

# Spectrométrie Raman et suivi structural d'espèces chimiques en cours de réaction

**Guy Buntinx\*** directeur de recherche CNRS, **Christine Lapouge\*\*** maître de conférences,  
**Olivier Poizat\*\*\*** directeur de recherche CNRS

**Summary :** *The structural characterization of chemical reaction intermediates from Raman spectroscopy*

*The high selectivity and structural specificity of resonance Raman and time-resolved resonance Raman spectroscopy makes it possible to obtain invaluable information on reaction dynamics. An abbreviated background on the principle and characteristics of resonance Raman scattering and recent examples of applications to the structural characterization of chemical intermediates are provided.*

**Mots clés :** *Spectrométrie Raman résolue dans le temps, intermédiaires réactionnels, photophysique, photochimie.*

**Key-words :** *Time-resolved Raman, chemical intermediates, photophysics, photochemistry.*

La maîtrise des techniques spectroscopiques résolues en temps contribue de façon essentielle à l'élucidation des actes élémentaires de la chimie : ceux-ci sont observés à leur échelle de temps propre de sorte que l'existence d'états ou d'espèces intermédiaires devient une réalité physique et non plus une déduction tirée de phénomènes se situant à une autre échelle de temps. Aux yeux du chimiste, la géométrie d'une molécule est l'une des caractéristiques essentielles qui déterminent sa réactivité. Cela est d'autant plus vrai pour les intermédiaires réactionnels (états excités, ions, radicaux...) dont la structure très instable joue un rôle fondamental sur l'évolution chimique. Il est exact que, pour certains processus réactionnels ultrarapides, la notion d'intermédiaire réactionnel n'a pas de sens. Il n'empêche que les réactifs évoluent sur des surfaces de potentiel définies et subissent des distorsions structurales selon des coordonnées spécifiques qui

constituent le chemin réactionnel. En solution, celles-ci peuvent inclure des interactions de type soluté-solvant. Caractériser les coordonnées de réaction et les interactions entre réactifs et solvant, et obtenir des informations structurales sur les intermédiaires réactionnels, sont des aspects fondamentaux de la recherche sur les mécanismes réactionnels en solution, avec l'objectif ultime de trouver si possible des moyens de contrôler les réactions chimiques.

La structure à l'équilibre d'une molécule stable à l'état fondamental peut généralement être déterminée très précisément par les techniques de diffraction et différentes techniques spectroscopiques classiques. Par contre, caractériser la structure d'états électroniques excités ou d'intermédiaires réactionnels reste aujourd'hui difficile du fait de leur courte durée de vie. Les spectrométries d'absorption et d'émission électroniques transitoires permettent certes de suivre en temps réel l'évolution cinétique d'intermédiaires réactionnels au cours de réaction avec une excellente résolution temporelle, mais renseignent peu sur la structure de ces espèces. Par ailleurs, les efforts menés actuellement pour développer

des sources X pulsées et mettre au point des techniques de diffraction résolues en temps permettront certainement, dans un avenir proche, d'accéder à la structure instantanée de systèmes en évolution avec une résolution temporelle subpicoseconde. Les premiers résultats obtenus au cours de travaux préliminaires sont très prometteurs quant aux futures applications à l'étude de la dynamique des liquides et de la réactivité chimique. Cependant, la difficulté d'obtenir des informations pour des espèces fortement diluées en solution restera probablement une limitation majeure de ces techniques. Les spectrométries vibrationnelles résolues en temps, absorption infrarouge (IR), diffusion Raman de résonance (RR) et diffusion Raman anti-Stokes cohérente (DRASC), restent à ce jour inégalées pour leur aptitude à sonder en temps réel l'évolution structurale d'espèces chimiques transitoires en phase condensée et à caractériser à l'échelle moléculaire les interactions spécifiques soluté-solvant.

Les spectrométries IR et RR transitoires sont complémentaires par le fait qu'elles fournissent des données vibrationnelles similaires, mais avec des règles de sélection différentes.

GDR 1017, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman (LASIR), Centre d'études et de recherches lasers et applications (CERLA), Université de Lille 1, bât C5, 59655 Villeneuve d'Ascq. Tél./fax : 03.20.43.40.85.

\* E-mail : buntinx@univ-lille1.fr

\*\* E-mail : lapouge@univ-lille1.fr

\*\*\* E-mail : poizat@univ-lille1.fr

Toutefois, la technique RR présente plusieurs avantages. D'une part, sur le plan instrumental, la détection Raman se fait généralement dans le domaine de l'UV-visible où les technologies d'excitation et de détection pulsées sont plus développées que dans l'infrarouge. En particulier, les lasers émettant des impulsions très brèves accordables dans l'IR sont peu fréquents et couvrent des domaines spectraux réduits. D'autre part, la spectrométrie RR est caractérisée par une sélectivité élevée et une bonne sensibilité qui en font une technique de choix pour l'analyse d'espèces transitoires en solution diluée. En effet, du fait de l'effet de résonance, il est possible d'exalter sélectivement le spectre Raman d'une espèce spécifique et de l'extraire des spectres du solvant et des réactifs initiaux, alors que les mesures par IR transitoire sont limitées aux fenêtres spectrales libres de toute absorption du solvant. Ainsi, il n'est pas rare d'obtenir en solution, par spectrométrie RR, des données vibrationnelles de haute qualité pour des espèces chimiques de durée de vie de quelques picosecondes et à des concentrations de  $10^{-4}$  à  $10^{-8}$  M. Enfin, par la possibilité d'analyser simultanément les dépendances temporelles des spectres dans les régions Stokes et anti-Stokes, la spectrométrie RR présente l'intérêt majeur de fournir des informations dynamiques, spécifiques de chacun des modes normaux de vibration, sur les processus de relaxation vibrationnelle en solution et sur l'implication des interactions soluté-solvant dans ces processus [1-2]. Ce type d'information est très important lorsqu'il y a compétition entre l'évolution du système sur le chemin réactionnel et la désactivation de l'énergie par relaxation. En contrepartie, il faut citer comme inconvénient de la spectrométrie RR transitoire la nécessité d'employer de fortes intensités de sonde, pouvant induire des effets photochimiques indésirables sur l'échantillon. De plus, les mesures sont fortement handicapées si l'échantillon est fluorescent. Dans ce cas, l'utilisation de la technique DRASC est préconisée. En effet, si celle-ci est nettement plus complexe que la technique RR sur le plan expérimental et sur le plan de l'exploitation des spectres obtenus, elle présente l'avantage d'être très peu sen-

sible à la présence de luminescence parasite (voir l'article de E. Abraham *et al.*).

