



HAL
open science

Dynamique ultrarapide de molécules et d'agrégats excités électroniquement

Aude Lietard

► **To cite this version:**

Aude Lietard. Dynamique ultrarapide de molécules et d'agrégats excités électroniquement. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112212 . tel-01079732

HAL Id: tel-01079732

<https://theses.hal.science/tel-01079732>

Submitted on 3 Nov 2014

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.



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE PARIS SUD

LABORATOIRE FRANCIS PERRIN

DISCIPLINE : CHIMIE - PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 29 Septembre 2014 par

Aude LIETARD

DYNAMIQUE ULTRARAPIDE DE MOLÉCULES ET D'AGRÉGATS EXCITÉS ÉLECTRONIQUEMENT

Directeur de thèse : M. Lionel POISSON

Composition du jury :

Président du jury : M. Guillaume VAN DER REST

Rapporteurs : Mme. Valérie BLANCHET

M. Olivier POIZAT

Examineurs : M. Rémi MÉTIVIER

M. Majdi HOCHLAF

Remerciements

À l'issue de ces 3 années, je suis convaincue qu'une thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, tout ceci n'aurait pu se faire sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la bonne humeur et l'intérêt scientifique m'ont permis d'apprendre et de progresser tout au long de la thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier et à témoigner toute ma reconnaissance et ma gratitude à Lionel Poisson. Merci pour avoir été un directeur de thèse passionné et disponible. Je suis ravie d'avoir effectué ma thèse sous sa direction, il a toujours été là pour me conseiller, pour répondre à mes questions. Il m'a aussi soutenue dans les périodes difficiles et les moments de doutes.

Mes remerciements vont aussi à Jean-Michel Mestdagh, le chef de groupe, pour sa disponibilité, les discussions enrichissantes et ses précieux conseils durant ces 3 années et demie passer au sein de son groupe.

Puis je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Marc-André Gaveau avec qui j'ai eut le plaisir de travailler. Les nombreuses discussions, parfois interminables, que j'ai pu avoir avec lui m'ont aussi bien appris sur le plan scientifique, technique mais également humain.

Mes remerciements vont aussi à Giovanni Piani pour son aide précieuse et pour tous les conseils qu'il a pu me donner lors de ma première année de thèse, mais aussi pour toutes les réponses aux questions concernant le dispositif expérimental et l'utilisation du logiciel d'acquisition et de traitement des données.

Je tiens également à remercier Benoît Soep pour sa disponibilité et les quelques discussions scientifiques que j'ai pu avoir avec lui. Merci également à Marc Briant pour sa gentillesse, sa disponibilité et les longues discussions lors de nos périodes de « garde », à SOLEIL entre autres ! Merci à Patrick de Pujo pour sa gentillesse. Merci également à Christophe Pothier, Gilles Le-Chevallier, Sarha Kieffer pour leur savoir-faire lors de la conception et la réalisation de nouveaux dispositifs expérimentaux développés au cours de cette thèse.

Je remercie également Gloria et Slim, doctorants que j'ai pu croiser au laboratoire, pour leur aide, leur bonne humeur et leur soutien. Mais aussi Angélique et Julie, stagiaires, pour nos échanges scientifiques ou pas...

Ma thèse, c'est aussi quelques collaborations. J'ai eut le plaisir de travailler avec des chercheurs de divers horizons. Tout d'abord, je tiens à remercier Satchin Soorkia et Nifoufar Shafizadeh pour leur grande générosité et leur aide précieuse. Merci également à Stéphane Aloïse pour m'avoir permis de travailler avec des molécules peu communes, mais aussi pour sa bonne humeur et son soutien. Je souhaite aussi remercier Aurélie Perrier, Denis Jacquemin et Rodolphe Pollet pour les nombreux calculs théoriques qui m'ont permis de comprendre les résultats expérimentaux. Merci aussi à Akos Banyasz, pour son aide lors de la réalisation des expériences en phase condensée. Au cours de cette thèse j'ai aussi pu travailler sur le serveur laser LUCA, je remercie donc toute l'équipe SLIC pour son expérience et sa disponibilité.

Je tiens également à remercier le LFP, le SPAM et le LIDyL pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées dont j'ai pu bénéficier, et particulièrement à leur directeur Dimitra Markovitsi, Cécile Reynaud et Philippe Martin. Je remercie aussi Caroline, Jacqueline et Véronique pour leur soutien logistique et leur efficacité.

Je remercie l'École Doctoral de Chimie de Paris et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche qui ont accordé le financement de cette thèse.

J'exprime tous mes remerciements aux personnes qui m'ont fait l'honneur d'être membres de mon jury, Valérie Blanchet et Olivier Poizat qui ont eut le courage de lire ce manuscrit et pris le temps de le rapporter. Et merci aussi aux examinateurs, Rémi Métivier, Majdi

Hochlaf ainsi qu'à Guillaume Van Der Rest qui a assuré la présidence du jury de thèse.

Enfin, je remercie toute ma famille pour leur soutien, en particulier ma Maman qui a toujours été présente et surtout qui a toujours cru en moi. Merci aussi à Nicolas qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager... pendant toute la durée de ma thèse et surtout durant les derniers mois de rédaction qui n'ont pas toujours été des plus agréables. Tout simplement merci !

Une pensée pour terminer ces remerciements, pour toi qui n'a pas vu l'aboutissement de mon travail, mais je sais que tu aurrais été très fier de ta fille !

Table des matières

I	Introduction	11
II	Dispositif expérimental	21
1	Techniques de mesure	23
1.1	Chambre d'analyse	24
1.2	Systèmes de détection	25
1.2.1	Imagerie de Vitesse	25
1.2.2	Spectrométrie de masse à temps de vol	32
1.3	Excitation et ionisation	33
1.3.1	Etude dynamique - Dispositif femtoseconde	33
1.3.2	Etude spectroscopique - Dispositif nanoseconde	37
2	Les sources de faisceaux	39
2.1	Principe du jet supersonique	39
2.2	Faisceau de molécules isolées	41
2.2.1	Dispositif expérimental	41
2.2.2	Ensemencement du jet par un four plaqué contre la buse	42
2.3	Faisceau d'agrégats d'argon	44
2.3.1	Nucléation	44
2.3.2	Dispositif expérimental	45
2.4	Faisceau de nanoparticules	46
2.4.1	Mise en phase gazeuse	46
2.4.2	Fonctionnement d'une lentille aérodynamique	47

2.4.3	Simulations	49
3	Modélisation de la bouffée de molécules	53
3.1	Modélisation de la détente	53
3.1.1	Paramétrisation du problème	53
3.1.2	Description de l'écoulement	54
3.1.3	Propagation de la bouffée de gaz	56
3.1.4	Changement de régime d'écoulement	57
3.2	Modélisation des flux	59
3.2.1	Étape zéro - État initial du système avant l'ouverture de la vanne : évaporation de la molécule	60
3.2.2	Étape 1 - Ouverture de la vanne : remplissage du four en gaz porteur	61
3.2.3	Étape 2 - Fermeture de la vanne : détente des gaz hors du four . . .	64
3.2.4	Expression des flux de sortie	65
3.3	Distribution de vitesses	66
3.4	Simulations : Résultats et discussion	66
3.5	Expériences : Résultats et discussion	72
3.6	Comparaison Expérience / Théorie	74
3.7	Conclusion	74
III	Dynamique de molécules photochromes	77
4	Le photochromisme et les molécules étudiées	79
4.1	Qu'est-ce que le Photochromisme?	79
4.1.1	Définition	79
4.1.2	Molécules Photochromes	79
4.2	Dithienyléthènes étudiés	81
4.3	Motivations	82
5	Dynamique de molécules N-DTE excitées électroniquement	83
5.1	Etude théorique	85
5.1.1	Méthodes de calcul	85
5.1.2	Données théoriques	86

5.2	Résultats expérimentaux	88
5.2.1	Études spectroscopiques en phase condensée et en phase gazeuse	88
5.2.2	Expériences de femtochimie sur les photoions avec le spectromètre de masse à temps de vol	90
5.2.3	Expériences en imagerie de vitesse de photoélectrons	94
5.3	Analyse des données et discussion	99
5.3.1	Photochromisme de BTF6 et PTF6	99
5.3.2	Etude en phase condensée	100
5.3.3	Spectroscopie en phase gazeuse	104
5.3.4	Étude résolue en temps	105
5.4	Conclusion	110
6	Dynamique de molécules I-DTE excitées électroniquement	113
6.1	Étude théorique - Méthodes de calcul	114
6.2	Étude résolue en temps en phase gazeuse	117
6.2.1	Expériences en imagerie de vitesse de photoélectron	117
6.2.2	Expériences sur les photoions avec le spectromètre de masse à temps de vol	121
6.3	Analyse des données et discussion	125
6.3.1	État excité initial	125
6.3.2	Dynamique en phase gazeuse : un mécanisme complexe	126
6.4	Conclusion	136
IV	Dynamique d'excitons	139
7	Dynamique d'excitons dans des agrégats d'argon	141
7.1	Résultats expérimentaux	143
7.1.1	Étude spectroscopique des photoélectrons	143
7.1.2	Étude résolue en temps des photoélectrons	144
7.1.3	Étude résolue en temps des photoions	149
7.2	Discussion	151
7.2.1	Ionisation des atomes d'argon isolés	151
7.2.2	Ionisation des agrégats à une couleur	153

TABLE DES MATIÈRES

7.2.3	Électrons d'énergie faible	154
7.2.4	La relaxation excitonique aux temps courts	154
7.2.5	Dynamique d'éjection aux temps longs	155
7.3	Conclusion	159

V	Conclusion	161
----------	-------------------	------------

Première partie

Introduction

Introduction

Cadre général de la thèse

Les réactions chimiques sont évidemment au cœur de la chimie. Il n'est donc pas surprenant de constater une très forte activité scientifique, en chimie-physique notamment, pour savoir ce qui se passe réellement lors de ces réactions quand des liaisons se font et se défont. La dynamique réactionnelle aborde cette question d'un point de vue fondamental en montrant que celles-ci résultent d'un couplage extrêmement subtil entre déplacements électroniques, mouvements nucléaires et échanges d'énergie intra et intermoléculaires.

