showed that the decay of the ion pair population was identical to that of the CIP fluorescence [15]. This observation can be interpreted in two different ways:

Model 1: CR predominantly takes place in the CIP and the LIP does not play any significant role in the reaction ($k_{\text{sep}}^{\text{CIP}} \approx k_{\text{CR}}^{\text{CIP}}$ and $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}} \gg k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$).

Model 2: CR in the CIP is much slower than dissociation to the LIP, which is itself substantially slower than CR in the LIP ($k_{\text{CR}}^{\text{LIP}} \gg k_{\text{sep}}^{\text{CIP}} \gg k_{\text{CR}}^{\text{CIP}}$). In other words, $k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}$ is the rate determining step for CR in the LIP.

Although model 1 was more consistent with other direct investigations of the CR dynamics of CIPs, model 2 could not be unambiguously discarded [15].

We present here our investigation of the deuterium isotope effect on the CR dynamics of CIPs formed by diffusional ET quenching of $^1\text{DCA}^*$ by durene (DUR) and hexamethylbenzene (HMB) in ACN. These are weak donors, thus the free energy of ET is small ($\Delta G_{\text{ET}} = -0.12$ eV with DUR and -0.31 eV with HMB) and the quenching of $^1\text{DCA}^*$ results to the formation of a CIP. By comparing the effect of deuterium substitution on the CIP fluorescence lifetime and on the free ion yield, we will be able to clearly distinguish model 1 from model 2.

2. Experimental

2.1. Fluorescence lifetime measurements

Fluorescence lifetimes were measured using the time correlated single photon counting (TCSPC) technique. The frequency doubled output of a Kerr mode-locked Ti:Sapphire oscillator (Spectra-Physics Tsunami) pumped by a Nd:YVO₄ laser (Spectra-Physics, Millennia) was used for excitation. The pulses at 400 nm had duration of about 80 fs and energy of 0.1 nJ at 82 MHz. The fluorescence was collected at 90° and filtered through narrow bandpass filters, centred at 450 and 633 nm and located in front of the photomultiplier tube (Hamamatsu, H5783-P-01). The detector output was connected to the input of a TCSPC computer board module (Becker and Hickl, SPC-300-12). The full width at half maximum of the response was less than 200 ps.

The fluorescence time profiles were analysed by iterative reconvolution with the response function, assuming a two exponential kinetics corresponding to CIP formation and deactivation.

2.2. Free ion yield measurements

The free ion yields have been determined using photoconductivity [16]. The photocurrent cell has been described in detail previously [17]. The samples were excited at 355 nm using the frequency-tripled output of a Q-switched Nd:YAG laser (Continuum, Surelite II-10). The pulse had duration of 6 ns and energy of 7 mJ. The system benzophenone with 0.02 M 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane in ACN, which has a free ion yield of unity [18], was used as a standard.

2.3. Samples

9,10-dicyanoanthracene- d_8 (DCA_d) was synthesised according to the literature [19,20] using anthracene- d_{10} (Cambridge Isotopes) as starting material. 9,10-dicyanoanthracene (DCA , Kodak), durene (DUR , Fluka), durene- d_{14} (DUR_d , Cambridge Isotopes), hexamethylbenzene (HMB , Fluka) and hexamethylbenzene- d_{18} (HMB_d , Cambridge Isotopes) were recrystallised. Acetonitrile (ACN, Fluka UV grade) was used without further purification.

For fluorescence measurements, the absorbance of the sample solutions at 400 nm was around 0.2 on 1 cm, whereas the absorbance at 355 nm was 0.5 on 1 cm for photoconductivity. In both cases, the solutions were deoxygenated by Ar bubbling. No sample degradation was observed after the measurements. All experiments were performed at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the exciplex fluorescence spectra measured with the DCA/DUR and DCA_d/DUR_d pairs in ACN. Fig. 2 shows the time profile of the fluorescence intensity at 450 nm with DCA/DUR and at 633 nm with DCA/DUR and DCA_d/DUR_d . The decay at 450 nm is biexponential: the fastest component, with a relative amplitude of 0.91, is due to the diffusional ET quenching of $^1DCA^*$, while the slowest component with a relative amplitude of 0.09,

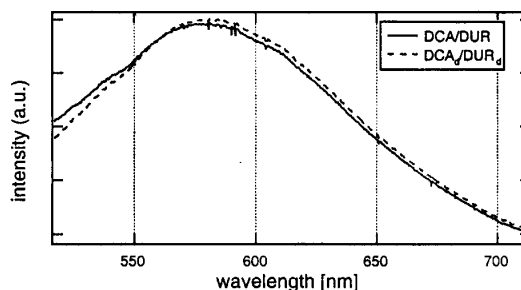


Fig. 1. Uncorrected exciplex fluorescence spectra measured with DCA/DUR and DCA_d/DUR_d in ACN.

is due to the emission of the CIP, which is also present at this wavelength. The time profile at 633 nm is also biexponential: the initial rise corresponds to the formation of the CIP upon ET quenching of the excited precursor and its time constant is the same as that of the fast 450 nm component, whereas the decay reflects the deactivation of the CIP. No CT band due to the formation of a ground state complex was observed in the absorption spectra of the various A/D pairs. This confirms that the CIP is truly formed upon diffusional ET quenching (k_q^{CIP} in Scheme 1) and not by direct excitation of a ground state complex. Similar fluorescence time profiles have been measured with the other acceptor/donor (A/D) pairs. The decay times of the CIP emission are independent on the donor concentration ($[DUR] = 0.05\text{ M}$, 0.1 M and 0.2 M ; $[HMB] = 0.03\text{ M}$ and 0.05 M). This indicates that there is no significant equilibrium between the CIP and the locally excited state, $^1DCA^* + D$. This also eliminates the occurrence of self-quenching. The fluorescence lifetimes, τ_n , are listed in Table 1.

The lifetimes of the undeuterated CIPs are in good agreement with those already reported in the literature [8,15]. Table 1 and Fig. 2 show that the lifetime of the CIP increases noticeably with deuterium isotope substitution, the strongest effect occurring when both A and D are deuterated. As the fluorescence quantum yields of these CIPs are very small (< 0.05), the measured fluorescence decay constant, k_n , is given by:

$$k_n = \tau_n^{-1} \cong k_{sep}^{CIP} + k_{CR}^{CIP} \quad (1)$$

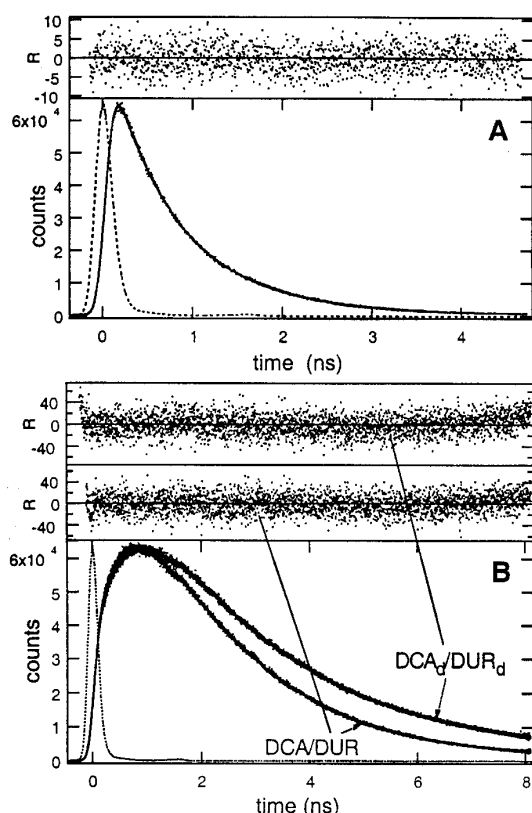


Fig. 2. (A) Fluorescence time profile at 450 nm measured with DCA/DUR; (B) Fluorescence time profiles at 633 nm measured with DCA/DUR and DCA_d/DUR_d (dots: experimental data; solid line: best double exponential fit; dotted line: response function; top graph: weighted residuals).

where $k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}$ is the rate constant of separation of the CIP to LIP or to free ions and $k_{\text{CR}}^{\text{CIP}}$ the rate constant of CR to the neutral ground state.

The exciplex emission spectrum is independent of the deuteration of A and D as shown in Fig. 1. This suggests that the energy gap between the CIP and the neutral ground state, hence the free energy for CR, ΔG_{CR} , is not affected by isotopic substitution. This is in agreement with the observation that the variation of the oxidation potential of methylbenzene derivatives upon deuteration is of the order of 5 mV [21]. Similarly, the absorption spectra of the ground state complexes as well the emission spectra of the CIPs composed of tetracyanobenzene and HMB, DUR and xylene have been reported to be unaffected by the

perdeuteration of the electron donors [22]. Moreover, the variation upon deuterium substitution of the CT absorption band maximum of complexes composed of tetracyanoethylene and methylbenzene derivatives is smaller than 150 cm⁻¹ [23].

The free ion yields, Φ_{ion} , measured with these A/D pairs are also listed in Table 1. The Φ_{ion} measurements were performed with the highest donor concentration used for the determination of the fluorescence lifetime. Except for HMB and HMB_d, which are poorly soluble in ACN, the donor concentration was enough to ensure a quenching efficiency of the excited precursor of more than 95%. Nevertheless, the listed Φ_{ion} values have been normalised to 100% quenching efficiency ($\Phi_q = 1$).

Table 1 shows that the isotope effect observed on the free ion yield is the same, within the experimental error, as that observed on the CIP decay constant. An increase of Φ_{ion} upon deuteration of the donor has already been reported for DCA/D pairs [21]. The effect of donor deuteration for DCA/DUR and DCA/HMB is close to that listed in Table 1. We will now reconsider models 1 and 2 described in Section 1 in the light of these new results.

Model 1: The LIP does not play any significant role in the CR process. In this case, the free ion yield is given by:

$$\Phi_{\text{ion}} = \Phi_q \cdot \frac{k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}}{k_{\text{fl}}} \cong \Phi_q \cdot \frac{k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}}{k_{\text{sep}}^{\text{CIP}} + k_{\text{CR}}^{\text{CIP}}} \quad (2)$$

where Φ_q is the quenching efficiency, which can be calculated from the Stern–Volmer constant of fluo-

Table 1

CIP fluorescence lifetimes and free ion yields of A/D pairs with various degrees of deuterium substitution and corresponding deuterium isotope effects (relative error on $\tau_{\text{fl}} = \pm 2.5\%$, absolute error on $\Phi_{\text{ion}} = \pm 0.005$)

A/D	τ_{fl} (ns)	$\tau_{\text{fl,d}}/\tau_{\text{fl,h}}$	Φ_{ion}	$\Phi_{\text{ion,d}}/\Phi_{\text{ion,h}}$
DCA/DUR	2.04		0.22	
DCA/DUR _d	2.54	1.24	0.28	1.27
DCA _d /DUR	2.70	1.32	0.30	1.36
DCA _d /DUR _d	2.88	1.41	0.33	1.5
DCA/HMB	1.60		0.09	
DCA/HMB _d	2.0	1.25	0.12	1.33
DCA _d /HMB	1.80	1.12	0.10	1.11
DCA _d /HMB _d	2.20	1.37	0.135	1.5

rescence quenching, K_{SV} , $\Phi_q = 1 - (K_{SV}[Q] + 1)^{-1}$.

According to this model, it is possible to determine both k_{sep}^{CIP} and k_{CR}^{CIP} using the CIP fluorescence decay constant and the free ion yield. The resulting rate constants are listed in Table 2. This table shows that, for a given A/D pair, the separation rate constant, k_{sep}^{CIP} , is not influenced by deuterium substitution and that the isotope effect observed on Φ_{ion} is only due to changes in k_{CR}^{CIP} . The dissociation of the CIP into free ions is essentially a diffusional process. We have recently shown that k_{sep}^{CIP} becomes larger with growing CT character of the CIP, which itself increases with the exergonicity of the primary ET quenching process, ΔG_{ET} [15]. The free energy of ET quenching can be calculated as $\Delta G_{ET} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E(S_1)$, $E_{ox}(D)$ and $E_{red}(A)$ being the oxidation and reduction potentials of D and A, respectively, and $E(S_1)$ being the energy of the excited precursor. As discussed above, the redox potentials of A and D are almost unaffected by deuterium substitution. The reduction potential of DCA amounts to -0.98 V versus SCE and the oxidation potentials of DUR and HMB are 1.78 and 1.59 V versus SCE, respectively [24]. Moreover, the absorption and fluorescence spectra of both DCA and DCA_d are identical, and thus $E(S_1)$ is the same for both acceptors and amounts to 2.88 eV [24]. Consequently, ΔG_{ET} , hence the CT character of the CIP, and k_{sep}^{CIP} can be expected to be independent of deuterium substitution. According to the Stokes–Einstein equation, the diffusion coefficient of a spherical particle is proportional to its radius. The average length of a C–D

bond in methane has been determined to be smaller than a C–H bond by less than 0.006 Å, due to the smaller vibrational amplitude of the C–D bond [25]. Therefore, the molecular volume should in principle decrease slightly upon deuterium substitution. However, the difference in molecular volume between HMB and HMB_d can be estimated to be smaller than 1% and thus the diffusion coefficients of HMB and HMB_d should be identical. Consequently, the absence of an isotope effect on k_{sep}^{CIP} is physically reasonable.

Turning now to the rate constant of CR, k_{CR}^{CIP} , it appears that the deuterium isotope effect depends on the extent of deuteration. When both A and D are deuterated, the isotope effect is of the order of 1.5–1.6. However, with A_d/D and A/D_d pairs, the effect is weaker and varies substantially from one D to another. However, the number of A/D pairs studied here is too small to attempt to find a correlation between the isotope effect and the nature of D. The magnitude of the isotope effect on k_{CR}^{CIP} is in agreement with those reported in the literature [22,26]. For example, k_H/k_D ratios of 1.6, 1.8 and 1.9 have been reported for the CR of CIPs formed by direct excitation in the CT band of ground state complexes composed of tetracyanobenzene with HMB, DUR and xylene, respectively, in non-polar solvents [22]. Such an effect on the ET dynamics is generally discussed within the framework of the semi-classical non-adiabatic ET theory [27]. In this model, the ET rate constant is proportional to the Franck–Condon weighted density of states, whose magnitude depends on the frequency of the modes coupled to the ET.

According to Gould et al. [8], the efficiency of CIP formation upon ET quenching of DCA by HMB is not unity, a parallel direct formation of the LIP being also operative. From indirect considerations, they have estimated the efficiency of CIP formation to be around 0.7. If this is really the case, the free ion yield might also be influenced by the competition, within the LIP, between CR and separation. Unfortunately, the decay of the ion pair population could not be determined due to the poor solubility of HMB in ACN. If CR also take place in the LIP, k_{sep}^{CIP} and k_{CR}^{CIP} can no longer be calculated using Eq. (2). However, the isotope effect observed on k_{fl} shows that CR in the CIP is still operative. Moreover, the

Table 2

Rate constants of CR and separation of the CIPs determined from Eq. (2) using the data listed in Table 1 and corresponding deuterium isotope effects

A/D	k_{CR}^{CIP} (10^8 s $^{-1}$)	$k_{CR,h}^{CIP} /$ $k_{CR,d}^{CIP}$	k_{sep}^{CIP} (10^8 s $^{-1}$)	$k_{sep,h}^{CIP} /$ $k_{sep,d}^{CIP}$
DCA/DUR	3.8		1.1	
DCA/DUR _d	2.8	1.36	1.1	1
DCA _d /DUR	2.6	1.46	1.1	1
DCA _d /DUR _d	2.3	1.65	1.1	1
DCA/HMB	5.7		0.6	
DCA/HMB _d	4.4	1.30	0.6	1
DCA _d /HMB	5.0	1.14	0.6	1
DCA _d /HMB _d	3.95	1.45	0.6	1

similarity of the isotope effects on k_{fl} and on Φ_{ion} , indicates either that CR in the LIP is not significant or that the isotope effects on $k_{\text{BET}}^{\text{CIP}}$ and $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$ are similar, which is physically reasonable.

Model 2: The CIP decays essentially via dissociation to the LIP, i.e. $k_{\text{fl}} \cong k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}$. Consequently, the free ion yield depends on the competition, within the LIP, between BET and further separation to free ions:

$$\Phi_{\text{ion}} = \Phi_{\text{q}} \cdot \frac{k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}}{k_{\text{sep}}^{\text{LIP}} + k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}} \quad (3)$$

It is important to note that, Φ_{ion} is, in this case, independent of the decay time of the CIP, i.e. of k_{fl} . Moreover, it is not possible to have access to the values of $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}$ and $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$. In some investigations, $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$ has been determined by assuming a constant value of $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}$ of $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ in ACN [13,28,29]. However, direct investigations of the dynamics of LIPs formed with other A/D pairs have shown that $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}$ in ACN is not constant and can range from about 10^8 s^{-1} to more than 10^9 s^{-1} , depending on the A/D pair [30,31].

If this model is correct, the deuterium isotope effect observed on k_{fl} is due to $k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}$, i.e. the dissociation of the CIP becomes slower upon deuterium substitution. For the reasons discussed above (same CT characters, same molecular volumes, same free energies of formation), there is no physical explanation to justify such an effect. Deuterium effects similar to those reported here have been observed for the decay of CIPs in non-polar solvents [22] as well as in rigid matrices at 77 K [26], where dissociation into a LIP is not possible.

In this model, the isotope effect measured on Φ_{ion} would due to $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}$ and $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$. If deuterium substitution influences $k_{\text{sep}}^{\text{CIP}}$, it should affect almost similarly $k_{\text{sep}}^{\text{LIP}}$, which is also a diffusive process. This effect alone should make Φ_{ion} smaller upon deuteration, contrarily to the observation. Thus, one has to invoke a strong isotope effect on $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$ in order to account for the increase of Φ_{ion} with deuterium substitution. This isotope effect for $k_{\text{CR}}^{\text{LIP}}$ should amount to 2.5 for DCA/DUR and to 2.3 for DCA/HMB. This is considerably stronger than the effect reported so far for ET reactions.

Consequently, the difficulties to justify a substantial isotope effect for the diffusive processes and an

exceptionally large isotope effect for ET strongly suggest that the CR dynamics within the ion pairs investigated here cannot be explained with model 2. If this model is correct, the fact that the isotope effects observed on k_{fl} and Φ_{ion} are the same is purely fortuitous. This similarity has been observed with eight A/D pairs, and thus such a large number of coincidences is highly improbable.

4. Conclusion

The data presented here show clearly that the contact ion pairs formed upon ET quenching of $^1\text{DCA}^*$ by weak electron donors in acetonitrile do not only decay by dissociation but also by charge recombination to the ground state. The very close similarity between the deuterium isotope effect on the decay time of the contact ion pair and on the free ion yield indicates that most of the charge recombination takes place in the contact ion pair and that the loose ion pair is essentially not involved. However, the latter intermediate might play a more important role in the subsequent homogeneous recombination of the free ions.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. J.-L. Roulin for the synthesis of the perdeuterated dicyanoanthracene. This work was supported by the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique through Project No. 2000-055388.98.

References

- [1] A. Weller, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1885.
- [2] J.M. Masnovi, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7880.
- [3] T. Asahi, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6575.
- [4] K.S. Peters, J. Lee, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8941.
- [5] I.R. Gould, R.H. Young, R.E. Moody, S. Farid, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2068.
- [6] M.G. Kuzmin, N.A. Sadovskii, J. Weinstein, O. Kutsenok, *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 105 (1993) 637.

- [7] K. Kikuchi, T. Niwa, Y. Takahashi, H. Ikeda, T. Miyashi, M. Hoshi, *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990) 421.
- [8] I.R. Gould, R.H. Young, L.J. Mueller, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 8176.
- [9] T. Asahi, N. Mataga, Y. Takahashi, T. Miyashi, *Chem. Phys. Lett.* 171 (1990) 309.
- [10] T. Asahi, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1956.
- [11] S. Ojima, H. Myasaka, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7534.
- [12] K.S. Peters, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3643.
- [13] I.R. Gould, D. Ege, J.E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4290.
- [14] I.R. Gould, S. Farid, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7635.
- [15] E. Vauthey, C. Högemann, X. Allonas, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7362.
- [16] E. Vauthey, D. Pilloud, E. Haselbach, P. Suppan, P. Jacques, *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993) 264.
- [17] M. von Raumer, P. Suppan, P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A* 105 (1997) 21.
- [18] E. Vauthey, A. Henseler, *J. Photochem. Photobiol. A* 112 (1998) 103.
- [19] I.M. Heilbron, J.S. Heaton, *Organic Synthesis*, vol. 1, Wiley, New York, 1932.
- [20] H. Beyer, H. Fritsch, *Ber.* 74 (1941) 494.
- [21] I.R. Gould, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7883.
- [22] K. Kulinowski, I.R. Gould, N.S. Ferris, A.B. Myers, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17715.
- [23] F.M. Martens, J.W. Verhoeven, T.J. de Boers, *Tet. Lett.* 31 (1979) 2919.
- [24] S.L. Mattes, S. Farid (Eds.), *Organic Photochemistry*, vol. 6, Dekker, New York, 1983.
- [25] K. Kichitsu, L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2470.
- [26] J. Dresner, J. Prochorow, *Chem. Phys. Lett.* 54 (1978) 292.
- [27] R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
- [28] E. Vauthey, P. Suppan, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 93.
- [29] K. Kikuchi, Y. Takahashi, K. Koike, K. Wakamatsu, H. Ikeda, T. Miyashi, *Z. Phys. Chem. NF* 167 (1990) 27.
- [30] E. Vauthey, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 1804.
- [31] N. Mataga, T. Asahi, Y. Kanda, T. Okada, T. Kakitani, *Chem. Phys.* 127 (1988) 249.

E.5 Effets de la longueur d'onde d'excitation sur le rendement d'ions libres avec un complexe de transfert de charge

E.5.1 Introduction

Jones et Becker ont étudié des réactions d'isomérisation en irradiant des complexes de transfert de charge (CT) de l'hexaméthyl(Dewar)benzène. Ils ont suggéré que le rendement d'ions résultant de la photoexcitation de divers complexes de transfert de charge dépend de la quantité d'énergie en excès [145-147].

Braun et al. [148] ont observé que le rendement d'ions, entre le trans-stilbène et le fumaronitrile dans des solvants de polarités différentes, est plus grand qu'escompté lorsque le complexe de transfert de charge est directement excité à l'état fondamental. Ils ont expliqué ce phénomène par la spéculation qu'au moins une portion de la paire de transfert de charge, dans un état excité de Franck-Condon, se relaxe en une paire d'ions distante ayant une séparation initiale thermalisée pouvant atteindre 10-15 Å .

Il est bien connu que la vitesse de la recombinaison des charges dépend fortement de l'écart d'énergie [57]. Afin d'avoir le plus grand rendement d'ions possible, le spectre des complexes de transfert de charge devrait se situer le plus possible vers les petites longueurs d'onde. Le but de ce chapitre est l'étude du rendement d'ions libres lors de l'excitation à différentes longueurs d'onde d'un complexe de transfert de charge.

E.5.2 Remarques générales

Pour toutes les mesures de photoconductivité, les différents systèmes ont seulement été comparés entre eux. Aucun standard n'a été utilisé pour la détermination du rendement d'ions absolu. Lorsque rien n'est précisé, les expériences ont été effectuées dans l'acétonitrile. La résistance anodique est de 1 k Ω .

Notation des légendes : E = 10.2 mJ signifie que l'énergie des impulsions est de 10.2 mJ !

E.5.3 Divers complexes de transfert de charges considérés

E.5.3.1 Trans-stilbène – fumaronitrile

Le premier complexe de transfert de charge qui a été testé est celui étudié par Braun et al. [148] formé entre le trans-stilbène (TS) et le fumaronitrile (FN). La bande d'absorption se situe exactement dans le domaine spectral qui n'est pas couvert par notre dispositif.

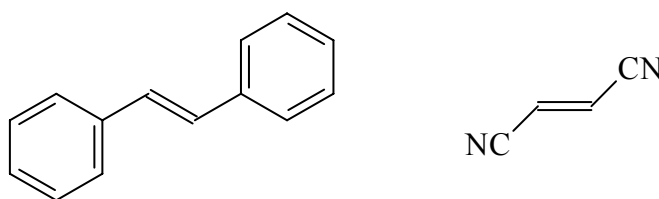


Figure 73 Structures du trans-stilbène et du fumaronitrile

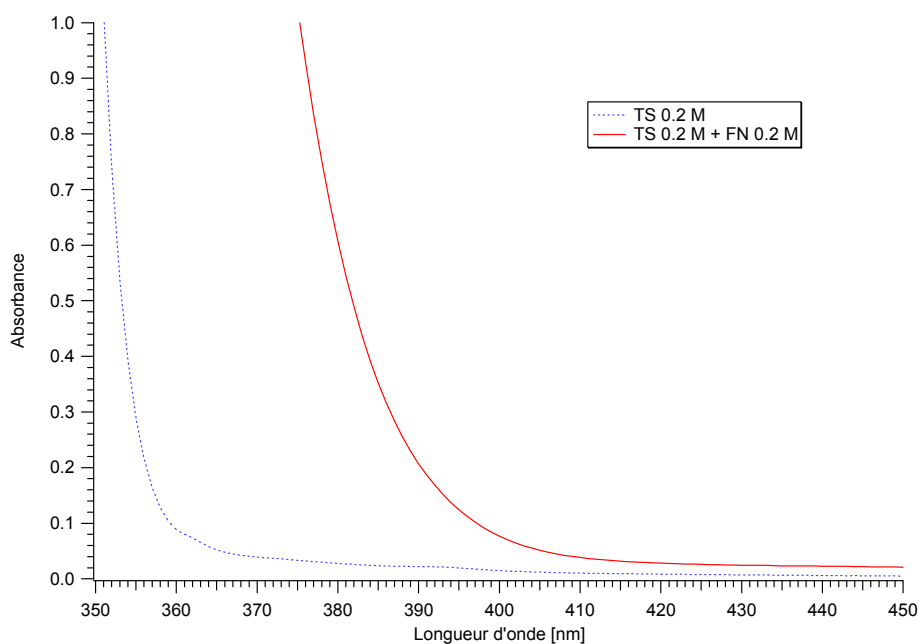


Figure 74 Complexe CT entre le fumaronitrile et le trans-stilbène dans le toluène

E.5.3.2 Anthracène – anhydride phthalique

Dans un second test, nous avons préparé le complexe de transfert de charge entre l'anthracène (ANT) à une concentration < 0.021 M et l'anhydride phthalique (PA) à une

concentration de 0.43 M dans l'acétonitrile; la partie du spectre qui est due au complexe de transfert de charge n'est pas encore idéalement séparée du reste.