Les principaux développements technologiques de la spectrométrie Raman basés sur le couplage de sources d'excitation laser pulsées et de détecteurs multicanaux ont été réalisés au LASIR par l'équipe de M. Bridoux et M. Delhaye [3-4]. La première application de cette technique à la caractérisation d'espèces chimiques de courtes durées de vie dans le domaine temporel de la microseconde a été publiée par R. Wilbrandt au Danemark [5]. Depuis lors, elle a été essentiellement utilisée pour l'étude de processus photophysiques et photochimiques en solution [1-2, 6-7]. Pour cela, une méthode dite de « perturbation-sonde » est employée : une première impulsion laser excite photochimiquement le système et une deuxième impulsion analyse les conséquences de cette perturbation avec un décalage temporel ajustable. La résolution temporelle est passée progressivement de la microseconde à la nanoseconde, puis à la picoseconde et, plus rarement, au domaine subpicoseconde. Des premiers résultats prometteurs ont également été obtenus pour des molécules incluses dans des matériaux solides poreux tels que des zéolithes [8-9]. Ils laissent augurer un développement important de la spectrométrie RR transitoire pour l'étude de la réactivité dans les milieux organisés rigides.

Dans cet article, nous rappelons d'abord brièvement le principe de la spectroscopie Raman de résonance et de sa mise en œuvre expérimentale pour des mesures résolues en temps selon la méthode de perturbation-sonde. Nous présentons ensuite quelques exemples récents d'applications illustrant les potentialités de cette technique d'observation en temps réel pour l'étude de problèmes de photochimie et de photochimie : analyse structurale d'états excités et d'intermédiaires réactionnels, suivi cinétique de processus photochimiques dans le domaine picoseconde, étude de la dynamique de relaxation vibrationnelle en solution ou encore de la dynamique d'évolution structurale d'états excités ultraréactifs dans le domaine femtoseconde.

## Principe de la spectrométrie Raman de résonance

Une vibration moléculaire peut induire des modifications de moment dipolaire ou de polarisabilité des liaisons. Dans le premier cas, elle donne lieu à une absorption dans l'infrarouge à la fréquence de vibration  $h\nu_r$  (figure 1a). Dans le second cas, elle conduit, sous excitation monochromatique  $h\nu_s$ , à un processus de diffusion inélastique de la lumière, ou diffusion Raman, à une fréquence différant de celle de la lumière incidente par un quantum de vibration  $h\nu_r$  (figure 1b-d). Si la molécule diffusante est dans l'état vibrationnel fondamental, seule la transition Stokes ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) est possible (figure 1b). Si des niveaux vibrationnels supérieurs  $n$  sont peuplés, les deux transitions  $v = n \rightarrow v = n + 1$  (diffusion Stokes, figure 1c) et  $v = n \rightarrow v = n - 1$  (diffusion anti-Stokes, figure 1d) ont même probabilité. Les intensités des raies Raman Stokes et anti-Stokes d'un mode de vibration sont alors les sommes des contributions Stokes et anti-Stokes, respectivement, des différents niveaux  $n$ , pondérées par leurs populations. A l'équilibre thermique, celles-ci sont conformes à la distribution de Boltzmann et le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes fournit une mesure de la température locale du milieu sondé.

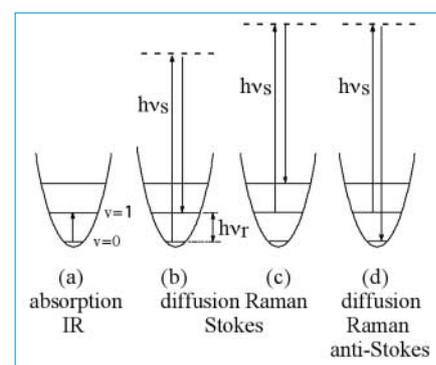


Figure 1 - Transitions impliquées dans l'absorption infrarouge (a), la diffusion Raman Stokes (b, c) et la diffusion Raman anti-Stokes (d).

Lorsque l'excitation de sonde  $h\nu_s$  est accordée en résonance avec une transition électronique de la molécule (figure 2a), une très forte exaltation d'intensité Raman est observée pour quelques modes de vibration : c'est l'effet Raman de résonance [10]. Les modes

exaltés sont ceux qui donnent lieu à une activité vibronique dans le spectre électronique, c'est-à-dire essentiellement les modes totalement symétriques du chromophore impliqué dans la transition résonnante. Ce sont les modes selon lesquels la géométrie moléculaire est modifiée par cette transition. En effet, la variation de géométrie entre deux états électroniques peut être décrite comme une combinaison de distorsions selon certains modes de vibrations, ceux pour lesquels le minimum de la surface de potentiel est déplacé en passant d'un état à l'autre (paramètre  $\Delta$  de la figure 2a). Or, selon la théorie vibronique, l'intensité Raman d'un mode en résonance avec une transition électronique permise dépend essentiellement du facteur de recouvrement de Franck-Condon, donc de ce même paramètre de déplacement  $\Delta$  du minimum de potentiel selon ce mode. Les conditions de résonance permettent donc d'accroître considérablement la sensibilité de la détection Raman mais aussi la sélectivité de l'information recueillie, celle-ci étant spécifique du chromophore excité. En changeant la longueur d'onde de sonde, il est possible d'observer tour à tour différents chromophores absorbant à des longueurs d'onde spécifiques, au sein d'un mélange d'espèces ou dans une molécule complexe. La mesure fournit alors une sonde locale précise de la structure de chaque site.

## Principe et caractéristiques de la spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps

Le principe de l'étude des espèces photochimiques transitoires par spectrométrie RR résolue dans le temps utilisant la méthode de perturbation-sonde est illustré sur la figure 2b. L'échantillon est excité par une impulsion laser de perturbation,  $h\nu_p$ , ajustée dans une bande d'absorption de l'un des réactifs. Le spectre Raman du milieu perturbé est ensuite enregistré au moyen d'une seconde impulsion laser,  $h\nu_s$ , retardée par rapport à la première. Pour être en mesure de détecter une espèce fugitive généralement formée en très faible concentration, il est nécessaire de se placer en condition de résonance, c'est-à-dire choisir la longueur d'onde de sonde en accord avec une transition électronique de l'espèce transitoire. Il faut donc pouvoir accorder les deux impulsions laser (perturbation et sonde). Si la réaction met en jeu une succession d'intermédiaires réactionnels, leur caractérisation nécessite d'ajuster, pour chacun d'eux à tour de rôle, la longueur d'onde de sonde et le retard entre perturbation et sonde en fonction de leurs propriétés d'absorption et leurs comportements cinétiques respectifs. Des expériences d'absorption UV-visible transitoire préalables

sont donc indispensables pour connaître ces paramètres.

