



Étude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes

Jonathan Piard, Rémi Métivier, Pauline Aubert, Yannis Cheref, Corentin Bon, Gaël Giraudon- Colas

► To cite this version:

Jonathan Piard, Rémi Métivier, Pauline Aubert, Yannis Cheref, Corentin Bon, et al.. Étude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2017, 111 (994), pp.619-640. <hal-04066993>

HAL Id: hal-04066993

<https://hal.science/hal-04066993v1>

Submitted on 13 Apr 2023

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.



HAL Authorization

Étude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes

B - Étude cinétique (expérimental)

par Jonathan PIARD, Rémi MÉTIVIER, Pauline AUBERT,
Yannis CHEREF, Corentin BON et Gaël GIRAUDON-COLAS

Département de chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr
remi.metivier@ens-cachan.fr
pauline.aubert@u-psud.fr
yannis.cheref@u-psud.fr
corentin.bon@ens-cachan.fr
gacl.giraudon-colas@u-psud.fr

DANS CET ARTICLE, la notion de photochromisme est tout d'abord introduite brièvement. Par la suite, le cas du (2Z)-2,3-Bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényle)-2-butènedinitrile abrégé en CMTE qui subit une transformation réversible entre une forme ouverte (FO) et une forme fermée (FF) est examiné. Dans la partie A de cet article [1], une étude théorique de la molécule de CMTE a été effectuée. Ce deuxième article est quant à lui consacré à l'obtention des caractéristiques photochimiques (rendement quantique, taux de conversion) des réactions de conversion de la forme FO vers la forme FF (cyclisation) et de la forme FF vers la forme FO (cycloréversion) à partir du suivi de l'absorption à 508 nm (λ_{max} (abs) de la forme FF) en fonction du temps. L'irradiation en solution (cyclohexane) est réalisée à l'aide de pointeurs laser commerciaux à 405 et 532 nm respectivement pour les réactions de cyclisation et cycloréversion.

1. LE PHOTOCHROMISME

1.1. Définition

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter dans au moins un des sens de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR). De manière générale, pour qu'une réaction photoinduite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé (cf. figure 1, page ci-après) [2-3]. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B ($A \rightarrow B$ ou réaction « aller ») s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans le bleu ou l'ultraviolet) et celui de B vers A ($B \rightarrow A$ ou réaction « retour ») par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habi-

tuellement dans la gamme visible du spectre), distincte de λ_A , dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état B.

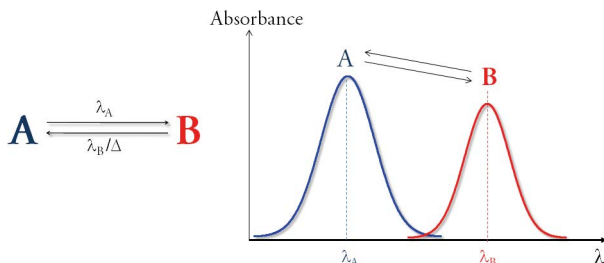


Figure 1 - Principe du photochromisme ; réactions et spectres d'absorption.

Dans certains cas, une transformation spontanée en l'absence de lumière peut également avoir lieu dans un sens, par exemple de B vers A, par réaction thermique. Ainsi, deux grands types de photochromisme peuvent alors être distingués :

- ◆ si la réaction retour a lieu uniquement par voie photochimique, le photochromisme est dit de type *P* pour photochimique ;
- ◆ si la réaction retour peut aussi avoir lieu par voie thermique, on parle alors de photochromisme de type *T* pour thermique.

1.2. Les diaryléthènes

1.2.1. Définitions

Les diaryléthènes sont des dérivés du *cis*-stilbène construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryle en *cis*⁽¹⁾ (cf. figure 2, page ci-contre). Sous irradiation UV, le motif hexatriène (forme ouverte FO incolore) se transforme en un motif de type 1,3-cyclohexadiène (forme fermée FF colorée) par une réaction de cyclisation. La réaction inverse (cycloréversion) s'effectue par irradiation dans le domaine du visible (cf. figure 2, page ci-contre). La photoisomérisation, entraînant une fermeture de cycle, est une réaction d'électrocyclisation à savoir, une transposition⁽²⁾ entraînant la transformation d'une liaison π en une liaison σ ou *vice versa* [1].

- (1) En toute rigueur, la nomenclature préconisée par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, *en français* Union internationale de chimie pure et appliquée) est *Z* et non *cis*. Cette utilisation bien qu'abusive est communément admise à la fois par les fournisseurs de produits (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10760774.html>) et les chercheurs travaillant sur le photochromisme. Dans l'ensemble de cet article nous avons pris le parti de conserver la nomenclature utilisée en recherche.
- (2) Réaction organique dans laquelle le squelette carboné subit un réarrangement pour donner un produit qui est un isomère de constitution du réactif.

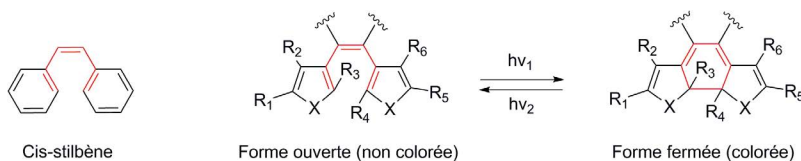


Figure 2 - Structure du cis-stilbène et réaction de photocyclisation des diaryléthènes. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Les molécules incolores de type stilbène sont connues pour subir une réaction de photocyclisation sous irradiation lumineuse conduisant à la formation d'un dihydrophénanthrène coloré (cf. figure 3). Cette réaction de photocyclisation est réversible dans l'obscurité si le milieu est exempt d'oxygène. Autrement, le dihydrophénanthrène se transforme en phénanthrène par élimination de dihydrogène. Cette réaction est particulièrement favorable, car elle permet d'accroître l'aromaticité. L'utilisation de substituants sur les carbones réactifs 2 et 6' des cycles aromatiques (Figure 3) permet d'éviter la réaction irréversible d'élimination des atomes d'hydrogène.

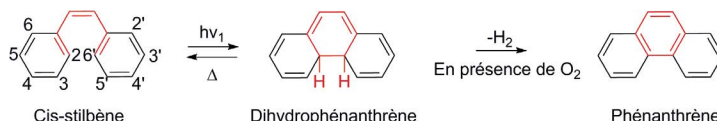


Figure 3 - Réaction de photocyclisation du cis-stilbène suivie de la réaction d'élimination en présence de dioxygène. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

La durée de vie de la forme dihydrophénanthrène étant très courte, les phényles peuvent être remplacés par des thiophènes (de plus faible aromaticité) pour la rallonger ($X = S$ en figure 2). De telles molécules sont appelées dithiényléthènes. À partir de ces observations, de nombreux dithiényléthènes ont été synthétisés et étudiés en détail. De plus, l'éventuelle isomérisation cis/trans autour de la double liaison centrale peut engendrer une diminution de l'efficacité de la réaction d'électrocyclisation. Afin d'améliorer ce point, il est possible de bloquer la double liaison en position cis en l'incorporant dans un cycle. Les cycles les plus couramment utilisés (cf. figure 4) possèdent cinq atomes, tels que : l'anhydride maléique, le cyclopentène ou encore le perfluorocyclopentène.

