

PROCESSUS PHOTOCHEMIQUES ET PHOTOPHYSIQUES DANS LES MATRICES RIGIDES

J. JOUSSOT-DUBIEN et R. LESCLAUX

*Laboratoire de Chimie Physique A†, Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33 Talence, France*

ABSTRACT

Spectroscopists and photochemists who are interested in primary effects of light, have always been attracted by rigid solutions. These systems are generally very convenient to slow physical or chemical deactivation processes following absorption of light. It is thus sometime possible to isolate a step of the process before it is hidden by the formation of stable products.

Les matrices rigides ont toujours eu beaucoup d'attrait pour les spectroscopistes et les photochimistes qui s'intéressent aux effets primaires des rayonnements lumineux. Ils constituent en effet un milieu commode permettant de tremper *in situ* certains processus physiques et chimiques de désactivation qui suivent par exemple l'absorption de la lumière par un soluté dissous dans la matrice. Il est ainsi quelquefois possible d'isoler une étape de ce processus avant qu'elle ne soit brouillée par la formation de produits stables.

La diffusion des molécules dans le milieu rigide étant le plus souvent extrêmement faible, l'irradiation en continu du soluté peut conduire à l'accumulation d'espèces métastables qui ne seraient que de très courte durée en milieu fluide. La longue durée des espèces ainsi piégées, non seulement facilite leur détection et éventuellement leur identification, mais aussi rend plus probable certaines réactions à partir de ces états, que lorsque leur existence est brève.

C'est ainsi que les milieux rigides sont connus pour donner lieu à des réactions photochimiques qui pendant longtemps leur ont été propres. Ce n'est que récemment, à la suite du développement de la technique de spectroscopie par éclair fournissant des impulsions lumineuses très intenses et très brèves que certaines de ces réactions ont pu être étudiées en milieu fluide.

Par ailleurs, l'étude des processus de désactivation des molécules d'un soluté incorporé dans une matrice rigide et excité sélectivement par un rayonnement lumineux peut apporter de nombreux renseignements sur les propriétés physiques du milieu telles que son homogénéité, le seuil de température à partir duquel les mouvements moléculaires prennent de l'ampleur etc. . . . Les molécules de soluté servent alors de sondes dispersées dans le milieu rigide répondant aux stimulus lumineux.

† Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 167.

Les spectroscopistes et les photochimistes qui ont étudié l'action de la lumière sur un soluté dispersé dans une matrice rigide se sont surtout intéressés aux processus suivants :

- les différentes émissions lumineuses qui suivent l'excitation,
- la formation de cations radicaux du soluté,
- l'apparition d'électrons solvatés et d'anions radicaux,
- les recombinaisons électrons-cations et anions-cations,
- la formation photosensibilisée de radicaux du solvant.

Un inventaire plus complet est donné dans des mises au point récentes^{1,2}.

En fait, le domaine de recherche photochimique en matrice rigide dépasse aujourd'hui largement le cadre de l'étude des effets primaires des rayonnements. En effet, il faut non seulement considérer le cas des solutés délibérément ajoutés à un milieu rigide, mais aussi celui où le soluté est une impureté absorbant la lumière dans le milieu normalement transparent au rayonnement ou encore, un chromophore qui se fixe sur les molécules de la matrice à un stade de sa préparation. C'est ainsi que l'on suppose qu'au cours de la polymérisation, ou lors de la mise en forme du polyéthylène, il apparaît des groupements carbonyles qui seraient responsables de l'absorption initiale du rayonnement solaire^{3,4} et qui seraient l'amorce de la photodégradation du polymère⁵.

Nous passerons en revue ici les principaux travaux qui mettent en relief

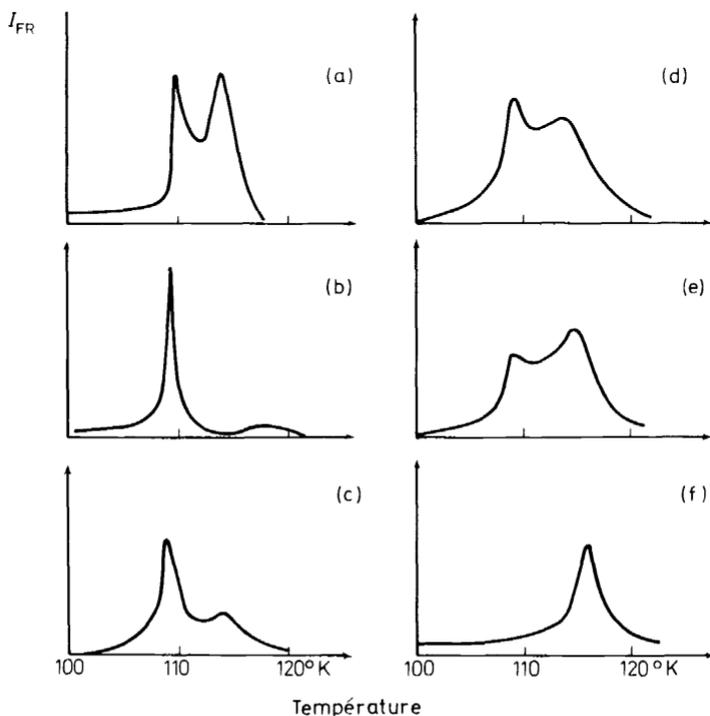


Figure 1. Intensité de fluorescence retardée à 3350Å (unités arbitraires) du naphthalène D₈ en fonction de la température au cours d'un réchauffement très rapide de la matrice: (a) dans l'EPA. (b) dans l'éther pur. (c) (e) dans des mélanges alcool éthylique éther. (f) dans l'alcool pur.

le rôle de la matrice rigide dans laquelle est incorporé un soluté, de manière à susciter ceux qui connaissent bien les propriétés des polymères à s'intéresser aux problèmes de photophysique et de photochimie en milieu rigide.

Outre l'intérêt fondamental qui a déjà été invoqué, ces études peuvent voir des développements dans des domaines variés, par exemple l'élaboration de matrices photoconductrices, l'inhibition, ou au contraire l'accélération de la dégradation photosensibilisée des polymères.