Les informations attendues pour des espèces transitoires sont, d'une part, celles que l'on peut obtenir sur des espèces stables par spectrométrie RR classique et, d'autre part, celles liées à la dépendance temporelle du profil et de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes.

- L'analyse des fréquences vibrationnelles, éventuellement à l'aide de calculs quantiques, fournit des informations structurales précises sur l'espèce transitoire sondée.

- L'analyse des intensités Raman de résonance des modes actifs renseigne sur la nature et la structure de l'état électronique résonnant.

- La spécificité spectrale liée à la résolution élevée permet de distinguer des espèces difficilement discernables par leur spectre électronique, conduisant à une meilleure caractérisation et un meilleur suivi cinétique des espèces transitoires.

- La spécificité spectrale liée à l'effet de résonance permet de sonder sélectivement une espèce transitoire même très diluée, facilitant sa détection et aussi son analyse cinétique.

- L'évolution temporelle du profil et de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes renseigne sur la dynamique de relaxation vibrationnelle et conformationnelle d'une espèce après excitation jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique.

Rappelons que la durée d'une impulsion laser est liée à sa largeur spectrale par la relation limite de Fourier :  $\Delta\nu \times \Delta t \geq k$ , où la constante  $k$  est de l'ordre de 10 à 15 ps.cm<sup>-1</sup> selon le profil de l'impulsion. Si l'on souhaite conserver une résolution spectrale compatible avec la spécificité vibrationnelle ( $\Delta\nu \leq 10$  cm<sup>-1</sup>), la durée de l'impulsion de sonde ne doit pas être inférieure à environ 1 ps. La résolution temporelle limite de la spectrométrie Raman transitoire est donc de l'ordre de la picoseconde.

## Structure d'états excités réactifs

La connaissance de la structure et de la configuration électronique des états excités moléculaires est particulièrement importante en photochimie

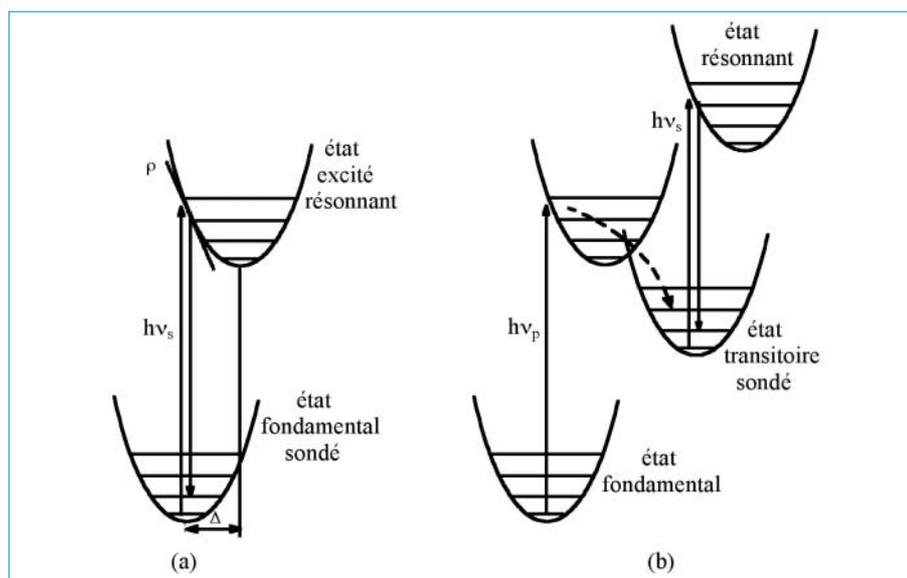


Figure 2 - Principe de la diffusion Raman de résonance (a) et de la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps (b).  $h\nu_s$  excitation de sonde,  $h\nu_p$  excitation de perturbation,  $\Delta$  décalage des minimums de potentiel entre l'état sondé et l'état résonnant,  $\rho$  pente du potentiel résonnant à la position du minimum du potentiel sondé.

puisque, dans toute réaction photochimique, l'un des précurseurs réactionnels est un réactif à l'état excité. Elle devient cruciale lorsqu'il y a ambiguïté sur la nature de l'état excité de plus basse énergie ou lorsque plusieurs états de natures ou de multiplicités différentes réagissent parallèlement. C'est le cas notamment pour la photochimie des hétérocycles azotés aromatiques dérivés de la pyridine, qui implique essentiellement des processus de photoréduction par transfert d'électron ou transfert d'atome d'hydrogène. Ces processus ont lieu aussi bien à l'état excité singulet  $S_1$  qu'à l'état triplet  $T_1$ . D'autre part, du fait de la proximité de transitions  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$ , la nature des états  $S_1$  et  $T_1$  peut dépendre des conditions expérimentales, notamment du solvant. Cette famille de molécules offre ainsi l'opportunité peu courante de comparer les réactivités relatives d'états excités de multiplicités singulet et triplet d'une part, et de natures  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  d'autre part, vis-à-vis des donneurs d'électron et d'atome d'hydrogène. L'analyse conjointe par spectrométries transitoires d'absorption électronique et de diffusion Raman de résonance de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine (44BPY) par le méthanol (schéma 1) montre que le même radical N-hydro (44BPYH $\cdot$ ) est formé à partir des états  $S_1$  et  $T_1$  [11a].

Tandis que la vitesse de réaction à l'état  $T_1$  ( $k_q = 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) est courante pour un transfert d'atome d'hydrogène, celle à l'état  $S_1$ , supérieure par cinq ordres de grandeur, semble plutôt typique des vitesses de transfert d'électron. Il a été possible de vérifier la nature des processus en utilisant le fait que, grâce à la spécificité spectrale élevée de la spectrométrie Raman, le radical hydrogéné 44BPYH $\cdot$  et son homo-

logue deutérié 44BPYD $\cdot$  présentent des signatures distinctes. Des expériences de perturbation-sonde Raman effectuées en présence de méthanol deutérié partiellement, soit en position hydroxyle, soit sur le groupement méthyle, révèlent que les réactions résultent dans les deux états excités du même processus de transfert d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle de l'alcool. La vitesse exceptionnellement élevée du transfert à l'état  $S_1$  est surprenante et ne peut s'expliquer à partir des seules considérations de thermodynamique. Cela a motivé la recherche d'informations structurales sur les états excités  $S_1$  et  $T_1$  à partir des spectres Raman résolus dans le temps. Les structures des espèces transitoires photoréduites, le radical N-hydro 44BPYH $\cdot$  et le radical anion 44BPY $^{\cdot-}$ , ont été également étudiées [11b, c].