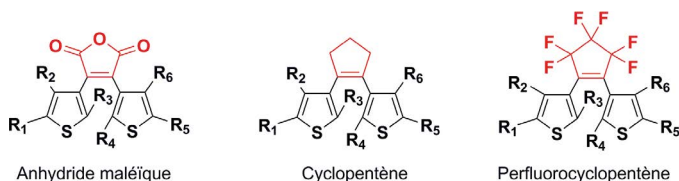


Figure 4 - Formule générale de différents dithiényléthènes. Les cycles bloquants sont mentionnés en rouge.

Les premiers exemples de diaryléthènes réversibles remontent à 1988 et les travaux d'Irie et Mohri (un des composés est le sujet de cette étude, le CMTE) [4]. Ce sont actuellement les photochromes les plus étudiés du fait de leur grande résistance à la fatigue (faible dégradation après plusieurs cycles d'irradiation) et de leur bistabilité (photochrome de type P). Ils constituent de très sérieux candidats pour des applications en optoélectronique (mémoires, interrupteurs...). Les cycles de photocoloration et de photodécoloration peuvent être effectués plusieurs centaines de fois sans observation de photodégradation pour certains diaryléthènes.

1.2.2. Notion de rendement quantique et état photostationnaire

Si l'on considère la réaction $A \rightarrow B$, le rendement quantique de photochromisme, noté $\phi_{A \rightarrow B}$, est la fraction de molécules de la forme A à l'état excité donnant effectivement lieu à la formation de B, c'est-à-dire relaxant vers l'état fondamental de la forme B. Il peut également être interprété comme la probabilité qu'un photon absorbé par A donne effectivement lieu à la formation de B (cf. figure 5)⁽³⁾. Il permet donc de quantifier l'efficacité de la formation de B en comparaison des autres processus de désactivation de A (cf. annexe 1). Il s'exprime alors simplement comme le rapport entre le nombre de molécules de B produites et le nombre de photons absorbés par A (équation (1)).

$$\phi_{A \rightarrow B} = \frac{\text{nombre de molécules de B formées}}{\text{nombre de photons absorbés par A}} \quad (1)$$

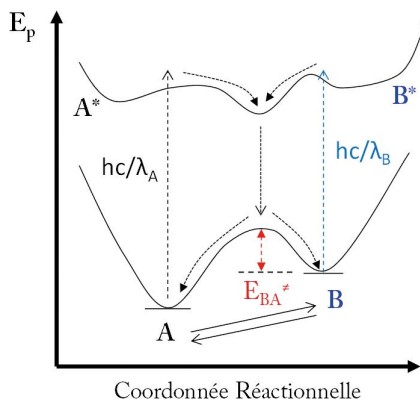


Figure 5 - Diagramme d'énergie potentielle dans le cas général d'une réaction photochrome entre deux formes A et B.

(3) Par analogie, le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}$, est la fraction de molécules de la forme B à l'état excité donnant effectivement lieu à la formation de A, c'est-à-dire relaxant à l'état fondamental de la forme A. Il peut également être interprété comme la probabilité qu'un photon absorbé par B donne effectivement lieu à la formation de A.

L'état photostationnaire correspond à l'état d'équilibre de la réaction photochrome, obtenu après irradiation durant un temps suffisamment long. Les concentrations en A et B (C_A^∞ et C_B^∞) et le taux de conversion (x_B^∞) de A à l'état photostationnaire sont reliés aux rendements quantiques des réactions aller (de A vers B) et retour (de B vers A) par les équations (dont la démonstration est donnée au sous-paragraphe 2.4.3.) :

$$x_B^\infty = \frac{C_B^\infty}{C_A^\infty + C_B^\infty} = \frac{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B}}{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B} + \varepsilon_B \phi_{B \rightarrow A}} \quad (2)$$

$$x_B^\infty = \frac{C_A^\infty}{C_B^\infty} = \frac{\varepsilon_B \phi_{B \rightarrow A}}{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B}} \quad (3)$$

avec $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$ les rendements quantiques caractérisant respectivement la réaction de A vers B et de B vers A et ε_A et ε_B les coefficients d'absorption molaires respectivement de A et B. On note alors que la valeur de x_B^∞ (taux de conversion de A en B) dépend des rendements quantiques (considérés comme indépendants de la longueur d'onde d'irradiation) ainsi que des propriétés d'absorption à la longueur d'onde d'irradiation. C'est ce dernier point qui explique que x_B^∞ , et donc la proportion de formes A et B dans le mélange, n'est pas la même suivant la longueur d'onde d'irradiation. L'état photostationnaire pour une longueur d'onde d'irradiation λ_1 n'est pas le même que celui pour une longueur d'onde d'irradiation λ_2 .

1.3. Molécule étudiée

Il existe plusieurs types de photochromes organiques. Ceux-ci peuvent être classés selon le type de réaction à l'origine de la modification de la structure moléculaire (isomérisation Z/E, transfert de proton intramoléculaire, réaction péricyclique...) [3, 5].

Le composé étudié ici est le *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényle)éthène (cf. figure 6) abrégé en CMTE ((2Z)-2,3-Bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényle)-2-butènedinitrile en nomenclature IUPAC). Ce composé est aussi connu sous le nom de B1536, car commercialisé sous ce nom par la société TCI.

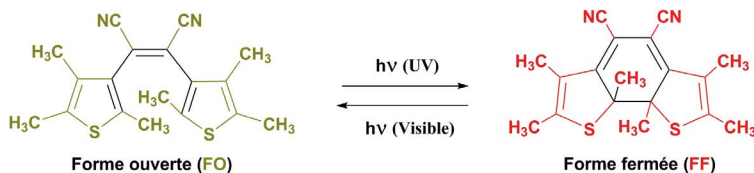


Figure 6 - Structure et réaction photochrome du CMTE. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en noir.

Ce composé appartient à la famille des diaryléthènes (et plus particulièrement dithiényléthènes) de type normal. Il s'agit d'un photochrome de type P (photochimique) qui possède l'avantage d'être commercial (B1536, CAS n° 112440-46-7). La

réaction aller consiste en la formation d'un cycle central à six carbones lors de l'irradiation sous UV (405 nm) de la forme ouverte (FO) pour donner la forme fermée (FF). Lors de cette réaction, la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π a lieu, conjointement à la disparition de trois liaisons π (cf. figure 6, page précédente). Au global, il y a donc bien perte d'une liaison π au profit d'une liaison σ . Il s'agit donc bien d'une réaction d'électrocyclisation (cf. définition partie A). La réaction retour (cycloréversion) consiste quant à elle en l'ouverture du cycle central. Cette dernière s'effectue sous irradiation dans le visible (532 nm).

