



HAL
open science

Solvatation de l'électron dans des solutions aqueuses et dans des alcools : étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde

Julien Bonin

► **To cite this version:**

Julien Bonin. Solvatation de l'électron dans des solutions aqueuses et dans des alcools : étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00010713

HAL Id: tel-00010713

<https://theses.hal.science/tel-00010713>

Submitted on 21 Oct 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 7977

**UNIVERSITE PARIS-SUD XI
CENTRE SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD XI

Spécialité : Chimie Physique

Par

Julien BONIN

**Solvation de l'électron dans des solutions aqueuses
et des alcools : étude par spectroscopie d'absorption
femtoseconde**

Soutenue le 23 Septembre 2005

devant la commission d'examen composée de :

Dr. C. Alba-Simionesco, Université Paris-Sud 11

Présidente

Pr. Daniel Houde, Université de Sherbrooke

Rapporteur

Pr. J.-P. Huvenne, Université Lille 1

Examineur

Dr. J.-C. Mialocq, CEA Saclay

Rapporteur

Pr. M. Mostafavi, Université Paris-Sud 11

Directeur de thèse

The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not "Eureka!" but rather "Hm, that's funny ..."

(La phrase la plus excitante à entendre en science -celle qui annonce de nouvelles découvertes- n'est pas «Euréka !», mais plutôt «Tiens, c'est marrant...»)

*Isaac ASIMOV
Auteur américain de science-fiction (1920-1992)*

Remerciements

Une thèse est le fruit d'un long et dur labeur, impossible à réaliser seul, avec ses (quelques) hauts et ses (plus nombreux) bas. C'est également un nombre incroyable d'expériences (de la vie !) et de rencontres, au premier rang desquelles se trouvent les membres de l'équipe, du laboratoire et tous ces autres qui font votre quotidien pendant trois ans. J'ai eu chaque jour plaisir à venir travailler. C'est donc à eux, qui resteront dans ma mémoire, que je dédie ces quelques mots.

Tout d'abord, je tiens à remercier madame Christiane ALBA-SIMIONESCO et messieurs Daniel HOUDE, Jean-Pierre HUVENNE et Jean-Claude MIALOCQ pour avoir accepté de faire partie de mon jury et pour avoir examiné mon travail.

J'adresse mes remerciements à Alain FUCHS, directeur du Laboratoire de Chimie Physique, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans des conditions idéales. J'ai également beaucoup appris, grâce à lui, au cours de mes deux années passées au conseil de laboratoire. A chacune de mes demandes, il m'a prodigué de précieux conseils qui, je l'espère, porteront leurs fruits.

Je tiens, plus que tout, à exprimer ma profonde reconnaissance et mon infini respect à Mehran MOSTAFAVI, mon directeur pendant ces quatre dernières années. D'humeur toujours égale, avec un recul et un calme inamovibles, surtout pendant les moments difficiles, il a été le directeur parfait, me laissant libre de mener mes travaux à ma guise, tout en étant présent et pertinent aux moments où j'en avais besoin. Mêlant direction et accompagnement, son expérience et ses connaissances complètent un tableau que j'espère pouvoir imiter si d'aventure je dois un jour être à sa place. J'aurai énormément appris à ses côtés, au moins autant humainement que scientifiquement.

J'associe à cette hommage Isabelle LAMPRE, qui a endossé la direction conjointe de mon travail de thèse avec un professionnalisme exemplaire. Sa rigueur et son sens critique, en particulier pendant la rédaction de mon manuscrit, n'ont eu d'égal que sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience le reste du temps. Là encore, j'ai beaucoup appris auprès d'elle.

J'adresse mes sincères remerciements à Pascal PERNOT, du groupe de chimie théorique, qui m'a initié à la théorie et à l'analyse numérique. Pour l'expérimentateur que je suis, cela aurait pu (dû) être un cauchemar, ce qui ne fut pas le cas, grâce à une ouverture d'esprit, une gentillesse, une disponibilité et une patience sans faille. Une discussion avec Pascal, de quelque nature qu'elle soit, est toujours un moment enrichissant.

Je tiens également à remercier mes agréables collègues, Jacqueline BELLONI, Alexandre DEMARQUE, Fabrice GOBERT (pour le laser ET le sport), Jean-Philippe LARBRE, Michèle LOURSEAU, Jean-Louis MARIGNIER, Hughes MONARD et Hynd REMITA, qui m'ont, dans des domaines différents mais tout aussi importants, apportés leur

aide et leur expérience toujours chaleureusement, et avec qui j'ai eu de nombreux et enrichissants échanges.

Des épines dans le pied, un thésard en a tout le temps ! Un énorme merci donc à Dominique BOURGEGEIS (le grand Domi de la mécanique) et au tandem Jean-Robert BAZOUIN / Raymond HERREN (électronique), sans qui... pas de manips, tout simplement ! Un autre grand merci à Yvette NANINCK et Séverine BOURGUIGNON (administration) qui ont arrangé tant de choses tant de fois...

J'ai une pensée amicale pour les innombrables stagiaires (Sarah, Fred, Tahar, Nabil...), thésards (Franck, Behrouz, Pierre, Emeric, Xavier, Claire, Alireza, FX, Nico...) et postdocs (Ewa, Fabrice, Geeta...) qui sont passés entre ces murs et avec qui j'ai plus souvent qu'à mon tour passé de bons moments.

Si je suis allé jusqu'en thèse, c'est parce que j'ai eu la chance de croiser la route de gens exemplaires qui m'ont donné envie de batailler pour y arriver. Parmi eux se trouvent les professeurs Gérard GOUEDARD et Alain TABUTEAU de l'université de Cergy-Pontoise. Je suis aujourd'hui heureux de pouvoir leur témoigner ma gratitude et mon respect.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde amitié, tout d'abord à Catherine KAPOTA, docteur de l'École Polytechnique aujourd'hui sous les tropiques, et sa petite touche de folie hebdomadaire. Ensuite à Hervé HERBIN, futur docteur lui aussi, et compagnon quotidien de galère, avec qui j'ai partagé mes joies et mes peines de thésard (et les autres !), et auprès de qui j'ai trouvé répit chaque midi (pile !), à grand renfort de discussions à caractère footballistique...

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
---------------------------	---

<i>Chapitre I : Généralités</i>	3
---------------------------------------	---

A. La Photolyse	5
1) Définition.....	5
2) Découverte et développement des techniques.....	5
3) Exemples d'applications.....	6
a) Processus de dépollution.....	6
b) Sciences du vivant.....	7
c) Catalyse.....	8
d) Production et étude de radicaux.....	8
B. L'électron solvaté	9
1) Découverte et premières observations.....	9
a) Phénomènes primaires en phase aqueuse.....	9
b) Découverte de l'électron hydraté.....	13
c) Photochimie pico- et subpicoseconde en phase aqueuse.....	15
2) Spectre d'absorption optique.....	19
a) Forme du spectre.....	20
b) Effet de solvant.....	21
c) Effets de température et de pression.....	23
3) Caractéristiques physico-chimiques.....	25
a) Potentiel redox.....	25
b) Réactivité.....	26
4) Modèles théoriques.....	27
C. Références du chapitre I	30

<i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i>	39
--	----

A. Chaîne laser femtoseconde	41
1) Le LASER : de la découverte à la femtoseconde.....	41
2) L'oscillateur : générateur d'impulsions.....	44
3) Amplification des impulsions.....	46
4) Etirement et compression des impulsions.....	47

5)	Caractérisation des impulsions	48
B.	Spectroscopie « pompe – sonde »	51
1)	Introduction	51
2)	Principe général	52
3)	Impulsions « pompe » : génération d’harmoniques	54
4)	Impulsions « sonde » : génération d’un continuum de lumière blanche	56
5)	Système de détection	59
6)	Echantillons	61
7)	Focalisation et aberrations optiques	63
C.	Traitement du signal	65
1)	Acquisition des signaux	65
a)	Élimination des signaux parasites	65
b)	Optimisation du rapport signal / bruit	66
2)	Traitement des signaux	68
a)	Courbes de dispersion	69
b)	Logiciel de traitement	73
D.	Sels de métaux et solvants	74
1)	Sels de métaux	74
a)	Sels de chlorure	74
b)	Sels de perchlorate	75
2)	Solvants	77
E.	Références du chapitre II	79

Chapitre III : Paires électron hydraté – cation 81

A.	Généralités sur les paires électron solvaté – cations	83
1)	Réduction par l’électron solvaté	83
2)	Paires électron solvaté – cation	85
a)	Découverte et premières observations	85
b)	Formation et disparition	87
c)	Spectre d’absorption optique	88
B.	Étude expérimentale	91
1)	Généralités sur les solutions étudiées	91
a)	Réactivité avec l’électron hydraté	91
b)	Potentiels redox	95
c)	Spectres d’absorption transitoire	98
2)	Cations monovalents	100
a)	Spectres d’absorption transitoire	100
b)	Synthèse des résultats	103
3)	Cations divalents	104
a)	Spectres d’absorption transitoire	104
b)	Synthèse des résultats	106

4)	Cation trivalent.....	107
5)	Bilan des observations – interprétations.....	108
a)	Principe du déplacement spectral.....	108
b)	Effet de taille et de charge.....	110
c)	Effet de contre – ion.....	112
C.	Conclusions.....	114
D.	Références du chapitre III.....	116

Chapitre IV : Dynamique de solvation dans les alcools... 121

A.	Introduction à la dynamique de solvation de l'électron.....	123
1)	Contexte.....	123
2)	L'eau et les alcools.....	124
a)	L'eau.....	128
b)	Les alcools.....	132
3)	L'éthylène glycol.....	132
a)	Propriétés.....	133
b)	Etude de l'électron solvaté.....	136
B.	Génération de l'électron solvaté.....	136
1)	Principe de l'absorption à deux photons.....	137
2)	Mesure de la transmission.....	137
a)	Propane-1,2-diol.....	139
b)	Propane-1,3-diol.....	139
c)	Glycérol.....	140
3)	Bilan.....	141
C.	Spectre d'absorption de l'électron solvaté.....	141
D.	Dynamique de solvation dans deux alcools linéaires.....	143
1)	Le propane-1-ol.....	143
2)	Le pentane-1-ol.....	144
3)	Bilan et commentaires.....	145
E.	Dynamique de solvation dans les propanediols.....	146
1)	Le propane-1,2-diol.....	146
2)	Le propane-1,3-diol.....	148
F.	Dynamique de solvation dans un triol : le glycérol.....	150
G.	Bilan de l'étude expérimentale.....	152
H.	Références du chapitre IV.....	154

Chapitre V : Modèles pour la solvation de l'électron... 159

A.	Principes et méthodes.....	161
-----------	-----------------------------------	------------

1)	Analyse des données.....	161
a)	Conditionnement des données.....	161
b)	Analyse bayésienne des données.....	162
c)	Méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC).....	164
d)	Sélection du modèle.....	165
e)	Modèles semi-paramétriques.....	166
2)	Modèles de dynamique de solvation.....	166
a)	Artefacts autour du temps zéro.....	166
b)	Modèles par étapes.....	167
c)	Modèles de relaxation continue.....	168
B.	Analyse des données expérimentales.....	169
1)	Paramètres des spectres d'absorption.....	169
2)	Cas du propane-1,2-diol.....	171
a)	Modèle par étapes.....	171
b)	Modèle de relaxation continue.....	176
3)	Cas du propane-1,3-diol.....	180
a)	Modèle par étapes.....	180
b)	Modèle de relaxation continue.....	183
4)	Cas du glycérol.....	186
a)	Modèle par étapes.....	186
b)	Modèle de relaxation continue.....	189
C.	Conclusions de l'analyse.....	191
1)	Modèle par étapes (STEP3).....	191
2)	Modèle continu (CREL).....	193
3)	Bilan.....	196
D.	Références du chapitre V.....	198

<i>Conclusion</i>	<i>199</i>
-------------------------	------------

<i>Annexes</i>	<i>203</i>
----------------------	------------

A.	Ion Terbium.....	204
1)	Généralités sur les cations lanthanides.....	204
2)	Propriétés spectroscopiques de Tb ³⁺	204
3)	Méthode de synthèse du perchlorate de Terbium anhydre.....	205
B.	Absorption à deux photons.....	205
C.	Fonctions de distribution de probabilités.....	206
1)	Fonction Gamma.....	207
2)	Fonction Bêta.....	208
D.	Liste de publications.....	209

Introduction

Espèce élémentaire transitoire de part sa grande réactivité, anion réduit à sa plus simple expression et réducteur par excellence, l'électron solvaté est une entité singulière de la chimie sous rayonnement. Présent dans une grande variété de phénomènes chimiques ou biologiques, l'électron solvaté suscite toujours beaucoup d'intérêt, plus de 40 ans après sa découverte, et ses propriétés font toujours l'objet de nombreux travaux de recherche.

A mesure de l'avancée des techniques expérimentales, tout d'abord en radiolyse impulsionnelle et ensuite en photolyse, l'électron solvaté a pu être identifié dans de nombreux milieux grâce à son spectre d'absorption, véritable signature de l'espèce, puis l'étude des processus de localisation a pu être envisagée. Face aux limitations de résolution temporelle auxquelles les premières études expérimentales ont été confrontées, la localisation de l'électron a tout d'abord été étudiée dans des liquides gelés ou refroidis à des températures très basses, dans le régime nanoseconde. Les améliorations expérimentales ont par la suite rendu possible, en ouvrant le champ de la picoseconde, son étude dans les milieux liquides, et en particulier les alcools, famille de liquides la plus étudiée. Mais il a fallu attendre l'avènement des techniques de photolyse femtoseconde à la fin des années 1980 pour que le milieu favori des chimistes et des biologistes, l'eau liquide, puisse être étudiée en détail.

De très nombreux travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, visent à décrire la structure de l'électron solvaté, et plus particulièrement la nature de ses états d'énergie. Un moyen de sonder cette structure est d'étudier l'influence de l'environnement sur les propriétés de l'électron solvaté, le spectre d'absorption par exemple. La base de mon travail a donc été d'étudier l'influence de l'environnement (structure et propriétés du solvant, force ionique) sur le spectre d'absorption de l'électron solvaté par spectroscopie d'absorption.

L'influence de la force ionique est l'objet du chapitre III, qui traite de l'influence de la présence d'un cation en solution aqueuse sur le spectre d'absorption de l'électron solvaté. L'appariement de l'électron solvaté, préalablement introduit et expliqué, est ensuite systématiquement étudié pour neuf cations différents. Les effets relatifs à la taille et à la charge des cations, mais aussi le rôle du contre-ion et de la solvation y sont discutés pour tenter d'analyser nos résultats.

L'un des défis concernant l'électron solvaté aujourd'hui est également de pouvoir décrire de façon cohérente son processus de solvation. Des études avec une haute résolution temporelle ont été réalisées dans l'eau et dans quelques alcools primaires. Des schémas de solvation ont alors été proposés pour analyser les observations expérimentales, et il n'est apparu aucun consensus sur la voie empruntée par l'électron, bien au contraire. Du modèle à états discrets multiples au modèle de glissement continu d'un état unique en passant par des schémas mixtes, une variété de solutions s'opposent, mais qui ne peuvent, pour la plupart, pas être rejetées car reproduisant de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux. Dans le but d'apporter une avancée dans ce domaine, nous avons étudié, à l'échelle subpico- et picoseconde, la solvation de l'électron dans deux monoalcools (propane-1-ol et pentane-1-ol) et trois polyalcools (propane-1,2-diol, propane-1,3-diol et glycérol). L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est exposé et analysé qualitativement dans le chapitre IV.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente la technique utilisée au cours de cette étude (la photolyse femtoseconde) et résume les connaissances actuelles sur l'électron solvaté. En particulier, les propriétés optiques et leurs variations en fonction des conditions (solvant, température, pression) sont succinctement retracées. Dans le chapitre II est détaillé le système expérimental, de la chaîne laser femtoseconde du centre ELYSE au montage pompe-sonde d'absorption transitoire. Les logiciels d'acquisition et de traitement des données, développés au laboratoire, y sont également décrits. Enfin, j'y présente les structures et propriétés des liquides et des autres produits chimiques utilisés lors de cette étude.

Mon travail se conclut dans le chapitre V par l'analyse des données expérimentales de solvation dans les polyalcools au moyen de deux modèles de solvation. L'édification d'un schéma de solvation est un travail difficile, et l'évaluation de sa cohérence l'est également. C'est pourquoi a été développée au laboratoire une méthode d'analyse de type Monte Carlo par Chaîne de Markov, aujourd'hui très peu utilisée en spectroscopie d'absorption. Nous avons appliqué cette méthode rigoureuse et puissante pour l'analyse des deux schémas de solvation de l'électron, s'appuyant sur le traitement global des données. Les résultats de cette analyse sont discutés en fin de chapitre.

En fin de manuscrit, je résume les faits importants de mon étude et en tire quelques conclusions. Les perspectives sont également discutées tant la question reste ouverte, la problématique complexe, et le travail futur conséquent.

Chapitre I

Généralités

A.	La Photolyse	5
1)	Définition	5
2)	Découverte et développement des techniques.....	5
3)	Exemples d'applications	6
a)	Processus de dépollution	6
b)	Sciences du vivant.....	7
c)	Catalyse	8
d)	Production et étude de radicaux	8
B.	L'électron solvaté	9
1)	Découverte et premières observations.....	9
a)	Phénomènes primaires en phase aqueuse.....	9
b)	Découverte de l'électron hydraté	13
c)	Photochimie pico- et subpicoseconde en phase aqueuse	15
2)	Spectre d'absorption optique.....	19
a)	Forme du spectre	20
b)	Effet de solvant.....	21
c)	Effets de température et de pression	23
3)	Caractéristiques physico-chimiques	25
a)	Potentiel redox.....	25
b)	Réactivité.....	26
4)	Modèles théoriques	27
C.	Références du chapitre I	30

Dans ce premier chapitre de mon étude, je vais tout d'abord présenter la photolyse, depuis la découverte de la technique jusqu'à ses utilisations actuelles, et en particulier la production et l'étude de radicaux, qui est l'utilisation que nous en faisons.

Dans une seconde partie, je retracerai l'historique des recherches faites sur l'électron solvaté, en insistant plus particulièrement sur l'étude de ses propriétés optiques et leur dépendance en fonction des caractéristiques du milieu.

A. La Photolyse

1) Définition

Par définition, la photolyse est (par analogie avec la radiolyse) un processus chimique dans lequel les molécules sont dissociées en unités plus petites après absorption d'une énergie lumineuse (par analogie avec un rayonnement). Un des exemples les plus connus de technique photolytique est la photolyse éclair, dans laquelle l'énergie lumineuse est délivrée par un éclair provenant d'une lampe à décharge. L'autre technique très couramment utilisée de nos jours est la photolyse laser, et dans ce cas, l'énergie lumineuse est contenue dans une impulsion laser monochromatique.

La principale différence entre la radiolyse (impulsionnelle ou γ) et la photolyse réside dans l'énergie du quantum : entre plusieurs 10^3 et 10^6 eV dans le premier cas, et de l'ordre de quelques eV dans le second.

2) Découverte et développement des techniques

Le principe même de la photolyse éclair est simple et son utilisation remonte à de nombreuses années.¹ dans cette première expérience, une solution contenant de l'O-hémoglobine (oxyhémoglobine) et de la CO-hémoglobine (carboxyhémoglobine)[†] dans un tube est soumise à une lumière très intense puis est subitement plongée dans l'obscurité ; l'équilibre entre les deux composés, qui s'était déplacé à la suite de l'illumination, retourne alors dans un état d'équilibre stable *via* un processus suivi par spectroscopie. Par la suite, R. G. W. Norrish et G. Porter ont jeté les bases de la photolyse éclair et défini la technique dans leurs travaux sur la décomposition des gaz et l'étude des radicaux produits par l'illumination.²⁻⁶

La photolyse laser s'est quant à elle développée à partir des années 1960 dans le domaine nanoseconde, notamment à travers les travaux de J. R. Novak sur les dérivés de

[†] La carboxyhémoglobine est une forme d'hémoglobine toxique pour l'organisme contrairement à l'hémoglobine normale (oxyhémoglobine) qui transporte l'oxygène dans les tissus ; la carboxyhémoglobine a fixé de l'oxyde de carbone (très toxique) à la place de l'oxygène et empêche l'oxygénation des tissus. La formation de carboxyhémoglobine a lieu dans les cas d'intoxications à l'oxyde de carbone (chauffage à combustion, milieu industriel,...).

l'anthracène ;⁷⁻⁹ l'échelle de la picoseconde est atteinte dans les années 1970^{10,11} avec des études sur la relaxation des molécules excitées, pour atteindre le domaine femtoseconde dans les années 1980,^{12,13} avec l'essor des lasers à blocage de modes[†] (*mode locking* en anglais). S'est alors ouverte la voie de la femtochimie, couronnée par le prix Nobel de Chimie de A. H. Zewail en 1999.¹⁴⁻¹⁶

3) Exemples d'applications

Même si elle n'est utilisée, dans la présente étude, que dans le but de produire des électrons solvatés, les applications de la photolyse sont quasiment innombrables. L'objectif n'est pas ici d'être exhaustif, mais d'évoquer, pour illustrer cette grande diversité, quatre grands domaines d'applications : l'étude des processus de dépollution, les sciences du vivant, la catalyse et la production et l'étude des radicaux.

a) Processus de dépollution

Les méthodes de photolyse laser ont très tôt montré leur grande efficacité et se sont ainsi rapidement propagées à d'autres domaines que la chimie sous rayonnement. En effet, dès le début des années 1980, ces méthodes ont par exemple été employées pour l'étude de composés chlorés présents dans des tissus porcins provenant d'élevage sur des sols contaminés,¹⁷ mais également dans la décomposition photolytique de $(\text{CH}_3)_3\text{I}$ dans l'eau de mer¹⁸ ou encore dans la fluorescence de dérivés du pétrole dans des eaux salines contaminées.¹⁹

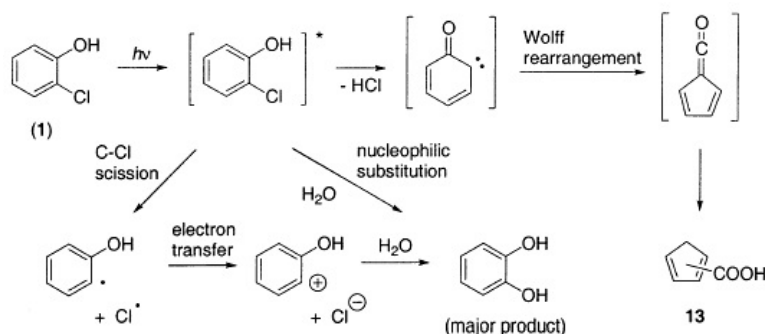


Figure I.1. Schéma réactionnel de la photolyse du 2-chlorophénol dans l'eau liquide.²⁰

[†] Du fait du principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta E \Delta t \approx \text{cte}$), une impulsion ultrabrève est en réalité une superposition cohérente de fréquences individuelles dont les amplitudes s'ajoutent de façon constructive les unes avec les autres, d'où le concept de blocage des modes de la cavité laser.

Par la suite, la photolyse laser a principalement été utilisée dans la dégradation photochimique des polluants de l'eau comme les dérivés halogénés,^{21,22} les composés aliphatiques (exemple donné dans la figure I.1),²⁰ les composés polyaromatiques hydrogénés (PAH)²³ ou encore les surfactants²⁴ et les agents complexants.²⁵

b) Sciences du vivant

Le domaine des sciences du vivant s'est également intéressé très tôt aux méthodes de photolyse laser car elles permettent de « reproduire » une exposition excessive aux rayons ultraviolets (UV) solaires, et donc d'étudier les effets néfastes du rayonnement UV. Les premières études ont concerné la photolyse de cellules de plantes²⁶⁻²⁸ montrant ainsi la libération de produits oxydants, le transport des produits de dégradation ou encore le transfert de proton ou d'électron.

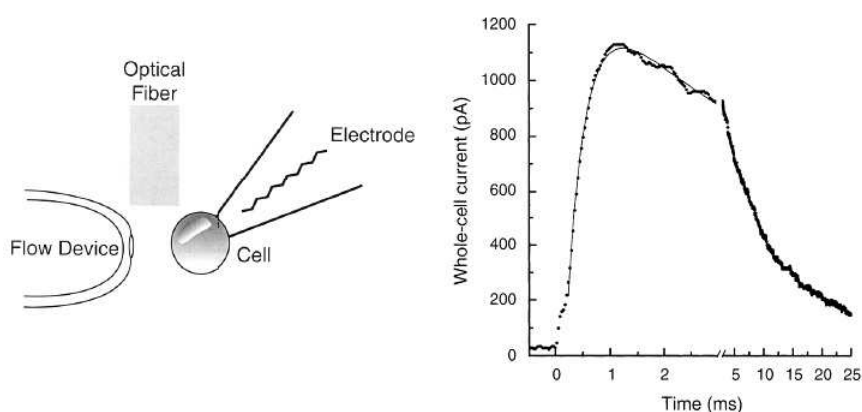


Figure I.2. Exemple de montage expérimental et de résultats de photolyse laser utilisés dans l'étude de membranes.²⁹

Ce fut ensuite au tour de la biologie d'étudier les effets lytiques du rayonnement lumineux sur, par exemple, les membranes (figure I.2),²⁹ les complexes ligand – hémoprotéines[†],³⁰ les mastocytes[‡],³¹ les précurseurs de la glycine,³² puis d'une façon généralisée dans tous les domaines de la biochimie.³³⁻³⁹ Une application particulière de la photolyse est la libération de molécules encapsulées grâce à un éclair UV.^{40,41}

[†] Le transfert de ligands (de petites molécules telles que l'oxygène, NO, CO ou CN) dans les hémoprotéines est un processus situé au cœur de nombreuses fonctions biologiques comme le stockage ou le transport de ligands, ou la catalyse enzymatique.

[‡] Mastocyte : type de globule blanc libérant de l'histamine et de la sérotonine lors d'une réaction allergique.

c) Catalyse

Les mécanismes catalytiques peuvent également être initiés par photolyse, en libérant par exemple un proton, un électron, ou un composé activateur suite à la photofragmentation d'un composé initial.⁴² Nous pouvons citer les exemples de réactions avec des composés à base de cuivre (figure I.3),⁴³ de titane,⁴⁴ des complexes de fer,⁴⁵ ou encore des réactions de transfert d'électron dans les micelles⁴⁶ dans lesquelles l'initiation du processus se fait *via* l'énergie lumineuse, soit directement sur le catalyseur, soit indirectement.

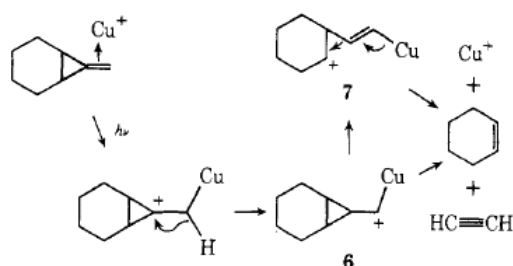


Figure I.3. Exemple de photofragmentation catalytique d'un composé cuivré.⁴³

d) Production et étude de radicaux

Comme nous le verrons tout au long de ce manuscrit, la principale application de la photolyse est la production et l'étude des radicaux formés grâce au dépôt d'énergie. Comme cela est longuement développé dans la partie suivante, de nombreuses espèces résultent de la photolyse de l'eau (pour ne prendre que cet exemple) et l'une des principales est l'électron solvaté (figure I.4), charge élémentaire à durée de vie très courte mais suffisamment « longue » pour avoir une chimie complexe et par ailleurs très diverse. Cette espèce, singulière par nature, est en effet impliquée dans de très nombreux processus chimiques ou biologiques. Elle est également une molécule modèle pour la chimie théorique pour la solvation et le transfert d'anion en solution.

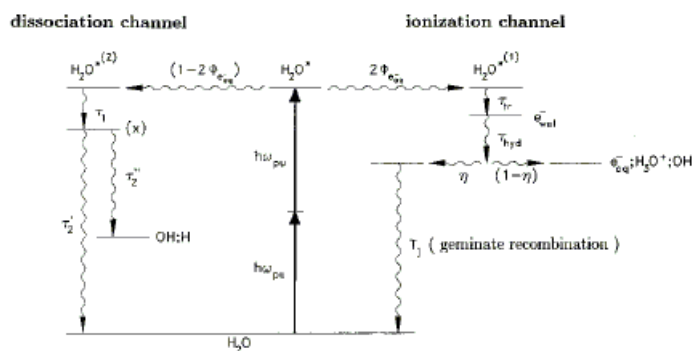


Figure I.4. Événements primaires suivant l'excitation à deux photons UV de l'eau liquide.⁴⁷

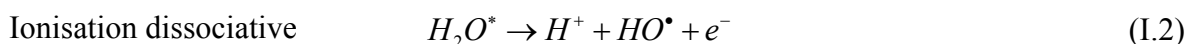
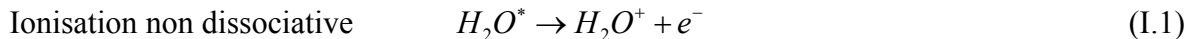
B. L'électron solvaté

1) Découverte et premières observations

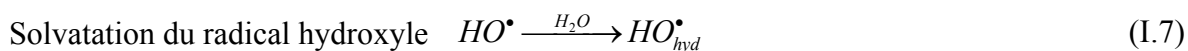
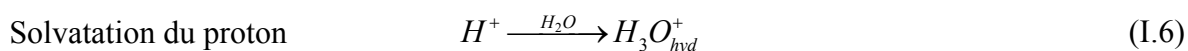
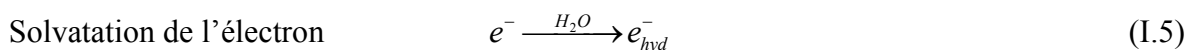
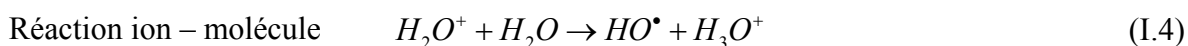
a) Phénomènes primaires en phase aqueuse

Nous allons ici présenter les phénomènes primaires induits lors de l'interaction entre un rayonnement ionisant et l'eau, solvant pour lequel les effets du rayonnement sont les mieux connus car depuis longtemps observés et caractérisés, initialement par radiolyse,⁴⁸⁻⁶⁰ puis par photolyse depuis la fin des années 1980.⁶¹⁻⁸⁰

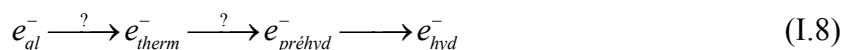
Les issues physico-chimiques de l'interaction photon – molécules d'eau découlent de réactions ultrarapides qui ont lieu dans la gamme de temps allant de 10^{-17} à 10^{-11} seconde ; il est maintenant couramment admis que les phénomènes primaires relatifs au dépôt d'énergie en phase aqueuse sont les suivants :⁸¹⁻⁸³



La gamme temporelle de ces réactions ultrarapides s'étend de 10^{-17} à 10^{-14} seconde. A la suite de ces réactions d'ionisations et de dissociations, les transferts d'énergie au solvant se déroulent dans une gamme de temps allant de la femtoseconde (10^{-15} s) à la picoseconde (10^{-12} s) selon les équations (I.4) à (I.7) suivantes :



La solvatation de l'électron est en réalité un ensemble d'interactions avec le milieu environnant (principalement la réorientation des molécules de solvant) qui aboutit à l'électron hydraté dans son état d'équilibre stable :



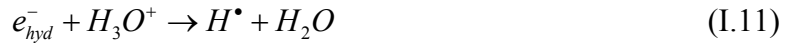
où :

- e_{ql}^- : électron « quasi-libre » ;
- e_{therm}^- : électron « thermalisé » ;
- $e_{préhyd}^-$: électron « pré-hydraté » ;
- e_{hyd}^- : électron hydraté dans son état d'équilibre.

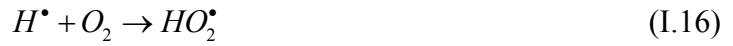
L'électron « quasi-libre » est un électron injecté dans la bande de conduction du liquide ; l'électron dit « thermalisé » est considéré comme étant un électron dont l'énergie est de l'ordre de kT ; l'électron dit « pré-hydraté » est un état intermédiaire entre ce dernier et l'électron hydraté proprement dit. L'ensemble des phénomènes évoqués ci-dessus conduit donc à la formation des espèces radicalaires et/ou ioniques suivantes :

- H_2O^+ : ion moléculaire ;
- H_3O^+ : cation hydronium ;
- HO^\bullet : radical hydroxyle ;
- $e_{préhyd}^-$ et e_{hyd}^- : électrons pré-hydraté et hydraté ;
- espèces primaires « intermédiaires » (paires de rencontre ou radicaux néoformés).

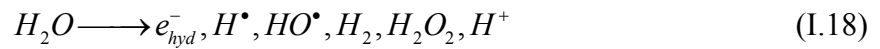
Des études réalisées par radiolyse pulsée nanoseconde et picoseconde,⁸⁴⁻⁸⁷ puis des études de photolyse laser,^{63,88-97} ont montré que des réactions de recombinaison se produisent dès les temps les plus courts. Dans le cas de la photoionisation de l'eau, il n'y a pas réellement de recombinaison entre l'électron solvaté et son cation parent car ce dernier réagit avec les molécules d'eau pour former le radical hydroxyle et l'ion hydronium. Cependant, les réactions aux très courts temps ne peuvent pas être expliquées en ne considérant seulement que les réactions avec les espèces radicalaires issues de la même molécule excitée H_2O^* . Pour l'électron, les réactions de recombinaison sont les suivantes :



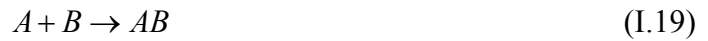
Notons que les autres produits formés réagissent également entre eux :



Finalement, le bilan des espèces produites lors de l'irradiation de l'eau peut s'écrire :



A mesure que le système évolue vers les temps plus longs, les espèces radicalaires diffusent et réagissent éventuellement entre elles pour disparaître dans une échelle de temps de l'ordre de la microseconde. Ces réactions ont, au départ, été analysées dans le cadre de la théorie de la diffusion.^{98,99} Dans ce modèle, les réactants sont en effet considérés comme des sphères dures immergées dans un milieu homogène inerte. Les cinétiques des réactions sont quant à elles régies par l'équation de diffusion de Smoluchowski.¹⁰⁰ Dans le cadre de ce modèle et dans le cas d'une réaction à deux réactants :



$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = \nabla \left(D \nabla C_i - \frac{C_i q}{k_B T} \nabla U \right) \quad (I.20)$$

où :

- D est le coefficient de diffusion mutuelle des espèces A et B ($D = D_A + D_B$) ;
- k_B est la constante de Boltzmann ;
- T est la température ;

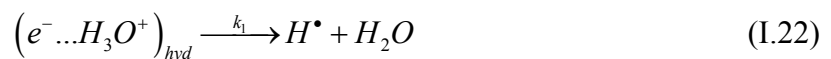
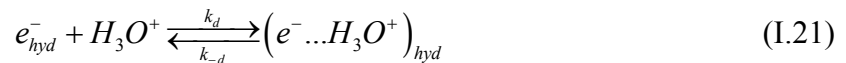
- q est la charge de l'espèce i ;
- C est la concentration instantanée en espèce i ;
- U est le potentiel auquel est soumis l'espèce i .

La réaction entre deux espèces A et B , séparées d'une distance d_{AB} , est susceptible de se produire si cette distance est inférieure ou égale à la distance de réaction notée R_{AB} . Grâce aux études menées principalement par radiolyse impulsionnelle, les coefficients de diffusion (tableau I.1) des espèces réactionnelles ont été déterminés, ce qui a notamment permis d'évaluer les rayons de réaction et les constantes de vitesse des réactions.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Pour la réaction de l'électron hydraté avec le cation H_3O^+ , le rayon de réaction est d'environ 0,45 Å et la constante de vitesse d'environ $2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, et pour la réaction avec le radical HO^\bullet , le rayon de réaction est d'environ 0,65 Å et la constante de vitesse d'environ $1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tableau I.1. Coefficients de diffusion ($10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) des espèces résultant de l'irradiation de l'eau.

e_{hyd}^-	H_3O^+	HO^\bullet	Réf.
4,5 – 5,0	8,0 – 10,0	2,0 – 2,8	59,101,104-106

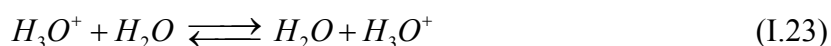
L'une des informations majeures tirées de ces études de radiolyse est que l'électron hydraté réagit avec le cation hydronium H_3O^+ selon une cinétique réactionnelle qui n'est pas limitée par la diffusion.¹⁰⁵ Pour décrire les constantes de vitesse mesurées, il est nécessaire d'introduire une probabilité de réaction lorsque deux sphères entrent en contact (appelé paire de rencontre). La probabilité de réaction d'une paire de rencontre électron – cation hydronium est ainsi estimée à $\frac{1}{2}$:



En fait, si on admet que ces réactions primaires se déroulent sur une échelle temporelle de quelques centaines de femtosecondes, on se trouve en dehors du cadre d'approximation de la théorie de la diffusion des espèces en phase aqueuse car, à cette échelle de temps, le milieu ne peut pas être considéré comme continu, ce qui est une hypothèse de base de cette théorie.

Par ailleurs, l'existence d'une structure à courte distance (10 Å) de l'eau a été montrée, notamment par diffusion neutronique,¹⁰⁷ ce qui entraîne une anisotropie locale du milieu. Enfin, la théorie de la diffusion ne prend pas en compte le caractère protique de l'eau ni les fluctuations du réseau de liaisons hydrogènes entre ses molécules. En considérant donc que les cinétiques réactionnelles observées résultent de distances de séparation initiales inférieures ou égales à 10 Å, la théorie de la diffusion devient inadaptée pour traiter ces processus. Il faut donc, pour les décrire correctement, tenir compte des propriétés locales et temporelles du milieu, c'est-à-dire de la durée de vie des espèces ioniques produites et des structures d'hydratation des différents réactants.

Il a été montré par la suite que le cation hydronium et le radical hydroxyle ne sont pas stables du point de vue microscopique mais se comportent comme s'il y avait un équilibre dynamique avec le solvant :^{108,109}



Ces équilibres sont primordiaux pour la compréhension des phénomènes primaires (intervenant avant 10 ps), notamment pour les informations qu'ils apportent sur la nature des couplages entre les espèces produites (H_3O^+ et HO^\bullet) et les molécules d'eau impliquées dans les premières couches de solvation.

Nous sommes donc en présence d'un ensemble de processus (excitation, ionisation, diffusion, recombinaison) qui, aux temps dits « longs » (plusieurs dizaines de ps), peut être analysé comme un phénomène diffusionnel, mais qui s'avère être une succession d'étapes discontinues liées aux caractéristiques des espèces ioniques et radicalaires produites, qui implique le comportement du solvant autour des espèces transitoires à courtes durées de vie.

b) Découverte de l'électron hydraté

L'électron solvaté dans l'eau (d'où le terme hydraté) a été mis en évidence pour la première fois 1962 par E. J. Hart et J. W. Boag grâce à son spectre d'absorption enregistré après irradiation, par radiolyse pulsée, de solutions aqueuses de sels de carbonates.⁵⁸ Ce

résultat fut accueilli comme la confirmation d'une série d'hypothèses émises à la suite d'expériences et de prédictions théoriques réalisées dans les années 1950.¹¹⁰⁻¹¹⁴

Ce sont essentiellement les expériences réalisées par E. J. Hart, M. Anbar et J. W. Boag^{58,115-117} dans des solutions aqueuses de carbonate de sodium qui ont permis d'identifier cette nouvelle espèce, grâce à une absorption dans la partie visible du spectre électromagnétique, région plus facilement accessible expérimentalement. Car même si l'existence d'une espèce comme l'électron hydraté était supposée depuis plusieurs années, il a fallu attendre la mesure et la caractérisation de son spectre d'absorption (bande large et asymétrique) pour établir son existence. Les spectres alors obtenus (figure I.5) ont permis d'ébaucher la forme de la bande d'absorption qui a finalement été complètement définie par J. H. Baxendale en 1964,¹¹⁸ permettant ainsi de déterminer le maximum d'absorption de l'électron hydraté (720 nm, soit 1,72 eV).

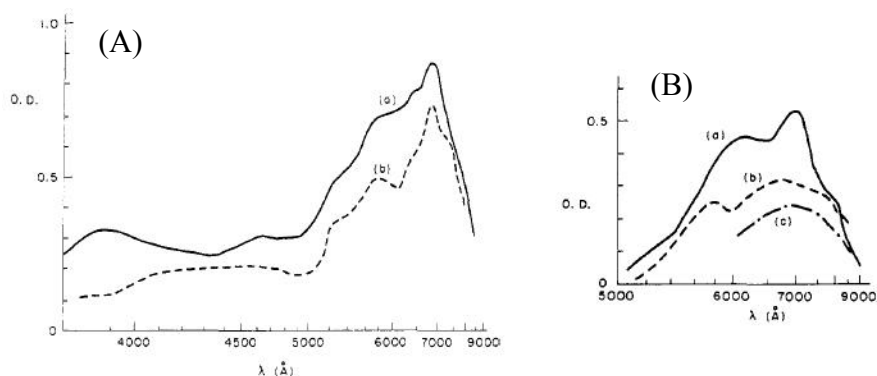


Figure I.5. Bandes d'absorption de l'électron hydraté dans (A-a) une solution désaérée à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 , (b) de l'eau pure désaérée et (B) dans des solutions aqueuses à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonates de (a) potassium, (b) césium et (c) lithium.⁵⁸

La découverte de l'électron solvaté a initié de nombreuses études de radiolyse impulsionnelle sur sa réactivité vis-à-vis de composés ioniques (cations inorganiques ou organiques) ou moléculaires (les bases de l'ADN par exemple).¹¹⁹⁻¹²¹ Il a notamment été établi que cette espèce, réductrice (donneuse d'électron) par excellence, possède un potentiel d'oxydoréduction de $-2,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$.^{82,122}

Par la suite, de très nombreuses recherches ont été menées dans le but d'étudier l'évolution de ses caractéristiques spectrales en fonction de la température,¹²³⁻¹²⁹ de la pression,¹²⁸⁻¹³³ du pH,^{124,134} de la force ionique du milieu^{57,95,96,135-137} ou de la nature

isotopique des molécules de solvant,^{127,138} aussi bien expérimentalement que du point de vue théorique (voir partie 4).

L'électron solvaté peut également être généré par de nombreuses autres méthodes (chimie,^{139,140} radiochimie,¹⁴⁰ électrochimie,^{140,141} photoémission à partir de métaux,¹⁴² semi-conducteurs¹⁴³). Parallèlement à ces travaux, de nombreux modèles théoriques ont été développés dans une grande variété de solvants (eau, alcools, amines...).

c) Photochimie pico- et subpicoseconde en phase aqueuse

Les sources lasers, qui, à partir des années 1970, sont devenues des outils de recherche complémentaires aux sources de radiolyse, ont permis de mener des études fondamentales sur les mécanismes réactionnels impliquant l'électron solvaté. Les travaux de radiolyse impulsionnelle nanoseconde sur l'électron solvaté ont donc été approfondies avec notamment le développement des lasers femtosecondes au début des 1980 et l'essor des méthodes de spectroscopie résolue en temps à l'échelle de quelques dizaines de femtosecondes. Les recherches alors entreprises ont permis de mieux comprendre les processus primaires induits par le dépôt d'énergie, en particulier dans l'eau liquide.

Les premiers travaux de photolyse rapide menés sur l'électron solvaté dans des solutions aqueuses de ferrocyanure de potassium¹⁴⁴ ou dans des alcools¹⁴⁵ ont montré que le temps de solvation de l'électron était très court (inférieur à la picoseconde) et que la formation du spectre de l'électron solvaté dans son état d'équilibre se faisait *via* une évolution continue de la bande d'absorption du rouge vers le visible. Ces résultats allaient alors dans le sens de la théorie du continuum ou semi-continuum qui implique un glissement continu du spectre d'absorption du rouge vers le bleu lors de la solvation d'une charge élémentaire dans un milieu polaire comme l'eau. Cependant, et même si des temps de solvation de l'ordre de 300 fs ont été avancés à cette époque, la résolution temporelle des montages expérimentaux (en particulier les durées d'impulsions), qui était de l'ordre de ces valeurs, ne permettait pas de déterminer avec précision ces temps.

En 1985, en reprenant des données expérimentales et en leur appliquant la théorie du continuum de Debye, L. D. Zusman et A. B. Helman¹⁴⁶ ont pu montrer que, dans le cas d'un

couplage fort entre l'électron et le solvant (c'est le cas de l'eau) et dans l'hypothèse de pertes diélectriques, on a :

$$A(\omega, t) = A^{st}(\omega - \Delta\omega(t))$$

$$\Delta\omega(t) = (\Delta E(0) - \Delta E(\infty)) e^{-\frac{t}{\tau_L}} \quad \text{avec} \quad \tau_L = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0} \tau_D \quad (\text{I.25})$$

où :

- A^{st} est l'absorption de l'espèce électron solvaté stable ;
- $\Delta E(0)$ et $\Delta E(\infty)$ sont, respectivement, le maximum de la bande d'absorption de l'espèce non équilibrée (dont le choix est peu sensible suivant ce modèle) et de l'espèce à l'équilibre ;
- τ_D et τ_L sont, respectivement, le temps de relaxation diélectrique d'une molécule de solvant et le temps de relaxation longitudinal du solvant pour une solvation à charge constante ;
- ε_∞ et ε_0 sont, respectivement, la constante diélectrique de l'eau à fréquence infinie et la constante diélectrique statique de l'eau.

L'application de cette théorie a permis d'obtenir un bon ajustement paramétrique de la cinétique d'apparition de l'électron hydraté, et ainsi d'interpréter la solvation d'un électron dans une phase aqueuse ionique comme étant de nature continue et dominée par une réorganisation conformationnelle des molécules d'eau autour de la charge élémentaire (interactions de type électron – moment dipolaire).

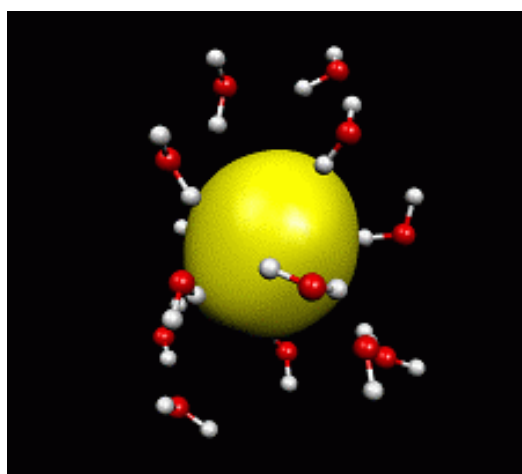
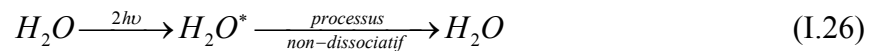


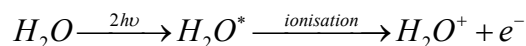
Figure I.6. Représentation schématique de l'électron hydraté.¹⁴⁷

Les premiers travaux de photochimie (évoqués dans les paragraphes précédents) font intervenir un soluté (généralement un anion halogénure comme I^-) qui est le donneur d'électron, et c'est par un processus de photodétachement qu'a lieu la production d'électrons hydratés. Cependant, il est également possible de créer cette espèce transitoire en utilisant le solvant comme son propre donneur d'électron. Les premières expériences de ce type ont été réalisées par N. D. Nikogosyan et ses collaborateurs en 1983;⁶¹ ces expériences ont montré, d'une part, la non – linéarité de l'interaction entre le faisceau électromagnétique du laser et la phase aqueuse et, d'autre part, que le phénomène de photoionisation de l'eau est un processus bi-photonique (l'absorption est donc proportionnelle au carré de l'intensité du champ). Cette étude a par ailleurs analysé les cinétiques de disparition de l'électron et mis en évidence des produits radicalaires secondaires issus des réactions entre les espèces primaires (e_{hyd}^- , H_3O^+ et HO^\bullet). Dans ce travail, les processus initiés par les impulsions laser sont classés en trois catégories distinctes :

- Absorption induisant la formation d'un état excité de la molécule d'eau qui se relaxe ensuite selon un processus non-dissociatif (donc pas de formation de radical) :

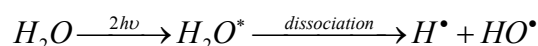


- Absorption induisant une photoionisation de la molécule d'eau : il y a donc éjection d'un électron et formation du cation parent H_2O^+ (équation (I.2)):



Les événements primaires qui s'ensuivent sont d'une part les réactions ion – molécule (équation (I.4), avec formation de HO^\bullet et H_3O^+) et d'autre part l'hydratation de l'électron (équation (I.5)).

- Absorption induisant une photodissociation de la molécule d'eau : dans son état excité, la molécule d'eau se relaxe par dissociation en formant un radical hydroxyle et un atome d'hydrogène (équation (I.3)) :



Dans le cas d'impulsions gaussiennes, on peut montrer que l'énergie absorbée obéit à une loi du type :

$$\Delta E = \frac{E_{abs}}{E_0} = \frac{\beta E_0 l}{\sqrt{2\pi} \tau_{imp} S} \quad (I.27)$$

où :

- E_0 et E_{abs} sont, respectivement, l'énergie de l'impulsion laser incidente et l'énergie absorbée ;
- β est le coefficient d'absorption à deux photons ;
- l est la longueur de l'échantillon ;
- τ_{imp} est la durée d'impulsion ;
- S est la surface de la tache laser.

Des expériences réalisées dans l'eau pure en faisant varier la longueur d'onde d'excitation⁶¹ ont montré une linéarité entre la proportion d'énergie absorbée et l'énergie initiale. En appliquant la loi précédente, le coefficient d'absorption à 2 photons, β_2 , a pu être déterminé en fonction de la longueur d'onde. Par ailleurs, ces mêmes expériences ont permis de déterminer les rendements quantiques de formation de l'électron hydraté et de dissociation de l'état excité de l'eau (H_2O^*).

Il fallut ensuite attendre les travaux réalisés par Y. Gauduel et ses collaborateurs en 1986 et 1987 pour atteindre des résolutions temporelles plus fines, et entrer dans le domaine de la femtoseconde.⁶² Ces études ont en effet montré, pour des temps inférieurs à 2 ps, une bande d'absorption forte dans la partie infrarouge (IR) du spectre, semblable à celle observée auparavant dans les alcools,¹⁴⁵ et une bande caractéristique à l'électron hydraté à température ambiante pour des temps plus longs. L'observation de deux maxima (l'un vers 720 nm attribué à l'électron hydraté, et l'autre vers 1300 nm attribué à un électron « pré-hydraté », état intermédiaire entre les états dits « du continuum » – c'est-à-dire les électrons quasi-libres – et thermalisés, et la forme hydratée stable) a suggéré que le processus prédominant lors de la solvation de l'électron correspondait plutôt à un processus à deux états qu'à un glissement continu de la bande d'absorption.

D'après ces travaux, l'électron pré-hydraté est un état partiellement localisé et résultant d'une relaxation mono-exponentielle de temps caractéristique $T_1 = 110$ fs des états du continuum ; ces électrons pré-hydratés relaxent eux-mêmes suivant une mono-exponentielle de temps caractéristique $T_2 = 240$ fs vers l'état hydraté stable. Ces deux temps caractéristiques, obtenus grâce à un ajustement paramétrique des données, implique donc un processus à deux espèces qui n'est pourtant pas suffisant pour expliquer l'évolution globale du spectre de l'électron hydraté. En effet, un processus à seulement deux espèces implique la présence d'un point isobestique (point fixe pour lequel les spectres se recoupent, c'est-à-dire un point où les sections efficaces des deux espèces sont égales), ce qui n'a pas été observé.

A ce jour, les connaissances expérimentales et théoriques sur l'électron hydraté peuvent être résumées de la façon suivante : la théorie du continuum ne peut pas être appliquée à la solvation de l'électron en phase aqueuse homogène car elle implique un glissement continu de la bande d'absorption qui n'a pas été observé expérimentalement ; par ailleurs, en l'absence d'observation d'un point isobestique dans le spectre résolu en temps de la solvation de l'électron, on ne peut pas non plus se limiter à un processus à deux états pur. Il faut donc échafauder un modèle permettant d'expliquer les observations et de satisfaire cette dualité continuum – états discrets.

2) Spectre d'absorption optique

Le spectre d'absorption optique de l'électron solvato est une de ses propriétés caractéristiques (position du maximum, largeur de la bande). Dès l'observation d'une couleur bleue dans des solutions alcalines d'ammoniac au cours des années 1950-1960,^{113,114} le spectre d'absorption s'est révélé être la source de nombreuses informations sur cette espèce, notamment sur ses états d'énergie : il est aujourd'hui couramment admis que le spectre optique résulte de la transition entre l'état fondamental de l'électron (état à caractère sphérique et fortement localisé de type $1s$) et un état excité (état localisé de type $2p$).¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Les caractéristiques générales du spectre de l'électron solvato sont une bande large et asymétrique n'ayant apparemment pas de sous – structure caractéristique.

a) Forme du spectre

A la suite d'une étude menée sur les effets isotopiques et de température sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté,^{127,151} F. Y. Jou et L. M. Freeman ont proposé un modèle analytique décrivant la bande d'absorption ($A_{e_{\text{solv}}}^-(E, T)$) de l'électron solvaté, à une température T , comme l'assemblage d'une fonction gaussienne pour la partie basse énergie (partie « rouge ») et une fonction lorentzienne pour la partie haute énergie (partie « bleue »), selon le couple d'équations suivantes :

$$A_{e_{\text{solv}}}^-(E, T) = \begin{cases} A \exp\left(-\ln 2 \left[\frac{(E - E_{\text{max}}(T))}{W_G(T)}\right]^2\right) & \text{pour } E \leq E_{\text{max}}(T) \\ A \left(1 + \left[\frac{E - E_{\text{max}}(T)}{W_L(T)}\right]^2\right)^{-1} & \text{pour } E \geq E_{\text{max}}(T) \end{cases} \quad (\text{I.28})$$

où :

- A est l'amplitude de l'absorption à l'énergie E ;
- E_{max} est l'énergie du maximum d'absorption du spectre ;
- W_G et W_L sont, respectivement, les largeurs de la partie gaussienne (basse énergie) et lorentzienne (haute énergie) du spectre.

Par les études en fonction de la température, l'évolution des paramètres du spectre de l'électron hydraté a pu être déterminée entre 274 et 380 K :¹²⁷

$$\begin{aligned} E_{\text{max}}(T) &= 1,793 - 0,0024(T - 274) \\ W_G(T) &= 0,343 + 0,0006(T - 274) \\ W_L(T) &= 0,485 - 0,0001(T - 274) \end{aligned} \quad (\text{I.29})$$

Ce modèle, développé dans le cas de l'eau, peut également s'appliquer aux cas des alcools, à la différence près que pour cette famille de solvants, l'asymétrie du spectre d'absorption est moins prononcée et que l'on peut alors choisir deux fonctions gaussiennes pour le décrire.

b) Effet de solvant

La nature du solvant dans lequel l'électron est solvaté influence de façon primordiale la position du maximum d'absorption, λ_{\max} , et la largeur de la bande, $W_{1/2}$. D'un point de vue général, on constate que plus la constante diélectrique ϵ_s du milieu est faible, plus le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

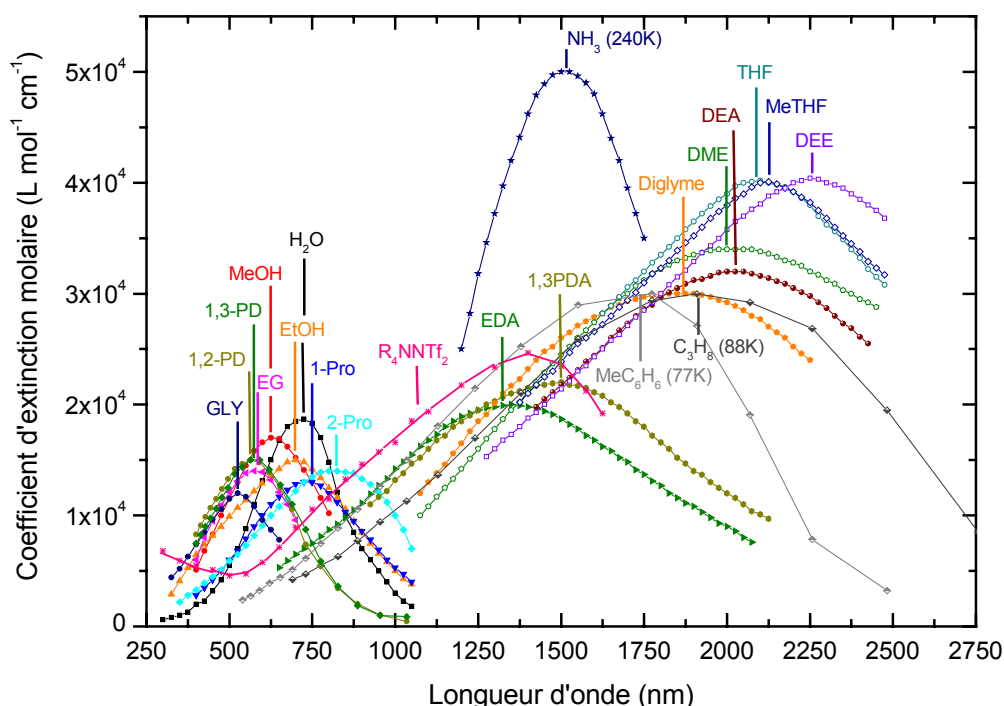


Figure I.7. Spectre d'absorption de l'électron solvaté dans différents solvants. ^{128,151-159}

Les abréviations des solvants sont indiquées dans le tableau I.2.

La figure I.7 et le tableau I.2 permettent de distinguer quatre groupes de composés : celui des alcools et de l'eau, dans lesquels la bande d'absorption de l'électron solvaté est située dans le visible (voire le proche-UV) ; celui des amines, où la bande d'absorption est dans le proche-IR ; le groupe des éthers où la bande se situe dans l'IR ; enfin les alcanes, dans l'IR. Dans le méthyltributylammonium bis[trifluorométhyl-sulfonyl]imide (R_4NNTf_2), représentatif de la nouvelle famille de composés que sont les liquides ioniques, la bande d'absorption de l'électron solvaté est centrée dans le proche-IR.

Dans la famille très étudiée des alcools, une corrélation linéaire entre la constante diélectrique et la position du maximum (en énergie) de certains éléments (éthanol, méthanol, 1-propanol, éthylène glycol, glycérol) a été proposée (figure I.8).¹⁵⁴ Cette constatation irait dans le sens d'un effet purement électrostatique du solvant sur l'électron. Cependant, d'autres alcools comme le 1-pentanol ou les propanediols ne suivent pas ce comportement, semblant indiquer qu'il existe également un effet important de la structure du solvant.

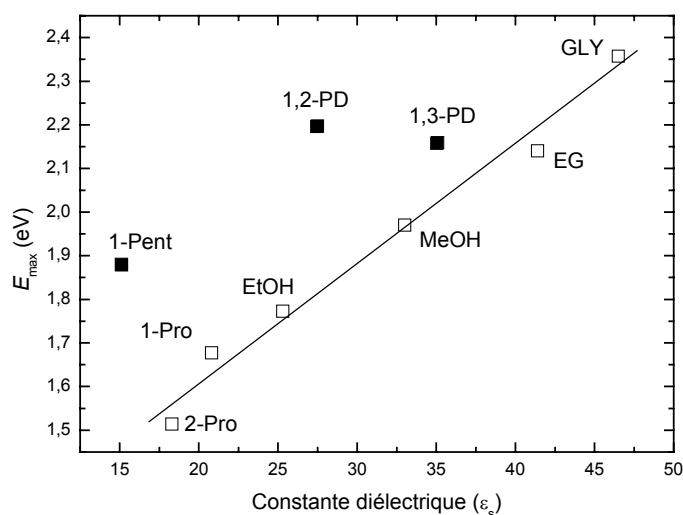


Figure I.8. Position du maximum d'absorption de l'électron solvate en fonction de la constante diélectrique de quelques alcools.

La position du maximum d'absorption permet de donner des renseignements sur le puits de potentiel, et en particulier sa profondeur, dans lequel se trouve l'électron solvate. En effet, le niveau d'énergie de l'état excité est, d'une façon générale, proche de la bande de conduction du solvant, ce qui implique que plus le maximum se trouve vers les courtes longueurs d'onde (grandes énergies) plus le puits de potentiel est profond.

A contrario, la force d'oscillateur du spectre, définie comme le produit de la largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ par le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption $\epsilon_{mol}^{\lambda_{\max}}$, est apparue comme assez peu dépendante de la nature de l'alcool et reste proche de 1 ; ceci indique que la transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité est fortement permise.

Tableau I.2. Position du maximum d'absorption du spectre de l'électron solvaté (en nm et en eV) et constante diélectrique de quelques solvants usuels.

Solvant	λ_{\max} (nm)	E_{\max} (eV)	ϵ_s (20° C)*
eau (H ₂ O)	720	1,724	80,1
méthanol (MeOH)	630	1,970	33,0
éthanol (EtOH)	700	1,773	25,3
1-propanol (1-Pro)	740	1,677	20,8
2-propanol (2-Pro)	820	1,514	18,3
1-pentanol (1-Pent)	660	1,880	15,1 (25° C)
propane-1,2-diol (1,2-PD)	570	2,177	27,5 (30° C)
propane-1,3-diol (1,3-PD)	575	2,159	35,1
éthylène glycol (EG)	580	2,140	41,4
glycérol (GLY)	525	2,357	46,5
ammoniac (NH ₃)	1500	0,828	16,6
éthylènediamine (EDA)	1350	0,920	13,8
diméthyléther (DME)	2050	0,606	6,2 (-15° C)
tétrahydrofurane (THF)	2100	0,591	7,6
diéthyléther (DEE)	2300	0,540	4,3

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995).

c) Effets de température et de pression

Tout comme la nature du solvant, les conditions de température^{123-129,160-162} et de pression¹²⁸⁻¹³³ influencent fortement le spectre d'absorption de l'électron solvaté.

D'une manière générale, une augmentation de la température a pour effet d'élargir légèrement la bande d'absorption et de déplacer son maximum vers les grandes longueurs d'onde. En prenant l'exemple de l'eau illustré par les figures I.9, le maximum d'absorption se déplace de 0,0029 eV par degré entre -4 et 96°C.

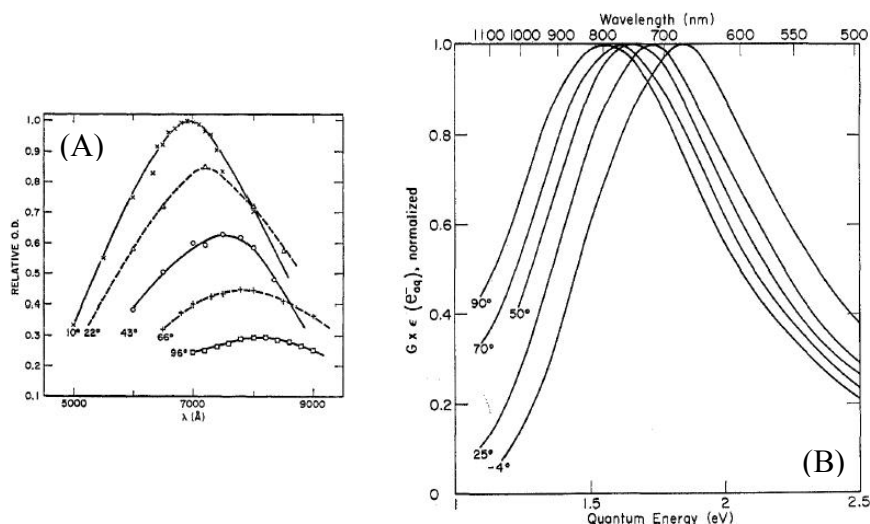


Figure I.9. Spectres d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la température ((A)¹²³ et (B)¹²⁴).

Une augmentation de la pression a pour effet de déplacer assez faiblement le maximum vers les courtes longueurs d'onde, comme cela a été montré par exemple par T. Shida et F. Y. Jou (figure I.10) :^{128,132} le déplacement spectral observé n'est en effet que d'environ 19 nm par kilobar de pression.¹⁶³

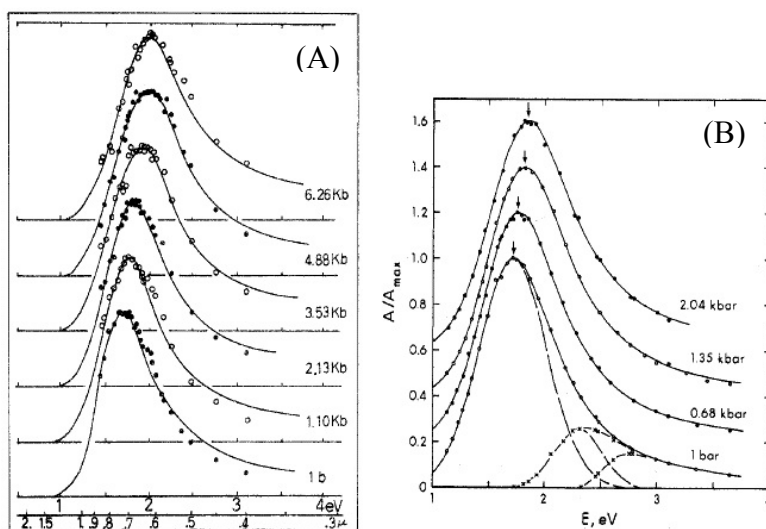


Figure I.10. Spectres d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la pression ((A)¹²⁸ et (B)¹³²).

Ces changements sur le spectre d'absorption de l'électron solvatoé induits par des variations de température et / ou de pression s'expliquent principalement par le changement de densité du milieu. En effet, la structure de l'eau se modifie et la capacité de l'électron à organiser une sphère d'hydratation autour de lui s'en trouve perturbée. En prenant l'exemple d'une augmentation de pression (dont l'effet est finalement similaire à une diminution de la

température toute proportion respectée), le modèle de la cavité prévoit que le volume de celle – ci diminue, ce qui est la cause d'un déplacement de la bande d'absorption vers le bleu.

Par ailleurs, des calculs théoriques pour l'eau ont montré que le volume moyen de la cavité dans laquelle se trouve l'électron diminue lorsque la température augmente.^{164,165}

3) Caractéristiques physico-chimiques

a) Potentiel redox

Les propriétés thermodynamiques (comme le potentiel redox mais aussi la constante de diffusion, la conductivité équivalente...) de l'électron hydraté sont dérivées de la constante d'équilibre de la réaction :



Ces propriétés sont regroupées dans le tableau I.3 ci-dessous.

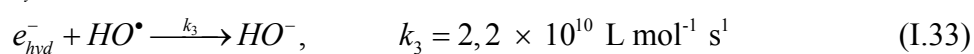
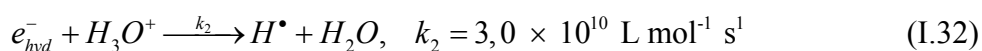
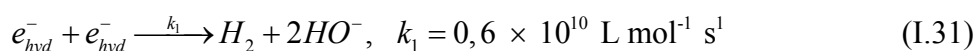
Tableau I.3. Propriétés thermodynamiques de l'électron hydraté.⁸²

Propriété	Valeur
Charge	- 1
Rayon (Å)	2,5 – 3
Conductivité équivalente (S cm ²)	190
Mobilité (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	(1,98 ± 0,10) 10 ⁻³
$E^\circ(e_{hyd}^- + H^+ \rightarrow 1/2H_2)$ (V _{ENH})	- 2,8 ± 0,1
$k(e_{hyd}^- + H_2O)$ (sec ⁻¹)	880

L'électron hydraté possède donc un potentiel redox très bas, ce qui le place parmi les espèces les plus réductrices, notamment vis-à-vis de nombreux composés organiques et inorganiques, comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit.

b) Réactivité

L'électron solvaté, bien qu'étant une espèce transitoire, possède une grande réactivité. En réalité, son caractère transitoire est dû aux très nombreuses réactions avec les autres espèces du milieu dans lequel il est produit. Pour prendre l'exemple de l'eau, on peut voir que les réactions de dismutation et de recombinaison ont des constantes de vitesse très importantes :



La réactivité de l'électron solvaté est liée à la fois à sa mobilité μ et à son coefficient de diffusion D dans le milieu, paramètres qui dépendent directement du solvant dans lequel l'électron est solvaté. Dans le tableau I.4 est présenté l'ordre de grandeur de la mobilité de l'électron dans différents milieux.

Tableau I.4. Mobilité de l'électron dans différents milieux.

