

La chimie ultra-rapide capturée en temps réel

Olivier Poizat, Michel Sliwa, Cyril Ruckebusch, Stéphane Aloïse et Guy Buntinx

- Résumé** L'aptitude remarquable des spectrométries d'absorption transitoire et de diffusion Raman à haute résolution temporelle à renseigner sur les mécanismes de processus réactionnels photoinduits est illustrée par deux exemples. D'une part, l'étude de la protonation par H₂O d'un anion radical ultra-basique généré par photoréduction démontre que la réaction est contrôlée par la dynamique de solvation de l'ion OH⁻ libéré lors du transfert de proton et informe sur la structure d'hydratation de cet ion. D'autre part, l'étude de la photocommutation de composés photochromes bistables révèle le caractère ultra-rapide du processus, condition essentielle pour des applications en optoélectronique.
- Mots-clés** **Spectroscopie d'absorption femtoseconde, spectroscopie Raman picoseconde, transfert de proton, dynamique de solvation, photochromisme.**
- Abstract** **Real-time capture of ultrafast chemical events**
This paper presents two results that illustrate the remarkable ability of ultrafast transient absorption and Raman scattering spectroscopic techniques to provide detailed information on the mechanism of photoinduced reactions. In a first example, the analysis of the protonation by H₂O of a strongly basic anion radical produced *via* photoreduction shows that this reaction is governed by the solvation dynamics of the OH⁻ ion that is released in the proton transfer and provides information on the hydration structure of this ion. The second example is related to the characterization of the ultrafast kinetics of photocommutation in bistable photochromic compounds, which is a determinant parameter for applications in photonics.
- Keywords** **Femtosecond absorption spectroscopy, picosecond Raman spectroscopy, proton transfer, solvation dynamics, photochromism.**

Une réaction chimique résulte d'un enchaînement plus ou moins complexe d'étapes appelé *chemin réactionnel*, qui conduit des réactifs aux produits *via* une succession d'espèces chimiques intermédiaires métastables. Comprendre pourquoi et comment la réaction procède, c'est parvenir à élucider son mécanisme à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire décrire le plus précisément possible le chemin réactionnel : identifier les espèces intermédiaires impliquées, caractériser leur structure, enfin déterminer les cinétiques des différentes étapes et les facteurs qui influencent ces cinétiques. C'est assurément un enjeu majeur de la chimie pour l'optimisation des processus industriels de synthèse (rendement, sélectivité), mais aussi pour la compréhension des phénomènes biochimiques tels que l'activité des protéines, ou encore l'élaboration de matériaux moléculaires fonctionnels en vue d'applications spécifiques, par exemple pour les télécommunications, l'électronique moléculaire, le stockage de l'information, le stockage de l'énergie...

Si la réaction que l'on cherche à étudier est lente (ordre de grandeur de la minute ou davantage), elle peut être suivie sans difficulté par les techniques de spectroscopie stationnaire conventionnelles. Les cinétiques de formation et de déclin des différentes espèces mises en jeu ainsi que leurs propriétés électroniques et structurales peuvent être déduites de mesures spectroscopiques répétées à intervalles réguliers pendant l'évolution de la réaction. Mais les réactions sont généralement trop rapides pour permettre de procéder ainsi. La plupart des propriétés chimiques ou biologiques découlent en effet de processus réactionnels

élémentaires ultra-rapides, se produisant souvent à l'échelle temporelle de la femtoseconde (1 fs = 10⁻¹⁵ s).

Pour caractériser spectroscopiquement une espèce chimique transitoire extrêmement fugitive mise en jeu dans de tels processus, il faut pouvoir la « photographier » avec un obturateur s'ouvrant pendant un laps de temps inférieur à sa durée de vie et activable au moment de son existence, c'est-à-dire avec un retard précisément contrôlable après l'initiation de la réaction. Il est donc nécessaire qu'aussi bien le déclenchement de la réaction que la détection spectroscopique soient des événements impulsifs plus rapides que la durée de vie de l'espèce à détecter, et décalés temporellement l'un par rapport à l'autre avec un délai contrôlable précisément. C'est ce que permettent aujourd'hui les techniques spectroscopiques ultra-rapides dont le développement a été rendu possible grâce à l'apparition de lasers à impulsions ultra-brèves (pico- et femtosecondes) et de détecteurs ultra-sensibles (voir *encadré*). La maîtrise de ces techniques 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 [1-2].