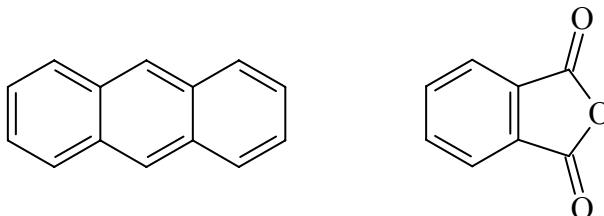


Figure 75 Structures de l'anthracène et de l'anhydride phthalique

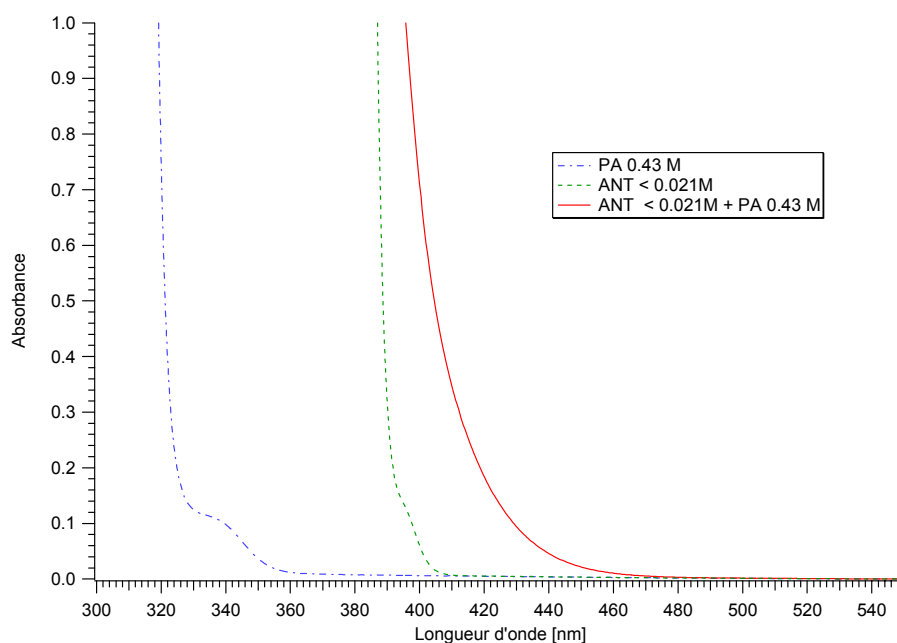


Figure 76 Spectres d'absorption de l'ANT, de PA et du complexe de transfert de charge entre ces deux molécules

E.5.3.3 Pyrène – anhydride phthalique

E.5.3.3.1 Le complexe de transfert de charge

Finalement, c'est le complexe de transfert de charge entre le pyrène (PY), à une concentration de 0.021 M, et l'anhydride phthalique (PA), à une concentration de 0.43 M, dans l'acétonitrile qui a fait l'objet d'une étude plus poussée :

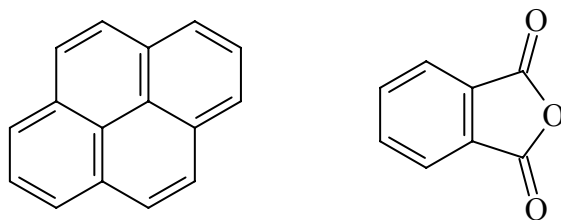


Figure 77 Structures du pyrène et de l'anhydride phthalique

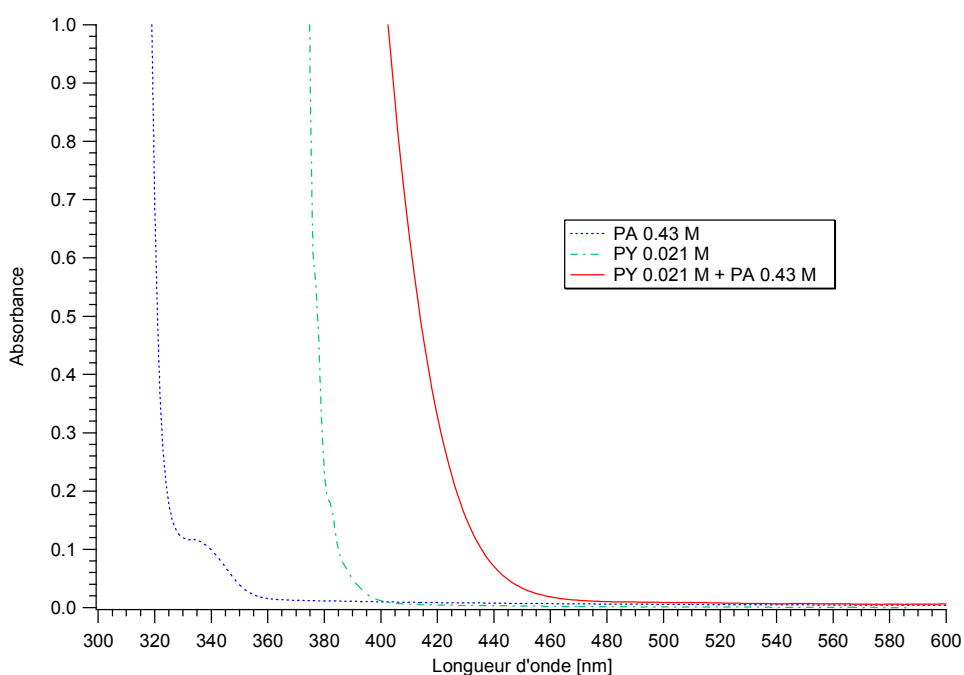


Figure 78 Spectres d'absorption du PY, de PA et du complexe de transfert de charge entre ces deux molécules

E.5.3.3.2 Stabilité du complexe

Lors de quelques tests préliminaires, il a été observé que les systèmes étudiés sont extrêmement sensibles aux conditions expérimentales. Seule l'application de la tension de 500 V entre les électrodes ou quelques impulsions laser suffisent à dégrader la solution. C'est pourquoi il n'est malheureusement pas possible de faire une moyenne sur un grand nombre d'excitations successives. Ainsi, l'échantillon a été excité par une seule impulsion (*single shot*). La figure suivante montre les spectres d'absorption du complexe de transfert de charge entre le pyrène et l'anhydride phthalique avant et après 7 mesures consécutives de photoconductivité :

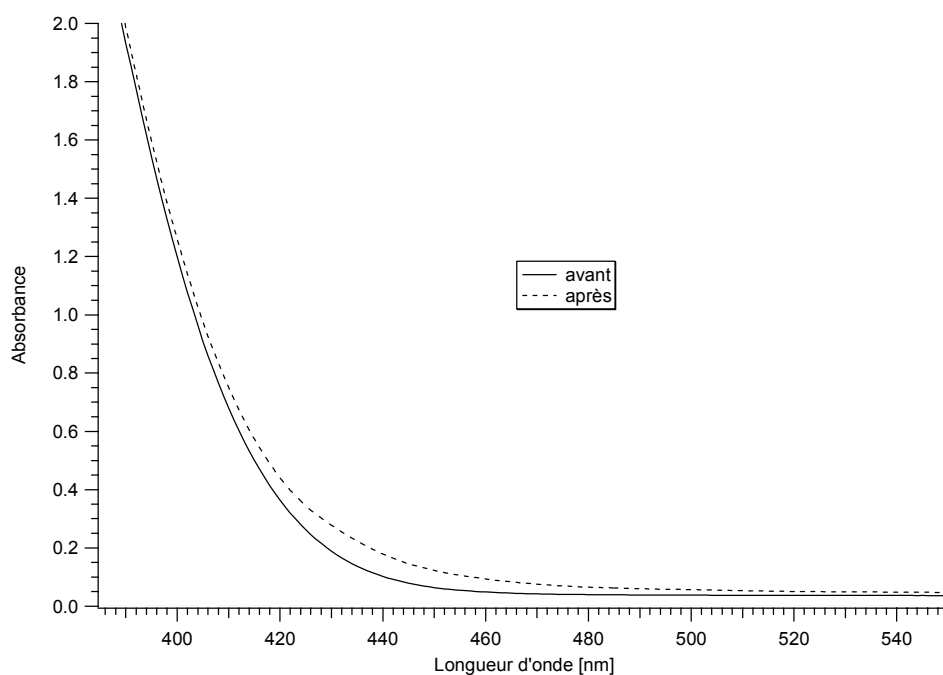


Figure 79 Illustration de la dégradation de la solution après 7 mesures consécutives

E.5.3.3.3 Photoconductivité à différentes longueurs d'onde

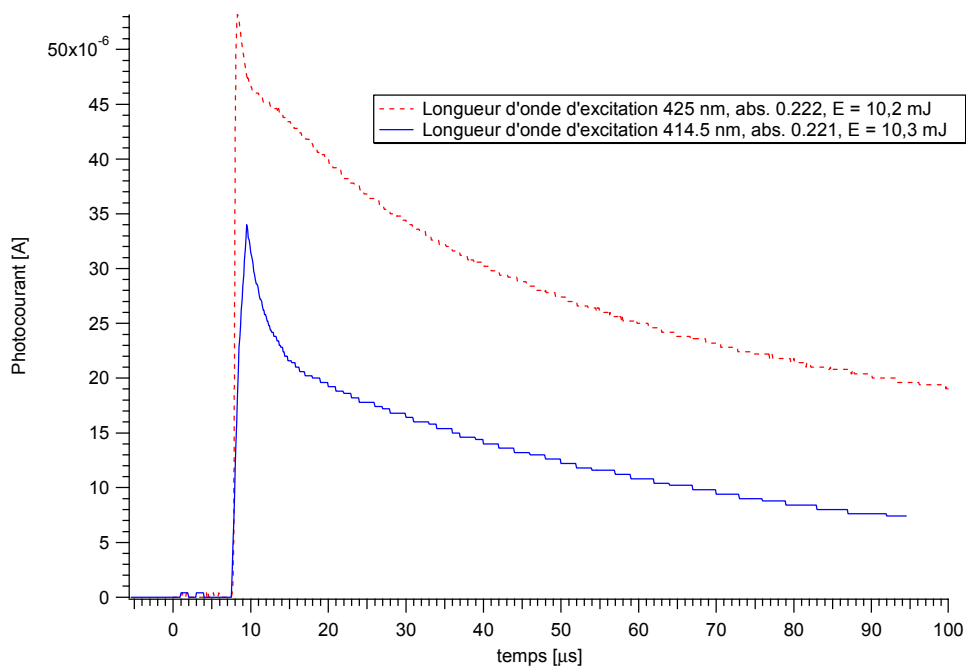


Figure 80 Cinétiques de photoconductivité à différentes longueurs d'onde

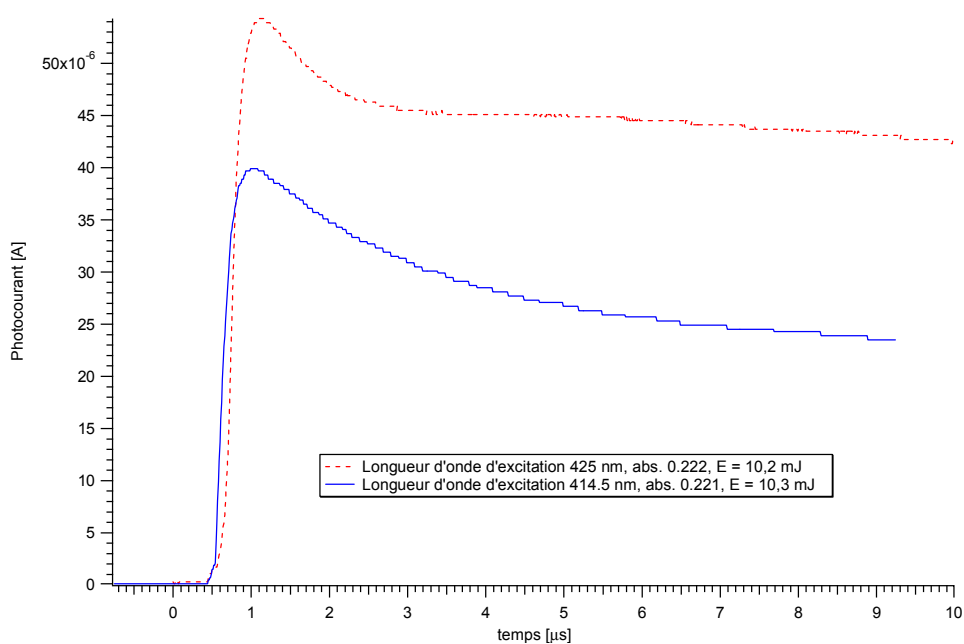


Figure 81 Mêmes cinétiques, mais enregistrées dans un domaine temporel plus court

E.5.3.3.4 Photoconductivité à différentes énergies d'excitation

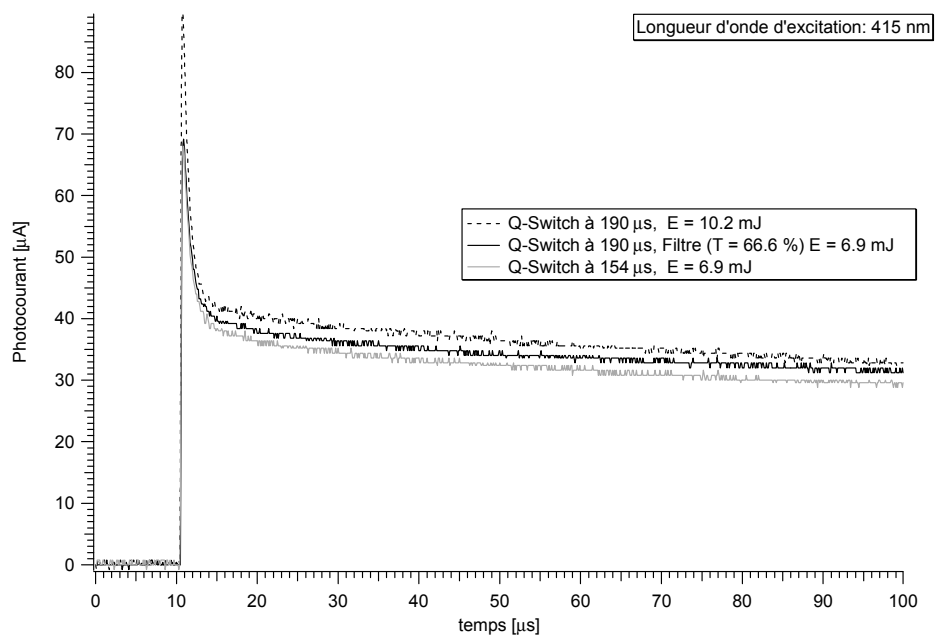


Figure 82 Cinétiques de photoconductivité à 415 nm, à différentes énergies d'excitation

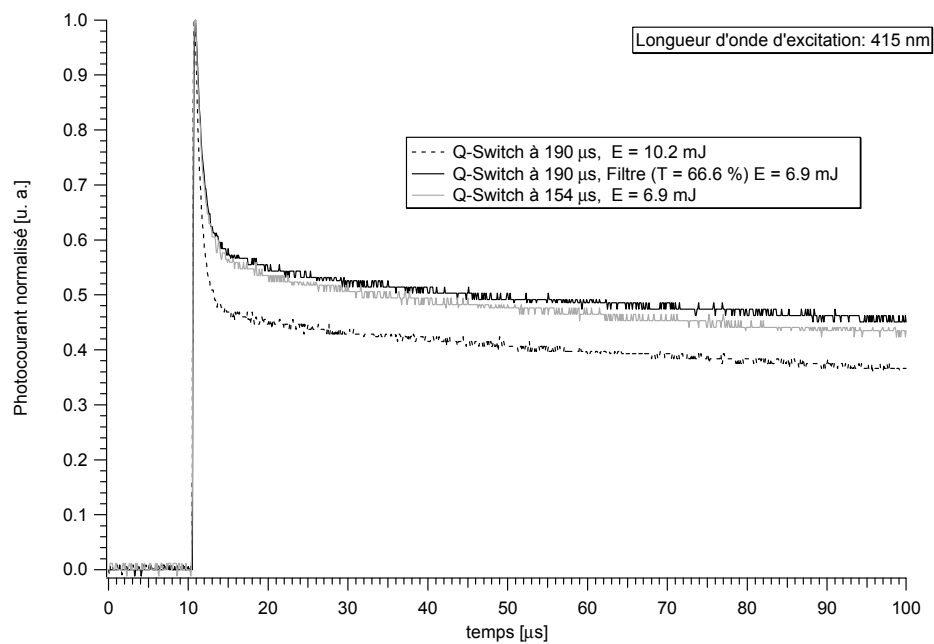


Figure 83 Cinétiques normalisées de photoconductivité à 415 nm, à différentes énergies d'excitation

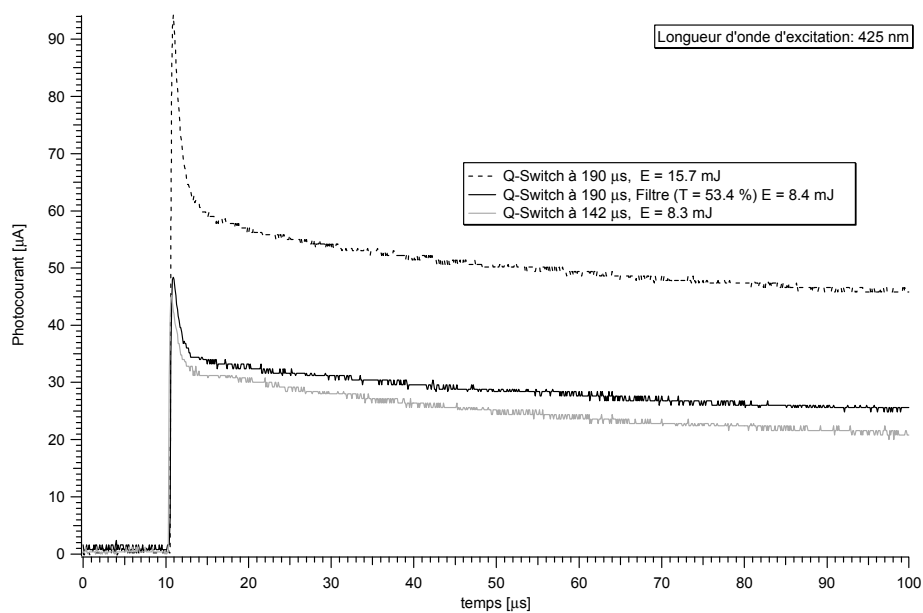


Figure 84 Cinétiques de photoconductivité à 425 nm, à différentes énergies d'excitation

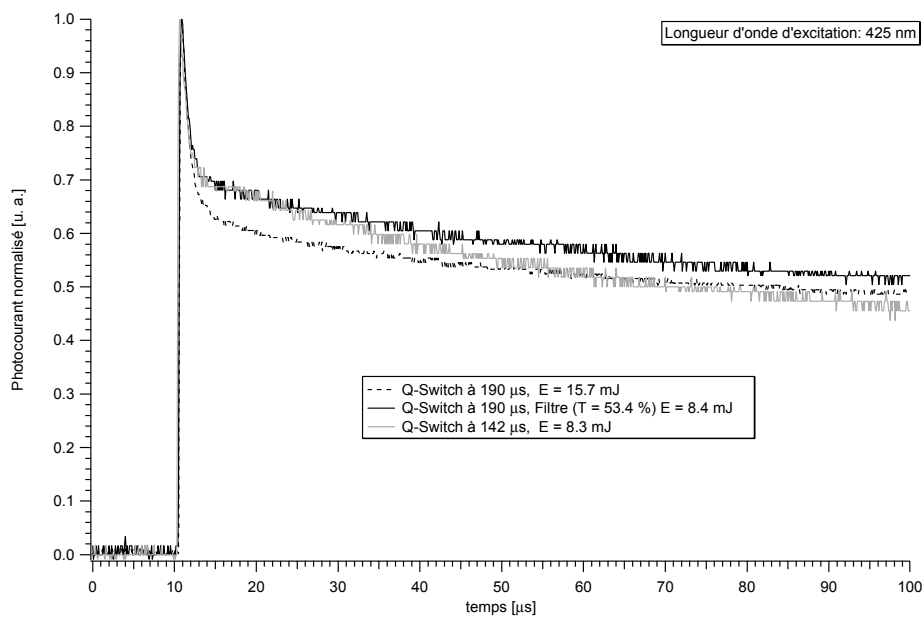


Figure 85 Cinétiques normalisées de photoconductivité à 425 nm, à différentes énergies d'excitation

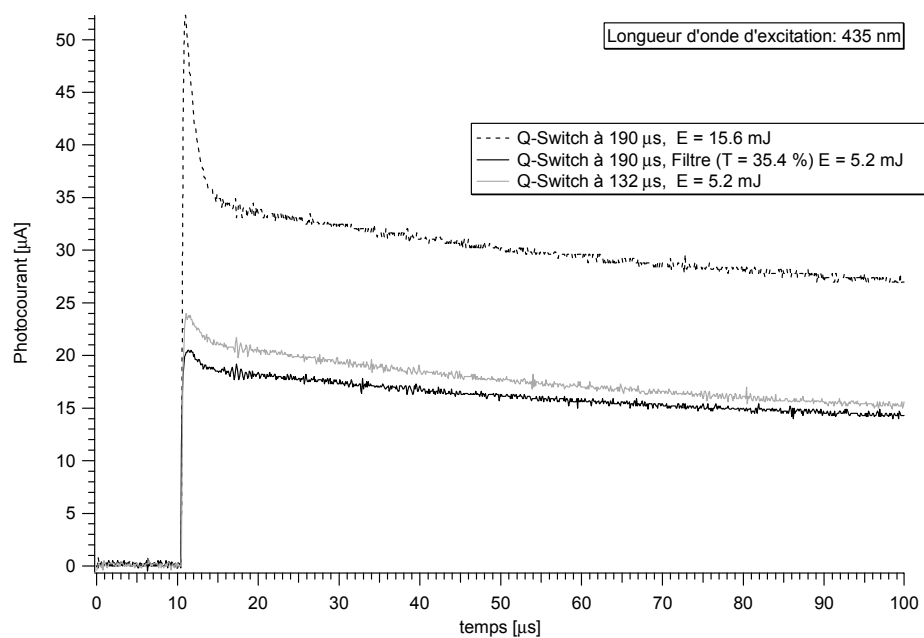


Figure 86 Cinétiques de photoconductivité à 435 nm, à différentes énergies d'excitation

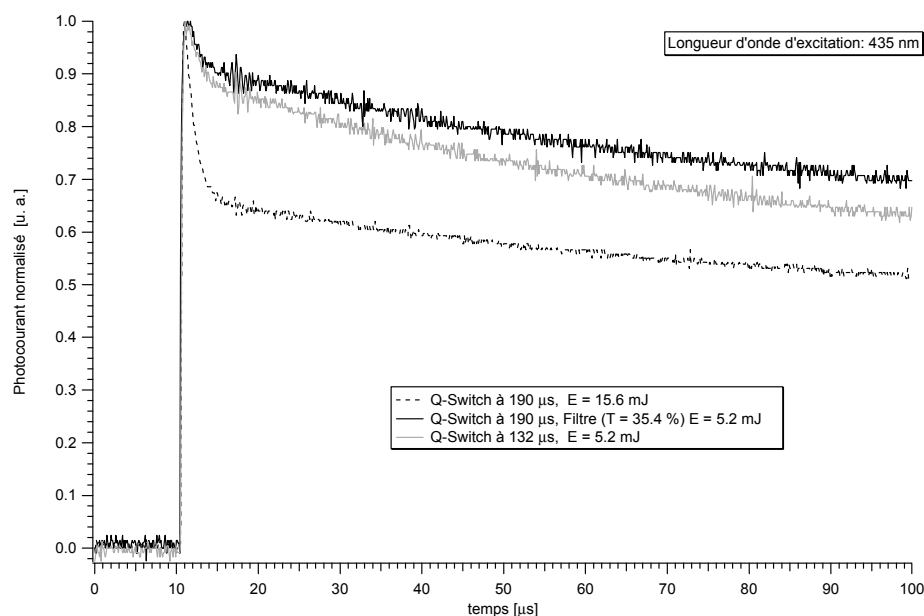


Figure 87 Cinétiques normalisées de photoconductivité à 435 nm, à différentes énergies d'excitation

E.5.3.3.5 Mesures effectuées à différentes absorbances de la solution à 418 nm

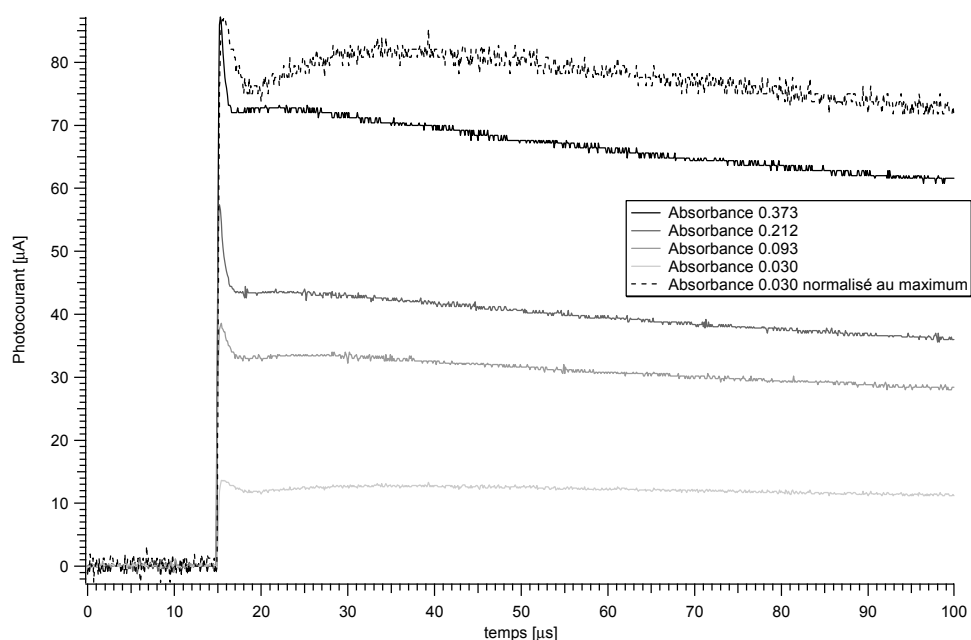


Figure 88 Cinétiques de photoconductivité à 418 nm, à différentes dilutions

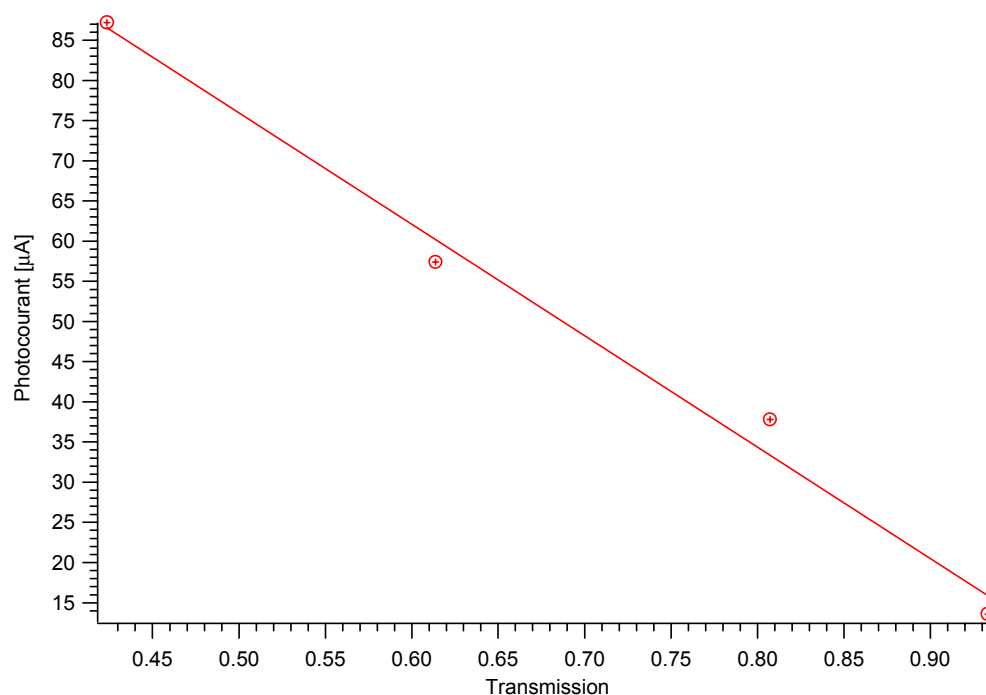


Figure 89 Relation entre la transmission et le photocourant

E.5.4 Observations

Le début des cinétiques de photoconductivité est semblable à celui mesuré avec des systèmes bien connus (benzophénone/DABCO). A des temps plus longs, ces cinétiques se comportent d'une façon inhabituelle. Elles croisent l'abscisse plusieurs millisecondes plus tard. Ce comportement peut être expliqué par le schéma suivant :

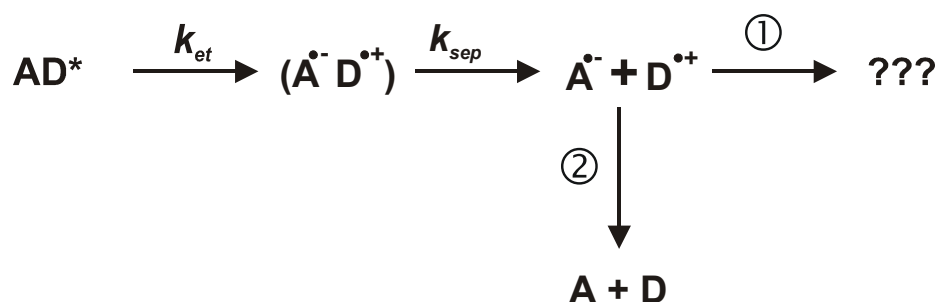


Figure 90 Chemins réactionnels expliquant les cinétiques de photoconductivité

Lorsque la concentration des molécules neutres (AD) est élevée ①, il y a formation d'un ou de plusieurs produits ioniques inconnus. Dans ce cas, nous observons une grande

contribution de la photoconductivité dans des temps plus longs (partie anormale). Tandis que lorsque la concentration de AD est faible ou lorsque la concentration des ions est grande (par exemple à la suite d'une forte intensité d'excitation), la recombinaison des charges ② prend une place plus importante (puisque'elle est en fonction de la concentration des ions). Ainsi, nous observons que la partie normale de la photoconductivité contribue plus fortement au signal.