Milieu	Mobilité μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
solvants polaires (eau, alcools ...)	$\sim 10^{-4}$
hydrocarbures linéaires (C_nH_{2n+2})	$\sim 10^{-2}$
hydrocarbures cycliques (C_nH_n)	$\sim 10^2$
métaux	$\sim 10^4$

Par ailleurs, la nature des espèces présentes en solution et la structure du solvant lui-même ont une grande influence sur la réactivité de l'électron. Dans le cas de l'eau et des alcools par exemple, le nombre et la force des liaisons hydrogène déterminent la régularité de la structure du milieu, et la présence d'un soluté peut influencer sur les interactions intermoléculaires des molécules de solvant. La taille et la polarité du soluté sont également des facteurs qui influencent fortement ces structures moléculaires.

Du fait de son fort pouvoir réducteur (voir partie précédente), l'électron solvaté a la capacité de réduire tout un éventail de composés, au premier rang duquel se trouvent les cations métalliques en solution :



Il faut cependant distinguer le cas des métaux alcalins et alcalino-terreux qui, de part leurs potentiels redox plus faibles que celui de l'électron (voir chapitre III), ne sont pas réduits par celui-ci mais forment des paires d'ions.

4) Modèles théoriques

Parallèlement aux très nombreuses informations expérimentales, une très abondante littérature est disponible à propos de l'édification de modèles théoriques de l'électron solvaté, que ce soit sur sa structure propre, son spectre d'absorption ou son processus de solvation.

Quatre grands modèles ont été avancés depuis la découverte de l'électron solvaté : un modèle d'orbitales moléculaires, le modèle du continuum, le modèle du semi-continuum et un modèle mixte classique-quantique. Nous savons aujourd'hui qu'une description correcte de l'électron solvaté doit contenir à la fois les interactions à courtes et à longues distances avec les molécules du milieu, afin de reproduire au plus juste l'influence des différentes couches de solvation.

Le modèle des orbitales moléculaires permet, par définition, d'obtenir une bonne description des interactions à courtes distances par un calcul *ab initio* de densité de spin sur le ou les atomes sur lesquels l'électron est délocalisé. Ce modèle dépend très intimement du nombre de molécules de solvant avec lesquelles l'électron est en interaction directe. D'une géométrie d'abord calculée sous une forme de dimère,^{83,166} des modèles de tétramère (figure I.11) et de pentamère se sont développés pour décrire la structure de la cavité de l'électron devant le désaccord entre les prédictions découlant de ce modèle et les observations expérimentales (énergie de transition de l'électron par exemple).¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Ces calculs SCF (*Self Consistent Field*) ont alors montré qu'un plus grand nombre de molécules rendait le système énergétiquement plus stable mais ne parvenait toujours pas à reproduire le maximum du spectre d'absorption entre autre. Par la suite, des travaux de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont montré que l'électron hydraté avait une configuration octaédrique définie par l'orientation des liaisons hydrogène.

Malheureusement, ces premiers travaux ne sont pas parvenus à un bon accord avec les expériences. Le modèle dit « du continuum » s'est alors peu à peu répandu dans la communauté scientifique, à partir de sa formulation par J. Jortner :¹⁷⁰ ce modèle consiste en un traitement moyen des molécules de solvant, considérant que l'électron est sous l'influence de tout le milieu et non plus d'un nombre fini de molécules environnantes. Le milieu est considéré comme un milieu diélectrique continu et polarisable, représenté par sa constante diélectrique, et on suppose l'électron localisé dans une cavité à symétrie sphérique. Le principal atout de ce modèle est de pouvoir traiter une grande variété de solvants de par sa procédure de calcul simple ne dépendant que d'une grandeur physique ; cependant, ce modèle échoua dans plusieurs domaines, notamment dans la prédiction de seuils d'ionisation (surestimés), dans la définition d'une énergie raisonnable pour l'état fondamental ou dans l'estimation des rayons de la cavité de l'électron (physiquement incohérents).^{148,171,172}

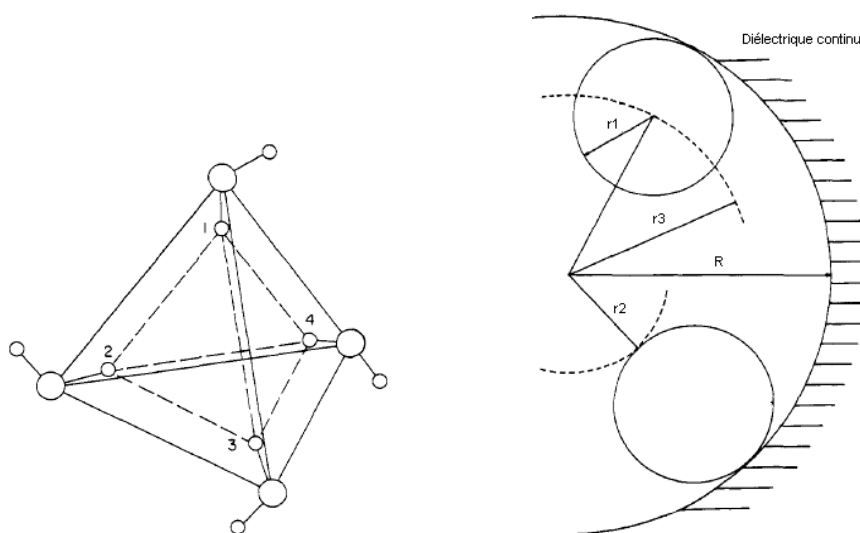


Figure I.11. Modèle de tétramère et modèle du semi-continuum.¹⁷³

Le modèle du semi-continuum^{174,175} se distingue du modèle précédent parce qu'il suppose que l'électron est une distribution de charge localisée au centre d'une cavité sphérique. Il inclut des interactions à courtes et longues distances entre l'électron et les molécules de solvant environnantes. Ces deux effets ont été rendus nécessaires, d'une part pour prendre en compte les interactions attractives à courtes distances et correctement définir les niveaux d'énergie de l'électron, d'autre part pour conserver une représentation de milieu diélectrique continu convenant bien pour les interactions à longues distances. Les avantages de ce modèle sont : une estimation correcte des niveaux d'énergie de l'électron, la définition d'un état fondamental d'énergie cohérente et la possibilité de traiter des milieux aussi bien

polaires que peu polaires. Néanmoins, les défauts de ce modèle sont l'utilisation d'un potentiel d'interaction à trop longue distance et de fonctions d'onde trop diffuses, entraînant des difficultés à définir correctement la largeur de la bande d'absorption par exemple. Les développements ultérieurs de ce modèle ont essentiellement porté sur des modifications des potentiels d'interactions¹⁷⁶ et l'utilisation de méthodes quantiques et/ou de mécaniques statistiques.^{164,165,177,178}

Aujourd'hui, un nouveau schéma se développe autour d'un pseudo-potentiel nouveau basé sur des calculs de dynamique moléculaire mixte classique – quantique.¹⁷⁹ Ces nouvelles méthodes présentent de bons accords avec les données expérimentales, notamment dans la forme de la bande d'absorption et dans le déplacement spectral résultant d'un changement de température.¹⁸⁰⁻¹⁸²

Pendant de nombreuses années, plusieurs hypothèses ont été formulées sur la nature de la transition d'énergie responsable de la bande d'absorption caractéristique de l'électron solvaté. La question fondamentale était de savoir si l'état final était lié ou non, localisé ou non.^{183,184} Par ailleurs, la forme du spectre,¹⁷⁷ et le choix des fonctions le paramétrant (gaussienne, lorentzienne, lognormale)^{127,132,151,155} a lui aussi suscité de nombreuses controverses. Concernant l'asymétrie de la bande, des travaux proposent l'existence de deux types de transition : entre des états électroniques localisés pour la partie basse énergie du spectre, et vers la bande de conduction pour la partie haute énergie.^{185,186} Mais d'autres publications suggèrent que l'asymétrie est due à un élargissement de l'état excité *via* un couplage entre les modes de vibrations intramoléculaires et les modes basses fréquences des liaisons hydrogène.¹⁸⁷

Le processus de solvation de l'électron reste encore aujourd'hui une question ouverte à laquelle nous allons essayer d'apporter une avancée. Du modèle du glissement continu aux modèles à n états,^{64,69,76,97,144,146,188-203} de nombreux schémas de solvation ont été proposés. Notre point de vue sera discuté dans le chapitre V.

C. Références du chapitre I

- [1] Hartridge, H., Roughton, F. J. W., "Velocity with which carbon monoxide displaces oxygen from combination with hemoglobin. I." Proc. Roy. Soc. B **94**, 336 (1923).
- [2] Norrish, R. G. W., Porter, G., "Chemical reactions produced by very high light intensities." Nature **168**, 654 (1949).
- [3] Porter, G., "Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free-radical reactions." Proc. Roy. Soc. A **200**, 284 (1950).
- [4] Norrish, R. G. W., "Photochemical processes at very high light intensity." Z. Elektro. Angew. Phys. Chem. **56**, 705 (1952).
- [5] Norrish, R. G. W., Porter, G., Thrush, B. A., "Detection of diatomic-radical absorption spectra during combustion." Nature **169**, 582 (1952).
- [6] Norrish, R. G. W., Porter, G., "The application of flash techniques to the study of fast reactions." Disc. Faraday Soc. **17**, 40 (1954).
- [7] Novak, J. R., Windsor, M. W., "Laser photolysis and spectroscopy in the nanosecond time range. Excited singlet state absorption in coronene." J. Chem. Phys. **47** (8), 3075 (1967).
- [8] Novak, J. R., Windsor, M. W., "Excited singlet absorption in 1,2-benzanthracene by the use of nanosecond laser photolysis and spectroscopy." Science **161** (3848), 1342 (1968).
- [9] Novak, J. R., Windsor, M. W., "Laser photolysis and spectroscopy: a new technique for the study of rapid reactions in the nanosecond time range." Proc. Roy. Soc. A **308** (1492), 95 (1968).
- [10] Windsor, M. W., Novak, J. R., "Nanosecond and picosecond photochemistry with lasers." Govt. Rep. Announce. **72** (5), 76 (1972).
- [11] Netzel, T. L., Struve, W. S., Rentzepis, P. M., "Picosecond spectroscopy." Annu. Rev. Phys. Chem. **24**, 473 (1973).
- [12] Fork, R. L., Greene, B. I., Shank, C. V., "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking." Appl. Phys. Lett. **38** (9), 671 (1981).
- [13] Shank, C. V., "Measurement of ultrafast phenomena in the femtosecond time domain." Science **219** (4588), 1027 (1983).
- [14] Zewail, A. H., "Femtochemistry", Adv. Chem. Phys. **101**, 892 (1997).
- [15] Zewail, A. H., "Ultrafast laser spectroscopy", 213th ACS Nat. Meet. (1997).
- [16] Zewail, A. H., "Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond." J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [17] Mamantov, A., "Linear correlation between photolysis rates and toxicity of polychlorinated dibenzo-p-dioxins." Environ. Sci. Technol. **18** (10), 808 (1984).
- [18] Zika, R. G., Gidel, L. T., Davis, D. D., "A comparison of photolysis and substitution decomposition rates of methyl iodide in the ocean." Geophys. Res. Lett. **11** (4), 353 (1984).
- [19] Literathy, P., Morel, G., Al-Bloushi, A., "Environmental transformation, photolysis of fluorescing petroleum compounds in marine waters." Water Sci. Technol. **23** (1-3), 507 (1991).
- [20] Klanova, J., Klan, P., Nosek, J., Holoubek, I., "Environmental Ice Photochemistry: Monochlorophenols", Environ. Sci. Technol. **37** (8), 1568 (2003).
- [21] Lores, M., Llompert, M., Gonzalez-Garcia, R., Gonzalez-Barreiro, C., Cela, R., "Photolysis of polychlorinated biphenyls by solid-phase microextraction "On-fibre" versus aqueous photodegradation", J. Chromatogr. A **963** (1-2), 37 (2002).
- [22] Yamazaki, S., "Photolysis and detoxification of environmental pollutants", Kagaku Kogyo **57** (9), 929 (2004).
- [23] Wortham, H., Masclet, P., Masclet-Beyne, S., Mouvier, G., "Development of a photochemical reactor for investigations of the degradation of particle-bound PAH." Poll. Atmos. **137**, 42 (1993).
- [24] Venhuis, S. H., Mehrvar, M., "Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water." Int. J. Photoener. **6** (3), 115 (2004).
- [25] Lederer, P., Lunak, S., "Photochemical reaction for environmental protection." Chem. Listy **87** (1), 48 (1993).
- [26] Slade, P., Smith, A. E., "Photochemical degradation of diquat", Nature **213** (5079), 919 (1967).

- [27] Siegel, S. M., "Thermal and ionic factors in the ultraviolet photolysis of plant cell membranes." *Physiol. Plantarum* **31** (4), 267 (1974).
- [28] Warden, J. T. J., Bolton, J. R., "Flash photolysis-electron spin resonance studies of the dynamics of photosystem I in green-plant photosynthesis. I. Effects of acceptors and donors in subchloroplast particles." *Photochem. Photobiol.* **20** (3), 251 (1974).
- [29] Hess, G. P., "Rapid chemical reaction techniques developed for use in investigations of membrane-bound proteins (neurotransmitter receptors)", *Biophys. Chem.* **100** (1-3), 493 (2003).
- [30] McCray, J. A., Smith, P. D., "Application of lasers to molecular biology." *Laser App.* **3**, 1 (1977).
- [31] Ranadive, N. S., Menon, I. A., Haberman, H. F., "Photolysis of mast cells in presence of protoporphyrin." *Acta Derm. Venereol.* **59** (6), 493 (1979).
- [32] Billington, A. P., Walstrom, K. M., Ramesh, D., Guzikowski, A. P., Carpenter, B. K., Hess, G. P., "Synthesis and photochemistry of photolabile N-glycine derivatives and effects of one on the glycine receptor." *Biochem.* **31** (24), 5500 (1992).
- [33] Chan, S. S., Austin, R. H., "Laser photolysis in biochemistry", *Method Biochem. Anal.* **30**, 105 (1984).
- [34] Limoli, C. L., Ward, J. F., "Response of bromodeoxyuridine-substituted Chinese hamster cells to UVA light exposure in the presence of Hoechst dye #33258: survival and DNA repair studies." *Radiat. Res.* **138** (3), 312 (1994).
- [35] Tanaka, H., Clark, R. B., Giles, W. R., "Positive chronotropic responses of rabbit sino-atrial node cells to flash photolysis of caged isoproterenol and cyclic AMP." *Proc. Roy. Soc. B* **263** (1368), 241 (1996).
- [36] Grewer, C., Hess, G. P., "On the mechanism of inhibition of the nicotinic acetylcholine receptor by the anticonvulsant MK-801 investigated by laser-pulse photolysis in the microsecond-to-millisecond time region." *Biochem.* **38** (24), 7837 (1999).
- [37] Parpura, V., Haydon, P. G., "'Uncaging' using optical fibers to deliver UV light directly to the sample." *Croat. Med. J.* **40** (3), 340 (1999).
- [38] Takeuchi, H., Kurahashi, T., "Photolysis of caged cyclic AMP in the ciliary cytoplasm of the newt olfactory receptor cell." *J. Physiol.-Camb.* **541** (3), 825 (2002).
- [39] Hess, G. P., "Rapid chemical reaction techniques developed for use in investigations of membrane-bound proteins (neurotransmitter receptors)." *Biophys. Chem.* **100** (1-3), 493 (2003).
- [40] Parpura, V., Haydon, P. G., "'Uncaging' using optical fibers to deliver UV light directly to the sample", *Croat. Med. J.* **40** (3), 340 (1999).
- [41] Niu, L., Abood, L. G., Hess, G. P., "Cocaine: mechanism of inhibition of a muscle acetylcholine receptor studied by a laser-pulse photolysis technique", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92** (26), 12008 (1995).
- [42] Lau, A. M. F., "Resonant photocatalytic effect in laser-induced unimolecular decomposition", *Phys. Rev. Lett.* **43** (14), 1009 (1979).
- [43] Salomon, R. G., Salomon, M. F., "Copper(I) catalysis of olefin photoreactions. Photorearrangement and photofragmentation of 7-methylenenorcaradiene." *J. Am. Chem. Soc.* **98** (23), 7454 (1976).
- [44] Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Zerbinati, O., Borgarello, E., "Photocatalytic degradation of bentazon by titanium dioxide particles." *Chemosphere* **18** (7-8), 1437 (1989).
- [45] Wada, Y., Yoshizawa, Y., Morikawa, A., "Photoinduced catalysis and photoreactions of iron carbonyl [Fe(CO)₅] adsorbed on zeolites." *Shokubai* **32** (6), 328 (1990).
- [46] Thomas, J. K., Grieser, F., Wong, M., "Fast reactions in micelles." *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **82** (9), 937 (1978).
- [47] Reuther, A., Laubereau, A., Nikogosyan, D. N., "Primary photochemical processes in water", *J. Phys. Chem.* **100** (42), 16794 (1996).
- [48] Allen, A. O., "Radiation chemistry of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.* **52**, 479 (1948).
- [49] Dainton, F. S., Rowbottom, J., "Primary radiation yield in liquid water", *Nature* **168**, 370 (1952).
- [50] Cottin, M., Lefort, M., "Primary chemical mechanism in the radiolysis of water", *J. Chim. Phys.* **52**, 545 (1955).

- [51] Barr, N. F., Allen, A. O., "Hydrogen atoms in the radiolysis of water", *J. Phys. Chem.* **63**, 928 (1959).
- [52] Allan, J. T., Scholes, G., "Effects of pH and the nature of the primary species in the radiolysis of aqueous solutions", *Nature* **187**, 218 (1960).
- [53] Czapski, G., Allen, A. O., "The reducing radicals produced in water radiolysis: solutions of oxygen-hydrogen peroxide-hydrogen ion", *J. Phys. Chem.* **66**, 262 (1962).
- [54] Schwarz, H. A., "A determination of some rate constants for the radical processes in the radiation chemistry of water", *J. Phys. Chem.* **66**, 255 (1962).
- [55] Rabani, J., Stein, G., "Yield and reactivity of electrons and H atoms in irradiated aqueous solutions", *J. Chem. Phys.* **37**, 1865 (1962).
- [56] Jortner, J., Ottolenghi, M., Rabani, J., Stein, G., "Conversion of solvated electrons into hydrogen atoms in the photo- and radiation chemistry of aqueous solutions", *J. Chem. Phys.* **37**, 2488 (1962).
- [57] Czapski, G., Schwarz, H. A., "The reducing radical in water radiolysis", *J. Phys. Chem.* **66**, 471 (1962).
- [58] Hart, E. J., Boag, J. W., "Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962).
- [59] Turner, J. E., Magee, J. L., Wright, H. A., Chatterjee, A., Hamm, R. N., Ritchie, R. H., "Physical and chemical development of electron tracks in liquid water", *Radiat. Res.* **96** (3), 437 (1983).
- [60] Christensen, H. C., Sehested, K., "The hydrated electron and its reactions at high temperatures", *J. Phys. Chem.* **90** (1), 186 (1986).
- [61] Nikogosyan, D. N., Oraevsky, A. A., Rupasov, V. I., "Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation", *Chem. Phys.* **77** (1), 131 (1983).
- [62] Migus, A., Gauduel, Y., Martin, J. L., Antonetti, A., "Excess electrons in liquid water: first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime", *Phys. Rev. Lett.* **58** (15), 1559 (1987).
- [63] Gauduel, Y., Pommeret, S., Migus, A., Antonetti, A., "Femtosecond dynamics of geminate pair recombination in pure liquid water", *J. Phys. Chem.* **93** (10), 3880 (1989).
- [64] Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of the presolvated electron: an excited state of the solvated electron?" *Phys. Rev. Lett.* **64** (12), 1469 (1990).
- [65] Abramczyk, H., Kroh, J., "Near-IR Absorption Spectrum of the Solvated Electron in Alcohols, Deuterated Water, and Deuterated Glasses: Lack of Observance of the Near-IR Spectrum in H₂O Glasses", *J. Phys. Chem.* **96** (9), 3653 (1992).
- [66] Pépin, C., Houde, D., Remita, H., Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., "Evidence for resonance-enhanced multiphoton ionization of liquid water using 2-eV laser light: variation of hydrated electron absorbance with femtosecond pulse intensity", *Phys. Rev. Lett.* **69** (23), 3389 (1992).
- [67] Alfano, J. C., Walhout, P. K., Kimura, T., Barbara, P. F., "Ultrafast transient-absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron", *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5996 (1993).
- [68] Kimura, Y., Alfano, J. C., Walhout, P. K., Barbara, P. F., "Ultrafast transient absorption spectroscopy of the solvated electron in water", *J. Phys. Chem.* **98** (13), 3450 (1994).
- [69] Shi, X., Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond electron solvation kinetics in water", *J. Phys. Chem.* **100** (29), 11903 (1996).
- [70] Crowell, R. A., Bartels, D. M., "Multiphoton ionization of liquid water with 3.0 - 5.0 eV photons." *J. Phys. Chem.* **100**, 17940 (1996).
- [71] Silva, C., Walhout, P. K., Yokoyama, K., Barbara, P. F., "Femtosecond solvation dynamics of hydrated electron", *Phys. Rev. Lett.* **80** (5), 1086 (1998).
- [72] Kummrow, A., Emde, M. F., Baltuska, A., Pshenichnikov, M. S., Wiersma, D. A., "Wave packet dynamics in ultrafast spectroscopy of the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **102**, 4172 (1998).
- [73] Yokoyama, K., Silva, C., Son, D. H., Walhout, P. K., Barbara, P. F., "Detailed investigation of the femtosecond pump-probe spectroscopy of the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **102**, 6957 (1998).
- [74] Emde, M. F., Baltuska, A., Kummrow, A., Pshenichnikov, M. S., Wiersma, D. A., "Ultrafast librational dynamics of the hydrated electron", *Phys. Rev. Lett.* **80** (21), 4645 (1998).

- [75] Marbach, W., Asaad, A. N., Krebs, P., "Optical absorption of solvated electrons in water and in tetrahydrofuran / water mixtures", *J. Phys. Chem. A* **103** (1), 28 (1999).
- [76] Assel, M., Laenen, R., Laubereau, A., "Femtosecond solvation dynamics of solvated electrons in neat water", *Chem. Phys. Lett.* **317**, 13 (2000).
- [77] Pommeret, S., Gobert, F., Mostafavi, M., Lampre, I., Mialocq, J.-C., "Femtochemistry of the hydrated electron at decimolar concentration", *J. Phys. Chem. A* **105**, 11400 (2001).
- [78] Gobert, F., Pommeret, S., Vigneron, G., Buguet, S., Haidar, R., Mialocq, J.-C., Lampre, I., Mostafavi, M., "Nanosecond kinetics of hydrated electron upon water photolysis by high intensity femtosecond UV pulses", *Res. Chem. Intermed.* **27**, 901 (2001).
- [79] Laenen, R., Roth, T., "Generation of solvated electrons in neat water: new results from femtosecond spectroscopy", *J. Molec. Struc.* **598**, 37 (2001).
- [80] Hertwig, A., Hippler, H., Unterreiner, A.-N., "Temperature-dependent studies of solvated electrons in liquid water with two and three femtosecond pulse sequences", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (18), 4412 (2002).
- [81] Hart, E. J., "Solvated Electron"; *Advances in Chemical Series 50*, Washington (1965).
- [82] Hart, E. J., Anbar, M., "The Hydrated Electron", Wiley - Interscience Eds., New-York (1970).
- [83] Jortner, J., Kestner, N. R., "Electrons in Fluids", Springer - Verlag Eds., Berlin (1973).
- [84] Hart, E. J., Gordon, S., Fielden, E. M., "Reaction of the hydrated electron with water", *J. Phys. Chem.* **70** (1), 150 (1966).
- [85] Baxendale, J. H., Bell, C., Wardman, P., "Observations on solvated electrons in aliphatic hydrocarbons at room temperature by pulse radiolysis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **69** (4), 776 (1973).
- [86] Jonah, C. D., Matheson, M. S., Miller, J. R., Hart, E. J., "Yield and decay of the hydrated electron from 100 ps to 3 ns", *J. Phys. Chem.* **80** (12), 1267 (1976).
- [87] Bartels, D. M., Cook, A. R., Mudaliar, M., Jonah, C. D., "Spur decay of the solvated electron in picosecond radiolysis measured with time-correlated absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* **104**, 1686 (2000).
- [88] Gauduel, Y., Gelabert, H., Ashokkumar, M., "Ultrafast electronic relaxation dynamics: a comparison between water and ionic aqueous solutions", *J. Mol. Liq.* **64** (1-2), 57 (1995).
- [89] Gelabert, H., Gauduel, Y., "Short-time electron transfer processes in ionic aqueous solution: counterion and H/D isotope effects on electron-atom pairs relaxation", *J. Phys. Chem.* **100** (33), 13993 (1996).
- [90] Hertwig, A., Hippler, H., Unterreiner, A.-N., "Transient spectra, formation, and geminate recombination of solvated electrons in pure water UV-photolysis: an alternative view", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (24), 5633 (1999).
- [91] Madsen, D., Thomsen, C. L., Thogersen, J., Keiding, S. R., "Temperature dependent relaxation and recombination dynamics of the hydrated electron", *J. Chem. Phys.* **113** (3), 1126 (2000).
- [92] Soroushian, B., Lampre, I., Pernot, P., De Waele, V., Pommeret, S., Mostafavi, M., "Formation and geminate recombination of solvated electron upon two-photon ionisation of ethylene glycol", *Chem. Phys. Lett.* **394**, 313 (2004).
- [93] Martini, I. B., Barthel, E. R., Schwartz, B. J., "Mechanisms of the ultrafast production and recombination of solvated electrons in weakly polar fluids: comparison of multiphoton ionization and detachment via the charge-transfer-to-solvent transition of Na⁻ in THF", *J. Chem. Phys.* **113** (24), 11245 (2000).
- [94] Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., "On the reactions of hydrated electrons with OH and H₃O⁺. Analysis of photoionization experiments." *J. Chem. Phys.* **96** (7), 5076 (1992).
- [95] Sauer, M. C. J., Shkrob, I. A., Lian, R., Crowell, R. A., Bartels, D. M., Chen, X., Suffern, D., Bradforth, S. E., "Electron photodetachment from aqueous anions. 2. ionic strength effect on geminate recombination dynamics and quantum yield for hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **108** (47), 10414 (2004).
- [96] Schmidt, K. H., Bartels, D. M., "Lack of ionic strength effect in the recombination of hydrated electrons: (e⁻)_{aq} + (e⁻)_{aq} -> 2(OH)⁻ + H₂", *Chem. Phys.* **190** (1), 145 (1995).
- [97] Assel, M., Laenen, R., Laubereau, A., "Retrapping and solvation dynamics after femtosecond UV excitation of the solvated electron in water", *J. Chem. Phys.* **111** (15), 6869 (1999).

- [98] Dainton, F. S., *"Faraday lecture. The electron as a chemical entity"*, Chem. Soc. Rev. **4** (3), 323 (1975).
- [99] Delaire, J. A., Croc, E., Cordier, P., *"Numerical solution of the Smoluchowski equation applied to the radiolysis of aliphatic amines and hydrazine"*, J. Phys. Chem. **85** (11), 1549 (1981).
- [100] Smoluchowski, M. V., *"Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen"*, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1917).
- [101] Schwarz, H. A., *"Applications of the spur diffusion model to the radiation chemistry of aqueous solutions"*, J. Phys. Chem. **73** (6), 1928 (1969).
- [102] Turner, J. E., Hamm, R. N., Wright, H. A., Ritchie, R. H., Magee, J. L., Chatterjee, A., Bolch, W. E., *"Studies to link the basic radiation physics and chemistry of liquid water"*, Radiat. Phys. Chem. **32** (3), 503 (1988).
- [103] Buxton, G. V., Mulazzani, Q. G., Ross, A. B., *"Critical review of rate constants for reactions of transients from metal ions and metal complexes in aqueous solution"*, J. Phys. Chem. Ref. Data **24** (3), 1055 (1995).
- [104] Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., *"Comment on 'Femtosecond studies of electron-cation geminate recombination in water'."* J. Phys. Chem. **93** (21), 7532 (1989).
- [105] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Phillip Helman, W., Ross, A. B., *"Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solutions"*, J. Phys. Chem. Ref. Data **17** (2), 513 (1988).
- [106] Zaider, M., Brenner, D. J., *"On the stochastic treatment of fast chemical reactions"*, Radiat. Res. **100** (2), 245 (1984).
- [107] Soper, A. K., Turner, J., *"Impact of neutron scattering on the study of water and aqueous solutions"*, Int. J. Mod. Phys. B **7** (16-17), 3049 (1993).
- [108] Halle, B., Karlstroem, G., *"Prototropic charge migration in water. Part 2. Interpretation of nuclear magnetic resonance and conductivity data in terms of model mechanisms"*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **79** (7), 1047 (1983).
- [109] Halle, B., Karlstroem, G., *"Prototropic charge migration in water. Part 1. Rate constants in light and heavy water and in salt solution from oxygen-17 spin relaxation"*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **79** (7), 1031 (1983).
- [110] Stein, G., *"Some aspects of the radiation chemistry of organic solutes"*, Disc. Faraday Soc. **12**, 227 (1952).
- [111] Stein, G., *"Reduction of mercuric chloride in aqueous solutions by x-rays"*, Trans. Faraday Soc. **48**, 1030 (1952).
- [112] Roberts, R., Allen, A. O., *"Irradiation of liquid ammonia"*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1256 (1953).
- [113] Jortner, J., *"Model for metal-ammonia solutions"*, J. Chem. Phys. **27**, 823 (1957).
- [114] Jortner, J., *"Energy levels of bound electrons in liquid ammonia"*, J. Chem. Phys. **30**, 839 (1959).
- [115] Anbar, M., Hart, E. J., *"The reactivity of aromatic compounds toward hydrated electrons."* J. Am. Chem. Soc. **86**, 5633 (1965).
- [116] Anbar, M., Hart, E. J., *"The effect of solvent and solutes on the absorption spectrum of solvated electrons"*, J. Phys. Chem. **69** (4), 1244 (1965).
- [117] Boag, J. W., Hart, E. J., *"Absorption spectra in irradiated water and some solutions"*, Nature **197**, 45 (1962).
- [118] Baxendale, J. H., Fielden, E. M., Capellos, C., Francis, J. M., Davies, J. V., Ebert, M., Gilbert, C. W., Keene, J. P., Land, E. J., Swallow, A. J., Nosworthy, J. M., *"Pulse Radiolysis"*, Nature **201**, 468 (1964).
- [119] Bent, D. V., Hayon, E., *"Excited state chemistry of aromatic amino acids and related peptides. I. Tyrosine"*, J. Am. Chem. Soc. **97** (10), 2599 (1975).
- [120] Bent, D. V., Hayon, E., *"Excited state chemistry of aromatic amino acids and related peptides. II. Phenylalanine"*, J. Am. Chem. Soc. **97** (10), 2606 (1975).
- [121] Bent, D. V., Hayon, E., *"Excited state chemistry of aromatic amino acids and related peptides. III. Tryptophan"*, J. Am. Chem. Soc. **97** (10), 2612 (1975).
- [122] Baxendale, J. H., *"Redox potential and hydration energy of the hydrated electron"*, Radiat. Res. **4**, 139 (1964).

- [123] Gottschall, W. C., Hart, E. J., "Effect of temperature on the absorption spectrum of the hydrated electrons and on its bimolecular recombination reaction", *J. Phys. Chem.* **71** (7), 2102 (1967).
- [124] Michael, B. D., Hart, E. J., Schmidt, K. H., "The absorption spectrum of e_{aq}^- in the temperature range -4 to 390° ", *J. Phys. Chem.* **75** (18), 2798 (1971).
- [125] Brodsky, A. M., Vannikov, A. V., Chubakova, T. A., Tsarevsky, A. V., "Temperature dependence of optical absorption of a solvated electron", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (5), 709 (1981).
- [126] Brodsky, A. M., Tsarevsky, A. V., "Temperature dependence of optical absorption spectra and the physical nature of solvated electrons", *J. Phys. Chem.* **88**, 3790 (1984).
- [127] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Temperature and isotope effects on the shape of the optical absorption spectrum of solvated electron in water", *J. Phys. Chem.* **83** (18), 2383 (1979).
- [128] Shida, T., Iwata, S., Watanabe, T., "Electronic absorption spectra of excess electrons in molecular aggregates. II. Solvated electrons", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3691 (1972).
- [129] Tuttle, T. R. J., Golden, S., "Shape stability of solvated electron optical absorption bands. Part I. Experimental basis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (6), 873 (1981).
- [130] Hentz, R. R., Farhatziz, Hansen, E. M., "Pulse radiolysis of liquids at high pressures. I. Absorption spectrum of the hydrated electron at pressures up to 6.3 kbar", *J. Chem. Phys.* **55** (10), 4974 (1971).
- [131] Nilsson, G., "Absorption spectrum of the hydrated electron at high pressures. A calculation of the pressure shift of the absorption peak." *Chem. Phys. Lett.* **17** (4), 539 (1972).
- [132] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure", *J. Phys. Chem.* **81** (9), 909 (1977).
- [133] Schindewolf, U., Kohrmann, H., Lang, G., "Pulse radiolysis at high pressure: pressure dependence of the absorption spectrum and the lifetime of hydrated electrons", *Angew. Chem. Int. Ed.* **8** (7), 512 (1969).
- [134] Fielden, E. M., Hart, E. J., "Primary radical yields in pulse-irradiated alkaline aqueous solution", *Radiat. Res.* **32** (3), 564 (1967).
- [135] Buxton, G. V., Walker, D. C., "Electron reactions with thiosulphate ions at various ionic strengths", *Radiat. Phys. Chem.* **23** (1-2), 207 (1984).
- [136] Lakhno, V. D., Vasil'ev, O. V., "Solvated electron in an electrolyte", *Chem. Phys. Lett.* **177** (1), 59 (1991).
- [137] Lakhno, V. D., Vasil'ev, O. V., "The solvated electron in an electrolyte solution", *Chem. Phys.* **153** (1-2), 147 (1991).
- [138] Dixon, R. S., Lopata, V. J., "Spectrum of the solvated electron in heavy water up to 445K", *Radiat. Phys. Chem.* **11**, 135 (1978).
- [139] Kirschke, E. J., Jolly, W. L., "The reversibility of the reaction of alkali metals with liquid ammonia", *Inorg. Chem.* **6** (5), 855 (1967).
- [140] Schindewolf, U., "Formation and properties of solvated electrons", *Angew. Chem. Int. Ed.* **7** (3), 190 (1968).
- [141] Postl, D., Schindewolf, U., "Electrochemical production of solvated electrons", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (7), 602 (1971).
- [142] LeBlanc, O. H. J., "Electron drift mobility in liquid hexane", *J. Chem. Phys.* **30** (3), 1443 (1959).
- [143] Belloni, J., Van Amerongen, G., Herlem, M., Sculfort, J. L., Heindl, R., "Photocurrents from semiconductor-liquid ammonia junctions", *J. Phys. Chem.* **84** (10), 1269 (1980).
- [144] Wiesenfeld, J. M., Ippen, E. P., "Dynamics of electron solvation in liquid water", *Chem. Phys. Lett.* **73** (1), 47 (1980).
- [145] Chase, W. J., Hunt, J. W., "Solvation time of the electron in polar liquids. Water and alcohols", *J. Phys. Chem.* **79** (26), 2835 (1975).
- [146] Zusman, L. D., Helman, A. B., "Time-resolved spectroscopy of solvated electrons", *Chem. Phys. Lett.* **114** (3), 301 (1985).
- [147] Spezia, R., Nicolas, C., Boutin, A., Vuilleumier, R., "Molecular dynamics simulations of a silver atom in water: evidence for a dipolar excitonic state", *Phys. Rev. Lett.* **91** (20), 208304 (2003).

- [148] Jortner, J., "Conjecture on electron binding in aqueous solutions", *Radiat. Res. Supp.* **4**, 24 (1964).
- [149] Rossky, P. J., Schnitker, J., "The hydrated electron: quantum simulation of structure, spectroscopy, and dynamics", *J. Phys. Chem.* **92** (15), 4277 (1988).
- [150] Prezhdo, O. V., Rossky, P. J., "Solvent mode participation in the nonradiative relaxation of the hydrated electron", *J. Phys. Chem.* **100** (43), 17094 (1996).
- [151] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Band resolution of optical spectra of solvated electrons in water, alcohols, and tetrahydrofuran", *Can. J. Chem.* **57**, 591 (1979).
- [152] Dorfman, L. M., Jou, F. Y. In *Electrons in Fluids*; Jortner, J., Kestner, N. R., Eds.; Springer: New-York, (1973); pp 447.
- [153] Keene, J. P., "The absorption spectrum and some reaction constants of the hydrated electron", *Radiat. Res.* **22** (1), 1 (1964).
- [154] Sauer, M. C., Arai, S., Dorfman, L. M., "Pulse radiolysis studies. VII. The absorption spectra and radiation chemical yields of the solvated electron in the aliphatic alcohols", *J. Chem. Phys.* **42** (2), 708 (1965).
- [155] Dye, J. L., DeBacker, M. G., Dorfman, L. M., "Pulse radiolysis studies. XVIII. Spectrum of the solvated electron in the systems ethylenediamine-water and ammonia-water", *J. Chem. Phys.* **52** (12), 6251 (1970).
- [156] Dorfman, L. M., Jou, F. Y., "Solvent dependence of the optical absorption spectrum of the solvated electron", *Ber. Bunsen-Ges.* **75** (7), 681 (1971).
- [157] Shida, T., Iwata, S., Watanabe, T., "Electronic absorption spectra of excess electrons in molecular aggregates. I. Trapped electrons in gamma-irradiated amorphous solids at 77°K", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3683 (1972).
- [158] Okazaki, K., Idriss-Ali, K. M., Freeman, G. R., "Temperature and molecular structure dependences of optical spectra of electrons in liquid diols", *Can. J. Chem.* **62**, 2223 (1984).
- [159] Wishart, J. F., Neta, P., "Spectrum and reactivity of the solvated electron in the ionic liquid methyltributylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide", *J. Phys. Chem. B* **107** (30), 7261 (2003).
- [160] Stupak, C. M., "Optical absorption spectra of solvated electrons in mixtures of ammonia and methylamine", *J. Phys. Chem.* **88** (17), 3804 (1984).
- [161] Hirata, Y., Mataga, N., "Solvation dynamics of electron ejected by photoionization of *p*-phenylenediamine in several alcohols: temperature effect studied by picosecond transient absorption measurements", *J. Phys. Chem.* **95** (23), 9067 (1991).
- [162] Miura, S. I., Hirata, F., "Temperature dependence of the stability of a hydrated electron: An integral equation study", *J. Phys. Chem.* **98** (38), 9649 (1994).
- [163] Robinson, M. G., Jha, K. N., Freeman, G. R., "Pressure shifts in properties of solvated electrons in alcohols and water", *J. Chem. Phys.* **55** (10), 4933 (1971).
- [164] Wallqvist, A., Thirumalai, D., Berne, B. J., "Path integral Monte Carlo study of the hydrated electron", *J. Chem. Phys.* **86** (11), 6404 (1987).
- [165] Wallqvist, A., Martyna, G., Berne, B. J., "Behavior of the hydrated electron at different temperatures: structure and absorption spectrum", *J. Phys. Chem.* **92** (7), 1721 (1988).
- [166] Naleway, C. A., Schwartz, M. E., "Ab initio studies of the interactions of an electron and two water molecules as a building block for a model of the hydrated electron", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3905 (1972).
- [167] Weissmann, M., Cohan, N. V., "A molecular orbital calculation for the hydrated electron", *Chem. Phys. Lett.* **7** (4), 445 (1970).
- [168] Ray, S., "A plausible theoretical model for the hydrated electron", *Chem. Phys. Lett.* **11** (5), 573 (1971).
- [169] Ishimaru, S., Yamabe, T., Fukui, K., Kato, H., "Semi-empirical UHF treatment for the solvated electron", *Chem. Phys. Lett.* **17** (2), 264 (1972).
- [170] Jortner, J., "Dielectric medium effects on loosely bound electrons", *Mol. Phys.* **5**, 257 (1962).
- [171] Fueki, K., "Theory of the trapped dielectron", *J. Chem. Phys.* **50** (12), 5381 (1969).
- [172] Fueki, K., Feng, D.-F., Kevan, L., "Dielectric continuum model for the hydrated electron", *Chem. Phys. Lett.* **4** (5), 313 (1969).
- [173] Feng, D.-F., Kevan, L., "Theoretical models for solvated electrons", *Chem. Rev.* **80** (1), 1 (1980).

- [174] Fueki, K., Feng, D.-F., Kevan, L., "Semicontinuum model for the hydrated electron", *J. Phys. Chem.* **74** (9), 1976 (1970).
- [175] Copeland, D. A., Kestner, N. R., Jortner, J., "Excess Electrons in Polar Solvents", *J. Chem. Phys.* **53** (3), 1189 (1970).
- [176] Pommeret, S., Gauduel, Y., "A semicontinuum model for the hydrated electron", *J. Phys. Chem.* **95** (10), 4126 (1991).
- [177] Bratos, S., Leicknam, J.-C., "Ultrafast transient absorption spectroscopy of the hydrated electron: a theory", *Chem. Phys. Lett.* **261**, 117 (1996).
- [178] Borgis, D., Bratos, S., "Theoretical description of the hydrated electron. Shape and spectroscopic properties of the cavity containing the excess electron", *J. Molec. Struct.* **436-437**, 537 (1997).
- [179] Nicolas, C., Boutin, A., Levy, B., Borgis, D., "Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points", *J. Chem. Phys.* **118** (21), 9689 (2003).
- [180] Ludwig, V., Coutinho, K., Canuto, S., "Sequential classical-quantum description of the absorption spectrum of the hydrated electron", *Phys. Rev. B* **70** (214110), 1 (2004).
- [181] Spezia, R., Nicolas, C., Coudert, F.-X., Archirel, P., Vuilleumier, R., Boutin, A., "Reactivity of an excess electron with monovalent cations in bulk water by mixed quantum classical molecular dynamics simulations", *Mol. Simulat.* **30** (11-12), 749 (2004).
- [182] Spezia, R., Nicolas, C., Archirel, P., Boutin, A., "Molecular dynamics simulations of the Ag^+ or Na^+ cation with an excess electron in bulk water", *J. Chem. Phys.* **120** (11), 5261 (2004).
- [183] Tuttle, T. R. J., Golden, S., Rosenfeld, G., "The nature of the transitions comprising the optical absorption spectra of solvated electrons", *Rad. Phys. Chem.* **32** (3), 525 (1988).
- [184] Tuttle, T. R. J., Golden, S., "Solvated electrons: what is solvated?" *J. Phys. Chem.* **95** (15), 5725 (1991).
- [185] Lugo, R., Delahay, P., "Resolution of the absorption spectrum of solvated electrons", *J. Chem. Phys.* **57** (5), 2122 (1972).
- [186] Golden, S., Tuttle, T. R. J., "Shape stability of solvated electron optical absorption bands. Part 2. Theoretical implication", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (6), 889 (1981).
- [187] Abramczyk, H., "Absorption spectrum of the solvated electron. I. Theory", *J. Phys. Chem.* **95** (16), 6149 (1991).
- [188] Rips, I., "Electron solvation dynamics in polar liquid", *Chem. Phys. Lett.* **245**, 79 (1995).
- [189] Kee, T. W., Son, D. H., Kambhampati, P., Barbara, P. F., "A unified electron transfer model for the different precursors and excited states of the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **105**, 8434 (2001).
- [190] Berg, M. A., "A viscoelastic continuum model of nonpolar solvation. III. Electron solvation and nonlinear coupling effects", *J. Chem. Phys.* **110** (17), 8577 (1999).
- [191] Hilczer, M., Steblecka, M., "Electron solvation in liquid 1-propanol and 2-propanol. Effect of microscopic liquid structure", *Radiat. Phys. Chem.* **67**, 263 (2003).
- [192] Holpar, P., Megyes, T., Keszei, E., "Electron solvation in methanol revisited", *Radiat. Phys. Chem.* **55**, 573 (1999).
- [193] Huppert, D., Kenney-Wallace, G., Rentzepis, P. M., "Picosecond infrared dynamics of electron trapping in polar liquids", *J. Chem. Phys.* **75** (5), 2265 (1981).
- [194] Kambhampati, P., Son, D. H., Kee, T. W., Barbara, P. F., "Solvation dynamics of the hydrated electron depends on its initial degree of electron delocalization", *J. Phys. Chem. A* **106** (10), 2374 (2002).
- [195] Keszei, E., Murphrey, T. H., Rossky, P. J., "Electron hydration dynamics: simulation results compared to pump and probe experiments", *J. Phys. Chem.* **99** (1), 22 (1995).
- [196] Kenney-Wallace, G., Jonah, C. D., "Picosecond spectroscopy and solvation clusters. The dynamics of localizing electrons in polar fluids", *J. Phys. Chem.* **86** (14), 2572 (1982).
- [197] Neria, E., Nitzan, A., Barnett, R. N., Landman, U., "Quantum dynamical simulations of nonadiabatic processes: Solvation dynamics of the hydrated electron", *Phys. Rev. Lett.* **67** (8), 1011 (1991).
- [198] Lewis, Jonah, C. D., "Evidence for two electron states in solvation and scavenging processes in alcohols", *J. Phys. Chem.* **90** (21), 5367 (1986).

- [199] Pommeret, S., Antonetti, A., Gauduel, Y., *"Electron hydration in pure liquid water. Existence of two nonequilibrium configurations in the near-infrared region"*, J. Am. Chem. Soc. **113** (24), 9105 (1991).
- [200] Shi, X., Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., *"Electron solvation in neat alcohols"*, J. Phys. Chem. **99** (18), 6917 (1995).
- [201] Thomsen, C. L., Madsen, D., Keiding, S. R., Thogersen, J., Christiansen, O., *"Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy"*, J. Chem. Phys. **110** (7), 3453 (1999).
- [202] Webster, F. J., Schnitker, J., Freidrichs, M. S., Friesner, R. A., Rossky, P. J., *"Solvation dynamics of the hydrated electron: A nonadiabatic quantum simulation"*, Phys. Rev. Lett. **66** (24), 3172 (1991).
- [203] Clancy, C. M. R., Forbes, M. D. E., *"The solvated electron"*, Inter-Am. Photochem. Soc. News. **22** (1), 17 (1999).

Chapitre II

Méthodes expérimentales

A.	Chaîne laser femtoseconde	41
1)	Le LASER : de la découverte à la femtoseconde	41
2)	L'oscillateur : générateur d'impulsions.....	44
3)	Amplification des impulsions.....	46
4)	Etirement et compression des impulsions	47
5)	Caractérisation des impulsions.....	48
B.	Spectroscopie « pompe – sonde »	51
1)	Introduction	51
2)	Principe général.....	52
3)	Impulsions « pompe » : génération d'harmoniques.....	54
4)	Impulsions « sonde » : génération d'un continuum de lumière blanche.....	56
5)	Système de détection.....	59
6)	Echantillons.....	61
7)	Focalisation et aberrations optiques	63
C.	Traitement du signal	65
1)	Acquisition des signaux	65
a)	Élimination des signaux parasites	65
b)	Optimisation du rapport signal / bruit	66
2)	Traitement des signaux.....	68
a)	Courbes de dispersion	69
b)	Logiciel de traitement.....	73
D.	Sels de métaux et solvants.....	74
1)	Sels de métaux.....	74
a)	Sels de chlorures.....	74
b)	Sels de perchlorate.....	75
2)	Solvants	77
E.	Références du chapitre II	79

Ce chapitre présente les différents moyens et techniques expérimentaux utilisés lors de ce travail, à savoir la chaîne laser femtoseconde, le montage d'absorption transitoire pompe-sonde ainsi que les traitements des signaux.

Sont par ailleurs présentés les solvants et produits chimiques que nous avons employés dans notre étude.

A. Chaîne laser femtoseconde

1) Le LASER : de la découverte à la femtoseconde

Dès leur apparition au début des années 1960, les lasers ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique qui s'est très vite attelée à développer ces nouveaux instruments afin d'accroître les connaissances relatives à de nombreux processus initiés par la lumière.

Le premier laser, réalisé par T. H. Maiman en 1960,¹⁻³ était basé sur un cristal de rubis pompé par l'éclair d'une lampe au xénon. L'impulsion fluctuante alors obtenue avait une durée comprise entre la micro- et la milliseconde. Les premières impulsions laser dont la durée est plus courte que le temps nécessaire à la lumière pour réaliser un aller-retour dans la cavité ont été obtenues en 1964.⁴ La méthode utilisée était celle de blocage des modes longitudinaux de la cavité (voir note de bas de page, chapitre I). Le développement des sources laser accordables à base de matériaux à l'état solide a débuté dès 1963 par la mise au point du premier laser à base de fluorure de magnésium (MgF_2) dopé au nickel.⁵ Mais à l'époque, les possibilités offertes par l'utilisation des colorants comme milieu actif⁶ et l'apparition des lasers à centres «*f*»^{†,7} ont partiellement détourné l'attention des chercheurs des lasers à base de métaux de transition comme milieux actifs. Par ailleurs, au milieu des années 1970, l'observation des premières impulsions sub-picoseconde (~ 300 fs) issue de lasers à colorant^{8,9} a maintenu la popularité de ce type de milieu.

Le seuil de la nanoseconde a ainsi été franchi en 1966,¹⁰ et de la picoseconde en 1974.⁸

En 1981, l'invention de la méthode de synchronisation de modes par collision d'impulsions (*Colliding-Pulse Modelocking* ou CPM) a rendu possible, avec ces mêmes lasers à colorant, la génération d'impulsions ayant une durée inférieure à 100 fs.¹¹ La seconde innovation importante a eu lieu au milieu des années 1980 quand il a été démontré que la dispersion de la vitesse de groupe (DVG ou *GVD* pour *Group Velocity Dispersion* en anglais) dans le laser pouvait être ajustée continûment et optimisée, permettant à l'époque d'obtenir des impulsions allant jusque 27 fs.¹¹⁻¹³

[†] Un centre «*f*» est en réalité un électron localisé dans un défaut d'une matrice cristalline.

Malgré ces avancées spectaculaires, ces lasers se sont révélés assez peu stables et relativement délicats à utiliser : un système de circulation est par exemple nécessaire pour renouveler le milieu actif, le faisceau de sortie ne peut être accordée que sur une mince gamme de longueurs d'onde et ces lasers ne peuvent pas supporter de très hautes densités d'énergie. C'est en grande partie pour ces raisons que l'intérêt pour les milieux actifs solides est resté soutenu et a été relancé dans le but d'obtenir des impulsions laser toujours plus courtes et très énergétiques.

Les premiers essais dans des cristaux d'alexandrite ($\text{Cr} : \text{BeAl}_2\text{O}_2$) ont été effectués en 1979.¹⁴ Mais les études suivantes ont montré que le milieu le plus prometteur était le cristal de saphir dopé au titane ($\text{Ti} : \text{Al}_2\text{O}_3$)[†] dont les spectres d'absorption et d'émission sont données dans la figure II.1. Et c'est en 1982 que le premier laser à base de titane – saphir a été élaboré.¹⁵

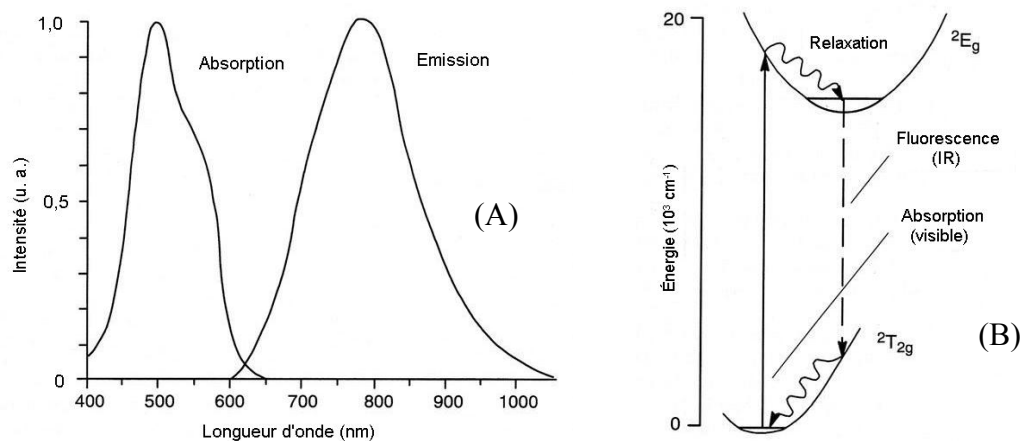


Figure II.1. (A) Bandes d'absorption et d'émission du titane - saphir
(B) Structure des niveaux d'énergie de Ti^{3+} dans le saphir.

D'une manière générale, la durée d'impulsion la plus courte qu'on peut obtenir avec un laser est inversement proportionnelle à la largeur de la bande de gain dans le milieu actif. Le tableau II.1 présente des comparaisons entre quelques-uns des milieux actifs les plus couramment utilisés pour les sources laser. Les durées d'impulsions données dans ce tableau sont des valeurs théoriques et représentent une limite inférieure qui n'est pas atteinte en réalité.

[†] Dans la matrice d'alumine Al_2O_3 (saphir), certains ions Al^{3+} ont été remplacés par des ions Ti^{3+} dans des sites à symétrie trigonale.

Tableau II.1. Exemples de milieux actifs les plus utilisés dans les sources laser pico- et femtosecondes.

Milieu actif	Largeur de bande de gain (cm ⁻¹)	Durée théorique des impulsions (fs)
<i>Nd : YAG</i>	4	8340
<i>Nd : YLF</i>	12	2800
<i>Nd : Glass</i>	200	170
<i>Alexandrite</i>	1700	20
<i>Cr : LiCAF</i>	2000	17
<i>Ti : Saphir</i>	3200	10
<i>Rh6G</i>	1500	22

L'apparition et l'essor des sources à milieux solides comme le titane – saphir n'ont pas définitivement scellé le sort des lasers à colorant. En effet, ceux-ci ont permis de produire des impulsions encore plus courtes grâce à la possibilité de compenser, par un système de prismes dans la cavité, l'élargissement temporel des impulsions laser dû à la dispersion de la vitesse de groupe. Pour exemple, on peut citer l'observation d'impulsions d'une durée de 27 fs avec un laser à Rhodamine 6G par l'utilisation de CPM et compensation de GVD.¹³

Les développements ultérieurs sur les systèmes à base de titane – saphir ont été l'utilisation de modulateurs acousto-optique[†] et l'introduction d'absorbants saturables[□] pour synchroniser les modes de la cavité.¹⁶ Mais le développement le plus important est l'autoblocage des modes de la cavité par effet Kerr[‡], ce qui permet de ne plus avoir besoin d'introduire un élément extérieur pour le provoquer.^{17,18} Le blocage des modes par cette méthode est fiable, d'une grande stabilité et peu coûteux. Le développement des sources laser à titane – saphir ainsi que des méthodes d'extracompression des impulsions avec des dispersions supplémentaires de vitesse de groupe a permis d'obtenir des impulsions ultracourtes, atteignant aujourd'hui des durées de 4,5 fs pour une impulsion IR et même 0,7 fs pour une impulsion X.¹⁹

[†] Le principe d'une cellule acousto-optique est de diffracter la lumière par une onde ultrasonore (générée par une haute fréquence dans un solide comme TeO₂), qui peut être modulée en fréquence.

[□] Les absorbants saturables sont des absorbants non-linéaires qui contiennent des molécules (ou atomes) qui absorbent par résonance le rayonnement à la fréquence de la transition utilisée dans un laser donné.

[‡] L'effet Kerr optique (effet quadratique) est la modification de l'indice de réfraction d'un milieu sous l'effet d'un champ électrostatique.

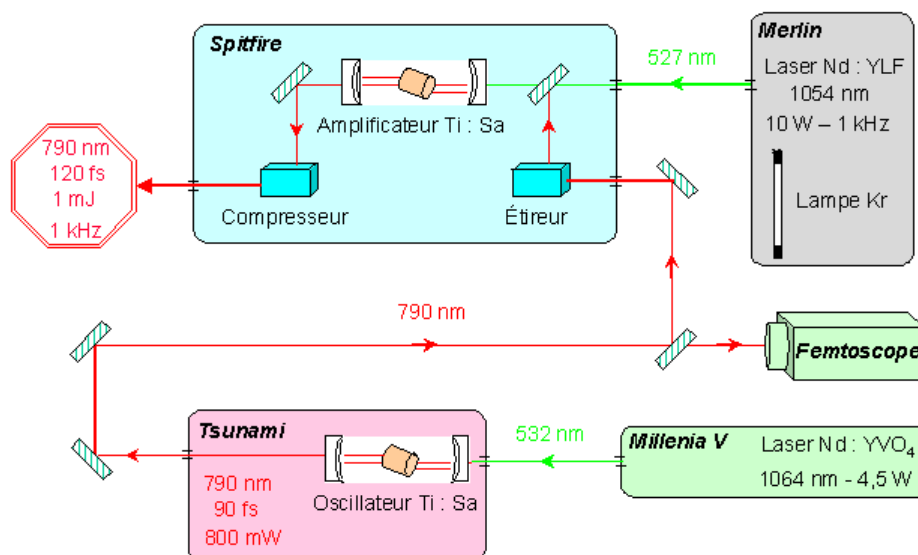


Figure II.2. Schéma général de la chaîne laser femtoseconde ELYSE.

La chaîne laser du Centre de Cinétique Rapide ELYSE au Laboratoire de Chimie Physique comprend plusieurs oscillateurs / amplificateurs laser à base de matériaux solides pour générer des impulsions courtes et intenses. La figure II.2 donne un schéma général de cette chaîne amplificatrice.

2) L'oscillateur : générateur d'impulsions

Les impulsions à la fréquence fondamentale de la chaîne laser d'ELYSE sont produites par un oscillateur femtoseconde titane – saphir (« *Tsunami* », *Spectra Physics*), présentant l'avantage d'être compact (les composantes de l'oscillateur sont superposés), et stable. Le schéma interne du *Tsunami* est présenté dans la figure II.3.

La bande de gain des cristaux de titane – saphir est située entre 690 et 1080 nm avec un maximum autour de 800 nm, et la bande d'absorption se situe entre 400 et 600 nm (voir figure II.1). Dans le cas du *Tsunami*, le pompage s'effectue par un faisceau laser continu à 532 nm obtenu par doublement de la fréquence principale (à 1064 nm) d'un laser Nd : YVO₄ (« *Millenia V* », *Spectra Physics*) à une puissance de 4,5 W (figure II.4).

être optimisée en réglant des prismes (éléments compensateurs de la dispersion de la vitesse de groupe situés dans la cavité) à l'aide de vis micrométriques externes. Dans notre système, la longueur d'onde centrale des impulsions produites par l'oscillateur est fixée à 790 nm. A la sortie, ces impulsions ont une énergie d'environ 2 nJ, une durée d'environ 90 fs et un taux de répétition d'environ 80 MHz.

3) Amplification des impulsions

Les impulsions produites par l'oscillateur n'étant pas assez puissantes pour ioniser ou même exciter des molécules, il est nécessaire de les amplifier. Ceci va être réalisé par passages de ces impulsions à travers un milieu actif, lui-même pompé, présentant une inversion de population entre ses niveaux d'énergie. Dans le cas d'impulsions ultracourtes, la bande spectrale de gain de ce milieu doit être assez large. C'est pour cette raison, mais également en considérant les grands avantages des milieux actifs solides que, dans la chaîne laser d'ELYSE, l'amplification des impulsions sortant du *Tsunami* est effectuée par un amplificateur régénératif à l'état solide (« *Spitfire* », *Spectra Physics*). La figure II.5 présente un schéma général de l'amplificateur incluant l'étireur et le compresseur d'impulsions.

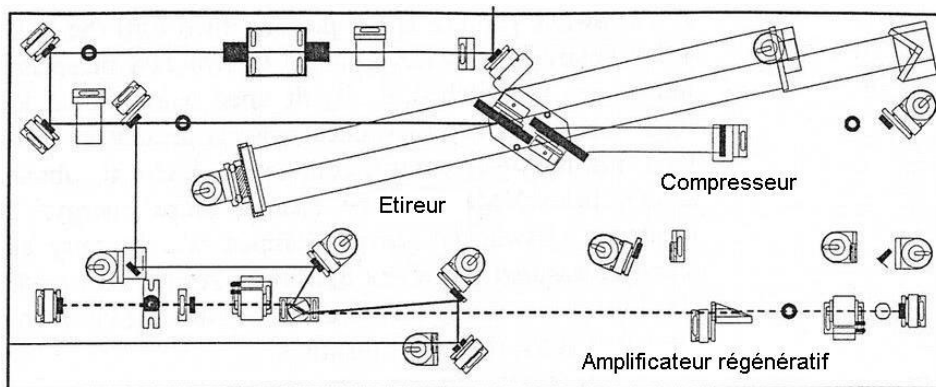


Figure II.5. Schéma général de l'amplificateur régénératif « Spitfire ».

Un amplificateur régénératif comprend un système électro-optique qui permet de piéger une impulsion dans le résonateur laser. Une fois piégée, cette impulsion va s'amplifier par passages successifs dans le milieu à gain. Lorsqu'elle a complètement dépeuplé le gain, elle est extraite de la cavité par le même système électro-optique. Il faut donc un nombre de

« passages » suffisant pour extraire la totalité de l'énergie stockée dans le milieu amplificateur.

Dans la partie amplificatrice du *Spitfire*, le cristal Ti : Saphir est pompé par un faisceau laser à 527 nm issu d'un laser Nd : YLF (« *Merlin* », *Spectra Physics*, figure II.6) délivrant des impulsions d'une durée de 350 ns, ayant une énergie de l'ordre de 10 mJ et une fréquence de répétition de 1 kHz. Les impulsions venant de l'oscillateur et étirées temporellement sont piégées dans le résonateur à l'aide de deux cellules de Pockels[†]. A l'entrée, la première cellule piège l'impulsion injectée dans le résonateur en changeant sa polarisation, et la deuxième ouvre ou non la voie de sortie. Le déclenchement de la première cellule de Pockels est synchronisé avec la radiofréquence du mécanisme qui bloque les modes de l'oscillateur. La deuxième cellule est déclenchée après un délai de l'ordre de 200 ns par rapport à la première cellule pour permettre suffisamment d'allers – retours de l'impulsion piégée dans le résonateur. La détection par une photodiode d'une partie des impulsions dans l'amplificateur permet de contrôler le bon fonctionnement de l'amplificateur.

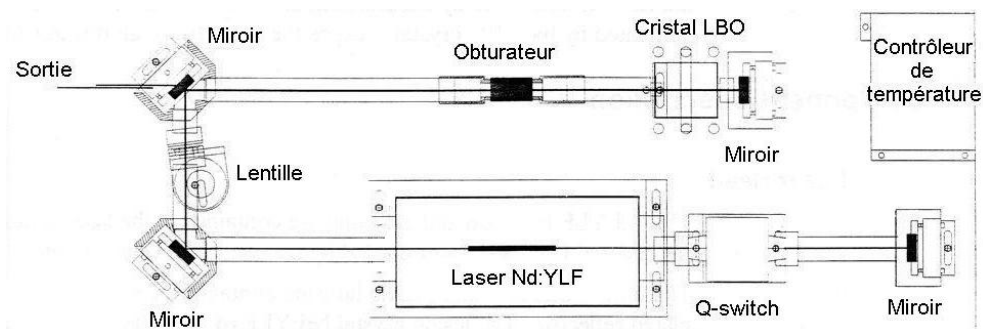


Figure II.6. Schéma du laser de pompage « Merlin ».

4) Etirement et compression des impulsions

La puissance crête des impulsions sub-picosecondes peut rapidement atteindre des valeurs très grandes, de l'ordre de 10 à 100 GW. Une telle puissance risquant d'endommager le milieu actif, les impulsions sont, avant la partie amplificatrice, allongées temporellement (on parle d'« étirement »). Elles sont ensuite amplifiées puis compressées pour revenir à une

[†] L'effet Pockels se traduit par une modification de l'indice de réfraction du milieu de façon linéaire sous l'effet d'un champ électrostatique.

durée proche de celle de l'entrée. En utilisant des systèmes dispersifs, on peut faire parcourir aux différentes longueurs d'onde des chemins optiques différents. Rappelons que la durée d'une impulsion laser est inversement proportionnelle à sa largeur spectrale. Pour une impulsion de forme gaussienne on a :

$$\Delta\nu\Delta t > 0,441 \quad (\text{II.1})$$

où $\Delta\nu$ est la largeur spectrale (en Hz) et Δt est la durée d'impulsion (en s). Une impulsion femtoseconde possède donc une large gamme de longueurs d'onde. A l'aide d'un système dispersif (comme des réseaux de diffraction par exemple), on peut produire des décalages temporels suffisamment importants entre ces différentes composantes spectrales, ce qui se traduit par un allongement de l'impulsion en durée lorsque les longueurs d'onde plus courtes sont retardées par rapport aux longueurs d'ondes plus longues (on parle alors de dispersion « positive »). Après l'étireur, on obtient alors des impulsions d'une durée d'environ 250 ps. Après amplification, ces impulsions sont recomprimées en introduisant une dispersion « négative » dans le système (les composants avec les longueurs d'onde plus grandes parcourent des chemins optiques plus longs).

Une des particularités de la chaîne d'ELYSE est la présence, par conception, de deux compresseurs : le premier reçoit les impulsions amplifiées avec une fréquence de 1 à 50 Hz et les comprime pour obtenir des impulsions picosecondes destinées à l'accélérateur d'électrons et aux expériences de radiolyse. Le second reçoit les impulsions restantes (de 950 à 999 par seconde) et les comprime pour produire des impulsions femtosecondes pour les expériences de photolyse.

5) Caractérisation des impulsions

La durée des impulsions obtenues par l'oscillateur *Tsunami* et l'amplificateur *Spitfire* étant trop courtes pour être directement mesurées par des moyens électroniques classiques (comme des détecteurs à photodiodes ou des caméras à balayage de fente), elles sont mesurées et caractérisées par d'autres moyens en deux points : avant l'entrée de l'amplificateur et à sa sortie.

Après la sortie de l'oscillateur *Tsunami* et avant l'entrée de l'amplificateur, une partie du faisceau est dirigée vers un autocorrélateur double en temps réel (« *Femtoscope* », *MC2 s.a.r.l.*). Cet autocorrélateur à balayage utilise une configuration analogue à celle d'un interféromètre de Michelson : son schéma intérieur est donné dans la figure II.7. Le faisceau d'entrée est divisé au moyen d'une lame séparatrice en deux demi-faisceaux pour chacun des deux bras de l'interféromètre. Un des deux bras est mobile et le coin de cube CC1 est relié à un élément vibrant qui permet de balayer une distance définie à une fréquence faible d'environ 30 Hz. En passant une deuxième fois la lame séparatrice, les deux faisceaux sont soit parallèles (figure II.7a) dans le cas de l'autocorrélation intensimétrique (autocorrélation en intensité ou autocorrélation sans fond), soit confondus (figure II.7b) dans le cas de l'autocorrélation interférométrique. Les deux demi-faisceaux sont ensuite focalisés sur un cristal non-linéaire. Un filtre permet d'éliminer la fréquence fondamentale et de détecter le flux émis à la deuxième harmonique sur un photomultiplicateur.

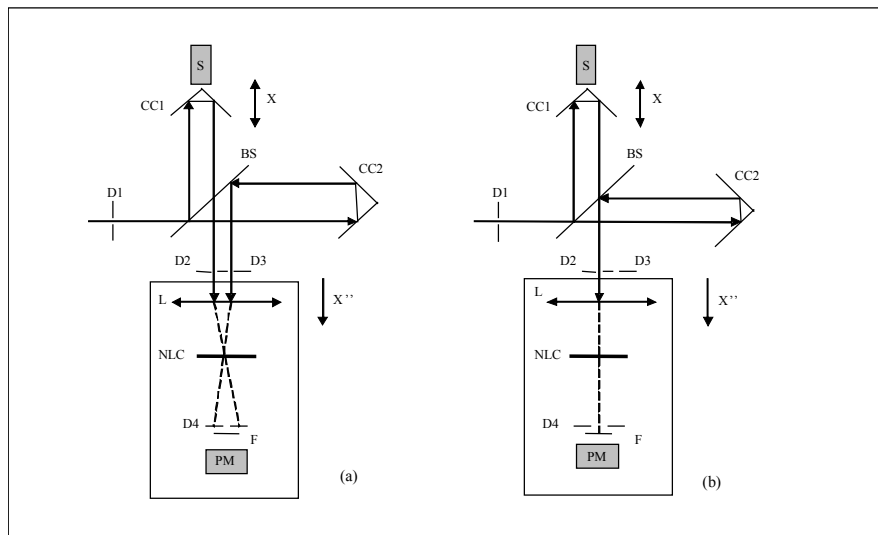


Figure II.7. Schémas de principe de l'autocorrélateur par interférométrie de Michelson.
 (a) autocorrélation intensimétrique, (b) autocorrélation interférométrique.
 CC1 = Coin de cube mobile ; CC2 = Coin de cube fixe ; BS = Lame séparatrice ;
 NLC = Cristal non linéaire ; PM = Photomultiplicateur ; D1-D4 = diaphragmes.