Dans cet article, nous présentons deux exemples d'études mécanistiques de processus photochimiques réalisées à partir de mesures de spectroscopie résolue en temps par absorption UV-visible femtoseconde et diffusion Raman picoseconde, selon la méthode dite de

Les techniques de spectroscopie transitoire « pompe-sonde »

En principe, l'initiation impulsionnelle d'une réaction peut être effectuée de différentes façons selon sa nature : mélange des réactifs (réaction spontanée), saut de température (réaction thermiquement activée), saut de pH (processus acido-basique), saut de potentiel (réaction électrochimique), etc. Cependant, seules les réactions photochimiques peuvent être induites à l'échelle des femtosecondes, voire même des attosecondes, par l'utilisation d'impulsions laser ultra-brèves. L'observation des étapes élémentaires les plus rapides est alors possible. C'est pourquoi la spectroscopie résolue en temps est essentiellement appliquée à l'étude de processus photoinduits dans divers systèmes : molécules organiques ou organométalliques, agrégats, polymères, molécules biologiques...

L'évolution du système chimique après initiation photoinduite de la réaction peut être sondée par diverses techniques transitoires : diffraction des rayons X, EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure »), spectrométries de masse et de photoélectron, spectroscopies optiques. Ces dernières sont les plus courantes et les plus faciles à mettre en œuvre car elles utilisent une seconde impulsion laser (*la sonde*) qui mesure une caractéristique optique du système (absorbance, réflectivité, luminescence, diffusion Raman) en fonction du retard par rapport à l'impulsion initiant la réaction (*la pompe*). Ces expériences de spectroscopie résolues en temps appelées « pompe-sonde » permettent de caractériser la succession des espèces intermédiaires et leurs cinétiques tout au long du processus réactionnel à partir de l'évolution en fonction du temps des spectres électroniques ou vibrationnels transitoires (voir *figure*) [1-2].

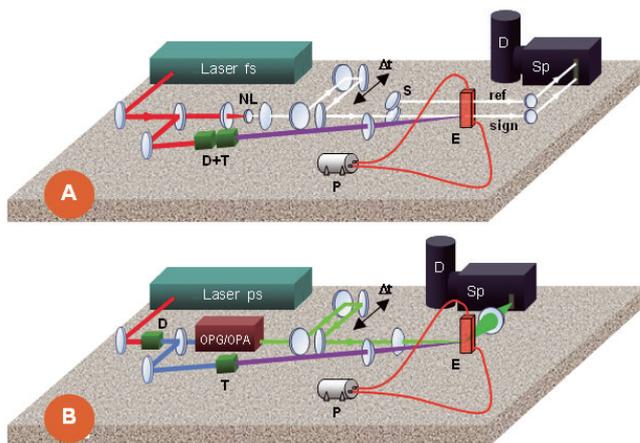
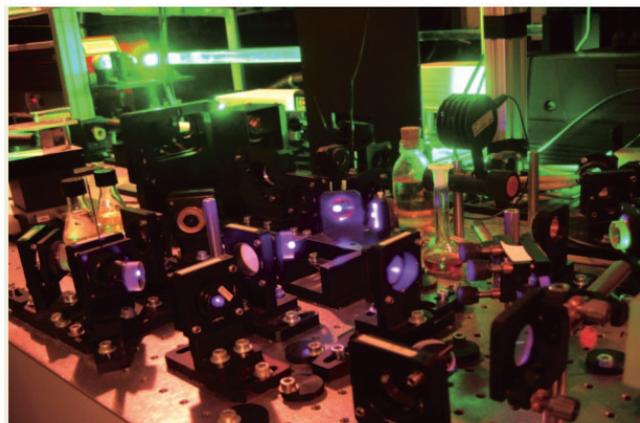