Pour pouvoir effectuer ces mesures à différentes longueurs d'onde, nous étions obligés d'exciter les systèmes à des absorbances identiques. Pour cela, il a été nécessaire de diluer les solutions. C'est pourquoi seul le changement des rendements d'ions nous intéresse. Nous avons observé que plus on excite les systèmes à de petites longueurs d'onde, plus le rendement d'ions libres diminue, ce qui pourrait être expliqué par le schéma suivant :

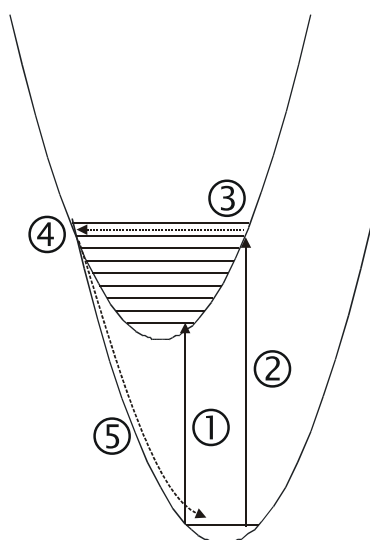


Figure 91 Courbes de potentiel expliquant le rendement d'ions à différentes longueurs d'onde

Selon ce modèle, lorsque la molécule est excitée à des longueurs d'onde plus grandes ①, la recombinaison des charges n'est pas favorisée, puisqu'il y a un faible recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles entre l'état fondamental et l'état excité (facteur de Franck-Condon). Tandis qu'après une excitation à des énergies plus grandes ②, le système se trouve dans un état vibrationnellement excité ③, la région d'intersection ④ des deux courbes de potentiel est ainsi accessible. De là, la recombinaison des charges ⑤ est fortement favorisée et entre en concurrence avec la séparation des charges. Ainsi, la formation d'ions libres est réduite.

E.5.4.1 Hexaméthylbenzène – fumaronitrile

La figure suivante montre le complexe de transfert de charge étudié par Becker [145] entre l'hexaméthylbenzène (HMB) 0.01M et le fumaronitrile (FN) 0.5M :

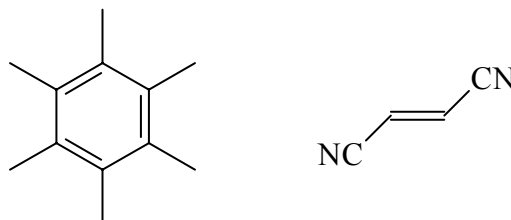


Figure 92 Structures de l'hexaméthylbenzène et du fumaronitrile

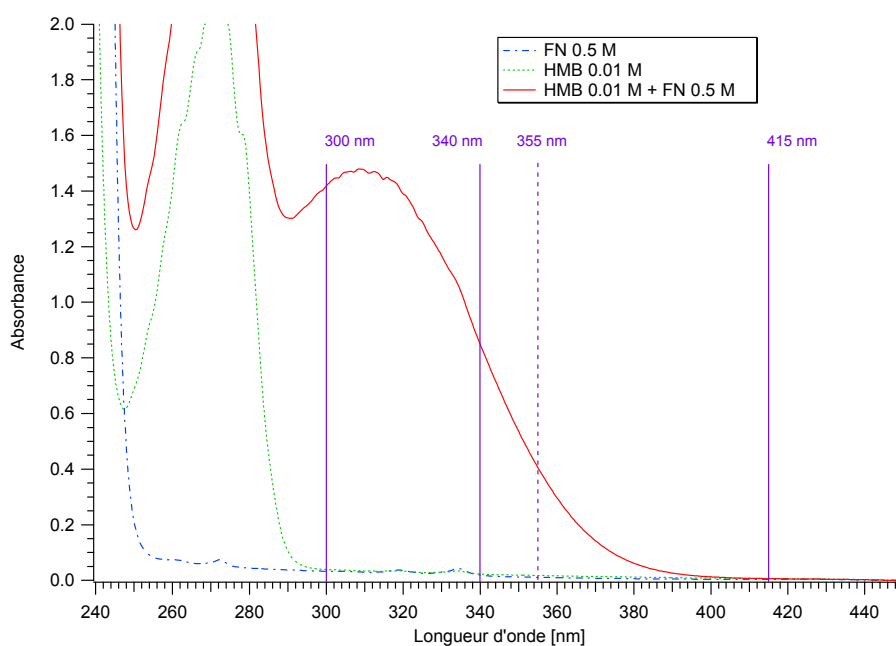


Figure 93 Complexe de transfert de charge entre l'hexaméthylbenzène (HMB) et le fumaronitrile (FN)

Le grand avantage de ce système réside en la possibilité d'exciter l'échantillon à deux longueurs d'onde différentes sans devoir le diluer.

La mesure a été effectuée à plusieurs reprises, malheureusement les résultats obtenus ne sont pas reproductibles. La longueur d'onde d'excitation est de 355 nm avec une « intensité » par impulsion de 10.2 mJ.

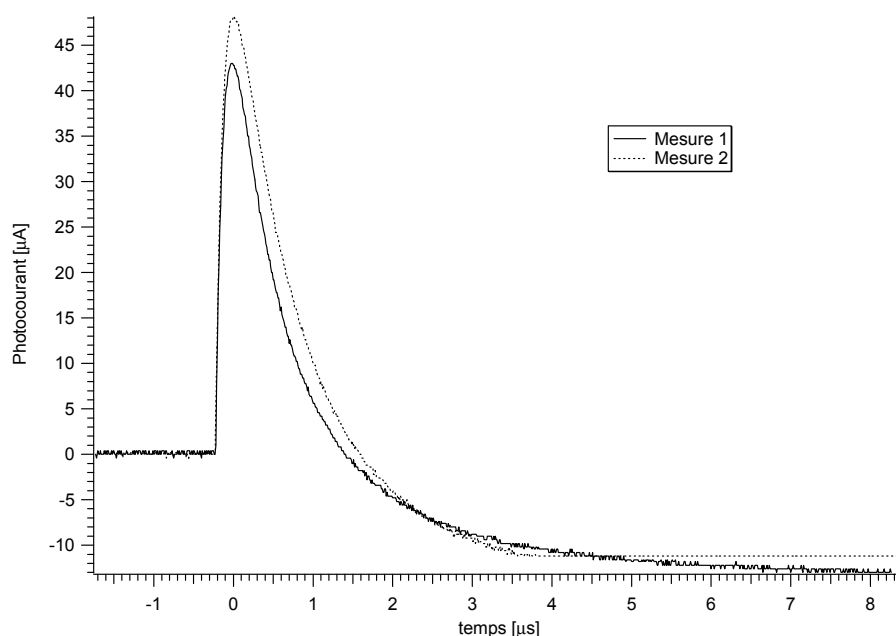


Figure 94 Cinétiques de photoconductivité à 355 nm

E.5.5 Conclusion

Il est très difficile d'interpréter les résultats obtenus, surtout à cause du photocourant qui subsiste encore durant une longue période (un grand nombre de facteurs peuvent en être responsables).

Il est planifié d'exciter ces complexes de transfert de charge à l'aide d'un NOPA™ (*Non-colinear Optical Parametric Amplifier*) et d'observer la recombinaison des charges dans des temps beaucoup plus courts (ps ou fs). Les systèmes à étudier devraient être similaires au complexe de transfert de charge formé entre l'hexaméthylbenzène et le fumaronitrile. Ainsi, il serait possible de les exciter à deux longueurs d'onde différentes sans devoir changer la concentration de la solution. A notre connaissance, des mesures de ce genre n'ont pas encore été effectuées.

E.6 Dynamique de la recombinaison des charges de paires d'ions jumelés formés à partir d'un état excité supérieur

E.6.1 Introduction

Nous avons étudié la dynamique de la recombinaison des charges (*cr*) de paires d'ions jumelés à partir du « *quenching* », par transfert d'électron, de l'azulène (AZ), du benz[a]-azulène (BAZ) et de la xanthione (XT) dans le second état excité singulet, par plusieurs donneurs d'électrons. Les techniques utilisées dans ce travail sont la spectroscopie ultrarapide résolue dans le temps et, pour la détermination du rendement d'ions libres, la photoconductivité.

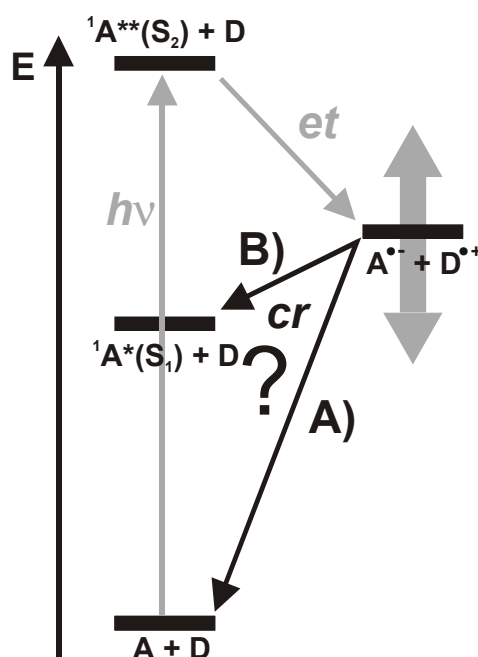


Figure 95 Les deux chemins réactionnels possibles pour la recombinaison des charges

La recombinaison des charges peut suivre deux chemins réactionnels :

- A) soit un chemin direct, hautement exergonique, vers l'état fondamental neutre
- B) soit un chemin modérément exergonique qui conduit à la formation d'un accepteur neutre dans le premier état excité singulet

Cette étude montre une forte prédominance du second mécanisme. Bien que les paires d'ions possèdent une énergie similaire, la recombinaison des charges d'une paire d'ions formés à partir de l'azulène est plus de 50 fois plus rapide que celle formée à partir du pérylène, où seul le premier mécanisme peut avoir lieu. Dans une seconde série de mesures, aucune réduction significative du rendement du triplet n'a été observée lors du « *quenching* » par transfert d'électron de la xanthione par divers faibles donneurs.

E.6.2 Publication III

Charge Recombination Dynamics of Geminate Ion Pairs Formed by Electron Transfer Quenching of Molecules in an Upper Excited State

Pierre-Alain Muller and Eric Vauthey*

Institut de Chimie-Physique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland

Received: January 4, 2001; In Final Form: April 6, 2001

An investigation of the charge recombination (CR) dynamics of geminate ion pairs formed upon electron transfer quenching of azulene, benz[*a*]azulene, and xanthione in the second singlet excited state by several electron donors, using ultrafast time resolved spectroscopy and photoconductivity is reported. The ion pairs have two possible CR pathways: (i) a highly exergonic CR to the neutral ground state or (ii) a moderately exergonic CR leading to the formation of the neutral acceptor in the first singlet excited state. This investigation shows strong evidence of the predominance of the second pathway. CR in ion pairs formed with the azulenes is faster by a factor of more than 50 than in ion pairs having a similar energy but with the first CR pathway only. The electron transfer quenching of xanthione in the second singlet excited state by several weak donors does not lead to a significant reduction of the triplet yield of this molecule. The relevance of these results to explain the absence of the inverted region in highly exergonic bimolecular charge separation reactions is discussed.

Introduction

One of the remaining problems in bimolecular photoinduced electron transfer (ET) reactions is the absence of inverted region, predicted by the Marcus theory,¹ in the high exergonicity regime.² This behavior can be explained to a large extent by an increase of the ET distance with increasing free energy. This idea has been developed in the Tachiya–Murata model, which can reproduce the free energy dependence of the ET quenching rate constants measured by Rehm and Weller.³ However, it appears that to account for the lack of inverted region for very exothermic ET ($\Delta G < -2$ eV) unrealistically large values of the electronic coupling matrix element have to be invoked.⁴ It has been proposed that, for these processes, the product could be formed in an electronic excited state. If this is the case, the reaction is no longer highly exergonic and thus does not take place in the inverted regime. The product molecules of charge separation (CS) reactions are open-shell radical ions, which are known to have low energy electronic excited states.⁵ However, the formation of excited radical ions in highly exothermic CS has never been observed so far. Excited radical ions are difficult to detect in the condensed phase; there are indeed very few reports on fluorescence from excited open-shell ions in liquids.^{6–9} This is due to fast nonradiative transitions, favored by a small D_1 – D_0 energy gap.¹⁰ Moreover, the radical ions of most compounds used in ET quenching experiments have a weak oscillator strength for the $D_1 \leftarrow D_0$ transition and therefore a small radiative rate constant.

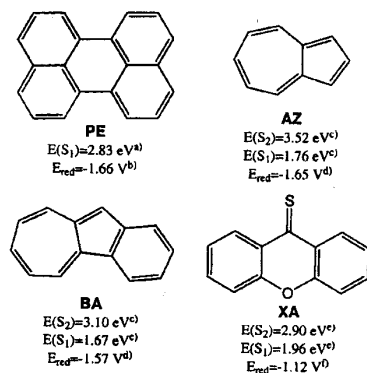
The situation is apparently more favorable for the charge recombination (CR) reaction of radical ions, where the product molecules are closed shell species. For example, the phenomenon of electrogenerated chemiluminescence is due to the homogeneous recombination of high energy radical ions, formed electrochemically, to an electronic excited state of one of the

product molecules.¹¹ With most organic systems, the homogeneous ionic recombination leads predominantly to the low lying triplet excited state, which can then populate the excited singlet state via triplet–triplet annihilation.¹² The preferential triplet state population is not only due to the lower energy of this state but also to the spin statistics related to the homogeneous recombination of radical ions. The situation is different for geminate recombination, where the spin correlation of the ions has not been lost. In this case, the CR dynamics strongly depends on the spin multiplicity of the GIP.¹³ We have recently investigated the dynamics of CR in triplet geminate ion pairs (GIPs) with electron acceptor/donor (A/D) pairs, where D had a low lying triplet excited state.¹⁴ In this case, there were two CR pathways: (i) a moderately to highly exergonic and spin-forbidden CR to the neutral ground state, $A + D$, and (ii) a weakly exergonic and spin-allowed CR leading to the formation of the neutral donor in the triplet state, $A + D^*(T_1)$. It was shown that geminate CR was only taking place via the second pathway.¹⁴ In this system, however, the branching between these pathways is not controlled by their relative exergonicity but only by spin conservation. It is indeed known that spin-forbidden CR take place in the sub-microsecond time scale,¹⁵ while spin-allowed CR can occur in the subpicosecond time scale.¹⁶

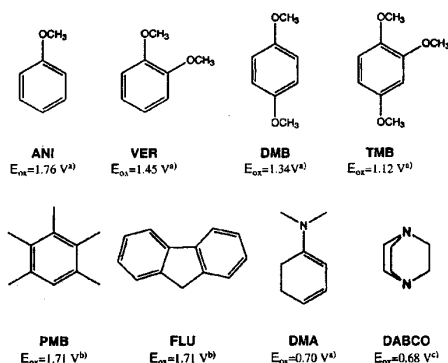
We report here on the investigation of the dynamics of singlet GIPs that also have two possible CR pathways: (i) a highly exergonic CR to the neutral ground state, $A + D$ and (ii) a moderately exergonic CR leading to the neutral acceptor in the first singlet excited state, $A^*(S_1) + D$. Contrary to the above-mentioned case, both pathways are spin allowed, and the competition between them should mainly be controlled by their relative exergonicity.

These GIPs are formed by ET quenching of azulene (AZ), benz[*a*]azulene (BZ) and xanthione (XA) in the second singlet excited state, S_2 , by various electron donors in acetonitrile. The structure of these compounds is shown in Charts 1 and 2 together with their excited-state energy and redox potential. We will present evidence for the predominance of the second CR

* Corresponding author; new address: Dept. de Chimie Physique de l'Université de Genève, 30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland. E-mail: eric.vauthey@chiphys.unige.ch.

CHART 1. Electron Acceptors (Reduction Potentials vs SCE)

^a Ref 17. ^b Ref 18. ^c Ref 19. ^d Ref 20. ^e Ref 21. ^f In 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in ACN.

CHART 2. Electron Donor (Oxidation Potentials vs SCE)

^a Ref 22. ^b Ref 23. ^c Ref 24.

pathway. The relevance of these results to explain the absence of inverted region in CS will also be discussed.

Experimental Section

Ultrafast Spectroscopy. the ET quenching dynamics of BA and XA in the S_2 state has been measured using the multiplex transient grating (TG) technique.²⁵ The TG setup has been described in details elsewhere.²⁶ Briefly, excitation was performed by two time coincident laser pulses around 400 nm, crossing the sample with an angle of 1.2° . These pulses were obtained by frequency doubling the output of a standard 1 kHz amplified Ti:Sapphire system (Spectra-Physics). The duration of the pulses was about 120 fs, and the pump energy on the sample was around 20 μJ with a spot-size of 1.5 mm diameter.

About 10% of the unconverted output at 800 nm were sent along an optical delay line before being focused in a 10-mm quartz cell filled with a 70/30 (V/V) $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ mixture for supercontinuum generation. The resulting white light pulses were then recollimated and then focused on the sample to a spot of about 0.75 mm diameter with an angle of incidence of 0.8° . The polarization of the pump pulses was oriented at magic angle relative to that of the probe pulses. The diffracted signal was passed through a cutoff filter (Schott CG 430) to eliminate scattered pump light and was then focused with a combination of spherical and cylindrical lenses on the entrance of a 1/4 m imaging spectrograph (Oriel Multispec 257) equipped with a

1024 \times 256 pixels air cooled CCD camera (Oriel Instaspec IV). All TG spectra were corrected for the chirp of the white light pulses.

The quenching dynamics of AZ in the S_2 state has been monitored by transient absorption (TA) spectroscopy. Excitation was performed at 355 nm with the third harmonic output of a passive/active mode-locked Nd:YAG laser (Continuum PY61-10). The pulse duration was around 25 ps, the repetition rate was 10 Hz, and the pump intensity on the sample was around 10 mJ/cm². The transmission was probed either at 532 nm with the second harmonic output of the laser or at 630 nm by Raman shifting the 532 nm pulses in ethanol.

Free Ion Yield Measurements. The free ion yields have been determined using photoconductivity (PC).²⁷ The photocurrent cell has been described in detail previously.²⁸ The samples were excited at 355 nm using the frequency tripled output of a Q-switched Nd:YAG laser (Continuum Surelite II-10). The pulse energy was 8 mJ, and the duration was 6 ns. The system benzophenone with 0.02 M 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in acetonitrile, which as a free ion yield of unity, was used as a standard.²⁹

Low-Temperature Spectra of Free Radical Anions. To measure the electronic spectra of radical anions, frozen solutions ($T = 77 \text{ K}$) of the neutral molecules in methyl-tetrahydrofuran have been exposed to γ -irradiation from a ⁶⁰Co source (Gammacell 220 MDS Nordion Inc).³⁰

Samples. Azulene (AZ), perylene (PE), pentamethylbenzene (PMB), fluorene (FLU), and 1,4-dimethoxybenzene (DMB) were recrystallized. Anisol (ANI), Veratrol (VER), 1,2,4-trimethoxybenzene (TMB), and *N,N*-dimethylaniline (DMA) were distilled, while 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) was sublimed. Acetonitrile (ACN, Fluka UV grade) was used without further purification. Benz[a]azulene was given by Prof. E. Haselbach from the University of Fribourg and was purified by column chromatography. Xanthione (XA) was synthesized according to the literature³¹ and purified by column chromatography and sublimation. Unless specified all compounds were from Fluka.

For TG measurements, the sample solutions were placed in a 1-mm cell and the absorbance at 400 nm was around 0.4, corresponding to concentrations of 10^{-3} M and $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ for BA and XA, respectively. For TA, a 1-cm cell was used, and the concentrations were $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ and 10^{-3} M for PE and AZ, respectively, corresponding to an absorbance of 1 at 355 nm. During the measurements, the samples were continuously stirred by N_2 bubbling. For PC measurements, the concentrations were $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ for PE, $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ for AZ, $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ for BA and $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ for XA. These concentrations result in an absorbance at 355 nm of 0.5 on 1 cm. No significant sample degradation was observed after the measurements. All experiments were performed at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Results and Discussion

(A) Comparison of the CR in $\text{AZ}^{\cdot-}/\text{D}^{\cdot+}$ and $\text{PE}^{\cdot-}/\text{D}^{\cdot+}$ Pairs. In a first stage, we have compared the CR dynamics of GIP formed by ET quenching of AZ in the S_2 state and PE in the S_1 state by various electron donors. The free energy for the initial CS can be calculated as $\Delta G_{\text{CS}} = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - E(S_2)$,³² where $E_{\text{ox}}(\text{D})$ and $E_{\text{red}}(\text{A})$ are the oxidation and reduction potential of D and A, respectively, and where the electrostatic interaction energy between the ions is neglected. Similarly the free energy of CR to the neutral ground state is given by $\Delta G_{\text{CR}} = E_{\text{red}}(\text{A}) - E_{\text{ox}}(\text{D})$. As AZ and PE have almost identical reduction potentials, ΔG_{CR} is very similar for $\text{AZ}^{\cdot-}/$

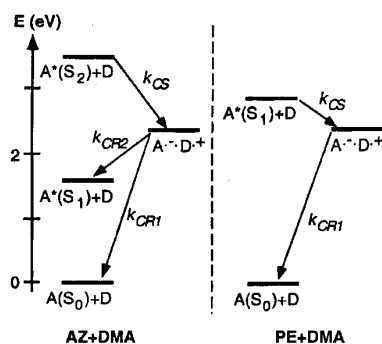


Figure 1. Energy diagrams of the states involved in the photoinduced ET reaction of AZ and PE with DMA.

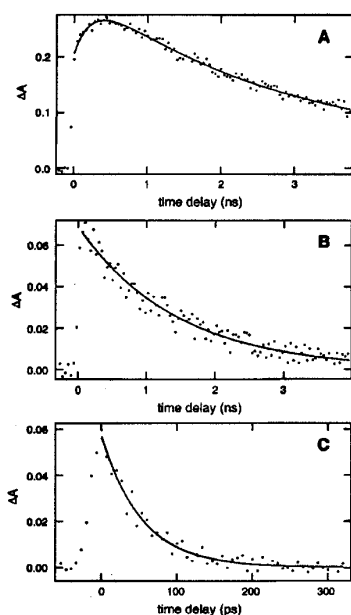


Figure 2. Time profiles of the transient absorption at 532 nm after excitation at 355 nm of solutions of (A) PE + 0.5 M TMB, (B) AZ, and (C) AZ + 0.55 M TMB in ACN and best fits (solid lines).

D^{+} and PE^{+}/D^{+} pairs when the donor is the same, as shown in Figure 1. For AZ^{+}/D^{+} pairs however, there is a second CR pathway to $AZ^{+}(S_1)/D$ with a free energy $\Delta G_{CR}^{*} = E_{red}(A) - E_{ox}(D) + E(S_1)$.

Figure 2A shows the time profile of the transient absorbance at 532 nm measured with a solution of PE with 0.5 M TMB in ACN. The initial rise of the absorbance is due to the built up of the PE^{+} population, whose absorption maximum is around 570 nm,³³ upon ET quenching of $PE^{+}(S_1)$. The latter also absorbs at 532 nm and is responsible for the signal intensity at time zero. The triplet yield of PE being inferior to 0.01,³⁴ this state is not involved in the ET quenching process. The time window of the experiment is too narrow to see the complete disappearance of the transient signal, but this profile can be well reproduced with a double exponential function, accounting for the formation and the decay of PE^{+} population. The transient absorption decays to a constant value different from zero. This decay corresponds to the disappearance of PE^{+} in the GIP by both CR to the ground state and dissociation to free ions. The remaining absorbance, which is constant on this time scale, is

TABLE 1: Separation Efficiency, Φ_{sep} , (error on Φ_{sep} : ± 0.02) and Rate Constant of CR Measured for the GIPs Formed by ET Quenching of PE and AZ by Various Electron Donors

A/D	ΔG_{CR} (eV)	Φ_{sep}	k_{CR} (ns ⁻¹)
PE/TMB	-2.78	0.20	0.37
PE/DMA	-2.36	0.67	0.25
AZ/FLU (0.3 M)	-3.36	0.02	>3
AZ/PMB (0.3 M)	-3.36	0.03	>5
AZ/VER (0.55 M)	-3.10	<0.03	>15
AZ/TMB (0.55 M)	-2.77	0.02	>20
AZ/DMA (0.55 M)	-2.35	<0.03	>17

due to the free PE^{+} population, which decays on a microsecond time scale by homogeneous recombination.³⁵ A qualitatively similar time profile has been measured with DMA as the donor.