La figure 3 montre l'évolution des spectres Raman dans le domaine temporel 0-150 ps après excitation de 44BPY dans l'eau, qui caractérise le processus de croisement intersystème  $S_1 \rightarrow T_1$ . Les fréquences observées pour ces espèces contiennent potentiellement des informations sur leur structure. Cependant, dans ces molécules aromatiques, les vibrations ne sont pas localisées sur une coordonnée interne spécifique (liaison, angle), mais correspondent plutôt à des modes normaux distribués sur un ensemble de coordonnées, avec une distribution différente dans les états fondamental et excités. L'interprétation quantitative des données vibrationnelles transitoires en terme de structure requiert donc généralement l'assistance de calculs quantiques. La stratégie consiste à déterminer la géométrie optimisée *ab initio* de l'espèce transitoire, en déduire le

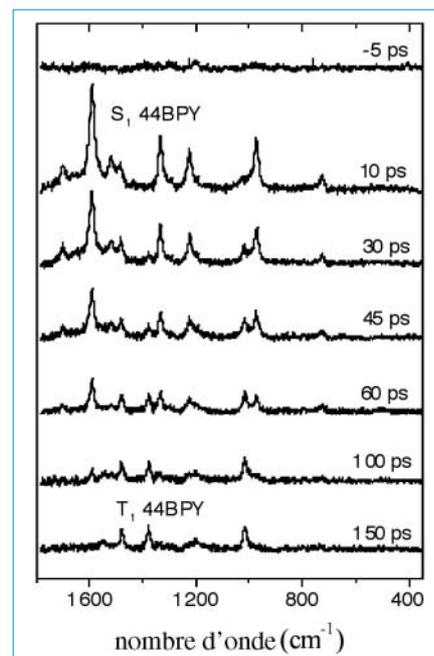


Figure 3 - Spectres RR transitoires sondés à 370 nm à différents temps après perturbation à 247 nm d'une solution aqueuse de 4,4'-bipyridine (d'après [11a]).

champ de force correspondant et les valeurs des fréquences, et tester la crédibilité de la géométrie calculée en comparant ces données vibrationnelles théoriques avec les données Raman expérimentales. Les résultats ainsi obtenus (figure 4) indiquent sans ambiguïté que l'état  $T_1$ , de nature  $\pi\pi^*$ , possède une structure coplanaire symétrique à distorsion quinoïdale marquée (liaison intercycle renforcée), tandis que l'état  $S_1$  est de nature  $n\pi^*$  et présente la particularité remarquable d'une géométrie asymétrique en raison de la localisation de l'excitation électronique dans l'un des deux cycles pyridine. La liaison intercycle est peu affectée et l'atome

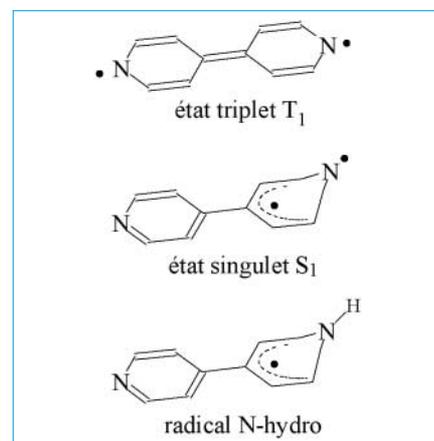


Figure 4 - Représentation schématique des structures des états excités  $T_1$  et  $S_1$  et du radical N-hydrogéné de la 4,4'-bipyridine établies par calculs *ab initio* (d'après [11b et 11c]).

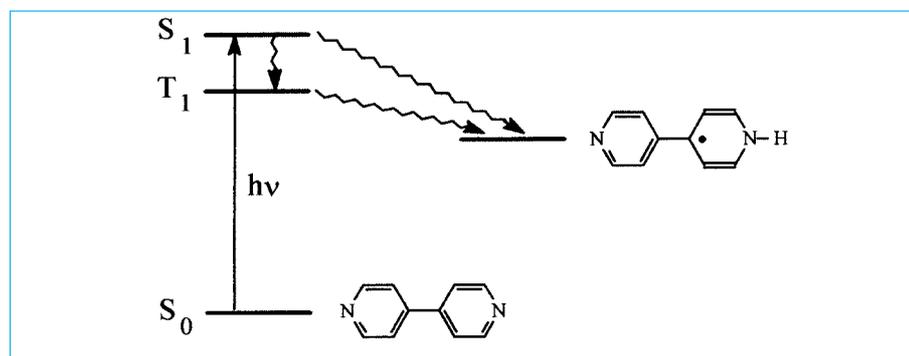


Schéma 1.

d'azote du cycle perturbé est situé hors du plan de celui-ci du fait d'un certain caractère  $sp^3$ . L'analogie manifeste de cette structure avec celle déterminée similairement pour le radical N-hydro (figure 4) indique que l'essentiel de l'évolution structurale accompagnant le processus de photoréduction est accompli au cours de la transition de  $S_0$  à  $S_1$ , le passage au radical s'effectuant ensuite sans réorganisation structurale notable. Au contraire, l'évolution de l'état  $T_1$  au radical demande une modification importante de la géométrie et de la configuration électronique. La barrière d'activation du transfert d'H<sup>+</sup> à l'état  $S_1$  est donc attendue beaucoup plus faible que celle à l'état  $T_1$ , en accord avec la différence de cinétique considérable des deux processus.

