

Excited-State Dynamics in Open-Shell Molecules

Résumé

Dans cette thèse, la dynamique des états excités des radicaux et biradicaux a été examinée en utilisant la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps à l'échelle femto-seconde. Les molécules à couche ouverte jouent un rôle primordial comme intermédiaires dans les processus de combustion, dans la formation de la suie et des hydrocarbures aromatiques polycycliques, dans la chimie atmosphérique ou dans la formation des molécules organiques complexes du milieu interstellaire et des nuages galactiques. Dans tous ces processus les molécules sont souvent excitées, soit par échauffement thermique, soit par irradiation. En conséquence la réactivité et la dynamique de ces états excités sont particulièrement intéressantes afin d'obtenir une compréhension globale de ces processus.

Dans ce travail les radicaux et biradicaux ont été produits par pyrolyse à partir de molécules précurseur adaptées et ont été examinés dans un jet moléculaire en absence de collisions. Les radicaux sont ensuite portés dans un état excité bien défini, et ionisés avec un deuxième laser. La spectrométrie de masse à temps de vol permet une première identification de la molécule. Via des spectres de photoélectrons la molécule est caractérisée, pourvu que le spectre de masse ne montre majoritairement qu'une seule masse. Les spectres de photoélectrons ont été obtenus par l'imagerie de vitesse, permettant d'obtenir des informations sur l'état électronique du radical au moment de l'ionisation. L'imagerie de vitesse des ions permet de distinguer les ions issus d'une ionisation directe et ceux issus d'une ionisation dissociative. Pendant cette thèse un algorithme modifié de pBasex a été développé et implémenté en langage *python*: cet algorithme inverse des images sans interpolation des points expérimentaux, il montre une meilleure performance pour le traitement des images bruitées. Pour des images bruitées cet algorithme montre une meilleure performance.

Quelques résultats sélectionnés:

- **Le radical de 2-méthylallyle** a été excité dans l'état $\pi\pi^*$ avec différentes énergies internes en utilisant trois différentes longueurs d'onde de pompe (240.6, 238.0 et 236.0 nm). Après ionisation par un laser 800 nm selon un processus multi-photonique, le spectre de photoélectrons montre les caractéristiques d'un état de Rydberg, une anisotropie des photoélectrons proche de 2 et un déclin biexponentiel ($\tau_1 = 141 \pm 43$ fs, $\tau_2 = 4.0 \pm 0.2$ ps avec 240.6 nm comme pompe). Les calculs de dynamique de saut de surface induite par champ confirment que l'état $\pi\pi^*$ initialement excité relaxe très vite dans un état de Rydberg s (première constante de temps expérimentale), qui se relaxe ensuite plus lentement vers le premier état excité (deuxième constante de temps). Avec une excitation plus énergétique, cette intersection conique est atteinte plus vite, de sorte que la seconde constante de temps diminue.
- **Le radical de benzyle** montre un déclin biexponentiel lorsqu'il est excité avec 265 nm et sondé avec 798 nm ($\tau_1 = 84 \pm 5$ fs, $\tau_2 = 1.55 \pm 0.12$ ps); si on sonde avec 398 nm un seul déclin est mesuré ($\tau_1 = 89 \pm 5$ fs). Le spectre de photoélectrons obtenu avec 798 nm comme sonde est comparable à celui avec 398 nm sonde pendant les premières 60 fs. À des temps plus longs une autre bande apparaît, issue d'un processus [1+3'], tandis qu'avec 398 nm seul le processus [1+1'] est visible. Des simulations non-adiabatiques de la dynamique montrent que l'état $\pi\pi$ initialement excité relaxe vers un état de Rydberg s (première constante de temps). L'état de Rydberg s ne peut plus être ionisé avec un photon de 398 nm; mais 798 nm l'ionise avec 3 photons en passant par des états intermédiaires. Cet état de Rydberg s se relaxe vers le premier état excité (deuxième constante de temps).
- **Le *para*-xylylène** a été excité avec 266 nm dans l'état S_2 . Sondé avec 800 nm, il montre un déclin biexponentiel ($\tau_1 = 38 \pm 7$ fs, $\tau_2 = 407 \pm 9$ fs). L'état S_2 initialement excité se relaxe très vite dans l'état S_1 , qui se dissocie une fois ionisé. La population de l'état S_1 peut donc être directement suivie par l'évolution de ses produits de dissociation, le benzène et le produit d'abstraction d'un hydrogène.
- ***Ortho*-benzyne**, produit via pyrolyse de benzocyclobutendione, a été excité dans l'état S_2 avec 266 nm et ionisé avec 800 nm. Dans les spectres de masse résolus en temps, la dynamique de l'*ortho*-benzyne a été altérée par la dynamique de photoionisation dissociative du précurseur et du dimère de l'*ortho*-benzyne. Ces deux processus ont pu néanmoins être différenciés par l'imagerie d'ion d'*ortho*-benzyne, montrant que l'état S_2 d'*ortho*-benzyne se relaxe vers l'état S_1 en 50 fs.