Assuming that the quenching of PE involves the formation of one type of GIP only, namely, the loose or solvent separated ion pair, the rate constants of CR, k_{CR} , and the rate constant of separation to free ions, k_{sep} can be extracted from the measured rate constant of GIP population decay, k_{GIP} :

$$\Phi_{ion} = \Phi_q \cdot \Phi_{sep} = \Phi_q \cdot \frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{CR}} \quad (1)$$

where Φ_{ion} is the free ion yield, Φ_q is the quenching efficiency and Φ_{sep} is the separation efficiency. Given the relatively long lifetime of $PE^{+}(S_1)$ ³⁴ and the high donor concentration used, Φ_q is close to unity. The separation efficiencies, as well as the k_{CR} values calculated from eq 1 are listed in Table 1.

Figure 2B shows the time profile of the transient absorbance measured at 532 nm after excitation at 355 nm of a solution of AZ in ACN. The signal decays exponentially to zero with a time constant of 1.3 ± 0.1 ns. This transient can be ascribed to $AZ^{+}(S_2)$, because the absorption spectrum of this state is known to exhibit a broad band with a maximum near 530 nm³⁶ and because the S_2 fluorescence lifetime of AZ has been reported to be around 1.3 ns.³⁷

Figure 2C shows the transient absorbance at 532 nm measured with a solution of AZ and 0.55 M TMB. The transient decays to zero with a time constant of 50 ± 10 ps. There can be two different contributions to this signal: $AZ^{+}(S_2)$ and azulene radical anion, AZ^{+} , whose absorption spectrum exhibits a band with a maximum at 440 nm and a shoulder around 530 nm.³³ However, we ascribe this signal to the $AZ^{+}(S_2)$ for the following reasons:

(i) The measured decay time depends on the concentration of TMB. It becomes shorter as the concentration of TMB increases as expected for dynamic quenching.

(ii) As compared to the S_2 lifetime of 1.3 ns, the lifetime of 50 ps observed with 0.55 M TMB corresponds to a quenching efficiency of about 0.96, in accordance with steady-state fluorescence measurements.

(iii) The initial signal intensity at 532 nm is similar for AZ alone and for AZ/TMB.

The fact that the contribution of AZ^{+} is not observed can be explained by a rate constant of CR much faster than the quenching rate constant. The PC measurements confirm this hypothesis, as the free ion yield at 0.55 M TMB, hence Φ_{sep} , is inferior to 0.03. This indicates that CR of the GIP is much faster than separation to free ions. Finally, the involvement of $AZ^{+}(T_1)$ can be ruled out, as the efficiency of both $S_2 \rightarrow T_1$ and $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossings is smaller than 0.01.^{38,39}

Similar measurements at 532 nm have been repeated with VER, DMA, PMB, and FLU as quenchers. The results are qualitatively the same as with TMB, namely, the signal decays

Charge Recombination Dynamics of Geminate Ion Pairs

exponentially to zero with a time constant decreasing with increasing quencher concentration. The decay constants obtained at the highest quencher concentration are listed in Table 1. No contribution from the radical ions could be observed. The radical cation $\text{PMB}^{+\bullet}$ is known to absorb at 532 nm,⁴⁰ and thus the presence of a $\text{PMB}^{+\bullet}$ population with a lifetime larger than 200 ps would have certainly not been missed. Similarly, the system AZ/FLU has been probed at 630 nm in the absorption band of $\text{FLU}^{+\bullet}$,³³ and no transient absorption signal has been observed. The free ion yield with all these donors is extremely small, confirming the occurrence of a very fast CR.

If one compares AZ/DMA with PE/DMA or AZ/TMB with PE/TMB, it is immediately clear that CR with $\text{AZ}^{+\bullet}$ is much faster than with $\text{PE}^{+\bullet}$, although the reaction free energies are very similar. The ratio of the rate constants $k_{\text{CR}}(\text{AZ}^{+\bullet})/k_{\text{CR}}(\text{PE}^{+\bullet})$ is larger than 50 for both TMB and DMA! Apart from free energy, the ET rate constant also depends on the intramolecular and solvent reorganization energies, λ_i and λ_s , and on the electronic coupling matrix element, V .¹ AZ and PE are both aromatic hydrocarbons, and therefore the intramolecular reorganization energy upon reduction must be similar in both cases. According to the dielectric continuum theory, λ_s depends on the radius of the ions and on their center-to-center distance. AZ is substantially smaller than PE, and therefore, the solvent reorganization energy should be smaller for CR in $\text{PE}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ pairs. The molecular volumes of AZ and PE, calculated using the van der Waals increment method are 123 and 225 Å³, respectively.⁴¹ Assuming spherical shapes for the reactant molecules and contact distance for CR, λ_s in ACN should be larger for $\text{AZ}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ than for $\text{PE}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ pairs by about 0.1 eV. As CR to the neutral ground state should occur in the inverted regime ($\Delta G_{\text{CR}}(\text{PE}^{+\bullet}/\text{DMA}^{+\bullet}) = -2.36$ eV), an increase of λ_s at constant ΔG_{CR} should lead to an increase of the CR rate constant. Considering the free energy dependence of CR reported for this type of GIP,^{16,26,35} this increase should not be larger than a factor 2–3, i.e., much smaller than that observed. The electron coupling matrix element V can be expected to be smaller for $\text{PE}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ than for $\text{AZ}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ pairs. Indeed, V is related to the overlap integral of the reactants wave functions. The charge being more localized in $\text{AZ}^{+\bullet}$ than in $\text{PE}^{+\bullet}$, the wave functions involved in the CR can be expected to be less diffuse in the $\text{AZ}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ than in the $\text{PE}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ pairs. Such a charge dilution effect has been recently invoked to account partially for the influence of steric hindrance on CR dynamics of GIPs.⁴² It is, however, doubtful that a variation of V could account for the remaining difference of CR rate constants. Indeed, $V(\text{AZ}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet})$ should be more than five times larger than $V(\text{PE}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet})$! According to indirect measurements of k_{CR} in GIPs formed by ET quenching of cyanoanthracene derivatives by electron donors of various size, V increases by a factor 1.4 by going from phenanthrene derivatives (three-ring donors) to benzene derivatives (one-ring donors).²³ Therefore, these results strongly suggest that the primary product of CR with the $\text{AZ}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ GIPs is the excited product $\text{AZ}^*(\text{S}_1) + \text{D}$. In this case, the effective free energy for CR is $\Delta G_{\text{CR}}^* = \Delta G_{\text{CR}} + E(\text{AZ}^*(\text{S}_1))$, and the recombination is no longer deep in the inverted region but rather close to the barrierless region ($-\Delta G_{\text{CR}} \approx \lambda_i + \lambda_s$). In this free energy region, k_{CR} as fast as 10^{12} s^{-1} have been measured.²⁶ An unambiguous proof of this CR pathway would be the observation of the formation of $\text{AZ}^*(\text{S}_1)$ after ET quenching of $\text{AZ}^*(\text{S}_2)$. However, the lifetime of $\text{AZ}^*(\text{S}_1)$ is very short and depends on the degree of vibrational excitation: it varies from 1.7 ps, when not vibrationally excited, to 400 fs, when excited with 1300 cm^{-1} excess energy.⁴³ This lifetime is much shorter

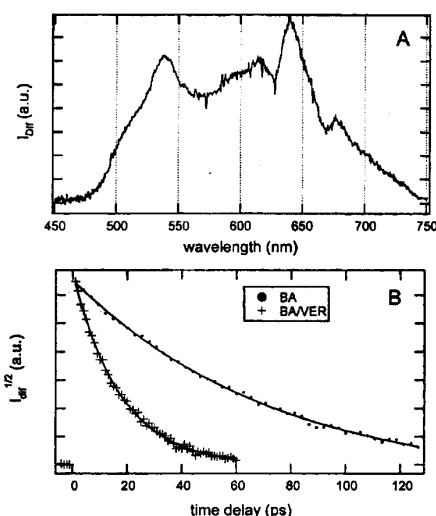


Figure 3. (A) Transient grating spectrum obtained 15 ps after excitation at 400 nm of a solution of BA in ACN; (B) time profiles of the square root of the diffracted intensity at 538 nm measured with BA and with BA + 1 M VER in ACN and best single-exponential fits (solid lines).

TABLE 2: Decay Time of $\text{BA}^*(\text{S}_2)$, τ_{S_2} , with Various Electron Donors in ACN

A/D	ΔG_{ET}	ΔG_{CR}	τ_{S_2} (ps)
BA alone			74
BA/VER (0.5 M)	-0.08	-3.02	54
BA/VER (1 M)	-0.08	-3.02	16
BA/DMA (0.5 M)	-0.83	-2.27	17
BA/DMA (1 M)	-0.83	-2.27	14

than the quenching time of $\text{AZ}^*(\text{S}_2)$, and thus this state cannot be observed.

(B) $\text{BA}^{+\bullet}/\text{D}^{+\bullet}$ Pairs. Figure 3A shows the TG spectrum measured 15 ps after excitation of a solution of BA in ACN. The nature of a TG spectrum has been discussed in detail elsewhere.^{25,44} In brief, the signal intensity is proportional to the square of the photoinduced changes of absorbance and refractive index. Therefore, the TG spectrum is the sum of the squares of the TA and of the transient dispersion spectra. The spectral features of a TG spectrum are dominated by the absorption spectrum, the band maxima being at the same position as in a TA spectrum. The major advantage of multiplex TG over TA is the superior sensitivity of the former technique, due to its zero background nature. In summary, a TG spectrum is very similar to a TA spectrum, and the TG intensity is proportional to the square of transient concentration. Figure 3B shows the time evolution of the square root of the TG intensity, which is proportional to the transient concentration, at 538 nm. The signal decays exponentially to zero with a time constant of 74 ps. BA is known to exhibit $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_0$ fluorescence like AZ, but with a substantially weaker quantum yield.^{19,45} Consequently, this transient is ascribed to $\text{BA}^*(\text{S}_2)$.

The same measurements have been repeated with BA solutions containing high concentrations of electron donor (VER and DMA). The resulting TG spectra are the same as those observed without quencher, but their lifetimes are much shorter as shown in Figure 3B. As for AZ, the decay time of the transient decreases with increasing quencher concentration, confirming that the observed transient is $\text{BA}^*(\text{S}_2)$ (see Table 2). No TG band that could be ascribed to another species was detected.

5998 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, No. 25, 2001

Muller and Vauthey

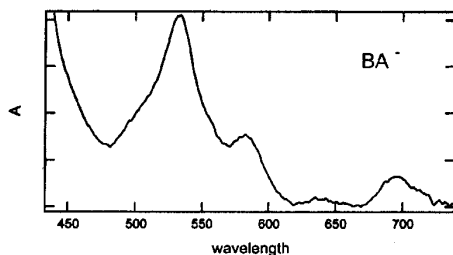


Figure 4. Steady-state absorption spectrum of $\text{BA}^{\bullet-}$ in MTHF at 77 K prepared by γ irradiation.

To our knowledge, the absorption spectrum of $\text{BA}^{\bullet-}$ has not been reported in the literature. For this reason, $\text{BA}^{\bullet-}$ has been prepared by γ -irradiation in a MTHF matrix at 77 K, and its absorption spectrum is shown in Figure 4. This spectrum somewhat overlaps with that of $\text{BA}^*(\text{S}_2)$ and therefore the presence of $\text{BA}^{\bullet-}$ during the first few picoseconds after excitation, while $\text{BA}^*(\text{S}_2)$ has not been totally quenched, might be difficult to notice. However, one can safely rule out the presence of $\text{BA}^{\bullet-}$ population with a longer lifetime than that of $\text{BA}^*(\text{S}_2)$. As the quenching efficiency at a given concentration increases with the electron donating ability of the quencher, a quenching mechanism other than CS can be safely ruled out. As for AZ, the absence of a $\text{BA}^{\bullet-}$ population can be explained by a CR occurring faster than the quenching process itself. The occurrence of a fast CR is confirmed by a negligibly small separation efficiency.

The efficiencies of the $\text{S}_2 \rightarrow \text{T}_1$ and $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ intersystem-crossings of BA are not known but can be expected to be negligibly small, as for AZ. Therefore, the T_1 state of BA is most probably not populated. Even if it was populated, its energy is not high enough to allow ET quenching with the donors used here.

As for $\text{AZ}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ pairs, the very efficient CR within $\text{BA}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ pair can be explained by the additional reaction pathway to the excited neutral state $\text{BA}^*(\text{S}_1)$. Indeed, CR to the neutral ground state is highly exergonic and varies from about -3 to -2.27 eV with VER and DMA as donor, respectively. Therefore, CR should in principle take place in the inverted region. The free energy for CR to $\text{BA}^*(\text{S}_1) + \text{D}$ ranges from -1.35 to -0.6 eV, i.e., close to the barrierless region. The lifetime of $\text{BA}^*(\text{S}_1)$ is not known, but it can be expected to be as short as that of $\text{AZ}^*(\text{S}_1)$. This could explain why this state has not been observed after the CR of $\text{BA}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ pairs.

(C) $\text{XA}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ Pairs. Figure 5A shows a TG spectrum observed 5 ps after excitation at 400 nm of a solution of XA in ACN. As shown in Figure 5C, this band decays exponentially with a time constant of 14 ps. The TG spectrum is very similar to the TA spectrum reported in benzene by Hochstrasser and co-workers and assigned to $\text{XA}^*(\text{S}_2)$.⁴⁶ Moreover, a S_2 fluorescence lifetime of 14 ps has been reported for XA in ACN.⁴⁷

The S_2 lifetime of XA is known to be strongly solvent dependent: it varies from about 180 ps in perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane⁴⁸ to 8 ps in toluene.⁴⁷ The origin of this solvent dependence is still not completely understood.⁴⁷ Contrary to the investigation of Hochstrasser et al.,⁴⁶ the long-lived transient with an absorption maximum at 550 nm and ascribed to $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ was not observed in ACN. T_1 – T_2 inversion is known to occur by going from nonpolar to polar solvents.⁴⁹ The band observed in benzene corresponds to the absorption of a (n, π^*) T_1 state, whereas the lowest triplet state in ACN has a (π, π^*) configuration.⁵⁰ In polar solvents, both triplet states

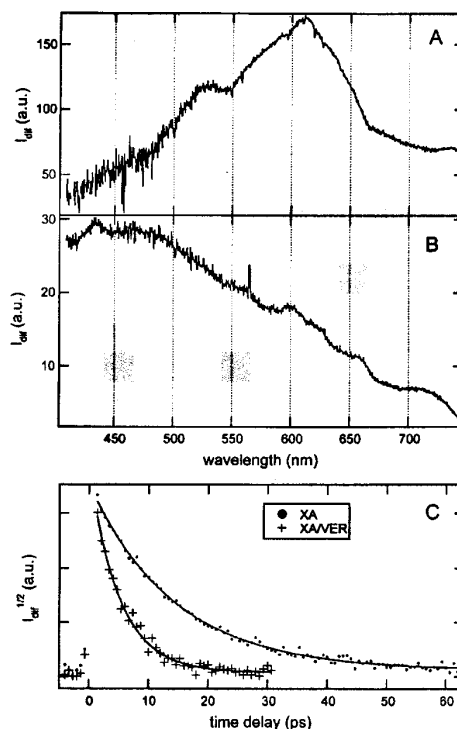


Figure 5. (A) Transient grating spectrum obtained 5 ps after excitation at 400 nm of a solution of XA in ACN; (B) transient grating spectrum obtained 20 ps after excitation at 400 nm of a solution of XA + 1 M DABCO in ACN; (C) time profile of the square root of the diffracted intensity at 615 nm measured with XA and with XA + 1 M VER in ACN.

TABLE 3: Decay Time of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$, τ_{S_2} , with Various Electron Donors in ACN

A/D	ΔG_{ET}	ΔG_{CR}	τ_{S_2} (ps)
XA alone			13
XA/ANI (1 M)	-0.02	-2.88	13
XA/VER (1 M)	-0.33	-2.57	5.5
XA/DMB (1 M)	-0.44	-2.46	3.5
XA/DMA (1 M)	-1.08	-1.82	3.5
XA/DABCO (1 M)	-1.10	-1.80	5.5

are very close in energy, and thus the $^3(n, \pi^*)$ state should be thermally populated. As already stated above, the TG intensity is proportional to the square of the absorbance changes. Therefore, according to the relative intensity of the TA bands of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ and $\text{XA}^*(^3(n, \pi^*))$ reported by Hochstrasser et al.,⁴⁶ the maximum TG intensity due to the $\text{XA}^*(^3(n, \pi^*))$ population in ACN should be more than 7 times smaller than the initial TG intensity due to $\text{XA}^*(\text{S}_2)$. This intensity effect, together with the large width of the bands, might explain why this state was not observed in the TG spectra.

Self-quenching of the triplet state of XA has been reported to be diffusion controlled.⁵¹ With a rate constant of diffusion of $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in ACN and a XA concentration of $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, the rate constant of self-quenching amounts to $5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. This process is therefore too slow to account for the nonobservation of $\text{XA}^*(^3(n, \pi^*))$ in the picosecond time scale.

Addition of a high concentration of electron donor results in a substantial decrease of the decay time of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ (Figure 5C), which is correlated with ΔG_{CS} , as shown in Table 3. With VER and DMB as donors, no new band was observed in the

Charge Recombination Dynamics of Geminate Ion Pairs

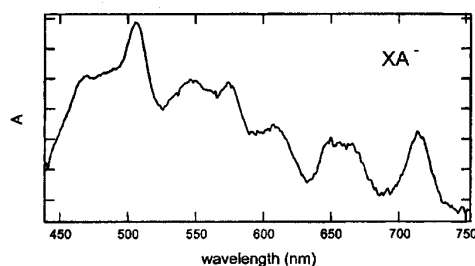


Figure 6. Steady-state absorption spectrum of $\text{XA}^{\bullet-}$ in MTHF at 77 K prepared by γ irradiation.

TABLE 4: Free Ion Yield, Φ_{ion} , Measured with XA and Strong Donors in ACN

D_s	Φ_{ion}
2×10^{-4} M DMA	0.025
0.01 M DMA	0.20
0.3 M DMA	0.24
1 M DMA	0.12
0.001 M DABCO	0.20
0.007 M DABCO	0.25
0.13 M DABCO	0.27
1 M DABCO	0.11

TG spectrum. Figure 6 shows the absorption spectrum of $\text{XA}^{\bullet-}$ formed by γ -irradiation in a MTHF matrix at 77 K. Similarly to $\text{AZ}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ and $\text{BA}^{\bullet-}/\text{D}^{\bullet+}$ pairs, the CR seems to be too fast for an ion population to be observed after the complete quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$. With these two donors, the separation efficiency is essentially equal to zero.

The situation is different with the stronger donors, abbreviated D_s for the remaining of this paper, DMA and DABCO. In this case, the free ion yield is clearly different from zero and depends on the quencher concentration, as shown in Table 4. First, Φ_{ion} increases with increasing D_s concentration up to 0.1 to 0.3 M. A further augmentation of the quencher concentration results in a decrease of the free ion yield. Figure 5B, shows the TG spectrum measured with the system XA/DABCO , 20 ps after excitation. The TG band due to $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ has completely decayed, and a relatively weak and broad band can be observed. The intensity of this band remains constant over the whole time window of the TG experiment (up to 200 ps). By comparison with the spectrum shown in Figure 6, this band can be reasonably ascribed to $\text{XA}^{\bullet-}$. The absence of structure in the TG spectrum can be due first to the contribution of dispersion and second to the different experimental conditions. At short time delay, this band is hidden by that of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$, and thus the early dynamics of $\text{XA}^{\bullet-}$ cannot be determined. The same behavior has been observed with DMA.

The concentration dependence of Φ_{ion} can be understood by considering the energy diagram shown in Figure 7. Both $\text{XA}^{\bullet-}/\text{DMA}^{\bullet+}$ and $\text{XA}^{\bullet-}/\text{DABCO}^{\bullet+}$ ion pairs states are located below $\text{XA}^*(\text{S}_1)$, and therefore DMA and DABCO can additionally quench this state. $\text{XA}^*(\text{S}_1)$ is certainly too short-lived for ET quenching to be efficient at low quencher concentration. However, $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ is formed with a high yield and has a sufficiently long lifetime to react with an electron donor at low concentration.⁵¹ As the resulting GIP is in a triplet state, CR is spin forbidden and the separation efficiency is essentially unity. Therefore, ET quenching of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ results in a large free ion yield as observed. However, if the donor concentration is large, $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ has a high probability to be quenched. In this case, the resulting GIP is in a singlet state and CR is spin allowed. The energy of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ in polar solvents is not known,⁴⁹ but

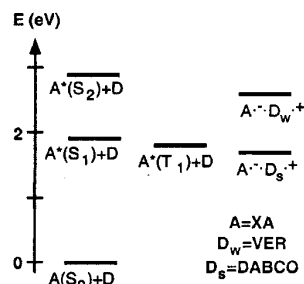


Figure 7. Energy diagram of the states involved in the photoinduced ET reaction of XA with VER and DABCO.

TABLE 5: Free Ion Yield, Φ_{ion} Measured with $\text{XA} + 1$ mM DABCO + 1 M Weak Donors, D_w , in ACN, $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ Quenching Efficiency, Φ_q , and Free Ion Yield Expected in the Case of CR to the Neutral Ground State, $\Phi_{\text{ion}}(\text{S}_0)$

D_w	Φ_q	Φ_{ion}	$\Phi_{\text{ion}}(\text{S}_0)$
ANI	0.0	0.14	
VER	0.60	0.13	0.056
DMB	0.70	0.11	0.042

these results suggest that this state must lie above the $\text{XA}^{\bullet-}/\text{D}_s^{\bullet+}$ states. The reduction potential of XA is similar to that of 9,10-dicyanoanthracene (DCA), therefore the spin-allowed CR dynamics for $\text{XA}^{\bullet-}/\text{DMA}^{\bullet+}$ should be comparable to that for $\text{DCA}^{\bullet-}/\text{DMA}^{\bullet+}$, for which a time constant of 3 ps has been measured.²⁶ Consequently, the spin-allowed CR of the $\text{XA}^{\bullet-}/\text{DMA}^{\bullet+}$ pair can be expected to be faster than the ET quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$. This is in agreement with the fact that the early dynamics of the TG band ascribed to $\text{XA}^{\bullet-}$ cannot be observed.

The very fast $\text{XA}^*(\text{S}_1)-\text{XA}^*(\text{T}_1)$ intersystem crossing⁵² can be used to determine the CR pathways of GIPs formed with the weak donors (D_w : VER and DMB) and located above $\text{XA}^*(\text{S}_1)$. Indeed, if CR results in $\text{XA}^*(\text{S}_1) + \text{D}_w$, the concentration of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ should be unaffected by the ET quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ (see Figure 7). On the contrary, if CR results in $\text{XA}(\text{S}_0) + \text{D}_w$, the concentration of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ should decrease upon ET quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$: a complete quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ followed by CR to $\text{XA}(\text{S}_0) + \text{D}_w$, should result in a zero $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ yield.

Instead of measuring the concentration of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$, we have measured the ion yield of the system $\text{XA}/1\text{mM DABCO}$ with and without a high concentration of D_w . At 1 mM, DABCO can only quench $\text{XA}^*(\text{T}_1)$, and the resulting free ion yield reflects the concentration of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$. This procedure was used because no absorption band of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$ could be found in ACN in the range 450–700 nm. To take into account the decrease of the dielectric constant of the sample solution upon addition of a large concentration of quencher, Φ_{ion} was first measured with the system $\text{XA}/1\text{mM DABCO}/1\text{M ANI}$. The oxidation potential of ANI is too large for this molecule to act as an ET quencher of $\text{XA}(\text{S}_2)$. Indeed, the lifetime of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ is unaffected by presence of 1 M ANI in ACN. The Φ_{ion} value with this reference system is 0.14. The same yield was obtained with the system $\text{XA}/1\text{mM DABCO}/1\text{M toluene}$. Table 5 shows the free ion yields obtained with the systems $\text{XA}/1\text{mM DABCO}/1\text{M D}_w$ in ACN. This table also shows the free ion yield that would be expected if CR of the GIP would result in the formation of $\text{XA}(\text{S}_0) + \text{D}_w$ only. This yield is due to the fact that the $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ population is not entirely quenched, even at 1 M D_w concentration. The unquenched $\text{XA}^*(\text{S}_2)$ populates $\text{XA}^*(\text{T}_1)$, which can then undergo ET with D_s . It can be seen that Φ_{ion} , hence the concentration of $\text{XA}^*(\text{T}_1)$, is almost

6000 *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, No. 25, 2001

Muller and Vauthey

unaffected by the ET quenching of $\text{XA}^*(\text{S}_2)$. This indicates rather clearly that the main CR pathway of the GIP is that leading to the excited product $\text{XA}^*(\text{S}_1) + \text{D}_w$. The small departure from the reference value of 0.14 might be due to the effect of a high D_w concentration on the dielectric constant of the solution, the dielectric constant of D_w being not exactly the same as that of ANI or toluene, or to the fact that CR to the ground state $\text{XA}(\text{S}_0) + \text{D}_w$ state is also operative but considerably less efficient.

Concluding Remarks

Although the primary product has not been directly observed, we have presented strong evidence of the formation of an electronically excited product in a highly exergonic CR reaction. This conclusion is based on two main observations:

(i) The lifetime of a geminate ion pair is shortened by a factor of more than 50 by the presence of a lower lying electronic state of the product.

(ii) The triplet yield of XA is essentially unaffected by the ET quenching of XA in the S_2 state.

The effect of a low lying excited product state is to substantially reduce the exergonicity of CR and to shift the process from the inverted to the barrierless regime. In the present case, CR is faster than the primary CS reaction and therefore the GIP population could not be observed.

This observation strongly suggests that this could also occur for highly exergonic CS processes, when low lying excited states of the radical ions are available. The A/D systems used by Rehm and Weller to investigate highly exergonic reactions ($\Delta G_{\text{CS}} \leq -2.3$ eV) consist of tetracyanoethylene (TCNE) as electron acceptor and several aromatic hydrocarbons as electron donors (naphthalene, dimethyl-anthracene, pyrene,...).² The radical anion $\text{TCNE}^{\bullet-}$ is rather exceptional in that the energy of its first electronic excited state is rather high, around 2.6 eV.³³ Therefore, $\text{TCNE}^{\bullet-}$ is certainly not generated in these highly exergonic CS reactions. On the other hand, the radical cations of all the electron donors used with TCNE have an electronic excited state below 1.6 eV and therefore CS to $\text{TCNE}^{\bullet-} + \text{D}^{+\bullet}$ is no longer in the inverted regime. Consequently, the formation of excited radical ions in highly exergonic CS reactions might be a rather general process, as most radical ions have electronically excited states below 2 eV.

Acknowledgment. We thank Prof. E. Haselbach for supplying benz[a]azulene, Prof. P. Belser for the determination of the reduction potential of xanthione, and Dr. P. Bednarek for assistance in measuring the absorption spectra of the radical anions in low temperature matrixes. We also thank Mr. J. -L. Roulin for the synthesis of xanthione and the purification of many compounds. This work was supported by the Fonds national suisse de la recherche scientifique through project number 2000-055388.98.

References and Notes

- (1) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- (2) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (3) Tachiya, M.; Murata, S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8441.
- (4) Hug, G. L.; Marciniak, B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1478.
- (5) Haselbach, E.; Bally, T. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1203.

