



HAL
open science

Dynamique de solvation des molécules

J.-C. Mialocq, T. Gustavsson, S. Pommeret

► **To cite this version:**

J.-C. Mialocq, T. Gustavsson, S. Pommeret (Dir.). Dynamique de solvation des molécules. Gustavsson Thomas et Mostafavi Mehran. CNRS Editions, pp.1, 2007. hal-00192673

HAL Id: hal-00192673

<https://hal.science/hal-00192673>

Submitted on 29 Nov 2007

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.

Dynamique de solvation des molécules

Jean-Claude Mialocq, T. Gustavsson et S. Pommeret

CEA/Saclay, DSM/DRECAM/SCM/Laboratoire Claude Fréjacques (URA 331 CNRS)

F-91191 Gif-sur-Yvette cedex (France)

Résumé

La solvation des molécules et des ions est clairement observable dans leurs spectres d'absorption et/ou de fluorescence. Les interactions soluté-solvant seront décrites sur quelques exemples d'analyses statique et dynamique à l'échelle de temps femtoseconde, des déplacements solvatochromiques. Les solutés choisis (DCM, aminocoumarines, DMABI, 9,9'-bianthryl, styryl 8) sont choisis pour leur intérêt pédagogique et pour leurs réelles applications.

Introduction

Parallèlement à la recherche de la pierre philosophale, les alchimistes travaillèrent à celle d'un solvant universel, appelé « *menstruum universale* » par Paracelse (1493-1541). L'une des premières règles de la chimie « *similia similibus solvuntur* » met en lumière la compatibilité en solution de substances de même nature [1]. L'effet de la solvation des molécules et des ions est clairement observable dans leurs spectres d'absorption et/ou de fluorescence [2]. En effet, les spectres en solution sont déplacés par rapport aux spectres en phase gazeuse, vers le rouge ou vers le bleu selon les propriétés du solvant, sa polarité en particulier. Ce phénomène est appelé « déplacement solvatochromique ». Les analyses statique et dynamique (en fonction du temps) des déplacements solvatochromiques révèlent des interactions soluté-solvant très différentes dans l'état électronique fondamental et dans l'état électronique excité et permettent leur description quantitative. Les composés neutres (DCM, amino-coumarines, DMABI, 9,9'-bianthryl) ou cationiques (le styryl 8) et les anions comme l'électron solvate et l'anion benzophénone constituent de bons exemples. Ces composés ont été l'objet d'études fondamentales souvent motivées par les applications réelles ou potentielles, la photosensibilisation en photographie [3-5], la scintillation liquide pour la détection des rayonnements γ , β ou α [6], les colorants laser utilisés comme milieu amplificateur ou comme absorbant saturable pour le déclenchement des lasers ou la génération d'impulsions pico- ou

femtoseconde [7, 8], les sondes moléculaires fluorescentes de systèmes polymériques, micellaires, biologiques [9], les photosensibilisateurs en thérapie photodynamique, l'optique non-linéaire et l'électronique moléculaire.

Les expériences de spectroscopie laser femtoseconde en fluorescence et en absorption permettent de décrire les processus de relaxation des solutés et du solvant. Simultanément, sont clairement identifiés les processus de relaxation intramoléculaire du soluté (rotation autour d'une liaison C-N, photoisomérisation trans-cis autour d'une double liaison, relaxation vibrationnelle), de relaxation intermoléculaire (transfert de l'énergie vibrationnelle au solvant, ...). Des revues récentes traitent des études laser femtoseconde de la solvation et de la dynamique de relaxation intramoléculaire de fluorophores dans les liquides [10, 11].

L'influence du solvant ne se limite pas à un changement de couleur lié au déplacement et à l'intensité du spectre (solvatochromisme [2, 10, 11]) d'absorption (chromophore) ou de fluorescence (fluorophore) ; l'influence du solvant « libre » ou « confiné », quand il est à l'intérieur de micelles inverses ou des pores nanométriques des zéolithes ou de verres poreux [12], est déterminante car la solubilité et la réactivité des solutés dépendent des propriétés du solvant [1, 12]. Le chimiste peut donc moduler la réactivité chimique des solutés.

1. Interactions soluté-solvant

De nombreux travaux ont été menés pour quantifier et rationaliser les effets des interactions soluté-solvant sur les propriétés physicochimiques et sur la réactivité. Ces travaux ont conduit à la définition de paramètres solvatochromiques tels que δ_H , le paramètre de solubilité d'Hildebrand [1, 13], le nombre Z de Kosower basé sur le solvatochromisme de l'iodure du 1-éthyl-4-(méthoxycarbonyl)pyridinium et défini par la position (en kcal mol⁻¹) du maximum de sa première bande d'absorption [1], l'échelle $E_T(30)$ de Dimroth et Reichardt définie par la position (en kcal mol⁻¹) du maximum de la première bande d'absorption d'une bétaine (le 2-6-diphényl-4-(2,4,6-triphényl-1-pyrido)phénolate [1, 2], les échelles empiriques proposées par Kamlet et Taft, π^* indice de polarité/polarisabilité et α, β qui décrivent respectivement l'acidité (caractère donneur de liaison hydrogène) et la basicité (caractère accepteur de liaison hydrogène) du solvant [13].

1. 1 Modèles de solvation du continuum diélectrique

Les déplacements solvatochromiques résultent de la différence des énergies de solvation entre les deux états électroniques impliqués dans les transitions en absorption ou en fluorescence, l'état électronique fondamental S_0 et l'état électronique excité S_1 dont les moments dipolaires peuvent être très différents. En pratique la première couche de solvation compte pour plus de 90% de l'énergie de solvation et le reste des molécules de solvant pour moins de 10% [2]. Les interactions dipolaires sont les plus fortes mais il ne faut pas oublier le rôle d'interactions spécifiques comme les liaisons hydrogène. Les déplacements solvatochromiques sont souvent exprimés en fonction des propriétés macroscopiques du solvant, telles que la constante diélectrique statique D et l'indice de réfraction n , à partir de modèles de solvation. Les plus utilisés sont les modèles du continuum diélectrique de Born pour les interactions ion-dipôle et le modèle d'Onsager pour les interactions dipôle-dipôle (Champ de réaction d'Onsager). Ils considèrent des molécules sphériques de charge q ou de moment dipolaire μ_M au centre de la molécule de soluté. Les énergies de solvation sont données respectivement par les équations de Born [1] et d'Onsager [2] (ci-dessous en unités cgs) :

$$E_{solv}^{ion} = -\frac{q^2}{2a} F(D) \quad (\text{Born}) \quad (1)$$

$$E_{solv}^{dipole} = -\frac{\mu_M^2}{2a^3} f(D) \quad (\text{Onsager}) \quad (2)$$

où a est le rayon de la cavité sphérique qui contient la molécule de soluté, $F(D)$ et $f(D)$ sont des fonctions de la polarité du solvant, qui représentent les intensités relatives du champ électrique subi par l'ion ou le dipôle en réaction au champ de polarisation du soluté sur le solvant. Ce sont des nombres sans dimension compris entre 0 et 1 parce que le champ de réaction du solvant polarisé ne peut pas être supérieur au champ électrique exercé par le soluté sur le solvant en vertu de la loi de conservation de l'énergie. Dans les équations (1, 2), le facteur $1/4\pi\epsilon_0 = 8.99 \times 10^9$ du système SI est omis et les moments dipolaires sont exprimés en Debye ($1 \text{ D} = 3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$).

Ces énergies, calculées en considérant l'équilibre thermodynamique du système soluté-solvant, correspondent à une solvation statique, indépendante du temps. Cependant lors des transitions électroniques en moins de 10^{-16} s (temps de saut de l'électron sur quelques Å à la vitesse de la lumière), il faut aussi considérer la polarisabilité électronique du solvant qui

répond instantanément et l'orientation du dipôle plus lente qui dépend de la viscosité du solvant. La fonction de polarité du solvant comprend alors deux termes, l'un $f(n^2)$ relié à la polarisabilité électronique α au travers de l'indice de réfraction, l'autre représentant l'orientation du dipôle via la constante diélectrique statique D .