Quelques étapes ont marqué l'évolution des techniques expérimentales en dynamique réactionnelle. Dès les années 1970, les dispositifs de faisceaux moléculaires ont permis d'isoler une collision réactive et d'en étudier la dynamique en mesurant soit les distributions angulaires et énergétiques des produits de réaction [1], soit leurs états électroniques, vibrationnels et rotationnels [2]. Les années 1980 marquent une nouvelle étape avec le photodéclenchement de réactions dans des complexes de van der Waals unissant deux réactifs, ce qui a permis de faire la spectroscopie de l'état de transition d'une réaction parfaitement individualisée [3]. Cela a permis d'introduire la notion de demi-réaction chimique car seul le canal de sortie était observé, par opposition à une réaction complète possédant à la fois un canal d'entrée et un canal de sortie. Conceptuellement, cela a conduit au tournant des années 1990 qui a offert l'accès à la dimension temporelle des réactions chimiques. Les réactions étaient alors photodéclenchées par une impulsion laser femtoseconde et leur évo-

lution détectée par une seconde impulsion laser femtoseconde dont le retard est variable par rapport à la première. C'est la technique « pompe-sonde » femtochimique couronnée par le prix Nobel de chimie de A.H. Zewail en 1999 [4]. Nous ferons largement appel à cette technique au cours de la thèse. Les techniques d'imagerie de vitesse à la fin des années 1990 [5] ont donné une dimension supplémentaire aux études de femtochimie en renseignant de façon très directe sur l'évolution de l'état électronique du système étudié après photodéclenchement du processus réactif [6]. C'est aussi une technique qui a été utilisée dans cette thèse.

Les objets d'étude en dynamique réactionnelle ont connu une évolution très marquée au cours des dernières années pour aborder des situations complexes faisant intervenir de nombreux degrés de liberté électroniques et géométriques, intérieurs ou extérieurs au système étudié. Cette évolution a accompagné celle de la chimie théorique. En effet, le but de la dynamique réactionnelle étant une compréhension en profondeur du mécanisme des réactions chimiques, il semble assez naturel que le choix des objets d'étude ait été fortement guidé par la capacité de la chimie théorique à détailler ces mécanismes. C'est pourquoi, dès les années 1920, l'intérêt s'est porté initialement sur les réactions d'oxydation des alcalins [7]. Un intérêt qui s'est poursuivi jusque dans les années 1980 quand il a été question d'étudier la réactivité d'espèces excitées électroniquement [8]. Les expériences de femtochimie ont amené de gros questionnements sur la dynamique de molécules organiques excitées électroniquement et ceci d'autant plus que cela a conduit à redécouvrir un important concept de chimie théorique : celui des intersections coniques permettant un écoulement ultrarapide de l'énergie électronique d'une surface de potentiel à une autre [9,10]. Nous rencontrerons ce concept à plusieurs reprises au cours de cette thèse.

L'évolution très récente des objets d'étude de la dynamique réactionnelle et le renouveau actuel de ses thèmes de recherche sont à la base de cette thèse. Cela concerne en particulier l'étude de molécules organiques de grande taille (plusieurs dizaines d'atomes, voir une centaine). Celles-ci sont choisies à la fois pour leur intérêt pratique et pour leur capacité à stimuler des progrès dans les approches de chimie quantique. Le groupe de Dynamique Réactionnelle du LFP¹, dans lequel cette thèse a été effectuée, a été particu-

1. Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay

lièrement actif dans ce domaine [11–19]. Une grande partie de cette thèse porte sur l'étude de dynamique de molécules photochromes, nous y reviendrons dans les chapitres 4 à 6. Un autre point intéressant est d'étudier des processus réactifs en plaçant le système réactif dans un milieu réactionnel contrôlé (agrégat) pour aborder les questions de solvation en dynamique réactionnelle [14, 20]. Cette ouverture vers des sujets neufs, sera abordée sous deux aspects au cours de cette thèse : l'un vers des questions de relaxation au sein de bandes excitoniques dans des agrégats ; l'autre pour explorer l'influence que peut avoir ce support sur la dynamique d'une réaction chimique intramoléculaire.

La suite de cette introduction reprend quelques éléments introduits ci-dessus avec plus de détails en se limitant à ceux directement impliqués dans cette thèse. Nous présentons ensuite les travaux conduits au cours de la thèse.

Apport de la femtochimie comme outils de caractérisation d'états transitoires

Comme introduit précédemment la dynamique réactionnelle a pour objet d'étude les réactions chimiques et les processus à transfert d'énergie. Il est connu, depuis près d'un siècle, que la plupart des réactions chimiques se font via des espèces intermédiaires hautement réactives, cela peut être soit un état de transition, soit un intermédiaire réactionnel. Sur la FIGURE 1 est schématisé le diagramme énergétique d'une réaction où il est possible de faire la distinction entre un état de transition et un intermédiaire réactionnel. En fonction du type de réaction, pour passer du réactif au produit, il est possible de passer via une ou plusieurs espèces intermédiaires.

Lors de réactions, les espèces intermédiaires sont formées puis sont rapidement consommées du fait de leur grande réactivité. Ces espèces sont caractérisées par leur très courte durée de vie et leurs très faibles barrières de réaction qui sont à l'origine de leur grande réactivité. Ce sont ces étapes de formation et de consommation qui vont constituer les séquences élémentaires d'une réaction. La caractérisation expérimentale des espèces intermédiaires va donc permettre une meilleure compréhension des différentes séquences possibles du mécanisme de réaction et donc de sa dynamique réactionnelle en générale. En chimie organique l'un des premiers mécanismes de réaction proposés est celui de la

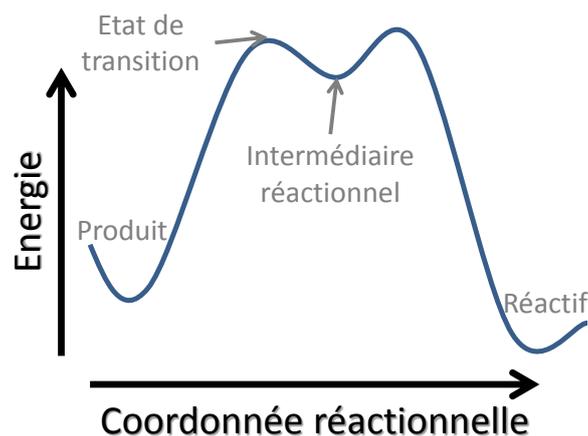


FIGURE 1 – Diagramme énergétique d'une réaction chimique.

condensation de la benzoïne par A.J. Lapworth en 1903 [21].

Dans notre cas, nous n'allons pas complètement caractériser les espèces intermédiaires, nous allons plutôt suivre la dynamique du paquet d'onde le long des différentes surfaces d'énergie potentielle des espèces intermédiaires afin de suivre la dynamique de réaction.

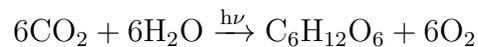
Processus photo-induits

Les réactions étudiées dans le cadre de cette thèse sont initiées par de la lumière, on parle alors de réactions photoinduites. Le terme général « lumière » est une terminologie impropre, en effet de manière générale, la lumière correspond aux radiations du spectre du visible. Or, dans le cas de processus photochimiques, les radiations impliquées appartiennent à un domaine de longueurs d'onde beaucoup plus large que le spectre du visible seul.

En effet lors d'une excitation électronique, l'absorption de photons peut se faire soit au niveau de la couche de valence du système, soit au niveau des orbitales de cœur. Le domaine de radiation pris en compte dans l'étude des processus photochimiques s'étend donc du visible ($\lambda \approx 800$ nm) à l'ultra-violet lointain ($\lambda \approx 100$ nm) mais peut aussi aller jusqu'aux rayons X lorsque l'excitation atteint les électrons des couches profondes des atomes. Dans ce cas la lumière joue le rôle de réactif, les photons absorbés par les molécules ou agrégats vont apporter de l'énergie au système et vont le promouvoir dans un état de plus haute énergie, dit excité. Cet état excité peut correspondre à la première espèce

intermédiaire, celui-ci va permettre au système d'atteindre une configuration (électronique et géométrique) plus favorable et induire la réaction en utilisant l'excès d'énergie. Cette nouvelle configuration peut être considérée comme une deuxième espèce intermédiaire.

Dans la nature, il existe de nombreuses réactions photochimiques, certaines d'entre elles ont une très grande importance. La plus connue d'entre toutes est la photosynthèse, cette réaction permet principalement aux plantes de synthétiser de la matière organique en exploitant la lumière provenant du soleil en suivant la réaction suivante :



Dans un premier temps, la lumière est absorbée, puis dans un second temps l'interaction des photons avec la matière va transformer la lumière (énergie électromagnétique) en potentiel d'oxydo-réduction (énergie chimique) qui va dans un dernier temps permettre de réduire le dioxyde de carbone pour que la réaction puisse avoir lieu. Il a été montré récemment [22] que le bon déroulement de la première étape de ce processus faisait appel à des états excitoniques délocalisés.

D'un autre côté, la gamme infrarouge ($\lambda \approx 2\mu\text{m}$) - visible est utilisée en général pour la caractérisation non destructive de la matière. L'absorption non réactive de cette lumière peut donner accès à des informations intrinsèques de la matière, dans ce cas-ci la lumière joue le rôle de vecteur d'information. Elle va permettre la lecture d'informations optiques stockées sous forme chimique, comme en photolithographie ou dans les mémoires optiques [23].

Ces deux aspects de la lumière sont à l'origine de deux techniques scientifiques complémentaires qui sont la spectroscopie et la dynamique réactionnelle.

Dynamique et évolution temporelle

La spectroscopie peut être définie comme étant l'étude des rayonnements émis, absorbés ou diffusés par la matière. L'analyse des spectres obtenus permet de relier la longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé aux propriétés de l'ensemble des atomes et/ou molécules constituant la matière et donc d'avoir accès à sa composition et/ou à sa struc-

ture [24].

La dynamique que nous allons suivre est celle associée à un processus de relaxation d'un système excité vers un état final de plus basse énergie, le plus souvent l'état final atteint est l'état fondamental. Ce processus correspond à la redistribution de l'énergie électronique au sein du système. Pour réaliser cette étude nous allons utiliser la spectroscopie résolue en temps.

Le principe de la spectroscopie résolue en temps, c'est-à-dire de la technique « pompe-sonde », consiste à envoyer une première impulsion, nommée « impulsion pompe », qui interagit avec le système par l'absorption d'un ou plusieurs photons. Ensuite, le système relaxe : lors de cette étape les propriétés spectroscopiques de ce dernier évoluent. Une seconde impulsion, nommée « impulsion sonde », décalée temporellement par rapport à la première vient sonder le système à un instant donné. En faisant varier le décalage temporel entre ces deux impulsions, on obtient l'évolution temporelle du système (c'est-à-dire l'évolution de la grandeur spectroscopique) point par point. On parle alors d'expérience « pompe-sonde » résolue en temps.