- (6) Cook, A. R.; Curtiss, L. A.; Miller, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5729.
- (7) Zimmer, K.; Hoppmeier, M.; Schweig, A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 366.
- (8) Zimmer, K.; Gödicke, B.; Hoppmeier, M.; Meyer, H.; Schweig, A. *Chem. Phys.* **1999**, *248*, 263.
- (9) Ichinose, N.; Tanaka, T.; Kawanishi, S.; Suzuki, T.; Endo, K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7923.
- (10) Gurny, J.-C.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8575.
- (11) Weller, A.; Zaccariasse, K. In *Chemiluminescence and Bioluminescence*; Cornier, M., Hercules, D. M., Lee, J., Eds.; Plenum Press: New York, 1973; p 169.
- (12) Park, S.-M.; Tryk, D. A. *Rev. Chem. Intermed.* **1981**, *4*, 43.
- (13) Haselbach, E.; Vauthey, E.; Suppan, P. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7335.
- (14) Högemann, C.; Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10051.
- (15) Levin, P. P.; Pluzhnikov, P. F.; Kuzmin, V. A. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 283.
- (16) Vauthey, E. In *Ultrafast Phenomena XII*; Elsaesser, T., Mukamel, S., Murnane, M. M., Scherer, N. F., Eds.; Springer: Berlin, 2000; p 485.
- (17) Parker, C. A. *Photoluminescence of Solutions*; Elsevier: Amsterdam, 1968.
- (18) Parker, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 98.
- (19) Binsch, G.; Heilbronner, E.; Jankow, R.; Schmidt, D. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 135.
- (20) Fry, A. J.; Fox, P. C. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5255.
- (21) Huber, J. R.; Mahaney, M. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 410.
- (22) Siegeman, H. In *Techniques of Chemistry*; Weinberg, N. L., Ed.; John Wiley: New York, 1975; Vol. V, p 667.
- (23) Gould, I. R.; Ege, D.; Moser, J. E.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290.
- (24) Jacques, P.; Burget, D.; Allonas, X. *New J. Chem.* **1996**, *20*, 933.
- (25) Högemann, C.; Pauchard, M.; Vauthey, E. *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 3449.
- (26) Vauthey, E. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 340.
- (27) Vauthey, E.; Pilloud, D.; Haselbach, E.; Suppan, P.; Jacques, P. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 264.
- (28) von Raumer, M.; Suppan, P.; Jacques, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *105*, 21.
- (29) Vauthey, E.; Henseler, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *112*, 103.
- (30) Shida, T.; Haselbach, E.; Bally, T. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 180.
- (31) Mann, F. G.; Turnbull, J. H. *J. Chem. Soc.* **1951**, 757.
- (32) Weller, A.; Rehm, D. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- (33) Shida, T. *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier: Amsterdam, 1988; Vol. Physical Sciences data 34.
- (34) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; Marcel Dekker: New York, 1993.
- (35) Mataga, N.; Asahi, T.; Kanda, Y.; Okada, T.; Kakitani, T. *Chem. Phys.* **1988**, *127*, 249.
- (36) Foggi, P.; Bussotti, L. *EPA NL* **1999**, *66*, 1.
- (37) Wagner, B. D.; Szymanski, M.; Steer, R. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6, 7904.
- (38) Kray, H. J.; Nickel, B. *Chem. Phys.* **1980**, *53*, 235.
- (39) Nickel, B.; Klemp, D. *Chem. Phys.* **1993**, *174*, 297.
- (40) Vauthey, E.; Högemann, C.; Allonas, X. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7362.
- (41) Edward, J. T. *J. Chem. Educ.* **1970**, *4*, 261.
- (42) Vauthey, E. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 1804.
- (43) Wurzer, A. J.; Wilhelm, T.; Piel, J.; Riedle, E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 296.
- (44) Högemann, C.; Vauthey, E. *Isr. J. Chem.* **1998**, *38*, 181.
- (45) Yamaguchi, H.; Ninomiya, K.; Fukuda, M. *Spectrochim. Acta* **1980**, *36A*, 1003.
- (46) Anderson, R. E.; Hochstrasser, R. M.; Pownall, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 224.
- (47) Ho, C. J.; Motyka, A. L.; Topp, M. R. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158*, 51.
- (48) Maciejewski, A.; Steer, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6738.
- (49) Maciejewski, A.; Szymanski, M.; Steer, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 559.
- (50) Kumar, C. V.; Qin, L.; Das, P. K. *J. Chem. Soc. Far. Trans. 2* **1984**, *80*, 783.
- (51) Kozłowski, J.; Maciejewski, A.; Szymanski, M.; Steer, R. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 557.
- (52) Molenkamp, L. W.; Weitekamp, D. P.; Wiersma, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *99*, 382.

F. Conclusion

Plusieurs applications de cette thèse nous ont livré des résultats. Nous avons observé que la constante de vitesse du transfert d'électron photoinduit n'est pas nécessairement liée au site le plus facilement oxydable d'un donneur d'électron (termes coulombiques de nature différente); la recombinaison des charges dans l'exciplexe formé entre le DCA et de faibles donneurs aromatiques avait surtout lieu entre la paire d'ions en contact, et la paire d'ions séparés par le solvant ne jouait qu'un rôle secondaire; un état excité, entre la paire d'ions et l'état fondamental, peut accélérer la recombinaison des charges (de plus de 50 fois). En effet, nous pouvons entrevoir une explication de l'absence de la région inversée de Marcus avec des réactions bimoléculaires de transfert d'électron photoinduit dans le régime fortement exergonique. En conséquence, la formation d'ions radicalaires à l'état excité peut être un mécanisme courant.

Les résultats obtenus sont très intéressants puisque nous avons montré que la constante de vitesse du transfert d'électron photoinduit, k_{et} , ne dépend pas seulement de l'énergie libre, mais peut être influencée par d'autres paramètres. Ainsi, il est possible d'ajuster ces réactions d'une manière très précise («*fine-tuning*»). En reportant dans un graphique le logarithme de la constante de vitesse du quenching en fonction de l'énergie libre de la réaction, on observe que les valeurs de k_{et} sont généralement dispersées autour de la courbe de Rehm-Weller. Ceci peut aussi être expliqué par l'influence de paramètres, tels que la géométrie et la grandeur des molécules.

Nous n'aurions jamais pu effectuer la plupart des mesures présentées dans ce travail sans le montage de nouvelles expériences. Nous avons installé un système de comptage de photon unique corrélé en temps. Cette technique permet de mesurer des cinétiques de fluorescence dans un domaine temporel allant de 300 ps à environ 10 ns. Grâce à la modernisation de la source d'excitation nanoseconde (nouveau laser équipé d'un oscillateur paramétrique optique), nous avons eu la possibilité d'exciter les échantillons à différentes longueurs d'onde. En outre, nous avons mis à jour le système d'acquisition du fluorimètre.

Comme on peut le constater à plusieurs reprises dans cette thèse, il n'est pas toujours facile de résoudre un problème apparemment facile à élucider sur le papier. Il est indispensable de choisir la bonne molécule. Seul un nombre restreint de molécules possèdent toutes les propriétés (telles que le potentiel d'oxydation, le potentiel de réduction, les énergies des états singulet et triplet, la durée de vie, la géométrie, ...) adéquates pour être étudiées et mesurées avec les appareillages dont nous disposons. Le fait de trouver une molécule dotée de ces propriétés n'élimine pas l'observation d'effets indésirables, inattendus (formation d'exciplexes,...).

La question concernant le terme coulombique reste ouverte. Pour des solvants polaires, le terme coulombique conventionnel est sous-estimé, tandis que celui de Suppan se situe à la limite supérieure. Afin de pouvoir le déterminer d'une manière appropriée, il faudrait abandonner le modèle du continuum et considérer le solvant comme un ensemble de molécules.

Puisque nous n'avons pas observé d'effets stériques avec nos systèmes, il serait intéressant d'effectuer des mesures avec des amines tertiaires telles que le 1-aza-bicyclo[4.4.4]tétradécane et le 1,6-diaza-bicyclo[4.4.4]tétradécane. Malheureusement, il n'était pas possible de synthétiser ces molécules en quantité suffisante (la première étape ne fonctionne pas, d'autres étapes sont très dangereuses, ...). Néanmoins, quelques calculs préliminaires ont

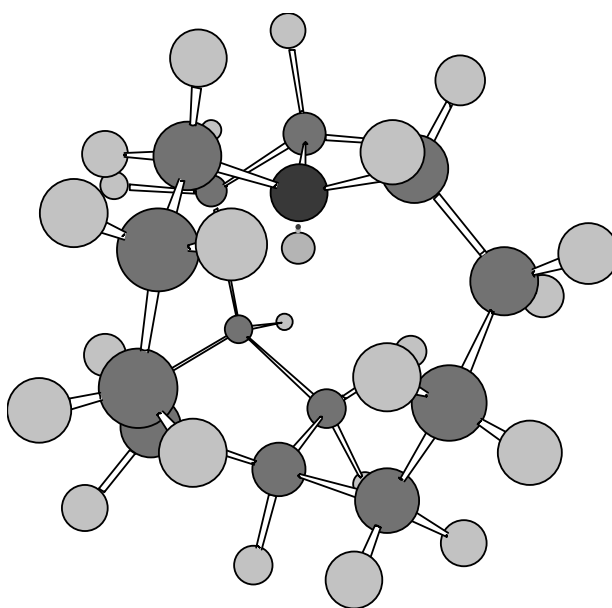


Figure 96 Structure du 1-aza-bicyclo[4.4.4]tétradécane

été effectués à l'aide d'un programme de mécanique moléculaire et ont montré que le doublet libre de l'azote devrait être orienté vers l'intérieur de la molécule. Ces observations sont en accord avec celles publiées par Alder [149]. Le site donneur n'étant pas accessible par l'accepteur (doublet d'électron à l'intérieur), la constante de vitesse de quenching devrait être extrêmement lente.

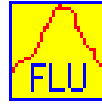
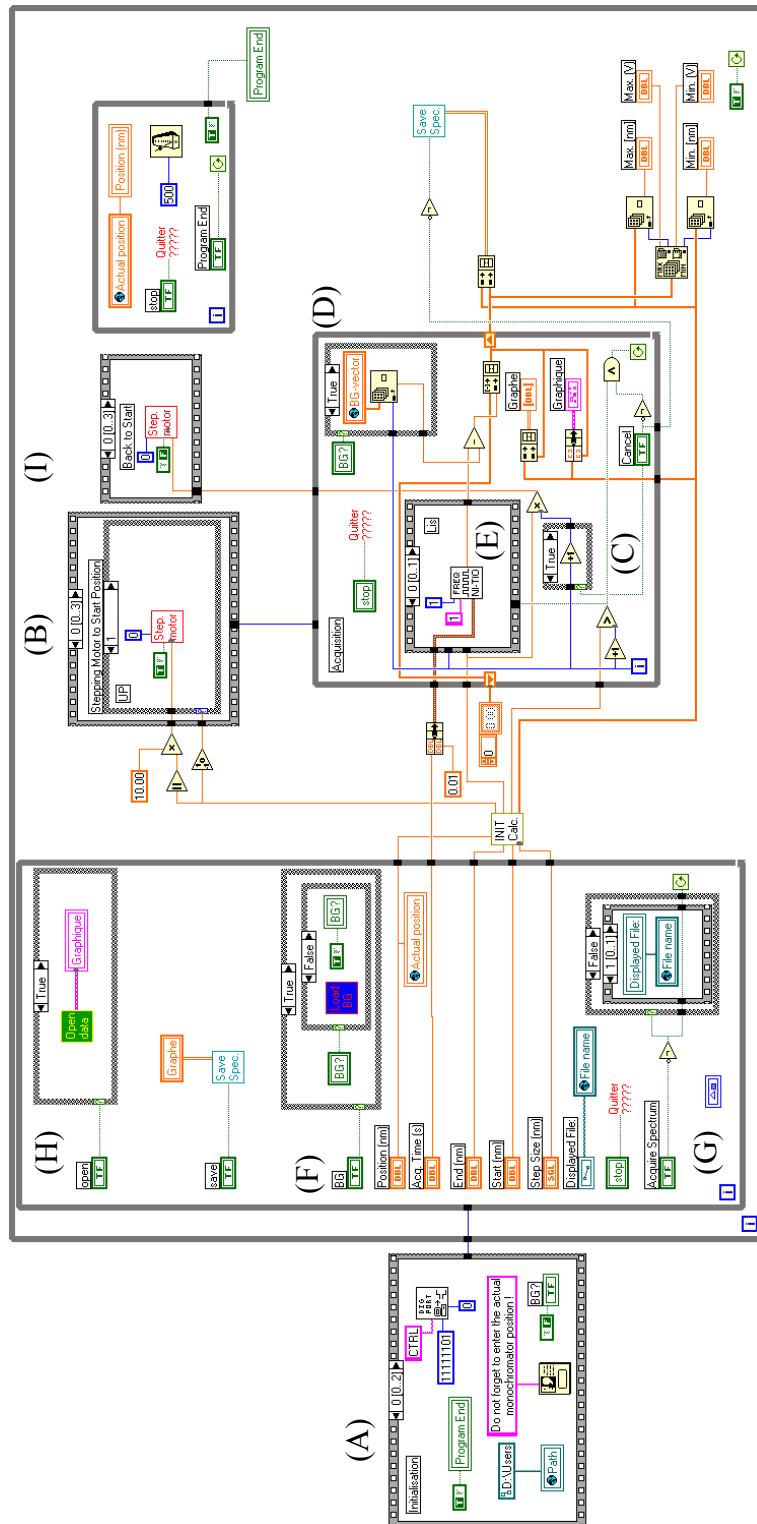
Comme on le voit, les réactions de transfert d'électron photoinduit restent un sujet d'étude inépuisable !

G. Annexes

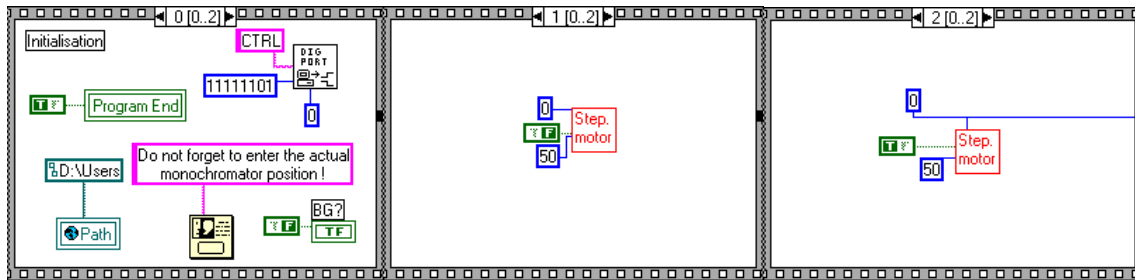
- **Programme de contrôle du fluorimètre**
- **Programme de traitement des données (TC-SPC)**
- **Spectres d'anions radicalaires**
- **Spectres photoélectroniques**
- **Propriétés de diverses molécules**

G.1 Programme de contrôle du fluorimètre

G.1.1 Programme principal

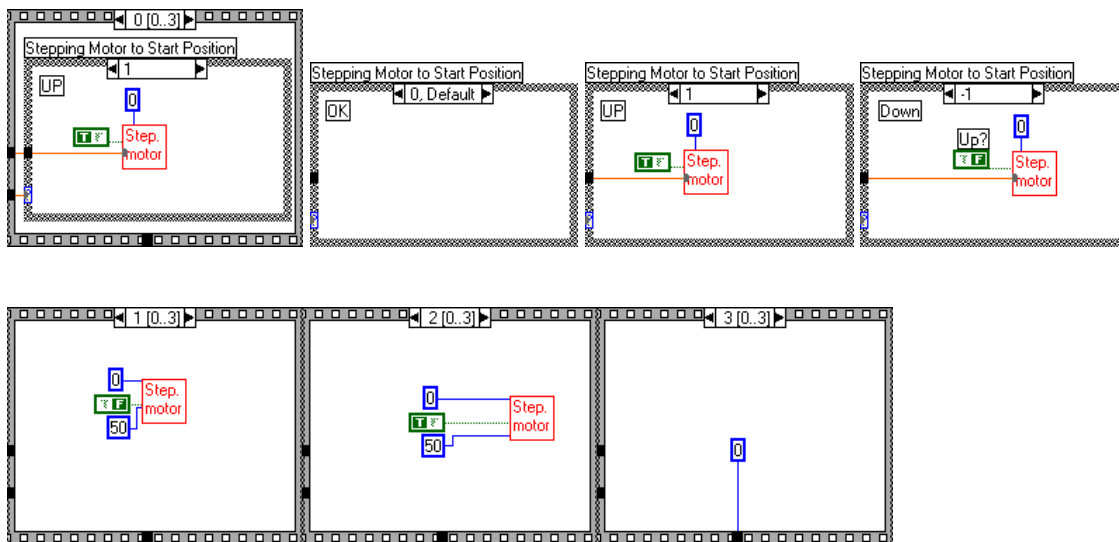


G.1.2 Initialisation générale (A)

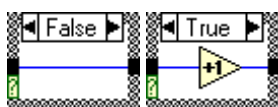


Ce sont trois séquences successives qui initialisent la carte d'acquisition et le monochromateur (avance et recule de 50 pas pour corriger le jeu).

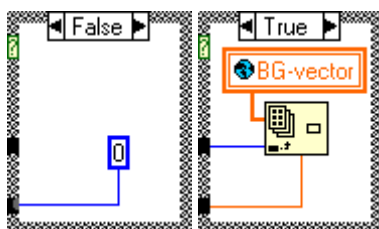
G.1.3 Positionne le monochromateur à la longueur d'onde de départ (B)



G.1.4 Correctif (C)

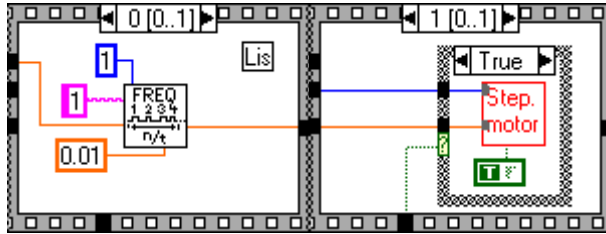


G.1.5 Correction automatique du bruit de fond (D)



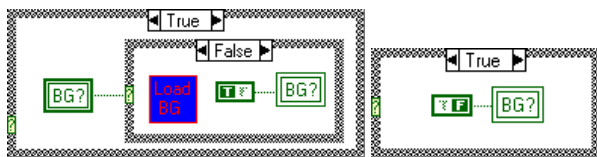
Le bruit de fond peut être soustrait automatiquement, à condition de l'avoir enregistré auparavant.

G.1.6 Enregistrement du signal et sélection de longueur d'onde (E)

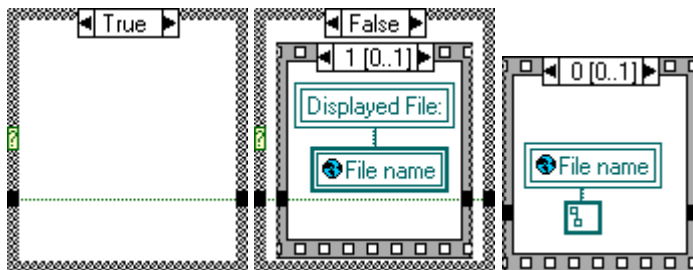


La première séquence correspond à l'enregistrement du signal (fréquence), la seconde à la sélection de la longueur d'onde (avance d'un pas prédéfini du monochromateur).

G.1.7 Chargement du bruit de fond pour correction automatique (F)

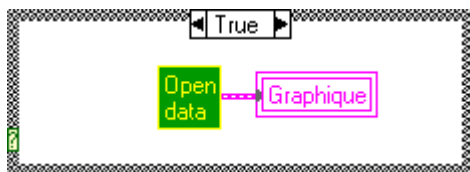


G.1.8 Mise à jour de l'affichage (G)

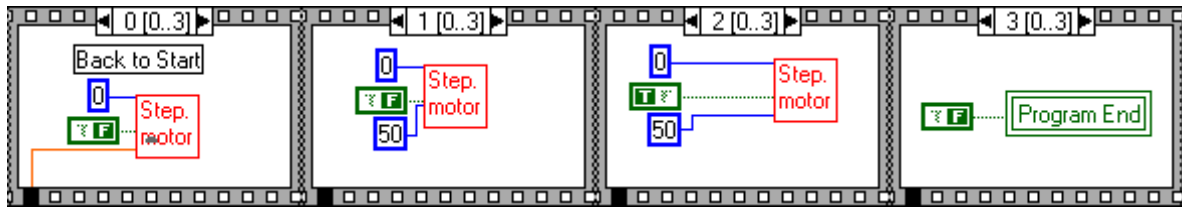


Pour effacer l'affichage du nom du fichier de la mesure précédente.

G.1.9 Ouverture d'un fichier (H)



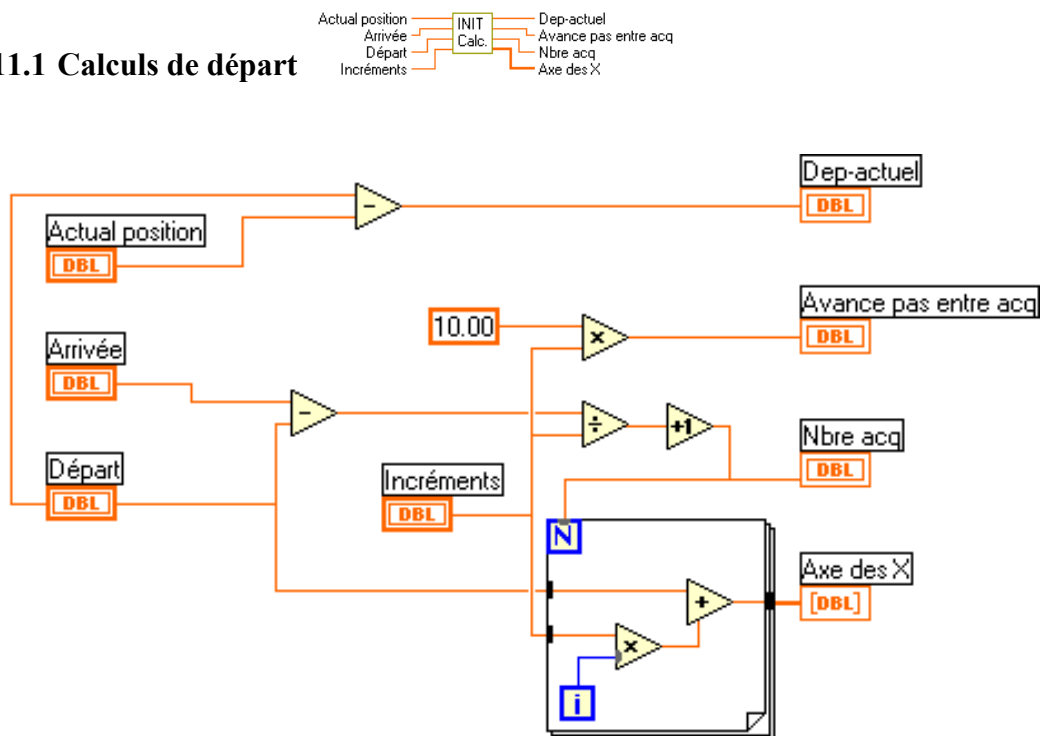
G.1.10 Retour à la longueur d'onde de départ (I)



Les deux séquences du milieu réinitialisent (avance et recule de 50 pas) le monochromateur.

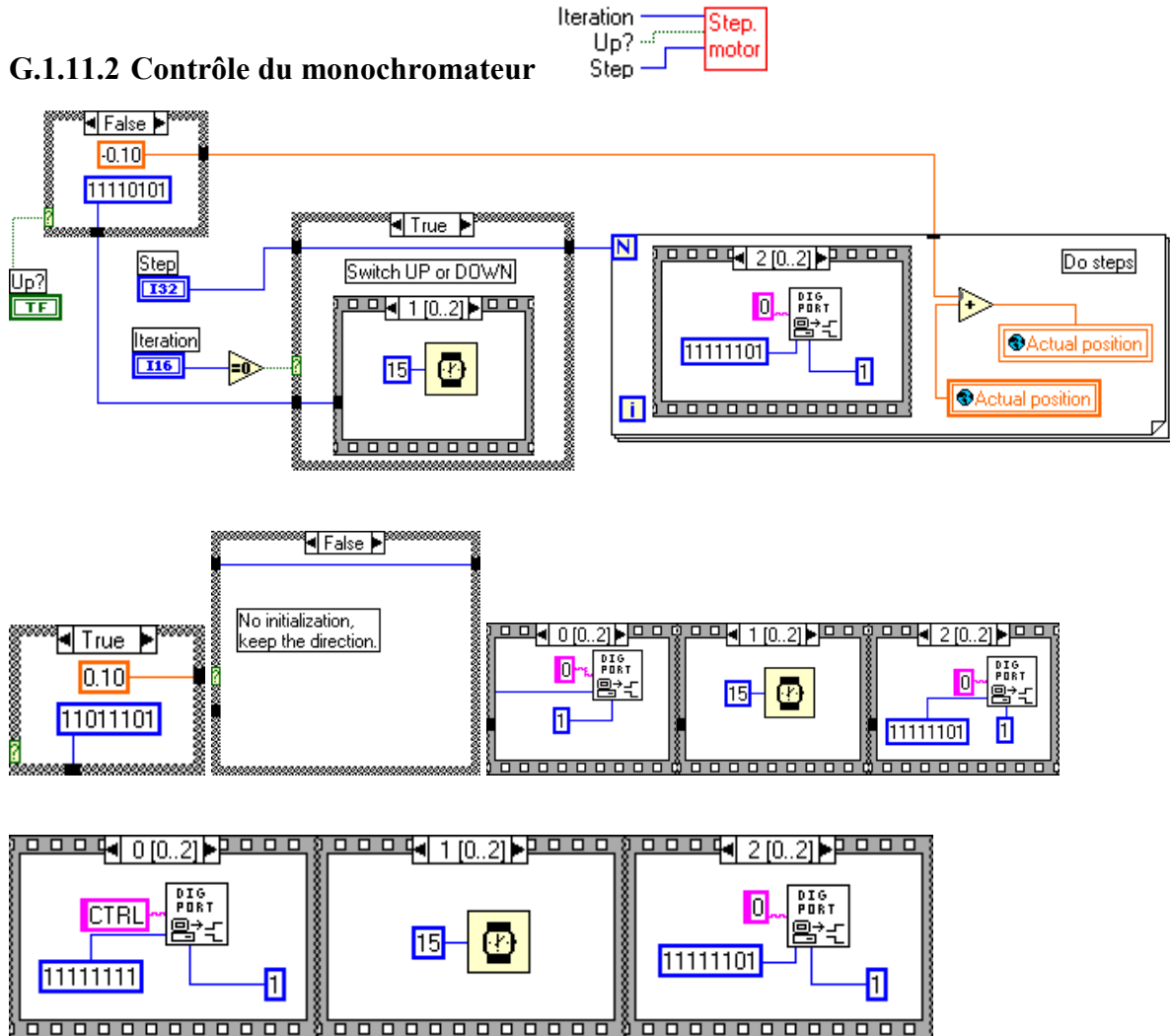
G.1.11 Les sous-programmes

G.1.11.1 Calculs de départ

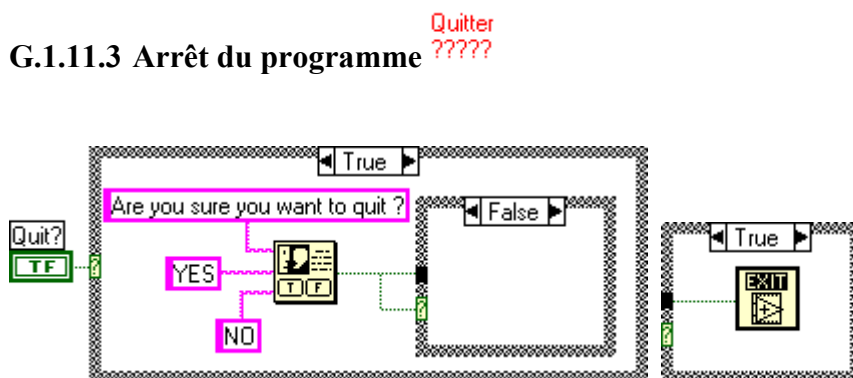


Ce sous-programme génère l'axe des x (nm), le nombre d'acquisition nécessaire pour la mesure (nombre de cycles), la grandeur des pas (nombre de nm entre chaque cycle) et calcule le déplacement nécessaire pour atteindre la longueur d'onde de départ.