Dans le cyclohexane, la forme FO est de couleur jaune (quasiment incolore à faible concentration) alors que la forme FF est de couleur rouge (cf. figure 7). Pour des raisons que nous verrons par la suite (cf. sous-paragraphe 2.4.3.), il apparaît également qu'il n'est pas possible de convertir la totalité des molécules de forme FO en forme FF. La solution obtenue à la fin de l'irradiation est donc constituée d'un mélange des formes FO et FF (cf. figure 7) et constitue l'état photostationnaire à 405 nm.

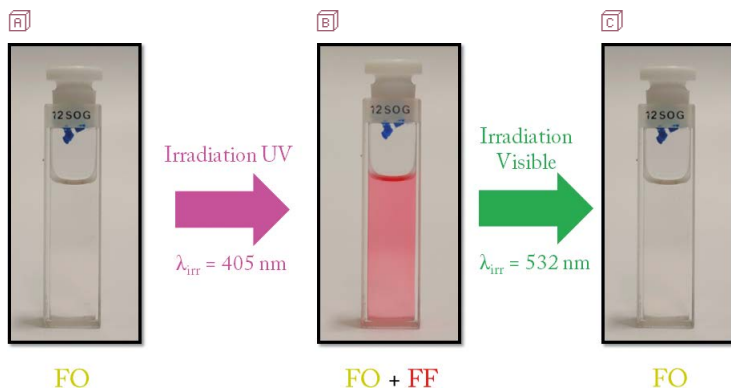


Figure 7 - Images de cuves contenant le CMTE dans le cyclohexane **A** avant irradiation (forme FO), **B** après irradiation UV à 405 nm (mélange de formes FO et FF) et **C** irradiation dans le visible à 532 nm (forme FO).

Les spectres d'absorption de la FO et de la forme FF dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 sont donnés en figure 8 (cf. page ci-contre). Il est alors à noter qu'entre 280 et 450 nm les deux formes FO et FF absorbent, si bien qu'une irradiation à 405 nm induit aussi bien la réaction aller (cyclisation) que la réaction retour (cycloréversion). Selon l'équation (2), on a alors à l'état photostationnaire :

$$\frac{[\text{FO}]^\infty}{[\text{FF}]^\infty} = \frac{\varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}}}{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}} \quad \text{et} \quad x_{\text{FF}}^\infty \frac{[\text{FF}]^\infty}{[\text{FO}]^\infty + [\text{FF}]^\infty} = \frac{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}}{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}} + \varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}}} \quad (4)$$

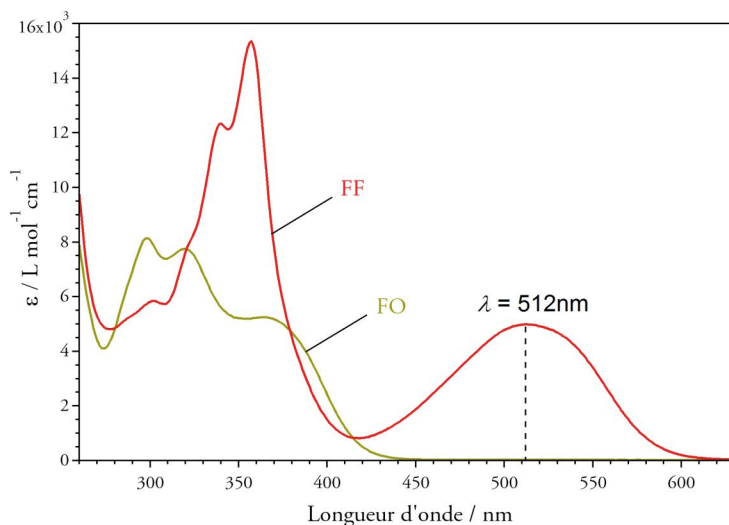


Figure 8 - Spectre d'absorption de la forme FO et de la forme FF du CMTE dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 [6].

Dans le solvant tétrachlorure de carbone CCl_4 :

$$\epsilon_{\text{FO}} = 1760 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} ; \epsilon_{\text{FF}} = 1140 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{à } 405 \text{ nm} \quad \phi_{\text{FO-FF}} = 0,41 \pm 0,05 ; \phi_{\text{FF-FO}} = 0,07 \pm 0,02$$

et donc $x_{\text{FF}}^{\infty} = 0,90$ [6].

Par ailleurs, il est à noter que pour les longueurs d'onde supérieures à 450 nm, seule la forme FF absorbe si bien qu'il est préférable de suivre la cinétique des réactions aller et retour dans cette zone et plus particulièrement au maximum d'absorption de la FF. Dans le solvant tétrachlorure de carbone CCl_4 , le maximum est situé à 512 nm (cf. figure 8). Pour une étude dans un autre solvant, le maximum doit être en toute rigueur⁽⁴⁾ déterminé au préalable par l'enregistrement du spectre de la solution étudiée après irradiation à 405 nm⁽⁵⁾. Dans le cyclohexane, le maximum a été trouvé à 508 nm (cf. figure 10).

- (4) Il est à noter que tant dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 (cf. figure 8) que le cyclohexane, le spectre de la forme FF entre 505 et 518 nm est relativement plat si bien que la connaissance précise du maximum n'est pas forcément nécessaire. Les valeurs de 512 ou 508 nm peuvent être donc prises indifféremment pour l'étude cinétique de la partie 3.
- (5) Il n'est pas nécessaire ici que l'irradiation soit effectuée durant un temps très long car nous ne souhaitons que déterminer le maximum de la FF dans la zone 450-650 nm.

1.4. Sources d'irradiation et conditions expérimentales

Les longueurs d'onde d'irradiation choisies pour effectuer les réactions de cyclisation ($\text{FO} \rightarrow \text{FF}$) et de cycloréversion ($\text{FF} \rightarrow \text{FO}$) sont respectivement de 405 et 532 nm. Le choix de ces longueurs d'onde est motivé par le fait que les seuls pointeurs laser disponibles dans le commerce irradiant dans le proche UV ont pour longueur d'onde 405 nm. Dans le visible, il apparaît que la FF absorbe particulièrement bien à 532 nm qui correspond à la longueur d'onde des lasers verts disponibles dans le commerce.