A. Stolow et ses collaborateurs ainsi que le groupe de Dynamique Réactionnelle du LFP ont donné une impulsion nouvelle à cette technique en choisissant de sonder par ionisation et de détecter la distribution de vitesses et la distribution angulaire des ions et des électrons produits [6]. Cette technique compte parmi les plus performantes à l'heure actuelle pour informer sur la dynamique des processus photoinduits dans les systèmes moléculaires en phase gazeuse.

Travaux conduits au cours de la thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la compréhension de la dynamique de relaxation de molécules photochromes isolées ou d'assemblages plus complexes, tels que des agrégats d'atomes de gaz rare, suite à une excitation électronique. Cette étude a été conduite exclusivement en phase gazeuse. Pour ce faire, nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux assez semblables. L'un couplé à des lasers femtosecondes permet des études de dynamique, l'autre couplé à des lasers nanosecondes permet

des études spectroscopiques. L'un et l'autre des dispositifs, associés à un faisceau moléculaire, amènent des espèces (molécules, agrégats ou nanoparticules) dans une zone où elles sont successivement excitées électroniquement puis analysées par ionisation. Dans le cas des études de dynamique, l'excitation électronique et l'ionisation s'intègrent à la technique « pompe-sonde » femtochimique. Alors que dans le cas des études spectroscopiques, l'excitation et l'ionisation font partie de la technique « REMPI » (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization).

Ce manuscrit est décomposé en 3 grandes parties :

◇ La première partie, composée des chapitres 1 à 3, va présenter les dispositifs expérimentaux que j'ai utilisés pour réaliser l'étude de dynamique de relaxation ultrarapide de différents systèmes et de leur étude spectroscopique. Dans un premier temps, les méthodes de caractérisation des systèmes seront présentées. Dans un second temps, je présenterai les différents dispositifs expérimentaux permettant de générer un faisceau moléculaire dans différents contextes. Et pour finir des simulations sur la génération de faisceaux moléculaires pulsés seront présentées.

◇ Dans la deuxième partie, composée des chapitres 4 à 6, différentes études de dynamique ultrarapide de photocyclisation de molécules photochromes seront présentées. Dans un premier temps, le photochromisme sera expliqué et il sera exposé une vue d'ensemble d'une famille de molécules photochromes que nous avons choisie d'étudier. Dans un second temps, je vous présenterai les résultats obtenus lorsque nous avons travaillé avec une molécule photochrome commerciale. Les résultats nous ont permis de comprendre le mécanisme de photocyclisation. Cette molécule a ensuite été déposée sur des agrégats d'argon afin d'observer l'effet de la solvatation sur le mécanisme de relaxation. Et pour terminer, je vous présenterai les résultats obtenus en travaillant sur une autre classe de molécules photochromes de la même famille que la première. Ces dernières molécules ont été synthétisées dans le but de contraindre la géométrie de la molécule de manière à la bloquer dans une conformation réactive et cela nous a aussi permis explorer d'autres zones de la surface d'énergie potentielle. Cette étude est menée dans le cadre d'une collaboration entre le Pr. M. Takeshita (Université Saga) et le Dr. S. Aloïse (Université de Lille 1).

◇ La troisième partie, composée du chapitre 7, présentera les résultats de dynamique

ultrarapide d'excitons au sein d'agrégats d'argon. Les résultats obtenus nous ont permis d'observer une relaxation énergétique de photoélectrons au sein des agrégats, mais aussi l'éjection d'atomes d'argon et du dimère d'argon de l'agrégat.

Nous concluons sur les perspectives que nous pouvons donner à l'ensemble de ce travail.

Deuxième partie

Dispositif expérimental

Techniques de mesure

Le montage expérimental, utilisé pour réaliser cette étude, permet de travailler sur des molécules isolées en phase gazeuse ou placées dans un environnement contrôlé. Il est constitué de deux chambres maintenues sous vide. Travailler en phase gazeuse permet de s'affranchir des différentes contraintes liées à l'environnement autour du système étudié, comme par exemple les effets que pourraient provoquer un solvant ou des impuretés sur le système (possibilité d'interaction). Grâce à l'isolation en phase gazeuse nous allons avoir accès aux propriétés intrinsèques du système étudié et celles-ci vont pouvoir être comparées plus facilement et plus directement aux prédictions faites par la théorie. Quand la molécule est placée dans un environnement contrôlé, c'est l'effet de cet environnement sur une molécule dont nous connaissons le comportement intrinsèque qui devient l'objet de l'étude.

Le but de notre étude est la compréhension de la dynamique de relaxation de différents systèmes suite à une excitation électronique. Cette dynamique de relaxation est suivie par ionisation du système étudié afin de pouvoir recueillir les informations sur la dynamique portées par les ions ou les électrons éjectés au moment de l'action de la sonde.

Dans ce chapitre nous allons introduire les différentes méthodes de détection qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, nous allons nous focaliser sur la « chambre d'analyse », dans laquelle va avoir lieu la détection des particules chargées. Le chapitre suivant sera consacré à la mise en phase gazeuse des objets étudiés dans la « chambre source ».

1.1 Chambre d'analyse

Le pompage dans cette chambre est réalisé par une pompe primaire (2033SD) associée à une pompe turbomoléculaire (Adixen ACT 1300M) ainsi que par une pompe cryo (cryodrive 3.0/Coolstar 1500). En cours d'expérience, la pression de cette chambre est toujours maintenue aux alentours de $(4 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ mbar.

C'est dans cette chambre que le faisceau moléculaire précédemment formé va interagir avec les faisceaux lasers au niveau de la zone d'interaction. Cette zone d'interaction est entourée par un dispositif d'imagerie de vitesse (VMI : Velocity Map Imaging) [5] et par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS : Time Of Flight Mass Spectroscopy) de type Wiley – McLaren [25]. Ces deux systèmes de détection sont placés perpendiculairement au plan contenant le faisceau moléculaire et le laser, comme le montre la FIGURE 1.1.

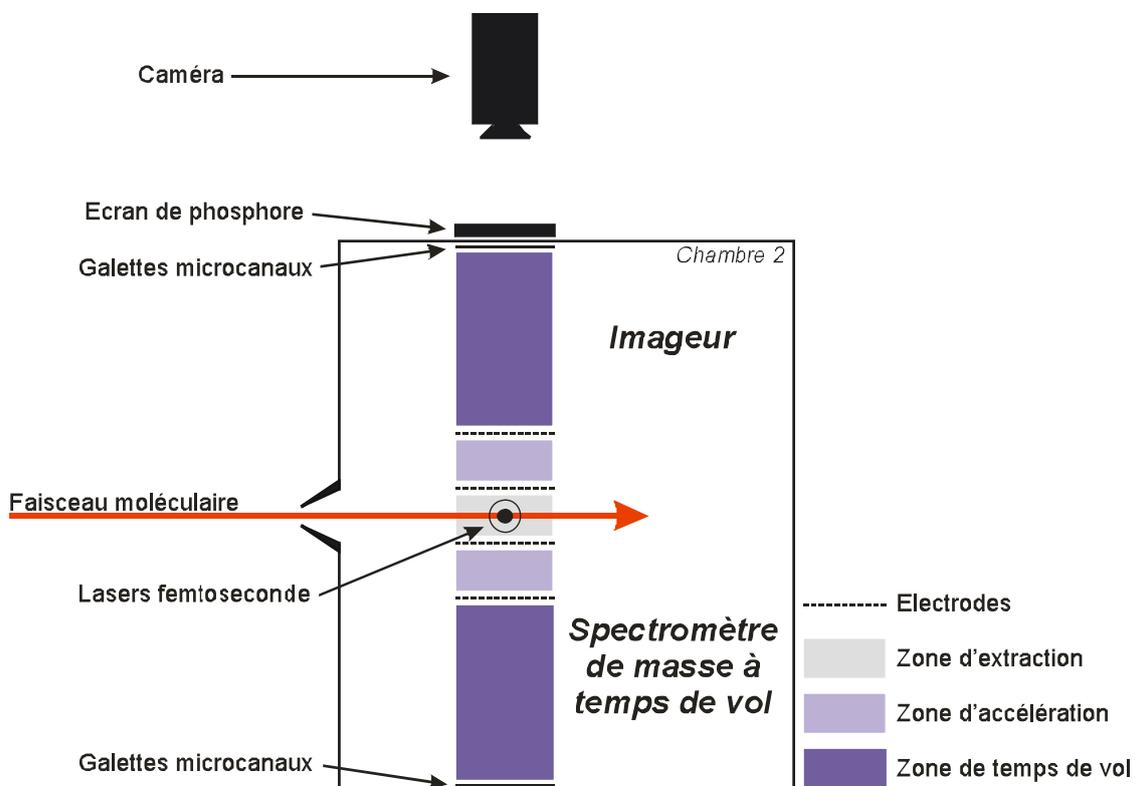


FIGURE 1.1 – Schéma de la zone d'extraction et des outils de détection.

1.2 Systèmes de détection

Nous allons maintenant présenter les différentes techniques de caractérisation des ions et électrons utilisées pour la sonde.

1.2.1 Imagerie de Vitesse

De manière générale, l'imagerie de vitesse consiste à récolter une image 2D d'une distribution de vitesses 3D de particules chargées (FIGURE 1.2). L'image 2D enregistrée est la projection de la distribution 3D, cette image donne accès à deux informations : i) la distribution de vitesses (d'où le nom de cette technique) qui va nous informer sur les énergies cinétiques ; ii) la distribution angulaire qui reflète les processus de fragmentation et d'ionisation.