G.1.11.2 Contrôle du monochromateur

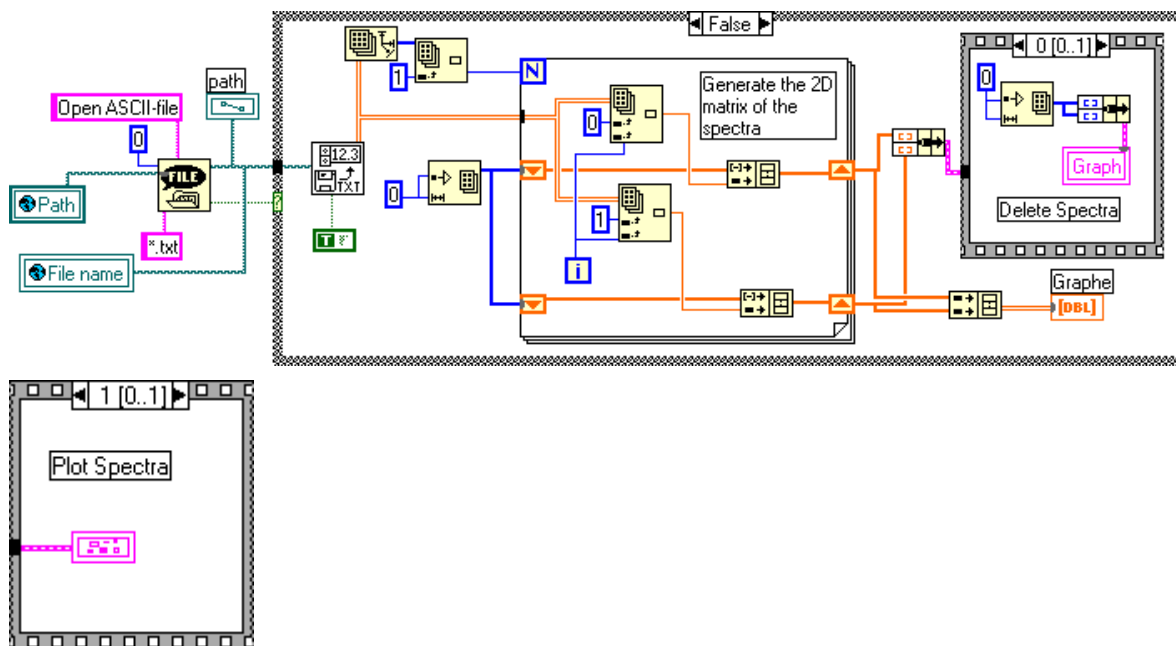


G.1.11.3 Arrêt du programme



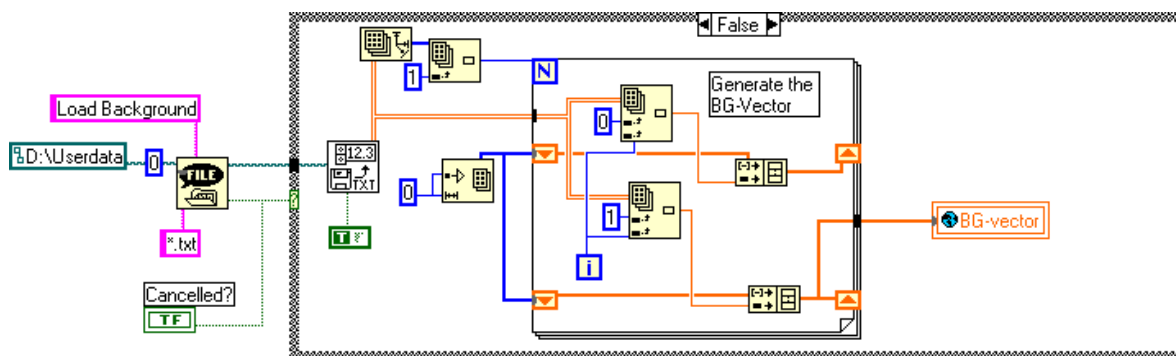
G.1.11.4 Ouverture d'un fichier (spectre)

Open
data



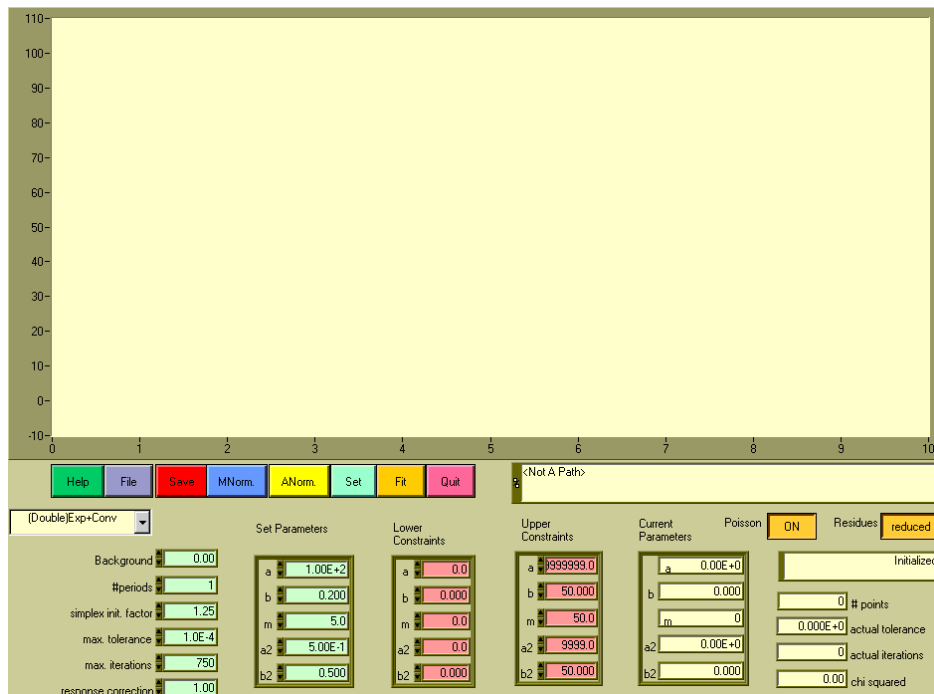
G.1.11.5 Chargement du fichier contenant le bruit de fond

Load
BG

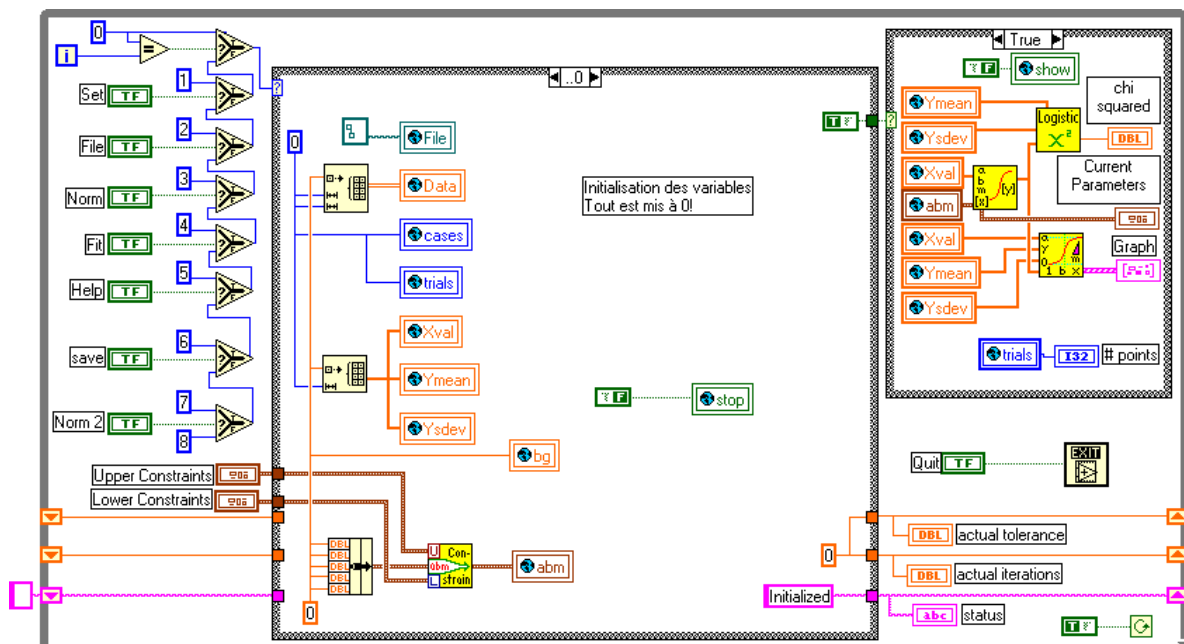


G.2 Programme de traitement des données

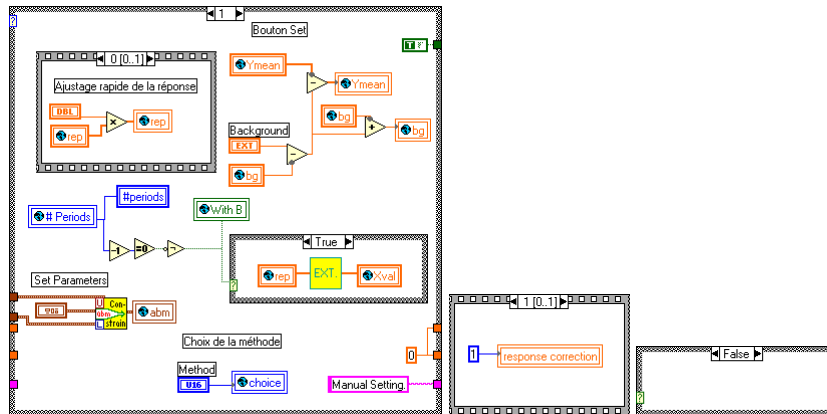
G.2.1 Fenêtre d'accueil



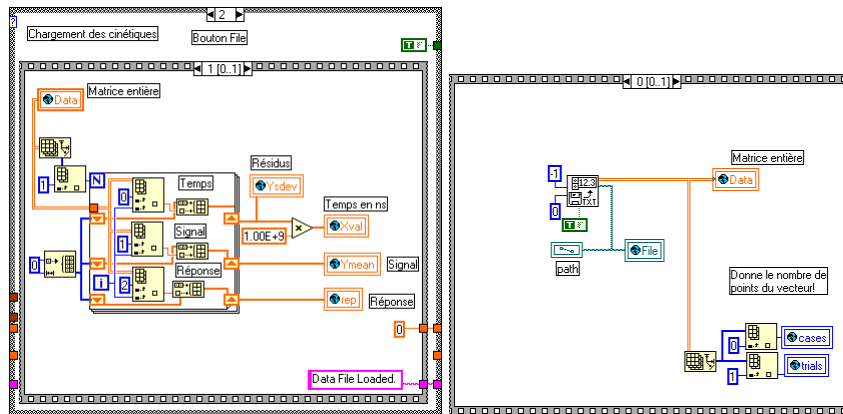
G.2.2 Programme principal



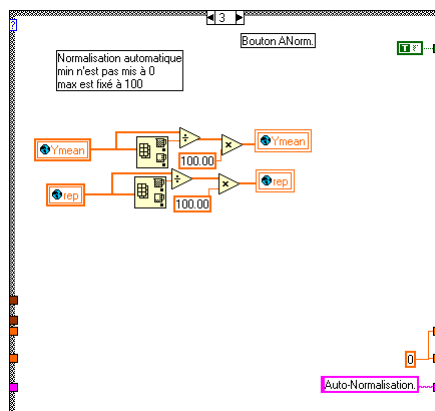
G.2.2.1 Calcul de la fonction à ajuster avec les valeurs de départ



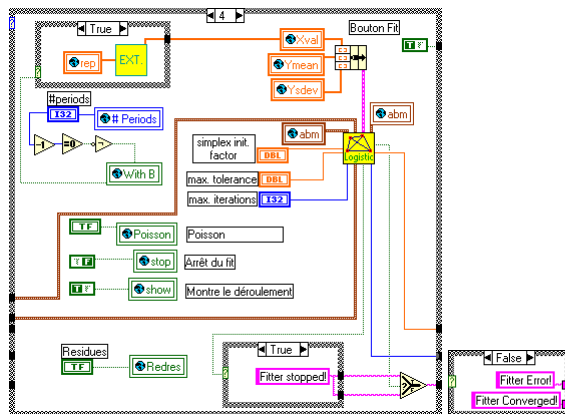
G.2.2.2 Chargement du temps, de la cinétique et de la fonction de réponse



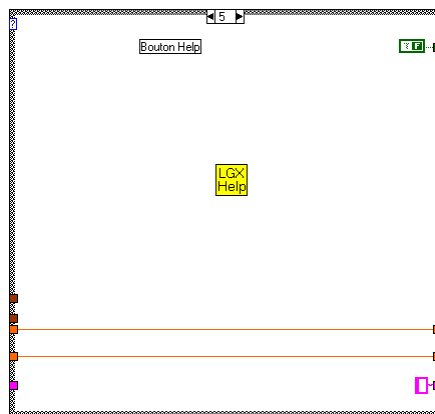
G.2.2.3 Normalisation automatique de la fonction de réponse et de la cinétique



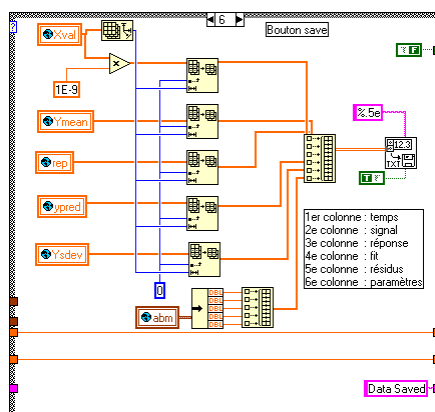
G.2.2.4 Mise en route de l'ajustement



G.2.2.5 Système d'aide



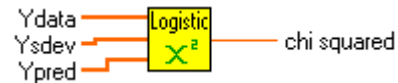
G.2.2.6 Sauvegarde du fichier contenant toutes les données



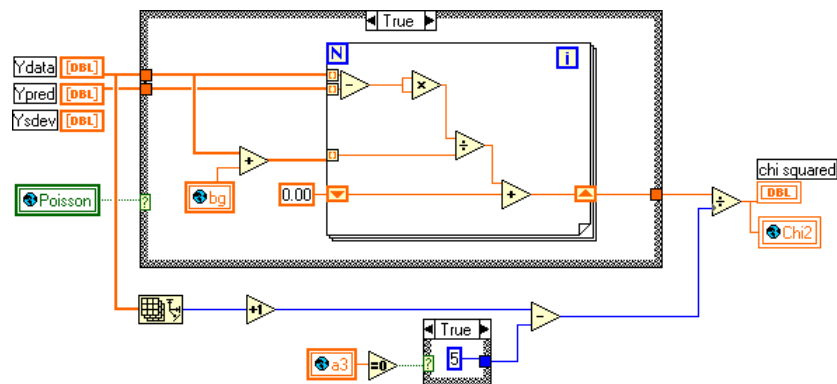
Le fichier contient les colonnes suivantes :

1. le temps
2. le signal
3. la fonction de réponse
4. la fonction ajustée
5. les résidus
6. les paramètres utilisés

G.2.3.2 La fonction χ^2 qui doit être minimisée



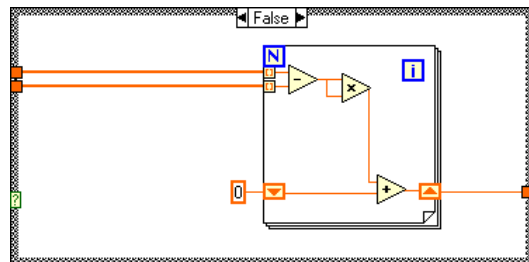
En tenant compte de la distribution de poisson :



Lorsque 7 paramètres sont utilisés (par exemple pour une fonction biexponentielle) :



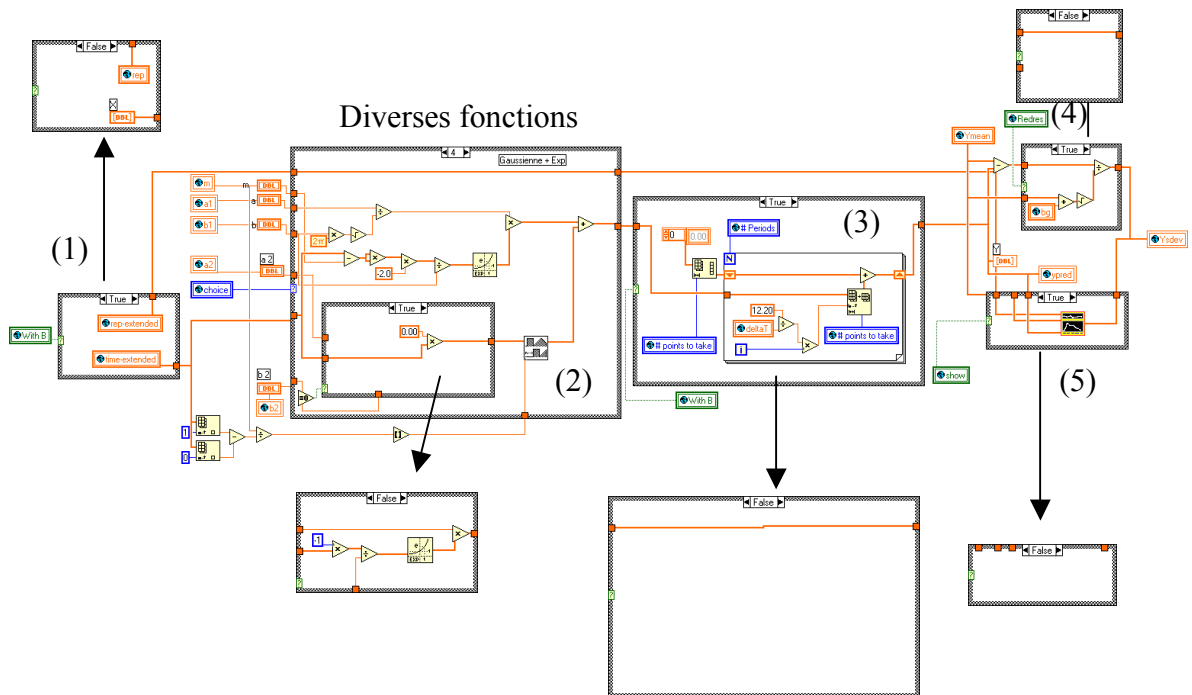
En ne tenant pas compte de la distribution de poisson :



G.2.3.3 Génération de la fonction d'ajustement

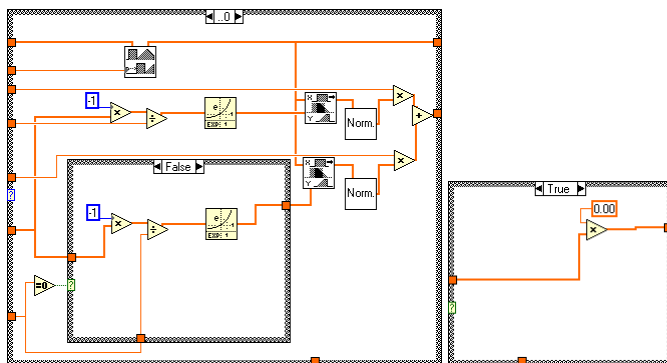


G.2.3.4 Les fonctions d'ajustement

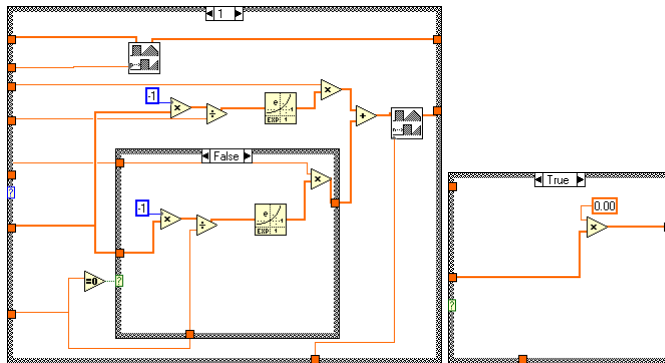


(1) utilisation des axes étendus pour l'ajustement des cinétiques de « très » longues durées de vie; (2) proposition de diverses fonctions pour l'ajustement; (3) lorsque l'option « longue durée de vie » est activée, divise la cinétique calculée sur une longue période en plusieurs intervalles de temps et les additionne; (4) génération des résidus (réduits ou non-réduits); (5) affichage des résultats intermédiaires de l'ajustement.

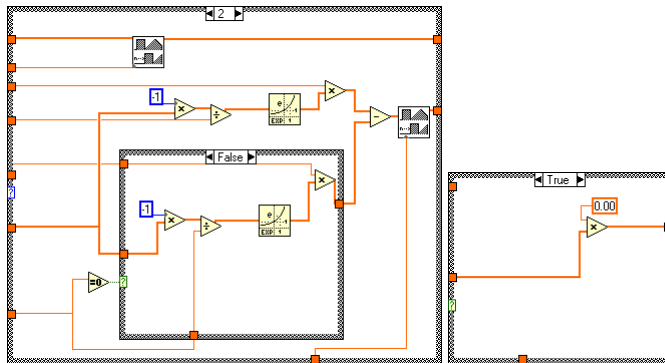
G.2.3.4.1 Décroissances mono- / bi-exponentielles convoluées à la fonction de réponse



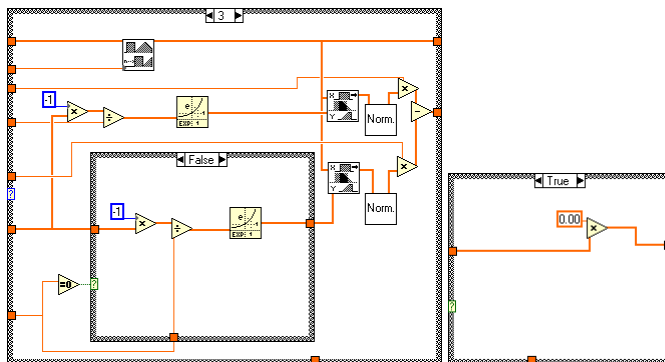
G.2.3.4.2 Décroissances mono- / bi-exponentielles



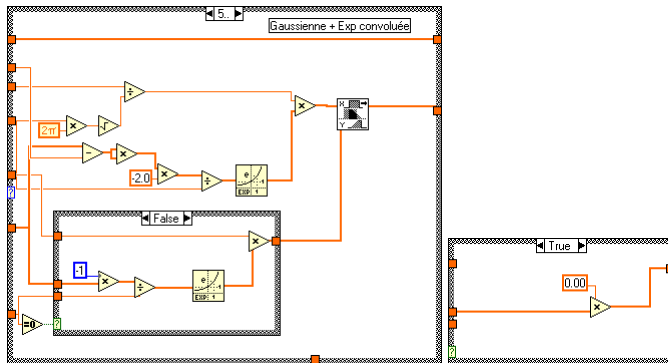
G.2.3.4.3 Croissance et décroissance exponentielles



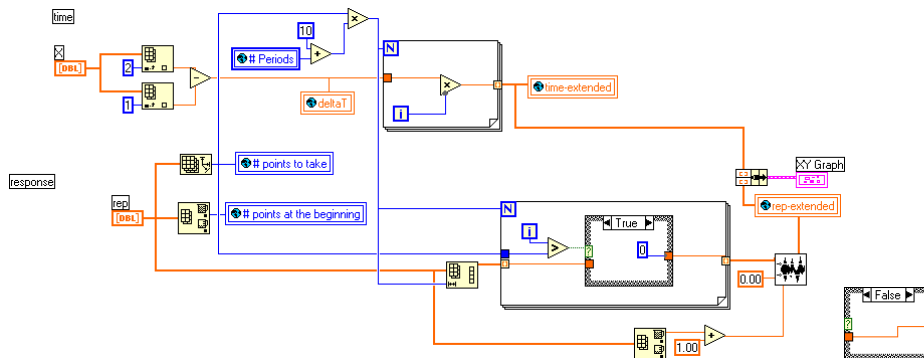
G.2.3.4.4 Croissance et décroissance exponentielles convoluées à la fonction de réponse



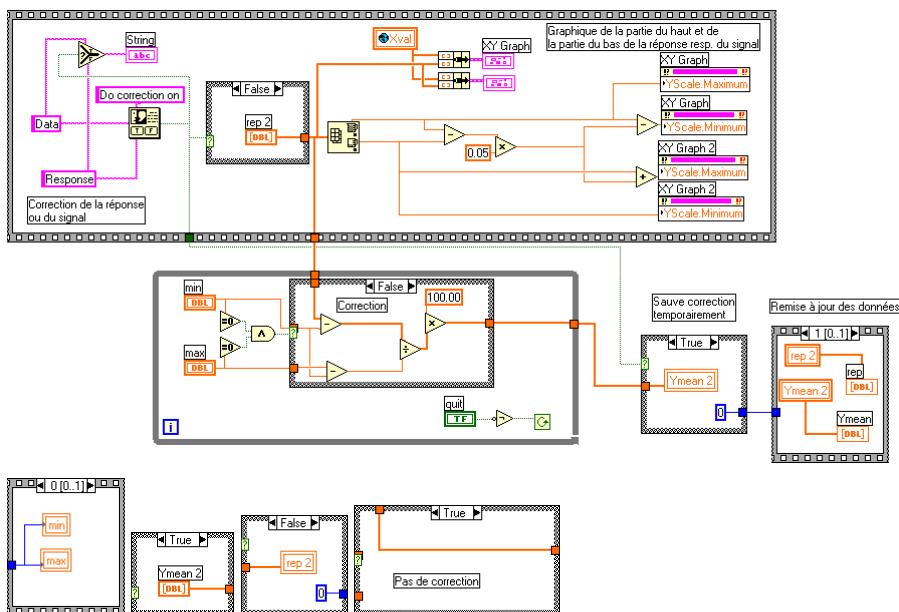
G.2.3.4.5 Exponentielle convoluée à une fonction gaussienne