LES MATRICES

Un des problèmes majeurs qui s'est posé dès le début de l'utilisation des matrices a été la préparation de mélanges capables de dissoudre des solutés variés, clairs dans un large domaine de longueurs d'ondes et susceptibles, au refroidissement, de former un verre dans lequel le soluté est dispersé à l'état moléculaire.

Parmi ces premiers mélanges qui ont connu un grand succès grâce aux travaux de pionnier de G. N. Lewis⁶, est celui constitué d'éther de *n*-pentane ou d'isopentane et d'alcool désigné par les initiales EPA dont les propriétés dissolvantes sont excellentes et qui forme très facilement un verre à la température de l'azote liquide.

Malheureusement, les mélanges ont une certaine tendance à former des matrices non homogènes. D'après Martinez et Dorignac⁷, l'EPA à 77°K par exemple, serait formé de zones constituées principalement d'alcool ou principalement d'éther. Ces auteurs arrivent à cette conclusion à la suite de leur observation d'une flambée de luminescence qui a lieu lorsque l'on chauffe très rapidement un verre d'EPA dans lequel a été incorporé par exemple du naphthalène D₈. Sur la *Figure 1(a)* est indiquée l'intensité instantanée de l'émission de fluorescence retardée† en fonction de la température au cours d'un réchauffement du verre. Deux pics de luminescence sont observés dans un intervalle étroit de température. Ils correspondraient à une réorganisation des molécules de solutés qui se sont trouvées figées dans la solution sursaturée au moment de la formation de la matrice et qui se manifesteraient au réchauffement par l'annihilation triplet-triplet (effet Muel)⁸. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans des matrices d'alcool pur, d'éther pur et de mélanges éther-alcool (*Figure 1b-1f*), il ressort que le double pic de luminescence pourrait être dû à une hétérogénéité de la matrice, certaines molécules de naphthalène étant piégées dans les zones alcooliques, d'autres dans les zones éthérées.

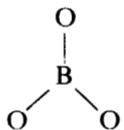
Il n'est pas cependant évident que cette séparation partielle de phases soit créée au refroidissement. Elle peut se produire au réchauffement au moment où l'on observe la flambée de luminescence qui correspondrait à un seuil général de mouvement moléculaire. Rappelons que Greenspan et Fischer⁹ ont trouvé que l'EPA donne lieu à un début de séparation de phase au réchauffement.

Les matrices préparées à partir de l'acide orthoborique chauffé vers 200°C

† On appelle fluorescence retardée l'émission de lumière qui est émise à la même longueur d'onde que la fluorescence normale du composé, mais dont la durée est beaucoup plus longue. Elle résulte de l'annihilation triplet-triplet (voir définition³⁶).

et refroidi rapidement à la température ambiante, constituent un autre type de milieu rigide vitreux non homogène qui fut très utilisé au cours des premiers travaux de Lewis et de ses collaborateurs. Le verre est très hygroscopique; mais bien conservé à l'abri de l'humidité il est transparent jusqu'à 1800Å. Il est d'une grande rigidité à la température ambiante et imperméable à l'oxygène. Si l'on en juge par la couleur que prennent certains colorants incorporés dans le verre, le pH de l'acide borique vitreux correspond à une solution d'acide chlorhydrique 5N environ.

La diffusion des rayons X et la RMN¹⁰ confirment que la matrice d'acide borique est amorphe. La plupart des atomes de bore sont liés à trois atomes

d'oxygène pour former l'unité trigonale plan  comme dans l'acide

orthoborique. Les atomes d'hydrogène qui forment les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène paraissent concentrés dans certaines zones ou îlots auxquelles ils confèrent un caractère plus polaire que celui des îlots constitués uniquement des groupes covalents (B₂O₃)_m (Figure 2).

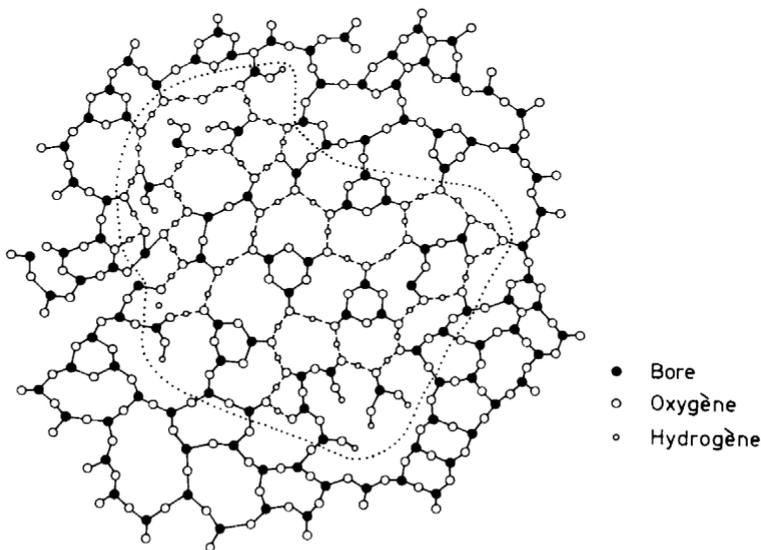


Figure 2. Distribution des atomes de bore, d'oxygène et d'hydrogène dans un verre d'acide borique d'après les données de RX et de RMN¹⁰.

L'hétérogénéité de la matrice peut rendre compte des bonnes propriétés dissolvantes de l'acide borique aussi bien pour les composés polaires que pour les composés non polaires.

Les matrices aqueuses ont été très utilisées pour examiner les propriétés des solutés d'intérêt biologique. Malheureusement, l'eau forme difficilement

un verre, même en la refroidissant rapidement. En dessous de la température de l'eutectique, le soluté dissous dans l'eau se trouve expulsé des cristaux de glace qui se forment et, se rassemble dans des cavités du réseau en formant des agrégats. Certains auteurs ont utilisé cette propriété pour forcer les molécules de soluté à s'associer à l'état solide. L'addition d'un second soluté à l'eau tel que de l'alcool, ou un sel diminue la tendance à la formation d'agrégats.