Dans la configuration de l'autocorrélation intensimétrique, le cristal non-linéaire est orienté de telle sorte que le doublage ne puisse pas se produire avec un seul des deux faisceaux : la superposition spatiale et temporelle de deux demi-faisceaux est en effet nécessaire pour que la deuxième harmonique soit produite. L'intensité de la deuxième harmonique est proportionnelle au recouvrement entre les profils des deux impulsions, et elle est donc nulle quand il n'y a pas de recouvrement. Le maximum d'intensité du doublage se

produit lorsque le recouvrement entre les deux impulsions est total (c'est-à-dire quand il n'y a pas de délai entre les arrivées des deux impulsions sur le cristal non-linéaire). La translation d'un des bras change le délai et entraîne un profil d'intensité correspondant à la convolution des profils temporels des deux impulsions. La durée réelle de l'impulsion s'obtient donc par déconvolution de ce profil d'intensité. Le facteur de la déconvolution est 1,41 pour un profil gaussien et 1,55 pour un profil sécante hyperbolique.

Dans la configuration de l'autocorrélation interférométrique, les deux demi-faisceaux sont superposés à la sortie de l'interféromètre et vont interférer avant le doublage de fréquence. En l'absence de recouvrement temporel, chacun des deux demi-faisceaux va produire un signal de deuxième harmonique proportionnel à son intensité. Par conséquent, le signal total de seconde harmonique mesuré est proportionnel à $2I$ (où I est l'intensité de chacun des deux demi-faisceaux). En revanche, quand les deux demi-faisceaux interfèrent totalement et sans décalage temporel, ils s'ajoutent en phase, et l'intensité à la fréquence fondamentale sera $4I$ et à la fréquence double $16I$ soit 8 fois supérieur au cas précédent. Les autres cas donneront une intensité de doublage entre ces deux valeurs extrêmes.

Les méthodes qui viennent d'être décrites sont utilisées dans les situations où les impulsions à mesurer ont un taux de répétition élevée et ne possèdent pas de fortes énergies comme c'est le cas aux premières étapes de la chaîne laser (après l'oscillateur et avant l'amplificateur). La détection donne alors une valeur moyenne sur le grand nombre d'impulsions. Pour caractériser les impulsions à la sortie de l'amplificateur, où le taux de répétition est moins élevé, il faut utiliser des méthodes d'autocorrélation monocoup.²⁰

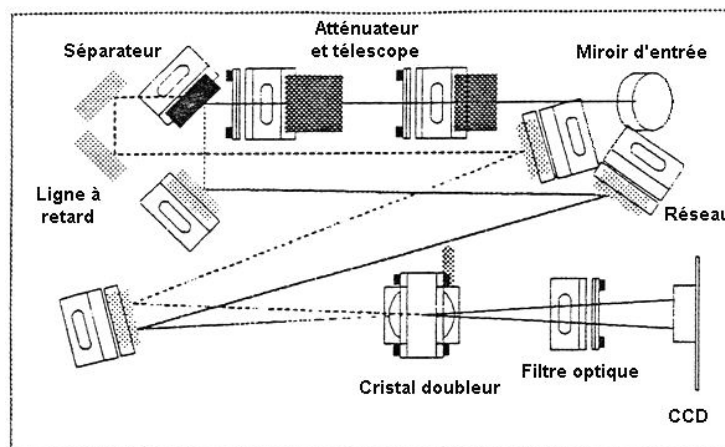


Figure II.8. Schéma interne de l'autocorrélateur monocoup.

Dans notre système, la caractérisation des impulsions issues de l'amplificateur se réalise donc par un autocorrélateur monocoup (« SSA » - *Positive Light*) dont le schéma intérieur est présenté sur la figure II.8.

Le principe de son fonctionnement est simple : le faisceau est divisé en deux parties qui sont envoyées vers un cristal non-linéaire doubleur selon un petit angle. La petite inclinaison ainsi induite entre les fronts d'onde des deux demi-faisceaux se traduit par un délai temporel et la forme du signal à fréquence double généré dans le cristal sera une trace d'autocorrélation entre ces deux demi faisceaux.

Les caractérisations réalisées par les méthodes que je viens de présenter permettent donc de caractériser les impulsions en sortie de chaîne laser. Les impulsions sont d'une durée de 110 fs, à une longueur d'onde centrée à 790 nm et possèdent une énergie proche de 1 mJ.

B. Spectroscopie « pompe – sonde »

1) Introduction

Les méthodes de type « pompe-sonde » se sont développées à partir du moment où les lasers ont eu des durées d'impulsions significativement plus courtes que la résolution temporelle des détecteurs optiques et des méthodes classiques de détection. Le principe de cette méthode est de perturber (*via* un dépôt d'énergie) un système par une première impulsion excitatrice (la « pompe ») et d'observer ensuite l'évolution du système avec une deuxième impulsion observatrice (la « sonde ») ; en faisant varier le retard temporel entre les deux impulsions, on peut reconstituer le « film » de l'évolution du système.

Ces notions ont pour la première fois été utilisées en 1899 dans une expérience réalisée par H. Abraham et T. Lemoine :²¹ afin d'étudier l'effet Kerr dans le disulfure de carbone (CS₂), un éclair de lumière initié par un arc électrique passait à travers la cellule de CS₂ après avoir parcouru un trajet ajustable. Le changement de la polarisation de la lumière a ainsi montré l'existence de l'effet Kerr. Ces travaux ont par ailleurs permis de constater que la transmission de la lumière au travers de la cellule était nulle pour des trajets optiques supérieurs à 4 mètres. Bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer la durée exacte de l'effet

Kerr, il en a été déduit que celle-ci devait être inférieure à 10 ns (aujourd'hui les études femtosecondes ont montré que la durée de l'effet Kerr est de l'ordre de 2 ps).

Dans les années 1950, R. G. W. Norrish et G. Porter utilisèrent des techniques de photolyse éclair pour induire des réactions photochimiques et les étudier par des méthodes spectrographiques en introduisant un délai allant de quelques microsecondes à quelques millisecondes entre le déclenchement du processus et la détection spectrale ;²²⁻²⁵ ces travaux ont été récompensés par le prix Nobel de Chimie en 1967.

Mais c'est l'invention du laser qui révolutionna le domaine de la spectroscopie résolue en temps. En l'espace de 30 ans (entre les années 1960 et 1990), l'observation des phénomènes dits « rapides » s'est améliorée de 6 ordres de grandeur, de la nanoseconde (10^{-9} s) à la femtoseconde (10^{-15} s).²⁶

2) Principe général

Le principe général de la méthode pompe – sonde est de faire passer les molécules d'un système d'un état fondamental à un état excité par le biais d'une impulsion excitatrice (impulsion pompe). Un paquet d'onde est alors produit sur la surface d'énergie potentielle de l'état excité et l'évolution de ce paquet d'onde est suivie par une impulsion observatrice (impulsion sonde). On peut introduire un décalage temporel entre les deux impulsions, ce qui permet de suivre l'évolution du signal en fonction du temps.

Les faisceaux pompe et sonde peuvent avoir des longueurs d'onde identiques ou non en fonction des énergies nécessaires pour les transitions électroniques. L'effet de la pompe sur le système peut alors être étudié de deux façons :

- par l'observation des modifications du système après l'excitation par la pompe et par la comparaison avec son état avant l'excitation (exemple des techniques d'absorption résolue en temps) ;
- par l'étude des nouveaux effets produits par la sonde elle-même (exemple de la fluorescence induite).

Dans une expérience de spectroscopie d'absorption résolue en temps, on étudie la différence d'absorption du système après l'excitation (le passage de la pompe déterminant l'origine des temps ou « temps zéro ») à l'aide du faisceau sonde. Dans une expérience de ce type, il y a, la plupart du temps, un troisième faisceau (souvent une partie du faisceau sonde) qui passe ou non à travers le système non perturbé (molécules non excitées) et qui sert donc de référence par rapport au faisceau sonde en présence de la pompe (figure II.9).

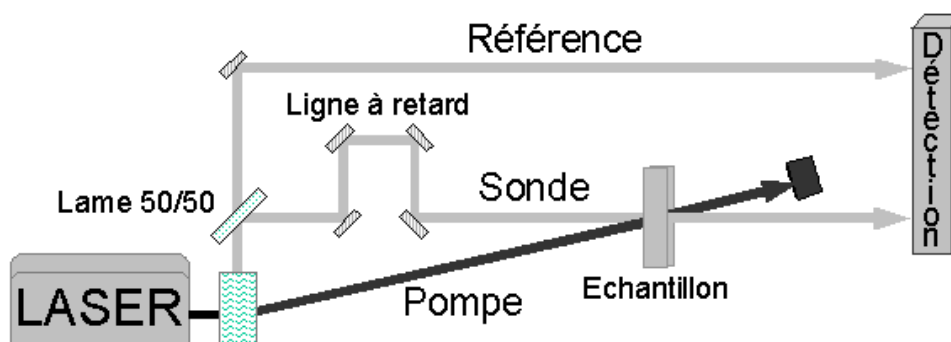


Figure II.9. Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption par la méthode pompe – sonde.

L'absorbance de l'échantillon est alors calculée par la méthode suivante : on appelle $I_s(\lambda, t)$ (respectivement $I_r(\lambda, t)$) l'intensité de la sonde (de la référence) à un instant t et $I_s(\lambda, t < 0)$ ($I_r(\lambda, t < 0)$) l'intensité de la sonde (de la référence) à un instant t avant le passage de la pompe ; la variation d'absorbance induite par le passage de la pompe est alors :

$$\Delta A(\lambda, t) = \log\left(\frac{I_r(\lambda, t)}{I_s(\lambda, t)}\right) - \log\left(\frac{I_r(\lambda, t < 0)}{I_s(\lambda, t < 0)}\right) \quad (\text{II.2})$$

Pour réaliser nos expériences, nous avons mis au point un montage d'absorption transitoire (figure II.10) selon les critères suivants :

- stabilité de l'alignement optique dans toutes les configurations de délai temporel (alignement maintenu le long de la ligne à retard optique) ;
- minimisation des distorsions optiques induites par les éléments optiques lors de la propagation des faisceaux (voir point 7) ;
- optimisation du rapport signal sur bruit (voir partie C).

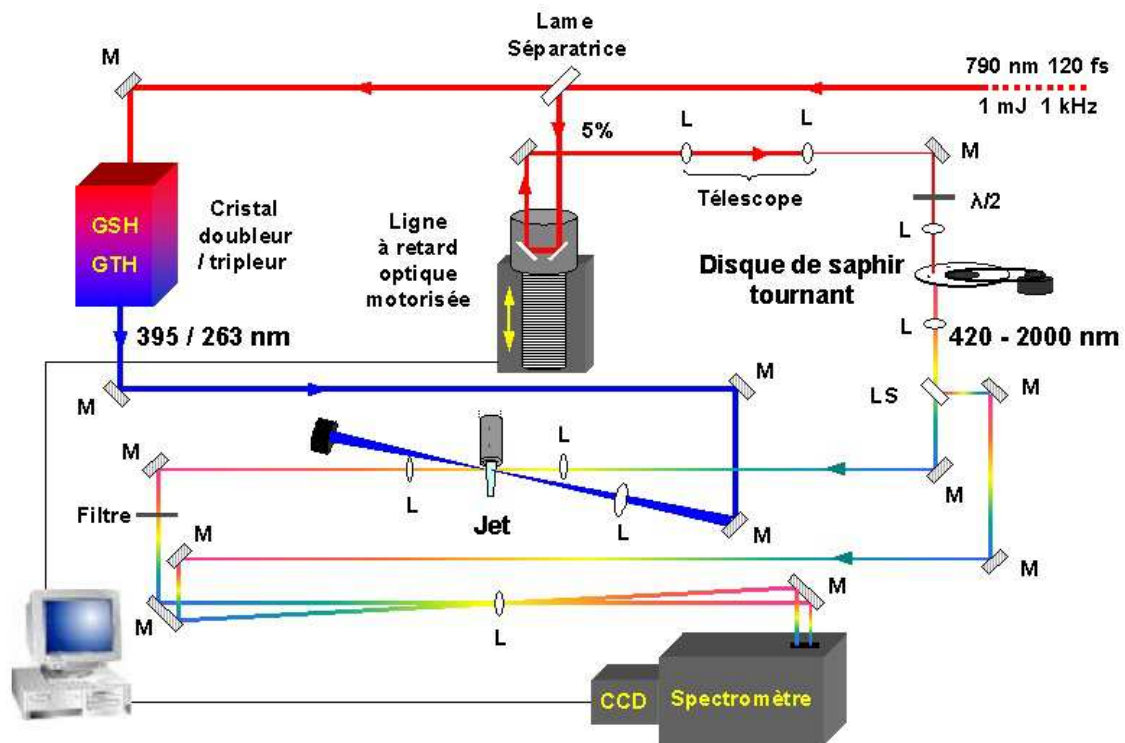


Figure II.10. Schéma global du montage pompe – sonde d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde (M = miroir, L = lentille, LS = lame séparatrice, $\lambda/2$ = lame demi-onde).

3) Impulsions « pompe » : génération d'harmoniques.

Dans notre montage expérimental, 95 % de l'énergie du faisceau initial est prélevée et envoyée vers un système doubleur (ou tripleur) de fréquence (« TP-1A », *Uniwave Technology*) afin de générer le faisceau pompe. En utilisant ce système, on peut choisir la deuxième (395 nm) ou la troisième (263 nm) harmonique de la fréquence fondamentale du faisceau initial (à 790 nm). De cette façon, nous pouvons adapter le faisceau pompe au système que l'on souhaite étudier. La génération de troisième harmonique est la combinaison de deux processus non-linéaires de second ordre :

- la génération de deuxième harmonique :

$$\omega_1 + \omega_1 = \omega_2 \quad (\text{II.3})$$

- la génération de la somme de fréquences :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (\text{II.4})$$

où ω_1 , ω_2 et ω_3 sont les fréquences fondamentale, double et triple. Afin de générer la troisième harmonique, on génère tout d'abord la seconde harmonique de la fréquence fondamentale par un cristal non-linéaire, et ensuite on génère la somme de cette harmonique avec la partie résiduelle (*idler*) de la fréquence fondamentale à l'aide d'un deuxième cristal non-linéaire. Afin d'obtenir la fréquence double, il suffit de contourner la génération de somme de fréquences.

La figure II.11 montre un schéma général du doubleur / tripleur. Le faisceau initial passe par une lame demi-onde à l'entrée du système et par un système télescopique pour réduire le diamètre de la tâche d'un facteur 2/3. Il traverse ensuite un cristal de BBO (bêta borate de baryum) de type I d'une épaisseur de 1 mm dans lequel on génère la seconde harmonique. Après la génération de deuxième harmonique, il y a un délai temporel entre la partie harmonique et la partie à la fréquence fondamentale qui reste dans le faisceau. On utilise alors une ligne à retard pour compenser ce délai, qui est le plus souvent constituée d'au moins deux lames séparatrices, quelques miroirs et une table de translation. Elle fonctionne en trois étapes :

- séparation des deux parties du faisceau ;
- chaque partie traverse des trajets optiques de longueurs différentes et donc le délai entre les deux parties est ajusté à l'aide de la table de translation ;
- ensuite, les deux parties se croisent et se recombinent grâce à une deuxième lame séparatrice.

Ce système présente cependant quelques désavantages :

- le besoin de plusieurs éléments optiques et mécaniques ;
- l'étape de recombinaison peut être très difficile, le recouvrement spatial et temporel des deux parties étant très sensible à la position des composants du système.

Ce système étant cher, complexe et volumineux et afin de surmonter ces problèmes dans le générateur de troisième harmonique *TP-1A*, le constructeur a opté pour une autre solution : une plaque de compensation temporelle (*Time Plate* ou TP). Il s'agit d'un cristal biréfringent (d'une épaisseur de 2 mm) monté sur une plaque pivotante. En traversant le cristal, une des deux parties (harmonique ou fondamentale) du faisceau voit l'indice de réfraction ordinaire, n_o , et l'autre l'indice de réfraction extraordinaire, n_e , du cristal. Par

conséquent, ces deux parties le traversent à des vitesses différentes. Le cristal est orienté de telle façon qu'on peut modifier le décalage temporel entre les deux composants du faisceau en ajustant le positionnement par rapport à l'un de ses axes (l'angle d'attaque entre le faisceau et la surface du cristal, θ). Une fois les deux parties du faisceau synchronisées, elles sont dirigées vers un deuxième cristal non-linéaire (dans notre système, un cristal BBO de type I d'1mm d'épaisseur) pour produire la troisième harmonique par somme de fréquences.

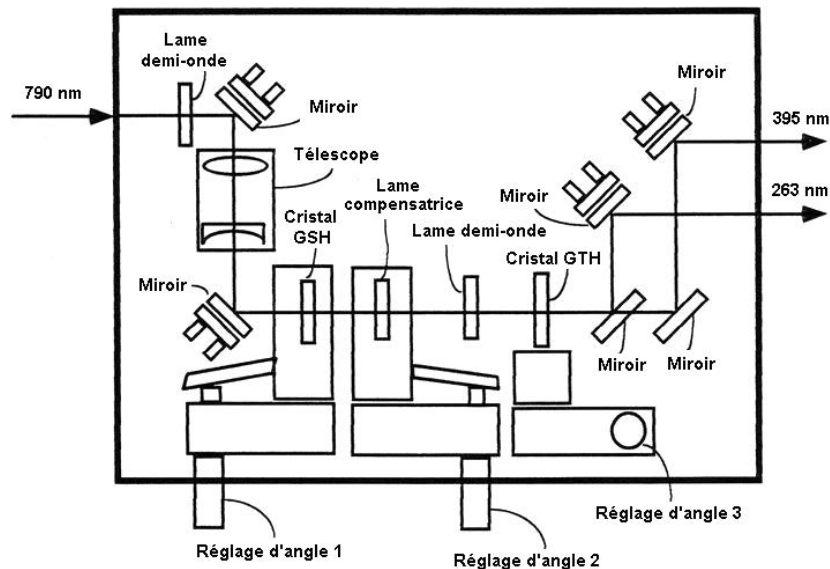


Figure II.11. Schéma du générateur de deuxième / troisième harmonique.

Il faut noter que, malgré le rendement assez faible de la génération de troisième harmonique (autour de 10 %), l'énergie crête des impulsions à 263 nm peut excéder le terrawatt et ainsi potentiellement endommager l'échantillon ou la cellule qui le contient et les composants optiques. En sortie de doubleur / tripleur, nous obtenons des énergies $> 200 \mu\text{J}$ pour la fréquence triple et d'environ $350 \mu\text{J}$ pour la seconde harmonique.

4) Impulsions « sonde » : génération d'un continuum de lumière blanche.

Le continuum de lumière blanche destiné à sonder l'échantillon est généré en focalisant le faisceau de base à 790 nm sur un disque mince (3 mm) de saphir par une lentille convexe (traitée anti-réflexion) de focale 50 mm. Afin d'éviter d'endommager le disque,

celui-ci est monté dans un support motorisé et tourne dans un plan perpendiculaire au faisceau (figure II.12).

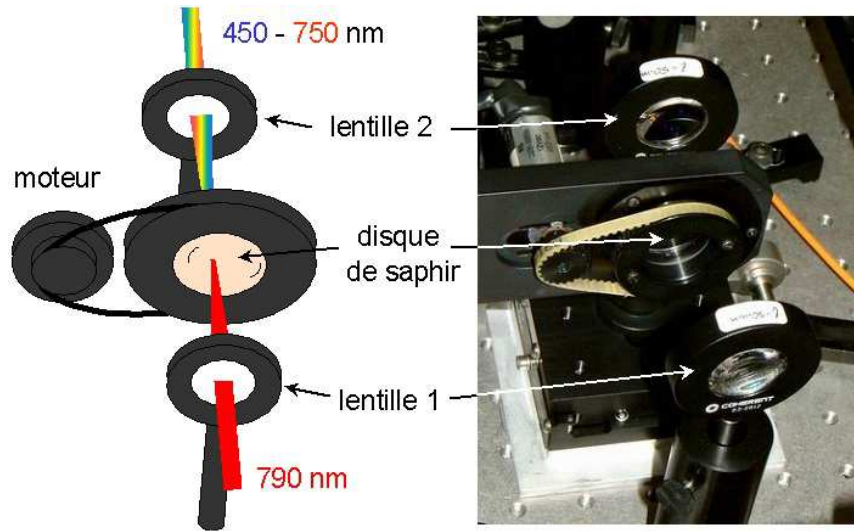


Figure II.12. Montage expérimental de génération du continuum de lumière blanche.

Les phénomènes physiques à l'origine de la génération d'un continuum de lumière blanche sont nombreux et complexes, et ces effets sont mélangés. Les principaux sont l'automodulation de phase, la génération paramétrique à quatre photons, la filamentation et la diffusion Raman stimulée. Mais dans un souci de synthèse, et ne souhaitant pas entrer dans des développements physiques pointus, nous nous limiterons au cas de l'automodulation de phase et son effet sur l'élargissement spectral. Je renvoie néanmoins le lecteur à une série de publications depuis la découverte jusqu'aux détails physiques de ces phénomènes.²⁷⁻⁴⁰

Dans un milieu non-linéaire, une impulsion de la forme d'une onde plane :

$$E(t, z) = E_0 e^{i(\omega_0 t - kz)} \quad \text{où} \quad k = \frac{\omega_0}{c} n(t) \quad (\text{II.5})$$

a un indice de réfraction qui dépend de son intensité selon :

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t) \quad \text{avec} \quad I(t) \propto |E(t)|^2 \quad (\text{II.6})$$

où n_0 est la partie linéaire de l'indice de réfraction du milieu et n_2 la partie non-linéaire de cet indice. La fréquence instantanée, qui est la dérivée de la phase, peut s'écrire sous la forme :

$$\omega(t) = \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} \frac{\partial n(t)}{\partial t} z \quad (\text{II.7})$$

On constate alors que la fréquence dépend de l'intensité :

$$\delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0 = -\frac{\omega_0 n_2}{2c} z \frac{\partial I(t)}{\partial t} \quad (\text{II.8})$$

La figure II.13 montre l'évolution de la fréquence avec l'intensité et au cours de la propagation de l'impulsion dans le temps. La pulsation instantanée varie donc entre le front avant et arrière de l'onde. De plus, la dispersion du milieu n'étant pas négligeable au regard de la largeur spectrale de l'impulsion, on obtient une impulsion élargie dont la partie rouge se propage plus vite que la partie bleue : en effet, avec un indice n_2 positif, de nouvelles basses fréquences apparaissent sur le front de montée de l'impulsion et de nouvelles hautes fréquences sur le front descendant.

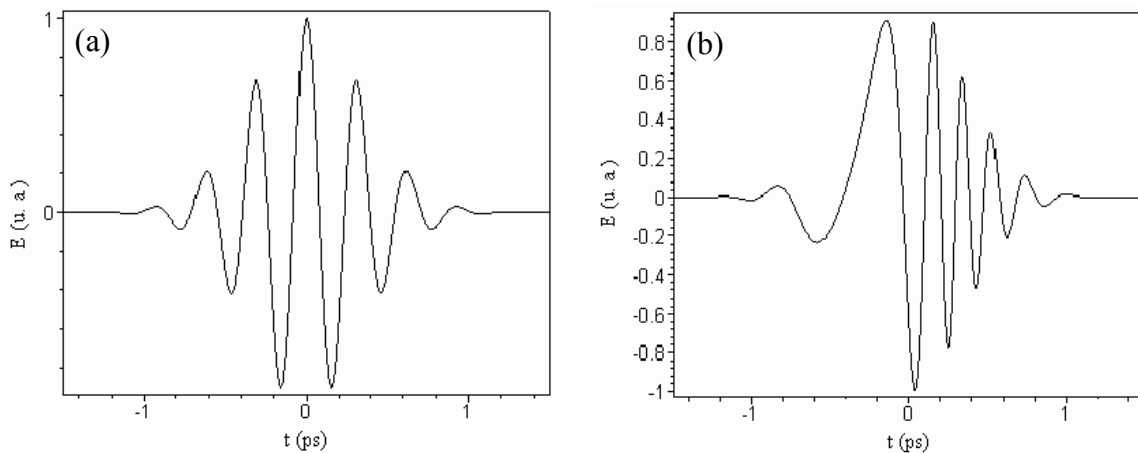


Figure II.13. (a) Impulsion gaussienne en propagation linéaire ; (b) Variation spectrale de l'impulsion gaussienne due à l'automodulation de phase.

Ces nouvelles fréquences ne sont pas synchronisées entre elles mais sont toujours confinées dans l'enveloppe de l'impulsion. Elles peuvent devenir des « graines » pour la génération de nouvelles fréquences non-existantes. Les équations (II.7) et (II.8) montrent que plus l'impulsion est courte, plus l'effet de l'automodulation de phase est important et qu'il faut donc moins d'énergie pour générer un continuum de lumière blanche. D'autre part, l'automodulation de phase est extrêmement sensible à la forme temporelle de la variation de phase.

Dans notre montage, nous pouvons changer l'énergie incidente à l'aide d'un diaphragme positionné devant une lame demi-onde, et en tournant la polarisation, on peut donc modifier la forme et/ou l'intensité du spectre du continuum (figure II.14).

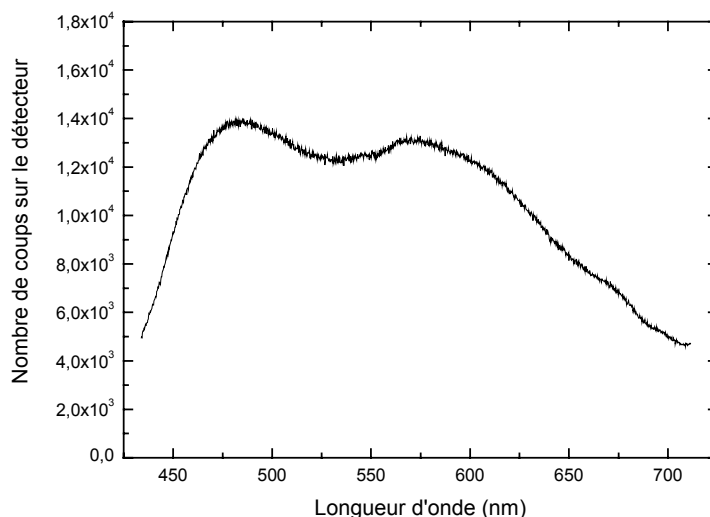


Figure II.14. Exemple de spectre de continuum de lumière blanche généré dans une lame de saphir de 3 mm.

Une fraction relativement importante du faisceau laser à 790 nm persiste encore dans le faisceau sonde après la génération du continuum. Cela gêne considérablement la détection et perturbe l'état des systèmes dans l'échantillon. C'est pourquoi on utilise un filtre de type passe-haut (en fréquence) en transmission qui permet le passage des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde centrale du faisceau initial (790 nm) à la sortie du continuum ainsi qu'une solution concentrée (1 mol L^{-1}) de sulfate de cuivre (CuSO_4) à l'entrée du détecteur.

5) Système de détection

Le faisceau sonde (après passage dans l'échantillon) et le faisceau référence, sont dirigés vers le système de détection constitué d'un spectrographe (*SpectraPro-300i*, Acton Research Corp.) et d'une caméra CCD (*NTE/CCD-1340/400-EMB*, Princeton Instruments). Un système de miroirs permet de placer les faisceaux l'un en dessous de l'autre le long de l'axe de la fente d'entrée du spectrographe, ce qui permet de les détecter simultanément. Les

deux faisceaux passent éventuellement au travers de filtres et de densités neutres afin de ne pas saturer le détecteur.

Le spectrographe / monochromateur dispose de trois réseaux de diffraction par réflexion dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.2. Nous avons effectué nos expériences à l'aide d'un réseau (*SpectraPro, Acton Research*) de 300 traits, blazé à 500 nm. La gamme spectrale de réponse optimale de ce réseau s'étend d'environ 330 nm à environ 900 nm.

Tableau II.2. Caractéristiques des réseaux du monochromateur.

Densité des traits (traits par mm)	Longueur d'onde optimale (nm)	Gamme spectrale optimale (nm)	Dispersion (nm/mm) à 500 nm
150	300	200 – 500	21
150	500	330 – 950	13
300	500	330 – 900	6,5

Les faisceaux pompe et référence sont diffractés par le réseau puis envoyés vers une caméra CCD qui couvre une large gamme spectrale (de 300 à 1000 nm, figure II.15). Le cœur de la caméra CCD est une matrice de 1340×400 pixels (photosites) dont la charge augmente lorsqu'ils reçoivent des photons. En considérant la dispersion de notre réseau linéaire, nous pouvons estimer la résolution spectrale de notre système sur la caméra CCD à environ 0,2 nm par pixel, soit une fenêtre totale d'environ 270 nm de large.

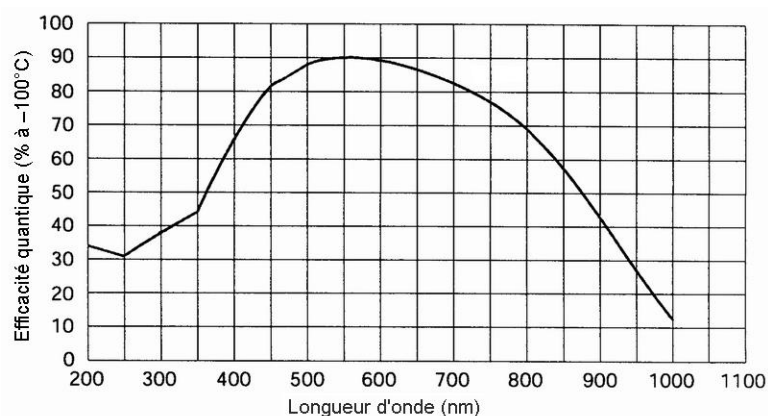


Figure II.15. Rendement quantique de la caméra CCD en fonction de la longueur d'onde.

6) Echantillons

Lors de nos expériences, nous avons essentiellement utilisé le faisceau pompe résultant de la génération de triple harmonique, c'est-à-dire à 263 nm. Du fait de la forte énergie de ce rayonnement UV, nous avons opté, en ce qui concerne les échantillons, pour l'utilisation d'un jet de liquide, afin d'obtenir un film extrafine de solution (300 μm d'épaisseur). Cette solution permet notamment de s'affranchir de la fluorescence du quartz, mais aussi des autres phénomènes parasites dus aux parois d'une cellule. Ce jet laminaire est produit par une buse de saphir (*V. Kyburz AG. type B*, figure II.16) reliée à une pompe à engrenage (*Cole-Parmer Instrument Co., modèle 75211-35*).

La qualité du jet dépend de façon sensible du débit de la pompe (figure II.16 a) et b)) et de la viscosité de la solution. Si le débit est trop élevé, des turbulences peuvent apparaître dans le jet, ce qui distord les signaux et modifie l'épaisseur traversée par les faisceaux. A l'inverse, si le débit est trop faible, la surface du jet ne sera pas suffisamment plane, et la solution ne sera pas renouvelée entre deux impulsions laser. Dans le cas de l'eau (dont la viscosité est de 1cP à 20°C), nous avons travaillé avec un débit voisin de 200 mL/min (figure II.16 .b) et à 10°C. En effet, ce léger refroidissement permet d'avoir une viscosité de l'ordre de 1,3 cP, ce qui permet d'obtenir un jet de bien meilleure qualité (plus laminaire) qu'à température ambiante.

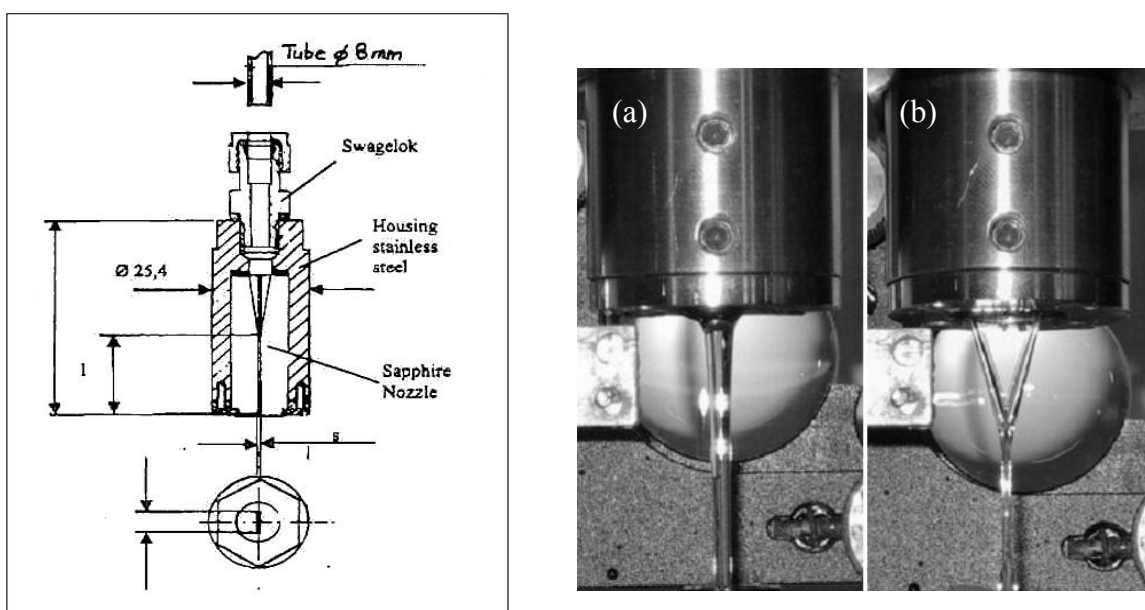


Figure II.16. Schéma interne de la buse de saphir et jet à débit (a) insuffisant et (b) suffisant.

Dans la figure II.17 est schématisé le principe de recouvrement des faisceaux pompe et sonde sur le jet de liquide. Les faisceaux pompe et sonde se croisent au niveau de l'échantillon avec un petit angle ($< 10^\circ$) du fait de l'encombrement des miroirs de renvoi des faisceaux sur l'échantillon. Par ailleurs, le faisceau pompe n'est pas focalisé au niveau de l'échantillon à cause de la forte intensité du faisceau à son point focal. Il faut également veiller à ne pas focaliser la pompe avant l'échantillon, car à forte intensité, il peut y avoir un point de « claquage » (ionisation de l'air)[†], ce qui fausse la mesure. Pour notre système, nous avons choisi une lentille avec une focale relativement longue (300 mm) et avons toujours focalisé le faisceau pompe quelques centimètres après l'échantillon (typiquement entre 7 et 11 cm).

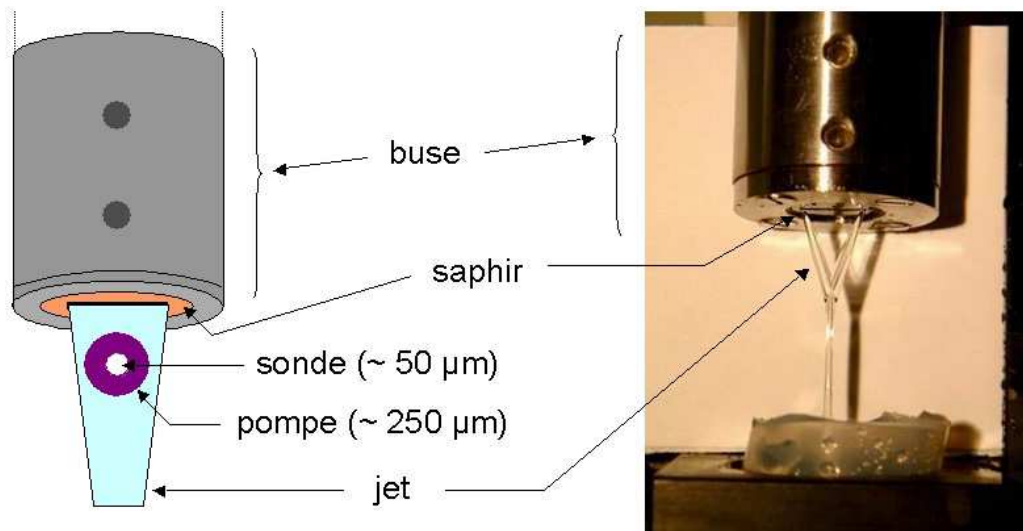


Figure II.17. Schéma du recouvrement des faisceaux pompe et sonde au niveau du jet.

Afin d'éviter la présence de particules ou d'impuretés dans le jet, qui pourraient créer des défauts dans le flux et finir par obstruer la buse, nous avons surmonté cette dernière d'un porte-filtre en Téflon dans lequel on peut positionner des filtres (eux-mêmes en Téflon) de porosités différentes (nous avons le plus couramment utilisé une porosité de 10 µm). Le support de la buse est monté sur un système mobile qui permet des déplacements dans les trois plans de l'espace.

Enfin, pour faciliter la mise au point du recouvrement entre les impulsions pompe et sonde, nous avons installé un support comportant une cible (en l'occurrence un trou de 100 à 300 µm de diamètre) sur le côté de la buse à hauteur du jet (figure II.18). Ceci permet en effet,

[†] A pression atmosphérique, la tension de claquage de l'air correspond à 3×10^4 V/cm.

après l'alignement préalable des faisceaux jusqu'au monochromateur en l'absence de jet, de régler les faisceaux sonde puis pompe afin de les faire passer par le trou cible. Le jet de solvant est ensuite interposé au trajet des faisceaux en translatant le système du trou vers le jet dans la direction perpendiculaire à l'axe de trou.

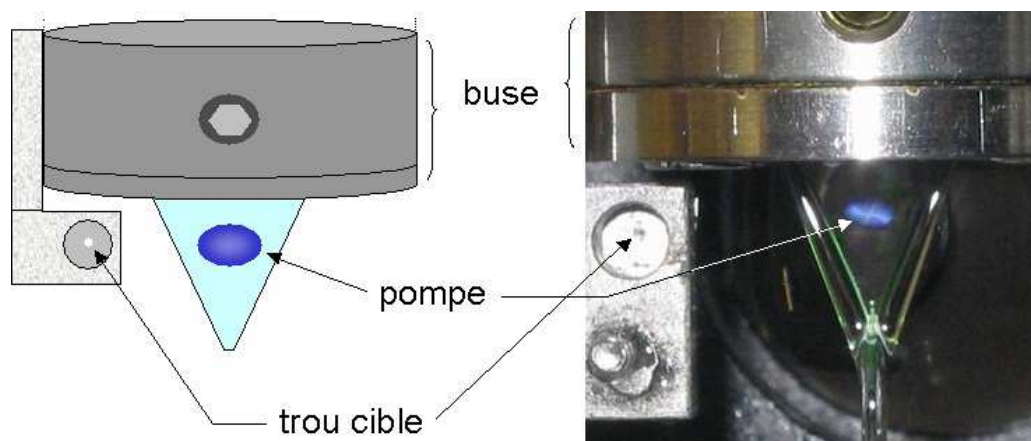


Figure II.18. Schéma et photo du trou-cible à hauteur du jet et de l'image de la pompe sur le jet.

7) Focalisation et aberrations optiques

Après sa génération, le continuum de lumière blanche est dirigé vers une seconde lentille afin de le rendre parallèle. Il faut cependant noter que la distribution des longueurs d'onde dans la section du continuum n'est pas homogène. En effet, la partie extérieure de la tâche contient essentiellement des grandes longueurs d'onde (rouge) tandis que la partie centrale contient plus ou moins toutes les longueurs d'onde. Pour diminuer les longueurs d'onde « rouges » (proches de la longueur d'onde initiale du laser) qui peuvent gêner la détection, on ne sélectionne que la partie centrale du continuum à l'aide d'un diaphragme. Après le passage à travers ce diaphragme, le faisceau du continuum est divisé en deux par une lame séparatrice 50/50 : le faisceau sonde est dirigé vers l'échantillon et le faisceau référence est directement envoyé vers le détecteur.

Le faisceau sonde est focalisé sur l'échantillon par une lentille de 50 mm de focale, ce qui permet d'obtenir une tâche d'un diamètre de l'ordre de 50 μm . L'ensemble des éléments optiques du montage (lentilles, miroirs, lames) induisant des aberrations chromatiques (figure II.19), la large bande de longueurs d'onde du continuum peut donc avoir une dispersion

spatiale, c'est-à-dire des longueurs d'onde positionnées dans différents endroits de la tâche du faisceau, en particulier si l'on utilise une lentille plan-convexe classique. Or, la distribution d'énergie dans la section du faisceau pompe sur l'échantillon n'étant pas parfaitement homogène, les différentes longueurs d'onde « voient » des intensités de pompe différentes et donc des concentrations différentes en espèces excitées. Afin de diminuer l'effet de ces aberrations chromatiques, nous avons finalement opté pour l'utilisation d'un doublet achromatique ($f = 50$ mm) pour focaliser le faisceau sonde sur l'échantillon, et avons constamment veillé à garder un diamètre de faisceau pompe sur l'échantillon assez grand (de l'ordre de trois fois plus grand) par rapport au diamètre du faisceau sonde. Un doublet achromatique est l'association d'une lentille convergente et d'une lentille divergente dont les aberrations chromatiques longitudinales sont de signe contraire mais de mêmes valeurs absolues (figure II.20).

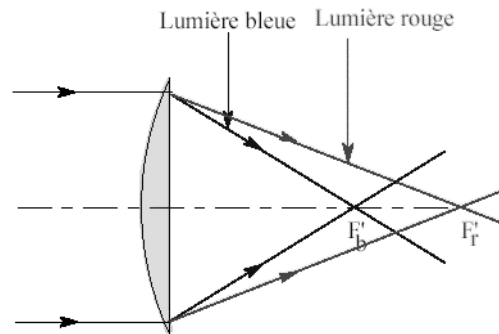


Figure II.19. Aberration chromatique induite par une lentille plan convexe classique.

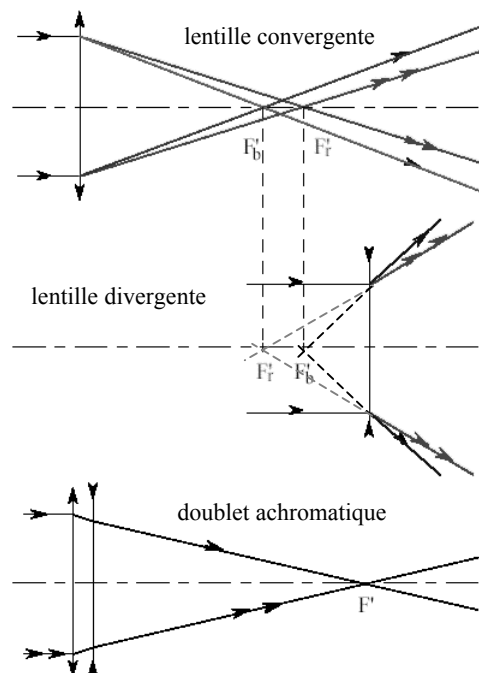


Figure II.20. Principe de l'association de deux lentilles pour former un doublet achromatique.

La figures II.21 illustre la comparaison de la distribution de trois longueurs d'onde dans un faisceau focalisé par une lentille classique et une achromatique.

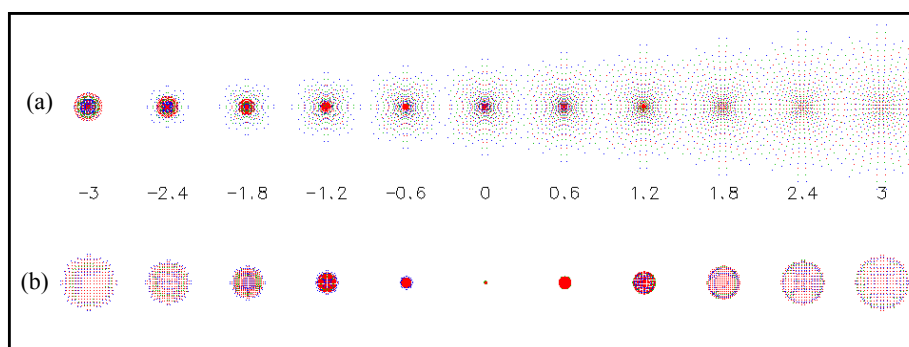


Figure II.21. Distribution de trois longueurs d'onde (450, 580 et 720 nm) en fonction de la distance (en cm) par rapport au plan focal après passage au travers d'une lentille de 50 mm de focale :

(a) plan convexe (b) doublet achromatique.

C. Traitement du signal

1) Acquisition des signaux

a) Elimination des signaux parasites

Dans une expérience pompe – sonde, l'impulsion pompe perturbe l'échantillon au temps $t = 0$, puis l'impulsion sonde traverse le système perturbé après un délai Δt introduit *via* une ligne à retard optique. Le système de détection mesure l'intensité du faisceau avant et après la perturbation du système par la pompe (respectivement, $I_{S0}(\nu)$ et $I_S(\nu, \Delta t)$). En employant la loi de Beer – Lambert, on peut écrire :

$$I_S(\nu, \Delta t) = I_{S0}(\nu)10^{-\varepsilon_\nu N(\Delta t)l} \quad (\text{II.9})$$

où ε_ν est le coefficient d'extinction molaire à la fréquence ν , $N(\Delta t)$ la concentration des espèces excitées au temps Δt et l l'épaisseur de l'échantillon. La variation de l'absorbance sera alors définie par l'expression :

$$\Delta A(\nu, \Delta t) = \log \frac{I_{S0}(\nu)}{I_S(\nu, \Delta t)} = \varepsilon_\nu N(\Delta t) l \quad (\text{II.10})$$

La caméra CCD numérise l'intensité lumineuse des faisceaux lui parvenant, et transmet l'information à un ordinateur en vue de leur traitement. Pour mesurer un spectre d'absorption transitoire, la prise en compte seule du faisceau sonde avant et après la pompe ne suffit pas : en effet, des signaux parasites (lumière ambiante, bruit électronique, fluorescence ou émission de l'échantillon excité) sont compris dans l'information transmise à l'ordinateur, donc il est nécessaire de s'en affranchir. Par ailleurs, les spectres des faisceaux sonde et référence peuvent ne pas être exactement superposables, notamment à cause des trajets optiques différents qu'ils parcourent. Pour prendre en considération tous ces effets, nous devons donc mesurer :

- le spectre des faisceaux référence, $I_R(\nu, \Delta t)$, et sonde, $I_S(\nu, \Delta t)$, en présence de la pompe ;
- la distribution spectrale de la pompe en l'absence des faisceaux sonde et référence ($I_{RF}(\nu)$, $I_{SF}(\nu)$) ;
- les distributions spectrales $I_{S0}(\nu)$ et $I_{R0}(\nu)$ des signaux sonde et référence sans pompe ;
- les signaux $I_{n1}(\nu)$ et $I_{n2}(\nu)$ détectés en l'absence de tous faisceaux : dans ce cas, la caméra détecte le bruit électronique et la lumière de fond.

Finalement la densité optique réelle induite par l'impulsion pompe à un délai donné Δt , est donnée par l'expression :

$$\Delta A(\nu, \Delta t) = \log \left(\frac{I_{R0}(\nu, \Delta t) - I_{RF}(\nu)}{I_S(\nu, \Delta t) - I_{SF}(\nu)} \right) \left(\frac{I_{S0}(\nu) - I_{n2}(\nu)}{I_{R0}(\nu) - I_{n1}(\nu)} \right) \quad (\text{II.11})$$

Il faut noter que les impulsions sonde elles-mêmes peuvent induire une émission de l'échantillon (mais plus rarement).

b) Optimisation du rapport signal / bruit

Une des difficultés majeures dans l'obtention d'un signal de bonne qualité (rapport signal sur bruit important) est la minimisation des informations parasites. En effet, l'image mesurée par un détecteur CCD est entachée de divers bruits, variations imprédictibles, non reproductibles et non corrélées entre pixels : bruit de lecture, bruit thermique, parasites, bruit

de numérisation. La source lumineuse observée est elle-même sujette à des variations aléatoires qui produisent une incertitude sur le flux mesuré (bruit de photons). Le bruit étant une variable aléatoire, on estime son amplitude à l'aide d'une valeur moyenne (écart-type).

Plusieurs types de bruits sont donc à prendre en compte :

- Le **bruit de lecture** : il est dû, d'une part, à l'efficacité du transfert de charges, et d'autre part, à la précision de l'amplification analogique. Ces deux quantités diminuent quand la vitesse de lecture du détecteur de la caméra CCD augmente. Les caméras CCD présentent typiquement un bruit de lecture compris entre 10 et 100 électrons par pixel. Le bruit de lecture intervient une fois lors de chaque mesure de façon indépendante ; pour cette raison, la somme de plusieurs images n'est pas équivalente à une seule pose de la durée totale des poses élémentaires.

- Le **bruit thermique** : présent même en l'absence de lumière, il représente l'incertitude sur le nombre d'électrons générés spontanément durant la pose et la lecture, ce qui forme le courant d'obscurité. Ce bruit, d'amplitude aléatoire, dépend fortement de la température, et varie proportionnellement au temps de pose à une température donnée. Si N électrons sont générés spontanément, l'écart-type du bruit thermique est \sqrt{N} . Il faut donc, pour réduire le nombre d'électrons thermiques et donc réduire le bruit associé, refroidir la caméra CCD. Le nombre d'électrons thermiques générés par seconde est typiquement de l'ordre de 1 à 100 à 20°C ; ce nombre est divisé par deux à chaque fois qu'on refroidit de 6°. La température de notre capteur a été fixé à -20°C, ce qui permet de limiter le bruit thermique.

- Les **parasites** : ils sont une autre source de pollution, qui dépend de l'environnement électromagnétique et du blindage de la caméra CCD. Ils se traduisent le plus souvent par des pixels saturés sur l'image du détecteur.

- Le **bruit de numérisation** : c'est l'erreur moyenne commise en échantillonnant le signal analogique sur un nombre fini de pas-codeurs. L'écart type de cette erreur vaut $1/\sqrt{N}$ en pas-codeurs, où N est le nombre de bits du convertisseur, d'où l'intérêt à coder le signal analogique sur un grand nombre de pas-codeurs (le nombre de pas-codeurs est 2^N). Notre système est équipé par exemple d'une caméra 16 bits.

- **Le bruit de photons** : c'est une caractéristique intrinsèque à la source observée, qui ne dépend donc pas de l'instrument utilisé. Les photons émis, même s'ils proviennent d'une source constante et régulière, parviennent sur le détecteur de manière tout à fait aléatoire, ce qui est dû aux propriétés physiques de la lumière. Ainsi, la proportion de photons qui sera effectivement transformée en électrons est une caractéristique à la fois du type de capteur CCD et également de la longueur d'onde de la lumière. La statistique est la même que pour le bruit thermique : ce bruit est proportionnel au temps de pose et égal à la racine carrée du nombre de photons reçus.

Le **bruit total** est la moyenne quadratique des différents bruits parasitant le signal, ceux-ci étant indépendants. On peut donc l'écrire :

$$B_{total}^2 = B_{lecture}^2 + B_{thermique}^2 + B_{numérisation}^2 + B_{photons}^2 \quad (II.12)$$

Pour résumer, on peut donc dire que le rapport signal/bruit dépend essentiellement du nombre de photons capturés par la caméra CCD. Cependant, plus le temps de pose sera long, et plus la part de bruit de photons sera importante. Pour cette raison, et afin d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, il est nécessaire de trouver un bon compromis entre temps de pose et nombre des photons reçus par le capteur CCD.

Le mode d'acquisition utilisé lors de nos expériences est le suivant : un obturateur relié à la caméra s'ouvre (temps d'ouverture 300 ms), permettant ainsi l'arrivée d'un train d'impulsions sur le capteur, puis se ferme et l'ordinateur lit les charges accumulées sur les pixels, la procédure de lecture s'effectuant dans l'obscurité.

2) Traitement des signaux

Le programme d'acquisition *SuperAcq* (procédures illustrées dans la figure II.22), conçu au laboratoire par Behrouz Soroushian lors de sa thèse,⁴¹ fournit les intensités des faisceaux sonde et référence aux différentes longueurs d'onde pour un délai donné entre les impulsions pompe et sonde. On peut alors aisément calculer la densité optique en utilisant l'équation (II.11). Mais avant de pouvoir exploiter ces données spectrales, il est impératif de les corriger du décalage temporel induit par la dispersion des vitesses de groupe. Pour cela, un

logiciel a également été développé permettant de calculer les densités optiques aux différentes longueurs d'onde et de corriger les données spectrales par rapport à la courbe de dispersion du système.

a) Courbes de dispersion

Toutes les fréquences présentes dans le faisceau sonde ne se propagent pas avec la même vitesse à travers les éléments optiques ainsi que dans le milieu servant à générer le continuum lui-même.

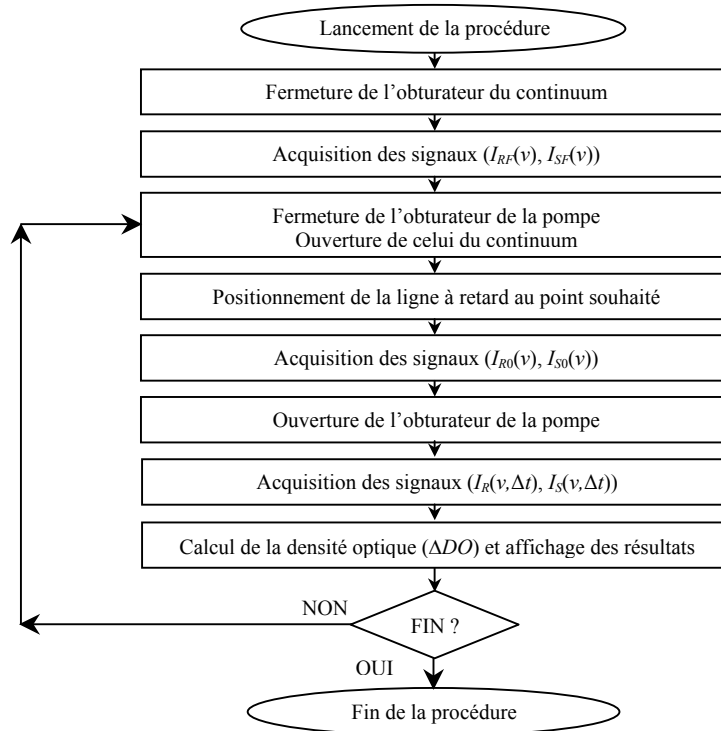


Figure II.22. Organigramme du programme de pilotage et d'acquisition des données.

Du fait de cette dispersion des vitesses de groupe, chaque longueur d'onde chemine avec sa propre vitesse et, dans un milieu à dispersion positive[†] par exemple, les longueurs d'onde hautes fréquences (« bleues ») prennent « de l'avance » par rapport aux longueurs d'onde basses fréquences (« rouges »), ce qui entraîne une séparation des composantes spectrales de l'impulsion. Par conséquent, pour des parcours géométriques identiques, les

[†] On parle de dispersion « positive » dans le cas de lentilles convexes (« positives ») et de dispersion « négative » dans le cas de lentilles concaves (« négatives »).

retards ne sont pas les mêmes pour toutes les longueurs d'onde. Afin de corriger ce décalage, il est nécessaire d'obtenir la courbe de dispersion du système. Pour cela on doit mesurer le zéro expérimental pour les différentes longueurs d'onde.

Quatre grandes méthodes expérimentales sont disponibles pour mesurer la courbe de dispersion d'un système :

- l'étude de la somme de fréquences des faisceaux pompe et sonde dans un cristal non linéaire : le maximum du signal est alors obtenu lorsque les deux impulsions coïncident parfaitement ;
- l'étude de l'effet Kerr dans un liquide comme l'hexane : une cellule contenant de l'hexane est positionnée entre deux polariseurs croisés. L'impulsion pompe est polarisée à 45° par rapport à ces deux polariseurs. L'impulsion sonde, dont le passage à travers le premier polariseur bloque la transmission à travers le second, voit sa polarisation tourner par effet Kerr lorsqu'elle est synchrone avec l'impulsion pompe, ce qui permet alors le passage du second polariseur. Cette méthode présente néanmoins deux désavantages : le phénomène a une très faible amplitude, et sa durée est très courte (de l'ordre de la durée d'impulsion soit environ 200 fs dans notre cas) ;
- l'étude de l'interaction à deux photons dans une solution de benzène/méthanol par exemple. Ici le blanchiment (diminution d'absorption) est produit par l'absorption de deux photons, un de la pompe et l'autre de la sonde. Ce phénomène instantané nécessite une coïncidence temporelle parfaite entre les deux impulsions pour atteindre le maximum ;
- l'absorption de deux photons dans une lame de verre (typiquement une lame de microscope) : à forte intensité (de l'ordre de 50 mW ou plus), une lame de verre absorbe deux photons (un à 395 nm et un de la sonde), ce qui permet d'observer une variation d'absorption et donc de déterminer le zéro.

C'est cette dernière méthode (figure II.23) que nous avons utilisée dans nos expériences pour obtenir la courbe de dispersion avec la pompe à 395 nm et l'apparition du signal de solvatation dans l'eau et les alcools à 263 nm.

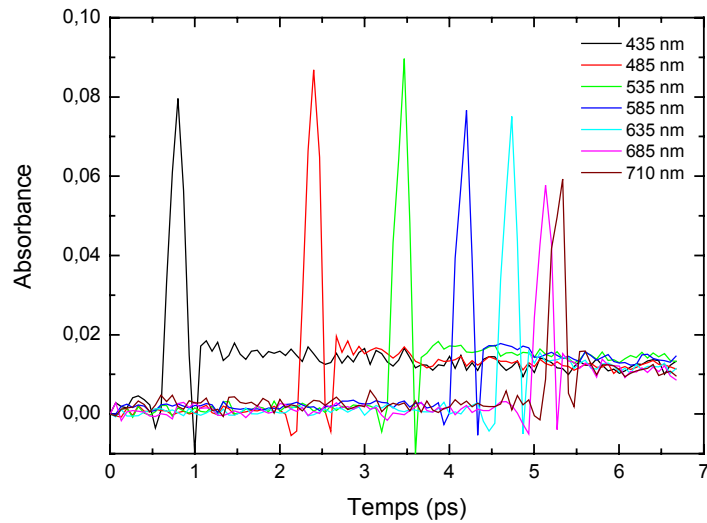


Figure II.23. Absorption de deux photons à 395 nm dans une lame de verre.

Il faut également mentionner qu'aux premiers temps de l'apparition du signal d'absorption apparaît une structure couramment nommée « artefact cohérent » (figure II.24) qui résulte de phénomènes non-linéaires induits par le recouvrement temporel des impulsions pompe et sonde. Cette « artefact » est un bon repère du temps zéro pour chaque longueur d'onde mais à l'inverse, il rend plus difficile l'exploitation des données aux courts délais de part sa structure complexe non encore élucidée.⁴²

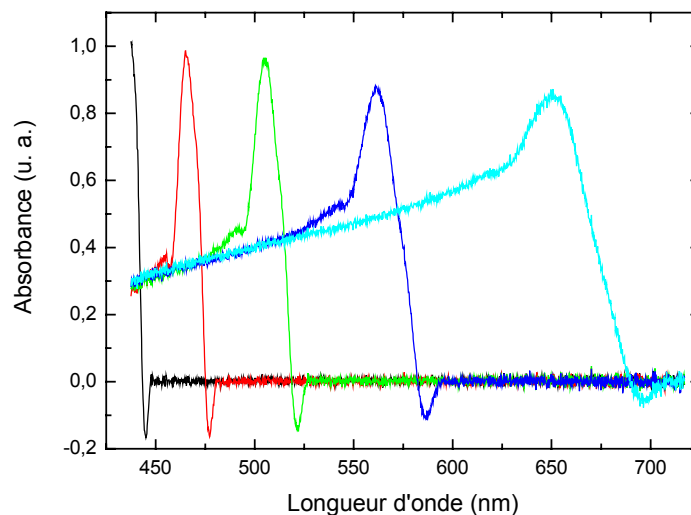


Figure II.24. Propagation de l'artefact cohérent sur quelques picosecondes à mesure de l'apparition du signal d'absorption.

Afin de déterminer l'équation de dispersion, nous avons tracé le temps correspondant à l'apparition de chacun des signaux en fonction de la longueur d'onde, en prenant comme point de départ la première longueur d'onde détectée. Ces points sont ensuite ajustés (ici par un polynôme de degré trois, figure II.25) ce qui permet d'obtenir la loi de dispersion de notre montage :

$$T(\lambda) = -51,18963 + 0,22925 \lambda - 3,27587 \times 10^{-4} \lambda^2 + 1,61831 \times 10^{-7} \lambda^3 \quad (\text{II.13})$$

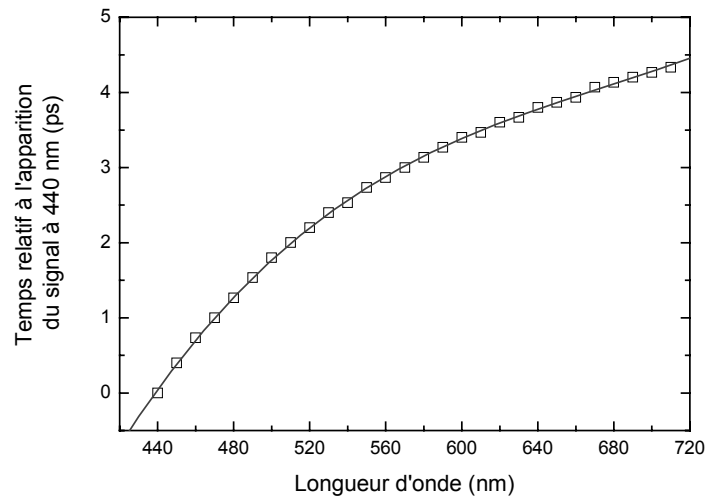


Figure II.25. Courbe de dispersion de la vitesse de groupe de notre montage expérimental.

Nous observons donc une dispersion d'environ 4,5 ps entre la première (435 nm) et la dernière (710 nm) longueur d'onde, ce qui est relativement important. Celle-ci est principalement due à la présence de lentilles chromatiques sur notre montage. Dans la configuration actuelle, cette dispersion nous contraint à réaliser des expériences avec une grande résolution temporelle (petits pas de temps) pour bien la définir. Ce n'est qu'après attribution des temps corrigés pour les densités optiques que l'on peut extraire les spectres correspondants aux cinétiques mesurées.

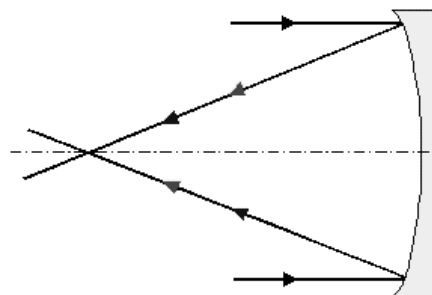


Figure II.26. Représentation des trajets optiques après réflexion sur un miroir concave.

Pour diminuer cette dispersion, l'utilisation de miroirs concaves (figure II.26) à la place des lentilles plan convexes paraît être une solution certes coûteuse mais avantageuse.

b) Logiciel de traitement

Une fois obtenue l'équation de dispersion, on peut l'appliquer pour corriger les signaux expérimentaux. Cette procédure de correction attribue de nouvelles valeurs « corrigées » de délais pour les densités optiques mesurées à chaque position de la table de translation et pour chaque longueur d'onde. Cependant, les délais correspondants aux différentes positions de la table de translation sont des valeurs discrètes, ce qui entraîne que pour certains temps, il n'est pas possible de trouver une valeur de densité optique parmi les données obtenues directement par l'expérience. Dans ce cas, nous employons une procédure d'extrapolation simple pour calculer cette valeur à partir des densités optiques des points voisins.

A chaque position de la ligne à retard, le programme calcule un spectre associé à un délai temporel géométrique τ . La valeur réelle t du retard pour cette position et à la longueur d'onde λ est donnée par l'expression :

$$t(\lambda) = \tau - T(\lambda) \quad (\text{II.14})$$

où $T(\lambda)$ représente l'équation de dispersion du système. Après avoir déterminé les fonctions $t(\lambda)$ l'utilisateur donne le retard commun t auquel il veut calculer la densité optique induite $\Delta DO(\lambda, t)$. A chaque longueur d'onde le programme trouve les valeurs expérimentales $i, i+1$ pour lesquelles nous avons la double inégalité :

$$t_i(\lambda) \leq t(\lambda) \leq t_{i+1}(\lambda) \quad (\text{II.15})$$

La valeur $\Delta DO(\lambda, t)$ est ensuite calculée par interpolation entre deux valeurs expérimentales adjacentes. Soient $\Delta DO_i(\lambda)$ et $\Delta DO_{i+1}(\lambda)$ les densités optiques obtenues pour deux temps donnés t_i et t_{i+1} , la densité optique, ΔDO , du temps intermédiaire t , est donnée par :

$$\Delta DO(\lambda, t) = \left(\frac{\Delta DO(\lambda)_{i+1} - \Delta DO(\lambda)_i}{t_{i+1} - t_i} \right) (t - t_i) + \Delta DO(\lambda)_i \quad (\text{II.16})$$

D. Sels de métaux et solvants

1) Sels de métaux

a) Sels de chlorures

Les sels de chlorure utilisés lors de cette étude ont tous plus ou moins les mêmes caractéristiques et présentent tous, à peu de chose près, une même dangerosité limitée. Leur aspect général est celui d'une poudre ou de cristaux blancs sans odeur caractéristique. Ces sels sont globalement hygroscopiques, ce qui nécessite quelques précautions de stockage en particulier, afin qu'ils ne soient pas contaminés par l'humidité ambiante. Tous ces sels présentent des risques d'irritation pour la peau, les yeux et le système respiratoire en cas de contact prolongé. Il faut cependant différencier certains d'entre eux : en particulier, le chlorure de lithium, comme tous les sels de ce métal, est nocif pour le système nerveux central, ce qui oblige à plus de précautions. A l'opposé, les chlorures de sodium et de potassium ne présentent que très peu de danger pour l'organisme.

La formulation, la pureté, le grade et la provenance des sels de chlorure utilisés sont résumés dans le tableau II.3 ci-dessous.

Tableau II.3. Caractéristiques et provenance des sels de chlorure employés dans cette étude.

Sel	Pureté	Grade	Fabricant
LiCl	≥ 99 %	<i>Pro Analyti</i>	Merck
NaCl	≥ 99,8 %	<i>Analytical Reagent</i>	Riedel-deHaën
KCl	99+ %	<i>ACS Reagent</i>	Aldrich
CsCl	99 %	/	Aldrich
NH ₄ Cl	pur	<i>Pur Cristallisé</i>	Prolabo
MgCl ₂ , 6H ₂ O	99 %	<i>ACS Reagent</i>	Aldrich
CaCl ₂ , 2H ₂ O	≥ 99,5 %	/	Fluka
SrCl ₂	99 %	<i>ACS Reagent</i>	Aldrich
BaCl ₂ , 2H ₂ O	99 %	<i>ACS Reagent</i>	Aldrich
TbCl ₃ , 6H ₂ O	99,9 %	<i>REacton</i>	Alfa Aesar

L'un des facteurs déterminant dans la première partie de notre étude est la solubilité des sels. En effet, plus le sel sera soluble dans l'eau, et plus nous pourrons étudier l'interaction cation – électron hydraté, et ainsi observer de forts déplacements spectraux. Sont regroupés dans le tableau II.4 ci-dessous les solubilités des sels de chlorure étudiés.

Tableau II.4. Solubilités des sels de chlorure utilisés lors de cette étude.

Sel	Solubilité (g / 100 mL)	Concentration maximale (mol L ⁻¹)
LiCl	63,7 (0°C) *	15,0
NaCl	35,7 (0°C) *	6,1
KCl	23,8 (20°C) *	3,2
CsCl	162,2 (0,7°C) *	9,9
NH ₄ Cl	37,2 (20°C) **	6,95
MgCl ₂	54,2 (20°C) *	5,7
CaCl ₂	74,5 (20°C) *	6,7
SrCl ₂	53,8 (20°C) *	3,4
BaCl ₂	58,7 (100°C) *	2,8
TbCl ₃	222,5 (20°C) ***	5,9

* : données Strem Chemicals, Inc. ; *** : réf⁴³

** : Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean Ed., McGraw – Hill Pub.

b) Sels de perchlorate

Dans le cas des sels de perchlorate, une mise en garde est nécessaire. En effet, ces sels, de formule brute M(ClO₄)_x, où M est un métal ou un composé de type R₄N⁺, possèdent, à l'instar des dérivés oxygénés du chlore comme les chlorites et les chlorates, un fort pouvoir oxydant qui en font des substances potentiellement explosives. En effet, les perchlorates sont des agents desséchants très puissants et peuvent ainsi fixer diverses vapeurs (ammoniac, acétone ou alcool par exemple) ce qui peut aboutir à un système explosif. En outre, en tant que comburant, ils facilitent l'inflammation de matières combustibles. D'un point de vue physiologique, ils peuvent provoquer des irritations de la peau, des yeux et du système respiratoire.