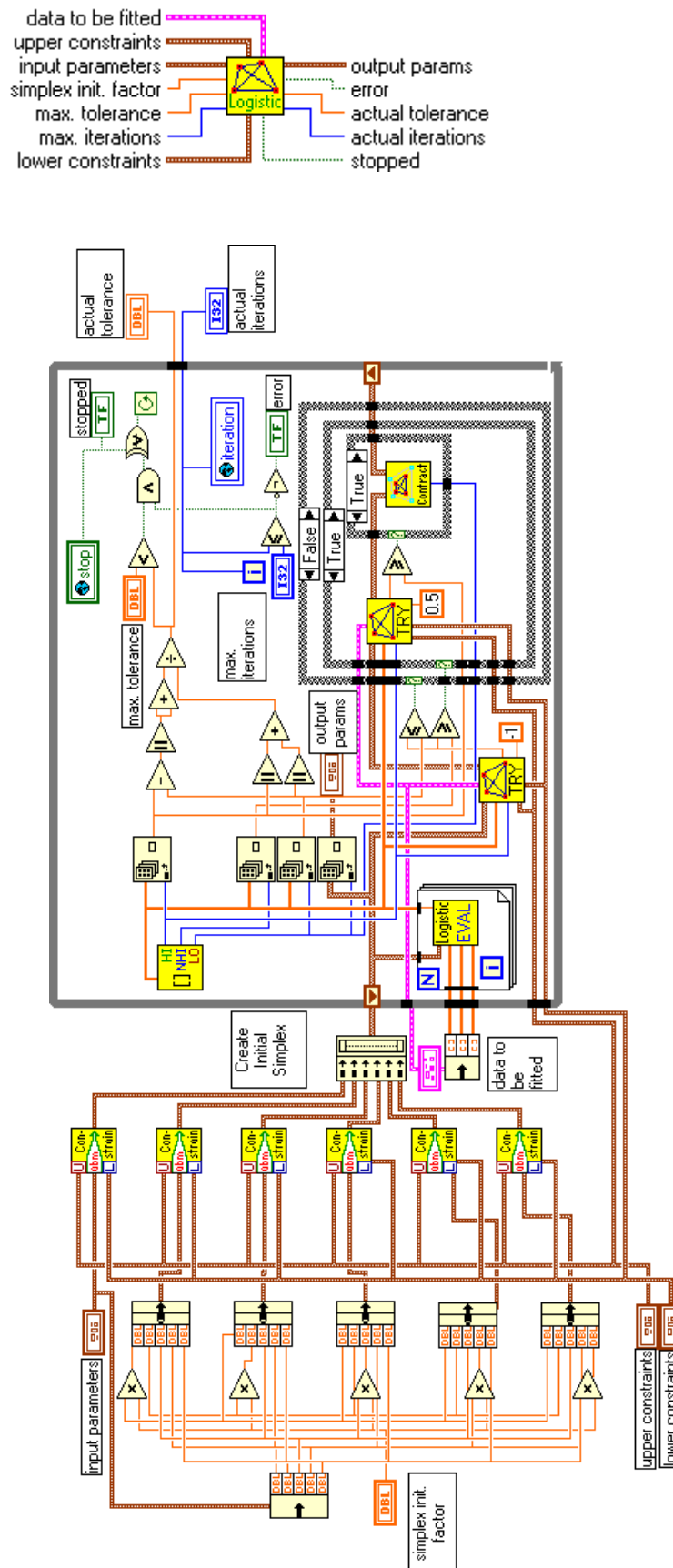
G.2.3.5 Génération des axes étendus



G.2.3.6 Normalisation manuelle



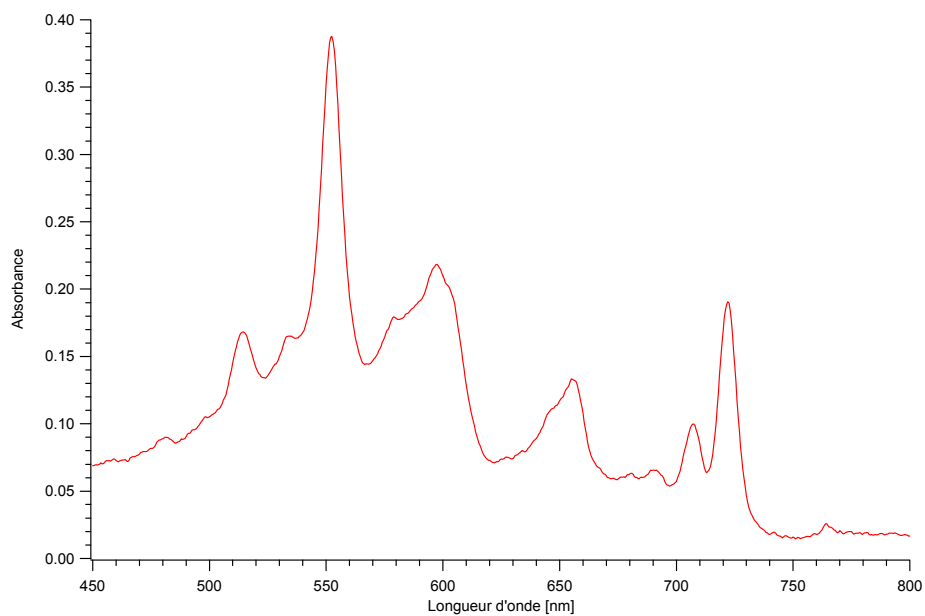
G.2.3.7 Un aperçu de la partie principale de l'algorithme simple modifié



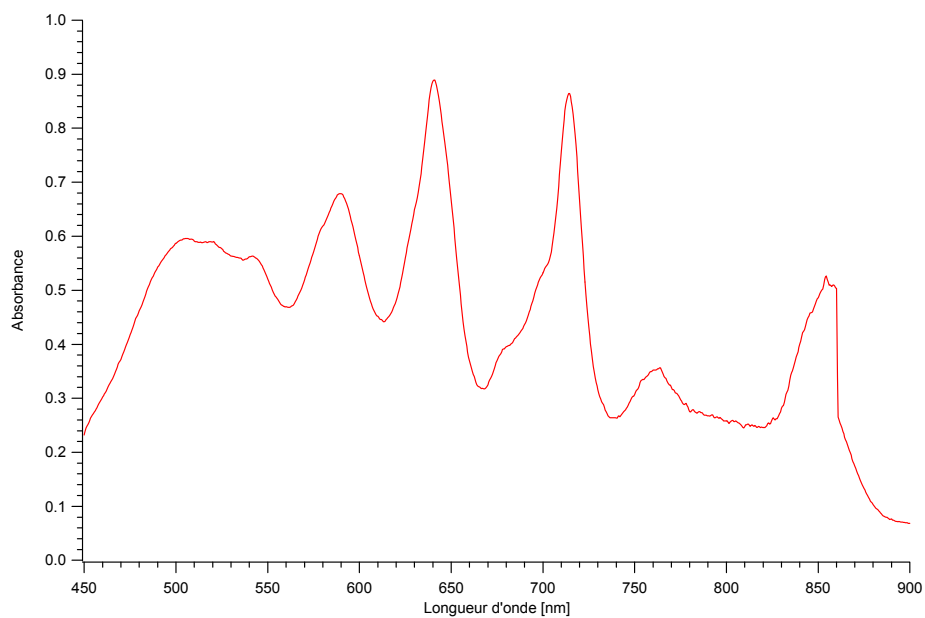
Un programme similaire a été écrit pouvant traiter jusqu'à trois fonctions exponentielles (décroissance triexponentielle, 1 montée + 2 décroissances, ...).

G.3 Spectres d'anions radicalaires

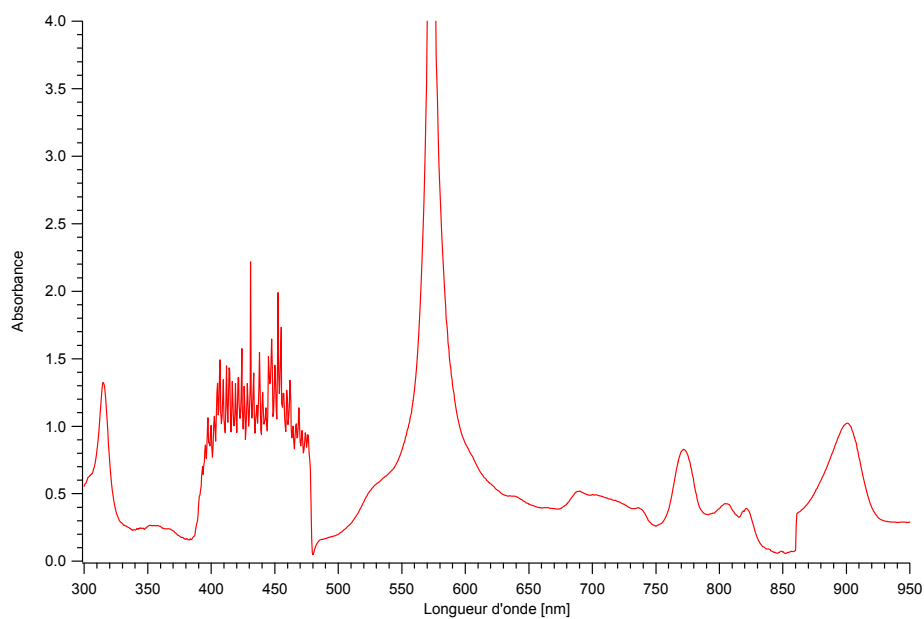
G.3.1 Radical anion du 6,9,10,12-tetracyano-anthracène



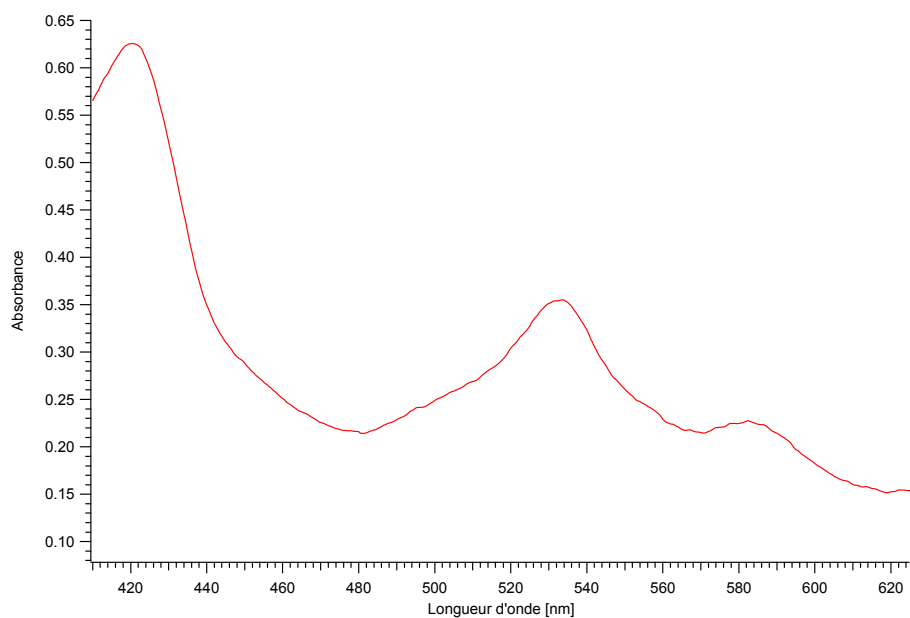
G.3.2 Radical anion du 12,9,10-tricyano-anthracène



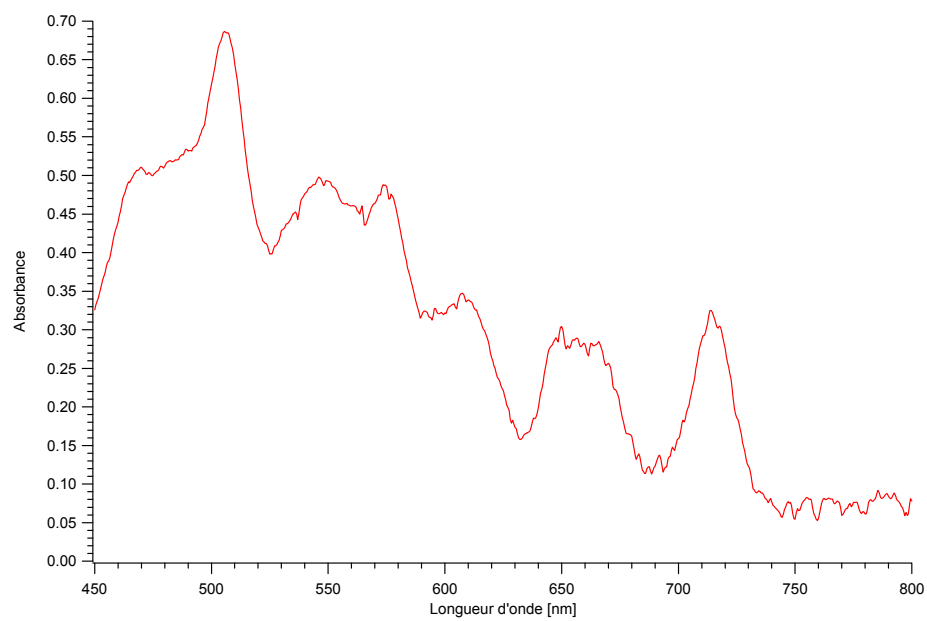
G.3.3 Radical anion du 3-cyano-pérylène



G.3.4 Radical anion du benz[a]azulène



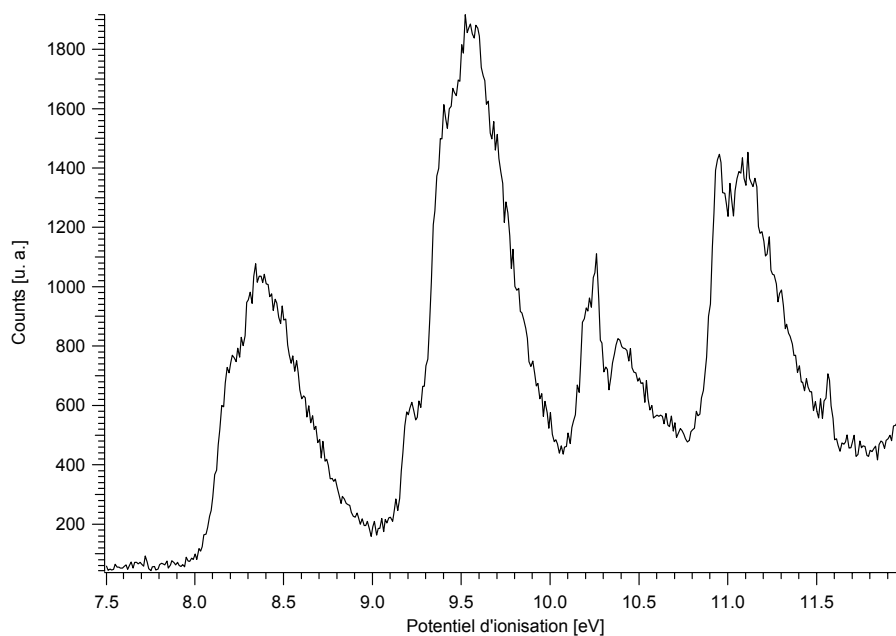
G.3.5 Radical anion de la xanthione



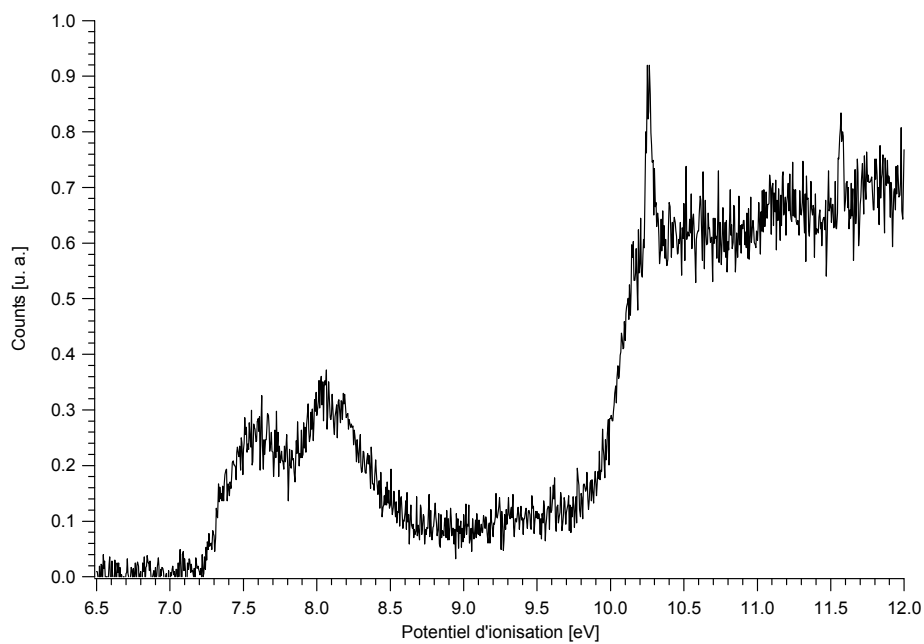
Tous ces spectres ont été mesurés avec l'assistance du Dr P. Bednarek

G.4 Spectres photoélectroniques

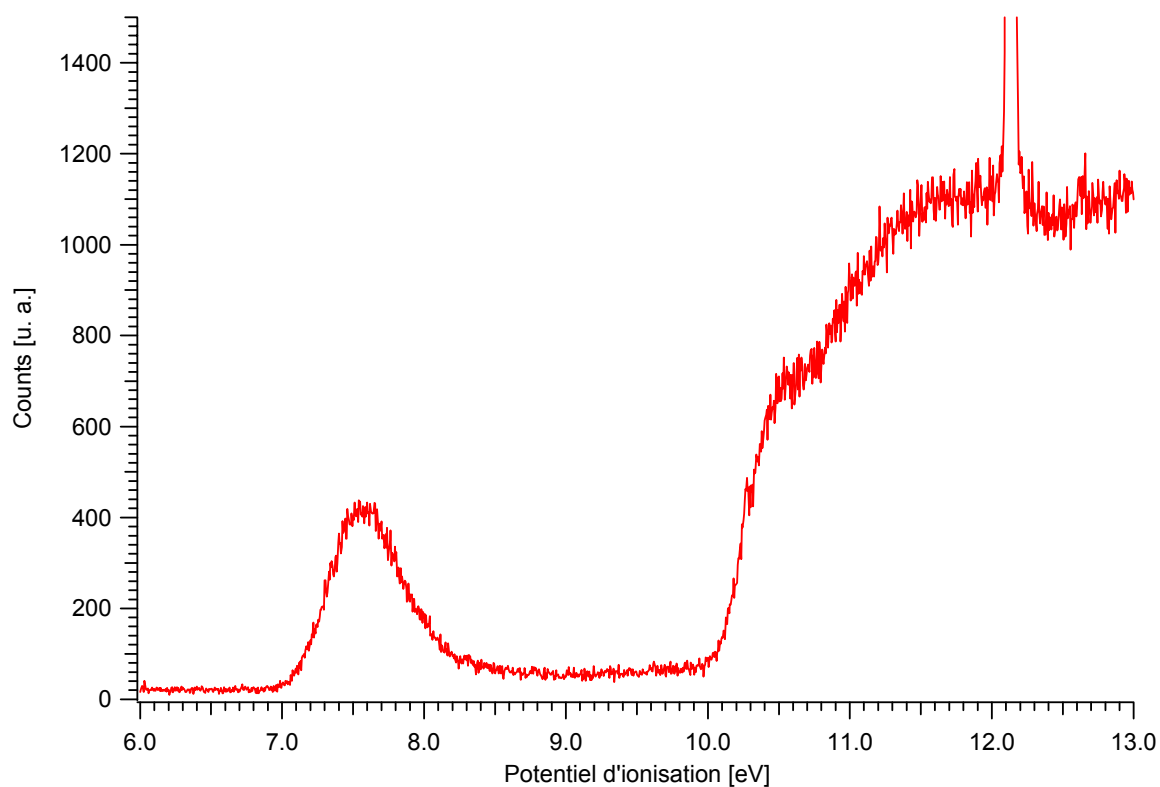
G.4.1 1,3,6-triméthyl-thymine



G.4.2 2,3,4,7,8,9-hexahydropyrano[3,2-h]chromène



G.4.3 N,N-diisopropylisobutylamine



Tous ces spectres ont été mesurés avec l'assistance du Dr A.-C. Sergenton

G.5 Propriétés de quelques molécules

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
acénaphthène	3.82 ^{e)}	2.57 ^{e)}	-2.55 ^{e)}	1.25 ^{e)}
acétophénone	3.51 ^{a)}	3.19 ^{b,i)}	-1.66 ^{b)}	
acétophénone	3.42 ^{e)}	3.20 ^{e)}	-1.85 ^{e,i)}	
acétophénone		3.19 ^{f)}	-2.14 ^{f)}	
acétophénone, 3,4-diméthyl-		3.05 ^{f)}	-2.20 ^{f)}	
acétophénone, 3,4-diméthyl-trifluoro-		2.88 ^{f)}	-1.61 ^{f)}	
acétophénone, 3-CF ₃ -		3.17 ^{f)}	-1.90 ^{f)}	
acétophénone, 3-CF ₃ -trifluoro-		3.06 ^{f)}	-1.21 ^{f)}	
acétophénone, 3-chloro-		3.15 ^{f)}	-1.94 ^{f)}	
acétophénone, 3-chloro-trifluoro-		3.00 ^{f)}	-1.24 ^{f)}	
acétophénone, 3-cyano-		3.17 ^{f)}	-1.75 ^{f)}	
acétophénone, 3-méthoxy-		3.14 ^{b)}	-1.74 ^{b)}	
acétophénone, 3-méthyl-		3.09 ^{f)}	-2.12 ^{f)}	
acétophénone, 3-méthyl-trifluoro-		2.9 ^{f)}	-1.43 ^{f)}	
acétophénone, 4-acéto-		2.91 ^{f)}	-1.56 ^{f)}	
acétophénone, 4-acéto-trifluoro-		3.14 ^{f)}	-1.15 ^{f)}	
acétophénone, 4-CF ₃ -		3.11 ^{f)}	-1.81 ^{f)}	
acétophénone, 4-CF ₃ -trifluoro-		3.06 ^{f)}	-1.20 ^{f)}	
acétophénone, 4-chloro-		3.11 ^{f)}	-2.10 ^{f)}	
acétophénone, 4-chloro-trifluoro-		2.93 ^{f)}	-1.33 ^{f)}	
acétophénone, 4-cyano-		3.00 ^{f)}	-1.58 ^{f)}	
acétophénone, 4-fluoro-trifluoro-		3.04 ^{f)}	-1.47 ^{f)}	
acétophénone, 4-méthoxy-		3.04 ^{f)}	-2.23 ^{f)}	

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
acétophénone, 4-méthoxy- / DMF	3.51 ^{e)}	3.11 ^{e)}	-1.50 ^{e)}	
acétophénone, 4-méthoxy-trifluoro-		2.86 ^{f)}	-1.63 ^{f)}	
acétophénone, 4-méthyl -		3.13 ^{f)}	-2.19 ^{f)}	
acétophénone, 4-méthyl-trifluoro-		2.92 ^{f)}	-1.57 ^{f)}	
acétophénone, 4-t-butyl-		3.15 ^{f)}	-2.21 ^{f)}	
acétophénone, 4-t-butyl-trifluoro-		2.93 ^{f)}	-1.54 ^{f)}	
acétophénone, trifluoro-		3.03 ^{f)}	-1.38 ^{f)}	
acide benzoïque	4.42 ^{e)}	3.40 ^{e)}	-2.17 ^{e)}	
acide benzoïque, ester méthylique de l'		3.38 ^{a)}	-2.32 ^{a)}	
acriflavine	2.57 ⁿ⁾	2.22 ^{a)}	-1.01 ⁿ⁾	
aniline	4.19 ^{e)}	3.32 ^{e)}		0.87 ^{e)}
anisole	4.47 ^{e)}	3.50 ^{e)}		1.76 ^{e)}
anthracène	3.27 ^{e)}	1.84 ^{e)}	-1.71 ^{e)}	1.33 ^{e)}
anthracène / AN	3.31 ^{e)}	1.82 ^{e)}	-1.41 ^{e)}	1.09 ^{e)}
anthracène / DMF	3.31 ^{e)}	1.82 ^{e)}	-1.93 ^{e)}	
anthracène, 1-amino-	2.68 ^{a)}	1.91 ^{l)}		0.53 ^{r)}
anthracène, 2,6,9,10-tétracyano-	2.89 ^{o)}	1.64 ^{o)}	-0.44 ^{q)}	2.20 ^{o)}
anthracène, 2,9,10-tricyano-	2.89 ^{o)}	1.64 ^{o)}	-0.58	2.04 ^{o)}
anthracène, 2-amino-	2.74 ^{a)}	1.91 ^{l)}		0.44 ^{a)}
anthracène, 9,10-bis(phénylthynyl)-	2.69 ^{m)}			1.165 ^{m)}
anthracène, 9,10-dicyano-	2.89 ^{o)}	1.65 ^{o)}	-0.91 ^{q)}	1.89 ^{o)}
anthracène, 9,10-diphényl-	3.16 ^{e)}	1.81 ^{e)}	-1.94 ^{e)}	1.22 ^{e)}
anthracène, 9-amino-	2.66 ^{a)}	1.91 ^{l)}		0.15 ^{a)}
anthracène, 9-cyano-	3.04 ^{o)}	1.79 ^{o)}	-1.41	1.57 ^{o)}
anthraquinone, 9,10-	2.94 ^{a)}	2.71 ^{e)}	-0.94 ^{e)}	1.21 ^{e)}
benzaldéhyde	3.34 ^{e)}	3.12 ^{e)}	-1.93 ^{e)}	

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
benzène	4.71 ^{e)}	3.65 ^{e)}	-2.56 ^{e)}	2.42 ^{e)}
benzène, bromo-	4.55 ^{e)}	3.5 ^{e)}	-2.11 ^{e)}	2.52 ^{e)}
benzène, chloro-	4.61 ^{e)}	3.58 ^{e)}	-2.4 ^{e)}	2.61 ^{e)}
benzène, fluoro-	4.67 ^{e)}	3.66 ^{e)}	-2.45 ^{e)}	2.64 ^{e)}
benzile		2.33 ^{b)}	-0.71 ^{b)}	
benzo-1,4-quinone	2.72 ^{a)}	2.29 ⁱ⁾	-0.51 ^{i,k)}	
benzo-1,4-quinone, 2,3,5,6-tétrachloro-		2.14 ^{h)}	0.01 ^{h)}	
benzo-1,4-quinone, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-		2.20 ^{h)}	0.51 ^{h)}	
benzo-1,4-quinone, 2,5-dichloro-		2.17 ⁱ⁾	-0.18 ⁱ⁾	
benzo-1,4-quinone, 2,5-dichloro-4,6-diméthyl-		2.2 ^{h)}	-0.44 ^{h)}	
benzoate de méthyl	4.42 ^{e)}	3.41 ^{e)}	-2.29 ^{e)}	
benzofurane, 1,3-diphényliso-	2.82 ^{m)}			0.79 ^{m)}
benzophénone		2.97 ^{b)}	-1.55 ^{b)}	
benzophénone			-1.75 ^{c)}	
benzophénone	3.22 ^{a)}	3.00 ^{f)}	-1.83 ^{f)}	
benzophénone, 3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydrid		2.86 ⁱ⁾	-0.81 ⁱ⁾	
benzophénone, 3-CF ₃ -		3.00 ^{f)}	-1.64 ^{f)}	
benzophénone, 3-Cl-		2.98 ^{f)}	-1.67 ^{f)}	
benzophénone, 4,4'-dichloro-		2.97 ^{f)}	-1.67 ^{f)}	
benzophénone, 4,4'-difluoro-		3.05 ^{f)}	-1.78 ^{f)}	
benzophénone, 4,4'-diméthoxy-		3.01 ^{f)}	-2.02 ^{f)}	
benzophénone, 4,4'-diméthyl-	3.40 ^{a)}	3.01 ^{f)}	-1.90 ^{f)}	
benzophénone, 4,4'-di-t-butyl-		3.00 ^{f)}	-1.87 ^{f)}	