Figure - (A) Montage d'absorption UV-visible transitoire femtoseconde : l'impulsion initiale à 800 nm délivrée par un laser titane-saphir est séparée en deux voies. L'une est convertie par doublage ou triplage de fréquence (D+T) en une impulsion UV (*la pompe*) qui excite l'échantillon et initie la réaction au temps $t = 0$. La seconde est transformée par effets non linéaires (NL) en une impulsion de lumière blanche (*la sonde*) qui est retardée par rapport à la pompe à l'aide d'une ligne à retard optique micrométrique (délai Δt), puis séparée en deux voies parallèles (S) qui sondent respectivement la zone excitée par la pompe et une zone non perturbée de l'échantillon E. Le traitement des deux signaux (signal/référence) transmis au détecteur D (caméra CCD) après dispersion par un spectrographe (Sp) fournit un spectre d'absorption différentiel qui correspond aux variations d'absorbance induites par l'excitation de pompe au temps Δt . Ce spectre caractérise les espèces transitoires photoinduites présentes dans le milieu au temps Δt et décrit donc l'état de système à ce temps. En répétant la mesure pour différents Δt , on reconstruit l'évolution spectro-cinétique complète du système au cours du processus réactionnel photoinduit. (B) Montage de diffusion Raman résolue en temps : la sonde est ici une impulsion laser monochromatique focalisée dans la région excitée de l'échantillon. La lumière diffusée est collectée perpendiculairement et transmise via le spectrographe au détecteur.

« pompe-sonde » (voir *encadré*). Le premier cas s'intéresse à la structure de l'ion OH^- en solution aqueuse telle qu'elle peut être révélée par la dynamique d'une réaction acido-basique photoinduite. Le second exemple conduit à déterminer la vitesse d'un processus de photocommutation ultra-rapide dans une famille de molécules bistables, paramètre essentiel en vue d'applications pour l'optoélectronique. Ces deux études illustrent pleinement les potentialités de ces techniques expérimentales pour le suivi en temps réel de réactions photoinduites.

Dynamique de solvation et structure de l'ion hydroxyle

La mobilité anormalement rapide des ions H^+ et OH^- dans l'eau est une propriété d'importance capitale en biologie, mais aussi en électrochimie et en catalyse. Elle résulte de ce que ces ions sont fortement hydratés, c'est-à-dire complexés à des molécules d'eau par des liaisons hydrogène (LH) qui se rompent et se reforment constamment du fait des fluctuations thermiques. De ce fait, leur mobilité n'a pas lieu par transport de matière mais par transfert de charge le long de chaînes de molécules d'eau via un processus concerté d'interconversion entre formes complexées voisines équivalentes (mécanisme

de Grotthuss). Ce mécanisme est fortement dépendant de la structure d'hydratation des ions. Or, si celle-ci est bien établie pour H^+ , elle reste peu explorée et sujette à controverse pour OH^- . Pour contourner ce problème, une approche indirecte consiste à étudier une réaction libérant un ion OH^- et dont la cinétique est contrôlée par la stabilisation de cet ion par hydratation, c'est-à-dire par sa dynamique de solvation. L'ordre de la réaction doit dans ce cas être corrélé au nombre n de molécules d'eau impliquées dans le complexe de solvation $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$.

Un cas idéal est la protonation intracomplexe d'un anion radical ultra-basique R^- issu de la photoréduction d'un hétérocycle azoté dérivé de la pyridine, la 4,4'-bipyridine :



Ce processus est le dernier stade d'une série d'étapes réactionnelles initiée par excitation lumineuse. L'évolution complète de la réaction dans différents mélanges de solvants acétonitrile/eau de proportions variables, suivie par absorption femtoseconde et Raman picoseconde (*figure 1*), révèle successivement la formation initiale de l'état singulet excité S_1 , puis son passage à l'état triplet excité T_1 , puis la réduction de T_1 en R^- par un donneur d'électron présent dans la solution (amine aliphatique), et enfin la protonation