L'énergie de solvation du dipôle est alors :

$$E_{solv}^{dipole} = -\frac{\mu_M^2}{2a^3} \left[f(D) - f(n^2) \right] \quad (3)$$

où la fonction d'Onsager $f(D) = 2(D-1)/(2D+1)$ est peu différente de la fonction de Debye $f(D) = (D-1)/(D+2)$ [2].

Dans le modèle du champ de réaction d'Onsager, on prend en compte le moment dipolaire total de la molécule de soluté ; il est la somme d'un moment dipolaire « rigide » μ_r et d'un moment induit lié à la polarisabilité de la molécule $\mu = \mu_r + \alpha R$ où R est le champ de réaction d'Onsager [2].

Le déplacement des spectres de fluorescence par rapport aux spectres d'absorption est souvent analysé avec l'équation (5) selon la théorie de Lippert et de Mataga [14] en fonction du paramètre Δf du solvant. L'équation (5) permet de calculer le changement de moment dipolaire de la molécule de soluté quand elle passe de l'état électronique fondamental à l'état excité fluorescent.

$$\Delta f = \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (4)$$

$$h\nu_{abs} - h\nu_{fluo} = \frac{2}{a^3} (\mu^* - \mu)^2 \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \quad (5)$$

Comme les molécules de soluté peuvent être plus polaires ou moins polaires dans l'un ou l'autre des deux états électroniques fondamental et excité, il est en fait utile d'étudier l'effet de la polarité du solvant à la fois sur leurs spectres d'absorption et sur leurs spectres de fluorescence.

1. 2 Structure de solvation d'un soluté dans un solvant polaire : rôle du potentiel électrostatique soluté-solvant

Dans les premières études de la solvation, le soluté était représenté comme un dipôle ponctuel mais le modèle du dipôle ponctuel n'est pas suffisant à l'échelle moléculaire. Un traitement microscopique du soluté et du solvant est nécessaire pour atteindre une compréhension plus précise de la structure et de la dynamique de solvation. Un bon exemple est l'étude de M. Diraison et coll. [15] par simulation en dynamique moléculaire. En choisissant pour solvant polaire, l'acétonitrile qui n'est ni donneur, ni accepteur de liaison hydrogène et pour soluté, la 7-diéthylamino-4-méthylcoumarine (coumarine 1), dans ses états électroniques S_0 et S_1 , ils ont considéré trois potentiels d'interaction soluté-solvant qui contiennent tous le même Lennard-Jones mais différentes interactions électrostatiques. Ils ont ainsi montré que la structure du solvant autour du soluté dépend fortement du potentiel électrostatique soluté-solvant, ce qui illustre le rôle crucial du champ électrique local. Une description précise de la distribution de charge du soluté est donc nécessaire.

2. Dynamique de relaxation à l'échelle de temps femtoseconde

L'avènement des sources laser à impulsions femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) a permis d'« observer » en temps réel et à température ordinaire, les mouvements des atomes et des molécules, d'accéder à leurs changements de conformation et à la relaxation du solvant, processus qui auparavant ne pouvaient être approchés qu'à basse température et à l'échelle nanoseconde [16]. En spectroscopie d'absorption, le spectre différentiel expérimental résulte du blanchiment du spectre d'absorption de l'état fondamental S_0 par dépeuplement, de l'apparition des spectres d'absorption d'un ou de plusieurs états vibroniques (électroniques et vibrationnels) excités et parfois du spectre d'émission stimulée de l'état excité S_1 par amplification de la lumière d'analyse dans sa bande spectrale de fluorescence. Par contre, la spectroscopie de fluorescence ne rend compte que de la population de l'état fluorescent S_1 . Des travaux portent aussi sur la fluorescence de l'état S_2 de plus courte durée de vie.

2. 1 La détection à l'échelle de temps femtoseconde

Aux échelles de temps pico- et femtoseconde, les photodétecteurs classiques, même les plus rapides, ont un temps de réponse trop long pour la résolution temporelle désirée. Les

expérimentateurs ont alors recours aux techniques laser pico- et femtoseconde en réalisant des expériences « pompe-sonde » ou en utilisant des « portes » dont le temps d'ouverture est la durée de l'impulsion brève laser. Les premières études expérimentales en fluorescence ont été menées à l'échelle de temps picoseconde puis avec une résolution subpicoseconde [17-26]. La résolution temporelle femtoseconde rendue n'a vraiment été effective qu'à partir du moment où les expérimentateurs ont dominé les corrections temporelles pour les effets de dispersion des vitesses de groupe dans les milieux optiques traversés, le solvant lui-même, les faces d'entrée et de sortie de la cellule contenant l'échantillon, les lentilles qu'ils ont remplacées par des optiques réfléchives, et les filtres optiques [27-35].

Le principe des expériences « pompe-sonde » est le suivant : une première impulsion laser ultra-brève, la pompe, vient perturber le système chimique, marquant ainsi l'origine des temps de l'expérience. Une seconde impulsion laser, la « sonde », vient ensuite analyser le système après un certain délai temporel Δt . En spectroscopie d'absorption, la sonde est un continuum de lumière [36] généré par une impulsion laser intense dans un liquide (eau, jet d'éthylène-glycol) ou une lame de fluorure de calcium (CaF_2). En spectroscopie de fluorescence, l'impulsion laser à la fréquence fondamentale est utilisée pour faire la somme des fréquences de cette impulsion et de la fluorescence dans un cristal optique non-linéaire [37], le plus souvent le BBO (β -borate de barium) [38]. Ces spectres d'absorption ou de fluorescence sont les signatures des espèces chimiques transitoires générées par l'impulsion pompe et l'évolution de ces spectres en fonction du délai temporel permet d'étudier les cinétiques des processus photophysiques (solvatation) ou photochimiques (réactivité) de ces espèces extrêmement fugaces. Le délai Δt est modifié par incréments successifs de quelques femtosecondes, en allongeant le temps de parcours du faisceau sonde de quelques micromètres, en général par le déplacement d'un système de miroirs montés sur une platine de translation. La résolution temporelle est donnée par la convolution des deux impulsions. Il est toutefois important de se rappeler qu'en spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde, les effets de modulation croisée de phase peuvent introduire un artefact autour de l'instant $t = 0$, à cause de l'intensité laser de la pompe qui pouvant atteindre 10 GW/cm^2 , module en fonction du temps la partie réelle de l'indice de réfraction du milieu [39-48]. Le plus souvent, la contribution de la fenêtre de la cellule est la plus importante parce que la fenêtre (1,25 mm) est plus épaisse que la couche de solvant (0,1-0,5 mm). Quand l'impulsion pompe et l'impulsion sonde, le continuum de lumière blanche, se recouvrent autour du temps

zéro, cette modulation de l'indice est vue par le faisceau sonde, ce qui entraîne une modulation de sa phase en fonction du temps, donc un changement spectral.