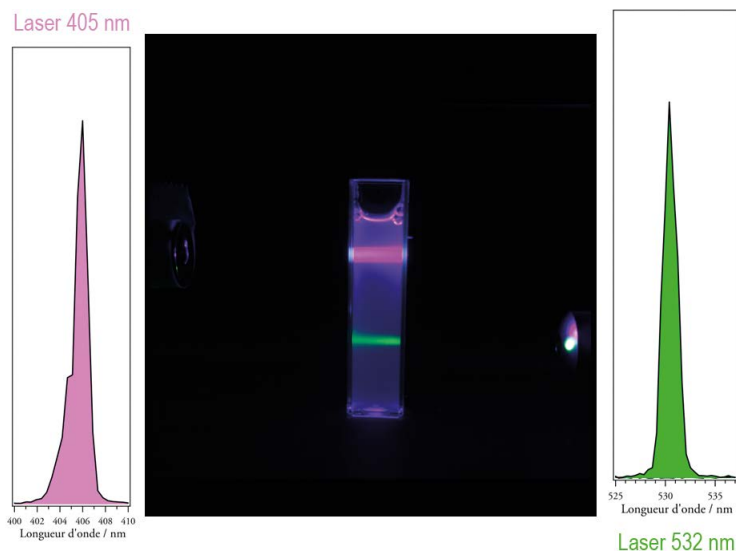


Figure 9 - Images et spectres des pointeurs laser à 405 nm et 532 nm utilisés pour l'étude de la cinétique de la réaction (partie 3). La solution utilisée est une solution d'eau savonneuse. Les spectres ont été enregistrés grâce à un spectrophotomètre de type SPID de la marque Ulice.

Le cyclohexane a été choisi comme solvant, car celui-ci est disponible dans la plupart des collèges et lycées et possède une toxicité modérée. Il nécessite néanmoins l'utilisation d'une hotte ventilée. Des cuves en quartz ou verre sont ainsi nécessaires pour effectuer le suivi de l'absorbance. Par ailleurs, il est à noter que la FO est extrêmement sensible au rayonnement UV, mais aussi dans la gamme violette du visible (400 nm) si bien que les solutions de FO devront être conservées sous aluminium et les expériences réalisées idéalement dans une pièce à l'abri de la lumière (sombre), pour éviter une conversion non souhaitée de la forme FO vers la forme FF non souhaitée. N'ayant pas connaissance des valeurs exactes des coefficients d'absorption molaire pour la FF dans le cyclohexane, nous utiliserons dans la partie 3 les valeurs obtenues dans la littérature

pour un solvant de polarité proche : le tétrachlorure de carbone CCl_4 (cf. figure 8).

2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE : SUIVI CINÉTIQUE

2.1. Matériel et produit

2.1.1. Matériel

Un spectrophotomètre UV-Visible + cuves en quartz⁽⁶⁾ ou verre avec bouchon
◆ Une fiole jaugée de 100 mL + bouchon ◆ Un bécher de 150 mL ◆ Une balance de précision ◆ Papier aluminium ◆ Laser UV-violet à 405 nm de puissance connue⁽⁷⁾ (dans notre cas 20 mW) ◆ Laser vert à 532 nm de puissance connue (dans notre cas 30 mW) ◆ Pipette jaugée de 3 mL ou pipette graduée de 5 mL.

2.1.2. Produits

CMTE ou B1536 (CAS n° 112440-46-7) de chez Tokyo Chemical Industry (TCI)⁽⁸⁾ ◆ Cyclohexane.

2.2. Conditions opératoires

L'ensemble des manipulations doivent être dans la mesure du possible réalisées dans une salle relativement sombre (la plus obscure possible) afin que la lumière ambiante (lampe ou du jour) ne fausse pas les calculs de rendements quantiques. En effet, celle-ci peut conduire à perturber le système photochrome (CMTE) en induisant tant la réaction de la FO vers la FF (cyclisation) que la réaction inverse. Nous verrons notamment dans la suite que si une solution de FO est laissée à la lumière du jour, il y a formation de FF, car la réaction de cyclisation est beaucoup plus efficace que la réaction de cycloréversion ($\phi_{\text{FO-FF}} \gg \phi_{\text{FF-FO}}$, sous-paragraphe 2.4.2.-2.4.4.).

Le cyclohexane est un solvant qui doit être manipulé sous hotte aspirante. Il est préférable que les cuves en verre ou quartz utilisées en spectroscopie (partie 3) puissent être bouchées.

Les lasers utilisés dans cette étude sont de classe 3B et doivent donc être manipulés avec une extrême prudence. Des lasers de classe 3A (inférieur à 5 mW) ou 2 (inférieur à 1 mW) peuvent être utilisés, mais les manipulations s'en trouveront considérablement ralenties.

(6) On utilisera des cuves en quartz notamment si l'on souhaite avoir une bonne description du spectre d'absorption de la forme FO en dessous de 350 nm.

(7) La puissance du laser est normalement indiquée par le constructeur et/ou inscrite sur le laser. Dans notre cas, les valeurs de puissance ont été vérifiées à l'aide d'un puissance-mètre.

(8) http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category_index/00104/

2.3. Mode opératoire

2.3.1. Préparation de la solution

Préparer dans un premier temps une solution de la FO dans le cyclohexane de concentration connue (dans notre cas, il s'agit d'une solution à $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ obtenue en plaçant 6 mg de CMTE dans une fiole jaugée de 100 mL et en ajoutant du cyclohexane jusqu'au trait de jauge). Bien garder cette solution à l'abri de la lumière à l'aide de papier aluminium par exemple. Placer un volume connu V_{sol} (dans notre cas 3 mL) de cette solution dans une cuve en quartz ou verre et la boucher. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution entre 250 et 650 nm. Il s'agit du spectre de la FO du CMTE.

2.3.2. Irradiation à 405 nm

Irradier cette solution à l'aide du laser à 405 nm (en collant le laser aux parois de la cuve)⁽⁹⁾ pendant cinq secondes puis agiter la cuve. Déterminer la valeur de l'absorbance A_1 à 508 nm. Irradier de nouveau la solution pendant cinq secondes, agiter puis déterminer la valeur de l'absorbance A_2 à 508 nm. Recommencer cette opération autant de fois que nécessaire afin que l'absorbance à 508 nm se stabilise à une valeur A_f pendant une à deux minutes (60-120 secondes). On obtient alors une courbe $A_{\text{FF}}(508 \text{ nm}) = f(t)$ ⁽¹⁰⁾. Bien vérifier qu'à la fin de l'expérience le volume V_{sol} est le même qu'au début. Enregistrez le spectre d'absorption de la solution finale entre 250 et 650 nm. Il s'agit du spectre de l'état photostationnaire du CMTE à 405 nm.

2.3.3. Irradiation à 532 nm

Irradier la solution finale précédente (état photostationnaire à 405 nm) à l'aide du laser à 532 nm (en collant le laser aux parois de la cuve) pendant dix secondes puis agiter la cuve. Déterminer la valeur de l'absorbance A'_1 à 508 nm. Irradier de nouveau la solution pendant dix secondes, agiter puis déterminer la valeur de l'absorbance A'_2 à 508 nm. Recommencer cette opération autant de fois que nécessaire afin que l'absorbance à 508 nm se stabilise à une valeur A'_f pendant une à deux minutes (60-120 secondes) et proche de zéro. On obtient alors une courbe $A'_{\text{FF}}(508 \text{ nm}) = f(t)$. Bien vérifier qu'à la fin de l'expérience le volume V_{sol} est le même qu'au début.