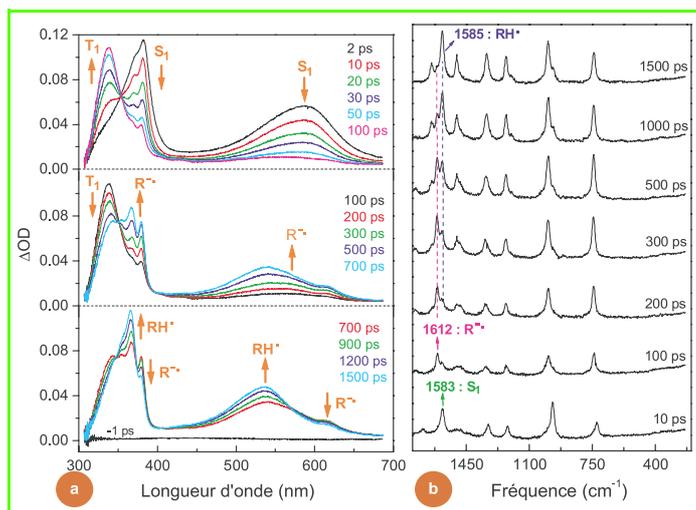


Figure 1 - Spectres enregistrés à différents délais après excitation à 266 nm de la 4,4'-bipyridine dans un mélange 70 % acétonitrile/30 % eau : a) spectres d'absorption transitoire (les flèches indiquent le sens d'évolution) et b) spectres Raman résolus en temps (une raie caractéristique de chaque espèce chimique participant à ces spectres est indiquée).

par l'eau de R^- conduisant au radical RH^\cdot (éq. 1). L'analyse des fréquences de vibration Raman à l'aide de calculs quantiques montre que R^- est complexé à l'eau par LH dès sa formation, attestant le caractère intracomplexe du transfert de proton final (éq. 1). Or la cinétique de ce transfert, mesurée par la vitesse d'apparition de RH^\cdot extraite par analyse globale de l'évolution spectro-cinétique, augmente comme le cube de la teneur en eau du solvant. Ce résultat fondamental révèle que le transfert de proton intracomplexe n'est effectif que lorsque trois molécules d'eau ont migré par diffusion au voisinage de l'entité

$R^- \dots HO-H$, en accord avec un contrôle du processus par la dynamique de solvation de l'ion OH^- résiduel au sein d'un complexe à quatre ligands, selon le schéma de la figure 2 [3]. Cette information expérimentale directe confirme les prédictions théoriques les plus récentes en faveur d'un complexe d'hydratation par acceptation de quatre liaisons hydrogène comme structure la plus stable de OH^- en solution aqueuse [4].

Dynamique de photocommutation dans une molécule photochrome

Les molécules photochromes sont caractérisées par deux conformations A et B présentant des spectres d'absorption différents et commutables par action de la lumière. Cette transformation réversible photoinduite peut engendrer la commutation de diverses propriétés physiques telles que l'indice de réfraction, la fluorescence, les propriétés optiques non linéaires (ONL) ou le couplage magnétique. De ce fait, l'étude de ces systèmes constitue un enjeu majeur du début de ce XXI^e siècle pour la conception de matériaux dits « intelligents » pour les nouvelles technologies optiques et photoniques de transmission et stockage de l'information (mémoires, commutateurs optiques, capteurs, actionneurs mécaniques photoactivables, etc.), avec pour ambition la substitution d'une technologie « tout optique » à celle basée sur l'électronique [5].

La possibilité de modifier la fréquence d'un signal optique par effet ONL, par exemple par génération de seconde harmonique (GSH, conversion d'un rayonnement de longueur d'onde λ en un rayonnement $\lambda/2$), est particulièrement intéressante pour les technologies photoniques. Ainsi la photocommutation des propriétés de GSH de cristaux à base de molécules organiques photochromes de la famille des anils, démontrée récemment [6], permet d'envisager la conception de photointerrupteurs