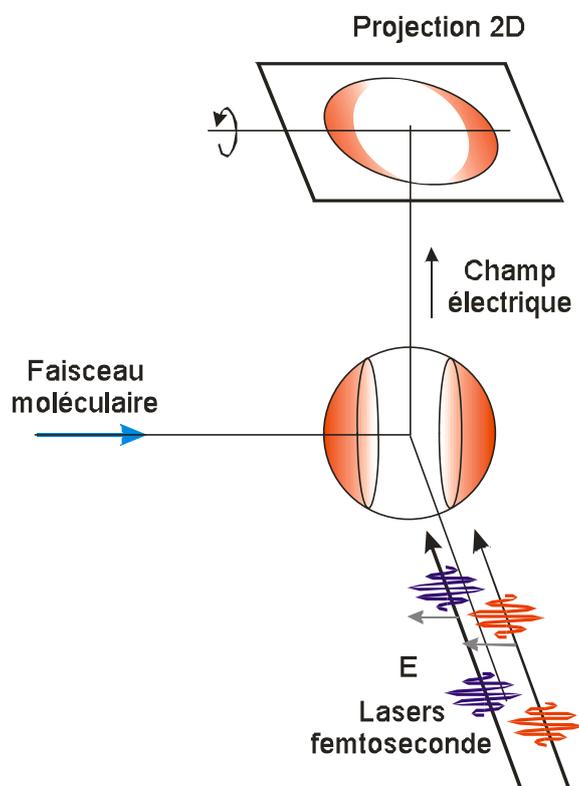


FIGURE 1.2 – Schéma de principe de fonctionnement de l'imagerie de vitesse.

Principe

L'imageur détecte les ions et les électrons émis suite à l'interaction des impulsions lasers avec le système étudié, nous parlons alors de photoions (PI) ou de photoélectrons (PE). Ils sont détectés en fonction de leur vitesse et de leur distribution angulaire d'émission dans le référentiel du laboratoire lors de l'ionisation. Ces informations peuvent être déterminées par la position des particules extraites sur le détecteur.

Ces PI ou PE sont accélérés vers le détecteur via des électrodes percées. Ces trous dans ces électrodes sont caractéristiques du procédé d'imagerie de vitesse et créent une lentille électrostatique permettant d'imager les particules chargées sur le détecteur. Le rapport des tensions des électrodes ($\frac{V_r}{V_e}$, avec V_r le potentiel de l'électrode répulsive et V_e celui de l'électrode extractrice) est optimisé de manière à ce que des particules de même masse et de même projection du vecteur vitesse dans le plan du détecteur arrivent à la même position sur le détecteur après ionisation dans la zone d'ionisation.

La position que vont atteindre les particules sur le détecteur dépend principalement de la projection de leur vitesse dans le plan du détecteur, ce qui implique deux conséquences essentielles :

- Dans un premier temps en imagerie de PE, il est impossible de déterminer directement l'énergie cinétique d'une particule chargée. En effet, lors de l'ionisation, des électrons peuvent être produits avec la même énergie cinétique mais en étant éjectés dans différentes directions. Sur le détecteur, nous observons la position des particules qui ne dépend alors que de la composante du vecteur vitesse qui est dans le plan du détecteur. Nous pouvons alors observer une position limite sur le détecteur au-delà de laquelle aucun PE n'est détecté, elle va correspondre à la trajectoire limite et dans ce cas la composante du vecteur vitesse hors du plan du détecteur est nulle. Dans le cas d'une émission d'énergie E_c , la zone d'impact des PE sur le détecteur est localisée sur un disque dont le rayon est directement relié à l'énergie cinétique des particules par la relation suivante :

$$r \propto \sqrt{\frac{E_c}{qV_r}} \quad (1.1)$$

avec r le rayon du disque, E_c l'énergie cinétique de la particule éjectée, q la charge de cette particule et V_r le potentiel appliqué sur l'électrode répulsive. Dans cette relation nous

remarquons que le rayon du disque est indépendant de la masse de la particule éjectée.

- Et dans un deuxième temps en imagerie de PI, puisque l'extraction se fait perpendiculairement à l'axe du faisceau moléculaire, la trajectoire des PI pour arriver sur le détecteur va dépendre de la somme du vecteur vitesse initial des particules dans le jet et du vecteur vitesse lié à une éventuelle fragmentation. L'énergie cinétique initiale dépend uniquement de la masse de la particule, en effet grâce à la détente supersonique toutes les masses dans le jet possèdent la même vitesse initiale (voir chapitre 3). Nous pouvons en conclure que le centre de la distribution d'impacts sur le détecteur, relative à un certain type de particule, ne va donc dépendre que de sa masse. Cela représente un facteur limitant au niveau de la gamme des masses que nous allons pouvoir observer, en effet à partir d'une certaine masse (c'est-à-dire à partir d'une grande énergie cinétique initiale) la trajectoire des particules ne va plus amener les particules sur le détecteur. Ceci est la raison pour laquelle il ne nous est pas possible de réaliser des études en PI lorsque nous travaillons avec des agrégats de gaz rare, notamment des agrégats d'argon.

L'impact d'une seule particule sur le détecteur ne nous donnera pas une information complète sur l'énergie cinétique de la particule puisque seuls les v_x et v_y sont mesurées et que le centre de l'image n'est pas connu précisément. Cependant l'impact d'une distribution de particules va permettre de remonter aux distributions de l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ impliquées dans le processus étudié. En effet, v_x^2 et v_y^2 sont distribuées dans un cercle de rayon r pour lequel $v_z^2 = 0$.

Les disques observés peuvent alors être considérés comme le résultat de la projection de plusieurs sphères constituées des particules chargées, chaque énergie cinétique va déterminer le rayon de la sphère correspondante. En pratique, les différentes particules chargées peuvent avoir plusieurs valeurs d'énergie cinétique, qui vont donc correspondre à plusieurs disques dont le rayon suit l'équation 1.1. Sur les images nous observerons alors une superposition des différents disques.

La distribution des particules chargées sur ces sphères est de symétrie cylindrique par rapport à l'axe de polarisation du laser. Si cette dernière est parallèle au plan du détecteur. Il sera possible de retrouver la distribution spatiale de ces particules. Cette reconstitution est faite à l'aide d'un procédé d'inversion qui est expliqué un peu plus tard

dans ce chapitre.

Images

Les images de la projection 2D de la distribution d'énergies cinétiques sont enregistrées à l'aide d'un ensemble composé d'un écran de phosphore visualisé par une camera CCD. L'écran de phosphore est cadré dans une image carrée fixée par la caméra. Cette image est envoyée sur un ordinateur où elle est enregistrée à l'aide d'un programme d'acquisition. Dans le cas de l'étude spectroscopique, l'écran de phosphore fait 40 mm de diamètre et les images (480 pixels \times 480 pixels) sont enregistrées avec une caméra LaVision (Imager 3) ayant une résolution de 480 pixels \times 680 pixels. Dans le cas de l'étude dynamique, l'écran de phosphore fait 80 mm de diamètre et la caméra est une PCO Sensicam (PCO 1600s) avec une résolution de 1200 pixels \times 1600 pixels.

Dans ce dernier cas, il est possible de collecter des images d'une résolution de 1200 pixels \times 1200 pixels ou de 600 pixels \times 600 pixels. Le fait d'enregistrer des images de plus petites tailles permet « d'augmenter » le signal lorsqu'il est plutôt faible. En effet pour passer d'une image de 1200 pixels \times 1200 pixels à 600 pixels \times 600 pixels, nous avons sommé un carré de 2 pixels \times 2 pixels de la grande image pour donner un seul pixel de la petite image, nous appelons cette opération le « binning ». La variation de taille d'image implique un changement de facteur de calibration pour effectuer la conversion du rayon de l'image en pixel en énergie cinétique.

Chaque image enregistrée est la somme de 5 ou 10 tirs laser, et nous sommes environ 50 à 200 images pour pouvoir avoir une image utilisable.

Les images obtenues nécessitent plusieurs manipulations avant d'être inversées. Sur la FIGURE 1.3 est représentée une image brute enregistrée et une image ayant subi ces manipulations. Celles-ci se font en trois étapes :

- La première consiste à déterminer le centre de l'image. Cette étape est cruciale puisqu'elle va conditionner la qualité de l'inversion et donc les mesures réalisées à partir des images inversées.

- La deuxième étape est une « correction d'astigmatisme de l'image » car les disques observés ne sont pas parfaitement circulaires cela est dû à un petit angle entre l'axe de la

caméra et celui du détecteur, mais aussi au fait que les pixels de la caméra ne sont carrés qu'à quelques pourcent près (la valeur exacte n'est pas donnée par le constructeur). Il faut donc appliquer quelques déformations afin d'obtenir des cercles parfaits.

- Nous remarquons aussi que l'image obtenue est « penchée », ceci est dû au fait que l'axe de la caméra n'est pas complètement confondu avec l'axe de polarisation du laser, pour rectifier cela nous appliquons une légère rotation de l'image.

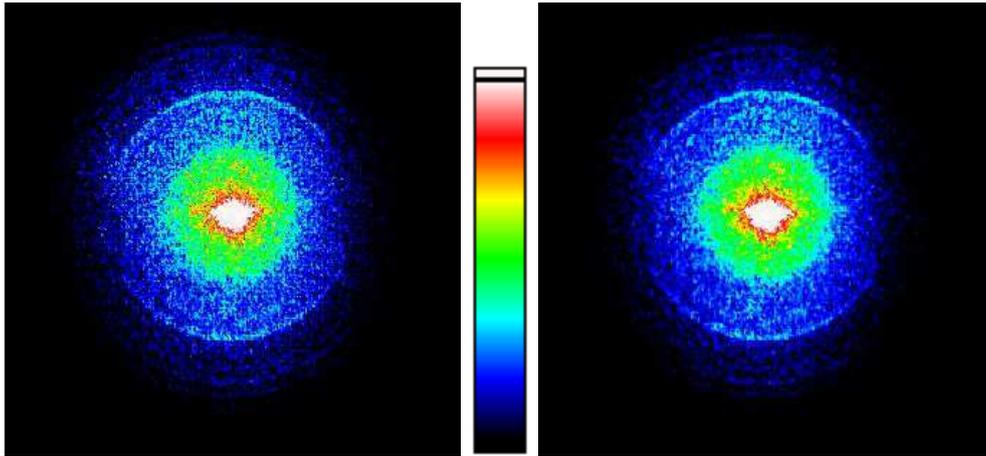


FIGURE 1.3 – A gauche image récoltée en imagerie de vitesse de PE de l'oxygène ionisé à 265 nm, à droite l'image corrigée.

Inversion

Plusieurs procédés d'inversion existent, mais de manière générale tous utilisent le même principe, la transformée d'Abel inverse qui s'applique pour les distributions 3D des particules S possédant une symétrie cylindrique selon un axe qui est dans le plan de sa projection 2D (c'est-à-dire image I qui est enregistrée). En effet l'image I qui est la projection de S sur un plan et qui s'exprime comme la transformée d'Abel [26] de S :

$$I = A \cdot S \quad (1.2)$$

La transformée d'Abel inverse A^{-1} , permet donc d'exprimer S en fonction de I :

$$S = A^{-1} \cdot I \quad (1.3)$$

Quand S a une symétrie cylindrique, elle peut alors être représentée par sa coupe, sous forme d'une image 2D qui décrit l'image inversée, cette image correspond à la distribution

spatiale ainsi qu'à l'anisotropie des particules. Sur la FIGURE 1.4, nous pouvons observer l'image inversée que nous obtenons à partir de l'image enregistrée.