Des verres peuvent être obtenus en gelant des solutions aqueuses de soude, de potasse ou d'acide chlorhydrique 1 à 6N ou bien des solutions concentrées de sels de calcium, de magnésium ou de cadmium, etc.

L'alcool éthylique est une matrice d'emploi commode. Suivant la rapidité du refroidissement, on obtient un milieu rigide cristallin ou amorphe. Le verre qui se forme lorsqu'on trempe l'alcool dans de l'azote liquide, cristallise au cours d'un réchauffement lent, vers 100°K. Cette température correspond vraisemblablement à un seuil de mouvement moléculaire au sein de la matrice, ainsi qu'en témoignent les résultats obtenus par Dupuy¹¹. Cet auteur a mesuré l'intensité instantanée de phosphorescence et de fluorescence retardée du naphthalène incorporé dans une matrice d'alcool gelée. Il observe au-dessus de 110°K, au cours d'un réchauffement lent, une chute brutale de l'émission de phosphorescence et l'apparition d'une fluorescence retardée due à l'annihilation triplet-triplet comme nous l'avons vu précédemment.

On connaît de nombreux composés qui forment des verres lorsqu'on les refroidit rapidement à l'état liquide. Smith, Smith et McGlynn en ont dressé une liste¹². Retenons parmi les verres non polaires les plus utilisés, le méthylcyclohexane et le 3 méthyl-pentane.

Les matrices préparées à partir de polymères ont été peu utilisées pour étudier l'effet du rayonnement visible et UV absorbé par un soluté, bien que la rigidité de telles matrices offre des possibilités intéressantes dans un large domaine de température, ainsi que le soulignent David, Janssen et Geuskens¹³ dans un mémoire récent. On peut citer comme avantage d'utilisation des matrices polymériques, la facilité avec laquelle on sait les obtenir sous différentes formes; films, blocs etc. et la variété des produits de départ permettant d'obtenir des matrices polaires, peu polaires ou non polaires. En outre, on sait obtenir des matrices acides ou basiques. Enfin, les films peuvent être étirés pour produire dans certains cas une orientation des molécules de soluté au sein de la matrice.

Cependant, il faut remarquer que les polymères sont quelquefois difficiles à purifier. Des traces d'impuretés peuvent dans certains cas être extrêmement gênantes, notamment dans l'étude de phénomènes de luminescence de faible intensité.

Oster et ses collaborateurs¹⁴ ont examiné une dizaine de matières plastiques organiques en vue de leur utilisation comme supports de composés phosphorescents. Le but de ce travail étant de familiariser les spectroscopistes et les photochimistes avec les techniques de formation des matrices polymériques, ces auteurs ont décrit avec beaucoup de détail leur mode opératoire.

En prenant comme soluté témoin le 1, 2, 5, 6-dibenzanthracène, ils ont trouvé que l'oxygène désactive l'émission de phosphorescence dans toutes les matrices utilisées à température ambiante. Cet effet n'a plus lieu si

l'échantillon est dégazé ou s'il est refroidi à 77°K. Ce point est important car à température ambiante, on peut s'attendre à voir, non seulement l'effet de l'oxygène $^3\text{O}_2$, mais aussi dans certains cas celui de l'oxygène $^1\text{O}_2$ si, en éclairant la matrice on excite un soluté ou un groupe chromophorique susceptible de photosensibiliser la formation d'oxygène singulet (voir⁵).

Le déplacement vers le rouge de l'émission de phosphorescence par rapport à celle observée dans l'EPA suggère une interaction soluté-solvant très importante, qui serait plus forte que celle observée dans les matrices organiques usuelles. Par ailleurs, cette interaction soluté-solvant serait non homogène. Autrement dit, les solutés seraient piégés dans des sites de nature différente au sein d'une même matrice.

L'alcool polyvinylique forme des films dans lesquels il est facile d'introduire un soluté soluble dans l'eau. Les films sont sensibles à l'humidité de l'air, vieillissent assez rapidement et sont perméables à l'oxygène. Sous faible épaisseur, ils sont transparents jusqu'à 230 nm. Ils présentent l'avantage de pouvoir être préparés à des pH différents. Toutefois la matrice est réactive vis à vis du soluté excité, en particulier elle est réductrice.

EFFET DE LA LUMIERE SUR UN SOLUTE INCORPORE DANS UNE MATRICE RIGIDE

(A) Formation de cations radicaux

La formation de cations radicaux par voie photochimique la plus facile à mettre en évidence est celle obtenue en éclairant avec un brûleur à vapeur de mercure haute pression du triphénylène, par exemple incorporé dans un verre d'acide borique. Si l'opération est conduite dans une semi-obscurité, on voit d'abord l'émission très intense de la phosphorescence du soluté,

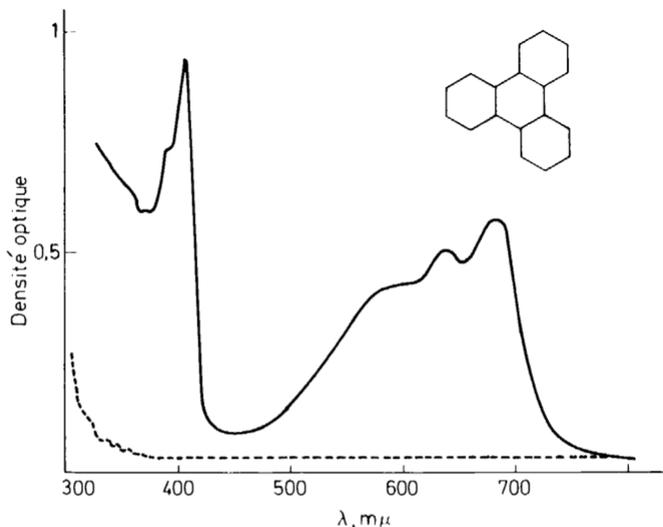
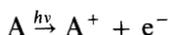


Figure 3. Spectre du cation radical du triphénylène (trait plein) obtenu en irradiant le triphénylène (spectre en traits pointillés) incorporé dans l'acide borique.

puis le verre se colore. L'examen spectroscopique révèle que le carbure aromatique disparaît au profit d'une nouvelle espèce, dont le spectre donné sur la *Figure 3* est connu par ailleurs comme étant celui du cation radical¹⁵. En poursuivant l'irradiation, la totalité du soluté peut être transformé et, en mettant le verre à l'abri de l'humidité, l'échantillon de cation radical peut être conservé indéfiniment à la température ordinaire.