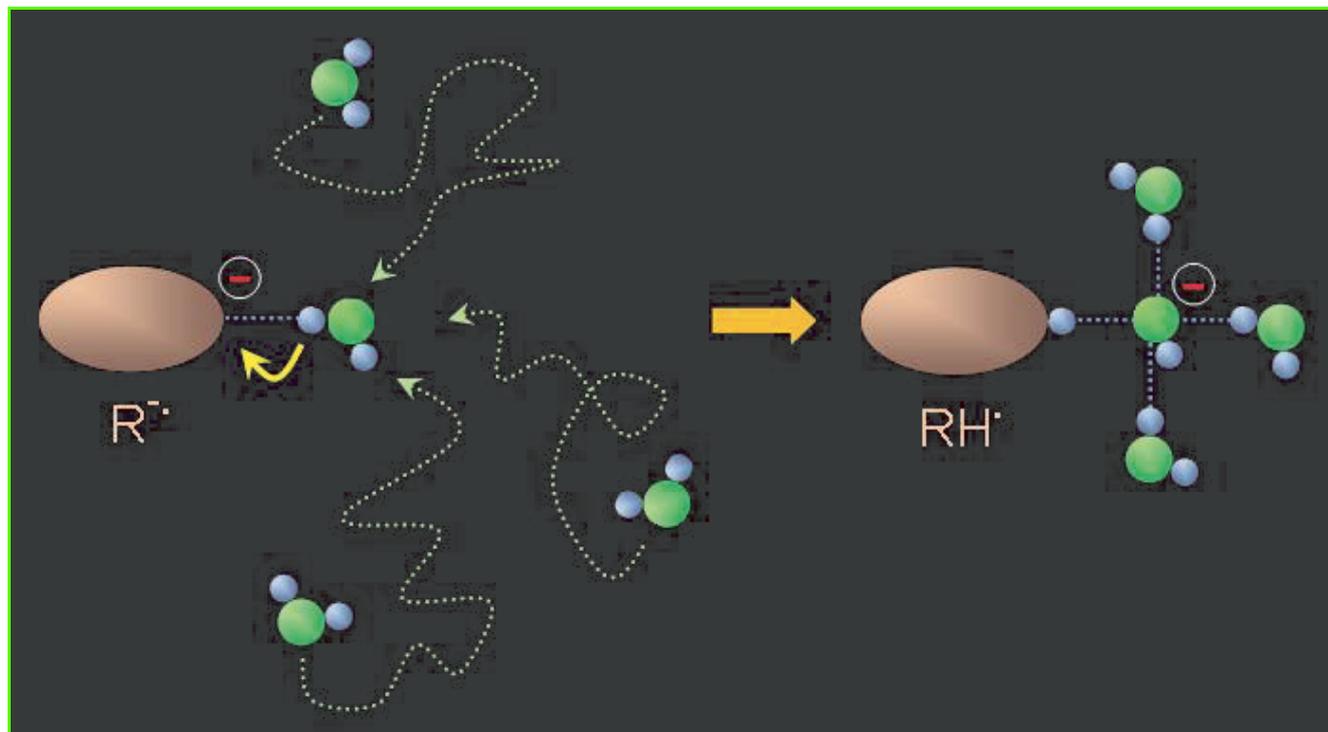


Figure 2 - Mécanisme de protonation de l'anion R^- en solution aqueuse contrôlée par la dynamique de solvation de l'ion OH^- résiduel (les lignes pointillées bleues indiquent les liaisons hydrogène).

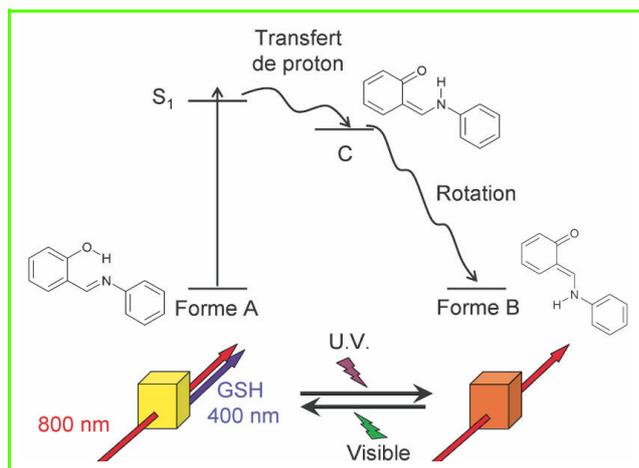


Figure 3 - Mécanisme de photocommutation des anils (le salicylidène aniline est présenté comme exemple) et illustration d'application à la photomodulation de GSH.

ultra-rapides : seule la forme A des anils est active pour la GSH et génère un rayonnement de fréquence double. La photocommutation A→B « éteint » ce rayonnement tandis que la réaction inverse le « rallume ». La rapidité et l'efficacité de la commutation, qui résulte d'un transfert de proton photoinduit (A→S₁→C) suivi de rotation moléculaire (C→B) (figure 3), sont deux paramètres déterminants pour les applications industrielles. À partir de mesures par absorption transitoire femtoseconde (figure 4), traitées par des techniques avancées d'analyse de données développées spécifiquement, nous avons caractérisé l'ensemble du chemin réactionnel pour différents anils [7]. Les temps extraits pour la photoréaction A→B (~ 6 ps en solution, 250 ps à l'état solide) s'avèrent très prometteurs malgré une efficacité de photoconversion inférieure à 20 %. L'identification de plusieurs voies réactives compétitives a permis de comprendre l'origine de ce faible rendement, et d'envisager des modifications de structure moléculaire et de conditions d'irradiation