2. 2 Relaxation des systèmes chimiques soluté-solvant

Quand une molécule de soluté est soumise à une excitation lumineuse dont l'énergie est égale à l'énergie de transition de son état électronique fondamental S_0 à son premier état électronique excité S_1 ou à un état électronique excité S_n , la molécule est excitée, son nuage électronique et la polarisation électronique des molécules du solvant environnant prennent de façon quasi-instantanée, en moins de 10^{-15} seconde, une nouvelle configuration. Les positions des noyaux en revanche restent identiques à celles qu'ils occupaient dans la configuration de l'état fondamental (Principe de Franck-Condon). Le système excité étant hors d'équilibre, il évolue alors vers une géométrie plus stable de la molécule de soluté et comme les interactions soluté-solvant dépendent de l'état électronique du soluté, en particulier de son moment dipolaire, la cage de solvant évolue aussi vers une nouvelle géométrie. Il est commode d'étudier ces processus de relaxation dans le domaine spectral UV-visible où des solutés, en particulier les colorants, présentent des bandes intenses en absorption et en fluorescence. La position et l'intensité de ces bandes résultent de la délocalisation des électrons π sur les chaînes de simples et doubles liaisons alternées [49, 50]. Des processus intramoléculaires (rotation possible d'un groupement dialcoylamino autour de la simple liaison C-N ou isomérisation trans-cis de la molécule) et des processus intermoléculaires (réorganisation de la cage de solvant) peuvent intervenir simultanément. Pendant ces processus de relaxation ultrarapides à l'échelle femtoseconde et jusqu'à quelques picosecondes, les molécules peuvent émettre une fluorescence dont les caractéristiques spectrales, longueur d'onde du maximum et largeur du spectre de fluorescence, renseignent sur les cinétiques de relaxation. La durée de vie de fluorescence est en général plus longue, à l'échelle nanoseconde, contrôlée à la fois par le processus purement radiatif et les processus non-radiatifs (conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$, passage inter-système à l'état triplet $S_1 \rightarrow T_1$) ou inhibition (quenching) de la fluorescence en présence d'un inhibiteur ou « quencheur », tel que le dioxygène, un accepteur d'énergie ou d'électron ou encore un donneur d'électron) [51].

La dynamique de relaxation du solvant est due à sa réorientation pour accommoder au mieux la nouvelle distribution de charge dans l'état électronique excité. Les modèles théoriques sont basés sur la théorie de la polarisation des diélectriques liquides [52]. Ainsi,

selon la représentation du continuum diélectrique, la relaxation du solvant autour d'un dipôle nouvellement créé se produit avec un « temps de relaxation longitudinal » :

$$\tau_L = \frac{2\varepsilon_\infty + \varepsilon_C}{2\varepsilon_S + \varepsilon_C} \tau_D \quad (6)$$

où τ_D est le temps de relaxation diélectrique macroscopique de Debye, ε_∞ et ε_S sont respectivement les constantes diélectriques à fréquence infinie (optique) et à fréquence nulle (statique) et ε_C est la constante diélectrique de la cavité sphérique qui contient la molécule de soluté [53-55]. Les résultats expérimentaux ont montré que la dynamique de solvation est plus complexe puisqu'elle est clairement non-exponentielle dans la plupart des cas. Des théories microscopiques ont pris en compte les aspects moléculaires du solvant, l'approximation sphérique moyenne dynamique [56-59], les théories de diffusion généralisées [60, 61]. Des modèles de continuum diélectrique inhomogène ont été considérés [62]. Enfin les simulations en dynamique moléculaire ont largement contribué à la compréhension de la dynamique de solvation [63-66]. Il semble reconnu que les mouvements de translation [61] et les mouvements inertiels [63-66] du solvant conduisent à une relaxation plus rapide. La relaxation initiale très rapide du solvant en moins de 0,2 ps a été représentée par une fonction gaussienne et compte pour 80% de la relaxation totale [27, 28].

2. 3 Déplacement de Stokes du spectre de fluorescence en fonction du temps

La configuration du solvant autour d'une molécule de soluté à l'état électronique fondamental est dite « relaxée ». La transition « verticale » en absorption porte la molécule de soluté dans un état singulet excité de Franck-Condon dont le moment dipolaire est différent de celui de l'état fondamental. La configuration du solvant évolue alors vers un nouvel état d'équilibre qui entraîne la stabilisation en énergie de l'état fluorescent. On peut la décrire en fonction du temps en analysant le déplacement de Stokes du spectre de fluorescence à l'aide de la fonction $c(t)$:

$$c(t) = \frac{\bar{\nu}(t) - \bar{\nu}(\infty)}{\bar{\nu}(0) - \bar{\nu}(\infty)} \quad (7)$$

où $\bar{\nu}(t)$, $\bar{\nu}(0)$ et $\bar{\nu}(\infty)$ sont les fréquences caractéristiques aux instants t , $t = 0$ et $t = \infty$, exprimées en nombres d'onde moyens (premiers moments ou centres de gravité) des bandes de fluorescence [9, 10, 29, 32] :

$$\bar{\nu}(t) = \int_{bande} I(\nu, t) \nu d\nu / \int_{bande} I(\nu, t) d\nu \quad (8)$$

$I(\nu, t)$ représente l'intensité de fluorescence par unité de nombre d'onde au nombre d'onde ν et à l'instant t .

Le spectre de fluorescence est souvent ajusté avec une fonction lognorm (Equation (9)) [33]. La fréquence du barycentre et la largeur à mi-hauteur sont données respectivement par les relations (10) et (11).

$$f(\nu) = c e^{-\beta^2 \left[\ln \left(\frac{\nu-a}{b} \right) \right]^2} \quad (9)$$

$$\bar{\nu} = a + b e^{\frac{3}{4\beta^2}} \quad (10)$$

$$fwhm = 2b \sinh \left(\frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta} \right) \quad (11)$$

2. 4 Cas de molécules plus polaires dans l'état électronique excité que dans l'état fondamental

C'est le cas le plus couramment rencontré, avec les colorants « styryl » dont le plus représentatif est le 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-(diméthylamino)styryl)-4H-pyrane (DCM), les coumarines, etc. Souvent ce sont d'excellents colorants laser, dont le gain efficace est dû au grand déplacement de Stokes du spectre de fluorescence par rapport au spectre d'absorption [7, 8], qui résulte des interactions soluté-solvant fort différentes dans l'état fluorescent et dans l'état fondamental. Ainsi, le DCM est un excellent colorant laser accordable sur une large plage spectrale dans le rouge [7, 8, 67]. Son moment dipolaire à l'état fondamental S_0 est élevé (5,6 Debye) mais il est encore supérieur (26,3 Debye) à l'état excité S_1 [67, 68]. L'efficacité de la photoisomérisation trans→cis du DCM change aussi avec la polarité du solvant : elle est très efficace dans les solvants polaires et peu efficace dans les solvants non polaires [68, 69]. Des calculs CS INDO MRCI des surfaces d'énergie potentielle ont permis d'analyser les rotations autour de la double liaison et de la liaison C-N mais la description des effets du solvant est demeurée incomplète [70]. La rotation autour de la liaison C-N pouvait donner lieu à un changement de conformation d'un état localement excité (LE) à un état excité « twisté » de transfert de charge intramoléculaire (TICT) comme dans le

diméthylaminobenzonitrile DMABN) ou à un état excité plan (PICT). Pour identifier ces processus, le DCM a donc été l'objet de nombreuses études pico- et femtoseconde [29, 30, 32] dont on trouvera le résumé dans les articles de revue [9, 10]. Dans le méthanol, le déplacement du spectre de fluorescence est supérieur à 2000 cm^{-1} . La fréquence moyenne du barycentre se déplace selon une loi que l'on peut assimiler à la somme de deux exponentielles décroissantes, une rapide dont la constante de temps est de 175 fs, une lente dont la constante de temps est de 3,2 ps (Figure 2) [29]. Dans le chloroforme, le déplacement spectral est lent et inférieur à 100 cm^{-1} .