Pour renforcer encore la confiance que l'on peut avoir dans la géométrie calculée pour une espèce transitoire, il arrive que l'on cherche à reproduire non seulement les fréquences, mais aussi les intensités Raman de résonance. Pour cela, il faudrait en toute rigueur calculer la distorsion structurale subie par la molécule dans l'état électronique résonnant, c'est-à-dire déterminer la géométrie optimisée pour cet état. Pour simplifier, on utilise le fait que plus la distorsion est grande, plus le décalage  $\Delta$  des potentiels est important, et plus la pente  $\rho$  du potentiel résonnant à la géométrie d'équilibre de l'état de départ (transition verticale) est forte (voir figure 2a). Une bonne approximation consiste donc à considérer que l'intensité Raman de résonance d'un mode peut être estimée directement à partir du gradient de la surface d'énergie potentielle résonnante à la géométrie d'équilibre de l'espèce étudiée. La figure 5 montre par exemple les spectres Raman du radical anion 44BPY<sup>-</sup> observés et calculés pour deux excitations de sonde en résonance avec les deux transitions électroniques permises de plus basse énergie de cet anion. Non seulement la reproduction satisfaisante des intensités relatives s'ajoute à l'accord des fréquences pour valider la géométrie prédite, mais elle conduit aussi à authentifier la nature des deux transitions électroniques concernées et estimer la distorsion moléculaire dans les états correspondants. Ce résultat vérifie les prévisions

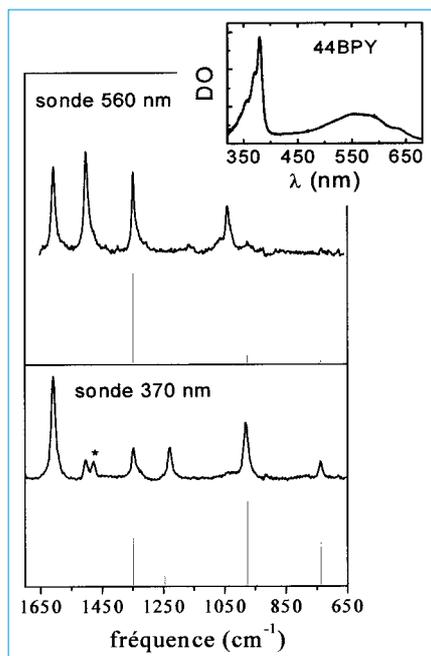


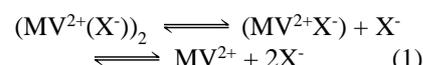
Figure 5 - Spectres RR expérimentaux et théoriques du radical anion de la 4,4'-bipyridine pour deux excitations de sonde à 560 et 370 nm (\* bande harmonique, non calculée). Le spectre d'absorption électronique est montré en icône.

de simples considérations d'orbitales moléculaires selon la théorie de Hückel.

### Caractérisation en temps réel d'un processus photochimique

Le méthylviologène (dication 1,1'-diméthyle-4,4'-dipyridinium ;  $MV^{2+}$ )

est un accepteur d'électron très étudié pour ses propriétés d'herbicide et ses applications en photochimie et en photoélectrochimie, notamment dans le domaine de la conversion d'énergie solaire. Sa réduction peut être réalisée par photosensibilisation ou par photoréduction directe de ses sels dihalogénés. Dans ce dernier cas, la réaction a lieu par transfert de charge intracomplexe. L'étude du mécanisme en solution est compliquée par la présence d'un double équilibre de dissociation (schéma réactionnel (1)).



Il est difficile de différencier les complexes excités et le radical cation  $MV^{\cdot+}$  par leur spectre d'absorption. Les spectres RR picosecondes obtenus pour une solution aqueuse de  $MV^{2+}(Cl^-)_2$  après excitation à 266 nm du cation  $MV^{2+}$  (figure 6A) révèlent la présence de trois espèces : un état excité précurseur de durée de vie  $\leq 2$  ps (raie à 1 565  $cm^{-1}$ ), une forme réduite  $MV^{\cdot+}$  très fugitive (raie à 1 518  $cm^{-1}$  par exemple, durée de vie  $\sim 3$  ps) et une forme relaxée de  $MV^{\cdot+}$ , stable sur le domaine 0-200 ps (1 530  $cm^{-1}$ ). Sachant que la forme  $MV^{2+}Cl^-$  domine en solution aqueuse, le schéma réactionnel (2) peut être proposé, où  $[MV^{\cdot+}Cl^-]_a$  et  $[MV^{\cdot+}Cl^-]_b$  sont des paires de radicaux

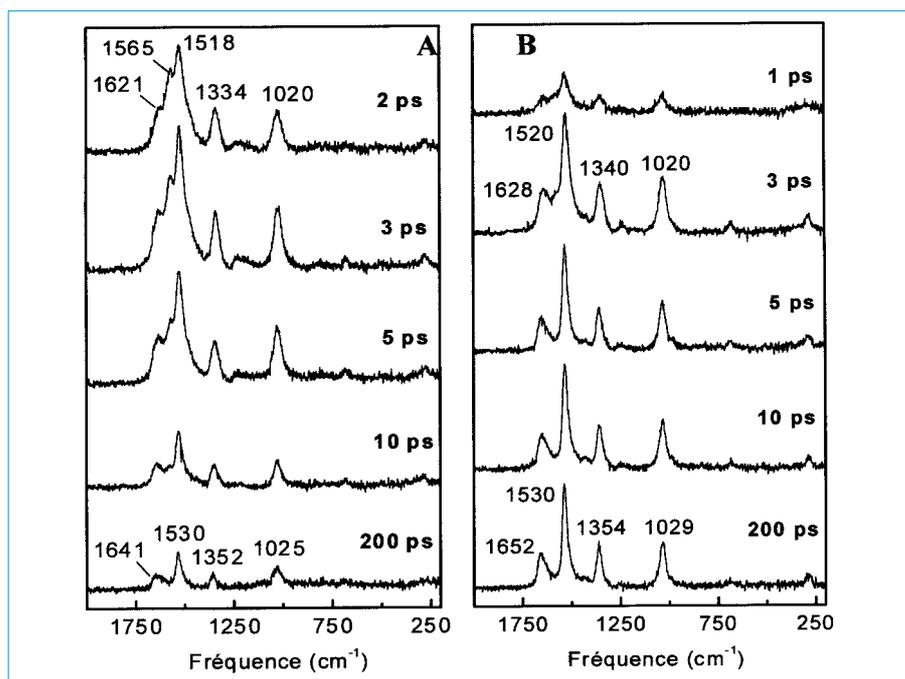
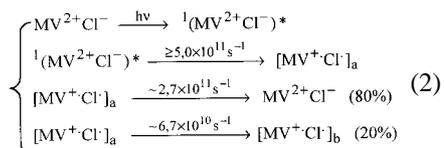


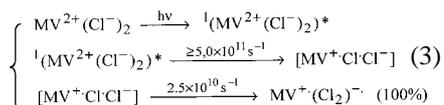
Figure 6 - Évolution entre 0 et 200 ps des spectres RR transitoires du chlorure de méthylviologène ( $10^{-3}$  M) dans l'eau pure (A) et dans une solution aqueuse de NaCl (1 M) (B) ; perturbation 266 nm, sonde 632 nm.

se distinguant par des configurations différentes des deux partenaires et/ou de la cage de solvant. L'analyse des fréquences Raman en terme de structure montre que le radical  $MV^+$  est caractérisé par une distorsion quinoïdale du squelette moléculaire et que cette distorsion est renforcée dans la configuration (b).