Le système hydrocarbure aromatique-acide borique est tout à fait exceptionnel. Le plus souvent, la quantité de cations radicaux qui se forme, même sous forte irradiation est très faible. Dans bien des cas, aucune absorption nouvelle n'apparaît alors par spectroscopie. Il faut faire appel alors à des techniques d'investigations indirectes, extrêmement sensibles, comme l'analyse de la luminescence différée qui suit la recombinaison, spontanée ou provoquée, des électrons photoéjectés avec les cations radicaux parents pour reconstituer les molécules initiales dans un état singulet excité ou dans un état triplet¹⁶.

La formation d'un cation radical d'un soluté incorporé dans un milieu rigide, consécutive à l'absorption d'énergie lumineuse, peut être comparée au phénomène de photoionisation que l'on sait observer en phase gazeuse :



L'énergie nécessaire pour provoquer le photodétachement d'un électron dans ces conditions correspond au premier potentiel d'ionisation de la molécule. Ce potentiel a été mesuré pour un grand nombre de composés. Dans le cas des hydrocarbures aromatiques il est compris entre 7 et 9 eV.

L'énergie nécessaire pour photodétacher un électron d'une molécule aromatique, dispersée dans un milieu rigide, est de 3 à 4 eV plus basse que celle requise en phase gazeuse. Ainsi, en prenant le cas du triphénylène incorporé dans un verre d'acide borique, le seuil d'apparition des cations radicaux est atteint en éclairant avec les radiations 3600 Å, alors qu'en milieu gazeux, il faut irradier avec un rayonnement de longueur d'onde voisin de 1500 Å.

On s'attend certes à un abaissement ΔI de l'énergie nécessaire pour former le cation radical lorsqu'on passe de l'état de vapeur au milieu condensé. En effet, si l'on tient compte des énergies de polarisation du solvant E_p^+ et E_p^- , de l'affinité électronique des pièges E_A et de l'énergie coulombienne E_C entre les espèces chargées produites, on peut écrire :

$$\Delta I = E_p^+ + E_p^- + E_A + E_C$$

En négligeant E_A et E_C devant E_p^+ et E_p^- , ce qui revient à dire que l'affinité électronique des pièges est très faible et que les électrons sont piégés loin des cations parents, on trouve une valeur de ΔI voisine de 1 à 2 eV suivant la polarité du solvant¹⁷. Des valeurs expérimentales confirment ce résultat théorique¹⁸.

On s'est alors beaucoup interrogé sur les raisons de l'abaissement aussi important de l'énergie d'ionisation observé en milieu rigide.

Pour rendre compte du phénomène observé à basse énergie d'irradiation, il faut soit considérer que E_A et E_C ont des valeurs non négligeables, soit admettre que les molécules du soluté peuvent absorber successivement deux photons suivant un schéma donné sur la *Figure 4*.

Le premier photon absorbé porte les molécules dans un état excité qui permet d'accéder à un état métastable, par exemple l'état triplet dont la durée de vie est suffisamment longue pour qu'à nouveau un autre photon puisse être absorbé et porter les molécules dans le continuum d'ionisation.

La distinction entre un processus monophotonique et un processus

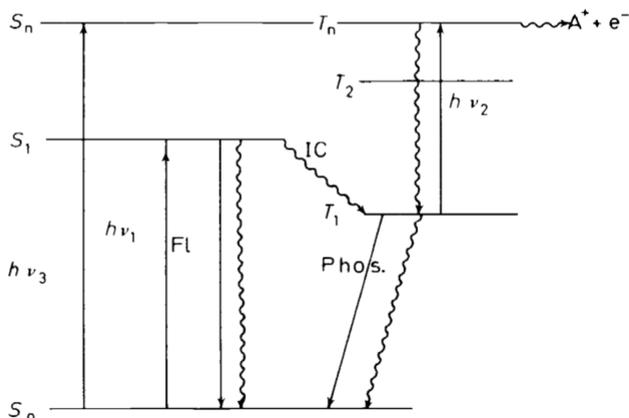


Figure 4. Schéma énergétique représentant le processus de photodétachement d'un électron par absorption de deux photons $h\nu_1$ et $h\nu_2$ ou un photon $h\nu_3$.

biphotonique peut se faire assez facilement en recherchant la loi de variation de la quantité de cations radicaux formée, ou d'électrons photoéjectés ou encore de l'intensité de la luminescence retardée en fonction de l'intensité du rayonnement actinique, I , incident. La relation est du type :

$$d[A^+]/dt = kI^n \quad (1)$$

où $[A^+]$ est la concentration de cations radicaux et k une constante.

Si la photoionisation est monophotonique, $n = 1$, comme dans le cas de la plupart des processus photochimiques.

Si la photoionisation met en jeu l'absorption de deux photons, $n = 2$. La démonstration complète de la loi en I^2 , qui tient compte de tous les processus photophysiques et photochimiques, est excessivement complexe. On peut cependant résumer cette démonstration comme suit :

Dans le cas où le deuxième photon est absorbé par l'état triplet le plus bas, on peut écrire :

$$d[A^+]/dt = k_1[T]I \quad (2)$$

$[T]$ est la concentration stationnaire de molécules à l'état triplet qui est proportionnelle à l'intensité I , si celle-ci n'est pas très élevée :

$$[T] = k_2I \quad (3)$$

Dans certains cas, on peut montrer l'exactitude de la relation (3) en vérifiant que l'intensité de la phosphorescence est proportionnelle à l'intensité de l'excitation.