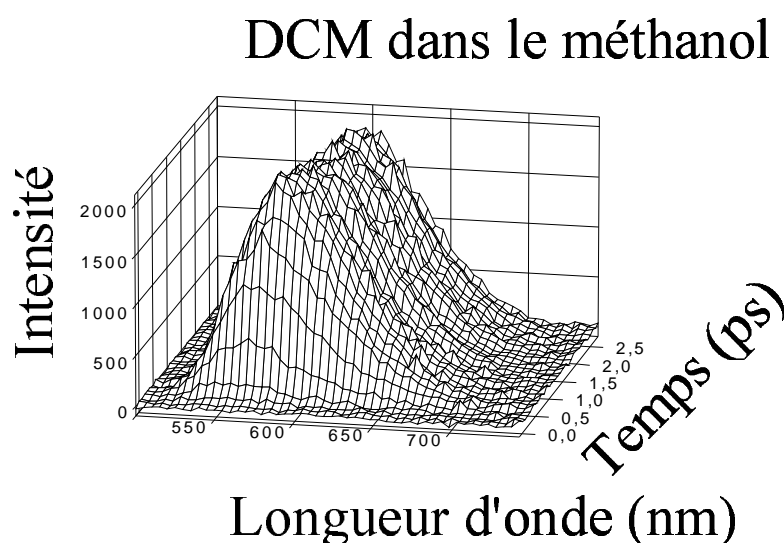


Fig. 1. Spectres de fluorescence résolus en temps du DCM dans le méthanol

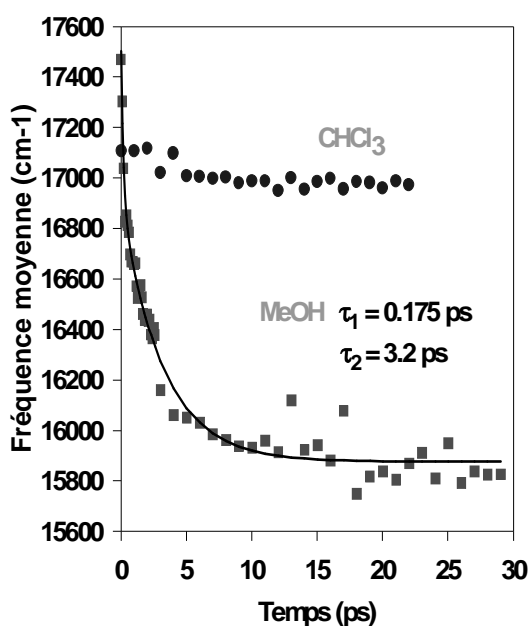


Fig. 2. Déplacement des spectres de fluorescence du DCM au cours du temps.

Par ailleurs comme le montre la figure 3, les spectres de fluorescence présentent un net rétrécissement d'environ 250 cm^{-1} que l'on analyse à mi-intensité [29]. Légèrement plus lent dans le méthanol ($\tau = 10 \text{ ps}$) que dans le chloroforme ($\tau = 7 \text{ ps}$), il est interprété comme un refroidissement vibrationnel par transfert de chaleur de la sonde « thermomètre moléculaire » au solvant [71, 72].

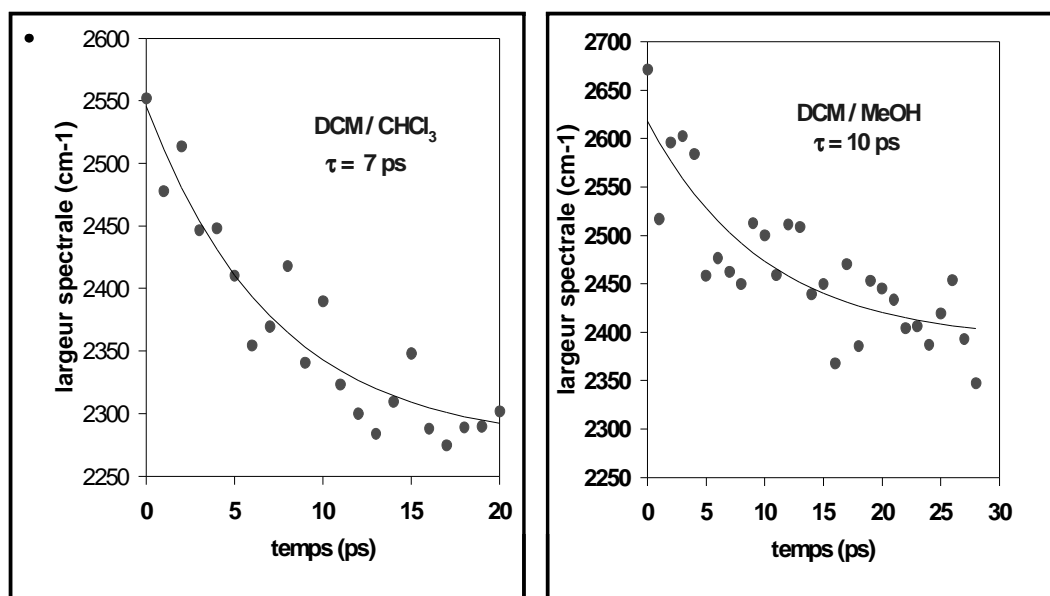
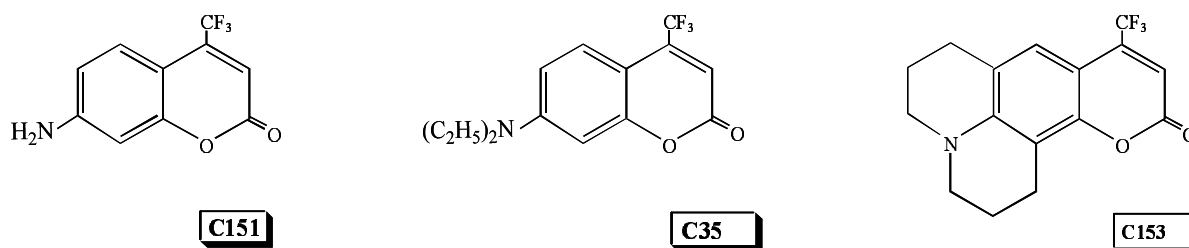


Fig. 3. Rétrécissement des spectres de fluorescence du DCM au cours du temps dans le méthanol et dans le chloroforme.



Les 7-aminocoumarines présentées ci-dessus sont des colorants laser dans le domaine spectral bleu-vert. Elles sont aussi des sondes moléculaires en biologie. Sur l'azote porteur d'un doublet d'électrons libres peuvent être substitués des groupements méthyl, éthyl (C35), etc [7, 8, 33]. La rotation autour de la liaison C-N peut être empêchée comme dans le cas du groupement julolidine (C153). Par ailleurs, une plus grande stabilité est obtenue avec la substitution en position 4 par un groupement trifluorométhyl qui comparé au groupement

méthyl, induit un déplacement vers le rouge des spectres d'absorption et de fluorescence. Le caractère de transfert de charge intramoléculaire de l'état excité S_1 augmente avec le degré d'alcoylation du groupement amino. Parce que leur moment dipolaire augmente dans l'état excité, ces aminocoumarines sont généralement considérées comme d'excellentes sondes pour l'étude de la relaxation du solvant, en particulier quand la rotation autour de la liaison C-N est empêchée, comme dans le cas de la coumarine rigidifiée C153. Les spectres de fluorescence résolus en temps de la coumarine 151 dans le méthanol sont représentés dans la figure 4 [33].

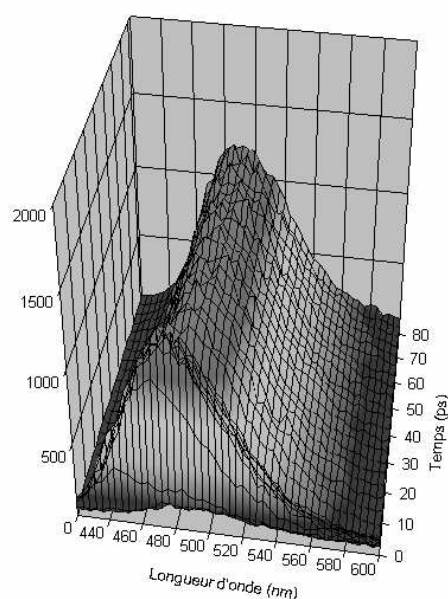


Fig. 4. Spectres de fluorescence résolus en temps de la coumarine 151 dans le méthanol

Les déplacements de Stokes des spectres de fluorescence des coumarines C35, C151 et C153 dans le méthanol et le DMSO en fonction du temps sont représentés dans la figure 5 [33]. Il y a très peu de différence d'une coumarine à l'autre. Par contre, les deux solvants montrent un comportement différent ; la relaxation est plus lente dans le méthanol, donneur de liaisons hydrogène. Les déplacements en fonction du temps ont été ajustés avec des fonctions, sommes de trois exponentielles décroissantes. La composante la plus rapide avec une constante de temps de l'ordre de 50 fs compte pour 60% et 70% respectivement dans le cas du méthanol et du DMSO. Le déplacement spectral pendant la composante lente associée à la somme des deux autres exponentielles est semblable au déplacement calculé avec le traitement de Kamlet et Taft, surtout dans le cas de la C151. Pour résumer les conclusions de ce travail, après la rupture initiale des liaisons hydrogène et la relaxation dipolaire inertielle ultra-rapide en moins de 50 fs, la relaxation diffusionnelle du solvant et la re-formation de

liaisons hydrogène en particulier sur le groupement carbonyle rendent compte de la composante lente [33].