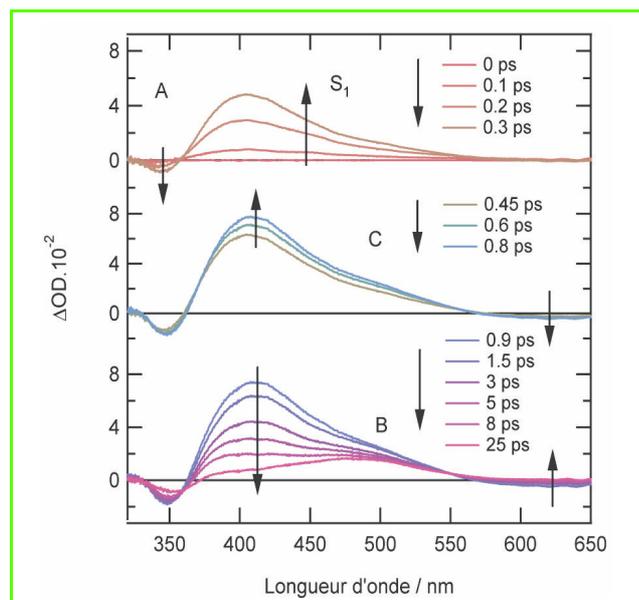


Figure 4 - Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents délais après excitation à 266 nm du salicylidène aniline dans l'acétonitrile (les flèches indiquent le sens d'évolution).

susceptibles d'accroître et d'optimiser l'efficacité de photocommutation.

Conclusion

Nous avons présenté deux exemples d'études mécanistiques de processus réactionnels photoinduits par les techniques de spectroscopies résolues en temps d'absorption UV-visible femtoseconde et de diffusion Raman picoseconde. D'une part, l'étude de la protonation par H₂O d'un anion radical ultra-basique, généré par photoréduction dans des mélanges binaires eau/acétonitrile, a démontré que la réaction est contrôlée par la dynamique de stabilisation par solvation de l'ion OH⁻ libéré lors du transfert de proton. Les résultats sont en accord avec une structure d'hydratation de cet ion au sein d'un complexe à quatre ligands. D'autre part, l'étude de la réactivité photochimique de composés photochromes bistables de la famille des anils a révélé le caractère ultra-rapide du processus de photocommutation des propriétés de génération de seconde harmonique, confirmant l'intérêt de ces composés pour l'élaboration de photo-interrupteurs ultra-rapides pour l'optoélectronique.

Références

- [1] Numéro spécial « La femtochimie », *L'Act. Chim.*, fév. 2001 (pdf en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/larevue_som.php?cle=67).
- [2] Mostafavi M., Gustavsson T., *Réactions ultra-rapides en solution, approches expérimentales et théoriques*, CNRS Éditions, 2006.
- [3] Poizat O., Buntinx G., Boilet L., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, p. 10813.
- [4] Tuckermann M.E., Chandra A., Marx D., *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39, p. 151.
- [5] Irie M., *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 1683.
- [6] Sliwa M., Letard S., Malfant I., Nierlich M., Lacroix P.G., Asahi T., Masuhara H., Yu P., Nakatani K., *Chem. Mater.*, 2005, 17, p. 4727.
- [7] Sliwa M., Mouton N., Ruckebusch C., Aloïse S., Poizat O., Buntinx G., Metivier R., Nakatani K., Masuhara H., Asahi T., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, p. 11959.



O. Poizat



M. Sliwa



C. Ruckebusch

Olivier Poizat (auteur correspondant) est directeur de recherche CNRS, Michel Sliwa, chargé de recherche CNRS, Cyril Ruckebusch et Stéphane Aloïse, maîtres de conférences, et Guy Buntinx, directeur de recherche CNRS et directeur du LASIR, Université des Sciences et Technologies de Lille*.



S. Aloïse



G. Buntinx

* Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516), Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriels : olivier.poizat@univ-lille1.fr,
michel.sliwa@univ-lille1.fr,
cyril.ruckebusch@univ-lille1.fr,
stephane.aloise@univ-lille1.fr,
guy.buntinx@univ-lille1.fr.