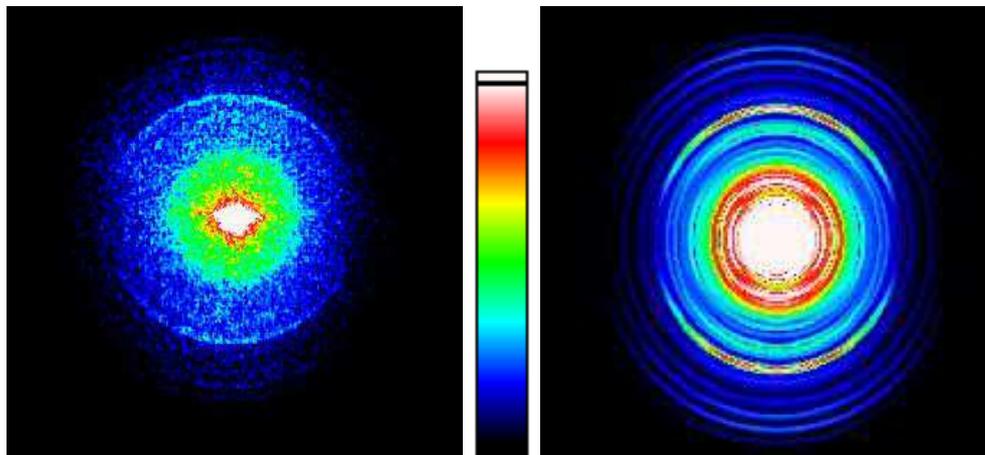


FIGURE 1.4 – À gauche image de PE de l'oxygène corrigée, à droite l'image inversée.

Dans la pratique, pour réaliser cette inversion nous avons utilisé un algorithme nommé pBASEX [27]. Cette méthode utilise une base de fonctions radiales et angulaires. La base radiale est constituée de gaussiennes tandis que la base angulaire est constituée, pour une ionisation par une polarisation linéaire, de polynômes de Legendre d'ordre pair (2, 4...) qui est bien la distribution angulaire attendue. Nous appliquons aux éléments de cette base une transformée d'Abel directe afin d'obtenir une base d'images projetées, qui est utilisée pour effectuer un ajustement algébrique des images de façon indirecte. Les coefficients résultant de l'ajustement sont alors appliqués aux fonctions de base initiales afin de reconstituer la distribution S . Cette technique est meilleure que l'inversion numérique quand les données expérimentales sont très bruitées.

Calibration

La calibration est effectuée en détectant les photoélectrons émis lors de l'ionisation d'une espèce connue. Nous allons décrire la calibration obtenue dans le dispositif femtoseconde par ionisation multiphotonique à 265 nm de l'oxygène.

Pour ce faire, nous avons utilisé un jet moléculaire constitué d'un mélange composé de dioxygène et d'hélium à 2 bar, dans les proportions suivantes : 40% de dioxygène dans 60% d'hélium. Un faisceau laser femtoseconde à 265 nm est focalisé au niveau de la zone d'extraction de l'imageur afin de pouvoir ioniser les molécules de dioxygène. Différents états

vibrationnels de l'ion O_2^+ peuvent être atteints, à chacun desquels correspond une énergie cinétique d'électrons. C'est pourquoi sur la FIGURE 1.4 nous voyons plusieurs disques dont les rayons sont directement reliés aux énergies cinétiques des différents électrons.

Afin d'obtenir le facteur de calibration pour une position donnée du faisceau laser dans le faisceau moléculaire, nous représentons les coefficients d'ajustement obtenus pour les éléments de la base que l'on compare avec la position théorique des bandes attendues (TABLE 1.1). Nous ajustons alors un coefficient de calibration afin que les deux spectres se superposent, comme sur la FIGURE 1.5. La bande à environ 0,85 eV n'est pas utilisée pour la calibration puisque qu'elle correspond à des résonances avec des états de rydberg. Lors de l'ajustement du spectre de PE, aucun effet pondéromoteur marquant n'a été observé, il a donc pas été pris en compte lors de l'ajustement des coefficients de calibration.

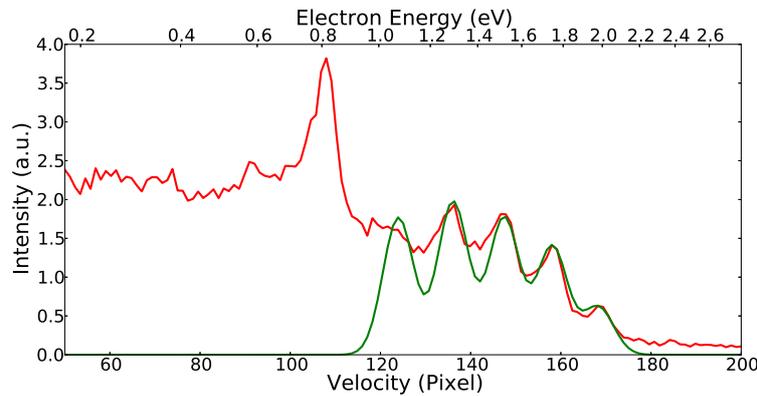


FIGURE 1.5 – Spectre de PE de l'oxygène servant à l'obtention du coefficient de calibration.

<i>Niveaux vibrationnel</i>	Énergie des photoélectrons (eV)
$v = 0$	1,966
$v = 1$	1,734
$v = 2$	1,506
$v = 3$	1,282
$v = 4$	1,062

TABLE 1.1 – E_{PE} Énergies des PE attendues à partir des différents niveaux vibrationnels de l'ion O_2^+ obtenus suite à une ionisation multiphotonique à 266 nm.

Ensuite, nous scannons le faisceau moléculaire avec le faisceau laser, et pour chaque position nous réglons les tensions appliquées aux électrodes afin d'obtenir une image nette. Nous obtenons ainsi une équation de calibration pour une taille d'image et qui dépend des tensions appliquées sur les électrodes repulsive et extractrice. Les équations suivantes

(1.4 et 1.5) correspondent respectivement aux équations de calibration pour des images enregistrées en 600×600 et en 1200×1200 .

$$Energie_{600} = \left(\frac{V_e}{V_r} - 0,51 \right) (V_r + 77,0) \times 1,55.10^{-7} \quad (1.4)$$

$$Energie_{1200} = \left(\frac{V_e}{V_r} - 0,51 \right) (V_r + 77,0) \times 3,93.10^{-8} \quad (1.5)$$

avec V_e et V_r les tensions respectivement de l'électrode repulsive et de l'électrode extractrice.

Le pouvoir de resolution $\frac{\Delta E}{E}$ est meilleur que 4%, ce qui est une très bonne résolution pour ce type de dispositif.

1.2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

La spectrométrie de masse à temps de vol est une méthode avec laquelle nous pouvons détecter des particules chargées lourdes (cations ou anions) en fonction de leur masse. Dans notre cas nous ne détecterons que les cations. Ces derniers sont accélérés à partir de la zone d'extraction par un champ électrique créé par un ensemble d'électrodes. Les particules chargées vont donc acquérir une certaine énergie cinétique qui va dépendre uniquement de la charge portée par les particules. Tous les cations de même charge z vont donc acquérir la même énergie cinétique, mais leur vitesse va dépendre du rapport masse sur charge ($\frac{m}{z}$), en suivant la relation 1.6. Nous pouvons donc affirmer que pour une charge donnée, plus la particule sera lourde moins sa vitesse sera élevée, et plus elle mettra de temps pour arriver jusqu'au détecteur.

$$m \|\vec{a}\| = z E_c \quad (1.6)$$

avec m la masse du cation, $\|\vec{a}\|$ son accélération, z sa charge et E_c son énergie cinétique.

La spectrométrie de masse à temps de vol, en permettant de mesurer le temps mis par l'ion accéléré pour parcourir une distance connue, donne accès à la masse de cet ion selon l'expression 1.7)

$$t \propto \frac{d}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (1.7)$$

avec t le temps de vol, d la distance parcourue par l'ion, V le potentiel appliqué sur la particule chargée.

Dans cette technique la résolution temporelle est donc primordiale puisqu'elle joue un rôle sur la largeur des pics et donc sur la résolution du spectre. De ce fait des potentiels homogènes sont appliqués sur l'ensemble du paquet d'ions créé pour que tous les ions ayant le même $\frac{m}{z}$ arrivent en même temps sur le détecteur indépendamment de leur localisation initiale dans la zone d'ionisation.

La configuration du dispositif expérimental, et plus particulièrement celle du système d'extraction et de détection, nous impose une masse limite observable. C'est-à-dire qu'il nous est impossible de voir des particules chargées au-delà d'une certaine masse. En effet, lorsque les cations sont extraits ils adoptent une certaine trajectoire en fonction de leur masse comme nous l'avons vu pour l'imagerie de photoions. Pour rabattre les ions les plus lourds vers le détecteur, ces derniers subissent une légère déflexion électrostatique. Cependant, leur vitesse étant moindre leurs chocs sur les galettes sont moins intenses ce qui entraîne une perte de sensibilité pour les ions lourds. Dans notre cas nous n'allons pouvoir observer que des masses inférieures à 600 u.m.a. Le pouvoir de résolution dans ces conditions est de 1000 pour une masse de 393,5 u.m.a.

1.3 Excitation et ionisation

Lorsque le faisceau moléculaire est dans la deuxième chambre, celui-ci interagit avec deux impulsions laser selon une technique *pompe - sonde* que nous allons décrire maintenant pour deux types d'études que j'ai pu conduire pendant ma thèse.

1.3.1 Etude dynamique - Dispositif femtoseconde

Technique « pompe - sonde »

La technique « pompe - sonde » consiste à utiliser deux impulsions laser femtoseconde décalées temporellement l'une par rapport à l'autre. La résolution temporelle est donnée par la corrélation croisée entre les impulsions utilisées (quelque 10^{aine} de femtosecondes). La première impulsion initie le phénomène de relaxation en excitant le système, c'est le

temps zéro de l'expérience. La deuxième sonde le système.