Il vient donc :

$$d[A^+]/dt = k_1 k_2 I^2 \quad (4)$$

Toutefois, la relation (3) n'est pas toujours vérifiée si la durée de vie de l'état triplet est longue et si l'intensité de l'excitation devient élevée. L'état fondamental se dépeuple au profit de l'état triplet et ce dernier est lui-même dépeuplé par l'absorption de lumière qui devient plus efficace lorsque l'intensité augmente. A la limite, il y a saturation de l'état triplet et par conséquent $[T]$ ne dépend plus de l'intensité. La vitesse de photoionisation dépend alors linéairement de l'intensité bien que le processus soit biphotonique. Par conséquent, l'observation d'une loi linéaire n'exclut pas nécessairement l'intervention d'un processus à deux photons et il y a tout lieu d'être prudent dans le cas d'irradiations intenses (excitation par éclair par exemple).

Actuellement, les deux processus monophotoniques et biphotoniques sont connus. Bien que le premier fut tout d'abord avancé, c'est en fait le second, celui qui met en jeu deux photons, qui fut indiscutablement démontré en priorité.

En 1964 en effet Jousot-Dubien et Lesclaux^{19,20} ont montré que la photoionisation des composés aromatiques irradiés à basse énergie dans un verre d'acide borique était un phénomène biphotonique mettant en jeu l'état triplet des molécules comme état métastable intermédiaire. Les travaux de ces auteurs furent rapidement confirmés²¹ et d'autres cas relevant du même mécanisme furent annoncés²⁸. Il faut en particulier citer l'ensemble très complet des travaux effectués par Albrecht²² et Tsubomura²³ qui ont pris comme molécule de soluté modèle la TMPD (tétraméthylparaphénylènediamine).

Les molécules d'un soluté, et tout particulièrement celles des hydrocarbures aromatiques, lorsqu'elles sont incorporées dans un milieu vitreux dans lequel elles sont à l'abri des désactivateurs, ont une durée de vie à l'état

Tableau 1. Comparaison des durées de vie de l'état intermédiaire à celles de l'état triplet

Composé	τ phosphorescence Ac. Borique 300°K	τ état intermédiaire Ac. Borique 300°K
Phénanthrène	2,35 s	1,8 s
Naphtalène	1,65 s	1,35 s
Pyrène	0,35 s	0,30 s

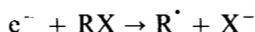
triplet qui est relativement longue. Un exemple extrême est celui du triphénylène dont la durée de vie à l'état triplet dans un verre d'acide borique est voisine de dix secondes à la température ordinaire. En irradiant dans la première bande d'absorption, une fraction importante des molécules de soluté peuvent être portées dans l'état triplet. Toutes les conditions sont alors réunies pour que l'absorption d'un deuxième photon devienne probable.

Il faut noter que le phénomène de photoionisation qui est biphotonique sous irradiation d'une lumière de faible énergie ($\lambda \sim 3$ à 4 eV) devient

monophotonique lorsque l'énergie des photons est suffisante pour exciter directement les molécules du soluté dans le continuum d'ionisation ($\lambda > 5 \text{ eV}$). Le rendement quantique de photoionisation augmente alors considérablement.

En milieu rigide, l'étape intermédiaire du processus d'absorption de deux photons successifs se trouve presque toujours être l'état triplet, étant donné sa longue durée de vie (*Tableau 1*).

Si, d'une façon générale la formation de cations radicaux par irradiation d'un soluté dispersé moléculairement dans un milieu rigide a lieu à la suite de l'absorption de deux photons dans le domaine des faibles énergies, on sait créer des conditions telles que la photoionisation soit monophotonique dans le même domaine énergétique. C'est le cas par exemple annoncé par Meyer²⁴. Cet auteur a étudié la photoionisation de la TMPD incorporée dans un film de polystyrène ou de polyméthylméthacrylate contenant un halométhane comme le dichlorométhane. L'apparition dans le spectre d'absorption du film d'une bande d'absorption du type transfert de charge montre que la TMPD est préférentiellement piégée près des molécules d'halométhane. Cependant, aucune photoproduction du radical $\text{TMPD}^{\cdot+}$, le bleu de Wurster, n'est observée, en éclairant dans la bande de transfert de charge. Le cation radical n'apparaît qu'en excitant la TMPD dans ses bandes d'absorption électroniques. Il est vraisemblable que le dichlorométhane qui est un bon capteur d'électrons :



stabilise efficacement l'électron à une distance très voisine du cation parent. De ce fait, E_A et E_C devenant importants, l'énergie nécessaire pour passer de l'état $\text{TMPD} \dots \text{Cl}_2\text{CH}_2$ à celui $\text{TMPD}^+ - \text{ClCH}_2 \dots \text{Cl}^-$ se trouve considérablement abaissée par rapport à l'énergie nécessaire pour détacher l'électron de la TMPD isolée dans une matrice et l'éloigner à l'infini.

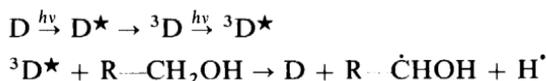
(B) Formation de radicaux neutres du solvant

Dans certains cas, l'irradiation d'un soluté, incorporé dans une matrice rigide n'absorbant pas le rayonnement, conduit à la formation non pas du cation radical, mais d'un radical issu des molécules de la matrice et corrélativement d'atomes d'hydrogène. Cette formation photosensibilisée de radicaux du solvant se révèle être également biphotonique sous irradiation de photons de basse énergie ainsi que l'ont montré différents auteurs (notamment Terenin *et al.*²⁵, Bagdasaryan *et al.*²⁶, Douzou *et al.*²⁷), les molécules à l'état triplet du soluté étant une fois de plus l'espèce métastable qui absorbe le deuxième photon.