Cela indique que cette seconde configuration favorise un degré de transfert de charge intrapaire supérieur, que l'on peut corrélérer à sa plus grande stabilité.

En présence d'un excès d'ions chlorure (figure 6B), situation où la forme complexée  $MV^{2+}(Cl^-)_2$  devient dominante en solution aqueuse, l'état excité est désactivé plus rapidement et la paire de radicaux est stabilisée dès sa formation. Les spectres Raman enregistrés à 380 nm révèlent d'autre part la production du radical anion  $(Cl_2)^{\cdot-}$  qui présente, du fait d'une bande d'absorption située en dessous de 400 nm, un spectre Raman de résonance très caractéristique (schéma réactionnel (3)).



Les valeurs des fréquences Raman indiquent que la distorsion quinoïdale du cation  $MV^+$ , donc l'ampleur du transfert de charge, croît en passant du complexe  $[MV^+Cl_2]^-$  à la forme  $[MV^+(Cl_2)^{\cdot-}]$  et enfin à l'ion libre solvaté  $(MV^+)_{aq}$ . La spectrométrie RR résolue dans le temps a donc permis de montrer que la réaction fait intervenir différents complexes impliquant le radical  $MV^+$ , de distinguer spectralement ces entités et en caractériser la cinétique, enfin de corrélérer leur évolution vers des formes de plus en plus stables à un accroissement progressif du degré de transfert de charge. Il est suggéré que cette évolution corresponde à une séparation de plus en plus importante des deux partenaires radicalaires par solvation, limitant le processus de transfert d'électron inverse.

## Dynamique de relaxation vibrationnelle en solution

La relaxation de population vibrationnelle est définie comme la transition d'un état vibrationnellement excité vers un état thermodynamiquement relaxé. Elle correspond au retour à l'équilibre de Boltzmann après qu'un excès d'énergie vibrationnelle ait été apporté à la molécule. La compréhension à l'échelle moléculaire de ces phénomènes de dissipation d'énergie par relaxation est fondamentale pour bien comprendre la dynamique réactionnelle aux temps courts. En effet, l'énergie nécessaire au franchissement d'une barrière de potentiel peut être très rapidement dissipée par transfert aux molécules de solvant environnantes (relaxation intermoléculaire ou refroidissement vibrationnel) ou vers des modes du soluté ne contribuant pas à la réaction (relaxation vibrationnelle intramoléculaire). Il peut donc y avoir compétition entre la dissipation de l'énergie et son utilisation pour entraîner le système sur le chemin réactionnel, c'est-à-dire sa localisation sur les modes intervenant dans la coordonnée réactionnelle. Les vitesses relatives de ces deux effets déterminent les cinétique, rendement et mécanisme d'une réaction en solution.

La spectrométrie Raman résolue dans le temps peut être utilisée comme thermomètre local de résolution temporelle picoseconde pour visualiser ces processus de relaxation. D'une part, du fait de l'anharmonicité des potentiels, les différents niveaux vibrationnels  $v$  d'un mode ne sont pas équidistants (figure 7) de sorte que, avant relaxation, les raies Raman d'un mode « chaud » sont la superposition de nombreuses contributions d'énergies légèrement différentes et présentent des profils

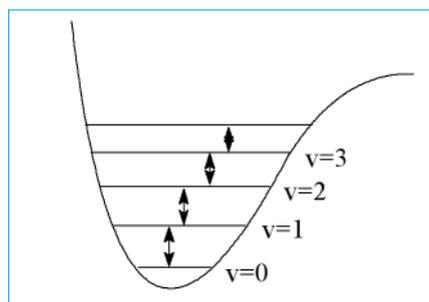


Figure 7 - Effet de l'anharmonicité du potentiel sur l'espacement des niveaux d'un mode vibrationnel.

larges et dissymétriques. La relaxation s'accompagne donc d'un affinement de raie. D'autre part, simultanément, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes de ce mode augmente jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre. Ces effets permettent donc de déterminer la contribution des différents modes à la dynamique de relaxation vibrationnelle.

Des travaux particulièrement approfondis ont été consacrés au *trans*-stilbène qui est une molécule modèle pour l'étude des processus de photo-isomérisation *trans-cis* en solution. Cette réaction a lieu dans le premier état électronique excité singulet  $S_1$  et présente deux étapes (figure 8) : un processus de relaxation conformationnelle thermiquement activé à faible barrière énergétique de l'état  $S_1$  *trans* initial vers un état « twisté » (~ 70 ps), suivi d'un retour non radiatif à la surface de l'état fondamental pour conduire à un mélange des formes *cis* et *trans* (~ 5 ps). Le franchissement de la barrière de potentiel dans l'état  $S_1$  est l'étape contrôlant la cinétique d'isomérisation. Il est intéressant de déterminer dans quelle mesure un excès d'énergie déposée dans la molécule lors de l'excitation électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  contribue à la dynamique réactionnelle et quels sont les modes de vibration actifs. L'analyse des spectres Raman Stokes et anti-Stokes en fonction du solvant et de l'énergie de l'excitation  $h\nu_p$  révèle que le surplus d'énergie déposée dans l'état  $S_1$  est localisé principalement dans les deux modes d'élongation  $\nu_{C=C}$  et  $\nu_{C-phenyl}$  du groupement éthylénique central [12]. La relaxation de cette énergie a lieu en plusieurs étapes (figure 9) : un processus subpicoseconde mal identifié est suivi d'une

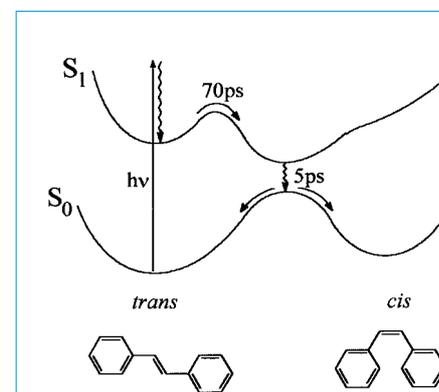


Figure 8 - Représentation schématique de la coordonnée réactionnelle de photoisomérisation du *trans*-stilbène.