Afin de contrôler le décalage temporel d'une impulsion par rapport à l'autre, il suffit de la décaler spatialement, c'est-à-dire modifier la longueur de son parcours optique. Pour ce faire, nous utilisons une platine de translation placée sur le parcours optique de l'impulsion sonde afin de l'allonger. De ce fait, l'impulsion sonde mettra un temps variable pour arriver dans la zone d'interaction par rapport à l'impulsion pompe. Cette platine permet de positionner des miroirs pour allonger le chemin optique avec une précision de $0,1 \mu\text{m}$, soit une précision de $0,667 \text{ fs}$ sur le délai entre les deux impulsions laser.

Ces deux impulsions ont des longueurs d'onde différentes et sont choisies de telle sorte que la première, de plus haute énergie, puisse exciter les molécules et la deuxième, de plus basse énergie, ionise les molécules précédemment excitées. L'absorption de ces deux impulsions peut se faire, ou non, via des processus multiphotoniques. Afin d'optimiser le contraste de l'expérience il faut limiter l'ionisation du système par une seule impulsion pompe ou sonde.

Pour cette technique et dans nos conditions expérimentales, nous avons choisi une impulsion pompe à 265 nm et une impulsion sonde à 795 nm . Les valeurs exactes de ces longueurs d'onde peuvent varier légèrement d'un jour à l'autre ($\pm 2 \text{ nm}$). C'est pourquoi nous les mesurons et enregistrons leur spectre pour chacune des expériences. Selon les systèmes étudiés, le nombre de photons mis en jeu dans l'absorption diffère. Par exemple, dans le cas des molécules photochromes, un seul photon pompe est nécessaire à l'excitation des molécules et trois ou quatre photons sonde pour ioniser la molécule excitée selon son état de relaxation. Dans le cas des agrégats d'argon, trois photons pompe sont nécessaires pour atteindre les premiers états excités de l'argon et deux ou trois photons sonde sont nécessaire pour l'ioniser à partir de l'état excité. La densité de photons appliquée pour chaque laser est ajustée d'une part par une lame demi-onde placée en amont du doublage et mixage afin d'équilibrer les deux voies, et d'autre part, par la focalisation appliquée à chaque laser.

Le signal enregistré résultant de l'absorption de ces deux impulsions est exprimé en fonction du délai entre ces deux impulsions. Ceci nous permet d'avoir accès à l'avancement du processus de relaxation que l'on suit.

Génération des impulsions femtosecondes

Les impulsions laser femtosecondes sont générées grâce à la source LUCA¹ par le groupe du SLIC² au CEA³. Cette source est composée d'un laser à argon ionisé qui pompe un oscillateur Ti :Saphir produisant ainsi un faisceau centré à 795 ± 5 nm et pulsé à 76 MHz. Ce faisceau pénètre dans une chaîne composée d'un ré-échantillonneur à 20 Hz, d'un étireur, d'un amplificateur pompé par un laser NdYAG pulsé à 20 Hz et d'un compresseur qui délivre des impulsions d'une largeur à mi-hauteur d'environ 50 fs et d'une énergie d'environ 1,5 mJ. Le profil spectral s'étend sur environ 20 nm. Les premières harmoniques à 400, 265 et 200 nm, avec des énergies respectives d'environ 300 μ J, 200 μ J et 6 μ J, sont obtenues grâce à des cristaux KDP et BBO (type I) par doublement et mélange de fréquences. Sur la FIGURE 1.6 est représenté le chemin optique des impulsions laser à 800 et 265 nm jusqu'à l'entrée des faisceaux lasers dans la chambre d'analyse.

La plupart du temps lors des expériences pompe-sonde, nous travaillons avec des faisceaux laser défocalisés au niveau de la zone d'interaction, de manière à réduire certains processus multiphotoniques.

Aspect technique

Nous travaillons avec deux impulsions lasers, il est donc nécessaire d'assurer le recouvrement spatial entre elles ainsi que le recouvrement avec le jet moléculaire. Pour ce faire, un miroir amovible est placé juste avant d'entrer dans la chambre d'analyse, il permet d'imager la zone d'interaction à l'extérieur de l'expérience et donc de réaliser le recouvrement spatial entre les deux impulsions laser, comme le montre la FIGURE 1.7.

Le faisceau et les lasers sont pulsés, il est aussi nécessaire d'assurer un recouvrement temporel entre tous. Il faut dans un premier temps optimiser le temps d'ouverture de la vanne qui est de l'ordre de plusieurs centaines de μ s, ce premier réglage n'est pas le plus compliqué. Ensuite il faut assurer le recouvrement temporel entre les deux lasers, ce réglage est beaucoup plus complexe : il faut que les chemins optiques empruntés par les deux impulsions soient égaux avec une résolution de l'ordre du μ m. Lorsque le retard

1. Laser Ultra Court Accordable

2. Saclay Laser-matter Interaction Center

3. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

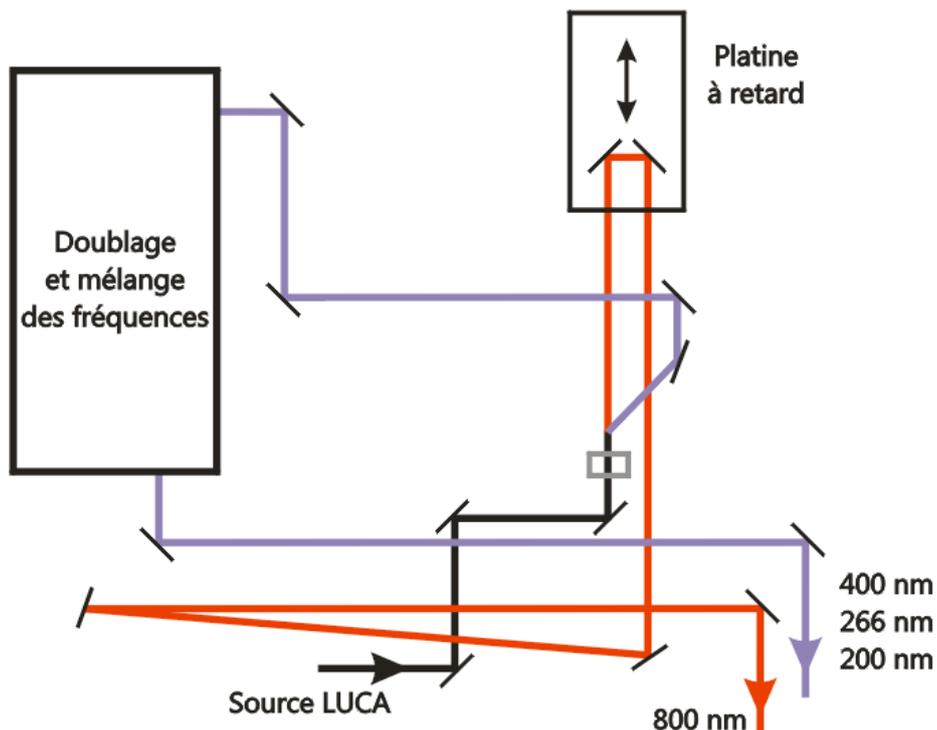


FIGURE 1.6 – Parcours optiques des impulsions laser femtosecondes, en rouge celui du 800 nm et en violet celui du 266 nm.

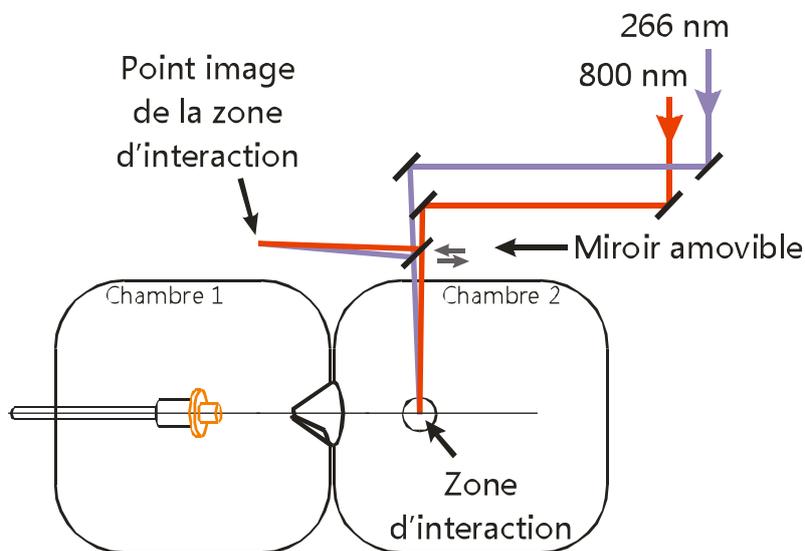


FIGURE 1.7 – Recouvrement spatial des impulsions lasers femtosecondes.

appliqué permet d'égaliser les chemins optiques des deux impulsions, c'est-à-dire que les deux impulsions arrivent en même temps dans la zone d'interaction, cela correspond donc au temps zéro de l'expérience. Trouver ce réglage directement est très aléatoire. Il est bien plus commode d'utiliser un signal pompe-sonde réel qui indique que la sonde arrive bien après la pompe. C'est le cas si la pompe excite un état stable qu'il suffit d'ioniser une

fois formé. Pour ce faire nous utilisons des molécules, comme TDMAE⁴ ou DABCO⁵, qui présentent une telle évolution en marche d'escalier.

1.3.2 Etude spectroscopique - Dispositif nanoseconde

Technique REMPI

La technique REMPI est une technique spectroscopique permettant de sonder un état résonant à l'aide d'une ionisation « par étape ». L'ionisation du système se fait par l'absorption consécutive de plusieurs photons en passant par des états résonants que l'on souhaite étudier. Cette technique est résumée dans le schéma de la FIGURE 1.8. Il s'agit d'une technique pompe/sonde où le paramètre n'est pas le délai entre les deux lasers mais la longueur d'onde du laser de pompe.

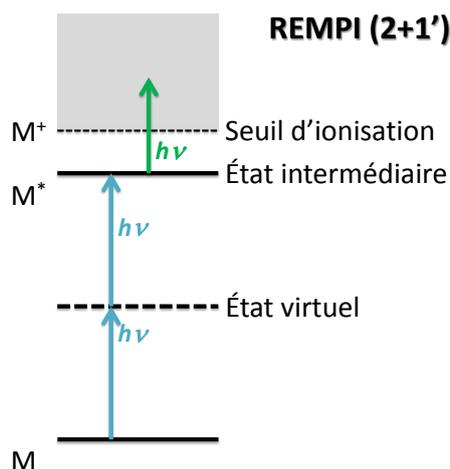


FIGURE 1.8 – Schéma d'un système REMPI (2+1').