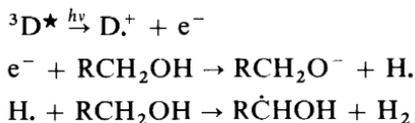
Ce sont les matrices d'alcool qui se prêtent le mieux à l'observation de la formation de radicaux du solvant lorsqu'on éclaire le soluté. Cependant, suivant la nature du soluté et plus particulièrement de son potentiel d'ionisation, on observe, soit la formation de cations radicaux du soluté, soit la formation de radicaux neutres du solvant. Ainsi, en prenant la TMPD qui s'ionise facilement, c'est le radical $\text{TMPD}^{\cdot+}$ qui apparaît sous irradiation, mais dans le cas de solutés aromatiques comme le naphthalène, les amines aromatiques, les composés d'intérêt biologiques, les colorants, il ne se

forme pratiquement pas de cations radicaux, mais des quantités importantes de radicaux neutres du solvant et d'hydrogène.

La question qui se pose actuellement est de savoir par quel mécanisme se forment les radicaux neutres du solvant. Est-ce un transfert d'énergie à partir d'un état triplet supérieur du soluté vers le solvant? Le mécanisme serait du type:



ou bien l'oeuvre de l'électron photoéjecté? D'après les travaux de Bennett *et al.*³⁷ on pourrait alors écrire:



suivi de la réapparition de D.

Les résultats obtenus à ce jour ne permettent pas de trancher avec certitude en faveur de l'un ou de l'autre de ces deux mécanismes, peut être, parce qu'ils représentent deux aspects extrêmes d'une même réalité.

ROLE DE LA MATRICE

Nul doute que la nature de la matrice dans laquelle est incorporé le soluté photosensible, de même que l'état de dispersion du soluté et la présence éventuelle d'un deuxième soluté, jouent un rôle important dans les phénomènes observés.

On distingue trois catégories principales de matrices non polymériques suivant qu'elles sont préparées à partir d'un hydrocarbure saturé, d'alcool ou un mélange à base d'alcool et à partir de mélanges aqueux. Il faut ajouter également le cas spécial de l'acide borique comme nous le verrons par la suite.

Les matrices constituées d'hydrocarbures saturés, par exemple celle préparée en refroidissant du 3-méthylpentane, sont non polaires et elles sont inertes vis à vis des électrons photoéjectés. Elles favorisent ainsi l'éloignement de l'électron du cation radical parent.

L'irradiation d'un soluté incorporé dans une telle matrice rigide conduit à la formation de cations radicaux, par un processus à deux photons si l'énergie des photons est faible et à la formation d'électrons solvatés. Les électrons piégés ont un spectre d'absorption caractéristique dont le maximum est situé vers 16000Å et qui s'étend jusque vers le visible.

Les électrons peuvent facilement être dépiégés, soit par chauffage, soit par irradiation de la matrice avec de la lumière rouge.

Si l'affinité électronique du soluté est assez grande, c'est le cas des hydrocarbures aromatiques, l'électron photoéjecté peut être capturé par le soluté pour former l'anion radical correspondant.

Dans une matrice de 3-méthylpentane le parcours moyen de l'électron photoéjecté ne dépasserait pas 50Å²⁸.

Les matrices alcooliques sont des milieux polaires dans lesquels les

électrons photoéjectés d'un soluté sont immédiatement piégés et réagissent avec les molécules d'alcool pour donner des radicaux. Les hydrocarbures aromatiques incorporés dans une matrice alcoolique à 77°K ne donnent pas de cations radicaux, ainsi que nous l'avons vu plus haut, mais photosensibilisent la décomposition du solvant par un processus à deux photons.

Lorsque le potentiel d'ionisation du soluté est très bas, par exemple dans le cas de la TMPD, on peut observer l'apparition de cations radicaux, mais on ne détecte jamais d'électron solvaté. On sait pourtant obtenir des électrons solvatés dans l'alcool. Il est probable que sous irradiation lumineuse, le rayonnement qui provoque le phénomène de photodétachement des électrons, dépiège également les électrons jusqu'à ce qu'ils aient réagi avec le milieu.

Les matrices aqueuses, milieu très polaire, ont surtout été utilisées pour

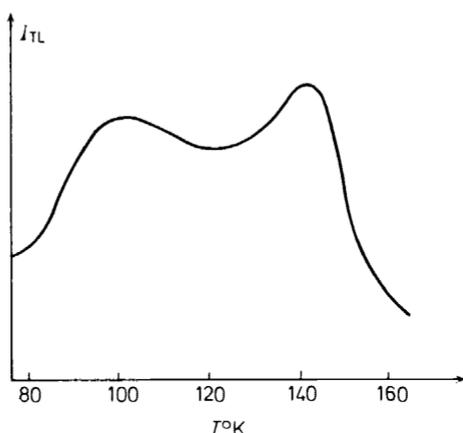


Figure 5. Variation instantanée de l'intensité de fluorescence différée consécutive à la recombinaison cation-électron en fonction de la température pour une vitesse de réchauffement de 50°/mn.

étudier l'effet de la lumière sur des solutés du type de ceux présentant un intérêt en biologie comme le tryptophane. Voir à ce sujet les mises au point récentes citées en référence²⁹.

La matrice qui, sous certains aspects, semble très intéressante pour comprendre l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsqu'on éclaire un soluté incorporé dans un milieu rigide est celle obtenue à partir de l'acide borique. Bien que les propriétés de cette matrice aient déjà été décrites par ailleurs¹⁻², nous les rappellerons car ce milieu peut servir de modèles pour des matrices polymériques qui jouiraient alors de propriétés remarquables.

Nous admettons, comme le suggèrent les travaux¹⁰ déjà cités, que la matrice d'acide borique obtenue en chauffant l'acide $B(OH)_3$ est constituée d'îlots covalents et d'îlots polaires.

Les solutés introduits dans la matrice pour rechercher leur tendance à donner des cations radicaux sont de deux types: ceux qui sont purement covalents et non polaires comme les hydrocarbures aromatiques et ceux

qui possèdent un hétéroatome comme les amines, les colorants qui sont polaires et forment facilement des liaisons hydrogènes.