Cependant, dans la mesure où tous les sels de perchlorate que nous avons utilisés sont sous forme hydratée, leur dangerosité s'en voit nettement diminuée. Mais dans un souci de

précaution, il est tout de même préférable de se documenter sur les risques éventuels lors de l'usage de ces composés, mais aussi sur leur stockage qui nécessite une armoire anti-déflagration. Leur apparence est analogue aux sels de chlorure, c'est-à-dire une poudre ou des cristaux blancs, sans odeur. Ces sels sont particulièrement hygroscopiques dans leur forme anhydre, entraînant des risques de projections et/ou de dégagement de chaleur et de gaz, mais une fois encore, leur utilisation sous forme hydratée diminue notablement ces inconvénients.

La formulation, la pureté et la provenance des sels de perchlorate utilisés sont regroupées dans le tableau II.5 ci-dessous.

Tableau II.5. Caractéristiques et provenance des sels de perchlorate employés dans cette étude.

Sel	Pureté	Fabricant
$\text{LiClO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	/	Aldrich
$\text{NaClO}_4, x\text{H}_2\text{O}$	99+ %	Aldrich
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Aldrich
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	99 %	Aldrich
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$	/	Aldrich

De la même façon que pour les sels de chlorure, la solubilité des sels de perchlorate, indiquée dans le tableau II.6 suivant, est une donnée importante.

Tableau II.6. Solubilités des sels de perchlorate étudiés.

Sel	Solubilité (g / 100 mL)	Concentration maximale (mol L^{-1})
LiClO_4	56,1 (20°C) **	5,27
NaClO_4	201 (20°C) **	16,4
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	99,3 (25°C) *	4,45
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	188,6 (25°C) *	7,89
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	310 (25°C) *	10,82

* : données Strem Chemicals, Inc.

** : Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean Ed., McGraw – Hill Pub.

2) Solvants

L'eau utilisée pour nos expériences est issue d'une station Millipore (modèle *Alpha Q*) à double filtration. Cette eau d'une grande pureté a une conductivité de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ et une constante diélectrique de 78. L'eau est un solvant polaire (moment dipolaire de 1,85 D) et possède donc un fort pouvoir de solubilisation.

Le propane-1-ol (noté 1-Pro, également appelé *n*-propanol), de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, provient de la société Fluka. Il se présente sous la forme d'un liquide transparent ayant une odeur comparable à celle de l'éthanol. Sa pureté est supérieure à 99,8 %. C'est un solvant très inflammable (point d'éclair à $15 \text{ }^\circ\text{C}$), classé comme irritant.

Le pentane-1-ol (noté 1-Pent, également appelé *n*-pentanol), de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, provient de la société Fluka. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore ayant une odeur caractéristique de dissolvant de vernis à ongles. Sa pureté est supérieure à 99 %. Il est classé comme produit inflammable (point d'éclair $58 \text{ }^\circ\text{C}$) et nocif.


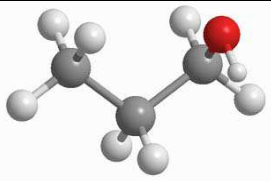

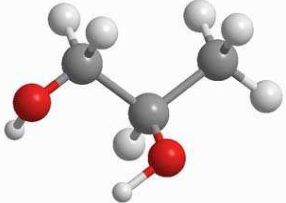
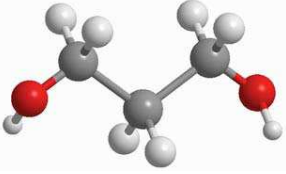
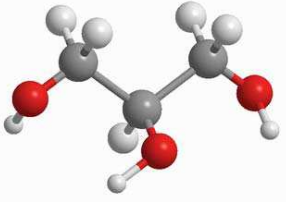
Le propane-1,2-diol (noté 1,2-PD, également appelé monopropylène glycol ou méthyléthylène glycol), provient de la société Sigma-Aldrich et présente une pureté de 99,5 %. Le propane-1,3-diol (noté 1,3-PD et également nommé 1,3-propylène glycol ou triméthylène glycol), de formule semi-développée $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, provient de la société Fluka et est d'une pureté supérieure à 99 %. De formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, ces deux alcools se présentent sous la forme de liquides incolores, légèrement visqueux, pratiquement sans odeur et hygroscopiques. Liquides modérément voire peu inflammables (point d'éclair aux alentours de 100 et $130 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement), ils sont classés comme légèrement irritant et faiblement toxique.

Le glycérol (noté GLY, également nommé glycérine, propane-1,2,3-triol ou trihydroxypropane), de formule brut $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, provient de la société Sigma-Aldrich. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, extrêmement visqueux et sans odeur particulière. Sa pureté est supérieure à 99,5 %. Très peu inflammable (point d'éclair autour de $180 \text{ }^\circ\text{C}$), c'est un solvant hygroscopique classé faiblement irritant et peu nocif.

Pour les solvants hygroscopiques, les seules réelles précautions sont de limiter autant que possible leur exposition à l'air et à l'humidité ambiants, mais également à les renouveler régulièrement.

Quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés sont regroupés dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

Nom	Modèle moléculaire	Constante diélectrique ϵ	Densité d	Viscosité η (cP) à 25°C [†]
Eau		78,5	1	1
1-Pro		20,1	0,785	2,3
1-Pent		18,3	0,811	3,6
1,2-PD		32	1,036	40,4
1,3-PD		35	1,053	39,4
GLY		42,5	1,262	945

[†] : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995)

E. Références du chapitre II

- [1] Maiman, T. H., "Stimulated optical radiation in ruby", *Nature* **187** (4736), 493 (1960).
- [2] Maiman, T. H., "Stimulated optical emission in fluorescent solids. I. Theoretical considerations", *Phys. Rev.* **123** (4), 1145-1150 (1961).
- [3] Maiman, T. H., "Stimulated optical emission in fluorescent solids. II. Spectroscopy and stimulated emission in ruby", *Phys. Rev.* **123** (4), 1151 (1961).
- [4] Hargrove, L. E., Fork, R. L., Pollock, M. A., "Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation", *Appl. Phys. Lett.* **5** (1), 4 (1964).
- [5] Johnson, L. F., Dietz, R. E., Guggenheim, H. J., "Optical maser oscillation from Ni^{++} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons", *Phys. Rev. Lett.* **11** (7), 318 (1963).
- [6] Schäfer, F. P., Schmidt, W., Volze, J., "Organic dye solution laser", *Appl. Phys. Lett.* **9** (8), 306 (1966).
- [7] Mollenauer, L. F., White, J. C., "Tunable Lasers", *Top. Appl. Phys.* **59** (6), 404 (1987).
- [8] Shank, C. V., Ippen, E. P., "Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw [continuous wave] dye laser", *Appl. Phys. Lett.* **24** (8), 373 (1974).
- [9] Ruddock, I. S., Ippen, E. P., "Bandwidth-limited subpicosecond pulse generation in mode-locked cw dye lasers", *Appl. Phys. Lett.* **29** (5), 296 (1976).
- [10] DeMaria, A. J., Stetser, D. A., Heynau, H., "Self mode-locking of lasers with saturable absorbers." *Appl. Phys. Lett.* **8** (7), 17463 (1966).
- [11] Fork, R. L., Greene, B. I., Shank, C. V., "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking", *Appl. Phys. Lett.* **38** (9), 671 (1981).
- [12] Valdmanis, J. A., Fork, R. L., "Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain", *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-22** (1), 112 (1986).
- [13] Valdmanis, J. A., Fork, R. L., Gordon, J. P., "Generation of optical pulses as short as 27 femtoseconds directly from a laser balancing self-phase modulation, group-velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain", *Opt. Lett.* **10** (3), 131 (1985).
- [14] Walling, J. C., Jenssen, H. P., Morris, R. C., O'Dell, E. W., Peterson, O. G., "Tunable-laser performance in $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ ", *Opt. Lett.* **4** (6), 182 (1979).
- [15] Moulton, P. F., "Some surprising results in studies of transition metal-doped crystals", *Proc. Intern. Conf. Lasers*, 789 (1982).
- [16] Sarukura, N., Ishida, Y., Nakano, H., "Generation of 50-fsec pulses from a pulse-compressed, cw, passively mode-locked Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.* **16** (3), 153 (1991).
- [17] Spence, D. E., Evans, J. M., Sleat, W. E., Sibbett, W., "Regeneratively initiated self-mode-locked titanium-doped:sapphire laser", *Opt. Lett.* **16** (22), 1762 (1991).
- [18] Spence, D. E., Kean, P. N., Sibbett, W., "60-Femtoseconds pulse generation from a self-mode-locked titanium-doped sapphire laser." *Opt. Lett.* **16** (1), 42 (1991).
- [19] Hentschel, M., Kienberger, R., Spielmann, C., Reider, G. A., Milosevic, N., Brabec, T., Corkum, P., Heinzmann, U., Drescher, M., Krausz, F., "Attosecond metrology", *Nature* **414** (6863), 509 (2001).
- [20] Brun, A., Georges, P., Le Saux, G., Salin, F., "Single-shot characterization of ultrashort light pulses", *J. Phys. D : Appl. Phys.* **24** (8), 1225 (1991).
- [21] Abraham, H., Lemoine, T., *C. R. Acad. Sc., Paris* **129**, 206 (1899).
- [22] Norrish, R. G. W., "Photochemical processes at very high light intensity", *Z. Elektro. Angew. Phys. Chem.* **56**, 705 (1952).
- [23] Norrish, R. G. W., Porter, G., "Chemical reactions produced by very high light intensities", *Nature* **168**, 654 (1949).
- [24] Norrish, R. G. W., Porter, G., "The application of flash techniques to the study of fast reactions", *Disc. Faraday Soc.* **17**, 40 (1954).
- [25] Porter, G., "Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free-radical reactions", *Proc. Roy. Soc. A* **200**, 284 (1950).

- [26] Bloembergen, N., "From nanosecond to femtosecond science", *Rev. Mod. Phys.* **71** (2), S283 (1999).
- [27] Shimizu, F., "Frequency broadening in liquids by a short light pulse", *Phys. Rev. Lett.* **19** (19), 1097 (1967).
- [28] Alfano, R. R., Shapiro, S. L., "Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses", *Phys. Rev. Lett.* **24** (11), 592 (1970).
- [29] Alfano, R. R., Shapiro, S. L., "Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass", *Phys. Rev. Lett.* **24** (11), 584 (1970).
- [30] Alfano, R. R., Shapiro, S. L., "Direct distortion of electronic clouds of rare-gas atoms in intense electric fields", *Phys. Rev. Lett.* **24** (22), 1217 (1970).
- [31] Fork, R. L., Shank, C. V., Hirlimann, C., Yen, R., Tomlinson, W. J., "Femtosecond white-light continuum pulses", *Opt. Lett.* **8** (1), 1 (1983).
- [32] Knox, W. H., Downer, M. C., Fork, R. L., Shank, C. V., "Amplified femtosecond optical pulses and continuum generation at 5-kHz repetition rate." *Opt. Lett.* **9** (12), 552 (1984).
- [33] Baldeck, P. L., Ho, P. P., Alfano, R. R., "Effects of self, induced and cross phase modulations on the generation of picosecond and femtosecond white light supercontinua", *Rev. Phys. App.* **22**, 1677 (1987).
- [34] Norris, T. B., "Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation." *Opt. Lett.* **17** (14), 1009 (1992).
- [35] Brodeur, A., Chin, S. L., "Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum", *Phys. Rev. Lett.* **80** (20), 4406 (1998).
- [36] Chin, S. L., Petit, S., Borne, F., Miyazaki, K., "The white light supercontinuum is indeed an ultrafast white laser", *Jap. J. Appl. Phys.* **38**, 126 (1999).
- [37] Kovalenko, S. A., Dobryakov, A. L., Ruthmann, J., Ernsting, N. P., "Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing", *Phys. Rev. A* **59** (3), 2369 (1999).
- [38] Gaeta, A. L., "Catastrophic collapse of ultrashort pulses", *Phys. Rev. Lett.* **84** (16), 3582 (2000).
- [39] Aközbek, N., Scalora, M., Bowden, C. M., Chin, S. L., "White-light continuum generation and filamentation during the propagation of ultra-short laser pulses in air", *Opt. Comm.* **191**, 353 (2001).
- [40] Negres, R. A., Hales, J. M., Kobayakov, A., Hagan, D. J., Van Strydland, E. W., "Two-photon spectroscopy and analysis with white-light continuum probe", *Opt. Lett.* **27** (4), 270 (2002).
- [41] Soroushian, B., Thèse de doctorat, "Solvatation de l'éthylène glycol : étude par spectroscopie d'absorption résolue en temps à l'échelle femtoseconde", Université Paris-Sud XI, 2004.
- [42] Lebedev, M. V., Misochko, O. V., Dekorsy, T., Georgiev, N., "On the nature of "coherent artifact"", *J. Exp. Theor. Phys.* **100** (2), 272 (2005).
- [43] Habenschuss, A., Spedding, F. H., "The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from X-ray diffraction. I. $TbCl_3$, $DyCl_3$, $ErCl_3$, $TmCl_3$, and $LuCl_3$ ", *J. Chem. Phys.* **70** (6), 2797 (1979).

Chapitre III

Paires

électron hydraté - cation

A.	Généralités sur les paires électron solvaté – cation	83
1)	Réduction par l'électron solvaté.....	83
2)	Paires électron solvaté – cation.....	85
a)	Découverte et premières observations.....	85
b)	Formation et disparition.....	87
c)	Spectre d'absorption optique.....	88
B.	Etude expérimentale	91
1)	Généralités sur les solutions étudiées.....	91
a)	Réactivité avec l'électron hydraté.....	91
b)	Potentiels redox.....	95
c)	Spectres d'absorption transitoire.....	98
2)	Cations monovalents.....	100
a)	Spectres d'absorption transitoire.....	100
b)	Synthèse des résultats.....	103
3)	Cations divalents.....	104
a)	Spectres d'absorption transitoire.....	104
b)	Synthèse des résultats.....	106
4)	Cation trivalent.....	107
5)	Bilan des observations – interprétations.....	108
a)	Principe du déplacement spectral.....	108
b)	Effet de taille et de charge.....	110
c)	Effet de contre – ion.....	112
C.	Conclusions	114
D.	Références du chapitre III	116

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les principaux travaux sur la formation et la caractérisation des paires électron solvaté – cation, je présenterai les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec le montage pompe – sonde sur les solutions aqueuses de sels de cations monovalents, divalents et trivalent.

Je ferai finalement un bilan de ces observations et formulerai une analyse en termes de caractéristiques des cations et d'effet de contre-ion.

A. Généralités sur les paires électron solvate – cation

Comme je l'ai rappelé dans le premier chapitre de ce manuscrit, les électrons solvatés, bien qu'ils soient des espèces à (très) courte durée de vie, sont des réactifs très importants en physicochimie (thème de ce chapitre) ou en biologie (transfert d'électron intermembranaire par exemple).¹

Par ailleurs, cet ion négatif élémentaire a été très tôt mis en présence de solutés (cations métalliques, composés organiques et inorganiques) afin d'observer sa réactivité. Deux grandes familles de réactions envers les cations métalliques existent pour l'électron solvate : la réduction et la formation de paire.

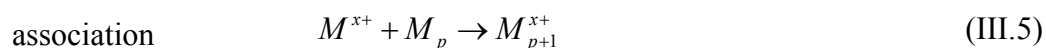
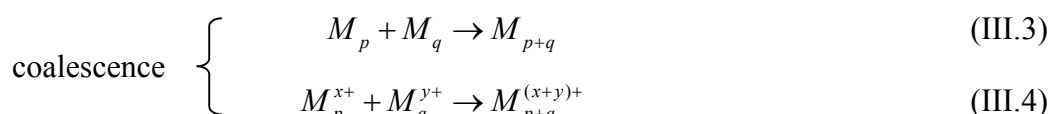
1) Réduction par l'électron solvate

Le premier à avoir réduit des cations en solution à l'aide d'électrons solvatés (sans savoir ce qu'ils étaient !) produits par radiolyse fut M. Haissinsky en 1955 dans des solutions aqueuses de sulfate d'argent.² A partir de cette première tentative, de nombreux sels métalliques furent réduits par cette méthode ;¹ outre les ions argent, on trouve dans la littérature l'or,³ le fer, le cobalt et le manganèse,⁴ le cuivre,⁴⁻⁶ le zinc, l'étain et le plomb,⁶ le palladium,^{6,7} le cadmium et le chrome,^{6,8} le thallium,⁸ le nickel,^{8,9} le ruthénium et l'osmium,¹⁰ le rhodium,¹¹ l'antimoine,¹² l'iridium,¹³ le platine,¹⁴ le mercure,¹⁵ le bismuth¹⁶ ou encore les terres rares et actinides.^{17,18} J'invite le lecteur à se reporter à deux compilations publiées sous forme de revues par G. V. Buxton en 1988 et 1995 où les constantes de vitesse de la réaction de l'électron hydraté avec des cations métalliques sous diverses formes sont données.^{19,20}

La réduction d'un cation par l'électron solvate (e_s^-) aboutit à la formation d'un cation ayant une charge réduite d'une unité. Celui-ci peut être à son tour réduit pour finalement former l'atome neutre du métal M^0 :



Parallèlement à ce processus de réduction, on peut assister à la coalescence respective des cations et des espèces neutres ainsi qu'à l'association cation – métal :



Lorsque les agrégats métalliques formés sont chargés, leur stabilité en solution est accrue du fait de la répulsion coulombienne qui compense les attractions de Van der Waals. En effet, lorsque ces mêmes agrégats sont majoritairement neutres, on observe la formation d'un amalgame qui précipite au fond de la solution. Ce dernier phénomène peut être évité par addition de polymères en forte concentration dans la solution avant irradiation.³ Les groupes fonctionnels de ces polymères se fixent à la surface de l'agrégat métallique et maintiennent ainsi à distance les agrégats voisins.

Sur les schémas mécanistiques (équations (III.1) à (III.5)), nous n'avons pas fait figurer les autres réactions qui interviennent avec ces agrégats. Cependant, il peut y avoir une réduction des espèces cationiques par d'autres réducteurs issus de la radiolyse ; dans l'eau par exemple, les radicaux H^\bullet participent de façon non négligeable à la réduction. D'autre part, il existe une réaction inverse appelée corrosion des agrégats, c'est-à-dire leur réoxydation, par les espèces oxydantes issues elles aussi de la radiolyse du solvant et se trouvant sous la forme de cations ou de radicaux. Ces produits contribuent aussi à la disparition des électrons solvatés, par exemple dans le cas de l'eau, les radicaux HO^\bullet possèdent cette propriété. Pour s'affranchir de cette réaction « indésirable », on ajoute à la solution un capteur (un alcool par exemple) qui a pour but d'inhiber voire de supprimer ces espèces oxydantes.

Enfin, la réduction des cations métalliques par l'électron solvaté permet aussi la formation d'agrégats multimétalliques. En effet, dans la solution à irradier, il peut y avoir deux sels de différents métaux. Dans ce cas, le débit de dose, c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'énergie est déposée dans le milieu, influence fortement la nature des agrégats formés. Si cette vitesse est faible (faible débit de dose) les cations du métal qui possèdent la plus grande affinité avec l'électron solvaté (dit métal noble), donc les plus oxydants, réagiront préférentiellement avec celui-ci jusqu'à la transformation de tous les cations de ce type. Les

autres cations pourront à leur tour interagir avec le reste des électrons solvatés pour s'associer aux agrégats déjà formés. Dans ce cas, il y a formation d'agrégats en bi-couche dont le cœur est composé du métal le plus noble (le plus oxydant). Par contre, si le dépôt d'énergie se fait très rapidement (débit de dose fort), l'abondante formation d'électrons solvatés les autorisent à réagir indifféremment avec l'un ou l'autre des cations pour les réduire, il y a alors formation d'agrégats composés d'un alliage homogène de ces deux métaux. La technique radiolytique pour former les agrégats métalliques et multimétalliques a d'ailleurs été largement développée au laboratoire.^{10,21-24}

Notons également qu'outre des cations, l'électron solvaté est capable de réduire une très grande variété de composés organiques (composés aliphatiques, aromatiques, hétérocycles, cétones, aldéhydes, amines, amides...)^{25,26} et possède également une grande réactivité vis-à-vis de certains anions (nitrate ou permanganate par exemple).^{17,27}

2) Paires électron solvaté – cation

a) Découverte et premières observations

L'essor de la radiolyse au début des années 1960 a permis la mise en évidence, en 1962,²⁸ de l'espèce électron solvaté dans l'eau et dans des solutions aqueuses de sels de carbonates (K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Li_2CO_3 et Na_2CO_3) moyennement concentrées (quelques 10^{-2} à quelques 10^{-1} mol L^{-1}). Par la suite, l'électron solvaté a été largement étudié grâce à cette technique dans des solutions de différents sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

En effet, dès 1965,²⁹ M. Anbar et E. J. Hart étudièrent les effets de solutés à très fortes concentrations (plusieurs molaires) sur le spectre d'absorption de la toute nouvelle espèce que représentait alors l'électron hydraté. Ils observèrent le déplacement de sa bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (*blue shift* en anglais) dans des solutions de sels inorganiques à leurs limites de solubilité (tableau III.1). Ce déplacement vers le bleu fut attribué à un changement des propriétés diélectriques du milieu dû à la présence des ions en solution et provoquant une réduction du rayon de la cavité de solvation de l'électron.

Par la suite, ce phénomène n'a été que très peu observé dans l'eau, ou alors à quelques ponctuelles exceptions qui notaient l'observation d'un déplacement spectral dans des solutions concentrées de NaCl (0,5 et 2 mol L⁻¹),³⁰ LiCl (10 M ou 14 mol L⁻¹),^{31,32} ou CsCl (6 mol L⁻¹),³² sans en donner une quelconque interprétation.

Tableau III.1. Position (en nm) du maximum d'absorption du spectre de l'électron hydraté dans des solutions concentrées de sels inorganiques (d'après²⁹).

Composé	Concentration (mol L ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
MgCl ₂	4,6	650
KF	12,2	605
NaOH	15	650
KOH	15	660
NaClO ₄	10	605
LiCl	15	590

En revanche, la formation de paires d'ions a été abondamment observée, essentiellement par radiolyse, avec des sels de métaux alcalins (Li, Na, K, Cs) dans les amines,^{33,34} puis dans les éthers,³⁵⁻⁴⁰ et plus généralement dans les solvants peu polaires où la formation de paires d'ions est favorisée. Des paires d'ions ont également été observées dans des solutions alcalines gelées (NaOH, KOH et RbOH),^{41,42} et dans l'éthanol.⁴³ Enfin, les travaux réalisés durant la thèse de F. Renou au sein du laboratoire ont permis une grande avancée dans la compréhension des paires d'ions par ses expériences sur les solutions de cations divalents dans le THF.⁴⁴⁻⁴⁸ Quelques exemples des résultats observés sont donnés dans le tableau III.2. On constate que les déplacements induits par la présence d'un cation, même en faible concentration, sont très importants dans ces familles de solvants associants.

L'avènement des techniques de photolyse rapide a par la suite permis d'accéder à des échelles de temps plus courtes (pico- puis femtoseconde) rendant alors possible l'observation de paires d'ions dans des solvants polaires comme l'eau où la durée de vie de ces paires est très courte. Citons par exemple les travaux réalisés par Y. Gauduel dans les années 1990 sur les cinétiques de formation et de disparition de la paire (e_{hyd}⁻, H₃O⁺) dans des solutions acides concentrées,⁴⁹ sur les espèces formées (dont la paire (e_{hyd}⁻, Na⁺)) par photoexcitation de solution molaire de NaCl,^{50,51} ou encore sur les transferts d'électron en solution d'électrolytes (contenant Na⁺ ou Mg²⁺ par exemple).^{52,53}

Tableau III.2. Déplacements spectraux du maximum d'absorption de l'électron solvaté observés dans des solutions de métaux alcalins.

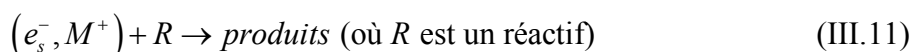
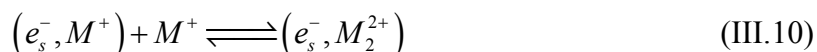
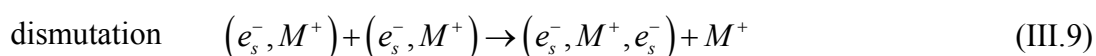
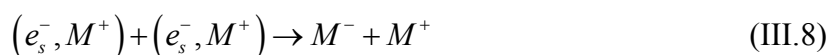
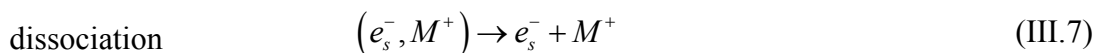
Solvant	Cation	Concentration (mol L ⁻¹)	Déplacement $\Delta\lambda$ (nm)	Réf.
éthylamine	K ⁺	10 ⁻⁵	~ 220	33
<i>n</i> -propylamine	Na ⁺	10 ⁻³	~ 200	34
THF	Na ⁺	3 10 ⁻³	~ 1200	39
THF	K ⁺	~ 5 10 ⁻³	~ 1000	35,36
THF	Cs ⁺	~ 5 10 ⁻³	~ 700	35,36
diglyme	Na ⁺	~ 10 ⁻²	~ 400	54
triglyme	Na ⁺	~ 10 ⁻²	~ 150	54
H ₂ O (90 K)	Na ⁺	8	~ 40	41
éthanol	Ca ²⁺	0,1	~ 80	43
THF	Mg ²⁺	10 ⁻²	~ 1100	44-46
THF	Ca ²⁺	10 ⁻²	~ 1200	44,48
THF	Sr ²⁺	10 ⁻²	~ 1300	44,48

b) Formation et disparition

La paire électron solvaté – cation possède des propriétés tant chimiques que physico-chimiques qui lui sont propres :



Cette paire est une espèce transitoire dont les mécanismes de disparition (dissociation, dismutations et transferts de l'électron vers d'autres réactifs stables ou issus du dépôt d'énergie) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé :^{34,37,39,43,55}



La réaction (III.11) est prépondérante, en présence d'un réactif, par rapport aux réactions (III.8), (III.9) et (III.10). La paire électron solvaté – cation peut donc intervenir dans des réactions d'oxydoréduction. Elle possède un potentiel d'oxydoréduction qui lui est propre et qui est toujours supérieur à celui de l'électron solvaté seul dans le même solvant.

Pour illustrer cette propriété de la paire, je peux citer mes travaux de DEA pendant lesquels j'ai notamment étudié la réactivité de la paire (e_s^-, Mg^{II}) formée dans le THF par irradiation de solutions de perchlorate de magnésium. Cette paire présentait une constante de vitesse de réaction grande (supérieure à 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹) vis-à-vis de divers composés halogénés comme des hydrocarbures ou des cycles aromatiques.⁴⁷

Il est à noter que les travaux antérieurs sur la formation de la paire électron solvaté – cation ne concernaient, à de rares exceptions près, que les métaux alcalins. Il existe donc un ensemble de solutés dont la chimie vis-à-vis de l'électron solvaté n'est pas ou peu connue. Ceci est particulièrement vrai pour les sels des métaux alcalino-terreux. Dans le cas de ces derniers, la possibilité de la formation de paires avec des électrons solvatés avait été envisagée par B. Hickel dans l'éthanol pour expliquer la variation du maximum du spectre d'absorption de l'électron solvaté en présence de perchlorate de magnésium ou de calcium.⁴³ Ces travaux portaient sur la réaction nitrate – électron solvaté en présence de cations (magnésium et calcium) jugés inertes, mais l'analyse du déplacement spectral attribué à une paire cation – électron ne fut pas entreprise. Il fallu attendre les travaux de F. Renou pour que l'appariement d'un cation divalent et d'un électron solvaté soit étudié, aussi bien du point de vue expérimental que théorique.⁴⁴⁻⁴⁸

c) Spectre d'absorption optique

D'une façon générale, le spectre d'absorption des paires d'ions possède un maximum à une longueur d'onde plus courte que l'électron solvaté seul dans le même solvant. Ce spectre est large, intense et correspondant à celui de l'électron décalé à cause de l'interaction électrostatique de celui-ci avec le cation métallique. La plupart des études sur les propriétés optiques des paires électron – cation ont été réalisées dans les éthers, solvants peu polaires favorisant l'association ionique, comme le THF (constante diélectrique égale à 7,8).

La figure III.1 représente les spectres d'absorption des paires (e_s^-, M^+) dans le THF où M est un métal alcalin.

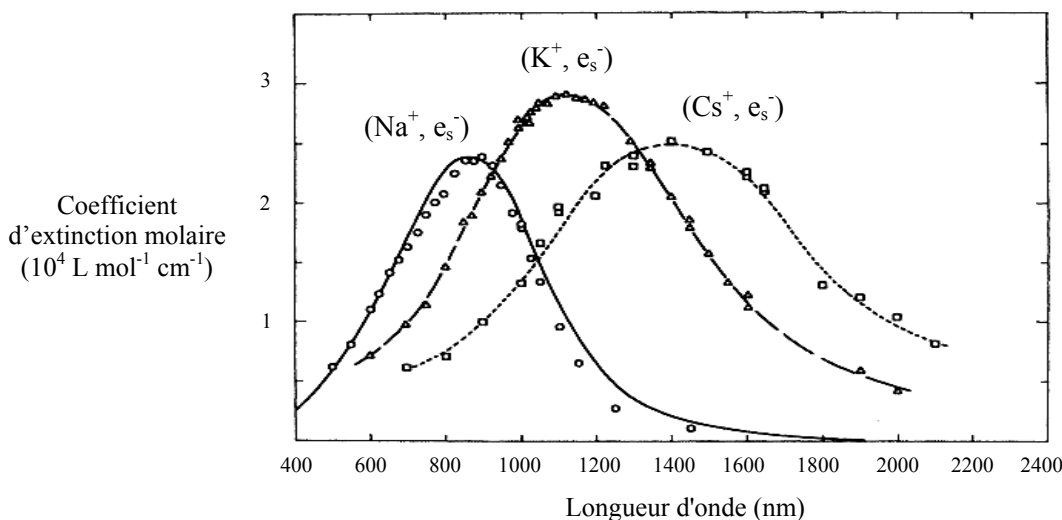


Figure III.1. Spectres d'absorption des paires (Na^+, e_s^-) , (K^+, e_s^-) , et (Cs^+, e_s^-) dans le THF.³⁶

On observe un décalage important vers les courtes longueurs d'onde de la bande d'absorption de l'électron solvaté, le maximum d'absorption de l'électron solvaté dans le THF pur se situant à 2120 nm. On note également une grande différence dans les largeurs à mi-hauteur de ces spectres, qui passe du simple au double en longueur d'onde (soit environ 30% de diminution en énergie) du sodium au césium.

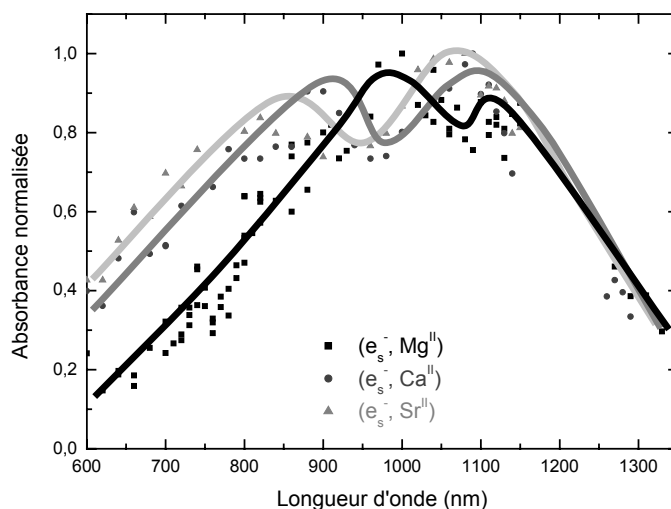


Figure III.2. Spectres d'absorption des paires (Mg^{II}, e_s^-) , (Ca^{II}, e_s^-) , et (Sr^{II}, e_s^-) dans le THF.^{44,48}

Nous pouvons également prendre l'exemple des paires formées entre l'électron solvaté et les cations divalents alcalino – terreux dans le THF : là encore, la bande d'absorption est décalée vers le bleu du fait de l'interaction électrostatique entre l'électron et le cation. Il est par ailleurs important de noter que ces études (les seules à ce jour) ont permis d'observer une levée de dégénérescence des états p de l'électron solvaté grâce à l'observation de deux bandes d'absorption distinctes (figure III.2). Cette levée de dégénérescence a été attribuée au fait que dans ce solvant très peu polaire, l'espèce impliquée dans la paire est un dipôle neutre (Mg^{2+} , $2 ClO_4^-$, d'où la notation Mg^{II}) qui perturbe de façon différente les 3 états p . En fait, dans le solvant peu polaire qu'est le THF, le sel $Mg(ClO_4)_2$ n'est pas dissocié et l'appariement de l'électron solvaté ne se fait pas avec un cation mais avec le dipôle de $Mg(ClO_4)_2$ qui d'ailleurs se déforme à l'approche de l'électron solvaté.^{44,48}

Pour notre solvant d'étude, l'eau, les études sur les propriétés optiques des paires électron – cation sont très peu nombreuses car, étant un solvant dissociant, les paires ne sont formées qu'à forte concentration en cation. Il n'existe, à notre connaissance, que deux études systématiques de l'effet de la concentration sur le spectre d'absorption de l'électron hydraté.

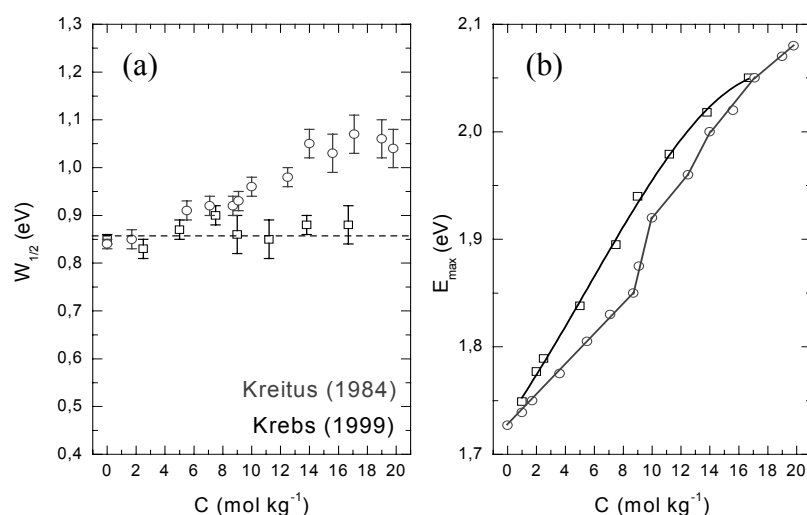


Figure III.3. Caractéristiques du spectre d'absorption de l'électron hydraté dans des solutions concentrées de LiCl : (a) largeur à mi – hauteur, $W_{1/2}$ et (b) maximum d'absorption, E_{max} .^{56,57}

La première, réalisée en 1985 par I. V. Kreitus,⁵⁶ porte sur la mesure du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans des solutions aqueuses de LiCl très concentrées. I. V. Kreitus observa un déplacement spectral vers le bleu d'autant plus important que la

concentration en sel est importante, releva un déplacement non – uniforme avec la concentration résultant d'un élargissement de la bande d'absorption et interpréta ses observations par la formation de microstructures locales dues à la présence des cations (effet structurant). La seconde étude n'est autre que la reprise minutieuse du travail précédent sur LiCl par P. Krebs et ses collaborateurs en 1999.⁵⁷ Cette étude montra le même phénomène de déplacement spectral dont l'amplitude augmente avec la concentration en sel, mais de façon parfaitement uniforme, avec un maintien de la largeur de bande, contredisant ainsi la formation de quelconques microstructures. Les résultats de ces deux études sont regroupés sur la figure III.3.

B. Etude expérimentale

1) Généralités sur les solutions étudiées

a) Réactivité avec l'électron hydraté

La première partie de notre étude a été consacrée aux cations monovalents de la série des métaux alcalins. Bien que le déplacement spectral en présence de cations alcalins ait déjà été observé,^{29-32,42,58} et étudié systématiquement dans le cas de LiCl,^{56,57} il nous importait, dans un premier temps, de valider notre système expérimental par une étude de systèmes connus, mais en ajoutant un caractère global et plus systématique à l'étude.

Nous avons donc entrepris la mesure des spectres d'absorption transitoire dans des solutions aqueuses concentrées de sels de chlorure de Lithium (LiCl), Sodium (NaCl), Potassium (KCl) et Césium (CsCl). Le Rubidium n'a pas été étudié de par le coût élevé du sel, et du fait que son étude n'était pas réellement nécessaire dans le sens où la série des alcalins est suffisamment décrite avec les 4 éléments étudiés.

Nous avons par ailleurs ajouté à l'étude de ces métaux alcalins le chlorure d'ammonium (NH₄Cl). Le cation NH₄⁺ réagit avec l'électron hydraté (équation (III.12)) mais de façon très lente (voir tableau III.3).^{59,60} La réaction n'est pas limitée par la diffusion, ce qui autorise son étude par photolyse rapide (ce qui est le cas pour nos expériences où les spectres ont été enregistrés 20 ps après l'excitation). Il présente l'originalité d'être tout d'abord un

cation moléculaire et non atomique comme les autres éléments étudiés, et a par ailleurs un volume assez important, ce qui permet d'étudier l'effet de « dilution » de la charge.



Le choix des sels de chlorure pour notre étude s'explique par le fait que, pour que l'électron hydraté produit par photolyse des molécules de solvant ressente la présence d'un cation (c'est-à-dire que l'électron hydraté ressente l'interaction électrostatique de la charge positive du cation), celui-ci doit se trouver à une distance maximale de 7 Å (correspondant au rayon de Onsager pour l'interaction entre deux charges élémentaires ponctuelles). Par conséquent, il faut atteindre des concentrations en sel très élevées (supérieures à 1 mol L⁻¹) pour observer cette interaction. Pour l'illustrer, la figure III.4 montre l'évolution de la distance entre deux molécules en fonction de la concentration, à partir de considérations simples (solution homogène, molécules sphériques).

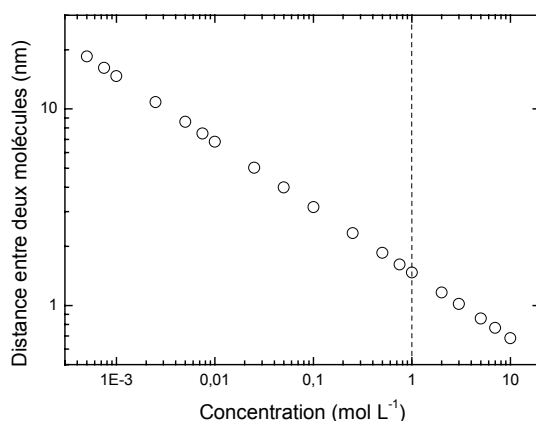
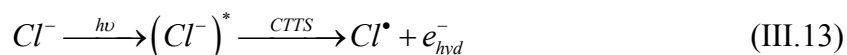


Figure III.4. Distance moyenne entre deux molécules en solution en fonction de la concentration de la molécule.

L'autre avantage des sels de chlorure est la présence d'une forte concentration en solution d'anions chlorures Cl^- , ce qui, par photodétachement à un photon sur ces anions (réaction (III.13)), permet d'augmenter le rendement de production en électrons hydratés.



Ce phénomène, déjà étudié expérimentalement et qui a été étudié par des simulations de dynamique moléculaire,⁶¹ permet d'obtenir des densités optiques plus importantes et donc de rendre les observations plus aisées. Par ailleurs, le radical chlore peut s'associer selon

l'équation (III.14) pour former l'anion Cl_2^- , espèce qui possède une bande d'absorption dans le domaine spectral UV avec un maximum à 340 nm ($\epsilon = 12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$):^{62,63}



Ceci explique d'ailleurs pourquoi les spectres d'absorption que nous présentons ici ont une gamme spectrale qui ne s'étend jamais en deçà de 440 nm ($\epsilon(Cl_2^-)_{440 \text{ nm}} = 1500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Pour que la paire électron hydraté – cation se forme, il faut impérativement que le cation ne capte pas l'électron, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas réduction du cation en atome neutre par l'électron. Il est également important de vérifier que le contre-ion des sels que nous utilisons, en l'occurrence les anions chlorure (Cl^-) et perchlorate (ClO_4^-), ne réagissent pas avec l'électron hydraté. En effet, cela serait une voie de consommation de l'électron et donc de disparition de celui-ci dans le milieu. Dans le tableau III.3 sont regroupées les valeurs des constantes de vitesse de la réaction entre l'électron hydraté et les cations monovalents et divalents et les anions étudiés.

Tableau III.3. Constante de vitesse, k , de réaction de l'électron hydraté avec les cations monovalents et divalents et les anions étudiés.

	Ion	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	Réf.
CATIONS MONOVALENTS	Li^+	pas de réaction	1
	Na^+	$< 5 \times 10^5$	8,64,65
	K^+	$< 5 \times 10^5$	8,64
	Cs^+	$< 2 \times 10^4$	65,66
	NH_4^+	$1,5 \times 10^6$	59,60
CATIONS DIVALENTS	Mg^{2+}	pas de réaction	67
	Ca^{2+}	pas de réaction	67
	Sr^{2+}	$< 5 \times 10^5$	8,64
	Ba^{2+}	$< 5 \times 10^5$	8
ANIONS	Cl^-	$< 10^6$	17
	ClO_4^-	$< 10^6$	17

Notons que le chlorure de baryum, dont la solubilité maximum n'atteint pas 3 mol kg^{-1} a tout de même été étudié, même si l'effet de concentration n'est pas réellement quantitatif en deçà de 2 ou 3 mol kg^{-1} . Par contre, les sels de magnésium, de calcium et de strontium ont des solubilités suffisantes pour permettre une étude plus large.

Dans le but d'aller encore plus avant dans l'étude de la formation de paire d'ions avec l'électron hydraté, nous avons eu l'idée d'étudier l'effet d'un cation trivalent, ce qui n'avait encore jamais été entrepris. La première étape de ce travail a donc été le choix de ce cation trivalent.

Après avoir étudié les alcalins et les alcalino – terreux, nous avons donc cherché un cation trivalent susceptible de former des paires avec l'électron solvaté. Or les éléments tels que l'aluminium (Al), le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y) ou le Lanthane (La) sont réduits par l'électron hydraté avec une constante de vitesse importante ($> 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁸ D'une manière générale, tous les éléments dits de transition sont réduits par l'électron hydraté avec une grande constante de vitesse. Parmi les candidats potentiels pour le cation trivalent (qui par ailleurs doit se trouver sous forme libre en solution, c'est-à-dire non complexé, et présenter une grande solubilité dans l'eau) ne reste plus que la série des lanthanides. Et à l'intérieur même de cette série, seul le Terbium (Tb) est un bon candidat de par sa constante de réaction très faible avec l'électron hydraté. Dans le tableau III.4 sont données les constantes de vitesse de réactions entre l'électron hydraté et les cations lanthanides : le terbium est l'élément avec la plus faible constante de vitesse. Les solubilités, également données dans le tableau III.4, du même ordre de grandeur pour toute la série, sont par ailleurs suffisamment grandes pour permettre notre étude.

Toutes ces constantes de vitesse sont très faibles, indiquant qu'il n'y a pas de réaction. Pour confirmer cette observation, nous pouvons estimer la valeur du potentiel redox du couple ($M^{n+}, M^{(n-1)+}$) et la comparer à celle du couple de l'électron hydraté, $\text{H}_2\text{O} / e_{\text{hyd}}^-$, dont la valeur reportée est $E^\circ = -2,8 \text{ V}_{\text{ENH}}$.¹ Ce potentiel n'étant pas directement accessible, son estimation est donc l'objet du point suivant.

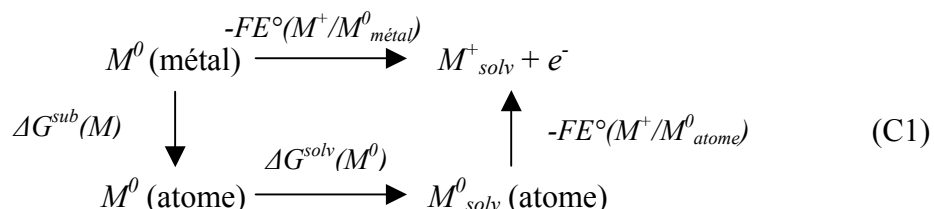
Tableau III.4. Solubilité des sels de chlorure et constante de vitesse, k , de réaction de l'électron hydraté avec les cations de la série des lanthanides.

Cation	Solubilité du sel de chlore MCl_3 (mol kg^{-1}) ⁶⁸	k (L $mol^{-1} s^{-1}$)	Réf.
La ³⁺	3,90	$3,4 - 6,9 \times 10^8$	8,17
Ce ³⁺	?	$< 10^9$	64
Pr ³⁺	3,89	$2,3 \times 10^6$	18
Nd ³⁺	3,93	$3,2 \times 10^6$	18
Pm ³⁺	RADIOACTIF		
Sm ³⁺	3,64	$2,0 \times 10^6$	18
Eu ³⁺	3,59	$6,5 \times 10^{10}$	17,18
Gd ³⁺	3,59	$9,1 \times 10^7$	18
Tb³⁺	3,57	$< 10^6$	18
Dy ³⁺	3,63	$3,5 \times 10^6$	18
Ho ³⁺	3,70	$1,4 \times 10^7$	18
Er ³⁺	3,78	1×10^7	18
Tm ³⁺	3,88	$3,3 \times 10^8$	18
Yb ³⁺	4,00	$4,3 \times 10^{10}$	17,18
Lu ³⁺	4,12	$4,9 \times 10^6$	18

b) Potentiels redox

La détermination d'un potentiel redox est possible, sur le plan expérimental, par deux types de méthodes : électrochimique ou thermochimique. Pour confirmer l'impossibilité de la réduction des cations métalliques par l'électron hydraté, nous allons devoir estimer, pour les cations monovalents, le potentiel redox du couple (M^+/M^0), et pour les cations divalents, celui du couple (M^{2+}/M^+).

Dans le premier cas, les potentiels redox sont connus avec grande précision, mais M^0 correspond au métal massif. Or nous souhaitons estimer le potentiel redox correspondant au cas où M^0 est un atome seul. Pour cela, nous allons donc utiliser le cycle thermodynamique (C1), sachant que $E^\circ = \frac{-\Delta G}{nF}$ pour la réaction $\text{Ox} + ne^- \longrightarrow \text{Red}$.



où $\Delta G^{\text{sub}}(M^0)$ et $\Delta G^{\text{solv}}(M^0)$ sont, respectivement, les enthalpies libres de sublimation d'un atome de métal M et de solvation d'un atome de métal M .

Ceci permet donc d'obtenir la relation suivante :

$$FE^\circ(M^+ / M^0_{\text{atomique}}) = FE(M^+ / M^0_{\text{massif}}) - \Delta G^{\text{sub}}(M^0) - \Delta G^{\text{solv}}(M^0) \quad (\text{III.15})$$

Les enthalpies de sublimation sont des valeurs connues, ce qui n'est pas le cas des enthalpies de solvation des atomes neutres qui sont des grandeurs très difficiles à estimer. Cependant, on peut considérer, d'après de précédents travaux sur l'argent, que ces valeurs sont positives, et de l'ordre du dixième d'eV, donc négligeables.⁶⁹ Les estimations des potentiels redox dans ce premier cas sont regroupées dans le tableau III.5.

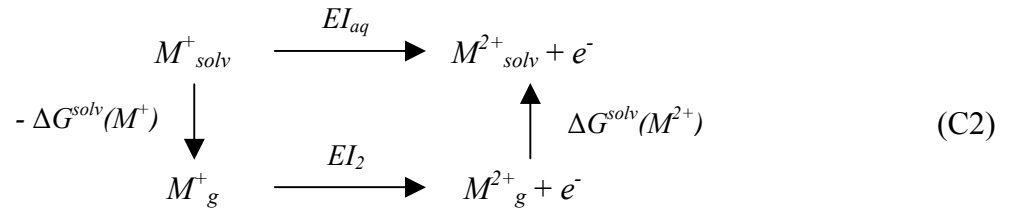
Tableau III.5. Grandeurs thermodynamiques, en eV, utilisées dans l'estimation du potentiel redox des couples $(M^+/M^0_{\text{atomique}})$.

Elément	$E^0(M^+/M^0_{\text{métal}})^*$	$\Delta G^{\text{sub}}(M^0)^*$	$\Delta G^{\text{solv}}(M^0)$	$E^0(M^+/M^0_{\text{atomique}})$
Li	- 3,04	1,31	~ 0,15	- 4,50
Na	- 2,71	0,80		- 3,66
K	- 2,93	0,63		- 3,71
Cs	- 3,03	0,51		- 3,69

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995).

Nous constatons que ces potentiels sont très nettement inférieurs à celui du couple de l'électron hydraté, et ceci indépendamment de l'approximation faite sur l'énergie de solvation de l'atome neutre. Ceci confirme donc bien l'impossibilité pour l'électron hydraté de réduire ces cations. Le cas de NH_4^+ n'est pas discuté car il est d'une extrême difficulté, et serait hasardeux, d'estimer un potentiel redox d'un couple à un électron l'impliquant.

Pour l'estimation du potentiel redox des couples (M^{2+}/M^+), nous allons utiliser un second cycle thermodynamique (C2), où $\Delta G^{\text{solv}}(M^+)$ et $\Delta G^{\text{solv}}(M^{2+})$ sont, respectivement, les enthalpies libres de solvation de ces cations, et EI_{aq} et EI_2 sont, respectivement, l'énergie d'ionisation en phase aqueuse et l'énergie de seconde ionisation en phase gaz, en eV.



On obtient alors le couple de relations suivant :

$$\begin{cases}
 EI_{\text{aq}} = -\Delta G_{\text{solv}}(M^+) + EI_2 + \Delta G_{\text{solv}}(M^{2+}) \\
 E^0(M^{2+}/M^+) = EI_{\text{aq}} - E_{\text{ENH}}
 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

où E_{ENH} est le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (égal à 4,43 V).^{70,71}

Les potentiels de seconde ionisation, EI_2 , et les énergies de solvation des cations divalents, $\Delta G_{\text{solv}}(M^{2+})$,^{72,73} sont connus, ce qui n'est pas le cas de l'énergie de solvation des espèces M^+ . Il nous faut donc l'estimer en utilisant la formule de Born :

$$\Delta G_{\text{solv}}(M^+) = -\frac{1}{2} \times \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \times \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (\text{III.17})$$

où Q est la charge de l'espèce (donc +1 ici), R son rayon et ϵ la constante diélectrique du solvant (pour l'eau, elle vaut 78). Là encore, nous sommes confrontés à l'absence de données sur le rayon ionique de l'espèce M^+ . Une estimation supérieure raisonnable est de considérer que ce rayon est égal à 2 fois celui de l'espèce M^{2+} correspondante. Cela donne alors la borne inférieure de l'énergie de solvation. Précisons que nous avons appliqué le même raisonnement pour le couple ($\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{2+}$), et les résultats sont ajoutés à ceux des cations divalents dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Grandeurs thermodynamiques et rayons ioniques utilisés dans l'estimation du potentiel redox des couples ($M^{n+} / M^{(n-1)+}$).

	$R(M^{n+})^\dagger$ (pm)	$\Delta G_{solv}(M^{n+})$ (eV)	$R(M^{(n-1)+})$ (pm)	$\Delta G_{solv}(M^{(n-1)+})$ (eV)	EI_2^* (eV)	$E^0(M^{n+} / M^{(n-1)+})$ (eV)
Mg	72	- 19,4	144	- 4,93	15,03	- 3,87
Ca	100	- 16,1	200	- 3,55	11,87	- 5,11
Sr	126	- 14,5	252	- 2,82	11,03	- 5,08
Ba	142	- 13,3	284	- 2,50	10,00	- 5,23
Tb	118	- 35	236	- 12,04	21,91	- 5,48

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995).

Nous constatons donc une nouvelle fois, même en tenant d'une incertitude sur les énergies de solvatation des cations $M^{(n-1)+}$, que, de part leurs potentiels redox plus faibles que celui du couple de l'électron hydraté, ces cations ne peuvent pas être réduits par lui, et formeront donc des paires d'ions.

c) Spectres d'absorption transitoire

Les spectres d'absorption transitoire présentés dans les parties suivantes ont été obtenus à l'aide du montage pompe – sonde décrit en détail dans le chapitre II et enregistrés dans le domaine spectral du visible. Ceci correspond en réalité au demi-spectre (partie haute énergie ou partie « bleue ») de l'électron hydraté. Néanmoins, comme l'effet de l'addition de sel dans le milieu est de déplacer le spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, cela ne pose pas de problèmes majeurs dans le sens où nous souhaitons observer le spectre déplacé de l'électron hydraté dans son état d'équilibre (plusieurs picosecondes après l'excitation par la pompe). La partie rouge du spectre n'est donc pas réellement nécessaire pour observer et quantifier ce déplacement spectral.

Afin de déterminer la position du maximum du spectre d'absorption, nous avons réalisé des ajustements de profils par une fonction lorentzienne, qui est la forme communément utilisée pour la partie haute énergie du spectre d'absorption, tandis que la forme de la partie basse énergie est en général ajustée à l'aide d'une fonction gaussienne.^{74,75}

Dans les pages qui suivent, les spectres expérimentaux seront représentés par des symboles carrés, et les ajustements lorentziens de ces spectres par des traits pleins. Certains de ces spectres expérimentaux (exemples flagrant sur les spectres de la figure III.6.a et III.10.d) présentent des déformations dans la partie rouge du visible (à partir d'environ 680 nm). Ces déformations sont dues à des structures apparaissant dans le continuum de lumière blanche. En effet, en fonction de l'énergie déposée dans le matériau servant à générer le continuum, de la nature de ce matériau et de la focalisation du faisceau sur celui-ci, il peut apparaître des oscillations, ou plus généralement des structures parasites. Ces structures, d'autant plus handicapantes qu'elles sont dans le domaine spectral où l'intensité du continuum est la plus faible, ne sont donc pas à prendre en compte car elles ne résultent pas d'un phénomène d'absorption, mais elles rendent difficile la lecture du maximum du spectre d'absorption. C'est pour cela que nous avons considéré que, lorsque l'ajustement lorentzien et le profil expérimental ne coïncidaient pas exactement à cause de ces structures (ce qui est heureusement très rare), la position du maximum de la bande était donnée par l'ajustement.

Toutes les expériences réalisées en milieu aqueux l'ont été à une température de 10 °C (bain de glace) afin d'augmenter très légèrement la viscosité de l'eau et rendre ainsi le jet de meilleure qualité car plus laminaire. Ce refroidissement induit un léger déplacement du spectre vers les courtes longueurs d'onde, avec un maximum vers 710 nm (figure III.5) au lieu de 720 nm à température ambiante.

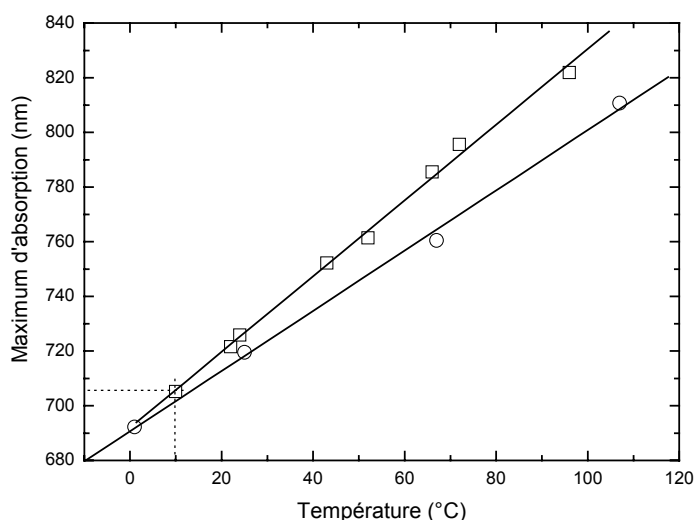


Figure III.5. Effet de la température sur la position du maximum d'absorption du spectre de l'électron hydraté (□ : réf. 76, ○ : réf. 74)

Enfin, les spectres ont été mesurés 20 ps après l'excitation par le faisceau pompe. Ce choix, arbitraire, permet de s'assurer que nous observons l'électron hydraté dans son état d'équilibre (la solvation de l'électron dans l'eau prend en effet quelques ps), et pas un de ses précurseurs aujourd'hui connus (électron « thermalisé » ou « pré-hydraté » par exemple).⁵¹⁻⁵³

2) Cations monovalents

a) Spectres d'absorption transitoire

Le premier cation que nous avons étudié est le lithium (Li^+). Les spectres obtenus avec des concentrations croissantes en chlorure de lithium sont représentés dans la figure III.6.a. La relative mauvaise qualité de ces spectres, en particulier à partir de 680 nm, provient de la forme du continuum et est la source du décalage entre l'ajustement lorentzien et les points expérimentaux. Malgré tout, nous pouvons estimer, en compensant légèrement ce faux décalage du maximum d'absorption induit par les structures parasites, que le maximum du spectre d'absorption se situe vers 710 nm dans le cas de l'eau pure, puis vers 690, 680, 670 et 660 nm pour les solutions à 1, 2, 5 et 10 mol kg⁻¹ respectivement.

Le second cation étudié est le cation sodium (Na^+). Les spectres d'absorption transitoire obtenus dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium sont présentés dans la figure III.6.b. On s'aperçoit immédiatement que, en l'absence de structures parasites dans le continuum de lumière blanche, les spectres obtenus sont de bien meilleure qualité, et présentent tous un profil lisse et continu. Cela est confirmé par le très bon accord existant entre les points expérimentaux et l'ajustement lorentzien des spectres. Le maximum d'absorption dans le cas de l'eau pure est toujours situé vers 710 nm, puis vers 700, 695 et 690 nm pour les solutions de chlorure de sodium à 1, 2 et 5 mol kg⁻¹.

Nous avons poursuivi notre étude par le cation potassium (K^+ , figure III.6.c). Ici encore davantage, les spectres présentent très peu de défauts, l'accord entre points expérimentaux et ajustement lorentzien est par conséquent de très bonne qualité. Pour l'eau pure, le maximum d'absorption est toujours vers 710 nm, et ce maximum se situe vers 708, 704 et 700 nm pour des concentrations respectives de 1, 2 et 3 mol kg⁻¹.

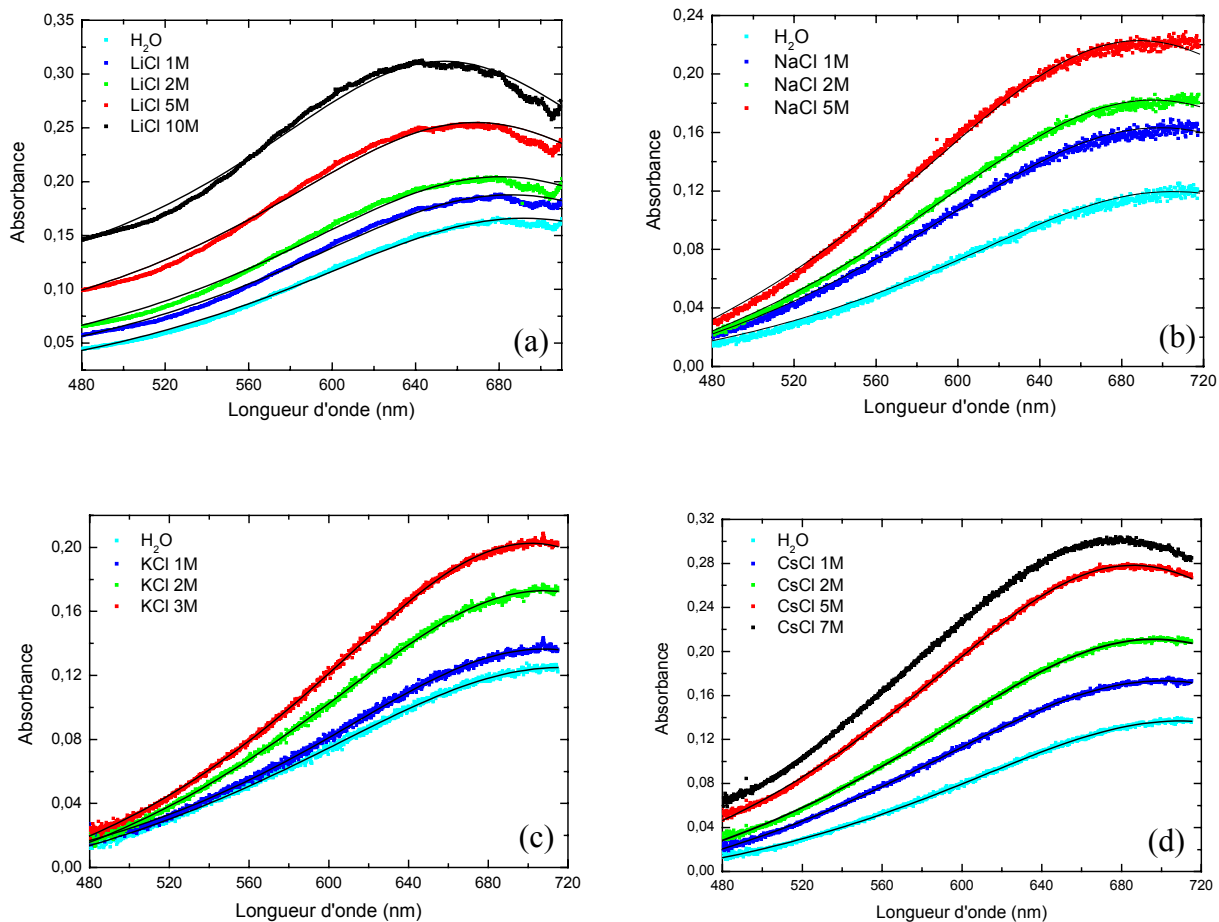


Figure III.6. Spectres d'absorption transitoire de l'électron solvaté dans des solutions aqueuses de chlorure de lithium (a), sodium (b), potassium (c) et césium (d) à différentes concentrations.

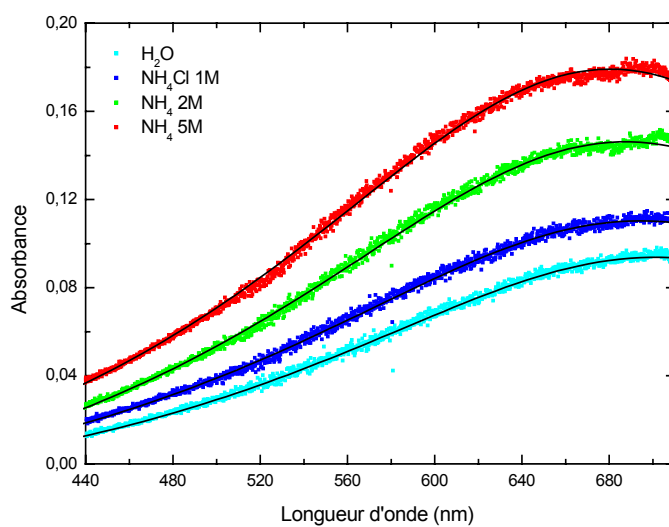


Figure III.7. Spectres d'absorption transitoire de solutions aqueuses de chlorure d'ammonium à différentes concentrations.

Enfin, le dernier cation alcalin que nous avons étudié est le césium (Cs^+). C'est sans doute dans ce cas que nous avons obtenu la meilleure qualité de spectre (figure III.6.d). Le spectre de l'eau pure présente toujours un maximum vers 710 nm, puis le maximum se déplace vers 700, 695, 685 et 675 nm pour des concentrations en chlorure de césium de 1, 2, 5 et 7 mol kg^{-1} respectivement.

Pour compléter notre étude sur les ions monovalents, nous avons également entrepris l'étude du cation ammonium (NH_4^+). Ce choix permet d'étudier un cation moléculaire et non plus atomique, avec, en plus, une charge positive centrée sur l'atome N central et écrantée par 4 atomes d'hydrogène en tétraèdre. On a donc ici accès à un effet d'écrantage dû à la distance entre les charges. Les spectres obtenus sont de bonne qualité. Le maximum du spectre d'absorption est ici peu déplacé, avec un passage d'environ 710 nm pour l'eau pure, à, respectivement, 700, 695 et 690 nm pour les solutions à 1, 2 et 5 mol kg^{-1} (figure III.7).

Afin d'observer un éventuel effet de contre-ion, nous avons décidé de réaliser quelques expériences avec des sels de perchlorates, l'autre grande famille de sels hautement solubles dans l'eau avec un anion ne réagissant pas avec l'électron. Nous avons donc effectué des expériences avec les perchlorates de lithium et de sodium. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.8. Nous observons un déplacement du maximum d'absorption de 710 nm pour l'eau pure, à environ 670, 660 et 645 nm pour des solutions à 1, 2 et 4 mol kg^{-1} de LiClO_4 (figure a) et à environ 680, 670, 660 et 645 nm pour des concentrations respectives de 1, 2, 5 et 8 mol kg^{-1} de NaClO_4 (figure b).

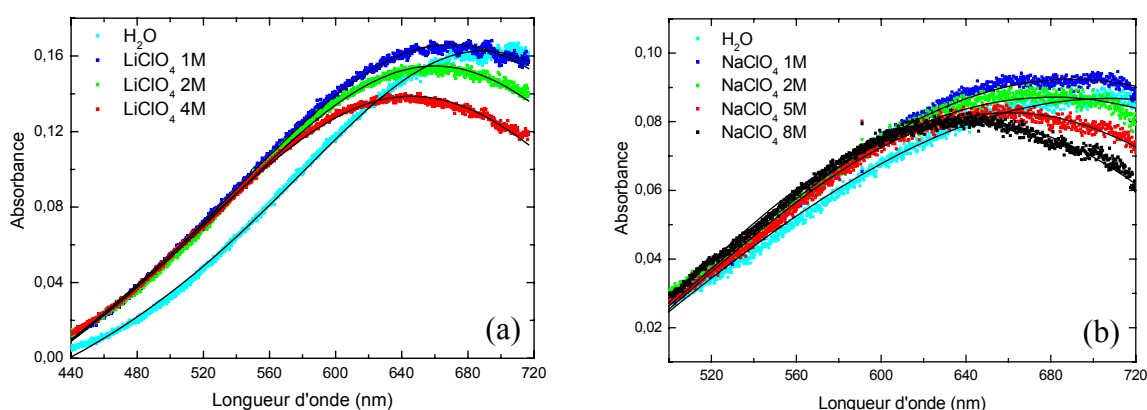


Figure III.8. Spectres d'absorption transitoire de solutions aqueuses de perchlorate de lithium (a) et de sodium (b) à différentes concentrations.

Notons ici que l'absorbance n'augmente plus avec la concentration, ce qui s'explique par le fait qu'il ne se produit plus de photodétachement sur cet anion à l'inverse du cas du chlorure, et donc que la production d'électrons hydratés n'a lieu que par photoionisation des molécules d'eau.

b) Synthèse des résultats

La figure III.9 présente l'évolution de la position du maximum d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration en sel de chlorure ou de perchlorate pour les cations monovalents.

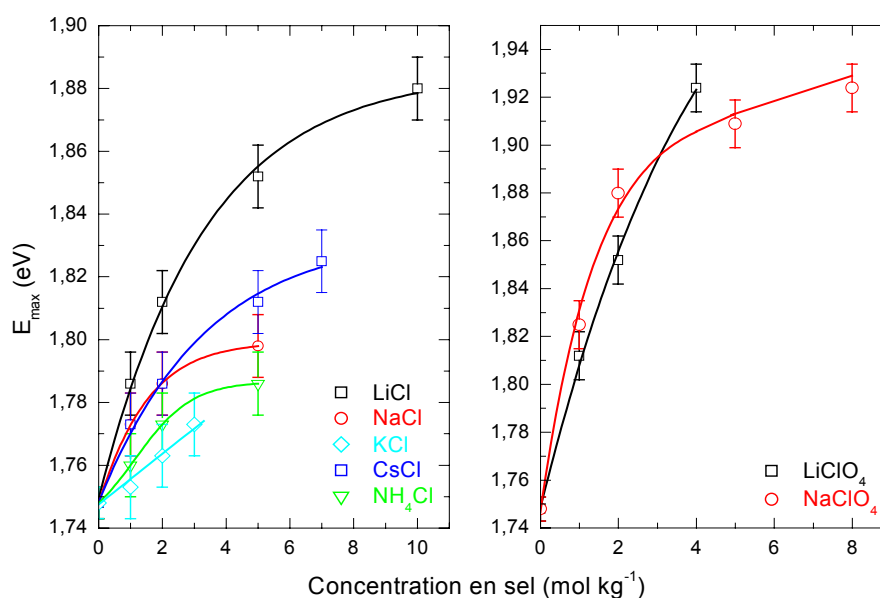


Figure III.9. Position du maximum d'absorption du spectre de l'électron hydraté en fonction de la concentration en sel de cation monovalent.