2.4. Résultats

2.4.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption de la FO et de l'état photostationnaire à 405 nm dans

(9) Il est important que la distance cuve-laser reste identique tout au long du suivi cinétique.

(10) L'acquisition d'un spectre d'absorption toutes les cinq secondes d'irradiation est également possible mais demande beaucoup de temps (trois-quatre heures).

le cyclohexane sont donnés en figure 10. On observe que ceux-ci sont en accord avec ceux de la figure 8 (CMTE dans le tétrachlorure de carbone CCl_4). On retrouve en effet la même forme pour la FO et une forme proche de celle de la FF pour l'état photostationnaire à 405 nm. Le maximum de la bande du visible de la FF est situé à 508 nm dans le cyclohexane contre 512 nm dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 .

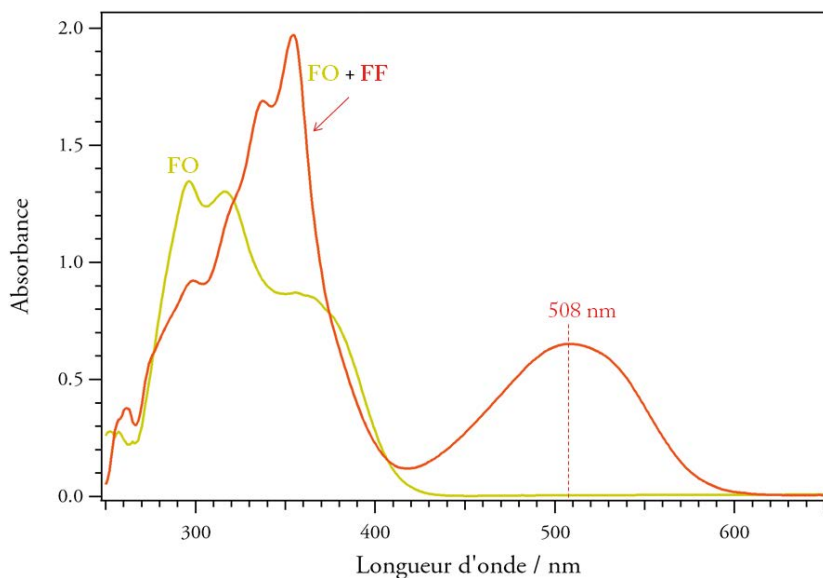


Figure 10 - Spectre d'absorption de la forme FO et de l'état photostationnaire à 405 nm du CMTE dans le cyclohexane.

2.4.2. Irradiation à 405 nm

Nous sommes ici dans le cas d'un photochrome de type P donc d'après l'annexe 1 :

$$-\frac{dC_{\text{FO}}}{dt} = \frac{dC_{\text{FF}}}{dt} = \Phi_{\text{FF-FO}} I_{\text{FF}}^{\text{abs}} + \Phi_{\text{FO-FF}} I_{\text{FO}}^{\text{abs}}.$$

Avec d'après l'annexe 2 :

$$I_1^{\text{abs}}(\text{FO}) = \frac{C_{\text{FO}} \epsilon_{\text{FO}} I_0}{\epsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}} + \epsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}}} \left(1 - 10^{-(\epsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}} + \epsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}})l} \right)$$

$$I_1^{\text{abs}}(\text{FF}) = \frac{C_{\text{FF}} \epsilon_{\text{FF}} I_0}{\epsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}} + \epsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}}} \left(1 - 10^{-(\epsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}} + \epsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}})l} \right).$$

Si l'on ne considère que la tangente à l'origine, alors $C_{\text{FF}} = 0$ (car la solution de

départ ne contient que de la forme FO)⁽¹¹⁾ alors :

$$\left(\frac{dC_{FF}}{dt} \right)_{t=0} = \phi_{FO-FF} I_{FO}^{abs}$$

Le rendement quantique ϕ_{FO-FF} s'exprime donc comme :

$$\phi_{FO-FF} = \frac{1}{I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr})IC_{tot}})} \left(\frac{dC_{FF}}{dt} \right)_{t=0}$$

Or $A_{FF} = \varepsilon_{FF} IC_{FF}$ donc :

$$\phi_{FO-FF} = \frac{1}{\varepsilon_{FF}(\lambda_{obs}) I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr})IC_{tot}})} \left(\frac{dA_{FF}}{dt} \right)_{t=0}$$

Avec I_0 l'intensité incidente en $\text{mol} \cdot \text{photon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ (le calcul de I_0 à partir de la puissance de la source en milliwatt (mW), la longueur d'onde d'excitation en nanomètre (nm) et le volume de solution en millilitre (mL) est donné en annexe 3) $\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr})$ et $\varepsilon_{FF}(\lambda_{obs})$ respectivement les valeurs des coefficients d'absorption molaire de la FO à la longueur d'onde d'irradiation (ici 405 nm) et de la forme FF à la longueur d'onde d'observation (ici 508 nm) et $\left(\frac{dA_{FF}}{dt} \right)_{t=0}$ la pente de la tangente à l'origine de la courbe $A_{FF} = f(t)$.

Remarques :

- ◆ On peut également utiliser la pente à l'origine de la courbe $C_{FF} = f(t)$.
- ◆ La pente de la tangente peut également être obtenue en ajustant la courbe par une exponentielle puis en calculant la dérivée de l'exponentielle en $t = 0$:

$$y = y_0 + B \exp(-\text{invTau} \times t)$$

$$y' = -\text{invTau} B \exp(-\text{invTau} \times t)$$

$$y'(t=0) = \left(\frac{dA_{FF}}{dt} \right)_{t=0} = -\text{InvTau} \times B.$$

Le suivi cinétique selon le mode opératoire du sous-paragraphe 2.3.2. conduit à la courbe suivante (cf. figure 11, page ci-contre) pour $A_{FF}(508 \text{ nm}) = f(t)$ et $C_{FF}(508 \text{ nm}) = f(t)$.