Plusieurs variantes existent selon le caractère mono ou multiphotonique des étapes d'excitation et d'ionisation et selon le caractère accordable des lasers de pompe et de sonde. Quand ces laser ont la même longueur d'onde (on parle de couleur de photon) pour l'excitation et l'ionisation, dans ce cas on note $[X,Y]$, avec X et Y respectivement le nombre de photon nécessaire à l'excitation et à l'ionisation. Quand ils sont de couleurs différentes on note $[X,Y']$, le « ' » indique que le photon qui ionise est d'une couleur différente de celui qui excite.

4. Tetrakis diethylaminoethylene

5. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

Génération des impulsions nanosecondes

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé un laser à colorant. De manière générale, ces lasers sont accordables dans un domaine spectral allant de l'ultraviolet à l'infrarouge selon le colorant utilisé. Ceux-ci sont des solutions organiques fluorescentes qui émettent un rayonnement laser dans une région du visible de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres. Un réseau intra cavité permet de choisir une longueur d'onde à l'intérieur de la gamme d'émission du colorant, puis elle est amplifiée. À la sortie, le faisceau laser passe au travers d'un cristal doubleur et d'un compensateur qui permet de balayer la longueur d'onde sans changer le pointé. Le laser à colorant utilisé est schématisé FIGURE 1.9. Le faisceau laser ainsi créé est ensuite acheminé jusqu'à la chambre de détection.

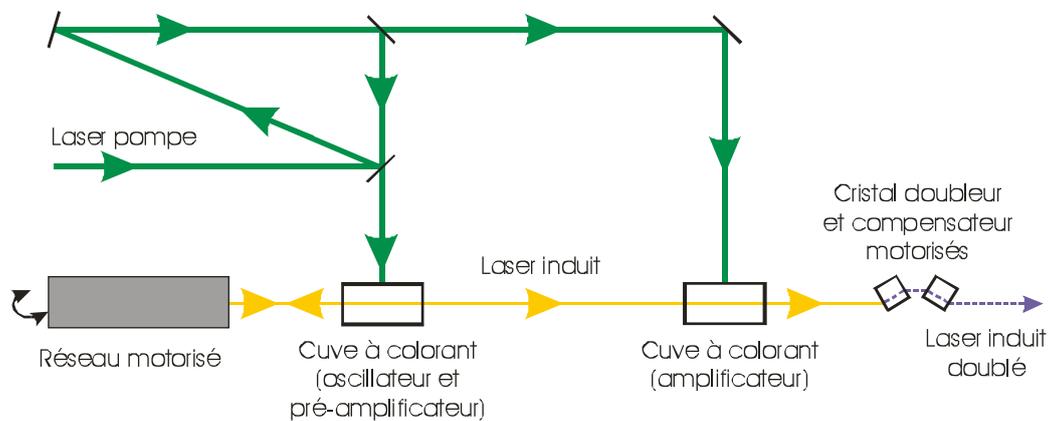


FIGURE 1.9 – Schéma de fonctionnement du laser à colorant.

Ce laser à colorant peut être balayé en longueur d'onde grâce à la motorisation du réseau intra cavité et des cristaux. Le choix du colorant est défini par la longueur d'onde d'excitation du système sur lequel on souhaite travailler. Dans notre cas, nous avons utilisé un mélange de Rhodamine B et 6G dilué dans l'éthanol de manière à avoir une absorbance de 2 pour la solution destinée à l'oscillateur et une absorbance de 1 pour la solution destinée à l'amplificateur. La Rhodamine B (resp. 6G) donne accès à une gamme de longueurs d'onde comprise entre 583 et 630 nm (resp. 560 et 610 nm).

Afin de créer les impulsions nanosecondes, le laser à colorant précédemment décrit est pompé par la deuxième harmonique (@ 532 nm) d'un laser Nd :YAG pulsé à 10 Hz. La deuxième harmonique du laser NdYAG est obtenue à l'aide d'un cristal KDP et a une durée d'environ 3 ns. L'énergie de cette harmonique est d'environ 250 mJ.

Les sources de faisceaux

Les études réalisées dans cette thèse ont eu pour objet soit une molécule isolée ou déposée sur un agrégat de gaz rare, soit une nanoparticule. Selon le système que l'on souhaite observer, la source pour créer le faisceau moléculaire dans la première chambre sera donc différente. Ce qui suit va présenter les différentes techniques mises en œuvre afin de créer les différents faisceaux moléculaires sur lesquels nous allons travailler.

Nous commencerons par exposer le principe général de génération d'un jet supersonique, puis nous allons présenter la technique utilisée pour la mise en phase gazeuse de molécules isolées. Ensuite nous parlerons de la nucléation et la formation de jet d'agrégats de gaz rare. Et pour finir la méthode de mise en phase gazeuse de nanoparticules sera expliquée.

2.1 Principe du jet supersonique

De manière générale on peut décrire un jet de gaz de la manière suivante [28] : un gaz se trouvant dans une enceinte à une certaine pression P_0 et température T_0 , se détend au travers d'un orifice (ou d'une tuyère) de diamètre D^* vers une autre enceinte où la pression P_1 est moindre. Lors de la première partie de la détente, le gaz subit une transformation isentropique, c'est-à-dire adiabatique et réversible. L'énergie thermique du système va donc se transformer en énergie cinétique macroscopique, ce qui implique une baisse de température du système lors de l'augmentation de la vitesse dans le jet.

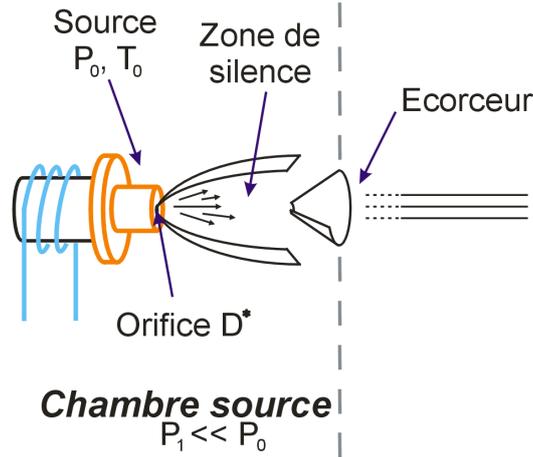


FIGURE 2.1 – Structure caractéristique d'un jet supersonique.

L'écoulement va suivre les lois de l'hydrodynamique si le nombre de collisions entre constituants du gaz est plus grand que celui avec les parois dans la zone de détente qui a lieu dans la buse. Si cette condition est vérifiée, le gaz peut être assimilé à un fluide. Cette condition dépend donc du diamètre D^* de l'orifice de la buse et du libre parcours moyen dans le réservoir λ_0 , qui est la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives dans le gaz. La condition pour qu'il y ait un nombre de collisions suffisant est alors :

$$\lambda_0 \ll D^* \quad (2.1)$$

Le jet moléculaire peut être caractérisé par la comparaison entre la vitesse d'écoulement v et la vitesse du son dans les mêmes conditions a . On parle d'écoulement subsonique lorsque le rapport $\frac{v}{a}$, correspondant au nombre de Mach (Ma), est inférieur à 1. L'écoulement est sonique lorsque $Ma = 1$, et pour finir il est supersonique lorsque $Ma > 1$.

Pour que le jet hydrodynamique soit supersonique il doit répondre à certains critères, notamment avoir un rapport $\frac{P_0}{P_1}$ suffisant. L'écoulement est supersonique en aval du col de la tuyère lorsque la relation 2.2 est vérifiée :

$$\frac{P_0}{P_1} \geq \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)} \quad (2.2)$$

avec γ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz à pression et à volume constant ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$). Dans le cas de l'utilisation de gaz porteurs monoatomiques, tels que l'argon ou l'hélium, le rapport des chaleurs spécifiques est égal à $\frac{5}{3}$, ce qui impose un rapport des pressions $\frac{P_0}{P_1}$

strictement supérieur à 2,05 pour que le jet soit supersonique.

Les caractéristiques importantes d'un faisceau moléculaire supersonique sont (i) une distribution de vitesses au sein de ce jet très étroite et (ii) une énergie cinétique élevée.

Lors de l'expansion du gaz dans l'enceinte sous vide imparfait, un système d'ondes de choc, nommé « bouteille de choc », se forme avec le gaz résiduel de la chambre de détente. A l'intérieur de la bouteille de choc le jet se détend sans être perturbé, à une vitesse plus grande que celle du son. On appelle cette région « zone de silence » (FIGURE 2.1). Dans la partie supersonique de l'écoulement, la vitesse du système continue à augmenter au cours de la détente ce qui implique donc une chute progressive de la température du système dans cette partie.

Le faisceau moléculaire est extrait à partir de cette zone de silence à l'aide d'un écorceur, cône dont la géométrie bien particulière (des angles intérieurs et extérieurs ainsi qu'un diamètre d'orifice caractéristiques) permet de minimiser les perturbations dans l'écoulement après l'extraction.

Les caractéristiques d'un jet supersonique dépendent principalement de deux paramètres : le diamètre de l'orifice au travers duquel va se faire la détente, et la pression et la température en amont de l'orifice.

2.2 Faisceau de molécules isolées

2.2.1 Dispositif expérimental

Pour la génération d'un faisceau moléculaire de particules isolées, le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la FIGURE 2.2–1. Dans l'enceinte où se fait la détente, le vide est assuré par une pompe primaire (Adixen SD2063) associée à deux pompes turbomoléculaires (Adixen ACT 2300M et ACT 1300M). En présence du faisceau moléculaire la pression dans cette chambre peut varier d'environ 4.10^{-4} mbar lorsque l'on travaille avec un jet continu ou en génération d'agrégats à environ 6.10^{-5} mbar lorsque l'on est avec un jet pulsé de molécules isolées.

Nous travaillons avec des lasers femtosecondes pulsés à 20 Hz, ce qui, pour des raisons de capacité de pompage, nous pousse à travailler avec des jets pulsés afin de n'introduire du gaz dans l'expérience qu'au moment nécessaire. Chaque impulsion laser voit ainsi une nouvelle bouffée de gaz. Pour conduire une expérience dans de bonnes conditions, il suffit que la largeur spatiale de la bouffée de gaz dans sa direction de propagation recouvre le laser au moment où il tire. Même en cherchant à former la bouffée de gaz la plus courte possible ce n'est pas une contrainte. Évidemment, afin d'obtenir un signal de photoions ou de photoélectrons suffisamment intense la bouffée de gaz doit être dense.