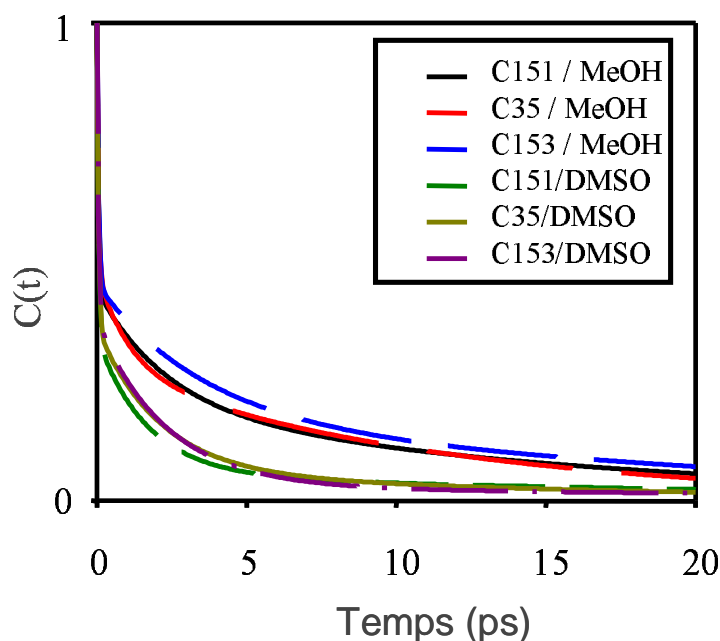


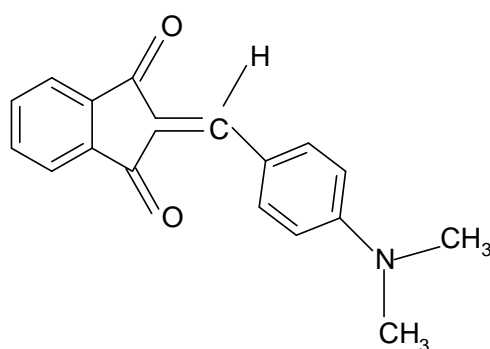
Fig. 5. Déplacements de Stokes résolus en temps des spectres de fluorescence des coumarines C35, C151 et C153 dans le méthanol et le DMSO.

La mesure de la décroissance de l'anisotropie de fluorescence par la même technique de somme de fréquences permet d'avoir accès aux temps caractéristiques de diffusion orientationnelle du soluté à condition de détecter la fluorescence selon les deux polarisations parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la lumière d'excitation [73]. La diffusion orientationnelle de la 7-diéthylamino-4-méthyl-coumarine (C1) dans des solvants polaires de viscosités et de caractères donneur/accepteur de liaison hydrogène variés montre que vis à vis de la viscosité, on a affaire à deux classes de solvant, les n-alcools et les autres. La théorie hydrodynamique de Stokes-Einstein-Debye (SED), modifiée pour la forme de la molécule de soluté, exprime le temps de relaxation orientationnelle du soluté τ_R^{SED} en fonction de la viscosité macroscopique η du solvant et de la température T (Equation 10). V est le volume hydrodynamique de la molécule sphérique de soluté et k_B la constante de Boltzmann.

$$\tau_R^{SED} = \frac{V \eta}{k_B T} f(\rho) C(\rho) + \tau_R^0 \quad (12)$$

$f(\rho)$ est le facteur de forme (ellipsoïdale) de la molécule, $C(\rho)$ décrit la friction soluté-solvant et τ_R^0 qui est faible, rend compte de la rotation libre de la molécule (à viscosité nulle). La valeur de $C(\rho)$ est nulle quand le soluté glisse contre les molécules de solvant (« slip »), elle est égale à l'unité quand le soluté colle au solvant (« stick »). Dans les n-alcools, la relaxation orientationnelle au cours du temps a été ajustée à la somme de deux fonctions exponentielles décroissantes. Sans entrer dans les détails, la constante de temps $\tau_{R,1}$ de la composante rapide montre une corrélation frappante $\tau_{R,1} = (1/2) \langle \tau_S \rangle$ avec le temps de solvation τ_S mesuré par Maroncelli et coll. pour la coumarine 153 [74]. La constante de temps $\tau_{R,2}$ de la composante lente est explicable aussi bien par l'attachement de molécules de solvant au soluté que par l'addition d'une friction diélectrique, qui emporte cependant notre préférence [73].

Un autre exemple d'étude de dynamique de solvation est celui de la N,N-diméthylaminobenzylidène-1,3-indandione (DMABI) dont la structure contient une double liaison entre un groupement diméthylaminophényl donneur d'électron et un groupement indandione accepteur d'électron avec ses deux groupements carbonyle [34]. Les moments dipolaires sont de 2,3 Debye à l'état fondamental et de 14,22 Debye dans l'état excité. Les spectres d'absorption et de fluorescence sont déplacés vers le rouge dans les solvants polaires ; les nombres d'onde des maximums montrent une corrélation avec la fonction F du champ de réaction du solvant mais la corrélation est meilleure avec le paramètre de polarité π^* de Kamlet et Taft [13, 34].



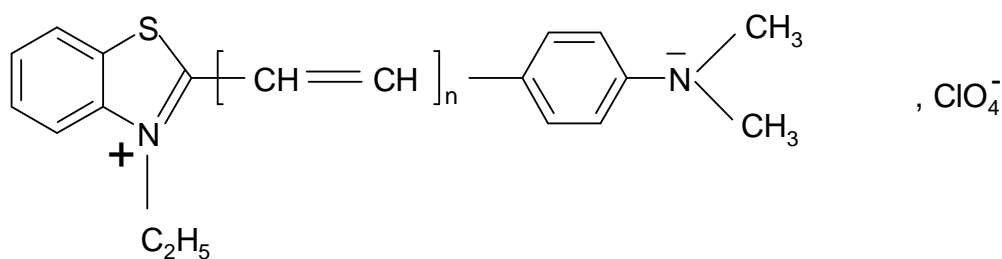
Comme on pouvait le prévoir du fait des faibles rendements quantiques de fluorescence dans les solvants étudiés (heptane, toluène, éthanol, DMSO), les durées de vie de fluorescence du

DMABI, calculées pour un déclin mono-exponentiel, sont inférieures à 10 ps. Leur augmentation avec la viscosité du solvant montre qu'une relaxation conformationnelle est responsable de ces courtes durées de vie. Les constantes de temps des déplacements du spectre de fluorescence sont proches de celles obtenues pour d'autres molécules dans les mêmes solvants, indiquant que le déplacement spectral est dû à la solvation plus qu'au changement de conformation d'un état excité localement excité (LE) à un état « twisté » (TICT) connu pour le DMABN [34]. Comme les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence sont proportionnels aussi bien dans les solvants peu visqueux qu'en matrice de polyvinylbutyraldéhyde où la constante de temps est de 2-2,5 ns, il a été conclu que la fluorescence venait d'un état excité de configuration plane. C'est sur la base de calculs de chimie quantique que la rotation autour de la double liaison a été retenue comme changement de conformation responsable des courtes durées de vie de fluorescence [34].