Dans notre cas :

$$\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr} = 405 \text{ nm}) = 1760 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

et

$$\varepsilon_{FF}(\lambda_{obs} = 508 \text{ nm}) = 4960 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

pris dans le cas du tétrachlorure de carbone CCl_4 (cf. figure 8),

$$I_0 = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol photon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \quad (V_{sol}) = 3 \text{ mL},$$

(11) Cela se vérifie si l'absorbance est nulle à 508 nm à $t = 0$ s.

$$l = 1 \text{ cm},$$

$$C_{\text{tot}} = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On obtient alors selon le type d'ajustement (par une droite ou une exponentielle) :

$$\phi_{\text{FF-FO}} = 0,10 - 0,17.$$

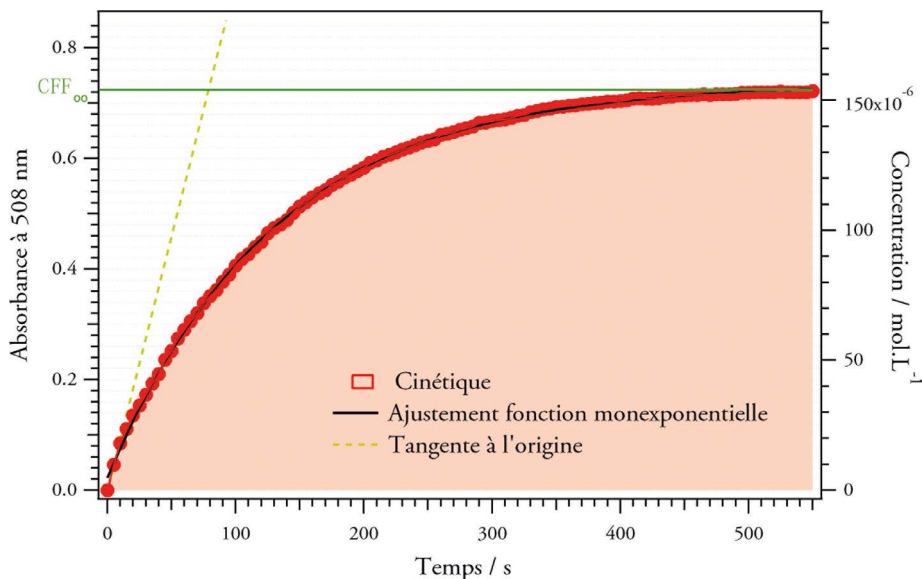


Figure 11 - Évolution de l'absorbance A_{FF} (axe gauche) et de la concentration C_{FF} (axe droit) à 508 nm de la FF en fonction du temps lors de l'irradiation à 405 nm (20 mW).

Ces valeurs s'avèrent relativement loin de celle obtenue dans la littérature ($0,41 \pm 0,05$) dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 , mais restent néanmoins dans le bon ordre de grandeur. Les sources d'erreurs sont multiples (imprécision sur la puissance de la source, sur l'effet du solvant...).

2.4.3. État photostationnaire à 405 nm

Lors de l'irradiation à 405 nm, les deux formes FO et FF absorbent si bien que les deux réactions de cyclisation et cycloréversion sont induites. On obtient alors après un temps d'irradiation infini (suffisamment long dans notre cas, dix-quinze minutes) l'état photostationnaire à 405 nm qui est un état d'équilibre (pour lequel les concentrations en FO et FF ne varient plus). Ainsi, on a :

$$\frac{dC_{\text{FO}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{FF}}}{dt} = 0$$

donc

$$-I_1^{\text{abs}}(\text{FO}) \phi_{\text{FO-FF}} + I_1^{\text{abs}}(\text{FF}) \phi_{\text{FF-FO}} = 0.$$

Et finalement, en introduisant les expressions de $I_1^{\text{abs}}(\text{FO})$ et $I_1^{\text{abs}}(\text{FF})$ (cf. annexe 2), on obtient :

$$\left(\frac{C_{\text{FF}\infty} \varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}} - C_{\text{FO}\infty} \varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}}{\varepsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}\infty} + \varepsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}\infty}} \right) I_0 (1 - 10^{-(\varepsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}\infty} + \varepsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}\infty})l}) = 0.$$

Puisque le terme de droite ne peut pas s'annuler, on en déduit que :

$$\frac{C_{\text{FF}\infty} \varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}} - C_{\text{FO}\infty} \varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}}{\varepsilon_{\text{FO}} C_{\text{FO}\infty} + \varepsilon_{\text{FF}} C_{\text{FF}\infty}} = 0$$

et donc que :

$$\frac{C_{\text{FO}\infty}}{C_{\text{FF}\infty}} = \frac{\varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}}}{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}}.$$

On retrouve alors l'équation (3).

Pour plus de simplicité dans le traitement des données, on introduit le taux de conversion à l'état photostationnaire comme :

$$X_{\text{FF}}^{\infty} = \frac{C_{\text{FF}\infty}}{C_{\text{FF}\infty} + C_{\text{FO}\infty}} = \frac{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}}}{\varepsilon_{\text{FO}} \phi_{\text{FO-FF}} + \varepsilon_{\text{FF}} \phi_{\text{FF-FO}}}. \quad (4)$$

Cette valeur peut être directement extraite de la courbe $C_{\text{FF}} = f(t)$ en considérant que la valeur finale de C_{FF} est égale à, $[\text{FF}]_{\infty}$ car :

$$X_{\text{FF}}^{\infty} = \frac{C_{\text{FO}0} - C_{\text{FO}\infty}}{C_{\text{FO}0}} = \frac{C_{\text{FF}\infty}}{C_{\text{tot}}}.$$

Remarque : Si l'on a ajusté la courbe par une exponentielle de la forme $y = y_0 + \text{Bexp}(-\text{invTau} \times t)$ lors du paragraphe précédent alors $C_{\text{FF}\infty} = y_0$, si l'on considère toujours $C_{\text{FF}} = f(t)$ et $C_{\text{FF}\infty} = \frac{y_0}{\varepsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{obs}})} = \frac{y_0}{\varepsilon_{\text{FF}}(508 \text{ nm})}$ si l'on considère $A_{\text{FF}} = f(t)$.

Il s'ensuit qu'une valeur du rendement quantique $\phi_{\text{FF-FO}}$ peut être extraite⁽¹²⁾ de la figure 11 comme :

$$\phi_{\text{FF-FO}} = \varepsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}}) \phi_{\text{FO-FF}} \left(\frac{1 - X_{\text{FF}}^{\infty}}{\varepsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}}) X_{\text{FF}}^{\infty}} \right).$$

Dans notre cas : $\varepsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}) = 1760 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\phi_{\text{FO-FF}} = 0,10 - 0,17$ (issu de l'étude du sous-paragraphe 2.4.2.), $X_{\text{FF}}^{\infty} = 0,85 - 0,87$ (issu de la figure 11) et $\varepsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}} = 405 \text{ nm}) = 1140 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. On obtient alors :

$$\phi_{\text{FF-FO}} = 0,02 - 0,04.$$

Ces valeurs s'avèrent plus proches de celle obtenue dans la littérature dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 ($0,07 \pm 0,02$) que pour $\phi_{\text{FO-FF}}$. L'imprécision sur le rendem

(12) On peut extraire à la fois $\phi_{\text{FF-FO}}$ et $\phi_{\text{FO-FF}}$ de la courbe de la figure 11 car à 405 nm, les deux réactions de cyclisation et cycloréversion ont lieu (FO et FF absorbent).

quantique de la réaction de cycloréversion semble plus faible⁽¹³⁾.