Nous constatons tout d'abord que, quelque soit le sel, le maximum d'absorption se déplace vers les hautes énergies (courtes longueurs d'onde) à mesure que la concentration en sel augmente. Par ailleurs, nous pouvons noter que le déplacement spectral le plus important est pour le cation Li⁺ ; ensuite, ce déplacement est assez similaire pour les cations Cs⁺ et Na⁺ ; enfin, c'est le cation NH₄⁺ qui induit le plus faible déplacement. Le cas de K⁺ est assez discutable : en effet, sa relativement faible solubilité (la moins favorable du point de vue énergétique dans la série des alcalins) n'a pas permis son étude pour des concentrations

supérieures à 3 mol kg^{-1} . L'évolution de la position de son maximum d'absorption avec la concentration semble linéaire, ce qui va à l'encontre de nos autres observations.

3) Cations divalents

a) Spectres d'absorption transitoire

Dans la même idée que pour les métaux alcalins, nous avons entrepris une large étude des spectres d'absorption de l'électron hydraté en présence de fortes concentrations en sels de chlorure de métaux alcalino – terreux. Les précédents travaux effectués dans l'équipe de M. Mostafavi sur ces cations et sur la formation et la réactivité des paires d'ions qu'ils forment avec l'électron solvaté dans le THF⁴⁴⁻⁴⁸ donnaient une base de compréhension des phénomènes que nous souhaitons observer dans l'eau. Du fait de sa solubilité limitée dans l'eau (de l'ordre de 15 g pour 100 mL) et de son coût, le béryllium n'a pas été étudié ; nous avons donc choisi, comme premier cation alcalino – terreux, le magnésium.

Les spectres d'absorption transitoire pour différentes concentrations en chlorure de magnésium sont présentés dans la figure III.10.a. Les valeurs de l'absorbance sont ici inférieures à 0,1, ce qui rend d'autant plus difficile la bonne résolution des spectres. Comme dans le cas des cations alcalins, nous observons un déplacement du maximum d'absorption, situé vers 710 nm pour l'eau pure, puis vers 695, 690 et 675 pour des solutions à 1, 2 et 5 mol kg^{-1} . Dans ce premier cas, les ajustements lorentziens sont en excellent accord avec les points expérimentaux.

Notre étude s'est poursuivie avec le calcium (Ca^{2+}), dont les résultats sont présentés dans la figure III.10.b. De façon similaire aux observations sur le magnésium, nous avons mesuré un déplacement de la position du maximum d'absorption d'environ 710 nm pour l'eau seule vers 690 nm pour 1 mol kg^{-1} , 680 nm pour 2 mol kg^{-1} , 650 nm pour 5 mol kg^{-1} et 640 nm pour 6 mol kg^{-1} . Une nouvelle fois, l'accord entre les points expérimentaux et les ajustements des profils spectraux est très bon.

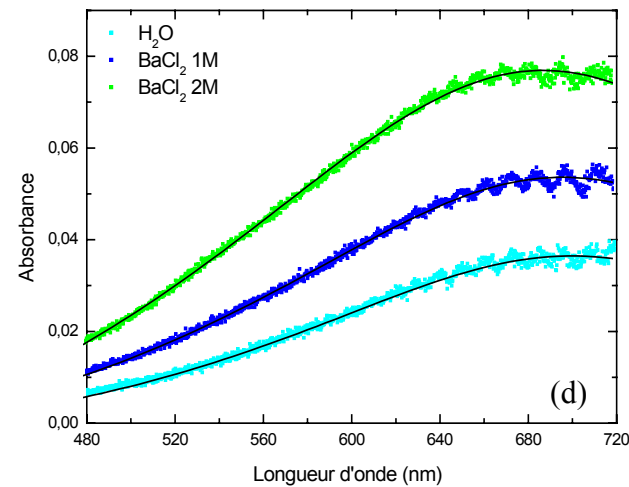
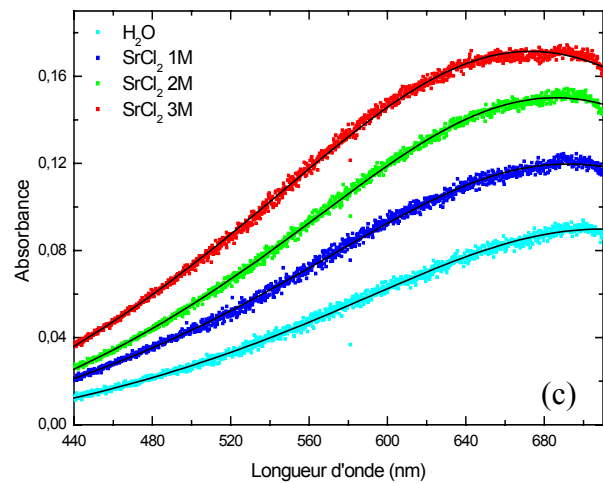
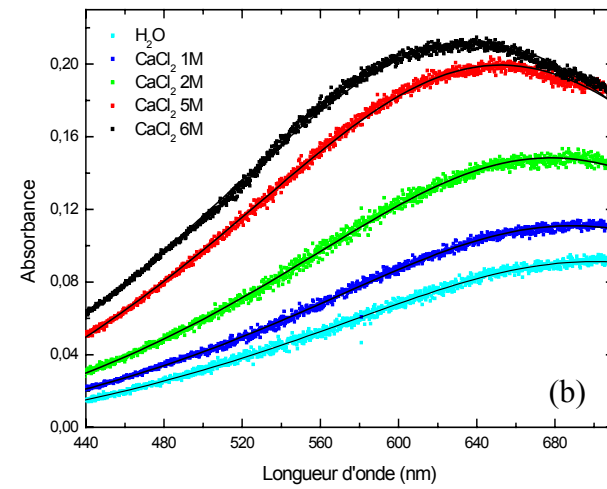
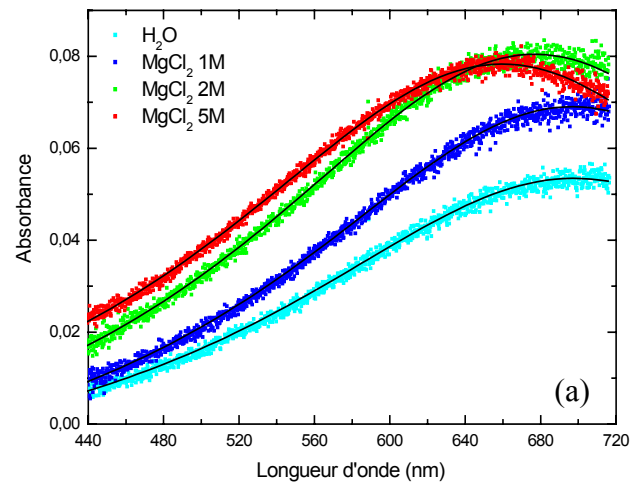


Figure III.10. Spectres d'absorption transitoire de l'électron solvate dans des solutions aqueuses de chlorure de magnésium (a), calcium (b), strontium (c) et baryum (d) à différentes concentrations.

Le cation étudié par la suite est le strontium (Sr^{2+}). Les spectres d'absorption de l'eau pure et des solutions à 1, 2 et 3 mol kg^{-1} sont donnés dans la figure III.10.c et présentent des maxima respectifs vers 710, 695, 690 et 675 nm. En dépit d'une légère inflexion due au continuum vers 700 nm, les ajustements lorentziens se superposent très bien aux points expérimentaux.

Enfin, nous avons conclu l'étude des métaux alcalino – terreux par le baryum (Ba^{2+} , figure III.10.d), qui a la plus faible solubilité de tous les sels étudiés, ce qui a limité l'étude à seulement deux concentrations, en l'occurrence 1 et 2 mol kg^{-1} . Les maxima relevés sont d'environ 710 nm pour l'eau et 700 et 690 nm pour les solutions à 1 et 2 mol kg^{-1} . On voit ici, encore davantage que dans le cas du lithium, des oscillations dans le profil des spectres qui proviennent du continuum de lumière blanche. Malgré cela, on parvient à ajuster les spectres avec des lorentziennes de façon très satisfaisante.

b) Synthèse des résultats

De la même façon que pour les cations monochargés, la figure III.11 présente l'évolution de la position du maximum d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration en sel pour les cations divalents.

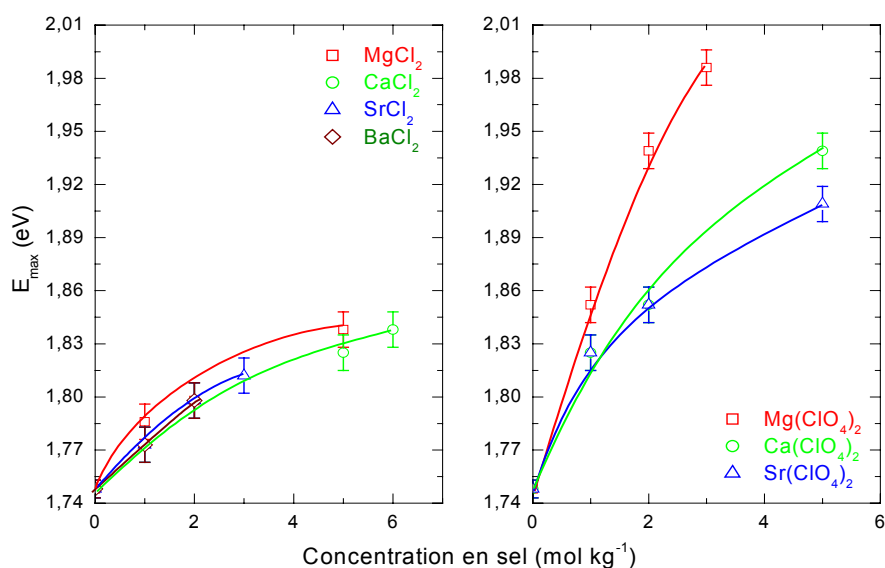


Figure III.11. Position du maximum d'absorption en fonction de la concentration en sel de métal divalent.

L'évolution pour les quatre cations suit la même tendance, avec un déplacement continu vers les courtes longueurs d'onde cependant plus rapide que pour les cations monovalents. Pour le cas des chlorures, tous les cations présentent des déplacements comparables, alors que dans le cas des perchlorates, les évolutions sont plus démarquées, avec un fort déplacement pour le magnésium suivi du calcium et du strontium.

4) Cation trivalent

Sont présentés dans la figure III.12 les spectres d'absorption enregistrés dans l'eau pure et avec des concentrations croissantes (1, 2 et 4 mol kg⁻¹) de chlorure de terbium. Ces spectres sont d'excellente qualité, et leur ajustement par une fonction lorentzienne est très bon. Les maxima sont relevés à 710, 690, 675 et 660 nm respectivement. Ce sont les plus forts déplacements spectraux que nous avons observés pour des sels de chlorure. C'est également la plus forte progression de densités optiques que nous avons enregistrée, ce qui s'explique par la très grande quantité d'ions *CT* libérés en solution.

Il est important de souligner que ce travail est la première étude sur les paires d'ions à être réalisée avec un cation trivalent.

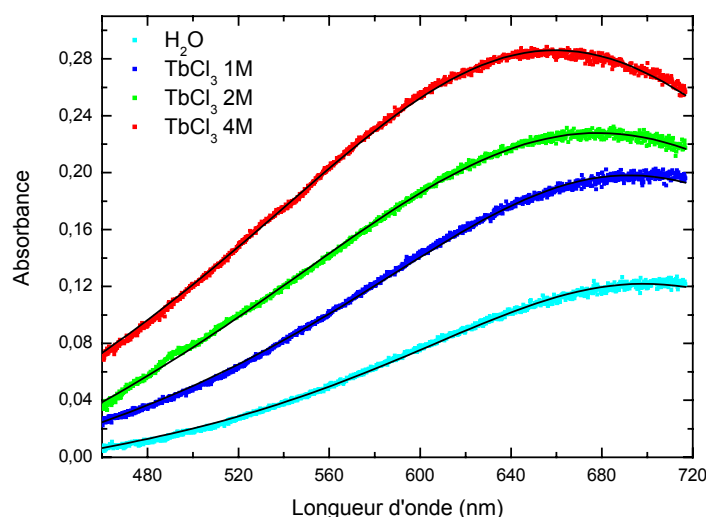


Figure III.12. Spectres d'absorption transitoire de solutions aqueuses de chlorure de terbium à différentes concentrations.

Malheureusement, nous n'avons pas pu étudier l'effet de contre-ion en réalisant des expériences avec un sel de perchlorate de terbium, celui-ci n'existant pas en sel anhydre de façon commerciale. En effet, la seule forme de perchlorate de terbium disponible dans le commerce est une solution concentrée (50 % en masse soit $\sim 1,3 \text{ mol L}^{-1}$) très acide (acide perchlorique). Or, de part la très grande réactivité du cation H_3O^+ avec l'électron hydraté (voir chapitre I), il n'est pas envisageable d'utiliser ce genre de solution.

Une méthode de synthèse de perchlorate de terbium anhydre existe (donnée en annexe), mais en raison des risques présentés (en particulier l'utilisation de P_2O_5) et de sa complexité, nous n'avons pas entrepris cette synthèse.

5) Bilan des observations – interprétations

a) Principe du déplacement spectral

Il est aujourd'hui couramment admis que les niveaux d'énergie de l'électron hydraté correspondent à un état de type s (symétrie sphérique) pour l'état fondamental et trois états quasi-dégénérés de type p (en « nœud papillon ») pour les états excités. Des calculs théoriques prédisent en outre une largeur d'environ 0,5 eV pour les états quasi-dégénérés de type p .⁷⁷⁻⁷⁹

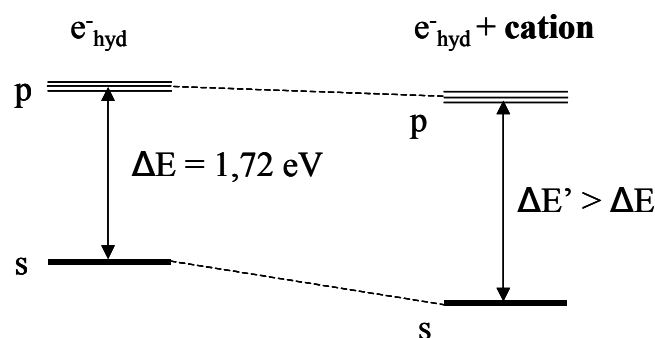


Figure II.13. Principe du déplacement des niveaux d'énergie de l'électron hydraté en interaction électrostatique avec un cation.

Le principe du déplacement spectral est le suivant : les niveaux d'énergie de l'électron hydraté sont modifiés à cause de l'interaction électrostatique de l'électron avec le cation. A mesure que la distance entre l'électron et le cation se réduit (*ie* augmentation de la concentration du cation en solution), l'écart d'énergie entre l'état s et les états p augmente.

Notons que l'abaissement du niveau s est plus important que celui des niveaux p . En effet, les niveaux excités sont moins localisés (plus diffus) et par conséquent leur interaction est plus faible qu'un état fondamental plus localisé. L'illustration de ce phénomène est donnée dans la figure III.13.

Nous observons donc un déplacement de la transition d'énergie (et donc de l'absorption) vers les hautes énergies (partie bleue du domaine visible d'où l'appellation *blue shift* en anglais).

Il est fondamental, avant d'aller plus loin, de s'assurer que le déplacement spectral est dû à un glissement de la bande d'absorption de l'électron hydraté et non pas à la formation d'une autre bande d'absorption. Pour cela, une méthode simple consiste à normaliser en énergie et en intensité les spectres enregistrés et à comparer leurs profils. C'est ce que j'ai appelé les « profils énergétiques ». Comme cela est montré dans la figure III.14 pour les cas du magnésium et du terbium, ces profils sont superposables, ce qui indique un maintien de la largeur et de la forme de la bande d'absorption, impliquant par la même que l'espèce observée est toujours l'électron hydraté.

Ce point est d'ailleurs longtemps resté controversé dans la littérature. De nombreuses études théoriques⁸⁰⁻⁸⁶ et expérimentales^{74,87-89} ont été menées sur ce sujet, que ce soit dans l'eau ou dans d'autres solvants.

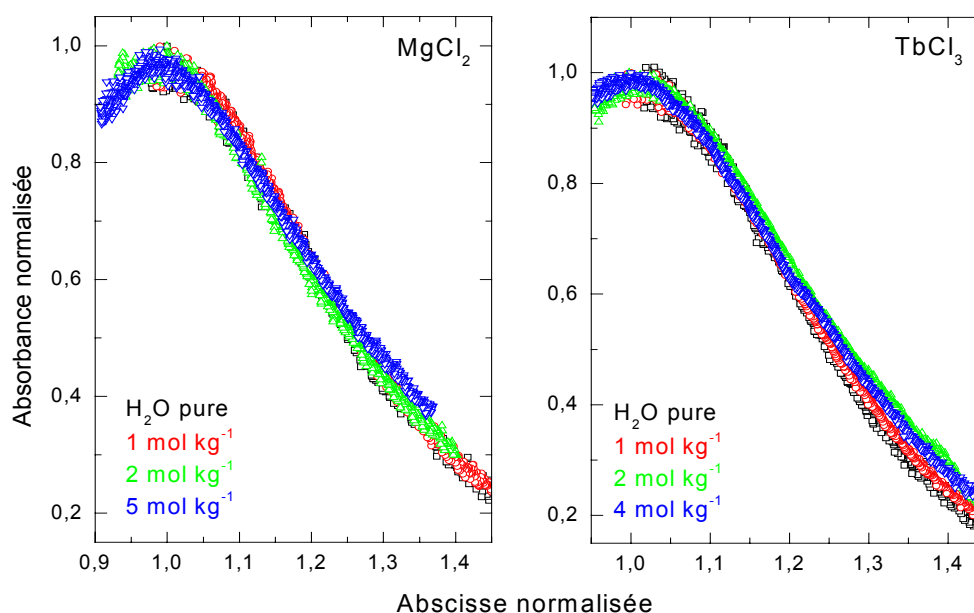


Figure III.14. Profils énergétiques des solutions de $MgCl_2$ et $TbCl_3$.

Une série d'expériences menée par S. A. Kabakchi⁹⁰ dans des solutions concentrées de KOH ont montré une irrégularité de la largeur de bande en fonction de la concentration, à l'époque attribuée à la formation d'un bipolaron (une paire de deux électrons hydratés, notée $(e_2^{2-})_{\text{hyd}}$) créant ainsi une bande d'absorption supplémentaire. Les travaux de I. V. Kreitus sur les solutions de LiCl⁵⁶ vont également dans le sens d'un élargissement de la bande d'absorption du côté des hautes énergies. Cependant, ce résultat a été contredit par P. Krebs et ses collaborateurs⁵⁷ (figure III.3) et par nos expériences, comme le montre la figure III.14.

En effet, dans toutes nos autres séries d'expériences, la largeur à mi – hauteur des spectres enregistrés reste constante (de l'ordre de 0,45 eV à quelques fluctuations près) sur toute la gamme de concentration étudiée.

b) Effet de taille et de charge

La figure III.15 présente les spectres d'absorption transitoire enregistrés dans l'eau et dans des solutions aqueuses à 5 mol kg⁻¹ de CsCl et CaCl₂ et 4 mol kg⁻¹ de TbCl₃ ; le résultat est conforme à l'idée d'un déplacement spectral d'autant plus important que la charge du cation, à concentration sensiblement égale, est grande. En effet, c'est bien le cation trivalent (Tb³⁺) qui génère la plus forte déviation, suivi par le cation divalent (Ca²⁺) puis le cation monovalent (Cs⁺).

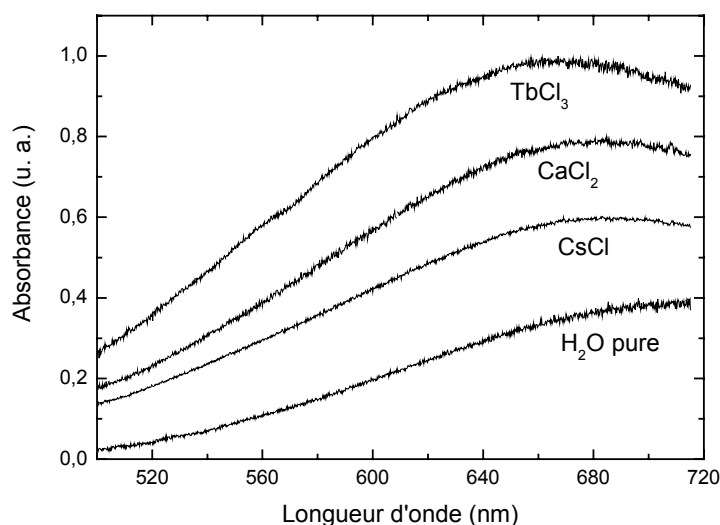


Figure III.15. Spectres d'absorption de l'électron hydraté dans l'eau et dans des solutions à 5 mol kg⁻¹ de sel de métal monovalent (Cs⁺) et divalent (Ca²⁺) et à 4 mol kg⁻¹ de sel de métal trivalent (Tb³⁺).

Afin de comparer les cations étudiés, nous avons calculé, pour chacun d'entre eux, les densités surfaciques σ et volumiques ρ de charge en considérant les cations sphériques et en tenant compte de leur rayons ioniques respectifs. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.7.

Pour les cations monovalents, ce simple raisonnement permet d'expliquer qualitativement nos observations. En effet, plus la densité volumique de charge est grande (Li^+) et plus le déplacement spectral est important, comme cela est observé. A l'inverse, plus la charge est diffuse (densité de charge faible et encombrement stérique important, cas de NH_4^+), et plus le déplacement spectral est restreint, ce qui va là encore dans le même sens que nos observations.

Pour les cas intermédiaires que sont Na^+ et Cs^+ , compte tenu des barres d'erreurs et des faibles différences qui les séparent, il est difficile, voire assez hasardeux, de conclure quant à leur différence. Néanmoins, la plus faible densité de charge de Cs^+ par rapport à Na^+ semble, du moins en partie, être compensée par une meilleure solubilité de CsCl , induisant un plus grand nombre de cations Cs^+ libres en solution par rapport à Na^+ , et donc une plus grande déviation du spectre de l'électron hydraté.

Tableau III.7. Rayons ioniques, densités surfacique (σ) et volumique (ρ) de charge des cations étudiés.

Cation	R (pm) [*]	σ (C m ⁻²)	ρ (10 ¹⁰ C m ⁻³)
Li^+	76	2,20	8,70
Na^+	102	1,22	3,60
K^+	151	0,558	1,11
Cs^+	174	0,421	0,725
NH_4^+	143	0,62	1,31
Mg^{2+}	72	4,92	20,47
Ca^{2+}	100	2,55	7,64
Sr^{2+}	126	1,60	3,82
Ba^{2+}	142	1,26	2,67
Tb^{3+}	118	2,74	6,97

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995).

Pour les cations divalents, seul le magnésium présente un comportement significativement séparé des autres métaux alcalino-terreux, ce qui est bien corrélé par sa plus

forte densité de charge. Par ailleurs, les résultats obtenus dans les solutions de perchlorate vont également dans le même sens, avec un plus grand déplacement spectral pour le calcium que pour le strontium.

Cependant, si nous abordons d'une façon globale ce tableau, il est clair qu'il y a une contradiction entre le plus grand déplacement spectral induit par le terbium et sa densité de charge 3 fois inférieure à celle du magnésium. Nous devons donc garder à l'esprit que l'interaction observée n'est pas celle d'un électron avec un cation unique, mais une somme d'interactions entre l'électron et différents ions dans son environnement proche. La dissociation des sels est donc un point prépondérant, que nous avons tenté d'illustrer par l'effet de contre – ion.

c) Effet de contre – ion

Pour illustrer cet effet, nous avons comparé, dans la figure III.16 l'évolution du maximum d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration en chlorure et perchlorate de cations monovalents. Pour le cas des cations monovalents, nous avons choisi le lithium et le sodium. Il apparaît clairement que pour une même concentration, le sel de perchlorate du même cation induit une plus forte déviation que le sel de chlorure.

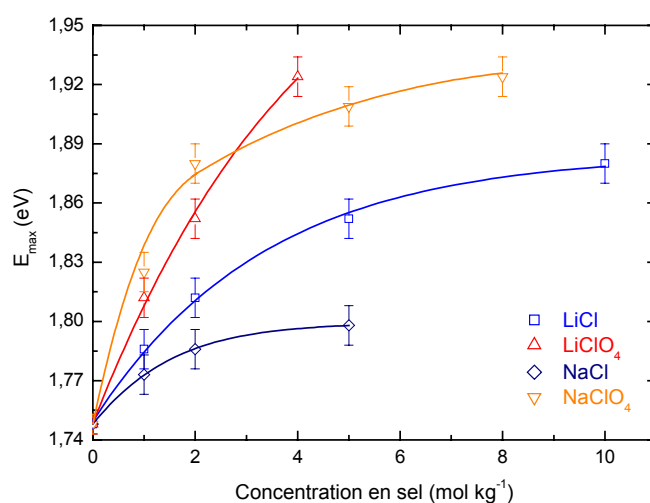


Figure III.16. Position du maximum d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration en sels de sodium et de lithium.

Pour les cations divalents, nous avons choisi le magnésium et le calcium, et là encore, pour un même cation à une même concentration, c'est le perchlorate qui déplace le plus fortement la bande d'absorption de l'électron hydraté (figure III.17).

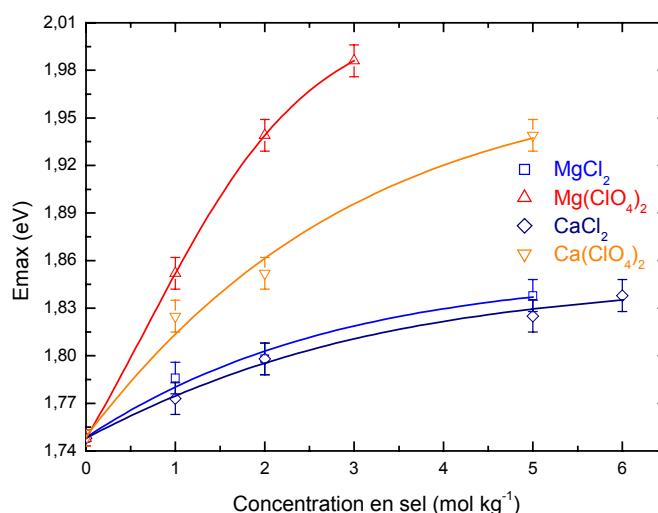


Figure III.17. Position du maximum d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration en sels de magnésium et de calcium.

A la vue des figures III.16 et III.17, il est clair que pour un même cation, le perchlorate, de part sa plus grande dissociation en solution, induit un plus grand déplacement spectral à mesure que la concentration augmente.

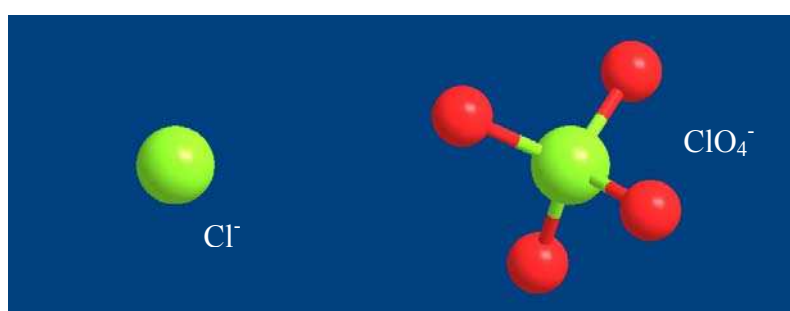


Figure III.18. Représentations schématiques des anions chlorure (Cl^-) et perchlorate (ClO_4^-).

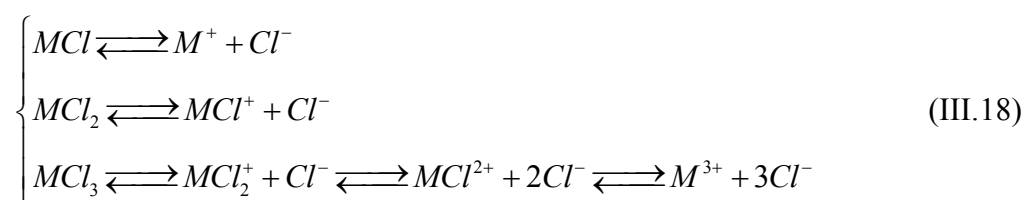
L'anion ClO_4^- a un rayon ionique d'environ 3 Å contre un rayon de 1,81 Å pour l'anion Cl^- (figure III.18). De plus, la charge est délocalisée dans le cas du perchlorate, ce qui minimise l'association ionique cation – anion (forte avec Cl^-) conduisant à une meilleure dissociation du perchlorate par rapport au chlorure.

C. Conclusions

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus, plus les quelques données récoltées dans la littérature, sont regroupés dans le tableau III.8 de la page suivante.⁹¹

A la lumière de nos expériences, il apparaît, de façon claire, que le phénomène responsable du déplacement de la bande d'absorption de l'électron hydraté est d'origine purement électrostatique. En effet, la tendance générale est d'observer un déplacement spectral, avec un maintien de la forme du spectre, d'autant plus important que la charge du cation est forte, et, d'un point de vue corollaire, que la densité de charge est importante.

Par ailleurs, ces expériences ont également éclairé le rôle du contre-ion à travers l'écrantage qu'il induit lorsque la dissociation du sel est incomplète, ce qui est le cas à très fortes concentrations. Nous pouvons en effet considérer qu'aux concentrations élevées auxquelles nous travaillons, nous sommes en présence d'équilibres entre différentes espèces (sels plus ou moins dissociés), en particulier dans le cas des cations multichargés (départ d'un ou plusieurs contre-ions) :



Enfin, si nous calculons simplement le nombre de molécules de solvant disponibles pour chaque ion, nous constatons qu'à partir d'une concentration de l'ordre de 5 mol kg⁻¹, il n'y a plus assez de molécules pour solvater les ions (moins de 6 pour 5 mol kg⁻¹ d'un sel de métal monovalent et moins de 4 pour la même concentration d'un cation divalent). Ceci est donc également à prendre en considération dans les caractéristiques des espèces chargées en solution qui sont à la fois écrantées et incomplètement solvatées.

Nos résultats ont été récemment simulés par des méthodes mixtes classique-quantique de dynamique moléculaire et l'effet de concentration a été observé dans ces calculs de manière similaire à nos observations expérimentales.⁹²

Tableau III.8. Position en longueur d'onde et énergie du maximum du spectre d'absorption de l'électron hydraté en fonction de la concentration pour l'ensemble des sels étudiés.

C (mol kg ⁻¹)	λ_{\max} (nm)																	
	E_{\max} (eV)																	
	LiCl		NaCl	KCl	CsCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂		CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂	TbCl ₃	LiClO ₄	NaClO ₄		Mg(ClO ₄) ₂	Ca(ClO ₄) ₂	Sr(ClO ₄) ₂
	(a)	(b)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(c)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(c)	(a)	(a)	(a)
1	695 1,786	710 1,749	700 1,773	708 1,753	700 1,773	705 1,760	695 1,786		700 1,773	700 1,773	700 1,773	690 1,798	685 1,812	680 1,825		670 1,852	680 1,825	680 1,825
2	685 1,812	700 1,777	695 1,786	704 1,763	695 1,786	700 1,773	690 1,798		690 1,798	690 1,798	690 1,798	675 1,838	670 1,852	660 1,880		640 1,939	670 1,852	670 1,852
3				700 1,773												625 1,986		
4								4,6 M					660 1,880	645 1,924				
5	670 1,852	675 1,837	690 1,798		685 1,812	695 1,786	675 1,838	650 1,909	680 1,825					650 1,909			640 1,939	650 1,909
6									675 1,838									
7					680 1,825													
8														645 1,924				
10	660 1,880	635 1,952														605 2,052		

(a) : ce travail (T = 283 K) ; (b) : réf. ⁵⁷ (T = 298 K) ; (c) : réf. ²⁹ (température ambiante).

D. Références du chapitre III

- [1] Hart, E. J., Anbar, M., *"The Hydrated Electron"*, Wiley - Interscience Eds., New-York (1970).
- [2] Haissinsky, M., Pujo, A. M., *"Heterogeneous catalysis in radiation chemistry"*, R. Acad. Sci. **240**, 2530 (1955).
- [3] Fujita, H., Izawa, M., Yamazaki, H., *"Gamma-ray-induced formation of Au_{sol} from chloroauric acid solution"*, Nature **196**, 666 (1962).
- [4] Sommer, J. H., O'Hara, P. B., Jonah, C. D., Bersohn, R., *"Relative reductibilities of complexes of iron(III), cobalt(III), manganese(III), and copper(II) with apotransferrin using e_{aq}⁻ and carbon dioxide ion(I-)"*, Biochim. Biophys. Acta **703** (1), 62 (1982).
- [5] Khatouri, J., Mostafavi, M., Amblard, J., Belloni, J., *"Radiation-induced copper aggregates and oligomers"*, Chem. Phys. Lett. **191** (3-4), 351 (1992).
- [6] Anbar, M., Hart, E. J., *"The reactivity of metal ions and some oxy anions toward hydrated electrons"*, J. Phys. Chem. **69** (3), 973 (1965).
- [7] Broszkiewicz, R. K., *"Pulse radiolysis studies on chloro complexes of palladium"*, Int. J. Radiat. Phys. Chem. **6** (4), 249 (1974).
- [8] Baxendale, J. H., Fielden, E. M., Keene, J. P., *"The pulse radiolysis of aqueous solutions of some inorganic compounds"*, Proc. Roy. Soc. A **286**, 320 (1965).
- [9] Marignier, J.-L., Belloni, J., *"Nanoaggregates of nickel generated by radiolysis"*, J. Chim. Phys. **85** (1), 21 (1988).
- [10] Remita, H., Derai, R., Delcourt, M. O., *"A new process using radiation for synthesizing molecular metal clusters and complexes: first results concerning iron, ruthenium and osmium compounds"*, Rad. Phys. Chem. **37** (2), 221 (1991).
- [11] Derai, R., Remita, H., Delcourt, M. O., *"Pulse radiolysis of bis(dicarbonylchlororhodium) (Rh^I(CO)₂Cl)₂ and bis(diacetaterhodium) (Rh^{II}(CH₃COO)₂)₂ solutions under carbon monoxide or nitrogen atmosphere"*, Rad. Phys. Chem. **38** (5), 483 (1991).
- [12] Liu, Y., Qian, Y., Wang, C., Zhang, M., Zhang, Y., *"Preparation of nanocrystalline antimony powders by using gamma-ray radiation method"*, Materials Res. Bull. **31** (8), 973 (1996).
- [13] Broszkiewicz, R. K., *"Pulse radiolysis studies on complexes of iridium"*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **73** (17), 1799 (1973).
- [14] Le Gratiet, B., Remita, H., Picq, G., Delcourt, M. O., *"Pt and Pt/Cu carbonyl clusters synthesized by radiolysis"*, Rad. Phys. Chem. **47** (2), 263 (1996).
- [15] Malkov, A., Belloni, J., *"Radiolytic reduction of divalent mercury ions in solution containing metal ions"*, J. Chim. Phys. **89** (4), 885 (1992).
- [16] Gutierrez, M., Henglein, A., *"Nanometer-sized Bi particles in aqueous solution: absorption spectrum and some chemical properties"*, J. Phys. Chem. **100** (18), 7656 (1996).
- [17] Thomas, J. K., Gordon, S., Hart, E. J., *"The rates of reaction of the hydrated electron in aqueous inorganic solutions."* J. Phys. Chem. **68** (6), 1524 (1964).
- [18] Gordon, S., Sullivan, J. C., Mulac, W. A., Cohen, D., Schmidt, K. H. In *Fourth Tihany Symposium on Radiation Chemistry*; Akadémia Kiado. Budapest, (1976); pp 753.
- [19] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Phillip Helman, W., Ross, A. B., *"Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solutions"*, J. Phys. Chem. Ref. Data **17** (2), 513 (1988).
- [20] Buxton, G. V., Mulazzani, Q. G., Ross, A. B., *"Critical review of rate constants for reactions of transients from metal ions and metal complexes in aqueous solution"*, J. Phys. Chem. Ref. Data **24** (3), 1055 (1995).

- [21] Remita, H., "Silver-palladium alloyed clusters synthesized by radiolysis", *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **40** (1-4), 127 (1997).
- [22] Mostafavi, M., Liu, Y.-P., Pernot, P., Belloni, J., "Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation", *Rad. Phys. Chem.* **59** (1), 49 (2000).
- [23] Mostafavi, M., Dey, G. R., François, L., Belloni, J., "Transient and stable silver clusters induced by radiolysis of methanol", *J. Phys. Chem. A* **106** (43), 10184 (2002).
- [24] Remita, H., Etcheberry, A., Belloni, J., "Dose rate effect on bimetallic gold-palladium cluster structure", *J. Phys. Chem. B* **107** (1), 31 (2003).
- [25] Hart, E. J., Gordon, S., Thomas, J. K., "Rate constants of hydrated electron reactions with organic compounds." *J. Phys. Chem.* **68** (6), 1271 (1964).
- [26] Bromberg, A., Thomas, J. K., "Reactions of solvated electrons with solutes at high concentrations. A laser photolysis study", *J. Chem. Phys.* **63** (5), 2124 (1975).
- [27] Gordon, S., Hart, E. J., Matheson, M. S., Rabani, J., Thomas, J. K., "Reactions of the hydrated electron", *Disc. Faraday Soc.* **36**, 193 (1964).
- [28] Hart, E. J., Boag, J. W., "Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962).
- [29] Anbar, M., Hart, E. J., "The effect of solvent and solutes on the absorption spectrum of solvated electrons", *J. Phys. Chem.* **69** (4), 1244 (1965).
- [30] Peled, E., Meisel, D., Czapski, G., "Concentration effects on primary processes in the radiation chemistry of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3677 (1972).
- [31] Woods, R. J., Lesigne, B., Gilles, L., Ferradini, C., Pucheault, J., "Pulse radiolysis of aqueous lithium chloride solutions", *J. Phys. Chem.* **79** (24), 2700 (1975).
- [32] Hankiewicz, E., Schulte-Frohlinde, D., "The rate of hydrated electron reaction with neutral and anionic scavengers in concentrated salt solutions", *J. Phys. Chem.* **81** (26), 2614 (1977).
- [33] Lagowski, J. J., Sienko, M. J. In *Colloque Weyl II (IUPAC)*; Butterworths. London, (1970).
- [34] Delaire, J. A., Belloni, J., Cordier, P., Delcourt, M. O. In *Protons and Ions Involved in Fast Dynamic Phenomena*; Lazlo, Ed.; Elsevier. Amsterdam, (1978); pp 245.
- [35] Salmon, G. A., Seddon, W. A., "Production of solvated electrons, ion-pairs and alkali metal anions in tetrahydrofuran studied by pulse radiolysis", *Chem. Phys. Lett.* **24** (3), 366 (1974).
- [36] Salmon, G. A., Seddon, W. A., Fletcher, J. W., "Pulse radiolytic formation of solvated electrons, ion-pairs, and alkali metal anions in tetrahydrofuran", *Can. J. Chem.* **52**, 3259 (1974).
- [37] Fletcher, J. W., Seddon, W. A., "Alkali metals species in liquid amines, ammonia, and ethers. Formation by pulse radiolysis", *J. Phys. Chem.* **79** (26), 3055 (1975).
- [38] Seddon, W. A., Fletcher, J. W., Catterall, R., "Correlation of optical and electron spin resonance spectra for metal-electron species in alkali metal solutions", *Can. J. Chem.* **55** (11), 2017 (1977).
- [39] Bockrath, B., Dorfman, L. M., "Pulse radiolysis Studies. XXII. Spectrum and kinetics of the sodium cation-electron pair in tetrahydrofuran solutions", *J. Phys. Chem.* **77** (8), 1002 (1973).
- [40] Fisher, M., Rämme, G., Claesson, S., Szwarc, M., "Collapse of e^-, Na^+ pairs into sodium atoms and the reactions of solvated electrons and of e^-, Na^+ pairs", *Chem. Phys. Lett.* **9** (4), 309 (1971).
- [41] Kroh, J., Polevoi, P., "Formation of electron-cation pairs in the radiolysis of alkaline ice", *Radiat. Phys. Chem.* **11**, 111 (1978).
- [42] Czerwik, Z., Wypych, M., Kroh, J., "Pulse radiolysis study of electrons in frozen alkaline solutions", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **101** (2), 275 (1986).
- [43] Hickel, B., "Effect of ion pairing on the reactivity of solvated electrons in ethyl alcohol", *J. Phys. Chem.* **82** (9), 1005 (1978).

- [44] Renou, F., Thèse de doctorat, *"Formation et réactivité de la paire électron - solvate - métal alcalino - terreux bivalent dans le tétrahydrofuranne. Etude par radiolyse impulsienne"*, Université Paris-Sud XI, 2002.
- [45] Renou, F., Mostafavi, M., *"Reactivity of the solvated electron toward divalent magnesium"*, Chem. Phys. Lett. **335**, 363 (2001).
- [46] Renou, F., Mostafavi, M., Archirel, P., Bonazzola, L., Pernot, P., *"Solvated electron pairing with earth alkaline metals in THF. 1. Formation and structure of the pair with divalent magnesium"*, J. Phys. Chem. A **107**, 1506 (2003).
- [47] Renou, F., Pernot, P., Bonin, J., Lampre, I., Mostafavi, M., *"Solvated electron pairing with earth alkaline metals in THF. 2. Reactivity of the (Mg^{II}, e_s^-) pair with aromatic and halogenated hydrocarbon compounds"*, J. Phys. Chem. A **107** (34), 6587 (2003).
- [48] Renou, F., Archirel, P., Pernot, P., Lévy, B., Mostafavi, M., *"Pulse radiolysis study of solvated electron pairing with alkaline earth metals in tetrahydrofuran. 3. Splitting of p-like excited states of solvated electron perturbed by metal cations"*, J. Phys. Chem. A **108** (6), 987 (2004).
- [49] Gauduel, Y., Pommeret, S., Migus, A., Yamada, N., Antonetti, A., *"Femtosecond spectroscopy of an encounter pair radical $(H_3O^+ \dots e^-)_{hyd}$ in concentrated aqueous solution"*, J. Am. Chem. Soc. **112** (8), 2925 (1990).
- [50] Gauduel, Y., Gelabert, H., Ashokkumar, M., *"Short-lived charge-transfer-to-solvent-states and multiple electronic relaxations following femtosecond excitation of aqueous chloride ion"*, Chem. Phys. **197**, 167 (1995).
- [51] Gelabert, H., Gauduel, Y., *"Short-time electron transfer processes in ionic aqueous solution: counterion and H/D isotope effects on electron-atom pairs relaxation"*, J. Phys. Chem. **100** (33), 13993 (1996).
- [52] Gauduel, Y., Sander, M., Gelabert, H., *"Ultrafast electron transfers in aqueous electrolyte solutions"*, J. Mol. Liq. **78** (1-2), 111 (1998).
- [53] Gauduel, Y., Sander, M., Gelabert, H., *"Ultrafast reactivity of IR-excited electron in aqueous ionic solutions"*, J. Phys. Chem. A **102** (40), 7795 (1998).
- [54] Seddon, W. A., Fletcher, J. W., Sopchyshyn, F. C., Catterall, R., *"Solvated electrons and the effect of coordination on the optical spectra of alkali metal cation-electron pairs in ethers."* Can. J. Chem. **55** (4), 3356 (1977).
- [55] Kloosterboer, J. G., Giling, L. J., Rettschnick, R. P. H., Van Voorst, J. D. W., *"Flash photolysis of solutions of sodium in ethers."* Chem. Phys. Lett. **8** (5), 462 (1971).
- [56] Kreitus, I. V., *"Effect of solution microstructure on the hydrated electron absorption spectrum"*, J. Phys. Chem. **89**, 1987 (1985).
- [57] Asaad, A. N., Chandrasekhar, N., Nashed, A. W., Krebs, P., *"Is there any effect of solution microstructure on the solvated electron absorption spectrum in LiCl / H₂O solutions ?"* J. Phys. Chem. A **103** (32), 6339 (1999).
- [58] Assel, M., Laenen, R., Laubereau, A., *"Dynamics of excited solvated electrons in aqueous solution monitored with femtosecond-time and polarization resolution"*, J. Phys. Chem. A **102**, 2256 (1998).
- [59] Schwarz, H. A., *"Enthalpy and entropy of formation of the hydrated electron"*, J. Phys. Chem. **95** (17), 6697 (1991).
- [60] Shiraishi, H., Sunaryo, G. R., Ishigure, K., *"Temperature dependence of equilibrium and rate constants of reactions inducing conversion between hydrated electron and atomic hydrogen"*, J. Phys. Chem. **98** (19), 5164 (1994).
- [61] Borgis, D., Staib, A., *"Ultrafast spectroscopy of the aqueous chloride ion studied by quantum molecular dynamics simulations"*, **8** (47), 9389 (1996).
- [62] Grossweiner, L. I., Matheson, M. S., *"The kinetics of the dihalide ions from the flash photolysis of aqueous alkali halide solutions"*, J. Phys. Chem. **61** (8), 1089 (1957).

- [63] Anbar, M., Thomas, J. K., "Pulse radiolysis studies of aqueous sodium chloride solutions", *J. Phys. Chem.* **68**, 3829 (1964).
- [64] Baxendale, J. H., Fielden, E. M., Capellos, C., Francis, J. M., Davies, J. V., Ebert, M., Gilbert, C. W., Keene, J. P., Land, E. J., Swallow, A. J., Nosworthy, J. M., "Pulse Radiolysis", *Nature* **201**, 468 (1964).
- [65] Telsler, T., Schindewolf, U., "Reaction of hydrated electrons with alkali metal cations in alkaline solutions", *J. Phys. Chem.* **90** (21), 5378 (1986).
- [66] Zechner, J., Koehler, G., Grabner, G., Getoff, N., "Excitation energy dependence of the quantum yields of fluorescence and electron formation from aqueous phenol by means of the heavy atom effect." *Chem. Phys. Lett.* **37** (2), 297 (1976).
- [67] Baxendale, J. H., Dixon, R. S., "Reactions of the reducing species in the radiolysis of aqueous methanol solutions", *Z. Physik. Chem.* **43**, 161 (1964).
- [68] Spedding, F. H., Rard, J. A., Saeger, V. W., "Electrical conductances of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. II. Rare earth chlorides", *J. Chem. Eng. Data* **19** (4), 373 (1974).
- [69] Dubois, V., Thèse de doctorat, "Simulations Monte Carlo de petits agrégats d'argent en solution aqueuse", Université Paris-Sud XI, 2002.
- [70] Reiss, H., "The Fermi level and the redox potential", *J. Phys. Chem.* **89** (18), 3783 (1985).
- [71] Reiss, H., Heller, A., "The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate", *J. Phys. Chem.* **89** (20), 4207 (1985).
- [72] Noyes, R. M., "Thermodynamics of ion hydration as a measure of effective dielectric properties of water", *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 513 (1962).
- [73] Gomer, R., Tryson, G., "An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation", *J. Chem. Phys.* **66** (10), 4413 (1977).
- [74] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Temperature and isotope effects on the shape of the optical absorption spectrum of solvated electron in water", *J. Phys. Chem.* **83** (18), 2383 (1979).
- [75] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Band resolution of optical spectra of solvated electrons in water, alcohols, and tetrahydrofuran", *Can. J. Chem.* **57**, 591 (1979).
- [76] Gottschall, W. C., Hart, E. J., "Effect of temperature on the absorption spectrum of the hydrated electrons and on its bimolecular recombination reaction", *J. Phys. Chem.* **71** (7), 2102 (1967).
- [77] Bratos, S., Leicknam, J.-C., "Ultrafast transient absorption spectroscopy of the hydrated electron: a theory", *Chem. Phys. Lett.* **261**, 117 (1996).
- [78] Bratos, S., Leicknam, J.-C., Borgis, D., Staib, A., "Subpicosecond pump-probe absorption of the hydrated electron: Nonlinear response theory and computer simulation", *Phys. Rev. E* **55** (6), 7217 (1997).
- [79] Nicolas, C., Boutin, A., Levy, B., Borgis, D., "Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points", *J. Chem. Phys.* **118** (21), 9689 (2003).
- [80] Lugo, R., Delahay, P., "Resolution of the absorption spectrum of solvated electrons", *J. Chem. Phys.* **57** (5), 2122 (1972).
- [81] Jha, K. N., Bolton, G. L., Freeman, G. R., "Temperature shifts in the optical spectra of solvated electrons in methanol and ethanol", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3876 (1972).
- [82] Golden, S., Tuttle, T. R. J., "Shape stability of solvated electron optical absorption bands. Part 2. Theoretical implication", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (6), 889 (1981).
- [83] Golden, S., Tuttle, T. R. J., "Shape stability of solvated electron optical absorption bands. Part 3. Linear solvated-electron-solvent energies relationship", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (8), 1421 (1981).
- [84] Abramczyk, H., "Absorption spectrum of the solvated electron. I. Theory", *J. Phys. Chem.* **95** (16), 6149 (1991).

- [85] Borgis, D., Bratos, S., "Theoretical description of the hydrated electron. Shape and spectroscopic properties of the cavity containing the excess electron", *J. Molec. Struc.* **436-437**, 537 (1997).
- [86] Hilczer, M., Steblecka, M., "Electron solvation in liquid 1-propanol and 2-propanol. Effect of microscopic liquid structure", *Radiat. Phys. Chem.* **67**, 263 (2003).
- [87] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure", *J. Phys. Chem.* **81** (9), 909 (1977).
- [88] Tuttle, T. R. J., Golden, S., "Shape stability of solvated electron optical absorption bands. Part 1. Experimental basis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77** (6), 873 (1981).
- [89] Hertwig, A., Hippler, H., Unterreiner, A.-N., "Temperature-dependent studies of solvated electrons in liquid water with two and three femtosecond pulse sequences", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (18), 4412 (2002).
- [90] Kabakchi, S. A., "Structure of the spectrum of a hydrated electron in alkaline solutions", *Khim. Vys. Energ.* **5** (2), 180 (1971).
- [91] Bonin, J., Lampre, I., Mostafavi, M., "Absorption spectrum of the hydrated electron paired with nonreactive metal cations", *Rad. Phys. Chem.* **Sous Presse** (2005).
- [92] Coudert, F.-X., Archirel, P., Boutin, A., **En Préparation.**

Chapitre IV

Solvatation de l'électron dans les alcools

A.	Introduction à la dynamique de solvatation de l'électron	123
1)	Contexte	123
2)	L'eau et les alcools	124
a)	L'eau	124
b)	Les alcools	128
3)	L'éthylène glycol	132
a)	Propriétés	132
b)	Etude de l'électron solvaté	133
B.	Génération de l'électron solvaté.....	136
1)	Principe de l'absorption de deux photons	136
2)	Mesure de la transmission	137
a)	Propane-1,2-diol	137
b)	Propane-1,3-diol	139
c)	Glycérol	139
3)	Bilan	140
C.	Spéctre d'absorption de l'électron solvaté.....	141
D.	Dynamique de solvatation dans deux alcools linéaires	143
1)	Le propane-1-ol	143
2)	Le pentane-1-ol	144
3)	Bilan et commentaires	145
E.	Dynamique de solvatation dans les propanediols.....	146
1)	Le propane-1,2-diol	146
2)	Le propane-1,3-diol	148
F.	Dynamique de solvatation dans un triol : le glycérol.....	150
G.	Bilan de l'étude expérimentale.....	152
H.	Références du chapitre IV	154

Dans ce chapitre sont présentés les travaux réalisés dans l'eau et le méthanol, les deux solvants les plus étudiés jusqu'ici, puis l'éthylène glycol, étude réalisée au laboratoire. Ensuite, je vais exposer l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la dynamique de solvation de l'électron dans des alcools (propane-1-ol et pentane-1-ol) et des polyalcools (propanediols et glycérol). En particulier, j'illustrerai mon travail avec les spectres d'absorption transitoire et les cinétiques à différentes longueurs d'onde enregistrés dans ces différents milieux.

En fin de chapitre, je dresserai le bilan de cette étude et en discuterai les résultats en termes de propriétés macroscopiques et structurales des liquides.

A. Introduction à la dynamique de solvation de l'électron

1) Contexte

L'étude de la solvation de l'électron est, depuis sa découverte, restée un sujet de recherche très actif. En effet, la communauté scientifique s'attellant à ces recherches a longtemps été confrontée à la limite temporelle de leur instrumentation (micro- puis nanoseconde), limite empêchant de rendre accessible les étapes primaires de la solvation. Depuis l'essor des systèmes de photolyse et de radiolyse ultrarapides pico- et femtosecondes, l'observation expérimentale des premiers instants de la solvation est devenue possible. Cependant, une grande incertitude demeure encore aujourd'hui quant à la nature de cette solvation (passage par n états discrets, glissement continu, schéma mixte...). En effet, un très grand nombre de schémas mécanistiques a été proposé depuis les premières études de solvation dans les alcools gelés.¹ Baisser la température est en effet un moyen de ralentir la solvation et de la rendre ainsi accessible à des résolutions temporelles moins fines, en l'occurrence nanoseconde pour l'étude précédemment citée. Au cours des 15 dernières années, la majorité des études a été réalisée à température ambiante et s'est intéressée à plusieurs solvants à l'état liquide, principalement l'eau et les alcools.

La solvation de l'électron se déroule selon un schéma général comportant globalement deux grandes étapes : tout d'abord l'éjection de l'électron d'une molécule (de solvant comme dans nos études ou d'un donneur d'électron comme un anion) qui se thermalise ensuite (perte de son énergie cinétique) par collisions avec les molécules du milieu ; puis la réorganisation des molécules de solvant autour de cet électron intervient, constituant une cavité, et donnant ainsi naissance à l'électron solvaté dans son état d'équilibre (état complètement relaxé).

Le processus de solvation peut être suivi par absorption transitoire grâce à la signature spectrale de l'électron : en effet, dès ses tout premiers instants d'existence (dès l'éjection), l'électron possède un spectre d'absorption qui lui est propre et qui va évoluer au cours de sa thermalisation et de sa localisation.

2) L'eau et les alcools

a) L'eau

Tout naturellement, les études de dynamique de solvation de l'électron ont initialement été réalisées dans l'eau, solvant le plus répandu qui soit en chimie ou en biologie, mais également milieu dans lequel l'électron solvaté a été le plus étudié tant du point de vue expérimental que théorique.

Les premiers travaux sur la solvation de l'électron à l'échelle femtoseconde ont été menés dès 1987 (figure IV.2).² Ceux-ci ont montré qu'immédiatement après le dépôt d'énergie (le plus couramment deux photons UV), une bande d'absorption positionnée dans l'IR se forme, le spectre évolue ensuite avec une diminution de l'absorption infrarouge corrélée à une montée du signal d'absorption dans le visible, pour aboutir au spectre bien connu de l'électron hydraté dans son état d'équilibre. Le grand défi soulevé par ces premières études était tout d'abord le développement d'outils expérimentaux rendant accessible (notamment du point de vue de la durée d'impulsion) l'observation des premières étapes de la solvation, mais également l'élaboration d'un schéma de solvation et la détermination des différents temps caractéristiques entre les étapes de ce schéma. Il est important de noter qu'aujourd'hui encore, nombre de spéculations sont faites sur le chemin emprunté par l'électron lors de sa solvation, et jusqu'à présent, aucun modèle n'a pu faire l'unanimité en reproduisant qualitativement et quantitativement la masse d'expériences réalisées.

Les discussions actuelles portent sur quatre points principaux :

- l'existence ou non d'un chemin de solvation directe permettant à l'électron de ne pas passer par un état préliminaire à l'état solvaté ;
- l'existence d'une ou plusieurs espèces supplémentaires absorbant dans l'IR proche et donc la présence ou non d'un point isobestique ;
- le rôle de la relaxation du solvant dans l'évolution spectrale des espèces absorbantes ;
- la proportion d'absorption visible/proche IR par les électrons quasi-libres avant leur piégeage.

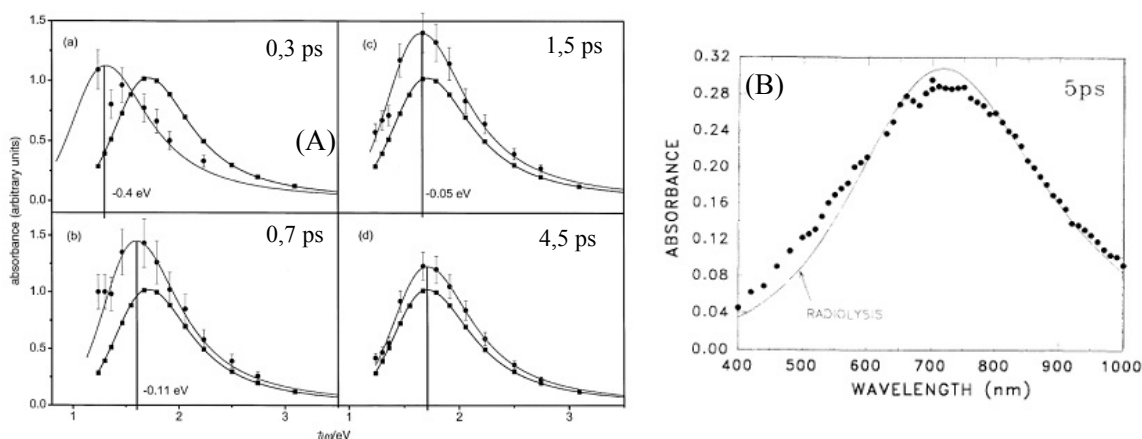


Figure IV.1. Spectres d'absorption de l'électron hydraté. (A) : spectres d'absorption transitoire à différents délais pompe-sonde comparés au spectre à 40 ps (électron relaxé) ;³ (B) : spectre enregistré à un délai pompe-sonde de 5ps comparé au spectre stationnaire.⁴

Cependant, plusieurs points sont aujourd'hui admis par la communauté : tout d'abord, plusieurs études ont reproduit la même observation sur le temps de solvation global de l'électron. Dans les figures IV.1, des comparaisons sont faites entre le spectre « à l'équilibre » (ou stationnaire) et différents spectres enregistrés en fonction du délai entre la pompe et la sonde. Il apparaît qu'à partir de 5 ps, le spectre de l'électron hydraté correspond au spectre stationnaire (temps déjà relevé en 1973).³⁻⁵ Ceci indique donc que la solvation est un processus extrêmement rapide dans l'eau, d'où la nécessité prioritaire, à cette époque, d'améliorer encore la résolution temporelle des dispositifs expérimentaux.

A partir du début des années 1990, les dispositifs ayant des résolutions de l'ordre de 100 fs étaient déjà relativement répandus. Les travaux réalisés à cette période n'ont eu de cesse de tenter de déterminer aussi bien les temps entre les étapes supposées et les signatures spectrales de ces différentes étapes. Ces travaux se sont poursuivis jusqu'aujourd'hui,²⁻³⁸ atteignant des résolutions de 5 fs.

La figure IV.2 présente l'évolution du spectre de l'électron hydraté dans les premières centaines de femtosecondes suivant l'éjection de l'électron dans le milieu. On constate qu'une bande d'absorption pointant au-delà de 1300 nm apparaît dès les premiers instants. La bande d'absorption évolue ensuite rapidement avec une montée de sa partie visible et un déclin de la partie IR pour donner le spectre stationnaire.

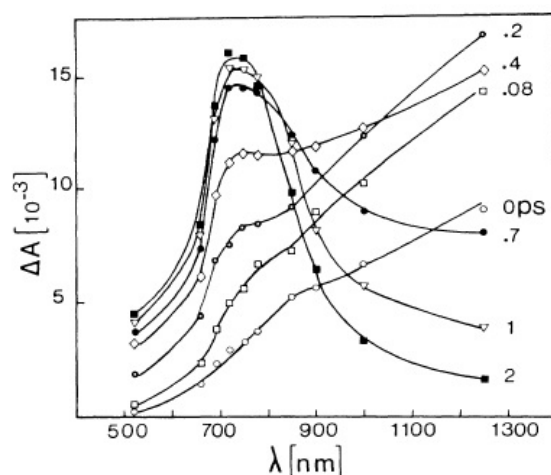


Figure IV.2. Evolution du spectre d'absorption de l'électron hydraté dans le domaine femtoseconde.²

Afin d'expliquer ces observations, l'existence d'un,^{2,14,39} puis de plusieurs^{22,30,31,38,40} précurseurs (ou un même précurseur dans différents états énergétiques) à l'électron hydraté a été proposé. Le premier modèle à deux espèces a très vite été confronté à une contradiction sévère : une transition entre deux états induit inévitablement la présence d'un point isobestique, ce qui n'a pas toujours été observé,² quoique certains travaux le positionnent autour de 820 nm.^{14,41} Ensuite, ce modèle à deux états (un état pré-solvaté et l'état complètement solvaté) a été modifié pour tenir compte de la relaxation de l'état fondamental. Ce modèle permettait de reproduire assez bien les observations expérimentales jusqu'à ce qu'une résolution temporelle encore meilleure (35 fs) fasse apparaître une composante cinétique ultra-rapide (de l'ordre de 30 à 80 fs) attribuée à un mouvement inertiel des molécules d'eau autour de l'électron.^{30,42}

De nouveaux modèles à 4 et même 5 niveaux ont vu le jour, comme le montre la figure IV.3. La tendance est donc d'augmenter le nombre d'états (ou niveaux) engagés dans la solvation, ce qui finalement tendrait vers un continuum d'états. Or une évolution continue d'une même espèce a déjà été envisagée, mais elle ne correspond pas aux prédictions des calculs de dynamique moléculaire et ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux. Le défi est donc de trouver un compromis physiquement raisonnable (et là est toute la difficulté !) entre des états discrets à proprement parler et une évolution de ceux-ci (relaxation, glissement continu).

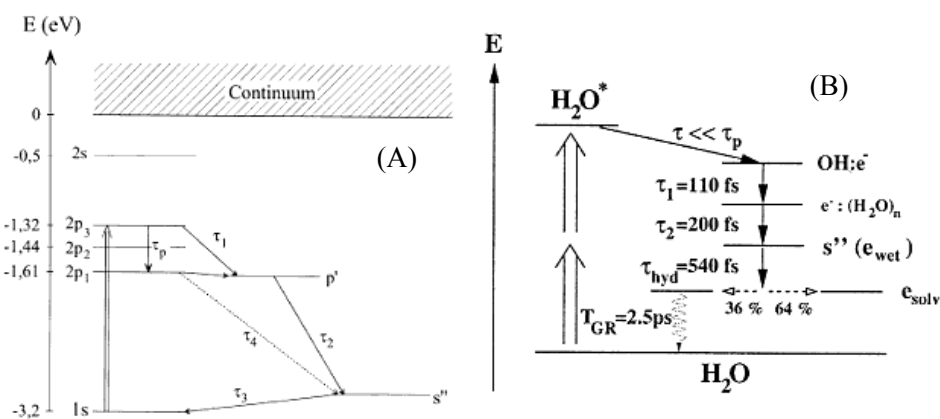


Figure IV.3. Exemples de modèles de solvation proposés dans la littérature pour la solvation de l'électron dans l'eau ; (A) : réf 40 , (B) : réf 35.

Autant le contenu du schéma de solvation de l'électron fait l'objet de nombreuses discussions, autant les temps caractéristiques relevés expérimentalement (exemple de cinétiques de solvation à différentes longueurs d'onde dans la figure IV.4) ont convergé vers des valeurs globalement admises.

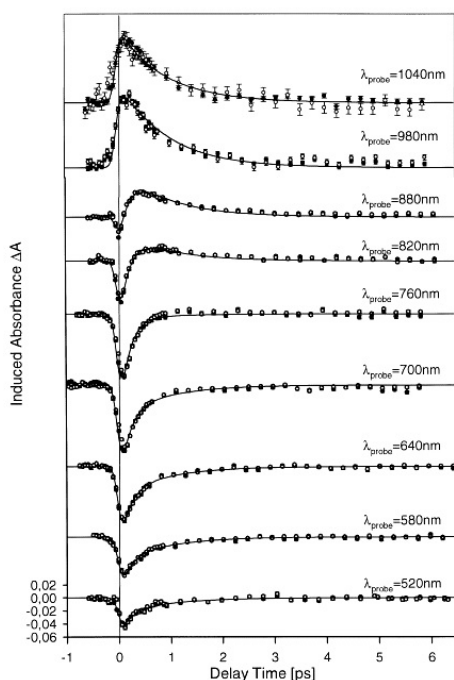


Figure IV.4. Cinétique de solvation de l'électron hydraté à différentes longueurs d'onde dans le régime picoseconde.³⁵

Une première étape ultra-rapide, dite étape inertielle, se déroule dans la gamme 30 à 80 fs et est certainement englobée dans la suivante; ensuite, le passage de la bande de conduction, dans laquelle l'électron a été éjecté (électron « quasi-libre »), vers un état p excité (électron « présolvaté ») a lieu en 110 à 150 fs, puis le passage de cet état excité vers l'état s

fondamental (électron hydraté) se fait en 300 à 500 fs ; la solvataion complète (relaxation de l'état fondamental) ayant lieu après environ 1 ps de plus. La figure IV.5 donne une représentation schématique de la solvataion sans se prononcer sur la nature et le nombre des étapes intermédiaires.

Les nombreux travaux de simulation de dynamique moléculaire réalisés sur l'électron hydraté ont apporté un appui majeur à ces observations expérimentales en corroborant l'ordre de grandeur des temps résumés dans la figure IV.5.⁴³⁻⁵²

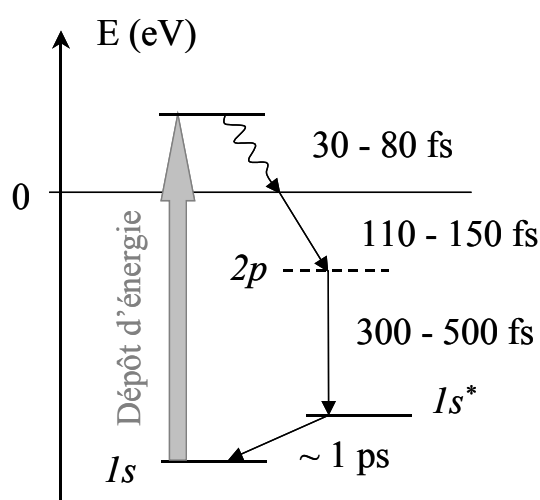


Figure IV.5. Résumé des temps caractéristiques pour la solvataion de l'électron dans l'eau.

b) Les alcools

Face aux limites temporelles ne permettant pas d'accéder aux étapes ultrarapides de la solvataion de l'eau, les alcools sont apparus comme un milieu idéal pour étudier la solvataion de l'électron. Par ailleurs, cette classe de solvant, de part la grande diversité de propriétés (constante diélectrique, viscosité, coefficient de diffusion...) à l'état liquide et de structures moléculaires (réseau de liaisons hydrogène), est un excellent candidat pour l'identification des facteurs micro- et macroscopiques qui influencent la solvataion. Enfin, indépendamment des grandes différences de propriétés macroscopiques entre l'eau et les alcools, les spectres d'absorption de l'électron solvaté y sont remarquablement similaires : bandes d'absorption de largeurs proches, dans le visible et de forces oscillatrices similaires.

Comme dans le cas de l'eau, l'éjection de l'électron dans les alcools entraîne la formation immédiate d'une bande d'absorption dans le proche IR, puis cette bande décline pour former le spectre UV-visible stationnaire, comme le montre la figure IV.6.

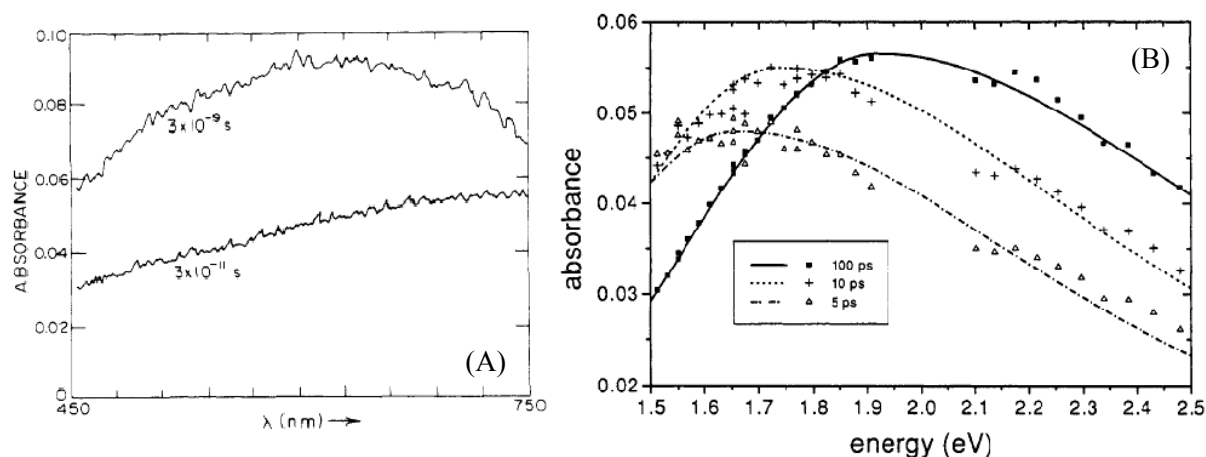


Figure IV.6. Evolutions du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans le méthanol en fonction du délai pompe-sonde. (A) : réf 53 ; (B) : réf 54.