Un cas de solvation plus complexe est celui du 9,9'-bianthryl [35]. Dans l'éthanol, le spectre d'absorption présente une structure vibronique très marquée semblable à celle de l'anthracène. On y dénombre 5 bandes vibrationnelles. Par contre, dans le même solvant le spectre de fluorescence est large et très déplacé vers le rouge. Les spectres de fluorescence résolus en temps sont structurés à temps court. La structure disparaît après 10 ps. Dans l'état électronique fondamental, les deux cycles anthracéniques sont perpendiculaires (ce qui explique le spectre d'absorption) et la molécule n'est pas solvatée. L'excitation lumineuse conduit à un état mésomère de transfert de charge (MCT) dans lequel les deux noyaux anthracéniques en forte interaction forment un angle de 70° et la séparation de charge est seulement partielle. La deuxième étape est le passage à un état « twisté » (TICT) dans lequel la séparation de charge est totale. Les deux étapes sont contrôlées par la dynamique de solvation [35].

2. 5 Cas de molécules polaires à l'état électronique fondamental et peu polaires dans l'état électronique excité

Un exemple est fourni par les polyméthine-cyanines non symétriques, colorants cationiques à chaîne centrale de simples et doubles liaisons alternées entre deux noyaux hétérocycliques donateurs d'électron, un noyau benzothiazole et un noyau diméthylanilino dont les fortes basicités (doublet électronique de l'azote) sont très différentes [49, 50]. L'une d'entre elles est comme le DCM, un colorant styryl, le perchlorate de 2(4-(4-diméthylaminophényl)-1,3-butadiényl)-3-éthylbenzothiazolium (styryl 8 ou LDS 751) [24-26].



Niveaux d'énergie des états électroniques singulets du styryl 8 dans l'éthanol

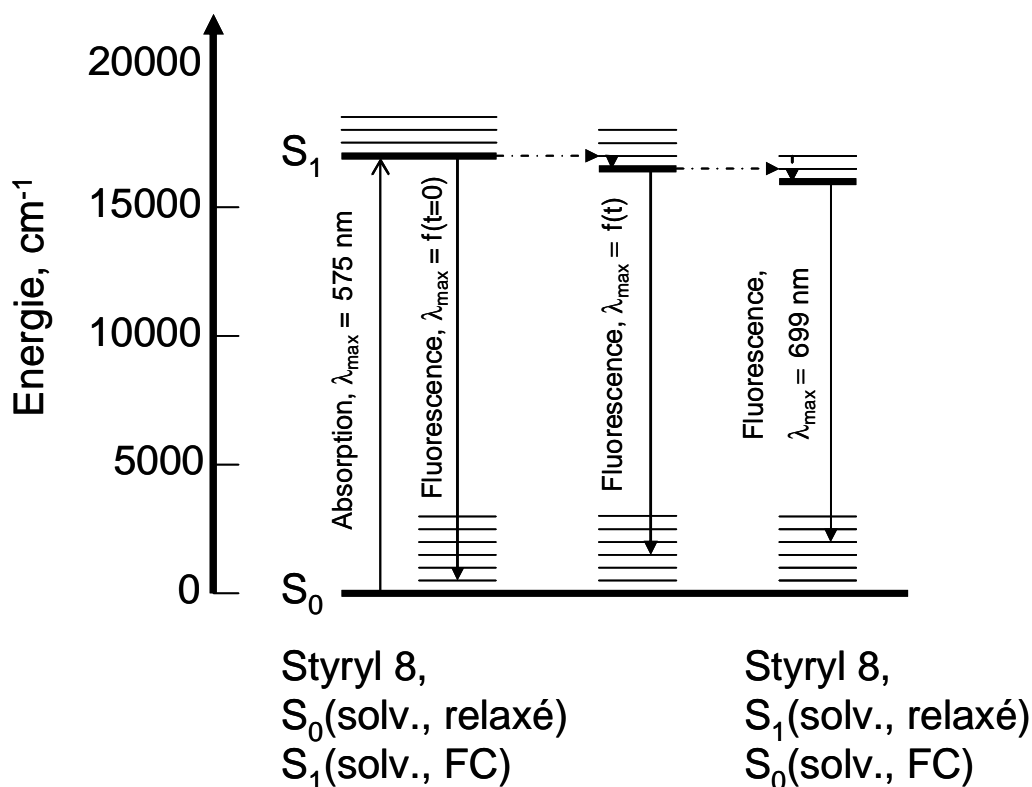


Fig. 6. Représentation des niveaux d'énergie du styryl 8 sous l'effet de la relaxation de l'éthanol, à $t = 0$ dans l'état S_1 de Franck-Condon, à l'instant t après l'excitation et une dizaine de picosecondes après la relaxation complète du solvant. Les sous-niveaux d'énergie sont représentatifs des interactions soluté-solvant (Il s'agit en fait d'un continuum d'états).

Alors que le spectre d'absorption du DCM se déplace vers le rouge quand la polarité du solvant augmente, celui du styryl 8 se déplace vers le bleu. Par ailleurs, les spectres d'absorption du styryl 8 dans différents solvants sont plus larges que ceux de polyméthine-

cyanines symétriques comme l'iodure de 3,3'-diéthylthiadicarbocyanine (DTDCI) et les coefficients d'extinction molaire plus faibles [26]. Tandis que le spectre d'absorption du DTDCI est pratiquement insensible à la polarité du solvant, le maximum du spectre d'absorption du styryl 8 est à 610 nm dans le chloroforme, à 575 nm dans l'éthanol et à 520 nm dans l'eau. Le déplacement vers le bleu dans les solvants polaires montre que l'état fondamental relaxé du styryl 8 est plus solvatoé que l'état excité de Franck-Condon. A l'inverse, le spectre de fluorescence du styryl 8 est très peu sensible à la polarité du solvant. L'état fluorescent relaxé a un caractère très peu polaire. La position du spectre est tout aussi influencée par les interactions spécifiques soluté-solvant. A titre d'exemple, le maximum du spectre de fluorescence du styryl 8 est à 698 nm dans le chloroforme, à 699 nm dans l'éthanol et à 696 nm dans l'eau [26].

Une représentation des niveaux d'énergie du styryl dans l'éthanol au cours de la relaxation du solvant est proposée dans la figure 6. Au cours de la transition en absorption du styryl 8 de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_1 de Franck-Condon, la configuration du solvant ne change pas. Dans l'état S_1 , du fait de la diminution du caractère polaire du soluté et de la diminution des interactions soluté-solvant, les molécules de solvant sont en quelque sorte libérées et tendent à prendre une configuration semblable à celle du solvant pur. L'énergie de solvation de l'état S_1 varie donc peu au cours de sa relaxation. Par contre, la fluorescence conduit à l'état électronique S_0 de Franck-Condon, plus polaire que S_1 . La polarisation électronique du solvant répond instantanément mais la réorientation plus lente des molécules de solvant n'a aucun effet sur l'énergie de solvation. L'énergie de solvation de l'état S_0 de Franck-Condon évolue cependant au cours du temps. En effet, immédiatement après l'excitation lumineuse, la configuration soluté-solvant de l'état S_1 est celle de molécules de solvant orientées comme dans l'état S_0 très polaire de départ et la fluorescence conduit donc à un état S_0 presque relaxé. Puis au cours de la « libération » des molécules de solvant, le processus de fluorescence conduit à un état S_0 de Franck-Condon de plus en plus déstabilisé en énergie par rapport à l'état fondamental relaxé (avant excitation). C'est cette libération qui donne lieu à un déplacement du spectre de fluorescence vers le rouge. La plus grande part du déplacement spectral est donc représentative de la relaxation de la polarisation d'orientation des molécules de solvant libérées. La fonction de corrélation $c(t)$ a été décrite par une fonction mono-exponentielle décroissante dont la constante de temps est de 5 ± 1 ps [24]. Cependant cette valeur n'est qu'un temps moyen parce que la résolution de l'expérience

n'était que subpicoseconde. Cette constante de temps est de 3 ± 1 ps dans le méthanol et de 4 ± 1 ps dans le diméthylsulfoxyde [25].