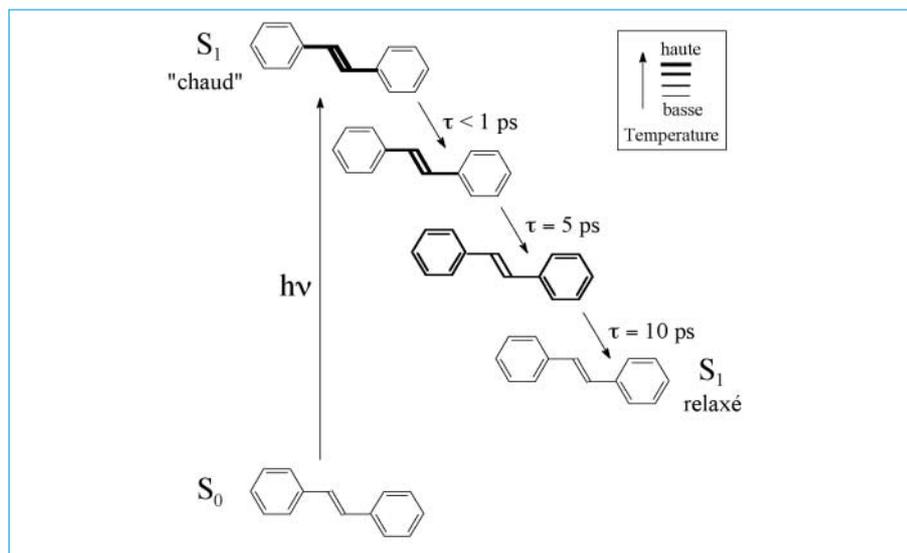


Figure 9 - Représentation schématique de la relaxation vibrationnelle de l'état excité  $S_1$  du trans-stilbène en solution (d'après [12b]).

relaxation intramoléculaire ( $\sim 5$  ps) pour conduire à une molécule « chaude » en équilibre thermodynamique interne. Celle-ci dissipe son énergie vers le solvant en  $\sim 10$  ps. Il apparaît de plus que la cinétique et le rendement d'isomérisation sont indépendants de l'énergie d'excitation  $h\nu_p$ . Ces observations permettent de conclure que, bien qu'elle implique les modes concernés par l'isomérisation, l'étape de relaxation vibrationnelle de l'état  $S_1$  *trans* a lieu bien avant l'évolution de conformation thermiquement activée vers la forme « twistée » et n'intervient pas dans la dynamique de ce processus. L'excès d'énergie initial est dissipé avant le franchissement de la barrière et ne contribue pas à l'énergie d'activation.

### Dynamique femtoseconde d'états excités par spectrométrie Raman de résonance

Nous avons vu que, pour des questions de résolution spectrale, la résolution temporelle de la spectrométrie Raman transitoire est limitée à  $\sim 1$  ps. Il est néanmoins possible d'obtenir des informations sur la structure et la dynamique d'un état excité de durée de vie très inférieure à 1 ps, non plus en sondant cet état après l'avoir créé, mais directement à partir du spectre Raman de l'état fondamental obtenu en résonance avec cet état, selon le schéma de

la figure 2a. En effet, nous avons vu plus haut que l'analyse des intensités Raman de résonance peut être utilisée pour caractériser les modifications de géométrie entre l'état sondé et l'état excité résonnant, et ce quelle que soit la durée de vie de ce dernier. Notamment, dans le cas où la surface de potentiel résonnante est désactivée instantanément vers une autre surface et ne correspond pas à une espèce intermédiaire proprement dite (surface dissociante), les intensités Raman de résonance reflètent l'évolution structurale initiale que subit la molécule en s'éloignant sur cette surface excitée. Cette propriété a été mise à profit pour sonder la dynamique initiale de processus réactionnels ultrarapides et caractériser les coordonnées de réaction. Voici deux exemples d'application à des problèmes de réactivité pour lesquels des résultats fondamentaux ont pu être obtenus.

### Mécanisme de réactions pericycliques

Le mécanisme de réactions pericycliques d'ouverture photochimique de cycles polyéniques a été étudié précisément pour le cyclobutène (figure 10a) ou le 1,3-cyclohexadiène (figure 10b)

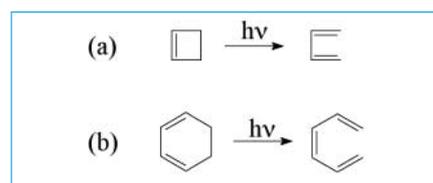


Figure 10 - Ouverture photochimique du cyclobutène (a) et du 1,3-cyclohexadiène (b).

par exemple [13]. La réaction a lieu par photo-dissociation d'une liaison CC  $\sigma$ . L'état excité  $*S_{cy}$  de la forme cyclisée conduit en 10 à 30 fs selon les cas à un second état excité  $*S_{ou}$  correspondant à la forme ouverte (figure 11). L'analyse des intensités Raman des molécules cycliques en résonance avec la transition  $S_{cy} \rightarrow *S_{cy}$  a permis de visualiser les déplacements atomiques sur la surface  $*S_{cy}$  dans les premières femtosecondes après excitation. En particulier, l'activité d'un mode de déformation CCH en phase des deux groupements méthylène dans le cas du cyclobutène (figure 12a), et de l'homologue en opposition de phase de ce mode dans le cas du 1,3-cyclohexadiène (figure 12b), indique clairement que, avant l'étape effective de cassure de liaison (passage  $*S_{cy} \rightarrow *S_{ou}$ ), la surface excitée  $*S_{cy}$  de la forme cyclisée guide déjà la géométrie de la molécule sur une trajectoire disrotatoire (figure 12c) ou conrotatoire (figure 12d), respectivement, en confirmation des règles de Woodward-Hoffmann. La relaxation de l'état excité  $*S_{ou}$  vers l'état fondamental de la forme ouverte a lieu en quelques picosecondes.

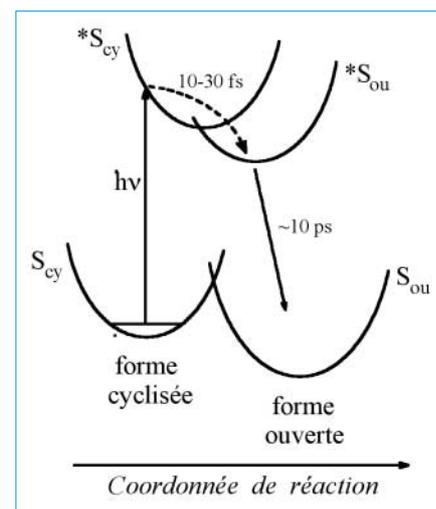


Figure 11 - Représentation schématique de la coordonnée réactionnelle pour l'ouverture photochimique du cyclohexadiène (d'après [13b]).