Considérons la première classe des composés. Introduit dans l'acide borique fondu, il est probable qu'au refroidissement les molécules d'hydrocarbure se retrouvent plutôt dans les îlots covalents que dans les îlots polaires.

Sous irradiation, des électrons se détachent des molécules du soluté et. l'environnement immédiat étant peu polaire, ils s'éloignent pour être, soit piégés très faiblement à courte distance des cations parents, soit à la suite d'un parcours plus grand qui les conduit dans les îlots polaires, piégés très fortement et irréversiblement par les atomes d'hydrogène acide pour donner des atomes d'hydrogène. En poursuivant l'irradiation tous les atomes de solutés peuvent être photoionisés.

Si l'irradiation est conduite à 77°K, on peut mettre en évidence les deux types de pièges envisagés plus haut. D'une part, le spectre RPE révèle la présence d'atomes d'hydrogène qui disparaissent au réchauffement vers 140°K, pour donner en majeure partie vraisemblablement des molécules d'hydrogène qui s'échappent de la matrice.

D'autre part l'étude des émissions de luminescence consécutives à l'irradiation est riche en renseignements. On trouvera sur la *Figure 5* la variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différents temps d'irradiation au départ et une vitesse de réchauffement de 5°/min.

On observe deux maxima d'intensité de la luminescence pour des températures bien caractéristiques, 90°K et 140°K, qui paraissent être des propriétés de la matrice puisqu'on les observe pour tous les solutés. Le maximum de l'émission de lumière vers 90° est attribué à la recombinaison entre les cations radicaux et les électrons faiblement piégés dans les îlots covalents. Le rendement de la luminescence est élevé, mais le taux de recombinaison est extrêmement faible, car en absorption, on ne note pratiquement pas de diminution de la quantité de cations radicaux. Le maximum vers 140°K a lieu pour la température qui correspond à la libération des atomes d'hydrogène de leur piège. La luminescence a un faible rendement et son origine n'est pas encore bien définie.

Ainsi, la facilité avec laquelle un carbure aromatique est photoionisé dans une matrice d'acide borique n'est pas due uniquement au fait que la matrice possède des atomes d'hydrogène acide qui captent efficacement les électrons photoéjectés puisque cette même facilité n'est pas observée dans les matrices d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou d'acide polyméthyl méta acrylique. Le caractère acide de ces matrices et la durée de vie de l'état triplet des solutés qui y sont dissous sont comparables à ce qu'on observe dans l'acide borique. On doit admettre alors que c'est l'hétérogénéité de la matrice qui joue le rôle fondamental et, en particulier, le fait que l'électron peut être piégé chimiquement à une distance relativement grande du cation parent excluant pratiquement toute recombinaison, par exemple à la température ambiante où les atomes d'hydrogène doivent se combiner immédiatement pour donner les molécules H₂.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que les composés comportant un hétéroatome, les amines et les colorants par exemple, ne sont pratiquement

pas photoionisées dans l'acide borique. En effet, il faut supposer dans ce cas, qu'au refroidissement, l'amine a plus tendance à se trouver dans les îlots polaires liés à des atomes d'oxygène par des liaisons hydrogène que dans les îlots covalents. Mais alors la situation est identique à celle rencontrée lorsqu'on incorpore un soluté dans une matrice acide homogène.

On peut avancer deux autres arguments en faveur du piégeage des électrons photoéjectés loin des cations parents. Premièrement, l'abaissement de l'énergie de photoionisation qui est de l'ordre de 2,3 eV est relativement faible, compte tenu de l'énergie importante libérée par la formation des atomes d'hydrogène. Deuxièmement, la mesure de l'énergie de photoionisation conduit à des valeurs identiques à 77°K ou à température ambiante, ce qui semble indiquer que le piégeage chimique pratiquement n'intervient pas dans le bilan énergétique.

EFFETS D'AGREGATION DU SOLUTE

Les phénomènes décrits plus haut concernent des solutés dispersés moléculairement dans un milieu rigide. Que se passe-t-il si des agrégats se forment dans le milieu au moment de la rigidification?

Nous rappellerons pour mémoire la photodimérisation de la thymine dans une matrice d'eau gelée, en dessous de $-0,02^{\circ}\text{C}$. Les molécules de thymine, chassées des cristaux de glace qui se forment au refroidissement, se rassemblent en agrégats. L'irradiation de la matrice conduit alors à la formation de dimères de thymine³⁰.

De même, pour observer la réaction photochimique entre l'acridine A et l'acridane AH_2 en milieu rigide, il faut que le milieu cristallise, de manière à amener les molécules au contact dans des agrégats :



Cette réaction n'a pas lieu en milieu vitreux où les molécules sont moléculairement dispersées³¹.

Un autre cas est celui où l'on ajoute délibérément dans le mélange en fusion par exemple un dimère, de manière à geler une configuration moléculaire particulière. C'est ainsi que Chandross et coll.³² ont introduit dans différentes matrices les dimères de dérivés aromatiques, de manière à pouvoir alternativement photodissocier les dimères :



ou photodimériser les monomères :



les crochets indiquant que la réaction a lieu dans la cage du solvant rigide. Les auteurs ont pu ainsi préciser les possibilités de formation d'excimères de nombreux composés aromatiques.

Un cas tout à fait différent est celui décrit par Ewald³³. Il s'agit d'un phénomène tout d'abord observé par Lim et coll.³⁴ en étudiant à 77°K les émissions de longue durée de colorants dissous dans des solutions alcooliques vitreuses. Outre les émissions ordinaires de fluorescence et de phosphorescence du colorant, on observe à 77°K avec un phosphoroscope, une émission de

longue durée dont la composition spectrale comprend, en plus de la fluorescence du colorant, une large bande sans structure dont une partie se situe nettement à de plus courtes longueurs d'onde que la fluorescence.

À la suite de leurs travaux sur la photoionisation de la proflavine et de l'acriflavine avec un rayonnement de 365 nm, qui produit le phénomène de luminescence de longue durée, Lim et coll. ont proposé que le mécanisme primaire de la luminescence de longue durée, excitée à 365 nm, soit une photoionisation à un photon d'excitation, suivie d'une recombinaison radiative entre radicaux cations et électrons, après une certaine durée de piégeage des électrons.