2.4.4. Irradiation à 532 nm

Dans le cas d'une irradiation à 532 nm, seule la forme FF absorbe, si bien que :

$$\frac{dC_{FO}}{dt} = \frac{dC_{FF}}{dt} = -\Phi_{FF-FO} I_{FF}^{abs} + \Phi_{FO-FF} I_{FO}^{abs}.$$

Devient :

$$\frac{dC_{FF}}{dt} = -\Phi_{FF-FO} I_{FF}^{abs} = -\Phi_{FF-FO} I_0 (1 - 10^{-(\epsilon_{FF}[FF])})^1 = -\Phi_{FF-FO} I_0 (1 - 10^{-A_{FF}}).$$

Si on fait le développement limité en considérant que $A_{FF} \ll 1$ (ce qui n'est pas vraiment le cas ici et constitue donc une approximation assez forte) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FF}}{dt} &= -\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 (\epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) C_{FF}) l \\ \frac{dC_{FF}}{C_{FF}} &= -\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) dt \\ \int_{C_{FF}}^{C_{FF}} \frac{dC_{FF}}{C_{FF}} &= \int_{t=0}^t -\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) dt \\ \ln\left(\frac{C_{FF}}{C_{FF0}}\right) &= -\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) t. \end{aligned}$$

Si l'on trace $\ln C_{FF} = f(t)$ alors la pente est égale à $-\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr})$.

$$\text{Et} \quad \Phi_{FF-FO} = \frac{-\text{pente}}{I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr})}.$$

Remarque

On peut aussi ajuster par une exponentielle, dans ce cas :

$$C_{FF} = C_{FF0} \exp(-\Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) t) = B' \exp(-\text{invTau}' \times t).$$

$$\text{Donc :} \quad \text{invTau}' = \Phi_{FF-FO} I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}).$$

$$\text{Et :} \quad \Phi_{FF-FO} = \frac{\text{invTau}'}{I_0 \ln 10 \epsilon_{FF}(\lambda_{irr})}.$$

Le suivi cinétique selon le mode opératoire du sous-paragraphe 2.3.3. conduit à la courbe suivante (cf. figure 12, page ci-après) pour $A_{FF}(508 \text{ nm}) = f(t)$ et $C_{FF}(508 \text{ nm}) = f(t)$.

(13) Il est à noter que pour les valeurs de ϕ_{FO-FF} et ϕ_{FF-FO} obtenues par notre expérience et en utilisant $\epsilon_{FO} = 1760 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{FF} = 1140 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 405 nm, on obtient $X_{FF}^{\infty} = 0,85 - 0,87$ ce qui est cohérent avec les valeurs issues de la figure 11.

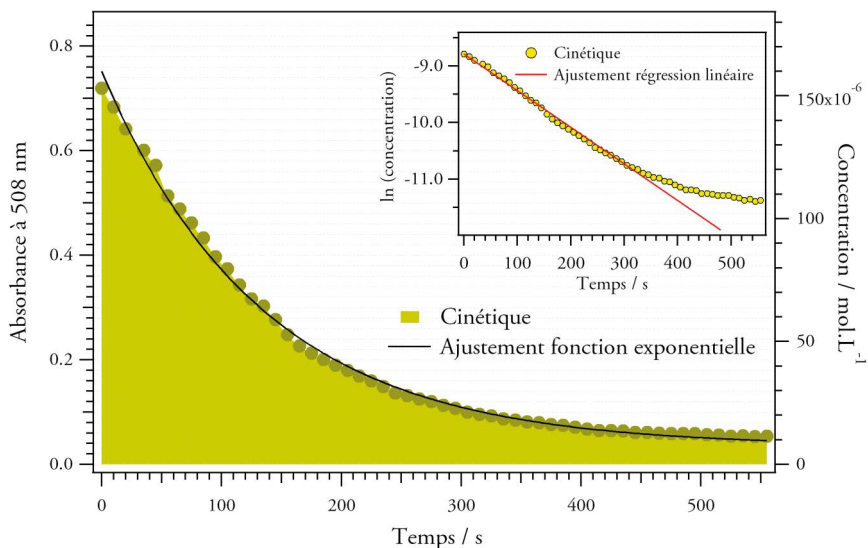


Figure 12 - Évolution de l'absorbance A_{FF} (axe gauche) et de la concentration C_{FF} (axe droite) à 508 nm de la FF en fonction du temps lors de l'irradiation à 532 nm (30 mW). En encart : Évolution du logarithme népérien de la concentration C_{FF} en fonction du temps.

Dans notre cas :

$$\varepsilon_{FF}(\lambda_{abs} = 508 \text{ nm}) = 4700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1},$$

$$\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr} = 532 \text{ nm}) = 4400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

pris dans le cas du tétrachlorure de carbone CCl_4 (cf. figure 8),

$$I_0 = 4,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol photon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} (V_{sol} = 3,00 \text{ mL}),$$

$$l = 1,00 \text{ cm},$$

$$\text{pente} = 6,40 \cdot 10^{-3}$$

(issu de la courbe en encart figure 12), $\text{invTau}' = 7,52 \cdot 10^{-3}$ (issu de la courbe figure 12). On obtient alors selon le type d'ajustement (par une droite ou une exponentielle) :

$$\Phi_{FF-FO} = 0,01 - 0,02$$

Ces valeurs sont du même ordre que celles obtenues dans le cas de l'irradiation à 405 nm (état photostationnaire, paragraphe précédent).

CONCLUSION

Cet article a permis de montrer qu'un composé (CMTE) de la famille des dia-

ryléthènes (photochrome de type P) pouvait être astucieusement utilisé pour étudier une réaction de type péricyclique d'un point de vue tant théorique qu'expérimental. Les suivis cinétiques des réactions de cyclisation et/ou cycloréversion peuvent en effet être réalisés à l'aide de matériel facilement disponible en laboratoire de chimie en lycée ou dans le commerce (pointeurs laser). L'analyse des courbes permet de déterminer les rendements quantiques de photochromisme tant pour la réaction de cyclisation que la réaction de cycloréversion.

REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier Cécile Dumas-Verdes pour son aide lors de la rédaction de cet article. Les expériences décrites dans cet article ont été réalisées dans le cadre d'un TP de photophysique dispensé en Master 1 voie Frédéric Joliot-Curie (UPSud - ENS Cachan) de l'Université Paris-Saclay. Les auteurs tiennent à remercier l'équipe technique du département de chimie de l'ENS Cachan pour son aide matérielle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Piard, R. Métivier, P.-A. Payard et F. Volatron, « Étude d'un photochrome de la famille des diaryléthènes : A - Étude théorique », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 111, n° 993, p. 455-482, avril 2017.
- [2] S.E. Braslavsky, "Glossary of terms used in Photochemistry", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 79, n° 3, p. 293-465, 2007.
- [3] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules, and Systems*, Amsterdam : Elsevier, 1990.
- [4] M. Irie and M. Mohri, "Thermally irreversible photochromic systems - reversible photocyclization of diaryethene derivatives", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, n° 4, p. 803-808, 1988.
- [5] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, Darmstadt : Wiley-VCH, 2001.
- [6] A. Spangenberg, J.A. P. Perez, A. Patra, J. Piard, A. Brosseau, R. Metivier and K. Nakatani, "Probing photochromic properties by correlation of UV-visible and infra-red absorption spectroscopy: a case study with cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene", *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 9, n° 2, p. 188-193, 2010.