3. La solvation des anions

La solvation dans les alcools, des anions, de l'électron solvato [75, 76], de l'anion benzophénone [77] a été l'objet de nombreuses études en radiolyse pulsée nanoseconde [75] ou picoseconde [76] et plus récemment avec des lasers femtoseconde [78], qu'il n'est pas possible de détailler ici. Rappelons qu'à l'occasion d'une discussion, Onsager a fait remarquer que le temps pertinent de relaxation diélectrique à prendre en compte est le temps de relaxation longitudinal τ_L connu aussi comme le temps de relaxation à charge constante [75].

4. Autres solvants : Les mélanges binaires ou ternaires de solvants, les sels fondus, les milieux super-critiques

Les mélanges binaires ou ternaires [79] de solvants qui ont un intérêt lié à la solvation préférentielle feront probablement l'objet d'études de plus en plus nombreuses. Récemment, étudiant la dynamique de solvation de la coumarine 153 dans les mélanges toluène-acétonitrile et toluène-méthanol, Krolicki et coll. ont mis en évidence une solvation préférentielle à l'état excité dans le premier cas et l'importance des liaisons hydrogène dans le second [80].

De nouveaux solvants apparaissent de plus en plus importants pour dissoudre, les sels, les métaux et les gaz. Les sels fondus de tétraalcoylammonium, d'imidazolium et de phosphonium constituent plusieurs classes de ces solvants, caractérisées par une conductivité électronique élevée. Les sels organiques fondus aux points de fusion relativement bas entre 50 et 250°C et stables à plus de 300°C, aussi appelés liquides ioniques à température ordinaire (RTILs), ont des applications en extraction liquide-liquide, en électrochimie. Les coumarines, molécules-sonde considérées au para-graphe 2.4, également solubles comme la coumarine 153 dans ces sels organiques fondus, ont donc trouvé un nouvel intérêt pour l'étude de ces solvants [81-83]. Une autre sonde vient d'être utilisée récemment, le 4-aminophthalimide dans l'hexafluorophosphate de 1-n-butyl-3-méthylimidazolium entre 298 et 355 K [84].

Dans les solvants supercritiques (éthane, dioxyde de carbone, fluorforme, les sondes sont des dérivés de l'anthracène [85], le diphenylbutadiène et l'hydroxyméthylstilbène [86].

La relation entre la densité locale et le déplacement spectral de ces sondes permet de mesurer l'augmentation de densité locale et la friction dans les solvants supercritiques [85, 86].

5. La solvation dans l'eau et en milieu biologique

L'eau est souvent considérée comme "le milieu biologique". Or, en réalité, l'eau apparaît rarement comme un solvant pur dans le monde du vivant. Le milieu biologique est plutôt un milieu très hétérogène, avec des parties aqueuses et des parties non aqueuses. La solvation est en conséquence très complexe. La dynamique de solvation de l'eau pure est extrêmement rapide. En utilisant la coumarine 343 comme molécule sonde dans l'eau, Jimenez et al. ont montré que la quasi-totalité de la solvation se déroule en moins de 200 femtosecondes [87]. En revanche, la dynamique de solvation dans l'eau interfaciale (à la surface de macromolécules telles que les protéines ou l'ADN) ou confinée dans des nanocavités est beaucoup plus lente, allant jusqu'à plusieurs nanosecondes. Pal et Zewail ont écrit une excellente revue sur la dynamique de l'eau "biologique" [88]. Plusieurs études dans l'eau confinée dans des systèmes modèles tels que les micelles ont montré le ralentissement de la dynamique de solvation [89].

Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements à P. Hébert, G. Baldacchino, L. Cassara, R. Naskrecki, V. Gulbinas, G. Gurzadyan, P. Van der Meulen, M. Jurczok et W. Rettig qui ont participé à la conduite et/ou au traitement des données de plusieurs expériences laser femtoseconde citées dans cette revue, à M. Diraison et P. Millié qui ont mené des calculs théoriques liés à ces expériences.

Références

- [1] Handbook of Solvents. G. Wypych, Ed., ChemTech Publishing, William Andrew Publishing, Toronto-New-York, 2001.
- [2] Solvatochromism. Paul Suppan et Nagwa Ghoneim, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [3] D.F. O'Brien, T.M. Kelly et L.F. Costa. *Photogr. Sci. and Eng.* 18, 1974, 76.
- [4] T.M. Kelly et D.F. O'Brien. *Photogr. Sci. and Eng.* 18, 1974, 68.
- [5] *Chimie et Physique Photographiques*, Editions de l'Usine Nouvelle, Paris, 1987, T. 2, pp. 1144-1262.
- [6] *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, J.B. Birks, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [7] K.H. Drexhage dans *Dye Lasers*, Topics in Applied Physics, Vol. 1., 3rd Ed., F.P. Schäfer, Ed., Springer-Verlag, 1990, pp. 155-200.
- [8] *Lamdachrome® Laser Dyes*. U. Brachman, 3rd Ed., Lamdaphysik, Goettingen, Germany, 2000.

- [9] Handbook of Fluorescent Probes and Research Products. Molecular Probes, 9th Ed., R.P. Haugland, USA, 2002.
- [10] J.-C. Mialocq et T. Gustavsson, dans *New Trends in Fluorescence Spectroscopy. Applications to Chemical and Life Sciences*. B. Valeur et J.-C. Brochon, Eds, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 61-80.
- [11] M. Glasbeek et H. Zhang, *Chem. Rev.* 104, 2004, 1929-1954.
- [12] S. Foley, P. Rotureau, S. Pin, G. Baldacchino, J.-P. Renault* et J.-C. Mialocq, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2005, 110-112.
- [13] M.J. Kamlet, J.L.M. Aboud, M.H. Abraham et R.W. Taft, *J. Org. Chem.* 48, 1983, 2877-2887.
- [14a] E. Lippert, *Z. Naturforschung* 10a, 1955, 541, *Z. Elektrochemie*, 61, 1957, 962.
- [14b] N. Mataga, Y. Kaifu et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 1956, 465.
- [15] M. Diraison, P. Millie, S. Pommeret, T. Gustavsson et J.-C. Mialocq, *Chem. Phys. Lett.* 282, 1998, 152-158.
- [16] W.R. Ware, P. Chow et S.K. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 2, 1968, 356-358.
- [17] E.W. Castner, M. Maroncelli et G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 86, 1987, 1090.
- [18] M. Maroncelli et G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 86, 1987, 6221-6239.
- [19] E.W. Castner, B. Bagchi, M. Maroncelli, S.P. Webb, A.J. Ruggiero et G.R. Fleming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 1988, 363.
- [20] A. Declémy et C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* 146, 1988, 1-6.
- [21] J.D. Simon, *Acc. Chem. Res.* 21, 1988, 128-134.
- [22] P.F. Barbara et W. Jarzaba dans *Advances in Photochemistry*, Vol. 15, John Wiley & Sons, Inc., New-York, 1990, pp. 1-68.
- [23] P. Hébert, G. Baldacchino, T. Gustavsson, V. Kabelka, P. Baldeck et J.-C. Mialocq, dans *Ultrafast Phenomena VIII*, Eds J.-L. Martin, A. Migus, G.A. Mourou et A.H. Zewail, Springer-Verlag, Berlin, 1993, pp. 628-629.
- [24] P. Hébert, G. Baldacchino, T. Gustavsson et J.-C. Mialocq, *Chem. Phys. Lett.* 213, 1993, 345-350.
- [25] J.-C. Mialocq, P. Hébert, G. Baldacchino et T. Gustavsson, dans *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*. AIP Conference Proceedings 298, Eds Y. Gauduel et P.J. Rossky. AIP, New-York, 1994, pp. 359-367.
- [26] P. Hébert, G. Baldacchino, T. Gustavsson et J.-C. Mialocq, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 84, 1994, 45-55.
- [27] S.J. Rosenthal, X. Xie, M. Du et G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 95, 1991, 4715.
- [28] M. Cho, S.J. Rosenthal, N.F. Scherer, L.D. Ziegler et G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 96, 1992, 5033.
- [29] T. Gustavsson, G. Baldacchino, J.-C. Mialocq et S. Pommeret, *Chem. Phys. Lett.* 236, 1995, 587-594.
- [30] S. Pommeret, T. Gustavsson, R. Naskrecki, G. Baldacchino et J.-C. Mialocq, *J. Molecular Liquids* 64, 1995, 101-112.
- [31] L. Cassara, T. Gustavsson, S. Pommeret, J.-C. Mialocq, J. Chalom et A. Reveilleau, dans *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems*. AIP Conference Proceedings 364, Ed. A. Tramer, Woodbury, New-York, 1996, pp. 486-495.
- [32] P. Hébert, G. Baldacchino, S. Pommeret, R. Naskrecki et J.-C. Mialocq, *J. Chim. Phys.* 93, 1996, 117-127.
- [33] L. Cassara, V. Gulbinas, G. Gurzadyan, J.-C. Mialocq, S. Pommeret, M. Sorgius et P. van der Meulen, *J. Phys. Chem. A* 102, 1998, 4229-4245.
- [34] V. Gulbinas, G. Kodis, S. Jursenas, L. Valkunas, A. Gruodis, J.-C. Mialocq, S. Pommeret et T. Gustavsson, *J. Phys. Chem. A* 103, 1999, 3969-3980.
- [35] M. Jurczok, T. Gustavsson, J.-C. Mialocq et W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* 344, 2001, 357-366.
- [36] *The supercontinuum laser source*. R.R. Alfano, Ed., Springer, new-York, 1989.
- [37] H. Mahr et M.D. Hirsch, *Optics Comm.* 13, 1975, 96.
- [38] J. Shah, *IEEE J. of Quantum Electronics*, 24, 1988, 276.
- [39] Q. Hong, J. Durrant, G. Hastings, G. Porter et D.R. Klug, *Chem. Phys. Lett.* 202, 1993, 183.
- [40] P.J. Reid, C. Silva, P.F. Barbara, L. Karki et J.T. Hupp, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 2609.
- [41] T. Lian, Y. Kholodenko, B. Locke et R.M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 7272.