Les études les plus nombreuses ont été conduites sur le méthanol (figure IV.8), alcool le plus simple et dont la structure est proche de celle de l'eau, tout en ayant un réseau de liaisons hydrogène moins complexe.^{42,53-66} D'abord réalisés sur des glaces puis à des températures proches de la température de solidification (toujours afin de ralentir le processus de solvation), les travaux effectués ces 15 dernières années l'ont été dans le méthanol liquide. Les principaux mécanismes aujourd'hui considérés sont nés dans les années 1970,⁶⁷⁻⁷⁰ et sont au nombre de trois :

- le modèle simple à deux états, c'est-à-dire interprétant les résultats en terme de seulement deux espèces absorbantes, les électrons présolvatés et solvatés ;
- le modèle de glissement continu considérant une espèce localisée unique dont le spectre évolue vers les courtes longueurs ;
- un ou plusieurs modèles combinant ces deux aspects (glissement d'une ou des deux espèces dans un ou leurs deux états d'énergie).⁷¹

En particulier, plusieurs études ont suggéré que dans le modèle à deux états, le temps de transition entre ces états, τ_{step} , était corrélé au temps de rotation de la molécule de solvant (déterminé par des mesures de relaxation diélectrique), noté τ_2 : ceci implique que les liaisons hydrogène intermoléculaires ne jouent pas un grand rôle dans la solvation mais sont

rapidement cassées par le champ de l'électron.^{53,57,69,72-74} La question restant ouverte concerne la discrimination entre un approfondissement de la cavité de l'électron ou le passage réel d'un état excité à l'état fondamental...

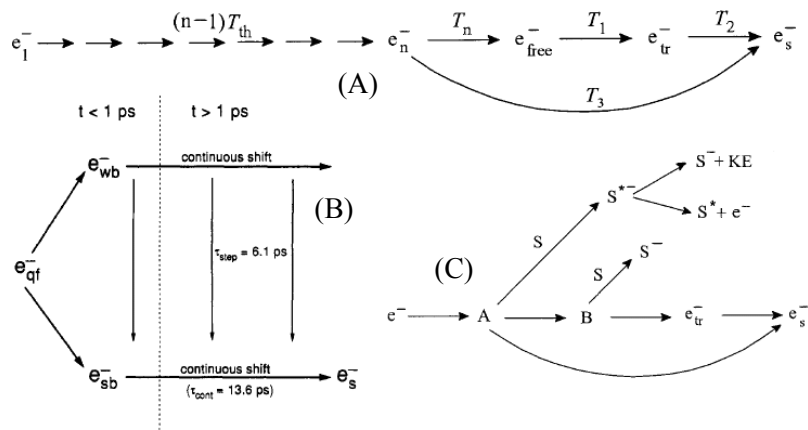


Figure IV.7. Exemples de modèles de solvation proposés dans la littérature pour la solvation de l'électron dans le méthanol ; (B) : réf 54; (A) : réf 64 ; (C) : réf 74.

Le temps de piégeage de l'électron dans les alcools étant estimé, en général, à moins d'une picoseconde, il a fallu attendre l'accession aux temps plus courts pour obtenir plus d'informations sur les étapes primaires à température ambiante,^{22,39,61} et il est apparu assez rapidement que le modèle à deux états pur et le modèle de glissement continu à un état ne pouvaient correspondre aux observations, penchant de plus en plus pour le modèle « hybride » (modèle (B) dans la figure IV.7).^{54,75}

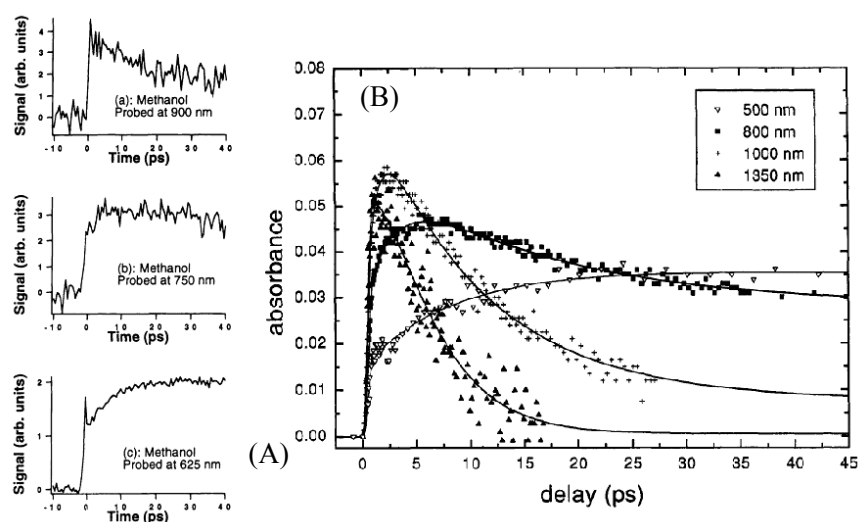


Figure IV.8. Cinétiques de solvation de l'électron solvaté dans le méthanol à différentes longueurs d'onde. (A) : réf 60; (B) : réf 54.

A la différence du cas de l'eau, les hypothèses aujourd'hui les plus probables tournent autour de quelques modèles, à quelque exotisme prêt,⁶⁴ ou à quelques variations autour d'un même thème : la combinaison d'une ou plus certainement deux ou trois étapes avec un glissement continu d'un ou plusieurs états énergétiques. Cependant, il existe autant de modèles que de résultats d'expériences, et il apparaît bien difficile de rejeter ou de préférer un modèle plus qu'un autre, tant ceux-ci permettent un bon ajustement des données.

Dans le tableau IV.1 sont reportés les différents temps de solvation de l'électron dans quelques alcools obtenus pour les études précédemment citées (je n'ai reporté que le temps caractéristique correspondant à la solvation de l'électron). A titre de comparaison, les temps de relaxation diélectrique du solvant sont également donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1. Temps de solvation de l'électron dans différents alcools.

Méthanol	τ_s (ps)	9,5	9,6	15,6	10,3	11	13,6	17	7,1	> 10	10,7
	réf	19	42	64	66	53	54	57	60	65	69
Ethanol	τ_s (ps)	15	6,1	18	26	23	15,2				
	réf	19	42	53	57	69	60				
Propane-1-ol	τ_s (ps)	34	25								
	réf	69	53								

A la vue de ces valeurs, il apparaît que le temps caractéristique de solvation de l'électron dans les alcools est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation τ_{D2} du solvant. Ceci indiquerait que l'électron est préférentiellement localisé dans des pièges préexistants résultant de la structure moléculaire du solvant (réseau de liaisons hydrogène principalement).

Tableau IV.2. Temps caractéristiques de relaxation diélectrique de quelques alcools à 25°C.⁷⁶⁻⁷⁸

Alcool	τ_{D1} (ps)	τ_{D2} (ps)	τ_{D3} (ps)
Méthanol	52	12,6	1,4
Ethanol	191	16,4	1,6
Propane-1-ol	430	22	2,1

A la lecture de cette abondante littérature, il apparaît néanmoins cinq problèmes récurrents :

- comment est produit l'électron (excitation dans le continuum...)?
- comment est traité l'artefact cohérent ?
- comment est déterminé le « temps zéro » de l'expérience et comment le temps est-il corrigé de la dispersion ?
- à partir de combien de longueurs d'onde et sur quel domaine temporel sont estimés les différents temps caractéristiques ?
- combien de paramètres sont nécessaires pour ajuster ces données, et quel est leur validité ?

C'est de ces constatations qu'est née l'idée de l'étude de la solvation de l'électron dans les diols. Cette étude globale engagée sur l'éthylène glycol pendant la thèse de B. Soroushian au laboratoire (partie suivante) s'est ainsi poursuivie pendant mon travail de thèse sur les propanediols et aussi sur le glycérol.

3) L'éthylène glycol

Les travaux du présent manuscrit font suite à l'étude menée au laboratoire sur l'éthylène glycol par B. Soroushian.⁷⁹ Le travail sur l'éthylène glycol a permis de développer et d'optimiser à la fois le système expérimental pour les études de solvation (jet, schéma pompe-sonde, programmes informatiques d'acquisition et de traitement des données) et l'ensemble des modèles d'analyse numérique sur la base desquels nous avons tenté d'interpréter nos résultats.

a) Propriétés

L'éthylène glycol (également nommé éthane-1,2-diol) est un solvant incolore, visqueux et ne présentant pas d'odeur caractéristique. Très utilisé dans l'industrie (industries alimentaire, textile, automobile et plus généralement dans toutes les industries chimiques), ce solvant peut être vu comme deux molécules de méthanol accolées (figure IV.9). Avec ses deux groupements hydroxyles, l'éthylène glycol est très enclin à former un réseau de liaisons

hydrogène, ce qui fait de lui un bon candidat pour appréhender l'effet de la structure moléculaire sur la solvation de l'électron. Par ailleurs, sa viscosité importante (voir tableau IV.3) a pour effet de ralentir les processus de solvation liés à la diffusion, les rendant alors accessibles à notre montage dont je rappelle que les durées d'impulsion sont de l'ordre de 120 fs pour la sonde et 200 fs pour la pompe.

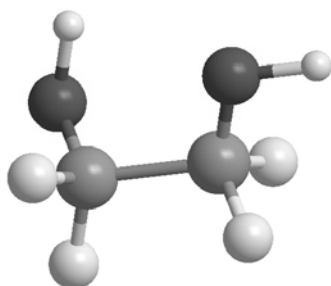


Figure IV.9. Molécule d'éthylène glycol.

Tableau IV.3. Propriétés macroscopiques de l'éthylène glycol (T_{amb}).*

Constante diélectrique ϵ	Densité d	Viscosité η (cP)
41,4	1,11	16,1

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995)

b) Etude de l'électron solvaté

Je vais ici m'atteler à donner les principaux résultats obtenus sur l'éthylène glycol, ce qui nous permettra d'avoir des données de référence et de comparaison pour la partie suivante avec les polyalcools, étant donné que le système expérimental était le même que celui que j'ai utilisé.

La figure IV.10 (A) montre l'évolution du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol en fonction du délai pompe – sonde sur les 50 premières picosecondes après l'excitation. Ces spectres sont en réalité « reconstruits » à partir des signaux enregistrés à différentes positions de retard pompe – sonde, après correction de la dispersion de la vitesse de groupe. Ces expériences ont été réalisées avec une haute résolution temporelle (typiquement 100 points d'acquisition avec un intervalle de 100 fs plus 80 points avec un intervalle de 500 fs soit un total de 180 points pour une fenêtre temporelle de 50 ps) et nous les appellerons dans la suite de ce manuscrit les expériences à « temps courts ». Elles permettent d'obtenir des cinétiques avec une grande précision et donnent accès aux temps de formation et de solvation de l'électron solvaté.

Les expériences à temps courts sont à opposer aux expériences que nous appellerons à « temps longs », qui ont une résolution temporelle plus faible (typiquement 35 points d'acquisition avec un intervalle de 1 ps plus 30 points avec un intervalle de 15 ps soit un total de 65 points pour une fenêtre temporelle de 470 ps) et qui ont pour but d'évaluer l'effet de la recombinaison géminée sur les cinétiques et le spectre de l'électron solvaté. Une troisième série d'expériences à temps « intermédiaires » (45 points d'acquisition avec un intervalle de 250 fs plus 90 points avec un intervalle de 1ps, soit 135 points pour 100 ps) a été ajoutée pour les deux propanediols.

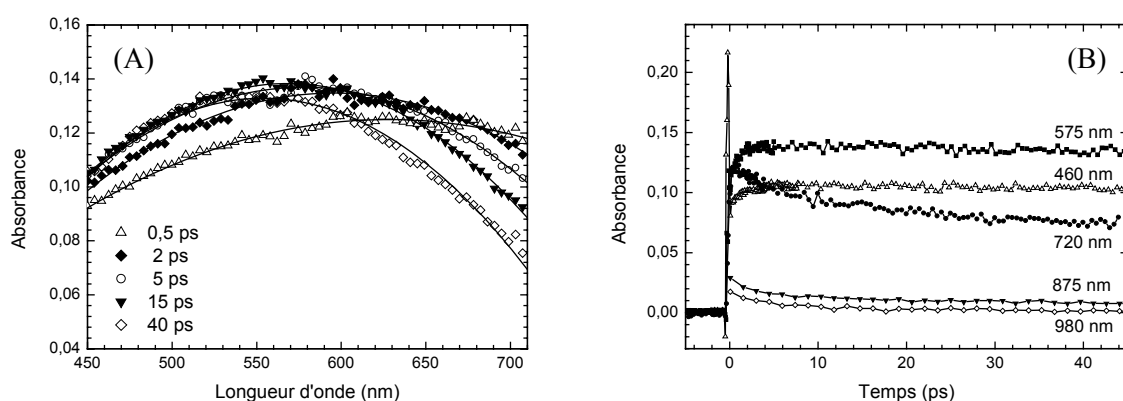


Figure IV.10. (A) Spectres d'absorption transitoire de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol à quelques délais pompe – sonde et (B) cinétiques de l'électron solvaté dans l'éthylène glycol à différentes longueurs d'onde.⁷⁹

Nous pouvons donc constater que dès les plus courts temps (exemple à 0,5 ps, figure 10(A)), une bande très large apparaît, avec un maximum aux alentours de 650 nm. Cette absorption dans le rouge décline ensuite très rapidement (en environ 5 ps), puis le spectre évolue avec une montée de sa partie visible (la partie vers 450 nm évolue peu) pour finalement obtenir le spectre connu de l'électron solvaté dans son état d'équilibre, avec un maximum vers 560 nm.⁸⁰⁻⁸³

Le déclin de la bande « rouge » a été mis en évidence par des mesures effectuées dans le proche-IR (875 et 980 nm) comme le montre la figure IV.10(B). Cette figure permet par ailleurs de constater que le signal d'absorption à 575 nm croît lors des 5 premières picosecondes, puis diminue lentement. Par contre, le signal à 460 nm évolue très peu, hormis une légère montée au cours des premières picosecondes. Ceci signifie donc que le spectre

d'absorption n'évolue pas globalement vers les courtes d'onde, mais on assiste plutôt au rabattement d'une absorption de la partie rouge reliée à une poussée du visible, sans que la partie bleue n'évolue (ou presque).

Ces résultats ont ensuite été analysés en appliquant deux modèles différents : un processus de solvation impliquant 3 états distincts (un modèle à 2 états ayant été testé et rejeté), et un processus de solvation résultant d'une relaxation continue d'une même espèce (figure IV.11). Il a finalement été montré que le mécanisme par étapes reproduisait les résultats expérimentaux de manière satisfaisante, et donnait des temps caractéristiques de 1,3 ps pour le passage de l'électron quasi-libre à l'électron présolvaté, et de 25 ps pour la relaxation de ce dernier vers l'électron solvaté. Le mécanisme de relaxation continue homogène (analogue à une relaxation thermique) a lui aussi donné de bonnes concordances, mais seulement à partir de 5 ps. En revanche, un modèle de relaxation continu hétérogène permet d'ajuster l'ensemble des déclin, comme nous le verrons dans le chapitre V.

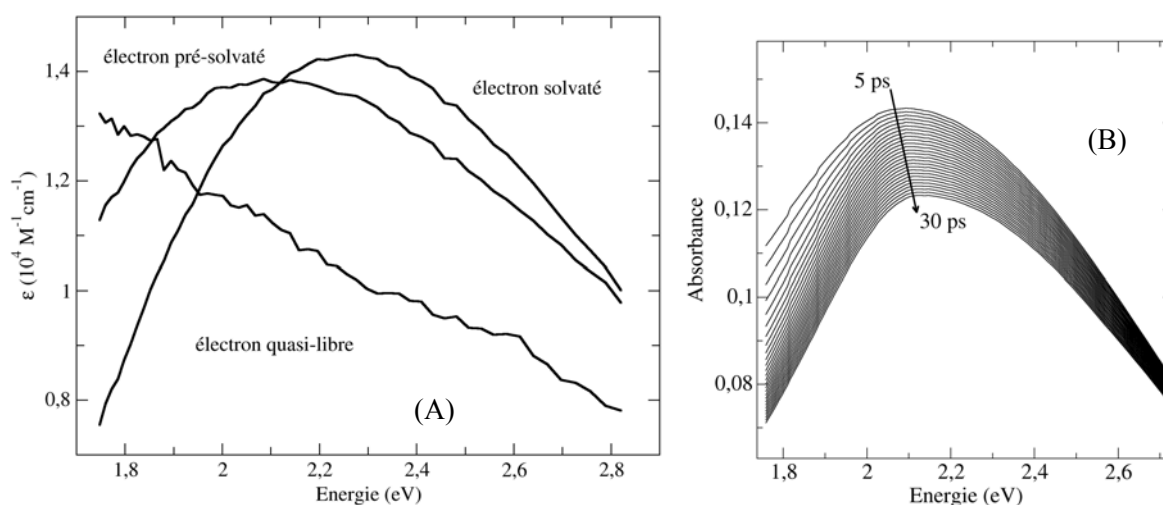


Figure IV.11. Evolution du spectre d'absorption de l'électron (A) dans le modèle à 3 espèces et (B) dans le modèle de relaxation continue.

Il faut cependant noter la grande qualité de cette étude qui résulte de l'analyse globale de toutes les longueurs d'onde pour l'ajustement des signaux et la détermination des temps caractéristiques, contrairement à la quasi-totalité des autres travaux qui déterminent ces temps à partir de quelques longueurs d'onde seulement.

B. Génération de l'électron solvaté

1) Principe de l'absorption de deux photons

Aux faibles intensités de rayonnement ($I < 10^{11} \text{ W m}^{-2}$), l'eau, l'éthylène glycol, les propanediols et le glycérol sont transparents, c'est-à-dire qu'ils n'absorbent pas l'énergie lumineuse incidente. En revanche, lorsque la fluence lumineuse devient importante, comme c'est le cas avec des impulsions laser femtosecondes qui atteignent des intensités de l'ordre du TW cm^{-2} , ces liquides peuvent absorber la lumière par le biais de processus à deux (ou plus) photons. Ces processus d'absorptions multiphotoniques permettent d'atteindre des niveaux d'énergie non accessibles par l'absorption d'un seul photon, et donc d'accéder à des états d'énergie excités voire d'induire l'ionisation du liquide. Le seuil d'ionisation de l'eau est de $6,5 \pm 0,5 \text{ eV}$,⁹ et ceux de l'EG, du propane-1,3-diol et du glycérol sont, respectivement, de $8,2 \pm 0,1 \text{ eV}$, $8,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ et $8,3 \pm 0,1 \text{ eV}$.⁸⁴ L'absorption de deux photons UV à 263 nm ($2 \times 4,72 = 9,44 \text{ eV}$) représente donc une énergie suffisante pour franchir le seuil d'ionisation. Le seuil d'ionisation en phase liquide du propane-1,2-diol n'a pas été mesuré à notre connaissance, mais il ne paraît pas déraisonnable d'estimer celui-ci à une valeur proche des précédentes.

Cependant, pour vérifier que la production d'électrons solvatés relève bien d'un processus d'absorption à deux photons, nous avons mesuré la transmission de l'énergie de la pompe UV à travers le jet de solvant sur une large gamme d'énergie. L'intensité de la pompe est modulée en modifiant la polarisation du faisceau dans le tripleur grâce à une lame demi-onde. Enfin, nous avons réalisé ces mesures pour différentes tailles de faisceau pompe en modifiant la focalisation de celui-ci sur le jet (translation de la lentille de focalisation).

Tableau IV.4. Estimation du diamètre d_0 du faisceau pompe sur le jet en fonction de la distance entre la lentille de focalisation (de focale $f = 30\text{cm}$) et le jet.

distance (cm)	18	20	22	24
d_0 (μm)	1400	900	550	200

La surface de la tâche du faisceau pompe a été déterminée en photographiant l'image de celle-ci (la fluorescence induite) sur le jet. Cela nous a permis, en ajoutant à cela une

mesure d'énergie à travers un trou de diamètre variable, de d'estimer le diamètre du faisceau pompe en fonction de la distance de focalisation f (tableau IV.4).

L'absorption à deux photons est un phénomène non-linéaire proportionnel au carré de l'intensité du champ lumineux. Pour analyser nos mesures et vérifier le caractère biphotonique de l'absorption, nous avons utilisé la méthode et les équations (données en annexe B) publiées par S. Pommeret et ses collaborateurs en 2001, qui sont celles également utilisées par A. Dragomir et ses collaborateurs en 2002.^{85,86} L'ajustement paramétrique de nos mesures avec l'équation (A.8, voir annexe) a ainsi permis d'évaluer le coefficient d'absorption à deux photons β_2 et le coefficient de réflexion de Fresnel R .

2) Mesure de la transmission

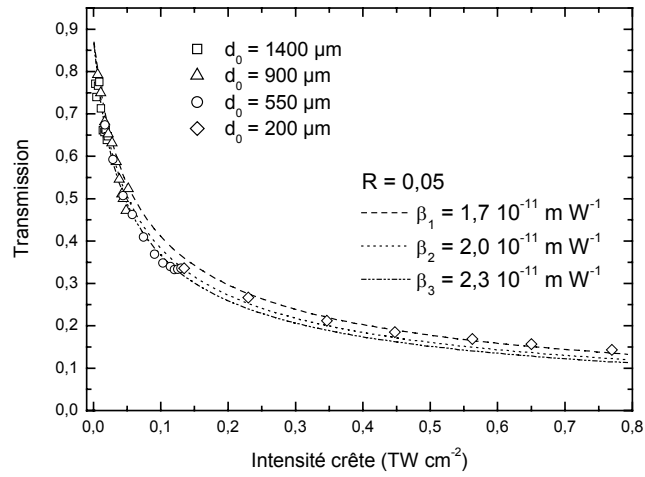
a) Propane-1,2-diol

La figure IV.12 (A) représente les points expérimentaux et les ajustements paramétriques de la transmission à 263 nm dans le propane-1,2-diol. Le bon accord de ces ajustements avec les mesures permettent de vérifier que nous sommes bien en présence d'un processus d'absorption à deux photons, comme attendu. La valeur du coefficient d'absorption à deux photons β_2 a été déterminée à $(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ m W}^{-1}$, pour un coefficient de réflexion de Fresnel égal à $R = 0,05$.

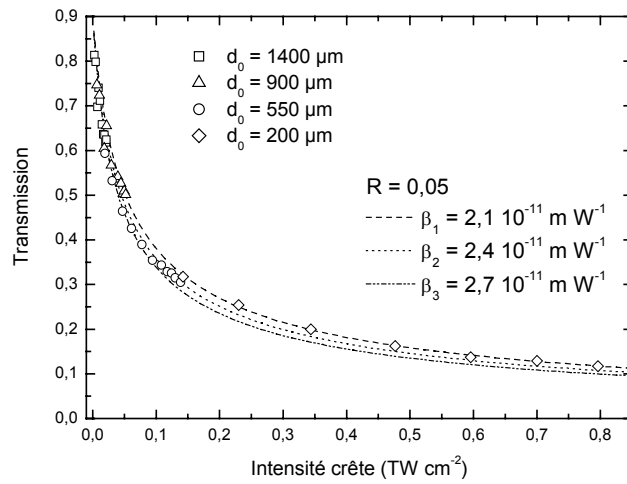
L'indice de réfraction du propane-1,2-diol à $589,3 \text{ nm}^\dagger$ et à 25°C est $n_D = 1,4314$.⁸⁷ Pour estimer sa valeur à 263 nm, nous allons appliquer un coefficient (1,03) qui correspond à l'évolution de l'indice de réfraction du méthanol et de l'éthanol entre 589,3 et 263 nm, déterminé d'après des mesures de dispersion.⁸⁶ On obtient alors $n_S = 1,03 \times 1,4315 = 1,474$. En appliquant la formule de Fresnel (équation (IV.1)), avec n l'indice de réfraction de la cellule d'analyse (donc l'air dans le cas d'un jet, soit $n = 1$), on peut calculer le coefficient de réflexion R correspondant :

$$R = \left(\frac{n - n_S}{n + n_S} \right)^2 = \left(\frac{1 - 1,474}{1 + 1,474} \right)^2 = 0,037 \quad (\text{IV.1})$$

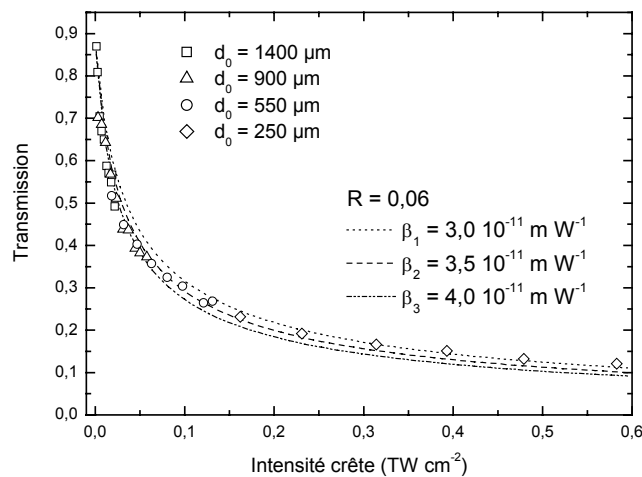
[†] Par convention, l'indice de réfraction des liquides est déterminé à la longueur d'onde de la raie D du sodium, constituée d'un doublet de raies à 589,0 et 589,6 nm.



(A) Propane-1,2-diol



(B) Propane-1,3-diol



(C) Glycérol

Figure IV.12. Transmission à 263 nm en fonction de l'intensité crête de l'impulsion pompe incidente. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes les ajustements réalisés avec l'équation (A.8) pour trois valeurs de β_2 .

Cette valeur est plus faible que la valeur permettant d'obtenir les meilleurs ajustements des données expérimentales. Cependant, il faut considérer que la surface du jet comporte forcément des imperfections qui entraînent une diffusion supplémentaire.

b) Propane-1,3-diol

Les résultats obtenus dans le propane-1,3-diol sont exposés dans la figure IV.12(B). Le très bon accord entre les mesures et les ajustements paramétriques permettent là aussi de confirmer le caractère biphotonique du processus d'absorption. La valeur de β_2 ainsi déterminée est de $(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ m W}^{-1}$, valeur très proche de celle obtenue pour le propane-1,2-diol, pour un coefficient de réflexion de Fresnel toujours égal à $R = 0,05$. L'indice de réfraction du propane-1,3-diol est $n_D = 1,4386$, ce qui donne, en appliquant le même coefficient que précédemment $n_S = 1,4818$. On obtient alors un coefficient de Fresnel R égal à 0,038, là encore plus faible que celui déterminé avec les ajustements, mais très certainement pour les mêmes raisons que dans le cas précédent.

c) Glycérol

La figure IV.12(C) présente enfin les résultats obtenus dans le glycérol à 60°C. L'accord entre les valeurs expérimentales et les ajustements est bon, attestant l'absorption à deux photons. Ceci a permis de déterminer le coefficient $\beta_2 = (3,5 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ m W}^{-1}$ pour un coefficient $R = 0,06$. Pour déterminer l'indice de réfraction du glycérol, il faut non seulement appliquer le coefficient de correction pour la longueur d'onde (1,03), mais aussi tenir compte de l'élévation de température. On peut estimer cette évolution en appliquant une correction de $+ 0,45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, soit $(60 - 25) \times 0,45 \times 10^{-3} = 0,01575$.⁸⁷ On obtient alors, à partir d'un indice de réfraction $n_D = 1,4730$:

$$n_S = (1,03 \times 1,473) + 0,01575 = 1,533 \text{ d'où } R = 0,044$$

Ici encore, le coefficient optimal pour les ajustements (0,06) est supérieur. Cependant, outre les imperfections de surface du jet, on peut invoquer la possible présence d'une couche de « vapeur » devant le jet, du fait de la température relativement haute et de la pression du jet

(due à la forte viscosité du liquide face à la faible largeur de la fente de sortie). Ceci induirait donc une diffusion plus importante que celle attendue pour une surface parfaitement lisse.

3) Bilan

Au final, nous avons pu confirmer que le processus ayant lieu au cours de l'absorption des propanediols et du glycérol est bien un processus à deux photons. Ceci permet par ailleurs de valider notre hypothèse quand à l'estimation des seuils d'ionisation (inconnus) de ces mêmes liquides, qui doivent donc être tous les trois inférieurs à 9,44 eV.

Les coefficients d'absorption à deux photons β_2 sont similaires les uns des autres pour les diols, et légèrement supérieur pour le triol. Ils sont un ordre de grandeur supérieurs à ceux déterminés dans le méthanol et l'éthanol,⁸⁶ mais même ordre de grandeur que celui que nous avons auparavant obtenu dans l'éthylène glycol, ou celui obtenu dans l'eau (tableau IV.5).⁸⁵

Il faut tout de même remarquer que la détermination du coefficient d'absorption à deux photons est très dépendante de l'estimation de la section du faisceau pompe sur l'échantillon. Or cette estimation est très difficile, d'une part à cause de ses faibles dimensions, et d'autre part à cause de la diffusion de la lumière dans le jet (ou la cellule) qui amplifie beaucoup la tâche lumineuse sur celui-ci, et donc induit en erreur sur la taille réelle du faisceau.

Tableau IV.5. Coefficient d'absorption à deux photons à 263 nm β_2 de différents liquides.

Liquide	β_2 (10^{-11} m W ⁻¹)	Réf.
Methanol	0,34 ± 0,03	86
Ethanol	0,42 ± 0,04	86
Eau	0,49 ± 0,05	86
	1,8 ± 0,04	85
Ethylène Glycol	2,1 ± 0,2	88
Propane-1,2-diol	2,0 ± 0,3	ce travail
Propane-1,3-diol	2,4 ± 0,3	ce travail
Glycérol	3,5 ± 0,5	ce travail

C. Spectre d'absorption de l'électron solvato

La figure IV.13 présente le spectre d'absorption, à température ambiante, de l'électron solvato dans l'éthylène glycol (EG),⁸⁹ le propane-1,2-diol (1,2-PD), le propane-1,3-diol (1,3-PD)⁹⁰, le glycérol (GLY),⁸³ le propane-1-ol (1-Pro)^{81,89} et le pentane-1-ol (1-Pent).⁸²

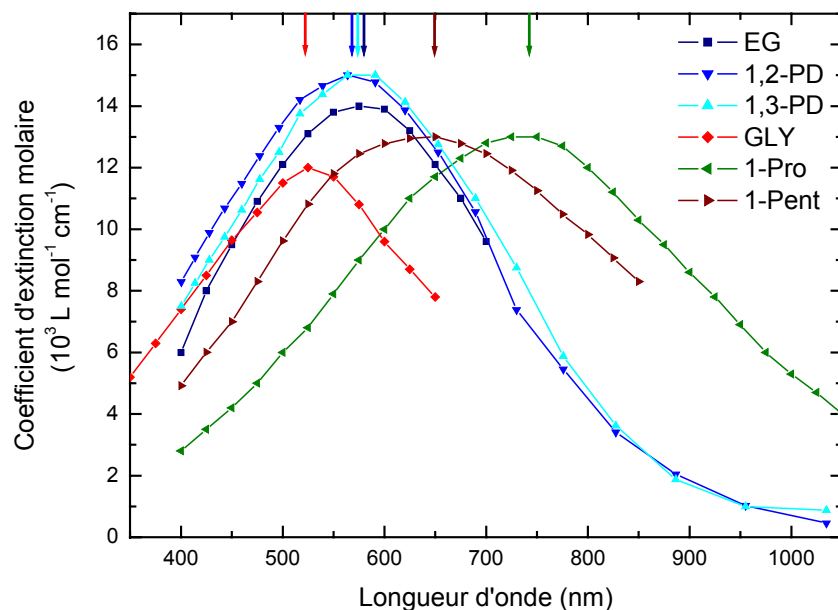


Figure IV.13. Spectres d'absorption de l'électron solvato dans les alcools étudiés à température ambiante.

L'électron solvato dans les quatre polyalcools absorbe principalement dans le domaine visible et on peut noter que les maximums d'absorption et les coefficients d'absorption molaire sont proches (tableau IV.6). En particulier, les spectres d'absorption de l'électron solvato dans les trois diols que sont l'EG et les deux propanediols ont de grandes similarités en terme de maximum, de profil et de largeur de bande.

Tableau IV.6. Maximum d'absorption λ_{max} à température ambiante et coefficient d'absorption molaire ϵ_{max} des alcools étudiés.

	EG	1,2-PD	1,3-PD	GLY	1-Pro	1-Pent
λ_{max} (nm)	580	570	575	525	740	650
ϵ_{max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	14000	15000	15000	12000	13000	13000

Pour les propanediols et le pentane-1-ol, nous avons réalisé nos expériences à température ambiante, les spectres de référence sont donc ceux donnés dans la figure IV.13. En revanche, il a fallu moduler la température du milieu pour avoir une absorption visible dans les deux autres cas.

Du fait de sa très grande viscosité (presque 1000 fois celle de l'eau à température ambiante), les expériences dans le glycérol ont été réalisées à 60°C afin de rendre possible sa circulation dans la pompe et la buse. A cette température, la viscosité du glycérol est d'environ 76 cP,⁹¹⁻⁹³ et le maximum du spectre d'absorption (dont nous avons supposé que le profil restait inchangé) est déplacé vers le rouge avec un maximum à environ 550 nm.^{83,94-96} Expérimentalement, le réservoir de glycérol était plongé dans un bain d'huile thermostaté et la température de 60°C (relevée à l'aide d'un thermocouple de précision) correspond à la température du solvant à la sortie de la buse. Les viscosités des trois liquides (plus celle de l'EG par comparaison) aux températures d'étude sont données dans le tableau IV.7. Notons que la viscosité du glycérol, même à cette température, reste très nettement supérieure aux autres.

Enfin, pour amener l'absorption dans le visible, la température du propane-1-ol a été abaissée à 10°C en plongeant le réservoir dans un bain d'eau glacée. A cette température, la maximum d'absorption du spectre (dont nous avons supposé la forme maintenue) de l'électron solvaté est à environ 650 nm.^{97,98} A cette température, la viscosité du propane-1-ol est augmentée d'environ 50 % pour atteindre 2,8 cP.⁹⁹

Tableau IV.7. Viscosité des solvants étudiés aux températures d'étude.

	EG	1,2-PD	1,3-PD	GLY	1-Pro	1-Pent
Température (°C)	25	25	25	60	10	25
Viscosité (cP)	16,1	40,4	39,4	76	2,8	3,6

Les spectres de référence ainsi connus aux températures des expériences, ceux-ci nous permettaient de caler notre système de détection en nous plaçant à un délai pompe-sonde de l'ordre de 100 ps, choix arbitraire mais raisonnable car notre expérience de la solvation de l'électron dans l'éthylène glycol nous avait montré que celle-ci s'accomplissait en quelques dizaines de picosecondes. Ainsi, à 100 ps, l'électron est sous sa forme complètement solvatée.

D. Dynamique de solvation dans deux alcools linéaires

Avant de présenter notre étude sur les polyalcools, je vais donner, dans cette partie, les résultats que nous avons obtenus dans deux monoalcools linéaires, le propane-1-ol et le pentane-1-ol. Ces deux liquides possèdent des propriétés proches, et ne se distinguent finalement que par la longueur de leur chaîne carbonée. Il était donc intéressant d'étudier cet effet. Malheureusement, à cause de la limite de notre système de détection (restreint au domaine visible), ces résultats ne sont pas analysables, comme le sont les polyalcools, par les modèles et méthodes présentées dans le chapitre V du fait que nous n'avons que des « demi-spectres ». Néanmoins, je donnerai quelques éléments qualitatifs pour commenter nos observations, qui méritaient d'être présentés dans ce manuscrit.

1) Le propane-1-ol

Les spectres d'absorption transitoire (A) et les cinétiques de solvation à différentes longueurs d'onde (B) de l'électron solvaté dans le propane-1-ol sont donnés dans la figure IV.14.

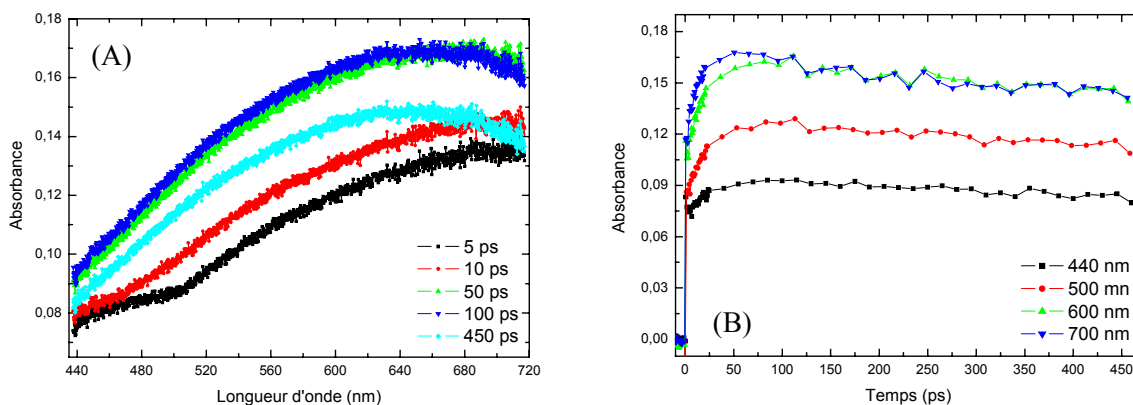


Figure IV.14. Spectres d'absorption transitoire (A) et cinétiques de solvation à différentes longueurs d'onde (B) de l'électron solvaté dans le propane-1-ol.

Sur la figure IV.14(A), on observe, quelques picosecondes après la photoionisation, la présence d'une bande d'absorption dont le maximum se situe dans le proche-IR (l'épaule est dû à la reconstruction des spectres). Le spectre évolue en quelques dizaines de picosecondes avec une montée de l'absorption dans la partie visible, pour finalement donner

le spectre de l'électron solvaté dans son état d'équilibre après un peu moins de 100 ps. Cette évolution des différentes parties du spectre est illustrée dans la figure IV.14(B), où l'on observe que ce sont les plus grandes longueurs d'onde qui évoluent le plus, avec un maximum vers 100 ps, alors que les courtes longueurs d'onde évoluent peu. Aux cours des centaines de picosecondes suivantes, le spectre décline dans sa globalité et de façon similaire pour toutes les longueurs d'onde : c'est le phénomène de recombinaison géminée.

2) Le pentane-1-ol

La figure IV.15 présente les spectres d'absorption transitoire (A) et les cinétiques de solvation à différentes longueurs d'onde (B) de l'électron solvaté dans la pentane-1-ol

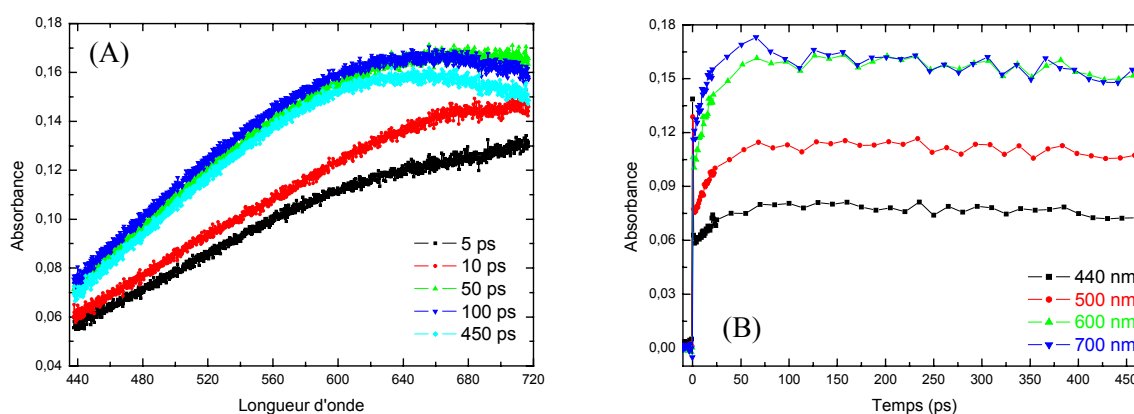


Figure IV.15. Spectres d'absorption transitoire (A) et cinétiques de solvation à différentes longueurs d'onde (B) de l'électron solvaté dans le pentane-1-ol.

D'une façon homologue au cas du propane-1-ol, on observe la présence d'une bande d'absorption avec un maximum dans le proche-IR quelques picosecondes après la photoionisation (figure IV.15(A)). Ensuite, le spectre évolue avec une montée de l'absorption dans le visible en quelques dizaines de picosecondes, pour donner le spectre de l'électron solvaté dans son état d'équilibre après environ 100 ps. L'évolution des différentes parties du spectre est donnée dans la figure IV.15(B), où l'on observe de nouveau une évolution plus importante pour les grandes longueurs d'onde que pour les courtes longueurs d'onde, le maximum étant atteint après environ 100 ps. Pour les quelques centaines de picosecondes suivantes, s'ensuit un déclin (plus faible que pour le propane-1-ol) homogène du spectre attribuable à la recombinaison de l'électron.

3) Bilan et commentaires

D'un point de vue qualitatif, il apparaît que la dynamique de solvation de l'électron se déroule de façon similaire pour les deux liquides, tenant compte du fait que nous n'observons pas le spectre d'absorption dans son ensemble. En effet, autant l'absorption aux temps courts que le temps de montée de l'absorption visible et l'évolution globale suivante ont les mêmes caractéristiques et les mêmes ordres de grandeur. Cependant, nous pouvons noter que le phénomène de solvation semble légèrement plus rapide dans le propane-1-ol, où le spectre d'absorption de l'électron solvaté à l'équilibre semble être atteint un peu plus tôt que dans le pentane-1-ol. Par ailleurs, sur la gamme de temps observée (450 ps), la recombinaison géminée est plus visible (baisse d'intensité du spectre d'absorption plus importante), pour le propane-1-ol que pour le pentane-1-ol.

La différence entre les deux liquides étant la longueur de la chaîne, nous pouvons formuler quelques hypothèses quant à son influence par rapport à nos observations. Le réseau de liaisons hydrogène est supposé (notamment d'après des études de piégeage d'électron dans des glaces d'alcools) être un élément important dans le processus de solvation de l'électron.^{1,53,69,95,100-102} Gardant à l'esprit l'affinité électronique de l'oxygène, il ne paraît donc pas déraisonnable de penser que des sites « préexistants », c'est-à-dire des conformations formant un « piège » pour l'électron, résulteraient de ce réseau de liaisons hydrogène. Or, la longueur de la chaîne alkyle défavorise la formation d'un réseau dense de liaisons hydrogène, et donc limiterait la présence de tels sites préexistants. En particulier, il a été montré que les alcools primaires, de part la structure du réseau de liaisons hydrogène plus favorable (plus cyclique), c'est-à-dire déjà proche de la configuration de la cavité de l'électron, avaient une énergie d'activation plus faible pour la solvation de l'électron que les alcools secondaires formant un réseau de liaison hydrogène plus linéaire et pour lesquels la réorganisation du solvant nécessite la cassure de liaisons hydrogène.^{103,104}

Ce raisonnement structural semble concorder avec nos observations tendant à montrer des processus légèrement plus rapides (cohérent avec « seulement » deux carbones supplémentaires) pour le propane-1-ol que pour le pentane-1-ol.

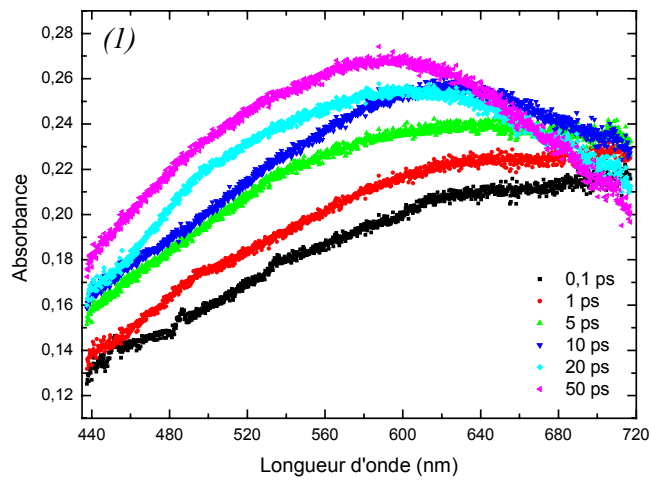
E. Dynamique de solvation dans les propanediols

1) Le propane-1,2-diol

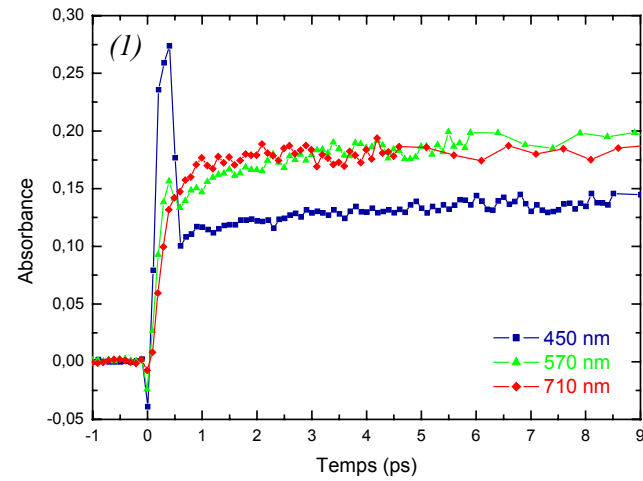
La figure IV.16 présente une partie des résultats que nous avons obtenus avec le propane-1,2-diol. Dans la partie (A) est illustrée l'évolution du spectre d'absorption (1) dans les premières picosecondes (temps courts), et (2), au cours des premières centaines de picosecondes (temps longs), et dans la partie (B), la cinétique des signaux enregistrés à trois longueurs d'onde caractéristiques : 440 nm (partie bleue), 570 nm (maximum d'absorption) et 710 nm (partie rouge) sur deux échelles de temps.

Dans la figure (A,1), nous remarquons qu'une bande d'absorption pointant vers 750-800 nm est présente dès les plus courts temps (100 fs). Cette bande a déjà été observée dans l'eau et des alcools, et est en général attribuée à l'absorption proche-IR d'un ou plusieurs précurseurs de l'électron solvaté. Cette bande évolue ensuite par une diminution de l'absorption dans le proche-IR et une montée du signal d'absorption dans le visible. Sur la figure (B,1), on s'aperçoit que la partie rouge du spectre est prépondérante à l'apparition du signal et celle-ci évolue rapidement au profit d'une augmentation du signal dans le visible. La partie bleue du spectre présente une évolution réduite qui se traduit par une faible augmentation d'absorbance au cours des premières picosecondes. Pour les trois longueurs d'onde, le signal d'absorption croît au cours des premières picosecondes (figure (B,1)). Le pic de départ du signal à 440 nm (également visible à 570 nm) correspond à l'artefact cohérent dont nous avons parlé dans le chapitre II.

Sur la figure (A,2), nous notons que le spectre d'absorption évolue vers celui de l'électron solvaté à l'équilibre en une centaine de picosecondes. En effet, le spectre enregistré à 50 ps sur la figure (A,1) ne correspond pas encore à celui de l'électron complètement relaxé et le positionnement du maximum d'absorption à 570 nm n'est atteint que vers 100 ps. Ceci est confirmé par la figure (B,2) où le maximum de la cinétique à 570 nm est atteint vers 100 ps. Ensuite, le spectre décline dans son ensemble à partir d'environ 250 ps, ce qui correspond au phénomène de recombinaison géminée qui se traduit par la disparition progressive des électrons relaxés du milieu. La partie bleue du spectre diminue lentement et la partie rouge décline par recombinaison dans la continuité du déclin dû à la solvation.



(A)



(B)

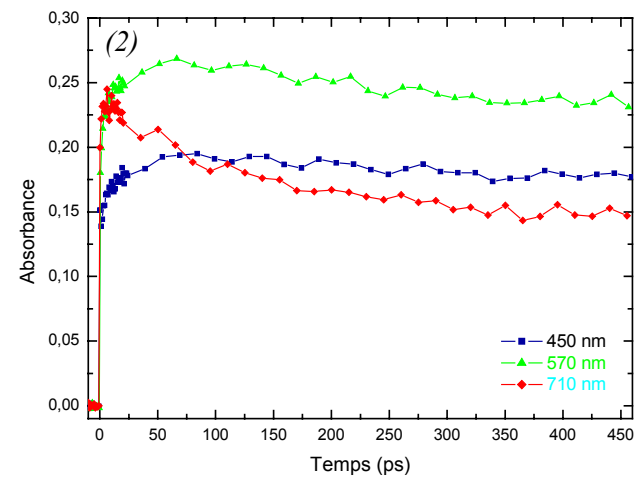
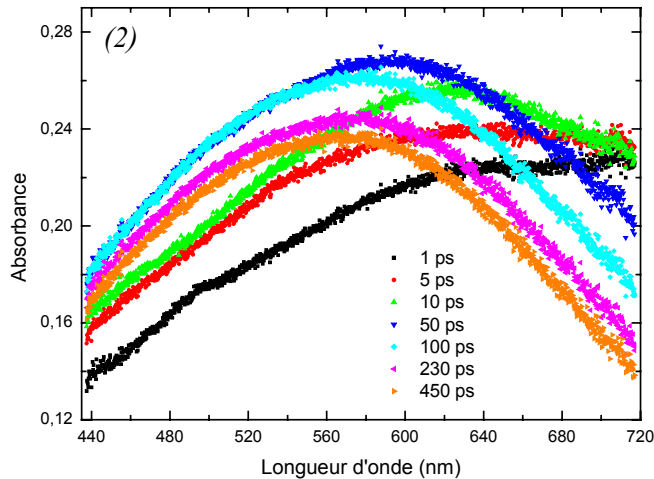


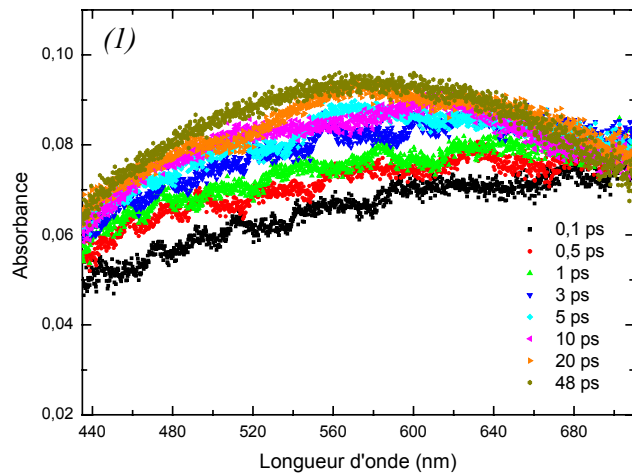
Figure IV.16. (A) Evolution du spectre de l'électron solvatoé dans le propane-1,2-diol en fonction du temps ;
 (B) Cinétiques de solvation de l'électron dans le propane-1,2-diol à trois longueurs d'onde caractéristiques en fonction du temps.

Le propane-1,2-diol peut être vu comme une molécule d'éthylène glycol avec un groupement méthyle supplémentaire. Il est donc intéressant de comparer, dans un premier temps, ces deux milieux. L'influence attendue d'un méthyle supplémentaire serait de rendre plus lente la solvation : en effet, sa présence éloigne les groupements hydroxyles entre deux molécules et donc ne permet pas un réseau aussi dense de liaisons hydrogènes. Or ce réseau de liaisons hydrogènes induit la présence de ce qu'on appelle des pièges préexistants pour l'électron, rendant plus aisée (et donc plus rapide) la formation de la cavité autour de l'électron. Il faut cependant garder à l'esprit qu'à cause de ce groupement méthyle supplémentaire, la viscosité du 1,2-PD est plus de deux fois supérieure à celle de l'EG, et que cela induit un ralentissement de la solvation.

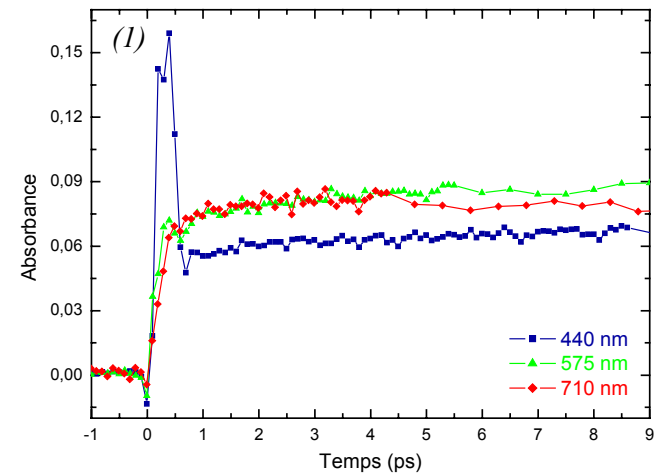
2) Le propane-1,3-diol

Les résultats obtenus dans le propane-1,3-diol sont présentés dans la figure IV.17. La partie (A) donne l'évolution du spectre d'absorption (1) aux temps courts et (2) aux temps longs, et la partie (B) les cinétiques des signaux à trois longueurs d'onde caractéristiques dans le temps : 440 nm (partie bleu), 575 nm (maximum d'absorption) et 710 nm (partie rouge).

D'une façon assez similaire à celle du propane-1,2-diol, une bande absorption pointant dans le proche-IR est observée dès les premières centaines de femtosecondes, puis celle-ci évolue, en quelques dizaines de picosecondes, avec un déclin de sa partie rouge au profit d'une montée du signal dans le visible (le « croisement » s'opère vers 5-6 ps). Cette évolution affecte très peu la partie bleue comme le montre la cinétique à 440 nm de la figure (B,1), où l'artefact cohérent est encore clairement visible. Le spectre d'absorption de l'électron complètement solvato est atteint plus rapidement que pour le propane-1,2-diol comme l'illustre la figure (B,2) où la cinétique à 575 nm atteint son maximum après environ 80 ps. Dans cette même figure, nous observons la faible évolution de la partie bleue du spectre au cours des 100 premières picosecondes et, une nouvelle fois, une évolution très majoritairement située dans la partie rouge. La figure (A,2) permet enfin d'observer le début de la recombinaison géminée qui se traduit par un déclin généralisé de la bande d'absorption, confirmé par l'évolution quasiment parallèle des signaux aux trois longueurs d'onde de la figure (B,2) après 200 ps.



(A)



(B)

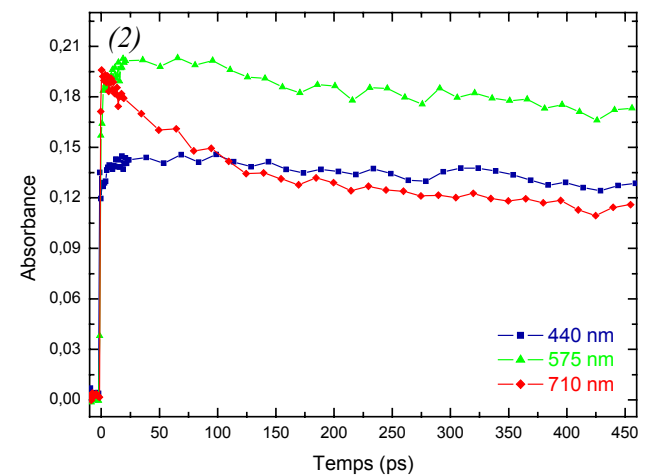
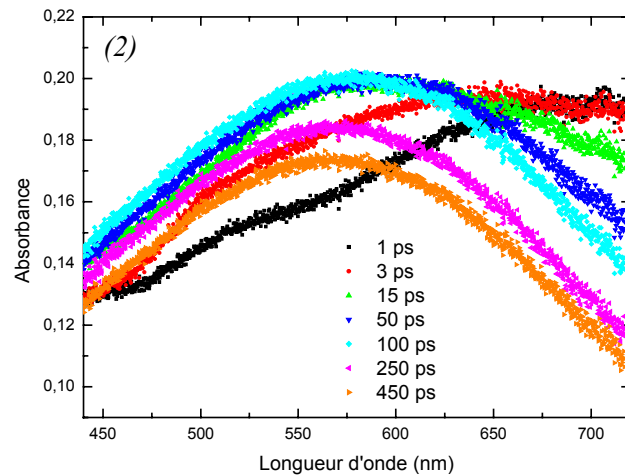


Figure IV.17. (A) Evolution du spectre de l'électron solvété dans le propane-1,3-diol en fonction du temps ;
(B) Cinétiques de solvation de l'électron dans le propane-1,3-diol à trois longueurs d'onde caractéristiques en fonction du temps.

La structure du 1,3-PD diffère de celle du 1,2-PD par la position relative des deux groupements hydroxyles. On peut donc s'intéresser aux différences de structure du réseau de liaisons hydrogène entre ces deux liquides.

Ces résultats ne permettent pas, dans un premier temps, d'établir des comportements de l'électron solvaté significativement différents dans les deux propanediols, l'évolution des spectres et des cinétiques étant similaires. Cependant, les deux évolutions ne sont pas strictement identiques, en particulier des temps légèrement plus rapides pour le 1,3-PD que pour le 1,2-PD, traduisant donc un effet de la position relative des deux groupements hydroxyles (à viscosités similaires) sur le processus de solvation de l'électron.

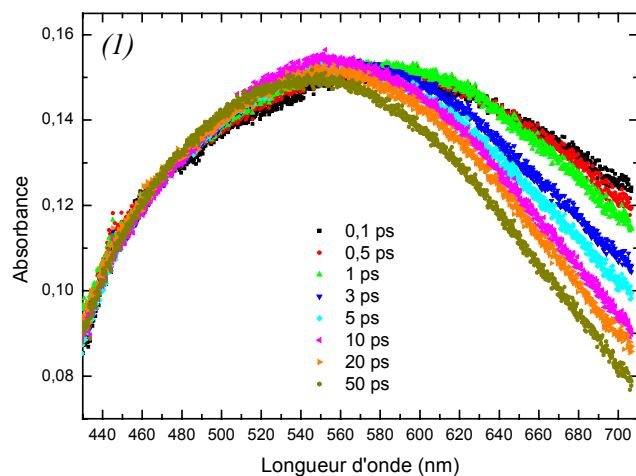
F. Dynamique de solvation dans un triol : le glycérol

La figure IV.18 présente la synthèse des résultats obtenus dans le cas du glycérol, avec l'évolution du spectre d'absorption (A,1) aux temps courts et (A,2) aux temps longs, et la cinétique des signaux à trois longueurs d'onde caractéristiques 440 nm (partie bleue), 550 nm (maximum d'absorption) et 710 nm (partie rouge) dans la partie (B).

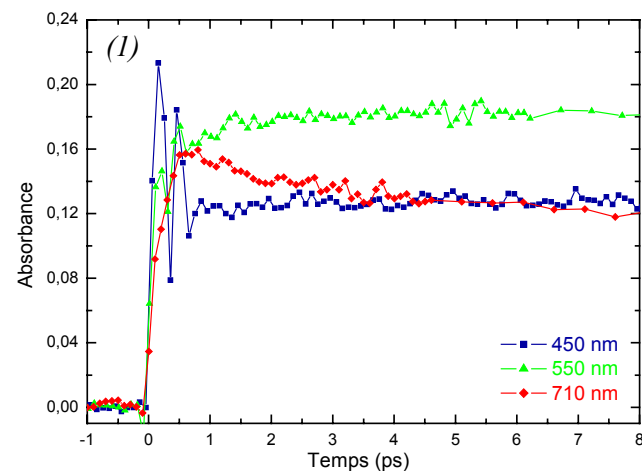
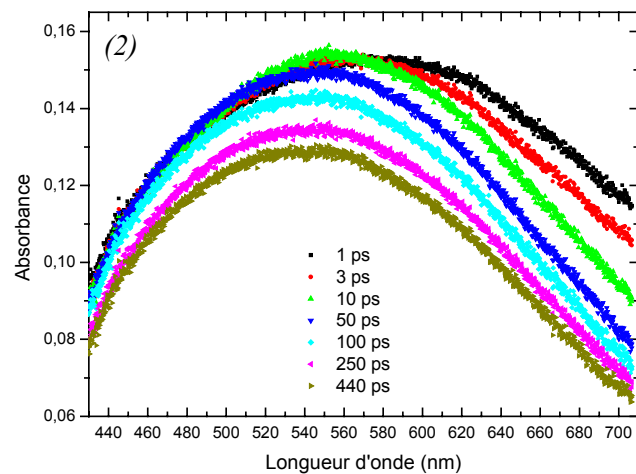
Ce cas se distingue des deux précédents par plusieurs aspects.

Tout d'abord, nous n'observons pas de bande d'absorption dans le proche-IR, même dans les premières centaines de femtosecondes. La bande d'absorption est en effet déjà majoritairement positionnée dans le domaine visible (figure (A,1)), et seule la partie rouge évolue de façon importante. Ainsi, le spectre de l'électron solvaté dans son état d'équilibre est atteint très rapidement : nous pouvons en effet estimer, à la lumière des deux figures de la partie (A), que l'état d'équilibre est atteint après environ 50 ps, les spectres enregistrés à des temps plus longs correspondant déjà à une disparition de l'électron solvaté par recombinaison géminée. Cette évolution est confirmée par les cinétiques des figures (B,1) et (B,2), dans lesquelles les signaux à 440 et 550 nm évoluent peu et lentement alors que celui à 710 nm décline fortement au cours des premières picosecondes. Ce déclin se poursuit sur environ 50 ps comme le montre la figure (B,2).

Les résultats indiquent un piégeage de l'électron beaucoup plus rapide dans le glycérol que dans les propanediols malgré une viscosité presque deux fois supérieure.



(A)



(B)

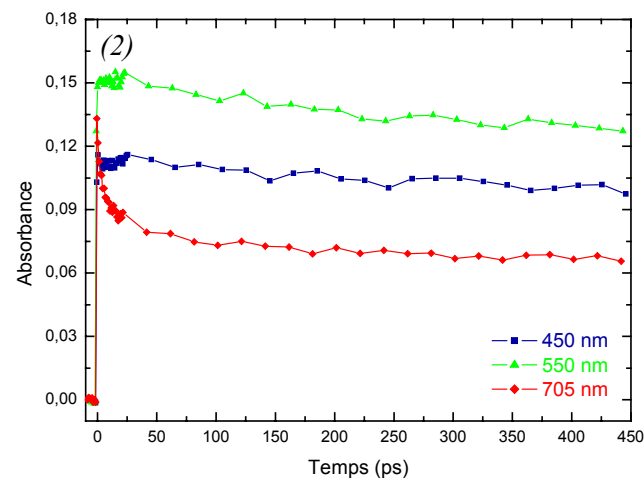


Figure IV.18. (A) Evolution du spectre de l'électron solvate dans le glycérol en fonction du temps ;
(B) Cinétiques de solvation de l'électron dans le glycérol à trois longueurs d'onde caractéristiques en fonction du temps.

Le groupement hydroxyle supplémentaire induit certainement une présence plus importante de pièges préexistants pour l'électron grâce à un réseau de liaisons hydrogène plus dense et plus complexe, rendant ainsi la solvatation plus rapide.

G. Bilan de l'étude expérimentale

Avant d'analyser les temps caractéristiques de la dynamique de solvatation de l'électron dans les trois polyalcools, ce qui sera l'objet du chapitre suivant d'analyse des données, nous pouvons, qualitativement, faire quelques comparaisons et constats.

Dans le cas des solvants comportant un ou plusieurs groupements hydroxyles, il est couramment admis dans la littérature l'hypothèse de pièges pré-existants dans le liquide dus au réseau de liaisons hydrogène, dans lesquels l'électron se localise dès les tout premiers instants de son injection dans le milieu.^{65,68,69,98,102,104,105} Le processus de solvatation est ensuite complété par une réorientation des molécules de solvant à proximité du lieu de localisation de l'électron, formant ainsi la cavité proprement dite. Or, la relaxation rotationnelle dans les alcools se produit *via* des mouvements conjoints qui impliquent la rupture et la reformation de liaisons hydrogène. Cette situation est plus complexe dans les polyalcools du fait de la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui rend alors le réseau de liaisons hydrogènes moins régulier que dans l'eau ou les monoalcools par exemple. La probabilité de liaisons hydrogène intramoléculaires étant plus faible lorsque les groupements hydroxyles sont éloignés (par un carbone par exemple), on peut faire l'hypothèse que le réseau de liaisons hydrogène est plus régulier dans le 1,3-PD que dans le 1,2-PD. Ceci va dans le sens de nos observations dans lesquelles la solvatation de l'électron semble plus rapide dans le 1,3-PD que le 1,2-PD. Pour le cas du glycérol, cette approche est plus difficile à exprimer car le nombre de groupements hydroxyles et leur proximité penchent pour une plus grande probabilité de liaisons hydrogène intramoléculaires, mais la très grande viscosité du liquide montre que le nombre de liaisons intermoléculaires est également très important.

Par ailleurs, une notion apparaît dans la littérature, sous deux formes différentes mais équivalentes, pour la comparaison entre différents alcools : la densité de dipôles $-OH$, ρ_d ,⁵³ et la concentration en dipôles $-OH$, $[OH]$.⁵⁹ Ces deux grandeurs sont données dans le tableau

IV.8. A la lecture de ces données, nous nous apercevons que malgré son caractère macroscopique, cette notion corrèle de façon étonnante les différents comportements relevés lors de la solvation de l'électron. En effet, pour les alcools linéaires, et en se reportant au tableau IV.1, nous remarquons que les temps des différentes étapes de la solvation augmentent en passant du méthanol à l'éthanol puis au 1-propanol, alors que ρ_d et $[OH]$ diminuent. En ce qui concerne les polyalcools, là encore, la concordance est troublante : l'éthylène glycol présente une densité et une concentration en dipôles $-OH$ nettement supérieure aux deux propanediols, corrélant ainsi une (attendue) vitesse de solvation plus rapide (temps plus courts). Par ailleurs, le glycérol montre des grandeurs environ deux fois supérieures à celles des propanediols, ce qui est en accord avec un temps de solvation deux fois plus court (dans le glycérol, le spectre de l'électron solvato à l'équilibre est obtenu après environ 50 ps contre 80 à 100 ps pour les propanediols).

Tableau IV.8. Densité de dipôles $-OH$, ρ_d , et concentration en dipôles $-OH$, $[OH]$, de quelques alcools.

Alcool	M (g mol ⁻¹) [†]	ρ (g cm ⁻³) [*]	ρ_d (10 ²¹ cm ⁻³)	$[OH]$ (mol L ⁻¹)
MeOH	32,0	0,7872	14,8	24,6
EtOH	46,1	0,7873	13,3	17,1
1-Pro	60,1	0,802	8,0	13,3
1-Pent	88,15	0,812	5,6	9,2
EG	62,1	1,110	21,5	35,7
1,2-PD	76,1	1,033	16,3	27,1
1,3-PD	76,1	1,053	16,7	27,7
GLY	92,1	1,257	24,6	41,2

* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995).

Il apparaît donc que le paramètre déterminant (qui l'est aussi dans la valeur de la viscosité et dans la structure du réseau de liaisons hydrogène), est le nombre de groupements hydroxyles. Nous devons cependant rester extrêmement prudents avec les interprétations de cette approche très simplifiée (qui ne tient pas compte de la position relative des groupements hydroxyles par exemple), et purement macroscopique. C'est pourquoi, avant de tirer des conclusions globales, nous allons analyser nos données à l'aide de différents modèles dans le chapitre suivant.