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
benzophénone, 4-amino-		2.91 ^{b)}	-1.99 ^{b)}	
benzophénone, 4-CF ₃ -		2.96 ^{f)}	-1.58 ^{f)}	
benzophénone, 4-chloro-		2.99 ^{f)}	-1.75 ^{f)}	
benzophénone, 4-cyano-		2.90 ^{f)}	-1.42 ^{f)}	
benzophénone, 4-méthoxy-		3.01 ^{a)}		
benzophénone, 4-méthyl-	3.39 ^{a)}	3.01 ^{a)}		
benzophénone, 4-phényl-	3.33 ^{a)}	2.63 ^{a)}	-1.74 ^{c)}	
biacétyle	2.77	2.38 ^{b)}	-1.03 ^{b)}	
biphényle	4.16 ^{e)}	3.00 ^{e)}	-2.34 ^{e)}	2.15 ^{e)}
bleu de méthylène	1.85 ⁿ⁾	1.43	-0.27 ⁿ⁾	
bromanile		1.96 ^{k)}	0.00 ^{k)}	
carbazole	3.68 ^{e)}	3.05 ^{e)}		1.16 ^{e)}
cétone, 1-naphthyl-phényl-		2.49 ^{a)}	-1.69 ^{c)}	
cétone, 2-naphthyl-phényl-		2.58 ^{a)}	-1.7 ^{c)}	
cétone, di-1-naphthyl-		2.45 ^{d)}	-1.66 ^{c)}	
cétone, di-2-naphthyl-		2.57 ^{d)}	-1.66 ^{c)}	
chloranile		2.13 ^{k)}	0.01 ^{k)}	
chloranile		2.17 ⁱ⁾	0.02 ⁱ⁾	
chrysène	3.43 ^{e)}	2.45 ^{e)}	-2.25 ^{a)}	1.40 ^{e)}
coronène	2.89 ^{a)}	2.36 ^{a)}	-2.07 ^{a)}	1.23 ^{a)}
eosin Y	2.29 ⁿ⁾		-1.12 ⁿ⁾	
fluoranile		2.23 ^{k)}	-0.04 ^{k)}	
fluoranthène	3.06 ^{a)}	2.29 ^{a)}	-1.74 ^{a)}	1.45 ^{a)}
fuorénone	2.76 ^{a)}	2.31 ^{b)}	-1.21 ^{b)}	
isobenzofurane, 1,3,4,7-tétraphényl-			-1.86 ^{g)}	0.89 ^{g)}
isobenzofurane, 1,3,5,6-tétraphényl-			-1.79 ^{g)}	0.85 ^{g)}

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
isobenzofurane, 1,3-di-p-anisyl-4,7-diphényl-			-1.92 ^{g)}	0.84 ^{g)}
isoindole, N-méthyl-1,3,4,7-tetraphényl-			-2.35 ^{g)}	0.67 ^{g)}
isoindole, N-méthyl-1,3-di-p-anisyl-4,7-diphényl-			-2.42 ^{g)}	0.59 ^{g)}
naphthaldéhyde, 2-		2.58 ^{b)}	-1.34 ^{b)}	
naphthalène	3.99 ^{e)}	2.64 ^{e)}	-2.49 ^{a)}	1.54 ^{e)}
naphthalène	3.93 ^{e)}	2.64 ^{e)}	-2.29 ^{e)}	1.78 ^{e)}
naphthalène, 1-acétyl-		2.45 ^{a)}		
naphthalène, 1-méthoxy-	3.87 ^{e)}	2.59 ^{e)}	-2.65 ^{a)}	1.38 ^{e)}
naphthalène, 2-acétyl-	3.37 ^{a)}	2.57 ^{b)}	-1.72 ^{b)}	
naphthol, 1-	3.96 ^{e)}	2.54 ^{e)}		0.63 ^{e)}
naphthoquinone, 1,4-		2.5 ^{a)}	-0.63 ^{a)}	
Nil rouge	2.13 ⁿ⁾		-1.02 ⁿ⁾	0.97
pérylène	2.85 ^{e)}	1.52 ^{e)}	-1.67 ^{a)}	0.85 ^{e)}
pérylène	2.82 ^{m)}			1.00 ^{m)}
phénanthrène	3.59 ^{e)}	2.68 ^{e)}	-2.44 ^{a)}	1.50 ^{e)}
phénanthrène	3.59 ^{e)}	2.69 ^{e)}	-2.20 ^{e)}	1.74 ^{e)}
phénanthrènequinone, 9,10-			-0.67 ^{a)}	
phénazine, 5,10-diméthyl-5,10-dihydro-	3.12 ^{m)}			0.11 ^{m)}
phénazine, 6,13-diméthyl-6,13-dihydrodibenzo[b,i]-	2.99 ^{m)}			0.46 ^{m)}
phénazine, 9,14-diméthyl-9,14-dihydrophénanthro[4,5-abc]-	2.43 ^{m)}			0.22 ^{m)}
phénazine, 9,14-diméthyl-9,14-dihydrodibenzo-	2.56 ^{m)}			0.14 ^{m)}

Molécules	E_S [eV]	E_T [eV]	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
phénol	4.47 ^{e)}	3.54 ^{e)}		0.63 ^{e)}
propiophénone		3.23 ^{e)}	-1.40 ^{e)}	
pyrène	3.33 ^{e)}	2.09 ^{e)}	-2.09 ^{a)}	1.16 ^{e)}
pyridine		3.67 ^{e)}	-2.62 ^{a)}	2.12 ^{e)}
rétilnal	2.91 ^{a)}	1.28 ^{a)}	-1.42 ^{a)}	
rhodamine 6 G	2.27 ⁿ⁾	1.88 ^{a)}	-0.78 ⁿ⁾	
rose de Bengal	2.19 ⁿ⁾	1.70 ^{a)}	-1.10 ⁿ⁾	
rubrène	2.32 ^{a,m)}	1.14 ^{a)}	-1.41 ^{a)}	0.82 ^{m)}
stilbène, cis-	4.11 ^{e)}		-2.07 ^{e)}	
tétracène	2.6 ^{m)}			0.95 ^{m)}
tétracène	2.63 ^{a)}	1.28 ^{a)}	-1.58 ^{g)}	0.77 ^{g)}
tétracène, 5,12-bis(phénylthynyl)-	2.21 ^{m)}			0.97 ^{m)}
tétracène-5,12-quinone		2.41 ^{a)}	-1.02 ^{g)}	1.75 ^{g)}
tétracyanobenzène, 1,2,4,5-		2.91 ⁱ⁾	-0.65 ⁱ⁾	
thiofluorénone	1.79 ^{a)}	1.65 ^{a)}	-1.07 ^{a)}	
toluène	4.60 ^{e)}	3.59 ^{e)}		2.28 ^{e)}
trans-stilbène	4.08 ^{e)}		-2.08 ^{e)}	1.43 ^{e)}
triphénylène	3.62 ^{e)}	2.88 ^{e)}	-2.46 ^{e)}	1.55 ^{e)}
triphénylène	3.62 ^{e)}	2.96 ^{e)}	-2.22 ^{a)}	1.79 ^{e)}
tri-p-tolylamine	3.21 ^{m)}			0.75 ^{m)}
valérophénone		3.24 ^{b)}	-1.99 ^{b)}	
xanthone		3.21 ^{a)}	-1.77 ^{a)}	
xylène, m-	4.55 ^{e)}	3.48 ^{e)}		1.91 ^{e)}
xylène, o-	4.55 ^{e)}	3.56 ^{e)}		1.88 ^{e)}
xylène, p-	4.51 ^{e)}	3.49 ^{e)}		1.77 ^{e)}

L'énergie de l'état singulet (E_S) et de l'état triplet (E_T), les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{ox}) de quelques molécules; ^{a)} réf. [127] ^{b)} réf. [150] (électrode de référence pas indiquée) ^{c)} réf. [116] ^{d)} réf. [115] ^{e)} réf. [133] ^{f)} réf. [151] ^{g)} réf. [138] ^{h)} réf. [135] ⁱ⁾ réf. [152] ^{k)} réf. **[153]** ^{m)} réf. [154] ⁿ⁾ réf. [130] ^{o)} réf. [132] ^{p)} réf. [61] ^{q)} réf. [58] ^{r)} réf. [155]

H. Bibliographie

- [1] P. Suppan, *Chemistry and light*, 1. ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [2] R. K. Clayton, *Light and living matter*, Krieger Publ. Co., New York, **1977**.
- [3] K. B. G. Torssell, *Natural product chemistry. A mechanistic, biosynthetic and ecological approach*, 2. ed., Apotekarsocieteten, Stockholm, **1997**.
- [4] H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 1.
- [5] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 1133.
- [6] T. Förster and K. Kasper, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1954**, 34, 132.
- [7] H. Leonhardt and A. Weller, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **1963**, 67, 791.
- [8] R. G. W. Norrish and G. Porter, *Nature* **1949**, 658.
- [9] E. Vauthey, *Lasers and their applications. Part I.*, Fribourg, **1997**.
- [10] E. Vauthey, communication personnelle
- [11] R. W. Gurney, *Proc. Roy. Soc.* **1931**, A134, 137.
- [12] W. F. Libby, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 863.
- [13] R. J. Marcus, B. J. Zwolinski and H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 432.
- [14] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966.
- [15] R. A. Marcus, *Can. J. Chem.* **1959**, 37, 155.
- [16] A. H. Zewail, *Femtochemistry, Ultrafast dynamics of the chemical bond, Vol. 1*, World Scientific, Singapore, **1994**.
- [17] A. H. Zewail, *Femtochemistry, Ultrafast dynamics of the chemical bond, Vol. 2*, World Scientific, Singapore, **1994**.
- [18] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5660.
- [19] A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2586.
- [20] E. Lippert and J. D. Macomber, *Dynamics during spectroscopic transitions*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [21] P. Suppan and N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- [22] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Sausalito, California, **1991**.

-
- [23] A. Gilbert and J. Baggott, *Essentials of molecular photochemistry*, 2. ed., Blackwell Science Ltd., Oxford, **1995**.
- [24] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of photoinduced electron transfer*, VCH, New York, **1993**.
- [25] M. A. Fox and M. Chanon, *Photoinduced electron transfer, Part A*, Elsevier Science Publishers, **1988**.
- [26] J. R. Bolton, N. Mataga and G. McLendon, *Electron transfer in inorganic, organic and biological systems, Vol. 228*, American Chemical Society, Washington, **1991**.
- [27] E. Vauthey, *Etudes de facteurs influençant le rendement d'ions lors de réactions de transfert d'électron photoinduites*, Thèse n° 956, Université de Fribourg (Suisse), **1989**.
- [28] D. Pilloud, *Transfert d'électron photoinduit en solution: courbes de Rehm-Weller multiples, formation d'ions libres et effet de symétrie*, Thèse n° 1030, Université de Fribourg (Suisse), **1993**.
- [29] M. von Raumer, *Photoinduced electron transfer processes: application of transient photoconductivity and the investigation of non Rehm-Weller type behaviour*, Thèse n° 1140, Université de Fribourg (Suisse), **1996**.
- [30] J. Pouliquen and V. Wintgens, *Journal de chimie physique* **1988**, 85, 455.
- [31] G. J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 21.
- [32] P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1992**, 163, 95.
- [33] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 979.
- [34] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 867.
- [35] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 872.
- [36] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155.
- [37] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679.
- [38] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 962.
- [39] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 557.
- [40] R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta* **1985**, 811, 265.
- [41] S. Murata and M. Tachiya, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4064.
- [42] J.-C. Gurny and E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8575.
- [43] A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1885.
- [44] D. Rehm and A. Weller, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834.
- [45] D. Rehm and A. Weller, *Israel J. Chem.* **1970**, 8, 259.

-
- [46] P. Suppan, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS. I* **1986**, 82, 509.
- [47] P. Suppan, *CHIMIA* **1988**, 42, 320.
- [48] N. Ghoneim, C. Hammer, E. Haselbach, D. Pilloud, P. Suppan and P. Jacques, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS.* **1993**, 89, 4271.
- [49] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- [50] M. Born, *Z. Phys.* **1920**, 1, 45.
- [51] M. Tachiya, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 491.
- [52] E. Vauthey and A. Henseler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8652.
- [53] E. Vauthey and A. Henseler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, 112, 103.
- [54] E. Haselbach, E. Vauthey and P. Suppan, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7335.
- [55] E. Haselbach, D. Pilloud and P. Suppan, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS.* **1995**, 91, 3123.
- [56] E. Haselbach, D. Pilloud and P. Suppan, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 670.
- [57] T. Asahi and N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6575.
- [58] I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser and S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4290.
- [59] S. M. Hubig, R. Rathore and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 617.
- [60] E. Vauthey, *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 1804.
- [61] U. Pischel, X. Zhang, B. Hellrung, E. Haselbach, P.-A. Muller and W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2027.
- [62] P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, 56, 159.
- [63] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- [64] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
- [65] M. Gordon and W. R. Ware, *The exciplex*, Academic Press, Inc., London, **1974**.
- [66] K. Kikuchi, T. Niwa, Y. Takahashi, H. Ikeda, T. Miyashi and M. Hoshi, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 421.
- [67] A. Sarbach, *Ions radicalaires comme produits du transfert d'électron photoinduit: Emission à basse température et photoconductivité*, Thèse n° 1290, Université de Fribourg (Suisse), **2000**.
- [68] M. von Raumer, A. Sarbach and E. Haselbach, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 121, 75.
- [69] A. Kawada and R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 1919.
- [70] G. Beck, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1969**, 1, 361.
- [71] H. S. Pilloff and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4891.

-
- [72] Y. Taniguchi, Y. Nishina and N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45.
- [73] H. J. Eichler, G. Enderlein, J. Munschau and H. Stahl, *Z. Angew. Physik* **1970**, 1.
- [74] C. Högemann, M. Pauchard and E. Vauthey, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 3449.
- [75] C. Högemann and E. Vauthey, *Israel J. Chem.* **1998**, 38, 181.
- [76] E. Vauthey, *EPA Newsletter* **2000**, 70, 30.
- [77] J.-C. Gummy, *Developments and applications of four wave mixing spectroscopies in the picosecond and in the femtosecond time regimes*, Thèse n° 1302, Université de Fribourg (Suisse), **2000**.
- [78] C. Högemann, *Development and application of picosecond transient grating spectroscopy*, Thèse n° 1259, Université de Fribourg (Suisse), **1999**.
- [79] H. Kogelnik, *Bell. Syst. Tech. J.* **1969**, 48, 2909.
- [80] K. Fischer, *Angew. Chem.* **1935**, 48, 394.
- [81] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr and R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6918.
- [82] E. Hecht, *Optics*, 3. ed., Addison Wesley Longman, Massachusetts, **1998**.
- [83] C. Rullière, *Femtosecond laser pulses*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1998**.
- [84] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [85] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- [86] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time-correlated single photon counting*, Academic Press Inc., London, **1984**.
- [87] Becker and Hickl, *Time-correlated single photon counting modules*, **1999**.
- [88] J. N. Demas, *Excited state lifetime measurements*, 5. ed., Academic Press, Inc., New York, **1983**.
- [89] L. A. Brey, G. B. Schuster and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 2648.
- [90] P. Gautam and A. Harriman, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS.* **1994**, 90, 697.
- [91] U. P. Wild, A. R. Holzwarth and H. P. Good, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, 48, 1621.
- [92] Y. Sakai and S. Hirayama, *J. Lumin.* **1988**, 39, 145.
- [93] H. P. Good, A. J. Kallir and U. P. Wild, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5435.
- [94] R. D. Spencer and G. Weber, *Ann. N. Y. Acad. Sci* **1969**, 158, 361.
- [95] E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 340.
- [96] J. H. D. Eland, *Photoelectron spectroscopy*, Butterworths, **1974**.

-
- [97] K. R. Asmis, *Electron-molecule collisions: A novel instrument for measuring inelastic differential cross sections at 180° angle and applications*, Thèse n° 1142, Université de Fribourg (Suisse), **1996**.
- [98] A.-C. Sergenton, *PES : User's guide*, Fribourg, **2000**.
- [99] D. H. Aue, H. M. Webb and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 311.
- [100] P. Jacques, D. Burget and X. Allonas, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 933.
- [101] L. L. Miller, G. D. Nordblom and E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 916.
- [102] K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1414.
- [103] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebmann, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*.
- [104] G. M. Anderson, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith and K. N. Hook, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2344.
- [105] M. Araki and S.-I. Sato, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10542.
- [106] J. M. Dyke, H. Ozeki, M. Takahashi, M. C. R. Cockett and K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 8926.
- [107] C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege and R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1663.
- [108] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner and J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2213.
- [109] F. S. Ashmore and A. R. Bourgress, *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS. 2* **1977**, *74*, 734.
- [110] D. H. Aue, H. M. Webb and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4136.
- [111] M. von Raumer, *Fluoreszenzlöschprozess durch Elektronentransfer mit speziellen Aminen*, Diplôme, Université de Fribourg (Fribourg), **1992**.
- [112] W. M. Nau, W. Adam, D. Klapstein, C. Sahin and H. Walter, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5128.
- [113] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968.
- [114] M. von Raumer, P. Suppan and E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 719.
- [115] S. V. Jovanovic, D. G. Morris, C. N. Pliva and J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *107*, 153.
- [116] B. Kwiatak and M. K. Kalinowski, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1963.
- [117] J. E. Mathis and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8341.

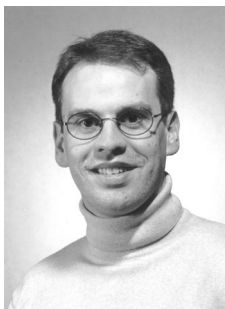
-
- [118] W. Hub, S. Schneider, F. Doerr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 701.
- [119] J. R. Dias, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 305.
- [120] I. Gutman and S. Markovic, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 473.
- [121] NIST, Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- [122] G. Chen and G. G. R., *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1167.
- [123] S. Nelson, communication personnelle.
- [124] V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 98.
- [125] W. Nau, communication personnelle
- [126] J. Hertzberg and B. Nickel, *Chem. Phys.* **1989**, *132*, 235.
- [127] S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, **1993**.
- [128] Programme écrit par A. Rauk and R. Cannings
- [129] A. Streitwieser, *Molecular orbital theory for organic chemists*, John Wiley, **1961**.
- [130] M. Kojima, Y. Kuriyama, H. Sakuragi and T. K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2724.
- [131] S. L. Mattes and S. Farid, *Organic Photochemistry, Vol. 6*, **1983**.
- [132] K. Kikuchi, C. Sato, M. Watabe, H. Ikeda, Y. Takahashi and T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5180.
- [133] M. Julliard and M. Chanon, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 425.
- [134] C. A. Parker, *Photoluminescence of solutions*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.
- [135] S. M. Hubig and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1688.
- [136] M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540.
- [137] I. R. Gould, J. E. Moser, B. Armitage and S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1917.
- [138] A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Maricle and A. H. Maurer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *90*, 261.
- [139] M. Zander, *Ber. Buns.* **1967**, *71*, 424.
- [140] T. Shida, *Electron absorption spectra of radical ions, Vol. Physical Science Data 34*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [141] C. Högemann and E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10051.
- [142] G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller and P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3751.

-
- [143] G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. MacInnis and G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2652.
- [144] I. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2. ed., Academic Press, INC., London, **1971**.
- [145] G. Jones and W. G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4630.
- [146] G. Jones and W. G. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 271.
- [147] G. Jones and W. G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1276.
- [148] B. R. Findley, S. N. Smirnov and C. L. Braun, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6385.
- [149] R. W. Alder and S. P. East, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2097.
- [150] A. A. Gorman, C. T. Parekh, M. A. J. Rodgers and P. G. Smith, *J. Photochem.* **1978**, *9*, 11.
- [151] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski and R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727.
- [152] A. Cuppoletti, J. P. Dinnocenzo, J. L. Goodman and I. R. Gould, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11253.
- [153] N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin, G. G. Yakobson and L. S. Tushishvili, *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, *43*, 1112.
- [154] E. S. Lewis, S. Kukes and C. D. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 303.
- [155] E. W. Thulstrup, M. Nepras, V. Dvorak and J. Michl, *J. Mol. Spec.* **1976**, *59*, 265.

Remerciements

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse :

- Jean-Luc Roulin et ses collaborateurs pour la synthèse et la purification d'un grand nombre de substances chimiques.
- Paul-Hervé Chassot et ses collaborateurs pour toute l'aide apportée lors de la création de composants et de la résolution de problèmes d'électronique.
- Emile Brosi et ses collaborateurs pour la construction de nombreux objets et appareillages présentés dans cette thèse.
- Verena Schwalm pour tout le travail administratif.
- Mes anciens collègues de bureau :
Pierre Brodard, Dr Jean-Claude Gummy, Dr Claudia Högemann, Ana Morandeira, Olivier Nicolet et le Dr Alexandre Sarbach pour l'ambiance agréable au sein du groupe et pour les nombreuses discussions fructueuses
- Prof. Dr Werner Nau et Uwe Pischel de l'université de Bâle pour la bonne collaboration.
- Les anciens et actuels collaborateurs de l'institut de chimie physique :
Prof. Dr Michael Allan, Prof. Dr Thomas Bally, Dr Pawel Bednarek, Claudio Carra, Dr Nagwa Ghoneim, Gilbert Hangartner, Prof. Dr Werner Hug, Alexander Maltsev, Dr Stephan Matzinger, Dr Osvaldo Moreira, Dr Beat Müller, Dr Anne-Christelle Sergenton, Tomás Skalický, Markus von Raumer, Svetlana Zivanov et Gérard Zuber pour la sympathique atmosphère maintenue à l'institut.
- Hubert Favre et ses collaborateurs des services centraux.
- Anne-Marie Weber et Thomas Truong pour la relecture de cette thèse.
- Mes parents pour leur soutien tout au long de mes études.
- Mon amie Corinne.
- Le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique et le Canton de Fribourg pour leur financement.



Curriculum Vitae

Muller Pierre-Alain

3, rue du Botzet
CH-1700 Fribourg
Suisse
Tél. privé : (026) 424.08.95
Tél. prof. : (026) 300.87.10
e-mail : pierre-alain.muller@bluewin.ch

Etat civil

Né le 13 juillet 1972 à Berne
Nationalité suisse
Originaire de Cressier-sur-Morat
Célibataire

Langues

français / allemand: bilingue
anglais: bonnes connaissances

Formation et diplômes

1979 - 1985

Ecole du Botzet
Fribourg
6 années d'école primaire

1985 - 1988

Cycle d'orientation de Pérolles
Fribourg
3 ans d'école secondaire
Diplôme de fin d'études secondaires, section prégymnasiale, 6 juillet 1988

1988 - 1992

Collège Sainte-Croix

Fribourg

4 ans en section scientifique

Obtention du baccalauréat (type C), 26 juin 1992

1992 - 1996

Université de Fribourg

Fribourg

4 ans d'études en chimie

1^{er} examen propédeutique, 13 juillet 1993

2^{ème} examen propédeutique, 20 octobre 1995

Examen final de diplôme, 31 décembre 1996

Branche principale: Chimie physique, diplôme chez le Prof. P. Suppan

« Absorption et fluorescence de divers composés inorganiques, organiques et biologiques »

Branche secondaire: Chimie inorganique, diplôme chez le Prof. A. von Zelewsky

« Nouvelle synthèse d'un ligand chiral, le biphène, et de son complexe avec du platine(II), le $[\text{Pt}(\text{biphène})\text{Cl}_2]$ »

Depuis le 1^{er}.3.1997

Institut de Chimie Physique de l'Université de

Fribourg

Fribourg

Travail de doctorat sous la direction du Prof. P. Suppan[†], puis continué avec les Professeurs E. Haselbach et E. Vauthey

Travail d'assistantat :

- Exercices de chimie générale pour les étudiants de 1^{ère} année
- Travaux pratiques de chimie physique pour les étudiants de 3^{ème} année
- Responsable des ordinateurs à l'Institut (Windows 95, 98)

Techniques expérimentales

- Spectroscopie d'absorption et d'émission
- Absorption transitoire
- Photoconductivité
- Comptage de photon unique corrélé en temps
- Réseaux transitoires
- Interfaçage d'appareils

Connaissances en informatique

- Windows 3.11, 95, 98, Me, NT 4.0, 2000
- Microsoft Office
- Turbo Pascal, Labview
- Igor, Matlab, Mathematica
- Hyperchem

Cours suivis en plus de ceux de chimie

« Einführung ins Recht für Oekonomen »
Prof. A. de Beer
Examen réussi en février 2000

Fribourg, juin 2001

Publications

« Photoluminescence of the African scorpion « *Pandinus Imperator* » »

A. Fasel, P.-A. Muller, P. Suppan and E. Vauthey

J. Photochem. and Photobio. B : Biology 1997, 39, 96-98

« Intramolecular multiple Rehm-Weller plots in photoinduced electron transfer : competition between π - and n-type donor sites in benzylamines »

P. Jacques, X. Allonas, D. Burget, E. Haselbach, P.-A. Muller, A.-C. Sergenton and H. Galliker

Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 1867-1871

« Fluorescence quenching of n,π^* -excited azoalkanes by amines: What is a sterically hindered amine ? »

U. Pischel, X. Zhang, B. Hellrung, E. Haselbach, P.-A. Muller and W. M. Nau

JACS 2000, 122, 2027-2034

« Deuterium isotope effect on the charge recombination dynamics of contact ion pairs formed by electron transfer quenching in acetonitrile »

P.-A. Muller, E. Vauthey, C. Högemann, P. Jacques and X. Allonas

Chem. Phys. Lett. 2000, 326, 321-327

« Charge recombination dynamics of geminate ion pairs formed by electron transfer quenching of molecules in an upper excited state »

P.-A. Muller and E. Vauthey

J. Phys. Chem. A 2001, 105, 5994-6000

Présentations orales

« Light and Chemistry »

First World Congress of Photomedicine in Gynecology; *Zurich*, 1998

« Intramolecular multiple Rehm-Weller plots in photoinduced electron transfer:
competition between π - and n-type donor sites in benzylamines »

P. Jacques, X. Allonas, D. Burget, E. Haselbach, P.-A. Muller, A.-C. Sergenton and
H. Galliker

New Swiss Chemical Society; *Basel*; Fall meeting, 1999

Posters

« Deuterium isotope effect on the charge recombination dynamics of contact ion pairs
formed by electron transfer quenching in acetonitrile »

P.-A. Muller, E. Vauthey, C. Högemann, P. Jacques and X. Allonas

New Swiss Chemical Society; *Lausanne*; Fall meeting, 2000

« Effect of a low-lying electronic excited state on the charge recombination dynamics in a
geminate ion pair »

P.-A. Muller and E. Vauthey

New Swiss Chemical Society; *Lausanne*; Fall meeting, 2000

« Charge recombination dynamics of geminate ion pairs formed by electron transfer
quenching of molecules in an upper excited state »

P.-A. Muller and E. Vauthey

EPA Joint Meeting of the Italian, French, and Swiss Photochemistry Groups; *Lausanne*;
February 25-27, 2001