### Énergie de réorganisation interne dans les processus de transfert d'électron

Des efforts considérables sont consacrés à la compréhension des facteurs qui contrôlent la cinétique de transfert d'électron en solution. Selon la théorie classique développée par Marcus pour les transferts adiabatiques ou son exten-

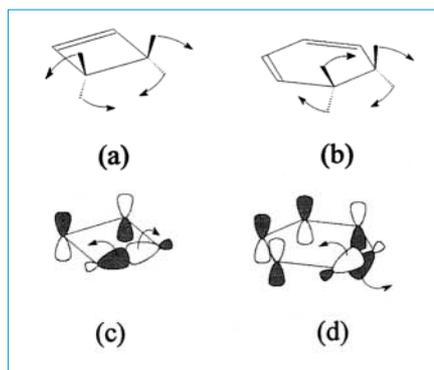


Figure 12 - Mode de déformation CCH impliqué dans la coordonnée réactionnelle d'ouverture photochimique du cyclobutène (a) et du cyclohexadiène (b), et représentation orbitale du mécanisme d'ouverture de cycle disrotatoire (c) et conrotatoire (d).

sion quantique (règle d'or de Fermi) pour les processus non adiabatiques, l'expression de la constante de vitesse  $k_{ET}$  fait intervenir le produit de deux contributions, électronique et nucléaire, à la barrière de réaction. L'existence d'une barrière nucléaire résulte du fait que le transfert d'électron s'accompagne d'une réorganisation structurale du donneur, de l'accepteur et de la cage de solvant. Cette réorganisation peut être décrite comme la superposition de distorsions selon les modes de vibration qui contribuent à la coordonnée de réaction. Un obstacle majeur à la prédiction de  $k_{ET}$  est la difficulté d'identifier ces modes, donc d'évaluer l'énergie de réorganisation. Une approximation souvent adoptée consiste à choisir un mode fictif de fréquence moyenne. Des informations précises sur la nature des vibrations qui sont couplées au transfert d'électron et leurs contributions respectives à l'énergie de réorganisation peuvent cependant être obtenues par Raman de résonance dans le cas de complexes de transfert de charge (TC) entre accepteur A et donneur D [14]. En effet, le transfert d'électron peut alors être induit directement par excitation optique dans la transition électronique de TC (figure 13) de sorte que le spectre Raman sondé en accord avec cette transition ( $h\nu_s = h\nu_{TC}$ ) présente une activité de résonance caractéris-

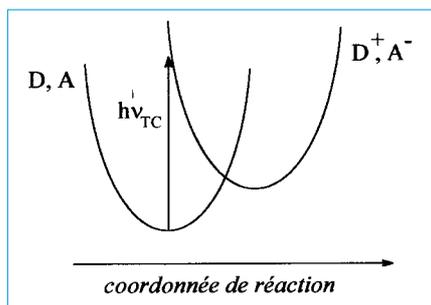
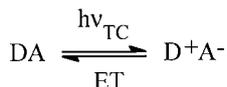


Figure 13 - Surfaces de potentiel des formes neutre (état fondamental) et ionique (état excité de transfert de charge) d'un complexe de type donneur-accepteur.

tique précisément des modes couplés au transfert d'électron. Les intensités observées peuvent donc être directement corrélées au changement de géométrie qui accompagne le transfert et permettre d'évaluer quantitativement les différentes contributions vibrationnelles à la hauteur de la barrière cinétique. Cette procédure a été appliquée à l'étude du processus ultrarapide de transfert d'électron inverse (déclin non radiatif) qui suit l'excitation de l'état TC (schéma réactionnel (4)) dans divers systèmes présentant des propriétés de transfert de charge intermoléculaires (complexes accepteur/donneur non covalents [14a]) ou intramoléculaires (complexes bimétalliques à valence mixte par exemple [14b]).



## Conclusion

Les quelques exemples présentés dans cet article ont été choisis parmi les multiples études relatives à la réactivité photochimique de molécules organiques. Cependant, la photobiologie et la photochimie des systèmes inorganiques ont également fait l'objet de très nombreux travaux par spectrométrie RR transitoire. L'aptitude inégalée de cette technique à caractériser les structures électroniques et moléculaires des états excités et intermédiaires photochi-

miques la rend très complémentaire des spectroscopies rapides plus conventionnelles telles que l'absorption transitoire ou la fluorescence résolue dans le temps. Sa sensibilité aux modifications structurales les plus fines explique l'essor remarquable qu'elle connaît depuis une vingtaine d'années et l'extension de ses applications aux différents domaines de la réactivité chimique et biochimique.

## Références

- [1] Hamaguchi H., Gustafson T.L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, *45*, p. 593.
- [2] Thompson A.P., Mathies R.A., *Laser techniques in chemistry*, Eds. A.B. Myers, T.R. Rizzo, Wiley, New York, **1995**, p. 185.
- [3] Bridoux M., Delhay M., *Nouv. Rev. d'Optique Appliquée*, **1970**, *1*, p. 23.
- [4] Bridoux M., Delhay M., *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Eds. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Heyden, London, **1976**, *Vol. 2*, p. 140.
- [5] Pagsberg P., Wilbrandt R., Hansen K.B., Weisberg K.V., *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, *39*, p. 538.
- [6] Atkinson G.H., *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Eds. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Heyden, London, **1982**, *vol. 9*, p. 1.
- [7] Schoonover J.R., Strouse G.F., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 1335.
- [8] Ledney M., Dutta P.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 7687.
- [9] Brémard C., Buntinx G., Dewaele V., Didierjean C., Gener I., Poizat O., *J. Mol. Struct.*, **1999**, *480/481*, p. 69.
- [10] Sourisseau C., *J. Chim. Phys.*, **1993**, *90*, p. 1557.
- [11] a) Didierjean C., Buntinx G., Poizat O., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 7938 ; b) Dewaele V., Buntinx G., Poizat O., Flament P.-P., Kassab E., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, p. 6353 ; c) Castella-Ventura M., Kassab E., *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*, p. 511.
- [12] a) Schultz S.L., Qian J., Jean J.M., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 1000 ; b) Nakabayashi T., Okamoto H., Tasumi M., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 9686.
- [13] Lawless M.K., Wickham S.D., Mathies R.A., *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, p. 493.
- [14] a) Myers A.B., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 6891 ; b) Walker G.C., Barbara P.F., Doorn S.K., Dong Y., Hupp J.T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 5712.