- [42] E. Tokunaga, A. Terasaki et T. Kobayashi, *J. Opt. Soc. Am. B* 13, 1996, 496.
- [43] S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting et J. Ruthmann, *Chem. Phys. Lett.* 258, 1996, 445-454.
- [44] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, J. Ruthmann et N.P. Ernsting. *Phys. Rev. A* 59, 1999, 2369-2384.
- [45] M. Assel, R. Laenen et A. Laubereau, *J. Phys. Chem. A* 102, 1998, 2256.
- [46] K. Ekwall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki et J.-C. Mialocq, *J. Appl. Phys.* 87, 2000, 2340-2352.
- [47] S. Pommeret, P. Ven der Meulen, G. Buntinx, R. Naskrecki et J.-C. Mialocq, dans *Systèmes Femtosecondes. Première école des technologies des sources et des systèmes femtosecondes*, 2-6 octobre 2000, Saint-Etienne, Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2001, pp. 183-207.
- [48] S. Pommeret, R. Naskrecki, R.A. Crowell, I.A. Shkrob et J.-C. Mialocq, dans cet ouvrage.
- [49] L.G.S. Brooker, G.H. Keyes et W.W. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1942, 199.
- [50] L.G.S. Brooker, *Rev. Mod. Phys.* 14, 1942, 275.
- [51] J.-C. Mialocq, dans *Homogeneous Photocatalysis*, Vol. 2, Wiley Series in Photoscience and Photoengineering. Ed. M. Chanon, John Wiley & Sons, Ltd., 1997, pp. 15-54.
- [52] *Theory of Dielectrics. Dielectric constant and dielectric loss.* H. Frölich, Oxford at the Clarendon Press, 1958.
- [53] Y.T. Mazurenko et N.G. Bakhshiev, *Opt. Spectrosc.* 16, 1964, 446.
- [54] B. Bagchi, D.W. Oxtoby et G.R. Fleming, *Chem. Phys.* 86, 1984, 257.
- [55] G. van der Zwan et J.T. Hynes, *J. Phys. Chem.* 89, 1985, 4181-4188.
- [56] P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* 86, 1987, 5133.
- [57] I. Rips, J. Klafter et J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 88, 1988, 3246-3252.
- [58] I. Rips, J. Klafter et J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 89, 1988, 4288.
- [59] A.L. Nichols et D.F. Calef, *J. Chem. Phys.* 89, 1988, 3783-3788.
- [60] D.F. Calef et P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* 78, 1983, 4145-4153.
- [61] B. Bagchi et A. Chandra, *J. Chem. Phys.* 90, 1989, 7338-7345.
- [62] E.W. Castner, G. R. Fleming, B. Bagchi et M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* 89, 1988, 3519-3534.
- [63] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* 94, 1991, 2084-2103.
- [64] E.A. Carter et J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* 94, 1991, 5961-5979.
- [65] L. Perera et M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 96, 1992, 3092-3101.
- [66] E. Neria et A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* 96, 1992, 5433-5440.
- [67] M. Meyer et J.-C. Mialocq, *Optics Comm.* 64, 1987, 264-268.
- [68] M. Meyer, J.-C. Mialocq et B. Perly, *J. Phys. Chem.* 94, 1990, 98-104.
- [69] J.-C. Mialocq, X. Armand et S. Marguet, *J. Photochem. Photobiol. A* 69, 1993, 351-356.
- [70] S. Marguet, J.-C. Mialocq, P. Millié, G. Berthier et F. Momicchioli, *Chem. Phys.* 160, 1992, 265-279.
- [71] A. Seilmeier, P.O.J. Scherer et W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 105, 1984, 140-146.
- [72] U. Sukowski, A. Seilmeier, T. Elsaesser et S.F. Fisher, *J. Chem. Phys.* 93, 1990, 4094-4101.
- [73] T. Gustavsson, L. Cassara, S. Marguet, G. Gurzadyan, P. Van der Meulen, S. Pommeret et J.-C. Mialocq, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2, 2003, 329-341.
- [74] M.L. Horng, J.A. Gardecki, A. Papazyan et M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 17311-17337.
- [75] L. Gilles, M.R. Bono et M. Schmidt, *Can. J. Chem.* 55, 1977, 2003-2008.
- [76] W.J. Chase et J.W. Hunt, *J. Phys. Chem.* 79, 1975, 2835.
- [77] Y. Lin et C.D. Jonah, *J. Phys. Chem.* 97, 1993, 295-302.
- [78] C. Pépin, T. Goulet, D. Houde et J.P. Jay-Gérin, *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 7009.
- [79] N. Ray et S. Bagchi, *J. Phys. Chem. A* 109, 2005, 142-147.
- [80] R. Krolicki, W. Jarzeba, M. Mostafavi et I. Lampre, *J. Phys. Chem. A* 106, 2002, 1708.
- [81] E. Bart, A. Meltsin et D. Huppert, *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 3295-3299.
- [82] S. Arzhantsev, N. Ito, M. Heitz et M. Maroncelli, *Chem. Phys. Lett.* 381, 2003, 278-286.
- [83] P.K. Chowdhury, M. Halder, L. Sanders, T. Calhoun, J.L. Anderson, D.W. Armstrong, X. Song et J.W. Petrich, *J. Phys. Chem. B* 108, 2004, 10245-10255.
- [84] J.A. Ingram, R.S. Moog, N. Ito, R. Biswas et M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* 107, 2003, 5926-5932.

- [85] J.E. Lewis, R. Biswas, A.G. Robinson et M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* 105, 2001, 3306-3318.
- [86] N. Patel, R. Biswas et M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, 7096-7114.
- [87] R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar et M. Maroncelli, *Nature* 369, 1994, 471-473.
- [88] S. K. Pal et A. H. Zewail, *Chem. Rev.* 104, 2004, 2099-2124.
- [89] P. Hazra, D. Chakrabarty et N. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.* 371, 553 (2003).