Compléments de l'article

Cet article comporte des compléments nommés :

- ◆ *Calculs_Bup_version_envoyee.xlsx* : un fichier Excel pour les calculs de rendement quantique dont une version remplie est donnée en annexe 4 ;
- ◆ *Bup_CMTE.mp4* : une vidéo

L'ensemble est disponible sous la forme d'un fichier zippé 09940619.



Jonathan PIARD

Professeur agrégé (PrAg)

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)



Rémi MÉTIVIER

Chargé de recherche CNRS

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)



Pauline AUBERT

Auditrice libre

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)



Yannis CHEREF

Auditeur libre

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)



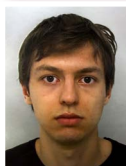
Corentin BON

Auditeur libre

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)



Gaël GIRAUDON-COLAS

Auditeur libre

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)

Annexe 1

Équation différentielle générale pour un système photochrome $A \leftrightarrow B$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\Phi_{B \rightarrow A} I_B^{\text{abs}} + \Phi_{A \rightarrow B} I_A^{\text{abs}} - k_{BA} C_B + k_{AB} C_A.$$

Avec :

$$C_A + C_B = C_{\text{tot}}$$

Et en bleu les termes relatifs aux réactions thermiques et rouges ceux relatifs aux photochimiques.

Annexe 2

Intensité absorbée par A et B

$$A = \log \frac{I_0}{I_t}$$

et
$$dI_x^{\text{abs}}(i) = [i] \varepsilon'_i I_x dx$$

où I_x représente l'intensité transmise sur l'intervalle dx et $\varepsilon'_i = \varepsilon_i \times \ln(10)$.

Pour une solution contenant à la fois **A** et **B** on a $A = \varepsilon_A l[\mathbf{A}] + \varepsilon_B l[\mathbf{B}] = \log \frac{I_0}{I_t}$
donc $I_t = I_0 \times 10^{-(\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}])l}$:

$$I_t = I_0 \times 10^{(\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}])l} = I_0 \times 10^{-\left(\frac{\varepsilon'_A}{\ln(10)}[\mathbf{A}] + \frac{\varepsilon'_B}{\ln(10)}[\mathbf{B}]\right)l} = I_0 \times \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])l}$$

$$dI_x^{\text{abs}}(\mathbf{A}) = [\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_x dx = [\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_0 \times \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])x} dx.$$

En intégrant cette expression entre 0 et l (longueur de la cuve) :

$$I_1^{\text{abs}}(\mathbf{A}) = \int_0^l [\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_0 \times \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])x} dx = [\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_0 \int_0^l \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])x} dx$$

$$= -[\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_0 \left[\frac{1}{\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}]} \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])x} \right]_0^l = \frac{[\mathbf{A}] \varepsilon'_A I_0}{\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}]} \left(1 - \exp^{-(\varepsilon'_A[\mathbf{A}] + \varepsilon'_B[\mathbf{B}])l} \right)$$

$$I_1^{\text{abs}}(\mathbf{A}) = \frac{[\mathbf{A}] \varepsilon_A I_0}{\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}]} \left(1 - 10^{-(\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}])l} \right).$$

Et par analogie
$$I_1^{\text{abs}}(\mathbf{B}) = \frac{[\mathbf{B}] \varepsilon_B I_0}{\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}]} \left(1 - 10^{-(\varepsilon_A[\mathbf{A}] + \varepsilon_B[\mathbf{B}])l} \right).$$

Annexe 3

Intensité incidente I_0 en $\text{mol} \cdot \text{photon} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

$$I_0 = \frac{P \lambda_{\text{irr}}}{N_a h c V_{\text{sol}}}.$$

Avec P la puissance de la source en W ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$), λ_{irr} la longueur d'onde d'excitation en m , N_a le nombre d'Avogadro en mol^{-1} ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h la constante de Boltzmann ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), c la célérité du vide ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) et V_{sol} en L .

Ou
$$I_0 = 8,36 \times 10^{-9} \frac{P \lambda_{\text{irr}}}{V_{\text{sol}}}$$

Avec P la puissance de la source en mW , la longueur d'onde d'excitation en nm et V_{sol} en mL .

Analyse dimensionnelle :

$$\frac{[\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}][\text{m}]}{[\text{mol}^{-1}][\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}][\text{m} \cdot \text{s}^{-1}][\text{L}]} = [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}]$$

Annexe 4
Fichier Excel

Irradiation à 405 nm						
Symbole	Valeur	Unité		Symbole	Valeur	Unité
Io	2.26E-05	mol photon s-1 L-1		Puissance Laser	20	mW
$\epsilon_{FO}(\lambda_{im})$	1760	L mol-1 cm-1		Vsol	3	mL
Ctot	1.80E-04	mol L-1		h	6.62E-34	m² kg s-1
I	1	cm		c	3.00E+08	m.s-1
Pente la tangente à l'origine dCff=f(t)	1.96E-06	mol L-1 s-1		lambda exc	405	nm
Pente ajustement exponentiel (-invtau*A)	1.18E-06	mol L-1 s-2		Na	6.02E+23	mol-1
$\epsilon_{FF}(\lambda_{obs})$	4960	L mol-1 cm-1				
	Droite	Exponentiel				
Φ_{FO-FF}	0.17	0.10				
Etat photostationnaire à 405 nm						
Symbole	Valeur	Unité				
CFF infini	0.000153617	mol L-1				
XFF infini	0.85					
XFF infini (exp) = yo/Ctot	0.87					
$\epsilon_{FF}(\lambda_{im})$	1140	L mol-1 cm-1				
Φ_{FO-FF}	Droite	Exponentiel				
Φ_{FF-FO} (xFF infini)	0.04	0.03				
Φ_{FF-FO} (xFF infini exp)	0.04	0.02				
Irradiation à 532 nm						
Symbole	Valeur	Unité		Symbole	Valeur	Unité
Io	4.45E-05	mol photon s-1 L-1		Puissance Laser	30	mW
$\epsilon_{FF}(\lambda_{im})$	4610	L mol-1 cm-1		Vsol	3	mL
pente ln(CFF) = f(t)	6.40E-03			h	6.62E-34	m² kg s-1
I	1	cm		c	3.00E+08	m.s-1
Invtau'	7.52E-03			lambda exc	532	nm
				Na	6.02E+23	mol-1
	Droite	Exponentiel				
Φ_{FF-FO}	0.01	0.02				