H. Références du chapitre IV

- [1] Baxendale, J. H., Wardman, P., "Electrons in liquid alcohols at low temperatures", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **69** (3), 584 (1973).
- [2] Migus, A., Gauduel, Y., Martin, J. L., Antonetti, A., "Excess electrons in liquid water: first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime", Phys. Rev. Lett. **58** (15), 1559 (1987).
- [3] Hertwig, A., Hippler, H., Unterreiner, A.-N., "Transient spectra, formation, and geminate recombination of solvated electrons in pure water UV-photolysis: an alternative view", Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (24), 5633 (1999).
- [4] Pépin, C., Houde, D., Remita, H., Goulet, T., Jay-Gerin, J.-P., "Evidence for resonance-enhanced multiphoton ionization of liquid water using 2-eV laser light: variation of hydrated electron absorbance with femtosecond pulse intensity", Phys. Rev. Lett. **69** (23), 3389 (1992).
- [5] Rentzepis, P. M., Jones, R. P., Jortner, J., "Dynamics of solvation of an excess electron", J. Chem. Phys. **59** (2), 766 (1973).
- [6] Walker, D. C., "Dynamics of electron localization", J. Phys. Chem. **84** (10), 1140 (1980).
- [7] Wiesenfeld, J. M., Ippen, E. P., "Dynamics of electron solvation in liquid water", Chem. Phys. Lett. **73** (1), 47 (1980).
- [8] Kenney-Wallace, G. A., "Picosecond spectroscopy and dynamics of electron relaxation processes in liquids", Adv. Chem. Phys. **47**, 535 (1981).
- [9] Nikogosyan, D. N., Oraevsky, A. A., Rupasov, V. I., "Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation", Chem. Phys. **77** (1), 131 (1983).
- [10] Zusman, L. D., Helman, A. B., "Time-resolved spectroscopy of solvated electrons", Chem. Phys. Lett. **114** (3), 301 (1985).
- [11] Hirata, Y., Murata, N., Tanioka, Y., Mataga, N., "Dynamic behavior of solvated electrons produced by photoionization of indole and tryptophan in several polar solvents", J. Phys. Chem. **93** (11), 4527 (1989).
- [12] Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of electron-cation dynamics in neat water: the effects of isotope substitution", Chem. Phys. Lett. **160** (4), 464 (1989).
- [13] Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of electron photodetachment of simple ions in liquid water: solvation and geminate recombination dynamics", J. Phys. Chem. **91** (1), 4413 (1989).
- [14] Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of the presolvated electron: an excited state of the solvated electron?" Phys. Rev. Lett. **64** (12), 1469 (1990).
- [15] Long, F. H., Lu, H., Shi, X., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of electron photodetachment from an iodide ion in solution: the trapped electron", Chem. Phys. Lett. **169** (3), 165 (1990).
- [16] Lu, H., Long, F. H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond studies of electrons in liquids", J. Opt. Soc. Am. B **7** (8), 1511 (1990).
- [17] Messmer, M. C., Simon, J. D., "A physical interpretation of the time-dependent absorption dynamics of photogenerated electrons in water", J. Phys. Chem. **94** (4), 1220 (1990).
- [18] Pommeret, S., Antonetti, A., Gauduel, Y., "Electron hydration in pure liquid water. Existence of two nonequilibrium configurations in the near-infrared region", J. Am. Chem. Soc. **113** (24), 9105 (1991).
- [19] Sander, M., Brummund, U., Luther, K., Troe, J., "Fast processes in UV-two-photon excitation of pure liquids", Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **96** (10), 1486 (1992).
- [20] Gauduel, Y., Pommeret, S., Antonetti, A., "Early formation of electron-radical pairs in a polar protic liquid: evidence of ultrafast concerted electron-proton transfers", J. Phys. Chem. **97** (1), 134 (1993).
- [21] Keszei, E., Nagy, S., Murphrey, T. H., Rossky, P. J., "Kinetic analysis of computer experiments on electron hydration dynamics", J. Chem. Phys. **99** (3), 2004 (1993).
- [22] Kimura, Y., Alfano, J. C., Walhout, P. K., Barbara, P. F., "Ultrafast transient absorption spectroscopy of the solvated electron in water", J. Phys. Chem. **98** (13), 3450 (1994).

- [23] McGowen, J. L., Ajo, H. M., Zhang, J. Z., Schwartz, B. J., "Femtosecond studies of hydrated electron recombination following multiphoton ionization at 390 nm", *Chem. Phys. Lett.* **231** (4,5,6), 504 (1994).
- [24] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "Dynamical elements of transient spectral hole burning of the hydrated electron", *J. Phys. Chem.* **98** (17), 4489 (1994).
- [25] Rips, I., "Electron solvation dynamics in polar liquid", *Chem. Phys. Lett.* **245**, 79 (1995).
- [26] Reuther, A., Laubereau, A., Nikogosyan, D. N., "Primary photochemical processes in water", *J. Phys. Chem.* **100** (42), 16794 (1996).
- [27] Pépin, C., Goulet, T., Houde, D., Jay-Gerin, J.-P., "Observation of a continuous spectral shift in the solvation kinetics of electrons in neat liquid deuterated water", *J. Phys. Chem. A* **101** (24), 4351 (1997).
- [28] Pommeret, S., Naskrecki, R., Van der Meulen, P., Ménard, M., Vigneron, G., Gustavsson, T., "Ultrafast events in the electron photodetachment from the hexacyanoferrate(II) complex in solution", *Chem. Phys. Lett.* **288**, 833 (1998).
- [29] Silva, C., Walhout, P. K., Yokoyama, K., Barbara, P. F., "Femtosecond solvation dynamics of hydrated electron", *Phys. Rev. Lett.* **80** (5), 1086 (1998).
- [30] Yokoyama, K., Silva, C., Son, D. H., Walhout, P. K., Barbara, P. F., "Detailed investigation of the femtosecond pump-probe spectroscopy of the hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **102**, 6957 (1998).
- [31] Assel, M., Laenen, R., Laubereau, A., "Retrapping and solvation dynamics after femtosecond UV excitation of the solvated electron in water", *J. Chem. Phys.* **111** (15), 6869 (1999).
- [32] Baltuska, A., Emde, M. F., Pshenichnikov, M. S., Wiersma, D. A., "Early-time dynamics of the photoexcited hydrated electron", *J. Phys. Chem. A* **103** (49), 10065 (1999).
- [33] Goulet, T., Pépin, C., Houde, D., Jay-Gerin, J.-P., "On the relaxation kinetics following the absorption of light by solvated electrons in polar liquids: roles of the continuous spectral shifts and of the stepwise transition", *Rad. Phys. Chem.* **54** (5), 441 (1999).
- [34] Thomsen, C. L., Madsen, D., Keiding, S. R., Thogersen, J., Christiansen, O., "Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **110** (7), 3453 (1999).
- [35] Assel, M., Laenen, R., Laubereau, A., "Femtosecond solvation dynamics of solvated electrons in neat water", *Chem. Phys. Lett.* **317**, 13 (2000).
- [36] Hertwig, A., Hippler, H., Unterreiner, A.-N., "Ultrafast dynamics of solvated electrons in polar liquids", *J. Phys. Cond. Matter* **12** (8A), 165 (2000).
- [37] Kambhampati, P., Son, D. H., Kee, T. W., Barbara, P. F., "Solvation dynamics of the hydrated electron depends on its initial degree of electron delocalization", *J. Phys. Chem. A* **106** (10), 2374 (2002).
- [38] Pshenichnikov, M. S., Baltuska, A., Wiersma, D. A., "Hydrated-electron population dynamics", *Chem. Phys. Lett.* **389** (1-3), 171 (2004).
- [39] Alfano, J. C., Walhout, P. K., Kimura, T., Barbara, P. F., "Ultrafast transient-absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron", *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5996 (1993).
- [40] Laenen, R., Roth, T., "Generation of solvated electrons in neat water: new results from femtosecond spectroscopy", *J. Molec. Struct.* **598**, 37 (2001).
- [41] Shi, X., Long, F. H., Lu, H., Eisenthal, K. B., "Femtosecond electron solvation kinetics in water", *J. Phys. Chem.* **100** (29), 11903 (1996).
- [42] Silva, C., Walhout, P. K., Reid, P. J., Barbara, P. F., "Detailed investigations of the pump-probe spectroscopy of the equilibrated solvated electron in alcohols", *J. Phys. Chem. A* **102** (28), 5701 (1998).
- [43] Rossky, P. J., Schnitker, J., "The hydrated electron: quantum simulation of structure, spectroscopy, and dynamics", *J. Phys. Chem.* **92** (15), 4277 (1988).
- [44] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "Pump-probe spectroscopy of the hydrated electron: A quantum molecular dynamics simulation", *J. Chem. Phys.* **101** (8), 6917 (1994).
- [45] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "Aqueous solvation dynamics with a quantum mechanical Solute: Computer simulation studies of the photoexcited hydrated electron", *J. Chem. Phys.* **101** (8), 6902 (1994).

- [46] Keszei, E., Murphrey, T. H., Rossky, P. J., "Electron hydration dynamics: simulation results compared to pump and probe experiments", *J. Phys. Chem.* **99** (1), 22 (1995).
- [47] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "The interplay of dielectric and mechanical relaxation in solvation dynamics", *J. Mol. Liq.* **65/66**, 23 (1995).
- [48] Staib, A., Borgis, D., "Molecular dynamics simulation of an excess charge in water using mobile Gaussian orbitals", *J. Chem. Phys.* **103** (7), 2642 (1995).
- [49] Bratos, S., Leicknam, J.-C., "Ultrafast transient absorption spectroscopy of the hydrated electron: a theory", *Chem. Phys. Lett.* **261**, 117 (1996).
- [50] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "The isotope effect in solvation dynamics and nonadiabatic relaxation: a quantum simulation study of the photoexcited solvated electron in D₂O", *J. Chem. Phys.* **105** (16), 6997 (1996).
- [51] Schwartz, B. J., Rossky, P. J., "Quantum decoherence and the isotope effect in condensed phase nonadiabatic molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.* **104** (15), 5942 (1996).
- [52] Bratos, S., Leicknam, J.-C., Borgis, D., Staib, A., "Subpicosecond pump-probe absorption of the hydrated electron: Nonlinear response theory and computer simulation", *Phys. Rev. E* **55** (6), 7217 (1997).
- [53] Kenney-Wallace, G., Jonah, C. D., "Picosecond spectroscopy and solvation clusters. The dynamics of localizing electrons in polar fluids", *J. Phys. Chem.* **86** (14), 2572 (1982).
- [54] Pépin, C., Goulet, T., Houde, D., Jay-Gerin, J.-P., "Femtosecond kinetic measurements of excess electrons in methanol: substantiation for a hybrid solvation mechanism", *J. Phys. Chem.* **98** (28), 7009 (1994).
- [55] Pikaev, A. K., Zhestkova, T. P., Sibirskaya, G. K., "Solvated electrons in irradiated concentrated alkaline methanol and water-methanol mixtures", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3765 (1972).
- [56] Bolton, G. L., Freeman, G. R., "Solvated electron reaction rates in alcohols and water. Solvent effect", *J. Am. Chem. Soc.* **98** (22), 6825 (1976).
- [57] Wang, Y., Crawford, M. K., McAuliffe, M. J., Eienthal, K. B., "Picosecond laser studies of electron solvation in alcohols", *Chem. Phys. Lett.* **74** (1), 160 (1980).
- [58] Buxton, G. V., Kroh, J., Salmon, G. A., "Electron trapping in glassy normal alcohols. Pulse radiolysis study at temperatures down to 6 K", *J. Phys. Chem.* **85** (14), 2021 (1981).
- [59] Kalachandra, S., Farhataziz, Foyt, D. C., "Yields and decay kinetics of the solvated electron in pulse radiolysis of 1-alkanols", *Rad. Phys. Chem.* **21** (6), 509 (1983).
- [60] Shi, X., Long, F. H., Lu, H., Eienthal, K. B., "Electron solvation in neat alcohols", *J. Phys. Chem.* **99** (18), 6917 (1995).
- [61] Walhout, P. K., Alfano, J. C., Kimura, T., Silva, C., Reid, P. J., Barbara, P. F., "Direct pump/probe spectroscopy of the near-IR band of the solvated electron in alcohols", *Chem. Phys. Lett.* **232** (1-2), 135 (1995).
- [62] Ferradini, C., Jay-Gerin, J.-P., "Some present aspects of radiolysis of liquid methanol: a review", *Rad. Phys. Chem.* **48** (4), 473 (1996).
- [63] Hilczer, M., Tachiya, M., "Electron localization in liquid methanol. Lifetime of the pre-existing electron traps", *J. Phys. Chem.* **100** (18), 7691 (1996).
- [64] Holpar, P., Megyes, T., Keszei, E., "Electron solvation in methanol revisited", *Radiat. Phys. Chem.* **55**, 573 (1999).
- [65] Scheidt, T., Laenen, R., "Ionization of methanol: monitoring the trapping of electrons on the fs time scale", *Chem. Phys. Lett.* **371** (3-4), 445 (2003).
- [66] Turi, L., Holpar, P., Keszei, E., "Alternative mechanisms for solvation dynamics of laser-induced electrons in methanol", *J. Phys. Chem. A* **101** (30), 5469 (1997).
- [67] Baxendale, J. H., Bell, C., Wardman, P., "Observations on solvated electrons in aliphatic hydrocarbons at room temperature by pulse radiolysis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* **69** (4), 776 (1973).
- [68] Baxendale, J. H., Sharpe, P. H. G., "A pulse radiolysis study of electrons in 1-propanol at low temperatures", *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8** (5), 621 (1976).
- [69] Chase, W. J., Hunt, J. W., "Solvation time of the electron in polar liquids. Water and alcohols", *J. Phys. Chem.* **79** (26), 2835 (1975).
- [70] Gilles, L., Bono, M. R., Schmidt, M., "Electron in cold alcohols: a pulse radiolysis study in ethanol", *Can. J. Chem.* **55** (11), 2003 (1977).

- [71] Ogasawara, M., Shimizu, K., Yoshida, H., "Evolution of the spectra of the localized electrons in glassy alcohols irradiated at 4 K", *Rad. Phys. Chem.* **17** (6), 331 (1981).
- [72] Kenney-Wallace, G. A., Jonah, C. D., "Picosecond molecular relaxations during electron solvation in liquid alcohol and alcohol-alkane solutions", *Chem. Phys. Lett.* **39** (3), 596 (1976).
- [73] Hirata, Y., Mataga, N., "Solvation dynamics of electron ejected by photoionization of *p*-phenylenediamine in several alcohols: temperature effect studied by picosecond transient absorption measurements", *J. Phys. Chem.* **95** (23), 9067 (1991).
- [74] Lewis, Jonah, C. D., "Evidence for two electron states in solvation and scavenging processes in alcohols", *J. Phys. Chem.* **90** (21), 5367 (1986).
- [75] Pépin, C., Goulet, T., Houde, D., Jay-Gerin, J.-P., "Spectral characteristics of the weakly bound electron species in methanol as determined from a hybrid solvation model", *J. Chim. Phys.* **93** (1), 182 (1996).
- [76] Sagal, M. W., "Dielectric relaxation in liquid alcohols and diols", *J. Chem. Phys.* **36**, 2437 (1962).
- [77] Saxton, J. A., Bond, R. A., Coats, G. T., Dickinson, R. M., "Dispersion at millimeter wavelengths in methyl and ethyl alcohols", *J. Chem. Phys.* **37**, 2132 (1962).
- [78] Garg, S. K., Smyth, C. P., "Microwave absorption and molecular structure in liquids. LXII. The three dielectric dispersion regions of the normal primary alcohols", *J. Phys. Chem.* **69** (4), 1294 (1965).
- [79] Soroushian, B., Thèse de doctorat, "Solvation de l'éthylène glycol : étude par spectroscopie d'absorption résolue en temps à l'échelle femtoseconde", Université Paris-Sud XI, 2004.
- [80] Arai, S., Sauer, M. C., "Absorption spectra of the solvated electron in polar liquids: dependence on temperature and composition mixtures", *J. Chem. Phys.* **44** (6), 2297 (1966).
- [81] Hentz, R. R., Kenney-Wallace, G., "Optical absorption of solvated electrons in alcohols and their mixtures with alkanes", *J. Phys. Chem.* **76** (20), 2931 (1972).
- [82] Hentz, R. R., Kenney-Wallace, G., "The influence of molecular structure on optical absorption spectra of solvated electrons in alcohols", *J. Phys. Chem.* **78** (5), 514 (1974).
- [83] Jou, F. Y., Freeman, G. R., "Band resolution of optical spectra of solvated electrons in water, alcohols, and tetrahydrofuran", *Can. J. Chem.* **57**, 591 (1979).
- [84] Jung, J.-M., Habilitation à Diriger les Recherches, "Photoionisation des liquides moléculaires", Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003.
- [85] Pommeret, S., Gobert, F., Mostafavi, M., Lampre, I., Mialocq, J.-C., "Femtochemistry of the hydrated electron at decimolar concentration", *J. Phys. Chem. A* **105**, 11400 (2001).
- [86] Dragomir, A., McInerney, J. G., Nikogosyan, D. N., Ruth, A. A., "Two-photon absorption coefficients of several liquids at 264 nm", *IEEE J. Quant. Electr.* **38** (1), 31 (2002).
- [87] Marcus, Y., "The Properties of Solvents"; Wiley Series in Solution Chemistry Vol. 4; Wiley, (1998).
- [88] Soroushian, B., Lampre, I., Bonin, J., Pernot, P., Mostafavi, M., "Solvation dynamics of electron produced by two-photon ionization of liquid polyols. I. Ethylene Glycol", Submitted
- [89] Sauer, M. C., Arai, S., Dorfman, L. M., "Pulse radiolysis studies. VII. The absorption spectra and radiation chemical yields of the solvated electron in the aliphatic alcohols", *J. Chem. Phys.* **42** (2), 708 (1965).
- [90] Okazaki, K., Idriss-Ali, K. M., Freeman, G. R., "Temperature and molecular structure dependences of optical spectra of electrons in liquid diols", *Can. J. Chem.* **62**, 2223 (1984).
- [91] Sheely, M. L., "Glycerol viscosity tables", *Ind. Eng. Chem.* **24** (9), 1060 (1932).
- [92] Cook, R. L., King, H. E., Herbst, C. A., Herschbach, D. R., "Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: glycerol and dibutyl phthalate", *J. Chem. Phys.* **100** (7), 5178 (1994).
- [93] Schröter, K., Donth, E., "Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol", *J. Chem. Phys.* **113** (20), 9101 (2000).
- [94] Kajiwara, T., Thomas, J. K., "The reactions of electrons in glycerol", *J. Phys. Chem.* **76** (12), 1700 (1972).
- [95] Shida, T., Iwata, S., Watanabe, T., "Electronic absorption spectra of excess electrons in molecular aggregates. I. Trapped electrons in gamma-irradiated amorphous solids at 77°K", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3683 (1972).

- [96] Shida, T., Iwata, S., Watanabe, T., "Electronic absorption spectra of excess electrons in molecular aggregates. II. Solvated electrons", *J. Phys. Chem.* **76** (25), 3691 (1972).
- [97] Dixon, R. S., Lopata, V. J., "Temperature dependence of the absorption maximum of the solvated electron in liquid 1-propanol", *J. Phys. Chem.* **79** (2), 185 (1975).
- [98] Dixon, R. S., Lopata, V. J., Roy, C. R., "Effect of temperature on the solvated electron in 1-propanol", *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 707 (1976).
- [99] Assael, M. J., Polimatidou, S. K., "Measurements of the viscosity of alcohols in the temperature range 290-340 K at pressures up to 30 MPa", *Int. J. Thermophys.* **15** (1), 95 (1994).
- [100] Baxendale, J. H., Sharpe, P. H. G., "Electron solvation in alcohols at 77 K after pulse radiolysis", *Chem. Phys. Lett.* **39** (3), 401 (1976).
- [101] Farhataziz. "An intrasolvent and intersolvent correlation of characteristics of absorption spectra of the solvated electron in polar solvents", *Rad. Phys. Chem.* **15** (4), 503 (1980).
- [102] Huppert, D., Kenney-Wallace, G. A., Rentzepis, P. M., "Picosecond infrared dynamics of electron trapping in polar liquids", *J. Chem. Phys.* **75** (5), 2265 (1981).
- [103] Zhang, X., Lin, Y., Jonah, C. D., "Anion and electron solvation in alcohols", *Rad. Phys. Chem.* **54**, 433 (1999).
- [104] Hilczer, M., Steblecka, M., "Electron solvation in liquid 1-propanol and 2-propanol. Effect of microscopic liquid structure", *Radiat. Phys. Chem.* **67**, 263 (2003).
- [105] Zhang, X., Jonah, C. D., "Electron solvation in 1-propanol and 2-propanol as a function of temperature", *Chem. Phys. Lett.* **262**, 649 (1996).

Chapitre V

Modèles pour la solvation de l'électron

A.	Principes et méthodes.....	161
1)	Analyse des données	161
a)	Conditionnement des données.....	161
b)	Analyse bayésienne des données.....	162
c)	Méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC).....	164
d)	Sélection du modèle	165
e)	Modèles semi-paramétriques.....	166
2)	Modèles de dynamique de solvation	166
a)	Artefacts autour du temps zéro.....	166
b)	Modèles par étapes	167
c)	Modèles de relaxation continue.....	168
B.	Analyse des données expérimentales	169
1)	Paramètres des spectres d'absorption.....	169
2)	Cas du propane-1,2-diol	171
a)	Modèle par étapes.....	171
b)	Modèle de relaxation continue	176
3)	Cas du propane-1,3-diol	180
a)	Modèle par étapes.....	180
b)	Modèle de relaxation continue	183
4)	Cas du glycérol.....	186
a)	Modèle par étapes.....	186
b)	Modèle de relaxation continue	189
C.	Conclusions de l'analyse	191
1)	Modèle par étapes (STEP3).....	191
2)	Modèle de relaxation continue (CREL)	193
3)	Bilan	196
D.	Références du chapitre V.....	198

Dans ce dernier chapitre, les méthodes d'analyse et les modèles de solvation que nous appliquons aux données expérimentales du chapitre précédent sont détaillés. J'y expose nos résultats et les discute en termes de qualité d'ajustement et de cohérence physique.

Enfin, je dresse le bilan de cette analyse et discute les résultats obtenus avec les deux modèles employés.

A. Principes et méthodes

1) Analyse des données

a) Conditionnement des données

L'analyse globale de la matrice des données \mathbf{D} à trois dimensions (longueur d'onde, temps et numéro d'expériences) est réalisée dans le but d'améliorer l'identifiabilité des paramètres spectraux et cinétiques impliqués dans l'expression générale de l'absorbance :

$$D_{ij}^e \cong \sum_{k=1}^n c_k^e(t_i) \varepsilon_k(t_i, \lambda_j) \quad (\text{V.1})$$

où n est le nombre d'espèces absorbantes de concentration $c_k^e(t_i)$ au temps t_i et de coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_k(t_i, \lambda_j)$, et e le numéro de l'expérience. En effet, trois types d'expériences (sur trois échelles de temps avec des pas temporels différents) ont été utilisés pour une meilleure détermination des paramètres.

Dans le premier type d'expérience (temps courts), les données sont collectées sur 50 ps, avec un pas temporel de 0,1 ps pendant 10 ps, puis un pas de 1 ps pendant 40 ps d'où un nombre de points expérimentaux par longueur d'onde $N_t = 180$. Pour les données collectées sur 100 ps (temps intermédiaires), le pas est de 0,25 (pendant 11 ps) puis 1 ps (pendant 90 ps) ; le nombre de points par longueur d'onde est alors $N_t = 135$. Enfin, pour les expériences sur 470 ps (temps longs), où le pas est de 1 (pendant 35 ps) puis 15 ps (pendant 435 ps), ce nombre est $N_t = 65$. Le traitement des données est effectué pour les longueurs d'onde entre 440 et 710 nm tous les 10 nm, soit sur un nombre total $N_\lambda = 27$ de longueurs d'onde. Le nombre total de points expérimentaux que nous avons considéré pour l'analyse des données est donc de $N_D = 10260$ pour chaque propanediol et de $N_D = 6615$ pour le glycérol pour lequel nous n'avons pas réalisé d'expériences à temps intermédiaires.

Les données sont uniquement corrigées de la ligne de base. Tous les autres effets systématiques contenus dans les données (comme la dispersion de la vitesse de groupe ou l'artefact cohérent) sont explicitement inclus dans la modélisation.

b) Analyse bayésienne des données

L'analyse des données spectro-cinétiques est souvent confrontée à des problèmes d'identifiabilité des paramètres. Il convient donc d'aller au-delà de l'optimisation conventionnelle des paramètres (utilisant une méthode de moindres carrés par exemple) pour obtenir des informations pertinentes sur la probabilité de distribution des paramètres impliqués dans les modèles. L'analyse bayésienne des données offre une structure cohérente pour l'optimisation de paramètres, leur identification et pour la sélection de modèles. Cette méthode n'étant pas couramment employée dans l'analyse de données spectroscopiques, quelques points essentiels sont explicités dans les paragraphes qui suivent. J'invite le lecteur à se reporter à la littérature spécialisée pour plus d'approfondissements.¹⁻³

Toutes les informations qui peuvent être déduites à propos d'un ensemble $\boldsymbol{\theta}$ de paramètres d'un modèle M sont contenues dans la fonction de densité de probabilité (PDF pour *probability density function*) *a posteriori*, $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M)$, qui dépend de l'ensemble \mathbf{D} des données et du modèle M . L'optimisation de la fonction $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M)$, par rapport à $\boldsymbol{\theta}$, fournit le jeu de paramètres optimal appelé *maximum a posteriori* (noté MAP) :

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = \arg \max_{\boldsymbol{\theta}} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \quad (\text{V.2})$$

La valeur moyenne et la variance d'un paramètre donné θ_i sont données par :

$$\begin{cases} \langle \theta_i \rangle = \int d\boldsymbol{\theta} \theta_i p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \\ \text{Var}[\theta_i] = \int d\boldsymbol{\theta} (\theta_i - \langle \theta_i \rangle)^2 p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \end{cases} \quad (\text{V.3})$$

De la même manière, toute estimation statistique d'une fonction f de $\boldsymbol{\theta}$ est obtenue à partir de la densité *a posteriori* :

$$\langle f \rangle = \int d\boldsymbol{\theta} f(\boldsymbol{\theta}) p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \quad (\text{V.4})$$

Les densités marginales sont obtenues par intégration partielle :

$$p(\theta_i|\mathbf{D},M) = \int d\boldsymbol{\theta}_{-i} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \quad (\text{V.5})$$

où l'élément de volume exclut le paramètre d'intérêt. En particulier, les densités marginales à deux dimensions sont d'un grand intérêt pour le diagnostic des problèmes d'identification paramétrique (optima multiples...) :

$$p(\theta_i, \theta_j | \mathbf{D}, M) = \int d\boldsymbol{\theta}_{-i,-j} p(\boldsymbol{\theta} | \mathbf{D}, M) \quad (\text{V.6})$$

Les intégrations multidimensionnelles nécessaires à l'inférence bayésienne sont en fait réalisées par une méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC).⁴ Cette méthode est utilisée pour obtenir un échantillon représentatif de la densité *a posteriori* qui pourra ainsi être employé pour toute opération statistique.

La densité *a posteriori* dépend de la densité *a priori*, $p(\boldsymbol{\theta}|M)$, et de la fonction de vraisemblance $p(\mathbf{D}|\boldsymbol{\theta},M)$ à travers la loi de Bayes :

$$p(\boldsymbol{\theta} | \mathbf{D}, M) = p(\mathbf{D} | \boldsymbol{\theta}, M) p(\boldsymbol{\theta} | M) / p(\mathbf{D} | M) \quad (\text{V.7})$$

La probabilité prédictive $p(\mathbf{D}|M)$ peut être utilisée dans la sélection de modèle pour quantifier la performance du modèle. Si un seul modèle est considéré, cette probabilité est une constante de normalisation et son estimation n'est pas nécessaire. La densité *a priori* doit contenir toutes les informations disponibles sur les paramètres, indépendamment des données à analyser. La fonction de vraisemblance permet, elle, de quantifier l'accord entre les données et le modèle pour une valeur donnée des paramètres, et elle dépend des incertitudes de mesure. Nous avons considéré que l'incertitude de mesure était uniforme et d'amplitude inconnue. Nous avons alors utilisé la fonction suivante :

$$p(\mathbf{D} | \boldsymbol{\theta}, M) \propto (R^2)^{-N_D/2} \quad (\text{V.8})$$

où R^2 est la somme des carrés des résidus entre les données et le modèle.³

En l'absence d'information *a priori* (« *priors* »), des densités de probabilités non renseignées sont utilisées, c'est-à-dire des fonctions uniformes pour les paramètres de localisation (comme la position du maximum) et des fonctions log-uniformes pour les paramètres d'échelle (comme les temps de vie). Ceci est le cas dans les modèles présentés à moins que les fonctions de densité de probabilité des *priors* soient spécifiées.

Il y a plusieurs intérêts à utiliser cette approche :

- Détection des problèmes d'identifiabilité à travers un examen visuel des tracés des densités marginales à 3D ;
- Estimation fine et directe des incertitudes sur les valeurs des paramètres et propagation simple de l'incertitude de n'importe quelle fonction des paramètres ;
- Élimination des paramètres gênants à travers la marginalisation ;
- Utilisation cohérente des informations *a priori* à travers la densité *a priori*.

c) Méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC)

L'estimation des paramètres repose sur le calcul d'intégrales multiples de la densité a posteriori $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M)$. Pour des systèmes complexes, il n'est pas possible de traiter le problème de manière analytique, l'intégration stochastique par des méthodes Monte-Carlo est alors mieux adaptée. Cependant, pour des problèmes à haute dimensionnalité, la méthode Monte-Carlo « standard » devient inefficace car elle utilise un échantillonnage aléatoire uniforme qui est une formulation inadéquate pour le genre de problème auquel nous avons affaire. En effet, pour obtenir la valeur moyenne d'une fonction $f(\boldsymbol{\theta})$, il convient, de façon standard, d'utiliser la relation suivante :

$$\int d\boldsymbol{\theta} f(\boldsymbol{\theta})p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\boldsymbol{\theta}_i) p(\boldsymbol{\theta}_i|\mathbf{D},M) \quad (\text{V.9})$$

avec un tirage aléatoire uniforme de l'ensemble $\boldsymbol{\theta}_i$ de paramètres. L'inefficacité de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet le tirage de nombreux points pour lesquels $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) = 0$. Par ailleurs, le facteur de normalisation dans la formule de Bayes étant en général difficile à estimer, la distribution *a posteriori* n'est connue qu'à un facteur de normalisation près.

Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons eu recours à la méthode de Monte-Carlo par Chaîne de Markov. Cette méthode permet un échantillonnage de la distribution *a posteriori*, ce qui accroît énormément l'efficacité de l'intégration stochastique :

$$\int d\boldsymbol{\theta} f(\boldsymbol{\theta})p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{D},M) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\boldsymbol{\theta}_i) \quad (\text{V.10})$$

où θ_i est échantillonné selon une densité de probabilité $p(\theta_i|\mathbf{D},M)$ en utilisant par exemple un algorithme de type Metropolis.⁴

L'exploration de l'espace des paramètres par la méthode MCMC est un moyen efficace pour caractériser l'identifiabilité des paramètres, la question étant de savoir si les paramètres déterminés sont uniques et/ou si d'autres ensembles de paramètres peuvent générer les mêmes valeurs pour les quantités observées. Cette méthode permet en effet d'obtenir les distributions marginales dans les zones d'intérêt où $p(\theta_i|\mathbf{D},M) \neq 0$ dont l'analyse permet de caractériser efficacement l'identifiabilité des paramètres, pour un modèle donné.

d) Sélection du modèle

Il est en général fastidieux d'estimer la probabilité prédictive $p(\mathbf{D}|M)$. Des approximations commodes ont été développées comme le critère d'information de Bayes (I_B) qui est un indicateur de performance du modèle. Il pondère la qualité du fit par le nombre de paramètres optimisés et est défini par :

$$I_B(M) = \ln p(\mathbf{D}|\hat{\theta},M) - 0,5N_\theta \ln N_D \quad (\text{V.11})$$

où $p(\mathbf{D}|\hat{\theta},M)$ est la valeur de la fonction de vraisemblance au MAP, et N_θ le nombre de paramètres optimisés. Les meilleurs modèles sont donc caractérisés par de plus grandes valeurs de I_B .

L'écart quadratique moyen (RMS pour *Root Mean Square*) est utilisé comme un critère de qualité pour l'ajustement :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N_D} R^2} \quad (\text{V.12})$$

mais ne peut pas servir à discriminer entre des modèles où des nombres différents de paramètres ajustables sont utilisés. Le critère d'information I_B est lui, le reflet d'une compétition entre la minimisation du nombre de paramètres et la minimisation du RMS :

$$I_B(M) = -0,5N_D \ln \left(R^2 \Big|_{\hat{\theta}} \right) - 0,5N_\theta \ln N_D \quad (\text{V.13})$$

e) Modèles semi-paramétriques

L'espace des paramètres peut être divisé en paramètres linéaires $\boldsymbol{\theta}_L$ et non-linéaires $\boldsymbol{\theta}_{NL}$. Pour une valeur donnée de $\boldsymbol{\theta}_{NL}$, il est possible d'obtenir la valeur optimisée $\hat{\boldsymbol{\theta}}_L$ par une méthode rapide de moindres carrés qui définit une relation $\hat{\boldsymbol{\theta}}_L = f(\boldsymbol{\theta}_{NL})$. Cette optimisation n'est une approche rigoureuse que si le bruit de mesure peut être considéré comme normal et additif, et si la densité *a priori* est uniforme pour les paramètres linéaires (ce qui est le cas dans la présente étude). Cependant, cette approche ne fournit qu'une approximation des incertitudes sur les paramètres non-linéaires.

Cette séparation des paramètres peut être avantageusement appliquée à notre cas où les contributions au signal d'absorbance peuvent être factorisées sous des formes linéaires :

$$A_{ij}^e = \sum_k C_k^e(t_i, E_j; \boldsymbol{\theta}_{NL}) \varepsilon_k(E_j) \quad (\text{V.14})$$

Les paramètres linéaires sont ici les coefficients d'extinction molaires $\varepsilon_k(\lambda_j)$. Ces $(n \times N_\lambda)$ paramètres sont déterminés en minimisant une somme partielle (ne courant que sur la variable temps) de résidus au carré R_j^2 :

$$R_j^2 = \sum_{e=1}^{N_e} \sum_{i=1}^{N_t} (D_{ij}^e - A_{ij}^e)^2 \quad (\text{V.15})$$

avec comme contraintes $\varepsilon_k(\lambda_j) > 0$. Cette approche permettant de ne pas définir explicitement de paramètre de profil pour les spectres (gaussien, lognormal...), et en référence à la modélisation non-paramétrique, nous l'avons appelé modélisation semi-paramétrique dans la suite du texte.

2) Modèles de dynamique de solvation

a) Artefacts autour du temps zéro

La structure des signaux autour du temps zéro est due à la superposition d'effets non-linéaires au signal d'absorption transitoire. Dans nos conditions expérimentales, nous avons

considéré que la modulation de phase croisée (notée XPM pour *Cross-Phase Modulation*) était la principale source du signal au temps zéro appelé « artefact cohérent » mais il en existe d'autre comme l'absorption d'un photon pompe et d'un photon sonde par le solvant par exemple. Le profil de l'artefact dans les expériences pompe-sonde a déjà été longuement discuté dans la littérature mais il n'existe cependant pas de consensus sur la façon de modéliser ce signal.⁵⁻¹⁰ Par exemple, M. Lorenc et ses collaborateurs ont récemment proposé une formule approximative pour l'XPM.⁹ Ce modèle, caractérisé par des contributions positives et négatives d'amplitudes similaires, ne peut pas ajuster nos données, qui présentent un pic positif marqué (figure II.24). Nous avons donc utilisé une combinaison symétrique dans le temps de trois fonctions gaussiennes généralisées :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_0(t, E) = -a_1(E)G(t; t_0(E) - \Delta, W_1, \alpha) \\ \quad + a_2(E)G(t; t_0(E), W_2, \alpha) \\ \quad - a_3(E)G(t; t_0(E) + \Delta, W_1, \alpha) \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} G(t; t_0, W, \alpha) = \exp\left(-\left|\frac{t-t_0}{W}\right|^\alpha\right) \\ \alpha \geq 2 \end{array} \right. \quad (\text{V.16})$$

où Δ est l'écart entre les centres des gaussiennes, W la largeur à mi-hauteur et α un facteur de forme.

Il faut noter que $t_0(E)$ correspond à la courbe de dispersion des vitesses de groupes (équation (II.13)) dans l'espace des énergies. Les profils de spectres $a_i(E)$ des contributions de l'XPM sont obtenues point par point par l'emploi de la procédure semi-paramétrique décrite précédemment. Comme cela est illustré dans la figure II.24, le comportement spectral des trois composantes est fortement oscillatoire, et nous n'avons pas tenté de le modéliser. Néanmoins, le signal d'artefact cohérent $A_0(t, E)$ se superpose au signal d'absorption qui nous intéresse est donc ajouté à toutes les analyses ultérieures.

b) Modèles par étapes

Dans un premier temps, nous nous sommes tournés vers des modèles déjà couramment employés dans la littérature consistant en des relaxations par étapes en cascade entre n espèces ou états. Dans ce type de modèle, chaque espèce considérée est supposée avoir un spectre individuel et fixe. L'absorbance est alors donnée par la relation :

$$A^e(t, E) = A_0(t, E) + G(t; t_0(E), \sigma/\sqrt{4\ln 2}, 2) \otimes \sum_{k=1}^n c_k^e(t) \varepsilon_k(E) \quad (\text{V.17})$$

où $G(t; t_0(E), \sigma/\sqrt{4\ln 2}, 2)$ représente la fonction de réponse instrumentale (corrélation croisée des impulsions pompe et sonde) et le symbole \otimes l'opérateur de convolution. Les courbes de concentrations $c_k^e(t)$ sont obtenues analytiquement par la méthode standard de transformée de Laplace. Les spectres ont été déterminés point par point ($\varepsilon_k(E_j)$, méthode semi-paramétrique).

Pour initier l'analyse, n'ayant pas d'information *a priori*, nous avons choisi comme fonctions de densité *a priori* (« *priors* »), des distributions log-uniformes pour les temps de vie τ_i et des distributions uniformes de valeur positive pour les coefficients d'extinction molaire ε .

c) Modèles de relaxation continue

D'autres travaux de la littérature ont examiné le processus de solvation de l'électron comme un analogue à une relaxation thermique. L'hypothèse de relaxation a donc été testée à travers un modèle d'évolution spectrale continue similaire aux modèles utilisés pour les études de déplacements de Stokes de la fluorescence résolue en temps.¹¹

Ce modèle ne considère qu'une espèce dont le spectre d'absorption dépendant du temps est décrit par une fonction lognormale avec des coefficients dépendant du temps :

$$A^e(t, E) = A_0(t, E) + G(t; t_0(E), \sigma/\sqrt{4\ln 2}, 2) \otimes [c_0 \varepsilon(t) \times S(E; E_{\max}(t), W(t), \gamma(t))] \quad (\text{V.18})$$

Cette fonction lognormale est paramétrée par la position du maximum E_{\max} , la largeur à mi-hauteur W et le facteur d'asymétrie γ :

$$\varepsilon_k(E) = \varepsilon_k S(E; E_{\max,k}, W_k, \gamma_k) \quad (\text{V.19})$$

Afin de tenir compte de l'asymétrie bien connue du spectre d'absorption de l'électron solvaté, nous avons préféré, lors de l'analyse, l'utilisation d'une fonction lognormale unique

au modèle usuel combinant une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne pour les parties basses et hautes énergies respectivement. En effet, la fonction lognormale a déjà été employée dans d'autres travaux et donne un meilleur ajustement que la combinaison gaussienne – lorentzienne.^{12,13}

Dans le but de représenter les sites de solvation et/ou les hétérogénéités des constantes de relaxation, la dépendance dans le temps de chaque paramètre ($x = \varepsilon, E_{\max}, W, \gamma$) est modélisée par une fonction exponentielle étirée spécifique :

$$x(t) = x_{\infty} + \Delta_x G(t; 0, \tau_x, \beta_x); \quad 0 < \beta_x \leq 1 \quad (\text{V.20})$$

Pour chaque paramètre, deux temps caractéristiques d'évolution peuvent être définis : le temps de relaxation moyen donné par $\langle \tau_x \rangle = \tau_x \beta_x^{-1} \Gamma(\beta_x^{-1})$ où Γ est la fonction Gamma[†], et la durée de vie moyenne donnée par $\langle t_x \rangle = \tau_x \Gamma(2/\beta_x) / \Gamma(1/\beta_x)$.¹⁴

Des distributions uniformes ont été choisies comme *priors* pour la position du maximum, la largeur et l'asymétrie du spectre d'absorption, tandis qu'une fonction Bêta[†] standard, de paramètres 2 et 0,75, a été prise pour le paramètre β . Cette densité est fortement piquée vers $\beta = 1$, ce qui signifie que nous souhaitons une homogénéité la plus grande possible.

B. Analyse des données expérimentales

1) Paramètres des spectres d'absorption

Dans cette étude, les spectres d'absorption ont été modélisés par des fonctions lognormales à trois paramètres (position du maximum d'absorption, E_{\max} , largeur à mi-hauteur, W , et le facteur d'asymétrie γ) :

$$S(E; E_{\max}, W, \gamma) = u^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\sigma^2 + \ln^2 u / \sigma^2\right)\right) \quad (\text{V.21})$$

où les paramètres auxiliaires sont définis par :

[†] Les fonctions Gamma et Bêta sont définies et illustrées en annexe C.

$$\sigma = \ln \gamma / 2\sqrt{2} \quad (\text{V.22})$$

$$u = (E - G) / m \quad (\text{V.23})$$

$$m = W / \left[2 \exp(-\sigma^2) \sinh(\ln \gamma) \right] \quad (\text{V.24})$$

et

$$G = E_{\max} - m \exp(-\sigma^2) \quad (\text{V.25})$$

La normalisation est choisie de telle sorte que la valeur maximale soit $S(E_{\max}; E_{\max}, W, \gamma) = 1$, en conséquence de quoi l'aire de la bande est :

$$I_s = \sqrt{2\pi} m \sigma \exp(-\sigma^2 / 2) \quad (\text{V.26})$$

Les caractéristiques des spectres d'absorption asymptotiques, c'est-à-dire correspondant à l'électron solvaté dans son état d'équilibre, ont été explicitement intégrées dans le modèle de relaxation continue comme point d'arrivée de l'évolution du spectre. Les paramètres de ces spectres (maximum, largeur, asymétrie), déterminés à partir de l'ajustement des données des spectres à temps longs par la méthode décrite précédemment (figure V.1), sont donnés dans le tableau V.1. Les incertitudes ont été calculées par une méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov.

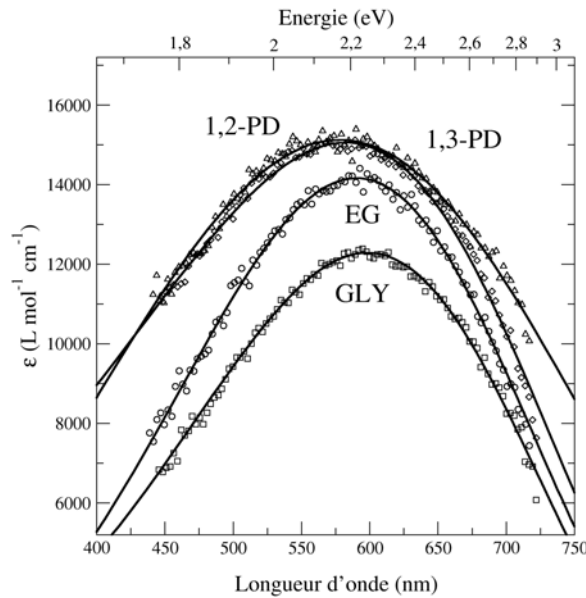


Figure V.1. Ajustements (traits pleins) des spectres expérimentaux à temps longs (symboles vides) par une fonction lognormale.

A la lecture de ce tableau, nous constatons que les spectres d'absorption de l'électron solvaté dans les deux propanediols diffèrent légèrement par la position du maximum, mais plus franchement par la largeur de la bande, plus importante pour le 1,3-PD (et une asymétrie

plus prononcée). Pour le glycérol, tout comme pour l'éthylène glycol, la bande d'absorption est moins large et moins asymétrique.

Tableau V.1. Paramètres des spectres d'absorption de l'électron solvato à l'équilibre dans les polyols déterminés par un ajustement avec une fonction lognormale.

	E_{\max} (eV)	W (eV)	γ
1,2-PD	$2,223 \pm 0,003$	$1,487 \pm 0,009$	$1,76 \pm 0,04$
1,3-PD	$2,170 \pm 0,002$	$1,626 \pm 0,005$	$1,92 \pm 0,03$
GLY	$2,280 \pm 0,002$	$1,374 \pm 0,008$	$1,55 \pm 0,03$
EG	$2,219 \pm 0,001$	$1,208 \pm 0,002$	$1,46 \pm 0,01$

2) Cas du propane-1,2-diol

a) Modèle par étapes

Afin d'évaluer le plus simple et le plus utilisé des mécanismes, nous avons, dans un premier temps, appliqué un modèle séquentiel (nommé STEP3 dans la suite) :



Dans ce modèle, tous les spectres ont été laissés libres de contraintes conformément à la méthode semi-paramétrique. L'expérience passée acquise avec l'éthylène glycol a montré que trois espèces (STEP3) étaient nécessaires et suffisantes pour ajuster correctement les données. Un mécanisme simple à deux espèces (STEP2) a été exclu. La présence d'une quatrième espèce (STEP4) a sensiblement amélioré la qualité de l'ajustement pour l'éthylène glycol mais le spectre a alors montré une évolution régulière d'état en état suggérant fortement un processus de relaxation continue. Nous nous sommes donc contentés, ici, du modèle STEP3.

Les trois espèces impliquées dans le modèle STEP3 ont été baptisées comme suit :

- e_{ql}^- : électron quasi-libre, correspondant à un électron faiblement piégé;
- e_{ps}^- : électron présolvato, correspondant à un électron solvato incomplètement relaxé (« chaud ») ;
- e_s^- : électron solvato, complètement relaxé.

Les résultats de l'ajustement des données du propane-1,2-diol par ce modèle sont illustrés dans la figure V.2. J'ai choisi de représenter trois longueurs d'onde caractéristiques : une dans la partie bleue du spectre d'absorption, correspondant à la partie du spectre qui évolue le moins, une dans la partie rouge, correspondant à la partie du spectre évoluant le plus, et une proche du maximum d'absorption. Chacune de ces trois longueurs d'onde est représentée (en symboles creux pour les points expérimentaux) dans les trois domaines temporels étudiés.

Tout d'abord, nous observons un accord très satisfaisant entre les ajustements et les points expérimentaux. Ce bon accord est d'ailleurs illustré dans chaque figure par l'évolution des résidus, qui représentent l'écart entre l'ajustement et les points expérimentaux, en fonction du temps. Ceux-ci sont en effet toujours compris dans le domaine $\pm 0,02$, et très souvent aux alentours de $\pm 0,01$, soit de l'ordre des fluctuations du laser. Quelque soit le domaine temporel, l'ajustement reproduit bien le comportement (très différent) des différentes longueurs d'onde.

La grande force de la méthode que nous avons employée est qu'elle traite les trois domaines de temps et toutes les longueurs d'onde simultanément et dans leur ensemble. Le résultat obtenu est donc le meilleur jeu de paramètres pour les trois gammes de temps.

Afin d'exploiter au mieux nos résultats, nous avons préalablement analysé nos expériences à temps courts seules avec le modèle STEP3. Ceci a permis de déterminer le premier temps caractéristique τ_1 à partir des expériences ayant la meilleure résolution temporelle dans les courts temps. Ce temps a ensuite été fixé dans l'analyse globale pour toutes les fenêtres temporelles.

Ce choix paraît tout à fait raisonnable dans le sens où, premièrement, les meilleures informations pour déterminer ce temps sont contenues dans les expériences à temps courts, les autres expériences ayant une moins bonne résolution temporelle. Deuxièmement, nous avons réalisé l'analyse globale en fixant ce temps, mais aussi en le laissant s'optimiser. L'ajustement est de qualité équivalente dans les deux cas, sachant que pour les expériences à temps longs, la définition de ce premier temps est plus hasardeuse du fait des grands pas de temps, et tend donc à fausser l'estimation de τ_1 . En revanche, les deux autres temps caractéristiques ont été laissés libres de s'ajuster à partir des trois séries de données.

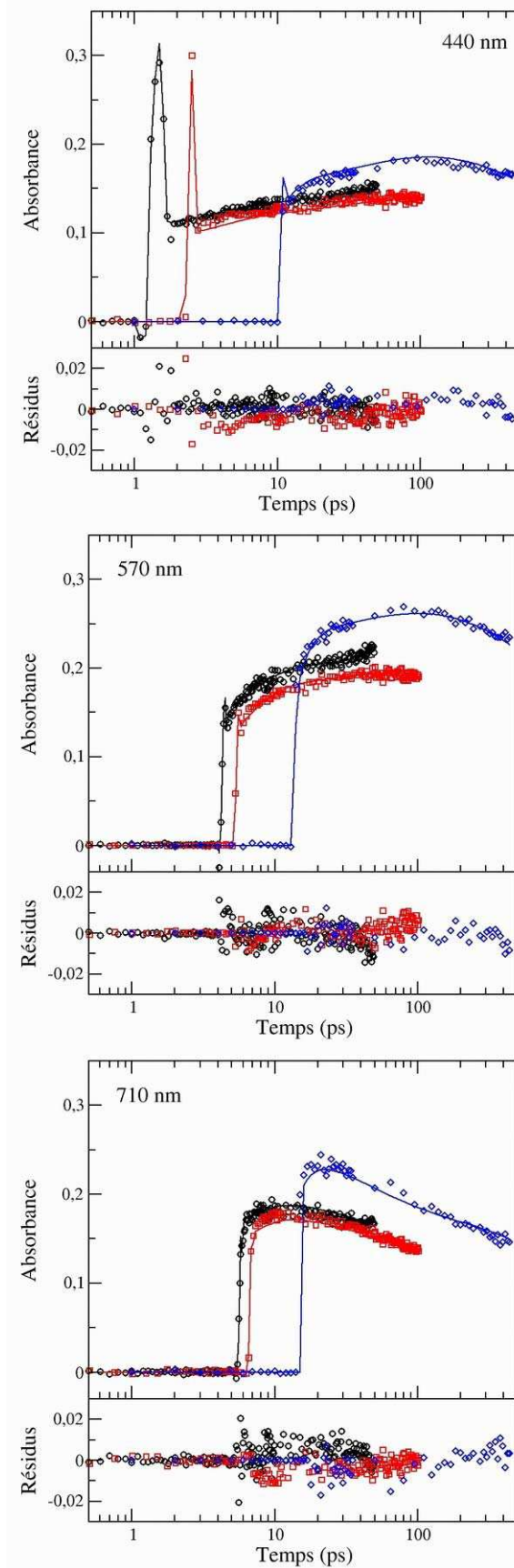


Figure V.2. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles creux) dans le propane-1,2-diol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle STEP3, et résidus de ces ajustements, pour les trois fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; rouge : 100 ps ; bleu : 470 ps).

Par ailleurs, les paramètres de l'artéfact cohérent ont été obtenus pour chacune des trois expériences avec un traitement individuel par le modèle STEP3 puis affectés et fixés pour chaque expérience dans le traitement global. Ceci permet là encore de conserver les informations les plus adaptées à chaque expérience afin de ne pas nuire à l'analyse globale.

Tableau V.2. Paramètres du modèle STEP3 résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le propane-1,2-diol.

	e_{ql}^-	e_{ps}^-	e_s^-
E_{max} (eV)	Non déterminés	$1,911 \pm 0,002$	$2,165 \pm 0,002$
$W_{1/2}$ (eV)		$1,66 \pm 0,01$	$1,56 \pm 0,01$
ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		11700 ± 14	13170 ± 16
γ		$2,9 \pm 0,1$	$2,05 \pm 0,04$
τ (ps)	$1,71 \pm 0,03$	$33,3 \pm 0,7$	$(1,90 \pm 0,03) 10^3$

L'ensemble des paramètres issus de l'analyse sont regroupés dans le tableau V.2. Les paramètres E_{max} , $W_{1/2}$, ε et γ ont été déterminés par une analyse *a posteriori* des spectres non paramétrés des trois espèces de la figure V.3 par une fonction lognormale. Pour l'électron quasi-libre, nous avons choisi de ne pas les déterminer du fait de la faible portion de spectre que nous avons (figure V.3).

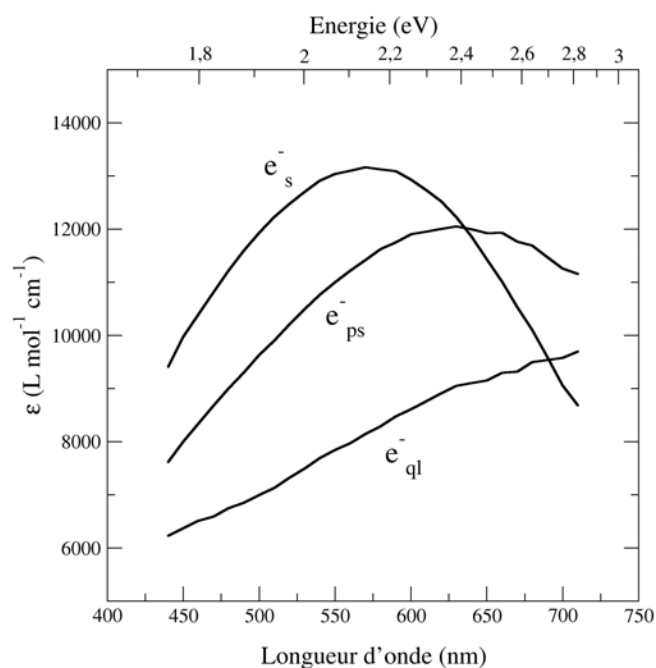


Figure V.3. Spectres d'absorption des trois espèces impliquées dans le modèle STEP3 obtenus par ajustement des données du propane-1,2-diol.

Les temps caractéristiques obtenus, après optimisation et déroulement d'une chaîne de Markov, sont $\tau_1 = 1,71 \pm 0,03$ ps (l'incertitude provient du calcul à temps courts), $\tau_2 = (33,3 \pm 0,7)$ ps et $\tau_3 = (1,90 \pm 0,03) \times 10^3$ ps.

Le temps τ_3 correspond à la recombinaison géminée (RG) de l'électron avec son cation parent. Nous constatons que ce temps est très long, ce qui signifie donc que la RG est négligeable sur la fenêtre de temps considérée (450 ps). Compte tenu de la faible partie de la RG présente sur notre fenêtre de temps, nous l'avons représentée par un déclin mono exponentiel. Le temps obtenu n'a cependant pas réellement de sens en soi.

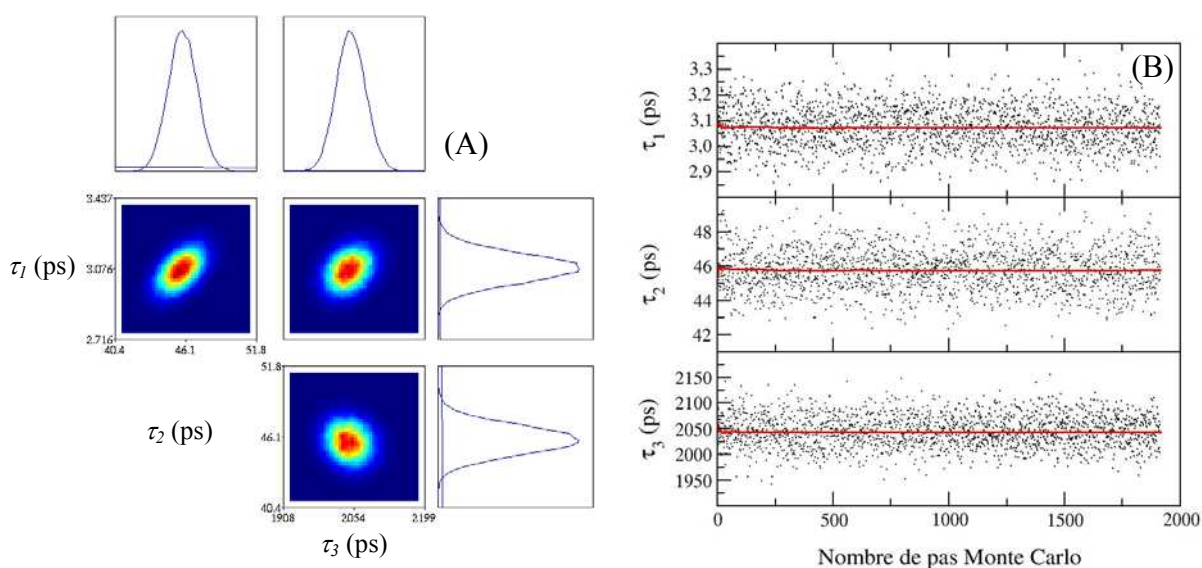


Figure V.4. (A) Corrélation entre les trois temps τ_i du modèle STEP3
(B) Evolution des trois temps τ_i le long des pas Monte Carlo.

La figure V.4.(A) présente, sous la forme d'une carte, la corrélation entre les trois temps caractéristiques du modèle, résultat de l'analyse de la densité *a posteriori*. Nous constatons donc qu'après optimisation et déroulement d'une chaîne de Markov, ces trois paramètres sont parfaitement identifiés. Ceci est accentué par la figure V.4.(B) où l'on peut suivre l'évolution des trois temps τ_i le long de la marche probabiliste de la chaîne de Markov : en effet, l'estimation de la valeur moyenne des trois temps converge rapidement, et n'évolue plus par la suite. Nous avons choisi de ne montrer que cet exemple, mais nous avons retrouvé la même qualité d'identifiabilité des paramètres, à quelques variations près, pour l'ensemble de nos analyses.

Les spectres des trois espèces e_{ql}^- , e_{ps}^- et e_s^- déterminés à partir de l'ajustement, sont donnés dans la figure V.3, et leurs paramètres, déterminés *a posteriori*, sont donnés dans le tableau V.2.

Nous observons tout d'abord que le spectre de la première espèce (électron quasi-libre, en noir) a un maximum en dehors de notre fenêtre expérimentale, avec un maximum vers 800 – 850 nm que nous n'avons pas essayé de déterminer. C'est dans ce domaine que se situe la limite actuelle de nos expériences, car nous n'avons pour l'instant pas accès aux longueurs d'onde du proche-IR et donc à l'ensemble du spectre d'absorption. La seconde espèce (en rouge) a un spectre d'absorption situé presque entièrement dans le visible, avec un maximum à environ 650 nm. Enfin, l'espèce finale (en bleu), correspondant à l'électron solvaté dans son état équilibré, présente son spectre d'absorption classique, avec un maximum vers 570 nm. Nous observons donc un déplacement du spectre vers les hautes énergies au cours de la solvation, avec une diminution de la largeur de bande, et une baisse du facteur d'asymétrie (tableau V.2).

Nous pouvons en outre noter que les spectres des électrons présolvaté et solvaté se recouvrent en grande partie, avec des coefficients d'extinction molaire proches. Ceci peut laisser penser que le spectre final n'est autre que le résultat d'une évolution continue du spectre intermédiaire. Nous avons donc, dans un deuxième temps, tenter d'analyser nos données à l'aide d'un modèle de relaxation continue :



b) Modèle de relaxation continue

Le traitement des données par un modèle de relaxation continue paraît d'autant plus crédible si nous comparons les spectres d'absorption transitoire à des temps courts enregistrés dans mon étude avec les spectres d'absorption de l'électron solvaté à haute température (et sous une pression de 100 bar afin de rester à l'état liquide) obtenus par radiolyse pulsée.¹⁵ Nous constatons une corrélation (figure V.5) et pouvons établir une correspondance temps – température comme suit : 150°C – 1ps, 100°C – 4 ps, 50°C – 55 ps et 25°C – 170 ps (figure V.17). L'électron solvaté atteindrait donc, en accord avec cette comparaison, son état d'équilibre à la température ambiante après environ 170 ps.

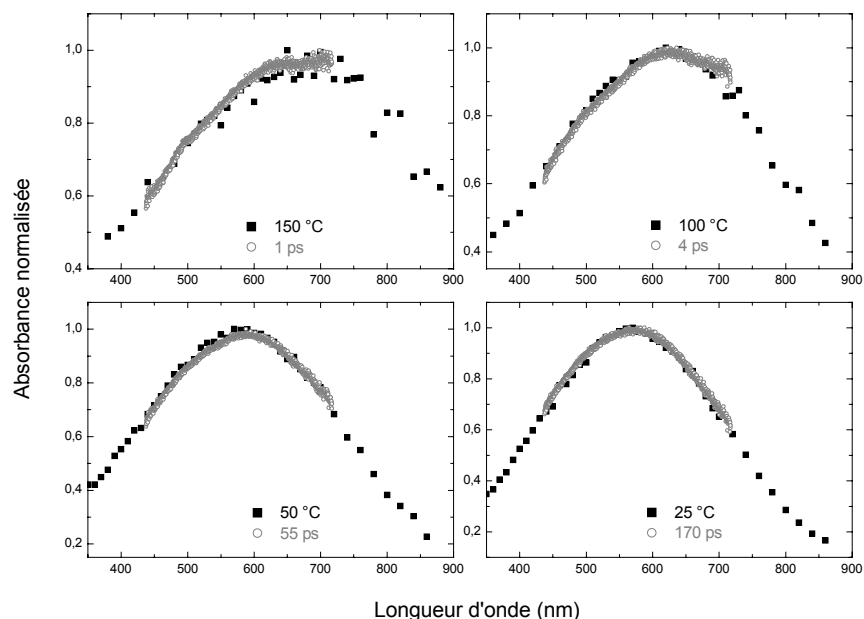


Figure V.5. Comparaison entre les spectres d'absorption transitoire de l'électron solvaté dans le propane-1,2-diol obtenus par photolyse (en gris) et les spectres d'absorption stationnaire de l'électron solvaté dans le même liquide à haute température obtenus par radiolyse (en noir).

Les résultats de l'ajustement des données du propane-1,2-diol par le modèle CREL (pour *Continuous RELaxation*) sont illustrés dans la figure V.6. Les trois mêmes longueurs d'onde caractéristiques sont représentées (parties bleue et rouge du spectre d'absorption et maximum), mais à la différence du modèle STEP3, l'ajustement n'est réalisée que sur deux fenêtres temporelles : temps courts et temps intermédiaires. Ceci s'explique par le fait que par conception, le modèle de glissement continu ne tient pas compte de la recombinaison géminée de l'électron (négligeable sur cette fenêtre), qui est observable dans les expériences à temps longs. Nous avons donc choisi de ne pas les intégrer au traitement.

L'accord entre les points expérimentaux et les ajustements est très bon, et il apparaît immédiatement que la distinction entre les deux modèles sera chose très difficile. En effet, les résidus sont ici encore faibles ($\pm 0,02$) pour les trois longueurs d'onde.

Les temps de relaxation moyens (calculés à l'aide de l'expression (V.20)) obtenus sont de 18,4 ps pour la position du maximum d'absorption, 18,0 ps pour la largeur de la bande d'absorption et 5,2 ps pour le coefficient d'extinction molaire. L'ensemble des paramètres est donné dans le tableau V.3.

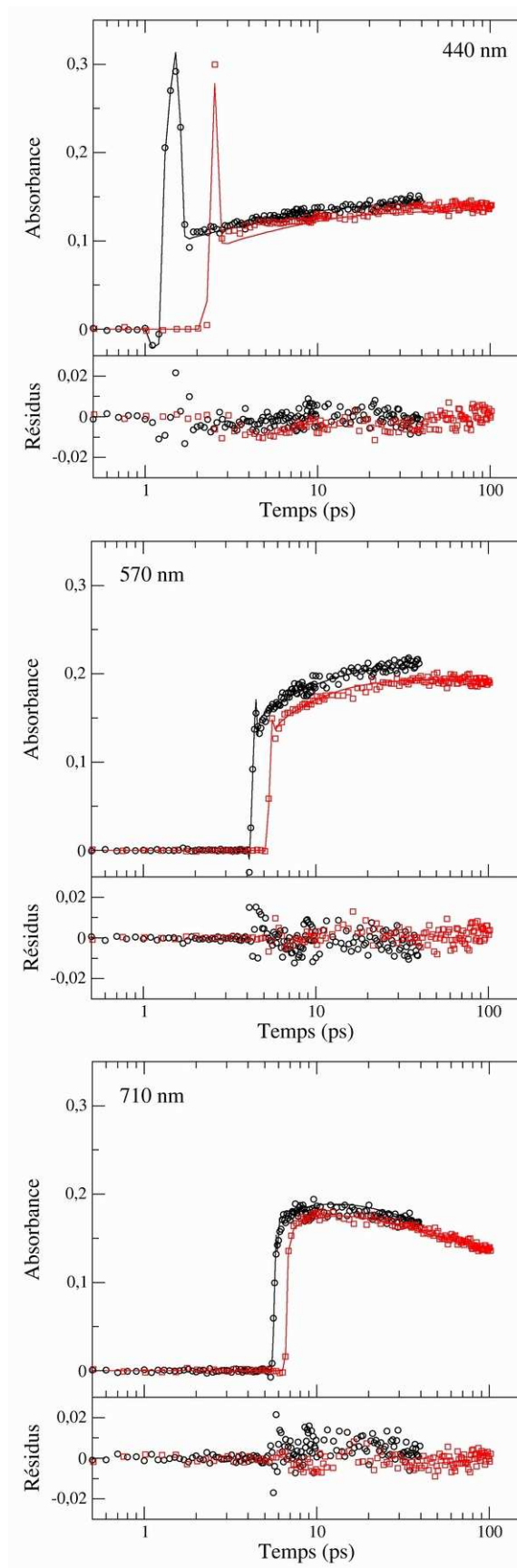


Figure V.6. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles) dans le propane-1,2-diol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle CREL, et résidus de ces ajustements, pour deux fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; rouge : 100 ps).

Tableau V.3. Paramètres du modèle CREL résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le propane-1,2-diol.

x	x_{∞}	Δ_x	τ_x (ps)	β_x	$\langle\tau_x\rangle$ (ps)	$\langle t_x\rangle$ (ps)
E_{max}	2,223	$-1,521 \pm 0,008$ eV	$0,64 \pm 0,02$	$0,243 \pm 0,002$	18,4	741,4
$W_{1/2}$	1,487	$1,3 \pm 0,1$ eV	$3,4 \pm 0,9$	$0,34 \pm 0,03$	18,0	176,3
ε	15000	-2143 ± 7 M ⁻¹ cm ⁻¹	$5,2 \pm 0,2$	1	5,2	5,2
γ	1,760	0	-	-	-	-

Le paramètre d'asymétrie γ a été fixé à la valeur du spectre asymptotique (tableau V.1), tout d'abord parce que nous n'avons constaté aucune amélioration de l'ajustement en le laissant libre, et surtout à cause du manque de données dans le proche-IR rendant impossible son estimation aux temps courts.

Le temps de relaxation moyen $\langle\tau_x\rangle$ montre une évolution rapide (5,2 ps) du coefficient d'extinction molaire et une évolution plus lente, et dans des temps comparables (18 ps), pour le maximum d'absorption et la largeur de bande. Les paramètres β , rendant compte de l'homogénéité du processus (1 correspondant à un processus homogène), ont tendance à montrer une forte hétérogénéité concernant l'évolution du maximum et de la largeur de la bande. Les temps de vie moyens $\langle t_x\rangle$ sont eux très différents car ils dépendent très fortement du paramètre β , d'autant plus qu'il est faible. Il apparaît que ces temps sont incohérents car beaucoup trop longs (en particulier pour E_{max}) et très disparates.

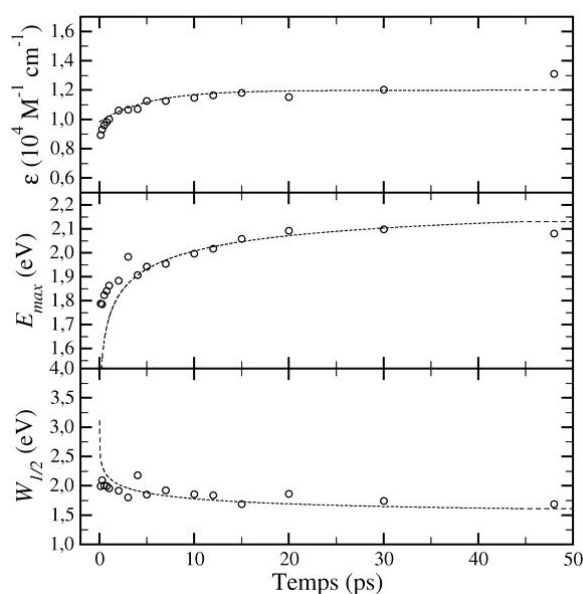


Figure V.7. Evolutions des paramètres ε , E_{max} et $W_{1/2}$ pour le propane-1,2-diol.

Symboles ouverts : expériences ; tirets : modèle CREL.

Comparés aux expériences (figure V.7), les résultats du modèle CREL montrent un bon ajustement des données dans l'ensemble, mais montrent également une évolution très rapide (dans les premières picosecondes) et importante dans les temps très courts (en deçà de notre résolution), en particulier pour E_{max} et $W_{1/2}$. Ensuite, $W_{1/2}$ et ε évoluent peu, tandis que E_{max} évolue continûment sur les 50 ps, conformément à nos observations.

3) Cas du propane-1,3-diol

a) Modèle par étapes

Pour le propane-1,3-diol, nous avons appliqué la même stratégie que pour le propane-1,2-diol : le premier temps caractéristique, τ_1 , déterminé par l'analyse de l'expérience à temps courts a été fixé à 1,66 ps ; les paramètres de l'artefact cohérent sont également fixés.

Les résultats de l'ajustement des données du propane-1,3-diol par ce modèle sont illustrés dans la figure V.8 où trois longueurs d'onde caractéristiques sont représentées (une rouge, une bleue et une au maximum d'absorption), en symboles creux pour les points expérimentaux et en traits pleins pour les ajustements. L'accord est bon, ce qui est clair dans la représentation des résidus, dans chaque figure, qui sont toujours inférieurs à 0,02, même si l'absorbance est plus faible que dans le cas précédent.