L'interprétation du phénomène est en fait plus complexe et pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux, Ewald et Durocher³⁵ ont été amenés à proposer un mécanisme dans lequel la photoionisation n'a pas lieu à partir d'un monomère de colorants (contredit par le bilan énergétique), mais d'agrégats de colorants. En effet, ils montrent³⁸ avec le cristal d'anthracène qu'un tel mécanisme est possible et conduit à une émission de recombinaison analogue à celle des solutions rigides de colorants. L'abaissement du potentiel d'ionisation par rapport à l'état monomère est alors très important (2,5 à 3 eV) puisqu'il suffit d'atteindre la première bande de conduction du cristal pour obtenir la séparation de charges, le piégeage et la recombinaison radiative. Dans le cas des verres, les colorants se retrouvaient, en partie, sous forme agrégée après la congélation. Un exemple de cette agrégation après la congélation est donnée dans le cas de cyanines par le très récent travail de Cooper et Liebert³⁹. Ces agrégats de colorants serviraient de support à la photoionisation (autoionisation dans un état singulet excité de l'agrégat) avec des photons de faible énergie. Il est probable que l'électron est piégé, soit au sein de l'agrégat, soit aux interfaces agrégats-solvant. En effet, le phénomène est observé dans l'éthanol pur, milieu bien connu comme extincteur des luminescences de recombinaison, à la suite du piégeage définitif des électrons.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Lesclaux et J. Jousset-Dubien, *Organic Molecular Photophysics*, Ed. J. B. Birks; Wiley: New York (à paraître).
- ² J. Jousset-Dubien et R. Lesclaux, *Israël J. Chem.* **8**, 181-207 (1970).
- ³ B. G. Achhammer, M. Tryon et G. M. Kline, *Kunststoffe*, **49**, 600 (1959).
- ⁴ G. E. Ashby, *J. Polym. Sci.* **50**, 99 (1961).
- ⁵ A. M. Trozzolo et F. H. Winslow, *Macromolecules*, **1**, 98 (1968).
- ⁶ G. N. Lewis et D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2801 (1942).
- ⁷ G. N. Lewis et J. Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 520, 2419-2424 (1943).
- ⁸ A. Martinez et D. Dornagnac, *J. Chim. Phys.* **66**, 817 (1969).
- ⁹ B. Muel, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **255**, 3149 (1962).
- ¹⁰ H. Greenspan et J. E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **69**, 2466 (1965).
- ¹¹ J. L. Parson et M. E. Milberg, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 326 (1960).
- ¹² F. Dupuy, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 537 (1972).
- ¹³ F. Smith, J. Smith et S. P. Meglym, *Rev. Sci. Instrum.* **33**, 1367 (1962).
- ¹⁴ C. David, P. Janssen et G. Geuskens, *Internat. J. Radiat. Chem.* **4**, 51 (1972).
- ¹⁵ N. Geacintov, G. Oster et T. Cassen, *J. Opt. Soc. Amer.* **58**, 1217 (1968).
- ¹⁶ P. Bennema, G. J. Hooijink, J. M. Lupinski, L. J. Dosterhoff, P. Sellaer et J. D. van Voorst, *Molec. Phys.* **2**, 431 (1959).
- ¹⁷ M. Magat, *J. Chim. Phys.* **63**, 143 (1966).

- ¹⁷ L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.* 5001 (1957).
- ¹⁸ A. Bernas, 3ème Conférence Internationale de Photosensibilisation dans les Solides—Sarlat: France (1971).
- ¹⁹ J. Joussot-Dubien et R. Lesclaux, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **258**, 4260 (1964).
- ²⁰ R. Lesclaux et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.* **61**, 1147 (1964).
- ²¹ J. P. Ray et R. D. S. Hamilton, *Nature, London*, **206**, 1040 (1965).
- ²² P. M. Johnson et C. A. Albrecht, *The Chemistry of Ionization and Excitation*, p 91, G. R. A. Johnson et G. Scholes Ed. Taylor and Francis: London (1967).
- ²³ H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 3604 (1969).
- ²⁴ W. C. Meyer, *J. Phys. Chem.* **74**, 2122 et 2127 (1970).
- ²⁵ V. J. Kholmogorov, E. V. Baranov et A. N. Terenin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **149**, 142 (1963).
- ²⁶ Kh. S. Bagdasar'yan, V. I. Muromtsev et S. A. Sinitsyna, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152**, 349 (1963).
- ²⁷ P. Douzou et M. Ptak, *J. Chim. Phys.* **61**, 181 (1964).
- ²⁸ A. C. Albrecht, *Accounts Chem. Res.* **2**, 238 (1970).
- ²⁹ L. Kevan, *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, pp 13 et 57. Masson: Paris (1969).
- ³⁰ A. A. Lamola et J. Eisinger, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.* **59**, 46 (1968).
- ³¹ S. Nüzuma et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1090 (1968).
- ³² E. A. Chandross, *J. Chem. Phys.* **43**, 4175 (1965).
- E. A. Chandross et T. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2421 (1972).
- ³³ M. Ewald, D. Lavalette et B. Muel, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **267 (B)**, 447 (1968).
- ³⁴ E. C. Lim, C. P. Lazzara, M. Y. Yang et G. W. Swanson, *J. Chem. Phys.* **48**, 970 (1965).
- ³⁵ M. Ewald et G. Durocher, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 479 (1971); **12**, 385 (1971).
- ³⁶ S. Leach et E. Migirdicyan, *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, tome 9, p 117, Masson: Paris (1966).
- ³⁷ J. E. Bennett, B. Mile et A. Thomas, *J. Chem. Soc. (A)*, 1399 (1967).
- ³⁸ M. Ewald et G. Durocher, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 385 (1971).
- ³⁹ W. Cooper et N. B. Liebert, *Photogr. Sci. Engng.* **16**, 25 (1972).