Les temps caractéristiques finalement obtenus sont $\tau_1 = 1,66 \pm 0,03$ ps, $\tau_2 = (32,0 \pm 0,8)$ ps et $\tau_3 = (1,90 \pm 0,03) \times 10^3$ ps. Ces temps sont comparables à ceux déterminés dans le propane-1,2-diol. L'ensemble des paramètres est indiqué dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Paramètres du modèle STEP3 résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le propane-1,3-diol.

	e_{qt}^-	e_{ps}^-	e_s^-
E_{max} (eV)	Non déterminés	$1,956 \pm 0,005$	$2,184 \pm 0,004$
$W_{1/2}$ (eV)		$2,10 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,02$
ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		14100 ± 28	14190 ± 25
γ		$3,2 \pm 0,3$	$2,01 \pm 0,06$
τ (ps)		$1,66 \pm 0,03$	$32,0 \pm 0,8$

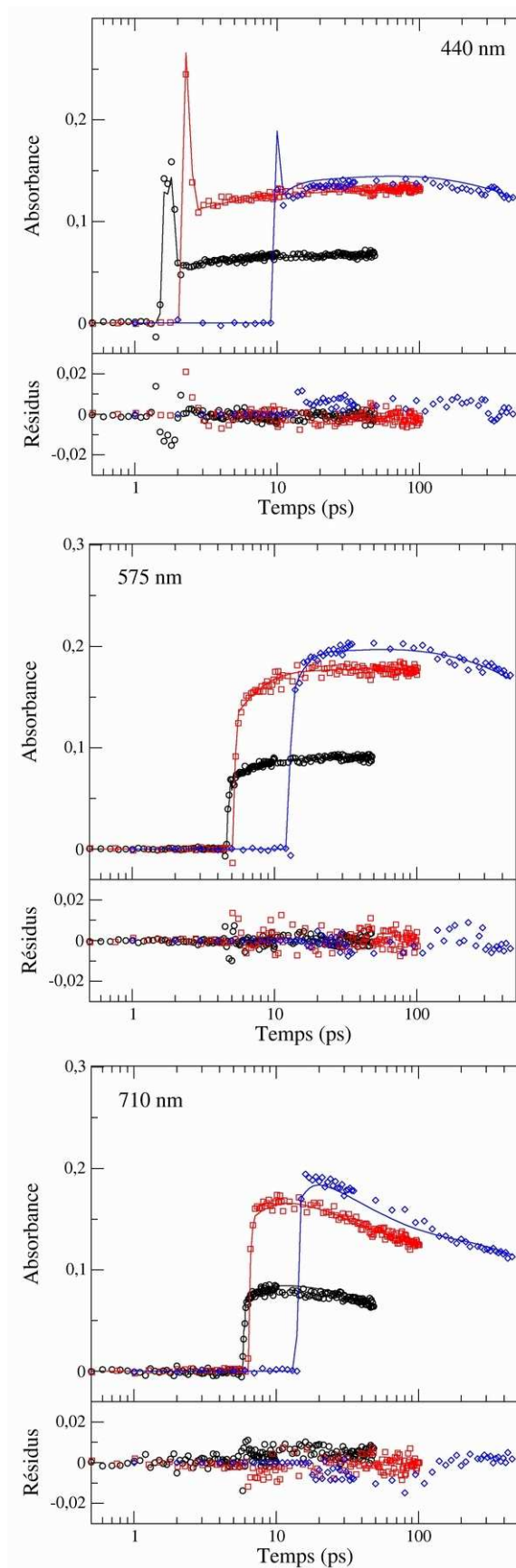


Figure V.8. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles) dans le propane-1,3-diol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle STEP3, et résidus de ces ajustements, pour les trois fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; rouge : 100 ps ; bleu : 470 ps).

Les paramètres du spectre de l'électron quasi-libre n'ont pas été déterminés pour les mêmes raisons que dans le cas précédent. Le temps τ_3 correspondant à la recombinaison géminée étant long, cela montre de nouveau qu'elle peut être négligée à notre échelle de temps.

Les spectres des trois espèces e^-_{ql} (en noir), e^-_{ps} (en rouge) et e^-_s (en bleu) découlant de l'ajustement sont donnés dans la figure V.9. Ces spectres présentent de grandes similarités avec ceux de propane-1,2-diol : tout d'abord, l'électron quasi-libre montre une bande d'absorption pointant dans le proche-IR avec un maximum devant être situé vers 900 nm ; ensuite, l'électron présolvaté présente une bande d'absorption majoritairement dans le domaine visible avec un maximum autour de 630 nm ; enfin le spectre de la dernière espèce correspond à celui de l'électron solvaté reporté dans la littérature.

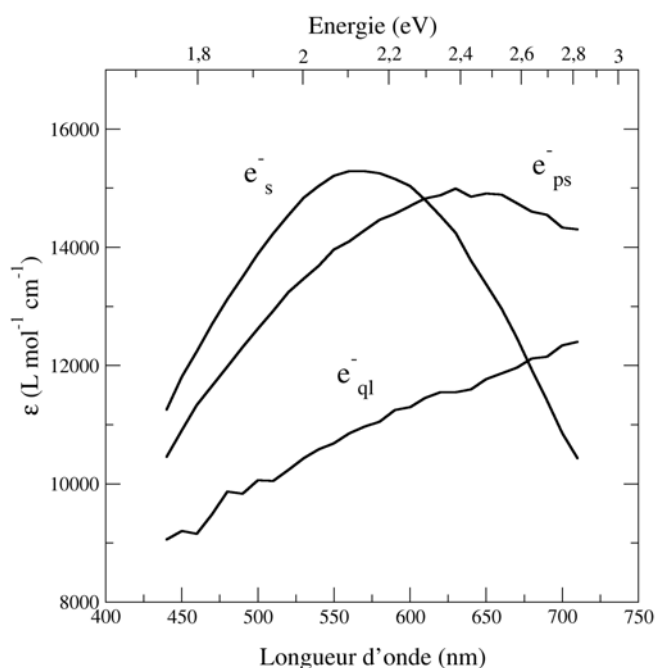


Figure V.9. Spectres d'absorption des trois espèces impliquées dans le modèle STEP3 obtenus par ajustement des données du propane-1,3-diol.

Nous observons une nouvelle fois un déplacement du spectre d'absorption vers les hautes énergies accompagné d'un fort rétrécissement de la bande (et donc de l'asymétrie) au cours de la solvation. Nous constatons également que les spectres des deux dernières espèces se recouvrent largement et ont des coefficients d'extinction molaire proches, ce qui justifie de nouveau l'analyse de nos données par un modèle de relaxation continue.

b) Modèle de relaxation continue

Tout comme pour le propane-1,2-diol, nous avons tout d'abord fait la comparaison temps – température, illustrée dans la figure V.10. La qualité relative des spectres à temps courts que nous avons obtenus par photolyse explique en grande partie les divergences avec ceux obtenus par radiolyse pulsée haute température. Néanmoins, l'accord est raisonnable pour 3 ps, et devient bon pour les deux derniers couples temps – température. Ceci nous a donc conforté dans l'idée de l'analyse par un modèle continu. La correspondance est ici 125°C – 1ps, 100°C – 3 ps, 50°C – 45 ps et 25°C – 120 ps (figure V.17). Soit un « refroidissement » plus « rapide » que pour le 1,2-PD.

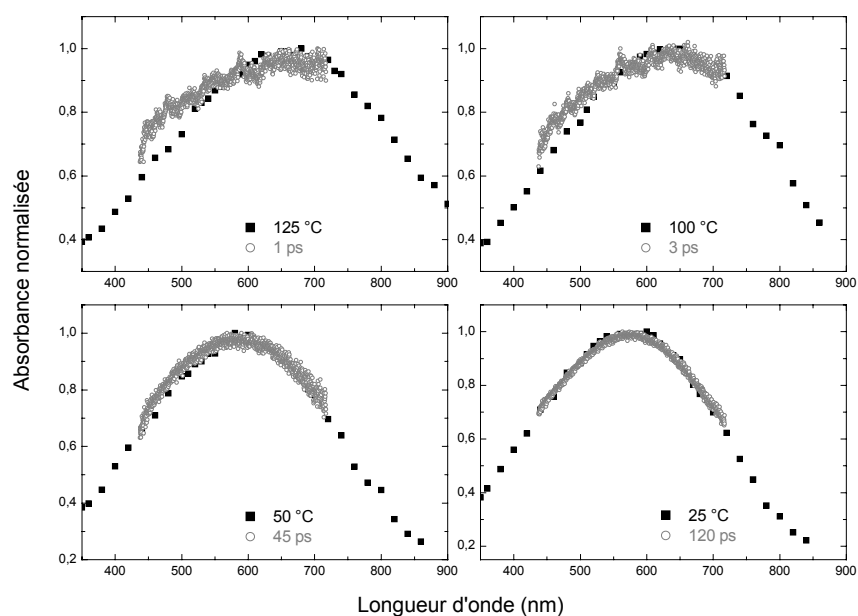


Figure V.10. Comparaison entre les spectres d'absorption transitoire de l'électron solvate dans le propane-1,3-diol obtenus par photolyse (en gris) et les spectres d'absorption stationnaire de l'électron solvate dans le même liquide à haute température obtenus par radiolyse (en noir).

L'analyse par le modèle CREL (figure V.11) a été réalisée de la même façon que dans le cas précédent, à savoir un ajustement global des données pour les deux premières expériences (temps courts et intermédiaires, soit environ 110 ps). L'accord analyse – expérience est de nouveau très bon, avec des résidus toujours situés dans l'intervalle $\pm 0,02$.

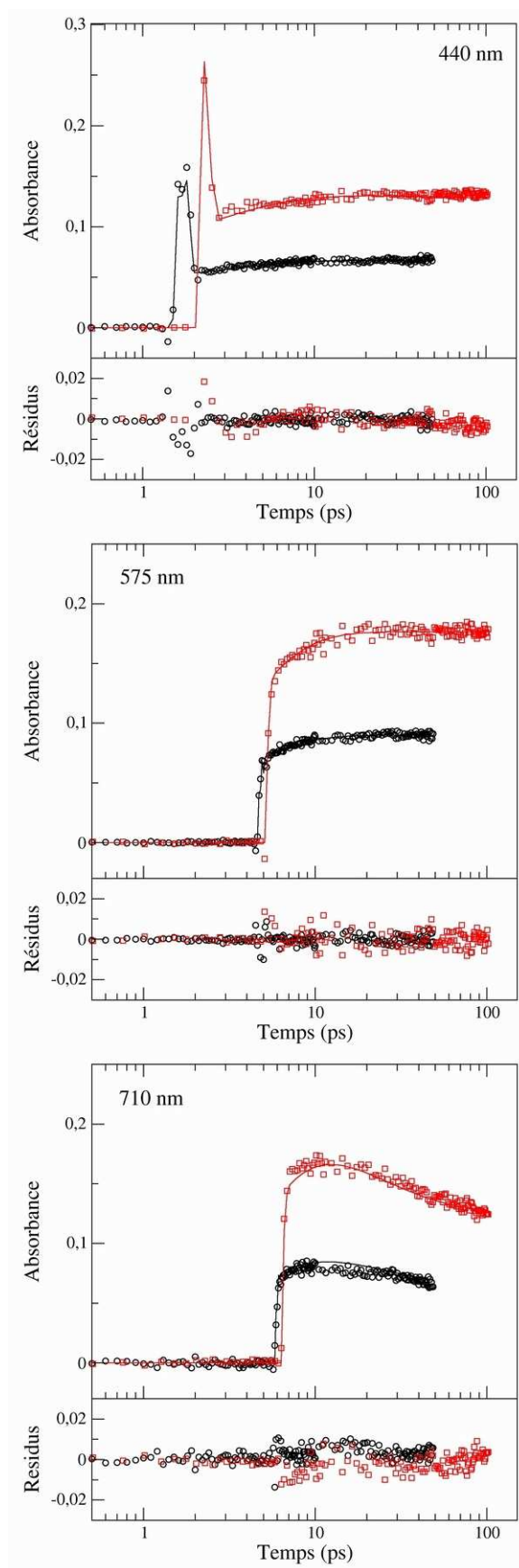


Figure V.11. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles) dans le propane-1,3-diol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle CREL, et résidus de ces ajustements, pour deux fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; rouge : 100 ps).

Les temps de relaxation moyens et les temps de vie moyens sont ici du même ordre de grandeur du fait de plus grandes valeurs de β . Les trois temps moyens sont différents entre eux alors que les paramètres semblent indiquer une hétérogénéité faible du milieu pour l'évolution du maximum d'absorption et de la largeur de bande. Par ailleurs, les temps τ (et t) sont plus courts que pour le propane-1,2-diol. Tous les paramètres du modèle CREL sont donnés dans le tableau V.5.

Tableau V.5. Paramètres du modèle CREL résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le propane-1,3-diol.

x	x_∞	Δ_x	τ_x (ps)	β_x	$\langle \tau_x \rangle$ (ps)	$\langle t_x \rangle$ (ps)
E_{max}	2,170	$-0,41 \pm 0,02$ eV	$8,9 \pm 0,1$	$0,725 \pm 0,002$	11,0	16,2
$W_{1/2}$	1,626	$0,97 \pm 0,03$ eV	$12,7 \pm 0,8$	$0,72 \pm 0,03$	15,7	23,5
ε	15000	-2568 ± 33 M ⁻¹ cm ⁻¹	$2,79 \pm 0,07$	1	2,79	2,79
γ	1,921	0	-	-	-	-

La figure V.12 montre les résultats du modèle CREL face aux expériences. L'accord est bon et les évolutions sont similaires (lentes et continues sur 50 ps) pour E_{max} et $W_{1/2}$. Pour ε , le modèle montre une composante très rapide suivi d'un plateau après 10 ps qui corrèle moins bien l'expérience.

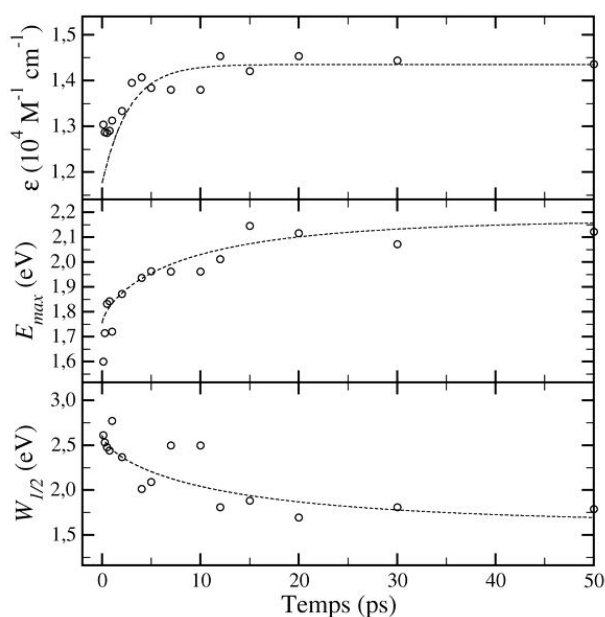


Figure V.12. Evolutions des paramètres ε , E_{max} et $W_{1/2}$ pour le propane-1,3-diol.

Symboles ouverts : expériences ; tirets : modèle CREL.

4) Cas du glycérol

a) Modèle par étapes

Le glycérol est le troisième et dernier système que nous avons étudié. La stratégie de traitement des données est la même que pour les deux systèmes précédents.

Les résultats de l'ajustement des données enregistrées dans le glycérol (à 60°C) par le modèle STEP3 sont illustrés dans la figure V.13 où trois longueurs d'onde caractéristiques sont représentées (une rouge, une bleue et une au maximum d'absorption), en symboles creux pour les points expérimentaux et en traits pleins pour les ajustements. L'accord est de nouveau satisfaisant (mais sensiblement moins pour les grandes longueurs d'onde), avec une amplitude de résidus toujours inférieure à 0,02.

Nous obtenons des temps caractéristiques, après analyse globale, de $\tau_1 = 3,06 \pm 0,09$ ps, $\tau_2 = (50,2 \pm 2,4)$ ps et $\tau_3 = (6,2 \pm 0,7) \times 10^3$ ps, sensiblement plus longs que pour les deux propanediols. Le temps τ_3 montre ici, encore plus que dans les deux cas précédents, que la recombinaison géminée peut être négligée sur notre échelle temporelle. L'ensemble des paramètres de cette analyse sont regroupés dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Paramètres du modèle STEP3 résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le glycérol.

	e_{ql}^-	e_{ps}^-	e_s^-
E_{max} (eV)	$2,02 \pm 0,01$	$2,192 \pm 0,004$	$2,291 \pm 0,003$
$W_{1/2}$ (eV)	$1,70 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,01$
ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	16470 ± 65	17510 ± 44	15600 ± 35
γ	$1,7 \pm 0,2$	$1,60 \pm 0,05$	$1,44 \pm 0,04$
τ (ps)	$3,06 \pm 0,09$	$50,2 \pm 2,4$	$(6,2 \pm 0,7) 10^3$

Pour ce cas, nous avons estimé raisonnable d'indiquer les paramètres du spectre de l'électron quasi-libre du fait de son positionnement presque complet dans le domaine visible. Sa description est donc possible sans une indétermination importante comme dans le cas des propanediols où la majorité du spectre est manquante.

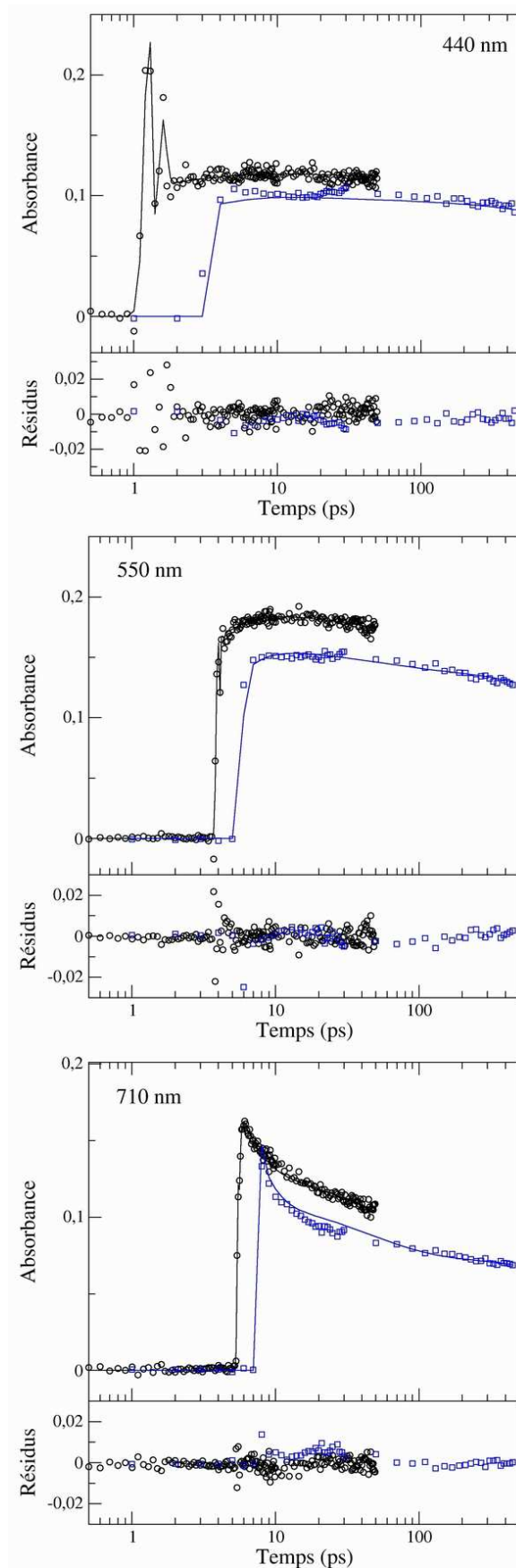


Figure V.13. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles) dans le glycérol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle STEP3, et résidus de ces ajustements, pour deux fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; bleu : 470 ps).

La figure V.14 présente les spectres issus de l'analyse par le modèle STEP3 des trois espèces impliqués : e^-_{ql} (en noir), e^-_{ps} (en rouge) et e^-_s (en bleu). Nous observons plusieurs différences avec les deux cas précédents. Tout d'abord, le spectre de l'électron quasi-libre est majoritairement dans le domaine visible, avec un maximum dans la fenêtre d'observation aux environs de 620 nm ; de plus, son coefficient d'extinction molaire est légèrement supérieur à celui de l'électron solvaté. L'électron présolvaté a lui une bande d'absorption entièrement comprise dans le visible, et très proche de celle de l'électron solvaté, mis à part un maximum dans les plus grandes longueurs d'onde (570 nm) et un coefficient d'extinction molaire supérieur de plus de 10 % de celui de l'électron solvaté. Enfin, l'électron complètement relaxé présente la bande connue qui lui est attribuée à notre température d'étude.

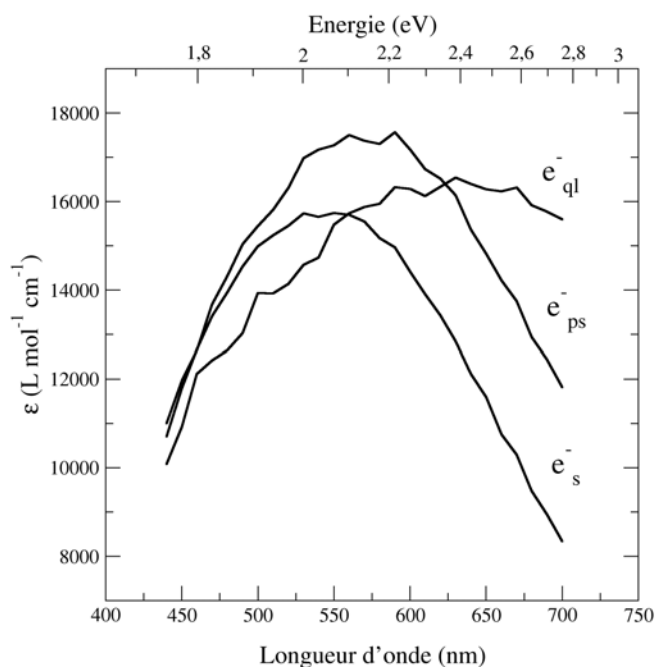


Figure V.14. Spectres d'absorption des trois espèces impliquées dans le modèle STEP3 obtenus par ajustement des données du glycérol.

Cette observation est très intéressante du fait des grandes similitudes qui rapprochent les spectres d'absorption des trois espèces. Une analyse par un modèle de relaxation continue est alors d'autant plus justifiée. Malheureusement, nous n'avons pas pu renforcer cette idée par une comparaison temps – température comme dans les deux cas précédents en l'absence de données (due à la difficulté des expériences) sur l'effet de la température sur le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans le glycérol.

b) Modèle de relaxation continue

La figure V.15 présente l'ajustement des données enregistrées dans le glycérol par le modèle CREL. L'accord est très bon pour les longueurs d'onde bleue et au maximum d'absorption mais un peu moins satisfaisant pour la longueur d'onde dans le rouge (en particulier dans l'expérience à temps longs). Néanmoins, les résidus de l'analyse restent faibles.

Pour ce modèle, en l'absence d'expérience à temps intermédiaires, nous avons choisi d'exploiter, en plus de l'expérience à temps courts, l'expérience à temps longs, mais jusqu'à 110 ps seulement, en occultant les autres données. Ceci permet donc d'avoir la même gamme temporelle globale étudiée pour les trois liquides.

Tableau V.7. Paramètres du modèle CREL résultant de l'analyse des données expérimentales de solvation de l'électron dans le glycérol.

x	x_∞	Δ_x	τ_x (ps)	β_x	$\langle \tau_x \rangle$ (ps)	$\langle t_x \rangle$ (ps)
E_{max}	2,280	$-0,74 \pm 0,05$ eV	$0,16 \pm 0,06$	$0,196 \pm 0,007$	22,1	3288
$W_{1/2}$	1,374	$0,30 \pm 0,04$ eV	$1,54 \pm 0,16$	$0,99 \pm 0,01$	1,54	1,54
ε	12000	-1958 ± 66 M ⁻¹ cm ⁻¹	$0,74 \pm 0,03$	1	0,74	0,74
γ	1,549	0	-	-	-	-

En fin d'analyse, nous obtenons un temps de relaxation moyen de 22,1 ps et un temps de vie moyen de 3288 ps pour la position du maximum d'absorption. Cette valeur est aberrante, et illustre parfaitement le problème de l'interprétation physique des paramètres du modèle. Les temps de relaxation et de vie sont identiques pour $W_{1/2}$ et ε , à savoir 1,54 ps pour la largeur de la bande d'absorption et 0,74 ps pour le coefficient d'extinction molaire, soit des temps singulièrement plus courts que ceux observés dans les propanediols. L'ensemble des résultats de l'analyse sont dans le tableau V.7.

Les trois temps sont, entre eux, franchement démarqués : l'évolution de la largeur de bande et du coefficient d'extinction molaire est très rapide, alors que celle de la position du maximum d'absorption est la plus longue des trois liquides. Notons que le modèle prédit une homogénéité totale pour la largeur de bande et une très forte hétérogénéité du milieu pour le maximum d'absorption.

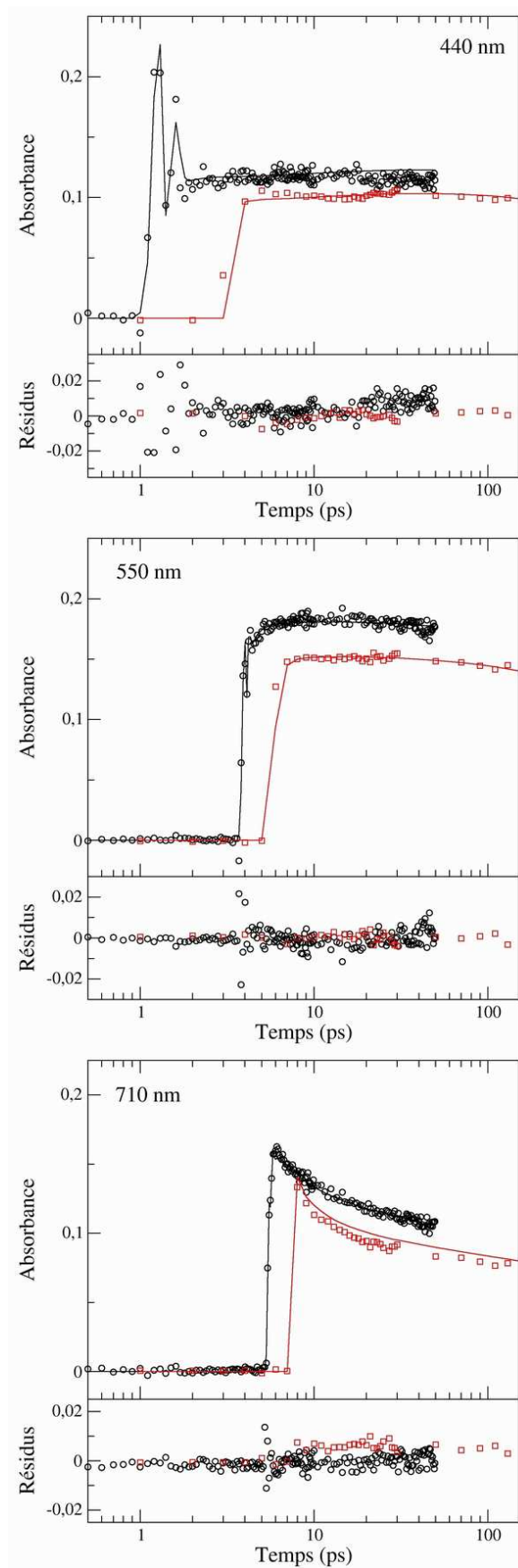


Figure V.15. Ajustements (en traits pleins) des cinétiques expérimentales (en symboles) dans le glycérol pour trois longueurs d'onde caractéristiques par le modèle CREL, et résidus de ces ajustements, pour deux fenêtres temporelles (noir : 50 ps ; rouge : 100 ps).

Comme le reflète les valeurs du tableau V.7, le modèle prédit une évolution très rapide des trois paramètres au cours des premières picosecondes, ce que confirme l'expérience pour $W_{1/2}$ (figure V.16), mais ce que ne montrent pas les deux autres paramètres (en particulier ε pour lequel l'ajustement semble plutôt mauvais). A partir de 10 ps, les paramètres n'évoluent plus ou presque.

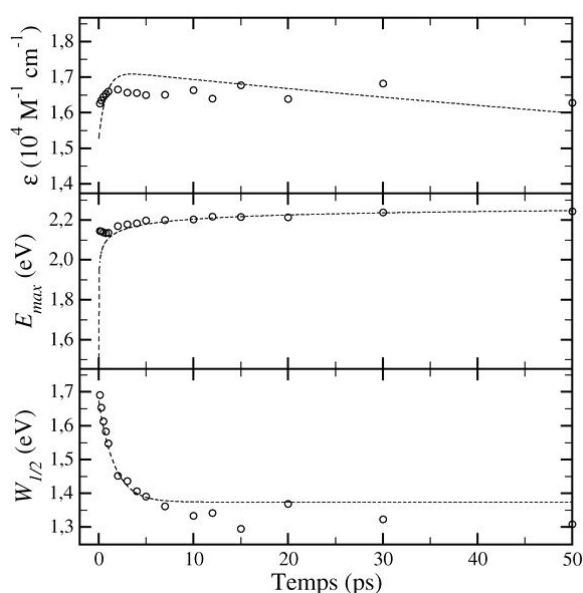


Figure V.16. Evolutions des paramètres ε , E_{max} et $W_{1/2}$ pour le glycérol.
Symboles ouverts : expériences ; tirets : modèle CREL.

C. Conclusions de l'analyse

1) Modèle par étapes (STEP3)

Les temps caractéristiques obtenus par ajustement des données expérimentales pour les trois polyols (plus l'éthylène glycol pour comparaison) par le modèle STEP3 sont résumés dans le tableau V.8. Sont également indiqués l'écart quadratique moyen (*RMS*) de l'ajustement, le critère d'information de Bayes I_B et la viscosité de chaque liquide.

Précisons tout d'abord que pour l'EG, l'analyse des données n'a été effectuée que pour une expérience unique à temps courts (50 ps), ce qui explique le meilleur écart quadratique moyen, le meilleur I_B mais aussi la non-détermination du troisième temps correspondant à la recombinaison géminée (déraisonnable à estimer à cette échelle de temps). Ensuite, les

expériences dans le GLY ont été réalisées à 60°C contrairement aux autres liquides (température ambiante). Les valeurs du tableau V.8 peuvent être séparées en trois groupes : l'EG, dont les deux temps caractéristiques sont les plus courts des quatre liquides ; les 1,2-PD et 1,3-PD, dont les temps sont tout à fait similaires ; le GLY, dont les temps sont les plus longs.

Tableau V.8. Résultats de l'analyse des données expérimentales par le modèle STEP3.

	1,2-PD	1,3-PD	GLY	EG
τ_1 (ps)	$1,71 \pm 0,03$	$1,66 \pm 0,03$	$3,06 \pm 0,09$	$1,25 \pm 0,03$
τ_2 (ps)	$33,3 \pm 0,7$	$32,0 \pm 0,8$	$50,2 \pm 2,4$	$25,0 \pm 0,2$
τ_3 (10^3 ps)	$1,90 \pm 0,03$	$1,90 \pm 0,03$	$6,18 \pm 0,67$	-
RMS (10^{-2})	0,481	0,377	0,469	0,256
I_B	7302	9721	6125	13597
η (cP)	40,4	39,4	76	16

La comparaison avec la viscosité est remarquable et quasiment linéaire (le coefficient de régression linéaire est de 0,99 pour τ_2 en fonction de la viscosité). Ceci tendrait à montrer que la solvation dépend finalement assez peu de la position relative des groupements OH (cas des deux propanediols) ou de l'organisation du réseau de liaisons hydrogène (différent pour les diols et triols). Le facteur prédominant serait donc d'ordre macroscopique, et le comportement moyen du milieu (c'est-à-dire le temps moyen de réorganisation des molécules de solvant) serait bien plus déterminant que des structures locales pour la solvation. En revanche, ces structures locales jouent un rôle important dans le piégeage de l'électron, qui intervient très rapidement (de l'ordre de la picoseconde, soit proche de la limite de résolution de nos expériences).

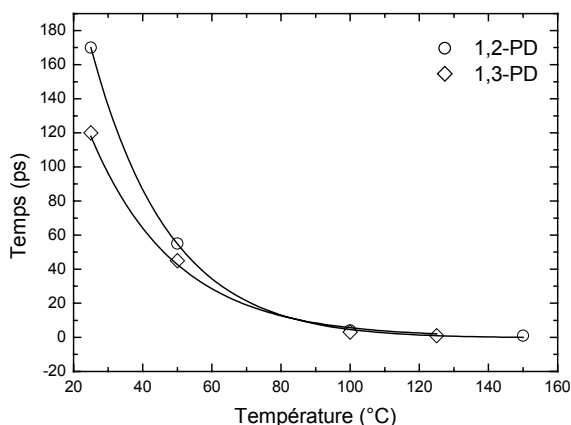


Figure V.17. Equivalence temps – température pour les spectres d'absorption de l'électron solvate dans les propanediols.

Cependant, et malgré le fait que ce modèle donne entière satisfaction du point de vue mathématique (faibles *RMS* et résidus), nous ne pouvons ignorer la correspondance temps – température (figure V.17) et le chevauchement des spectres d'absorption des trois espèces qui penchent très nettement en faveur d'un phénomène de relaxation continue.

2) Modèle de relaxation continue (CREL)

Pour tenter d'interpréter les résultats obtenus avec le modèle CREL (résumés dans le tableau V.9), nous avons représenté l'évolution relative (par rapport au spectre de l'électron à l'équilibre) de deux paramètres du spectre d'absorption de l'électron au cours de sa solvation à partir des données expérimentales : la position du maximum de bande E_{max} et la largeur de la bande, $W_{1/2}$. Ces paramètres ont été déterminés à partir des spectres expérimentaux corrigés de la dispersion puis ajustés par une fonction lognormale.

Tableau V.9. Résultats de l'analyse des données expérimentales par le modèle CREL.

Temps (ps)	1,2-PD		1,3-PD		GLY		EG	
	$\langle\tau\rangle$	$\langle t \rangle$	$\langle\tau\rangle$	$\langle t \rangle$	$\langle\tau\rangle$	$\langle t \rangle$	$\langle\tau\rangle$	$\langle t \rangle$
E_{max} (ps)	18,4	741,4	11,0	16,2	22,08	3288	5,5	46,4
$W_{1/2}$ (ps)	18,0	176,3	15,7	23,5	1,54	1,54	14,3	47,2
ε (ps)	5,21	5,21	2,79	2,79	0,74	0,74	1,0	1,0
RMS (10^{-2})	0,455		0,339		0,508		0,283	
I_B	7231		9967		5398		13730	

Pour le maximum d'absorption (figure V.18), la lecture ajustée des données expérimentales a plutôt tendance à montrer des évolutions comparables pour le GLY et le 1,3-PD, peut-être un peu plus rapide pour le GLY, et une évolution plus lente pour le 1,2-PD. Ceci ne corrèle pas les résultats du modèle CREL qui donne des temps moyens, pour la position du maximum d'absorption, allant du simple au double du 1,3-PD au GLY et un temps intermédiaire pour le 1,2-PD. En revanche, ces évolutions corroborent l'idée d'un nombre important de pièges pour l'électron solvaté dans le GLY qui présente donc un temps aussi rapide que le 1,3-PD malgré une plus grande viscosité.

La différence observée entre les deux propanediols reflète sans doute la différence de type de pièges dans le milieu entre une molécule ayant deux groupements alcools primaires séparés par un carbone (1,3-PD) et une molécule ayant un alcool primaire et un alcool

secondaire voisins, donc encline à former une liaison hydrogène intramoléculaire (1,2-PD). Cependant, ceci n'est toujours pas en accord avec le modèle CREL qui donne des homogénéités très différentes pour le GLY et le 1,3-PD (tableaux V.5 et V.7).

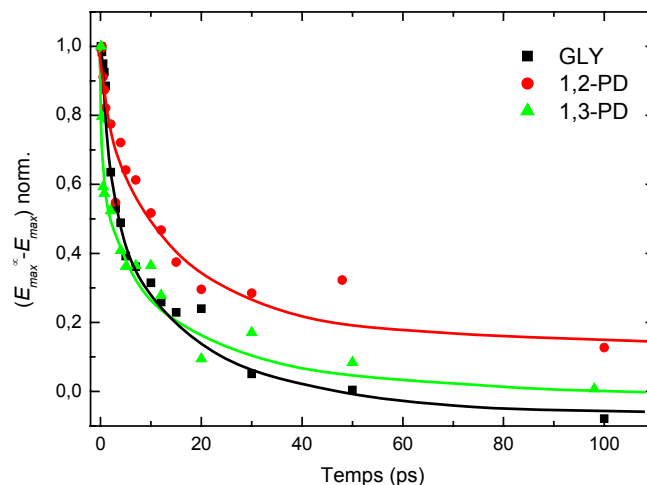


Figure V.18. Evolution relative de la position du maximum d'absorption du spectre de l'électron solvaté par rapport au spectre à l'équilibre en fonction du temps.

En ce qui concerne la largeur de la bande (figure V.19), les données expérimentales illustrent des évolutions comparables pour les trois liquides, avec une pente un peu plus prononcée pour le GLY. Ces observations correspondent aux résultats du modèle CREL pour les deux propanediols qui ont des temps moyens proches, mais ne relie pas le résultat du GLY qui présente un temps moyen un ordre de grandeur plus faible.

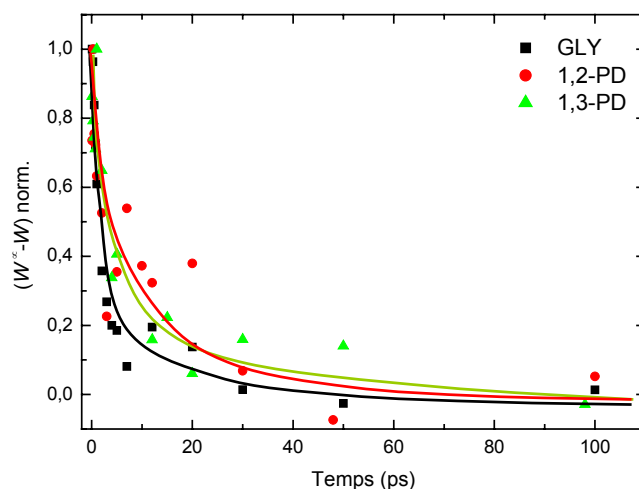


Figure V.19. Evolution relative de la largeur du spectre d'absorption de l'électron solvaté par rapport au spectre à l'équilibre en fonction du temps.

Enfin, si l'on considère individuellement chaque liquide, nous constatons, en regardant les résultats du modèle CREL pour les propanediols, que le maximum d'absorption et la largeur de la bande évoluent dans des temps moyens du même ordre, ce qui n'est pas le cas pour le glycérol. Dans ce dernier, on note une évolution très rapide de la largeur de la bande, reliée à une homogénéité forte du milieu, ce qui est concevable eu égard à sa structure tendant à former des pièges nombreux et de natures comparables pour l'électron. En revanche, l'évolution du maximum d'absorption, prédite lente par le modèle, ne l'est manifestement pas si l'on regarde la figure V.17.

Le dernier point que nous pouvons examiner est la corrélation entre les temps obtenus par le modèle CREL et les temps de relaxation diélectrique que nous avons déjà évoqués dans le chapitre précédent. Les expériences de relaxation diélectrique des polyalcools disponibles dans la littérature sont peu nombreuses et analysées de manières différentes (de 1 à quatre temps). Nous avons sélectionné des études récentes et donnant des ordres de grandeurs proches entre elles. Ces données sont dans le tableau V.10.

Lorsqu'un seul temps est reporté (τ_{glob}), celui-ci correspond généralement à τ_{D1} , qui est le temps relatif à la relaxation globale du solvant, paramètre qui dépend notamment de la longueur de la chaîne alkyle. Ce temps est donc d'ordre macroscopique. Par ailleurs, les temps de relaxation moyens que nous obtenons par le modèle CREL sont du même ordre de grandeur que le temps τ_{D2} relatif à la rotation d'une molécule de solvant, là aussi caractéristique plutôt macroscopique. Ceci affirme l'idée qu'à l'échelle de temps de nos expériences, nous observons un processus lié aux propriétés macroscopiques du liquide (cohérent avec la corrélation temps – viscosité dans le modèle STEP3), et que le rôle des structures locales du réseau de liaisons hydrogène est principalement dans le piégeage de l'électron à des temps très courts de l'ordre de la picoseconde.

Tableau V.10. Temps de relaxation diélectrique des polyalcools étudiés reportés dans la littérature.

	EG		1,2-PD		1,3-PD		GLY
Réf.	16	17	16	17	16		-
τ_{D1} (ps)	130	145	200	430	190		
τ_{D2} (ps)	11	10	23	40	37		
τ_{D3} (ps)	2,5	-	3	-	6		
τ_{glob} (ps)	120 ¹⁸	141 ¹⁹	-		300 ¹⁸	398 ¹⁹	

3) Bilan

Il apparaît finalement que loin de pouvoir sélectionner l'un des deux modèles de solvation (bâti dans des logiques différentes et sur un nombre différent de paramètres), ceux-ci nous apportent en réalité des informations difficilement comparables dont les interprétations sont sur des plans différents. En effet, d'un point de vue purement mathématique, la qualité des ajustements est comparable, avec un critère d'information I_B du même ordre de grandeur pour chaque liquide dans les deux modèles et des RMS de même ordre. Cependant, autant le modèle STEP3 trouve dans les propriétés macroscopiques des liquides une corrélation intéressante et cohérente, autant le modèle CREL reproduit mal nos observations en terme d'évolution relative des maxima et des largeurs de bande tout en donnant un ajustement de bonne qualité. Le problème est donc dans l'interprétation physique cohérente des résultats d'analyse.

Nous pouvons par ailleurs noter que les incertitudes sur les temps (STEP3) sont très faibles, et ne correspondent sans doute pas à la réalité : en effet, ces incertitudes résultent du calcul sur un jeu unique de données ; or, pour tenir compte de l'incertitude expérimentale, il faudrait introduire une variabilité des données, que nous observons expérimentalement d'une expérience à l'autre, mais qu'il est impossible de décrire analytiquement à moins de répéter la même expérience un grand nombre de fois pour en faire une statistique. Ces incertitudes sont donc, à notre avis, très sous-estimées.

Enfin, la difficulté rencontrée dans le modèle CREL provient certainement de la corrélation des paramètres entre eux (illustré dans le temps de vie moyen $\langle t \rangle$ qui est incohérent), mais aussi des difficultés expérimentales à obtenir un signal à faible bruit (en particulier pour le 1,3-PD) dans les temps courts et du déficit de données pour le proche-IR, handicapant l'analyse pour cette gamme de temps.

Une solution expérimentale serait donc d'étendre la fenêtre d'observation au proche-IR (acquisition d'un système de détection IR), de réaliser des expériences uniques sur toute la gamme de temps que nous avons observée en trois expériences (suppression des problèmes de raccordement entre les données des différentes expériences) et de diminuer la dispersion du système (miroirs concaves en remplacement des lentilles achromatiques), car la reconstruction

des spectres d'absorption après correction de la dispersion a tendance à rendre leurs profils irréguliers et donc l'analyse délicate. Cela nécessite, outre des investissements dans des éléments optiques et de détection, des évolutions informatiques (le nombre de points est par exemple limité à 200 dans le programme d'acquisition) qui sont toujours délicates à effectuer au milieu d'une campagne d'expérimentation.

D. Références du chapitre V

- [1] Sivia, D. S., *"Data analysis: a Bayesian tutorial"*; Oxford Science Publications, (1996).
- [2] D'agostini, G., *"Bayesian reasoning in data analysis: a critical introduction"*; World Scientific Publishing, (2003).
- [3] Dose, V., *"Bayesian inference in physics: case studies"*, Rep. Prog. Phys. **66**, 1421 (2003).
- [4] Gilks, W. R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. J., *"Markov Chain Monte Carlo in Practice"*; Chapman and Hall, London (1996).
- [5] Pépin, C., Goulet, T., Houde, D., Jay-Gerin, J.-P., *"Observation of a continuous spectral shift in the solvation kinetics of electrons in neat liquid deuterated water"*, J. Phys. Chem. A **101** (24), 4351 (1997).
- [6] Kovalenko, S. A., Dobryakov, A. L., Ruthmann, J., Ernsting, N. P., *"Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing"*, Phys. Rev. A **59** (3), 2369 (1999).
- [7] Borri, P., Romstad, F., Langbein, W., Kelly, A. E., Mork, J., Hvam, J. M., *"Separation of coherent and incoherent nonlinearities in a heterodyne pump-probe experiment"*, Opt. Exp. **7** (3), 107 (2000).
- [8] Ekvall, K., van der Meulen, P., Dhollande, C., Berg, L.-E., Pommeret, S., Naskrecki, R., Mialocq, J.-C., *"Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy"*, J. App. Phys. **87** (5), 2340 (2000).
- [9] Lorenc, M., Ziolk, M., Naskrecki, R., Karolczak, J., Kubicki, J., Maciejewski, A., *"Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy"*, App. Phys. B Lasers and Optics **74** (1), 19 (2002).
- [10] Lebedev, M. V., Misochko, O. V., Dekorsy, T., Georgiev, N., *"On the nature of "coherent artifact""*, J. Exp. Theor. Phys. **100** (2), 272 (2005).
- [11] Richert, R., *"Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time"*, J. Phys. Cond. Matter **14**, R703 (2002).
- [12] Siano, D. B., Metzler, D. E., *"Band shapes of the electronic spectra of complex molecules"*, J. Chem. Phys. **51** (5), 1856 (1969).
- [13] Gustavsson, T., Baldacchino, G., Mialocq, J.-C., Pommeret, S., *"A femtosecond fluorescence up-conversion study of the dynamic Stokes shift of the DCM dye molecule in polar and non-polar solvents"*, Chem. Phys. Lett. **236** (6), 587 (1995).
- [14] Alvarez, F., Alegria, A., Colmenero, J., *"Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions"*, Phys. Rev. B **44** (14), 7306 (1991).
- [15] Lampre, I., Lin, M., He, H., Han, Z., Mostafavi, M., Katsumura, Y., *"Temperature dependence of the solvated electron absorption spectra in propanediols"*, Chem. Phys. Lett. **402**, 192 (2005).
- [16] Becker, U., Stockhausen, M., *"A dielectric relaxation study of some mixtures of mono and dihydric alcohols"*, J. Mol. Liq. **81** (2), 89 (1999).
- [17] Barthel, J., Buchner, R., *"High frequency permittivity and its use in the investigation of solution properties"*, Pure & Appl. Chem. **63** (10), 1473 (1991).
- [18] Sudo, S., Shinyashiki, N., Kitsuki, Y., Yagihara, S., *"Dielectric relaxation time and relaxation time distribution of alcohol-water mixtures"*, J. Phys. Chem. A **106** (3), 458 (2002).
- [19] Hanna, F. F., Gestblom, B., Soliman, A., *"Dielectric relaxation study of alcohol/diol(s) mixtures"*, J. Mol. Liq. **95** (1), 27 (2002).
- [20] Lukenheimer, P., Loidl, A., *"Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: alpha-relaxation and excess wing"*, Chem. Phys. **284**, 205 (2002).
- [21] Ryabov, Y. E., Hayashi, Y., Gutina, A., Feldman, Y., *"Features of supercooled glycerol dynamics"*, Phys. Rev. B **67** (132202), 1 (2003).

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de la nature de l'environnement sur le spectre d'absorption de l'électron solvaté. A l'aide d'une méthode de spectroscopie résolue en temps à l'échelle femtoseconde, nous avons observé le spectre d'absorption de l'électron solvaté dans différentes solutions aqueuses concentrées de sels et également suivi l'évolution de ce spectre d'absorption au cours de la solvation de l'électron dans plusieurs alcools.

Ce travail a donc permis le développement et l'évolution du montage expérimental d'absorption transitoire : choix du milieu servant à générer le continuum de lumière blanche, système de circulation et de jet pour les échantillons et éléments optiques ; optimisation du rapport signal sur bruit, développement de méthodes d'acquisition.

Nous avons tout d'abord utilisé ce montage expérimental pour l'étude du spectre d'absorption de l'électron solvaté dans des solutions aqueuses concentrées de sels, afin d'observer l'effet, sur le spectre d'absorption de l'électron, de son appariement avec un cation non réductible. Ce travail a été réalisé de façon systématique pour quinze sels différents (cinq cations monovalents, quatre cations divalents, un cation trivalent et deux contre-ions différents, chlorure et perchlorate). Il est important de rappeler que c'est la première étude concernant les cations divalents et trivalents. Nous avons observé un déplacement de la bande d'absorption de l'électron solvaté vers les courtes longueurs d'onde d'autant plus important que la concentration en sel est grande, que la charge du cation est élevée et que la dissociation du sel est importante. Ce déplacement est continu, et s'effectue avec maintien de la forme et de la largeur de la bande d'absorption. Les résultats obtenus ont d'abord été analysés en termes de caractéristiques des cations (la taille et la charge, à travers les densités surfaciques et volumique de charge) mais aussi en termes d'effet du contre-ion (écranage de la charge, dissociation des sels).

Ces données expérimentales devraient servir au développement de modèles théoriques permettant de définir l'effet de cations non réductibles au voisinage de l'électron solvaté. Par ailleurs, cette étude apporte des données utiles pour, par exemple, l'étude des réactions de transferts d'électron dans les électrolytes ou dans des milieux à grand pH (correspondant à une haute concentration en NaOH ou KOH).

Nous avons également étudié la solvation de l'électron, à l'échelle pico- et subpicoseconde, dans différents alcools : deux alcools primaires linéaires (propane-1-ol et pentane-2-ol), permettant de sonder l'effet de la longueur de la chaîne carbonée, et trois polyalcools (propane-1,2-diol, propane-1,3-diol et glycérol), permettant ainsi d'étudier l'effet du nombre et de la position relative des groupements hydroxyles.

Nous avons tout d'abord pu montrer que le processus de formation de l'électron solvaté par photoionisation est un processus à deux photons dans les trois polyalcools, ce qui a également permis la détermination du coefficient d'absorption à deux photons pour chacun d'eux et la confirmation de leurs seuils d'ionisation.

Ensuite, les études d'absorption transitoire résolues en temps, réalisées sur 450 ps et sur un domaine spectral allant de 440 à 710 nm, ont permis d'observer l'évolution temporelle du spectre d'absorption de l'électron solvaté, passant d'une bande large située dans le proche-IR, à une bande plus étroite majoritairement dans le domaine visible. Malgré une similitude d'ensemble (avec une évolution plus particulière dans le cas du glycérol), des différences de comportement et de temps d'évolution ont été observées entre les alcools.

D'abord discutées en terme de structure du réseau de liaisons hydrogènes et plus particulièrement en terme de sites de piégeage pour l'électron, ces données ont fait l'objet d'une analyse globale au moyen de deux modèles de solvation.

L'élaboration et le sens physique d'un schéma de solvation de l'électron est un travail difficile, ainsi que son interprétation. Pour l'étude de nos données, nous avons appliqué une méthode d'analyse globale puissante (méthode d'inférence bayésienne couplée à une méthode de Monte-Carlo par Chaîne de Markov) permettant d'identifier les paramètres indépendants et de comparer des modèles. Les travaux précédemment réalisés dans l'équipe sur l'éthylène glycol ont montré que deux modèles de solvation, un mécanisme en deux étapes (nommé STEP3) et un modèle de relaxation continue (nommé CREL), pouvaient reproduire de façon satisfaisante les données expérimentales. Nous avons donc appliqué ces

deux modèles de solvation pour l'analyse globale de nos données pour les trois polyols et obtenu de très bons ajustements dans les deux cas.

L'analyse des résultats obtenus avec le modèle par étapes a permis d'extraire des temps de vie caractéristiques corrélant de façon étonnante les propriétés macroscopiques des liquides, en particulier la viscosité. Le modèle de relaxation continue, montrant une qualité d'ajustement tout à fait comparable au précédent, a donné des temps caractéristiques que nous avons eu plus de difficultés à interpréter du point de vue physique, mais ayant des ordres de grandeur une nouvelle fois reliés aux propriétés macroscopiques des liquides, comme les temps de relaxation diélectrique. Cela montre que la qualité d'ajustement « mathématique » d'un modèle ne suffit pas, et que l'étude en parallèle de plusieurs liquides (proches ou très différents en structure et en propriétés) est indispensable pour valider son applicabilité et garantir sa cohérence. Il est en outre impossible, à ce stade de notre étude, d'affirmer qu'un schéma est meilleur que l'autre, même si les similitudes temps – températures et les recouvrements des spectres d'absorption des précurseurs de l'électron solvate font penser à un processus de solvation continu.

Les perspectives de ce travail sont de trois ordres.

Tout d'abord, des évolutions sur le montage expérimental sont proposés pour améliorer la qualité du signal, diminuer la dispersion des vitesses de groupe, tenter de quantifier les incertitudes systématiques de mesure (ce qui est nécessaire au bon déroulement des analyses des données), mais aussi pour étendre le domaine spectral accessible, en particulier dans le domaine IR. Cette extension est en effet nécessaire pour pouvoir déterminer dans leur ensemble les spectres d'absorption de l'électron solvate aux temps courts (< 1 ps) dans les polyalcools ainsi que pour étendre l'étude à la solvation dans les monoalcools.

Ensuite, il serait intéressant d'entreprendre des études expérimentales (en radiolyse picoseconde par exemple) sur l'électron solvate dans les alcools à très hautes températures. Ces études pourraient nous apporter des informations utiles à la comparaison temps (< 1 ps) – (très haute) température des spectres d'absorption, permettant la confirmation (ou non) du caractère continu (ou non) de la solvation de l'électron.

Enfin, sur le plan théorique, une meilleure compréhension et modélisation de la formation et de la nature de l'électron solvate dans différents solvants semblent nécessaires

pour pouvoir définir un modèle de solvation (par étapes, continue ou mixte) applicable à une grande gamme de solvants (ou en tout cas aux alcools dans un premier temps) et donnant des résultats interprétables physiquement.

Annexes

A.	Ion Terbium	204
1)	Généralités sur les cations lanthanides	204
2)	Propriétés spectroscopiques de Tb^{3+}	204
3)	Méthode de synthèse du perchlorate de Terbium anhydre.....	205
B.	Absorption à deux photons.....	205
C.	Fonctions de distribution de probabilités.....	206
1)	Fonction Gamma	207
2)	Fonction Bêta	208
D.	Liste de publications.....	209

A. Ion Terbium

1) Généralités sur les cations lanthanides

Découverts à la fin du 18^{ème} siècle, les lanthanides (éléments du lanthane au lutécium plus le scandium et l'yttrium) doivent leur nom de « terres rares » à leur grande dispersion dans les minéraux. La bastnaesite (Y et La-Gd) et la monazite (Tb-Lu) sont les principales sources commerciales des métaux terres rares. Ces métaux sont utilisés dans des secteurs très variés de l'industrie (métallurgie, catalyse dans l'industrie pétrolière, optique, électronique) et sont également l'objet de recherches en chimie de coordination de part leurs similitudes (propriétés, réactivité) avec les actinides, radioactifs et donc plus délicats à manipuler. Ce sont en particulier les travaux sur les composés luminescents et les lasers qui ont généré un grand intérêt à propos des lanthanides. On peut par exemple cité les travaux sur l'oxyde de néodyme pour les lasers à liquides.

Les propriétés de coordination des ions lanthanides (notés Ln^{III}) diffèrent des celles des ions de transition qui ont des liaisons directionnelles dans l'espace. En effet, les ions Ln^{III} sont plus ou moins sphériques et leurs liaisons ont un caractère essentiellement ionique, du fait que les orbitales $4f$ sont efficacement blindées par les électrons $5s$ et $5p$.

2) Propriétés spectroscopiques de Tb^{3+}

Comme la plupart des lanthanides, le Tb^{III} présente un spectre de fluorescence dans le domaine visible, constitué de deux groupes de bandes dans les régions spectrales 380-482 nm (transition $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$) et 488-678 nm (transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$). Cependant, dans l'eau et les solvants organiques possédant des vibrations $-\text{OH}$ et $-\text{CH}$, la fluorescence du niveau $^5\text{D}_3$ est très faible du fait de la désexcitation non-radiative très efficace $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$. Les temps de fluorescence de solutions aqueuses à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pour la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ sont de l'ordre de $500 \mu\text{s}$.

3) Méthode de synthèse du perchlorate de Terbium anhydre

L'oxyde de terbium Tb_4O_7 (produit commercial) est dissous dans un faible excès d'acide perchlorique ($HClO_4$) puis chauffé au bain-marie à 60-70°C. Après filtration sur G4, la solution est évaporée à sec sous vide primaire, sur KOH puis P_2O_5 . On obtient alors le sel hydraté $Tb(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Ce sel est chauffé sous haut vide (10^{-5} torr) à 50, 80 puis 110 °C. Les sels anhydres obtenus doivent être maintenus en tube de verre scellés et le système ne doit pas contenir d'impuretés organiques sous risque d'explosion.

B. Absorption à deux photons

En considérant que l'unique processus responsable de l'absorption du milieu est le processus d'absorption à deux photons, le changement de l'intensité de la lumière, $I(z,r,t)$, pour le chemin optique z (dans les coordonnées cylindriques z, r, θ) est donné par :

$$\frac{1}{I(z,r,t)} \frac{\partial I(z,r,t)}{\partial z} = -\beta_2 I(z,r,t) = (N_f - N_e) \sigma_2 \left(\frac{I(z,r,t)}{h\nu} \right) \quad (A.1)$$

où β_2 et sont, respectivement, le coefficient et la section efficace de l'absorption biphotonique, $h\nu$ l'énergie d'un photon, et N_f et N_e les populations des niveaux fondamental et excité. Le coefficient d'absorption à deux photons β_2 (en $m W^{-1}$) est un paramètre macroscopique caractérisant le matériau ; la section efficace σ_2 ($m^4 s$) est un paramètre moléculaire. En supposant gaussien le profil temporel et spatial des impulsions laser :

$$I_0(r,t) = I_0 \exp\left(-4 \ln(2) \frac{r^2}{d_0^2}\right) \exp\left(-4 \ln(2) \frac{t^2}{\tau_p^2}\right) \quad (A.2)$$

où τ_p est la durée de l'impulsion, d_0 le diamètre du faisceau incident sur l'échantillon et I_0 l'intensité crête de l'impulsion. L'énergie totale de l'impulsion, E_0 , peut ainsi être calculée en intégrant $I_0(r,t)$ sur le temps et la surface. Cela permet d'obtenir la relation entre I_0 , l'intensité crête et E_0 , l'énergie de l'impulsion :

$$I_0 = \left(\frac{4 \ln(2)}{\pi} \right)^{3/2} \frac{E_0}{\tau_p d_0^2} \quad (A.3)$$

La transmission, T , du milieu est définie comme le rapport de l'énergie de l'impulsion transmise après l'échantillon, E , sur l'énergie de l'impulsion incidente, E_0 :

$$T = E/E_0 \quad (\text{A.4})$$

En considérant que l'intensité initiale de l'impulsion dans l'échantillon est $(1-R)I_0(r,t)$ à cause des pertes par réflexion de Fresnel (R étant le coefficient de réflexion de Fresnel) à l'interface de l'échantillon avec l'air, on peut intégrer (A.1) sur l'épaisseur traversée l , afin de déterminer l'intensité de l'impulsion en sortie de l'échantillon :

$$\int_{(1-R)I_0}^{I_r} \frac{1}{I(r,t)^2} dI = -\beta_2 \int_0^l dz \quad (\text{A.5})$$

Ce qui donne :

$$I(r,t) = \frac{(1-R)I_0(r,t)}{1 + \beta_2 l (1-R)I_0(r,t)} \quad (\text{A.6})$$

L'énergie de l'impulsion laser après l'échantillon est donnée, en tenant compte des pertes par réflexion sur l'interface de sortie, par l'intégrale :

$$E = \iint_{r,t} (1-R)I(r,t) 2\pi r dr dt \quad (\text{A.7})$$

La transmission peut alors être calculée par :

$$T = \frac{E}{E_0} = \frac{(1-R)^2}{E_0} \int_0^\infty 2\pi r dr \int_{-\infty}^\infty \frac{I_0(r,t)}{[1 + \beta_2 l (1-R)I_0(r,t)]} dt \quad (\text{A.8})$$

C. Fonctions de distribution de probabilités

Les informations suivantes ont été reproduites à partir du site Internet de l' *Engineering Statistics Handbook* (<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/index.htm>).

1) Fonction Gamma

La formule générale pour la fonction densité de probabilité de la fonction Gamma est :

$$f(x) = \frac{\left(\frac{x-\mu}{\beta}\right)^{\gamma-1} \exp\left(-\frac{x-\mu}{\beta}\right)}{\beta \Gamma(\gamma)} \quad x \geq \mu \text{ et } \gamma, \beta > 0 \quad (\text{A.9})$$

où γ est le paramètre de profil, μ le paramètre de localisation, β le paramètre d'échelle et Γ la fonction Gamma qui a la forme suivante :

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.10})$$

Le cas où $\mu = 0$ et $\beta = 1$ est appelé distribution Gamma standard qui se réduit à :

$$f(x) = \frac{x^{\gamma-1} e^{-x}}{\Gamma(\gamma)} \quad x \geq 0 \text{ et } \gamma > 0 \quad (\text{A.11})$$

La figure A.1 présente le tracé de la fonction Gamma standard pour quatre valeurs de γ .

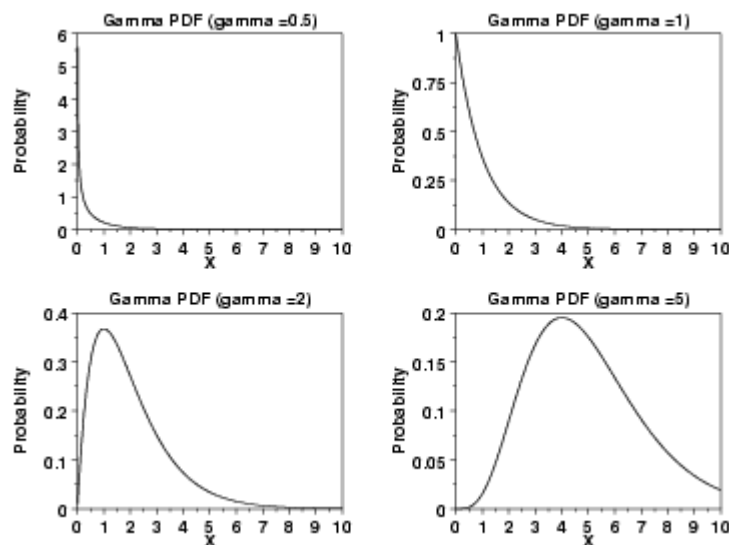


Figure A.1. Tracé de la fonction Gamma de densité de probabilité standard pour quatre valeurs de γ .

2) Fonction Bêta

La formule générale pour la fonction densité de probabilité de la fonction Bêta est :

$$f(x) = \frac{(x-a)^{p-1} (b-x)^{q-1}}{B(p,q)(b-a)^{p+q-1}} \quad a \leq x \leq b \text{ et } p, q > 0 \quad (\text{A.12})$$

où p et q sont les paramètres de profil, a et b les limites inférieure et supérieure de la distribution, respectivement, et B la fonction Bêta qui a la forme suivante :

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 t^{\alpha-1} (1-t)^{\beta-1} dt \quad (\text{A.13})$$

Le cas où $a = 0$ et $b = 1$ est appelé distribution Bêta standard qui se réduit à :

$$f(x) = \frac{x^{p-1} (1-x)^{q-1}}{B(p,q)} \quad a \leq x \leq 1 \text{ et } p, q > 0 \quad (\text{A.14})$$

La figure A.2 présente le tracé de la fonction Gamma standard pour quatre valeurs de γ .

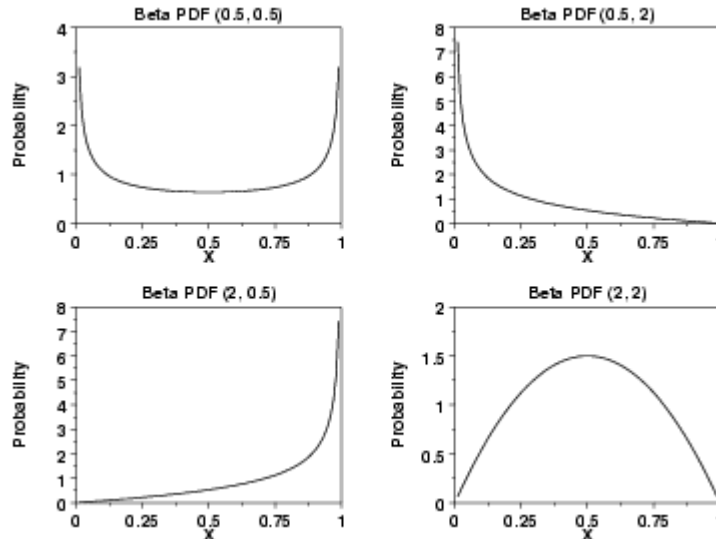


Figure A.2. Tracé de la fonction Bêta de densité de probabilité standard pour quatre couples de paramètres.

D. Liste de publications

« Solvated Electron Pairing with Earth Alkaline Metals in THF. 2. Reactivity of the (Mg^{II} , e_s^-) Pair with Aromatic and Halogenated Hydrocarbon Compounds »

Renou, F., Pernot, P., Bonin, J., Lampre, I. and Mostafavi, M.
Journal of Physical Chemistry A, vol. 107 (34), pp. 6587-6593, **2003**.

« First Observation of Electron Paired with Divalent and Trivalent Nonreactive Metal Cations in Water »

Bonin, J., Lampre, I. and Mostafavi M.
Journal of Physical Chemistry A, vol. 108 (33), pp. 6817-6819, **2004**.

« Absorption Spectrum of the Hydrated Electron Paired with Nonreactive Metal Cations »

Bonin, J., Lampre, I. and Mostafavi M.
Radiation Physics and Chemistry, Sous presse, **2005**.

« Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. I. Ethylene Glycol »

Soroushian, S., Lampre, I., Bonin, J., Pernot, P., Pommeret, S. and Mostafavi, M.
Journal of Physical Chemistry A, Sous presse, **2006**.

« Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. II. Propanediols »

Bonin, J., Lampre, I., Pernot, P. and Mostafavi, M.
Journal of Physical Chemistry A, En preparation.

« Solvation Dynamics of Electron Produced by Two-Photon Ionization of Liquid Polyols. III. Glycerol »

Bonin, J., Lampre, I., Pernot, P. and Mostafavi, M.
Journal of Physical Chemistry A, En preparation.

Résumé

Dans ce travail de thèse nous avons étudié, à l'aide d'une méthode de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps à l'échelle femtoseconde, l'influence de l'environnement sur le spectre d'absorption optique de l'électron solvaté.

Nous avons tout d'abord étudié le spectre d'absorption de l'électron solvaté en solutions aqueuses concentrées en sels. Passant en revue dix cations et deux contre-ions, nous avons observé un déplacement continu de la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde avec la concentration, sans changement de la forme de la bande d'absorption. Ce déplacement spectral dépend à la fois des caractéristiques du cation (taille et charge), mais aussi du contre-ion (écranage de la charge et dissociation du sel).

Nous avons ensuite étudié la dynamique de solvatation de l'électron dans plusieurs alcools (propane-1-ol, pentane-1-ol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol et glycérol). Les spectres d'absorption transitoire enregistrés sur 450 ps et entre 440 et 710 nm ont montré qu'après sa formation, l'électron solvaté absorbe majoritairement dans le proche-IR, puis son spectre évolue vers le domaine visible, atteignant le spectre de l'espèce stable en quelques dizaines de picosecondes. L'analyse globale de ces données par deux schémas de solvatation (par étapes et continu) au moyen d'une puissante méthode d'inférence bayésienne couplée à une méthode de Monte Carlo par Chaîne de Markov a permis d'obtenir des temps caractéristiques corrélant les propriétés macroscopiques des liquides (viscosité et temps de relaxation diélectrique).

Abstract

In this work we studied, with a time-resolved femtosecond pump-probe spectroscopy method, the influence of the environment on the optical absorption spectrum of the solvated electron.

First, we studied the absorption spectrum of the solvated electron in concentrated aqueous solutions of salts. Reviewing ten cations and two counterion, we observed a continuous shift of the absorption band toward shorter wavelengths without any change in shape and the bandwidth. The spectral shift depends on the characteristics of the cation (size and charge) but also on the counterion (screening effect and salt dissociation).

Then, we studied the electron solvation dynamics in several alcohols (propane-1-ol, pentane-1-ol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol and glycerol). The transient absorption spectra recorded on 450 ps and between 440 and 710 nm have showed that, after its formation, the solvated electron mainly absorbs in the near-IR, then its spectrum evolves toward the visible domain to reach the spectrum of the stable species after a few tens of picoseconds. Global analysis of these data by two solvation models (stepwise and continuous) using a powerful Bayesian inference method coupled with a Markov Chain Monte Carlo method has allowed us to obtain characteristic times that correlate the macroscopic properties of the liquids (viscosity and dielectric relaxation times).