Nous utilisons souvent l'hélium comme gaz porteur du faisceau moléculaire. Dans ce cas, un flux d'hélium à 1,5 bar passe au travers d'une vanne solénoïde commerciale Sensortronics (anciennement General Valve puis Parker-Hannifin) de diamètre de buse 0,3 mm pulsée à 20 Hz. Le corps de cette vanne est thermalisé par un système de refroidissement à eau, ceci permet de créer un flux pulsé. Ensuite, le faisceau moléculaire est extrait du jet par un écorceur, ayant une ouverture de 1 mm de diamètre, situé à environ 50-60 mm de la vanne pulsée. Le passage au travers de cet écorceur permet au faisceau d'atteindre une autre chambre où la pression est moindre dans laquelle les molécules présentes dans le faisceau moléculaire vont pouvoir être étudiées.

2.2.2 Ensemencement du jet par un four plaqué contre la buse

Porter des molécules dans un faisceau supersonique n'est pas une tâche facile car il est en général impossible de générer le faisceau directement à partir d'une vapeur pure de cette molécule, la pression de vapeur n'est pas suffisante, ou si elle l'était la formation d'agrégat de molécule est un risque à prendre en compte. La façon usuelle de procéder est d'ensemencer le gaz porteur par les molécules en question.

Un four a été imaginé et fabriqué par N. Shafizadeh *et al.* [29], il est basé sur la vanne solénoïde, décrite précédemment, sur laquelle a été ajouté un support isolant en VESPEL, isolant qui supporte des températures de 300 °C (voir FIGURE 2.3). Sur ce dernier vient se fixer un cylindre en aluminium enroulé par un câble chauffant THERMOCOAX qui permet d'ajuster la température du four. Le four est ensuite fermé par une plaque percée d'un orifice de diamètre choisi, par lequel la détente va se faire. Celle-ci se fait donc à partir d'un mélange hélium (gaz porteur) - molécules (évaporées dans le four).

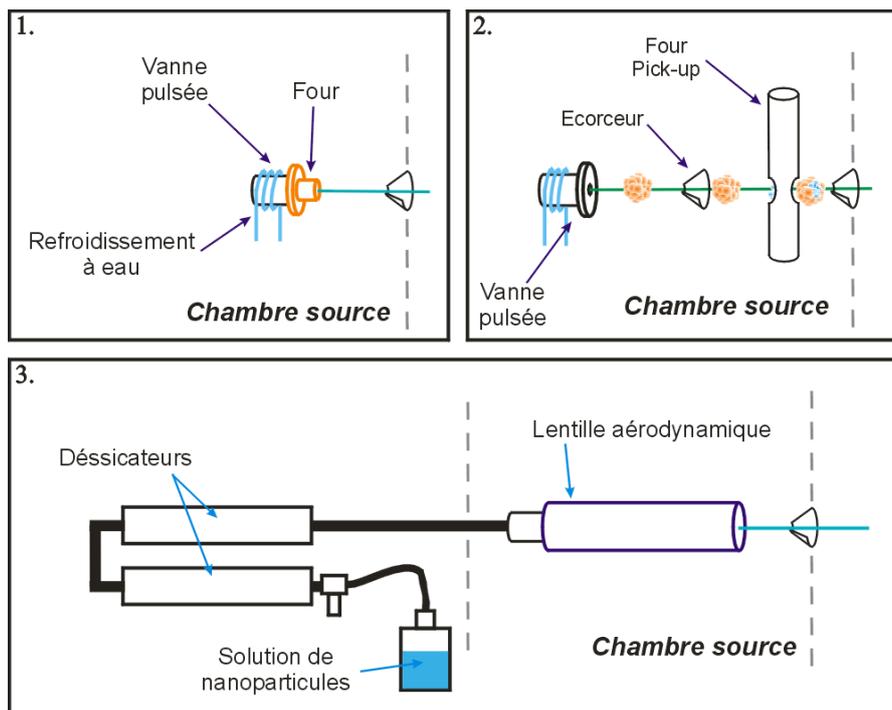


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif expérimental pour la création des sources, 1. pour les molécules isolées, 2. pour travailler sur des molécules déposées sur des agrégats d’argon et 3. pour travailler avec des nanoparticules.

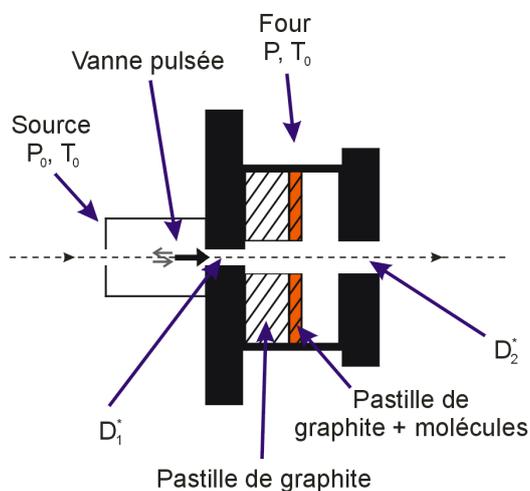


FIGURE 2.3 – Schéma du four.

Ce four nous permet de chauffer l’échantillon afin d’obtenir une pression de vapeur saturante suffisante des molécules et donc une densité suffisante aux études voulues. Cet échantillon est introduit dans ce four sous forme de poudre ou de pastille. La pastille est un mélange soigneusement compressé d’un mélange homogène de poudre de molécules et de poudre de graphite. Nous utilisons de la poudre de graphite car c’est un composé chimiquement inerte qui ne se dégrade pas dans les conditions de l’expérience.

Lorsque le gaz porteur entre dans le four, il se mélange à la vapeur des molécules de l'échantillon en suspension. Ce mélange ainsi formé sort du four par un orifice, de 1 mm de diamètre, générant une détente supersonique et créant ainsi un jet moléculaire pulsé froid, donc l'énergie interne est convertie en énergie cinétique.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la formation et la qualité d'un jet supersonique dépend de plusieurs paramètres qui vont être perturbés par le four. Afin d'optimiser les conditions de la détente ainsi formée, nous avons modélisé le four et effectué des simulations numériques. Ces simulations sont présentées dans le chapitre 3.

2.3 Faisceau d'agrégats d'argon

Le but de ce montage est d'étudier les molécules lorsqu'elles sont soumises à un environnement chimique inerte (milieu de solvatation). Lorsque l'on veut utiliser les méthodes spectroscopiques puissantes de la phase gazeuse, le meilleur moyen pour simuler ce milieu de solvatation est l'utilisation des agrégats. En pratique les molécules que l'on souhaite étudier sont déposées sur les agrégats de gaz rare, dans notre cas des agrégats d'argon. Le dépôt se fait par capture collisionnelle : un jet d'agrégats passe au travers d'une chambre contenant les molécules. On parle alors de technique « Pick-up ». Ceci amène à une légère modification du dispositif expérimental mis en place pour créer un faisceau de molécules isolées.

2.3.1 Nucléation

Lors de la détente dans le jet libre si l'hélium est remplacé par de l'argon, la baisse de température implique que l'isentrope que va suivre le gaz d'argon va couper la courbe de changement de phase solide-vapeur. Ceci conduit l'argon gazeux à se condenser. Cette condensation libère une certaine quantité d'énergie dans le jet, ce qui a tendance à réchauffer le jet. La formation d'agrégats se fait en deux phases. La première étant la plus critique, en effet elle dépend de la probabilité d'avoir des collisions à « 2+1 » corps. La deuxième étape consiste en une série de collisions entre les germes d'agrégats précédemment créés et les atomes de gaz présents dans le jet. Au cours de cette étape il y a compétition entre deux phénomènes antagonistes : le premier phénomène est une augmentation de la taille

et de la température des agrégats dû aux collisions entre agrégats et les atomes présents dans le jet ; le deuxième est un effet d'évaporation de quelques atomes des agrégats trop chauds permettant ainsi une baisse de la température. L'équilibre entre ces deux processus conduit à une température interne finale de l'agrégat d'environ 37 K [30, 31].

Dans notre cas, les agrégats auront une taille de l'ordre de grandeur de plusieurs nanomètres (~ 800 atomes). Cette taille d'agrégats est limitée par le nombre de collisions. Ces dernières dépendent de la pression de la source (P_0 , dans notre cas 15 bar) et de la position le long de l'axe du jet, il est à noter que la densité de gaz diminue rapidement suivant cet axe.

2.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place pour créer ces agrégats est représenté sur la FIGURE 2.2–2. Un flux d'argon traverse, pendant son temps d'ouverture, la vanne solénoïde pulsée décrite précédemment, mais montée avec une buse de diamètre de $100 \mu\text{m}$ créant ainsi un jet supersonique pulsé. C'est dans cette détente que vont se créer les agrégats d'argon. Ce faisceau d'agrégats passe ensuite au travers d'un écorceur avec une ouverture de 1 mm de diamètre pour arriver dans la chambre de détection. Comme dit précédemment la taille des agrégats dépend de la pression du gaz en amont de la détente supersonique. Nous avons travaillé avec des pressions autour de 15 bar, ce qui revient à travailler avec des agrégats dont le nombre moyen d'atomes d'argon est aux alentours de 800 atomes par agrégat.

Une « chambre » supplémentaire, appelée chambre de « Pick-up » peut être introduite directement dans la chambre source. Travaillant avec des jets pulsés, il n'est pas nécessaire d'avoir un pompage différentiel supplémentaire. Elle permet de déposer les molécules sur les agrégats. Cette chambre est placée entre deux écorceurs ayant une ouverture d'environ 1 mm et séparés d'environ une dizaine de centimètres. Les agrégats précédemment formés entrent dans la chambre de pick-up au travers du premier écorceur puis passent dans un four dans lequel l'échantillon est introduit sous forme de poudre dans un creuset en pyrex. Ce dernier peut être chauffé afin d'obtenir une pression de vapeur suffisante des molécules. Lors de ce passage, les molécules évaporées se trouvant sur le chemin des agrégats, se déposent alors par collisions à leur surface. À cause de leur grande masse,

les agrégats ne sont pas déviés (ou marginalement) par une telle collision. Ce dépôt à la surface des agrégats permet de thermaliser les molécules à la température de l'agrégat. Puis enfin, le faisceau d'agrégats passe au travers du deuxième écorceur pour entrer dans la chambre de détection.

2.4 Faisceau de nanoparticules

Afin de créer un faisceau de nanoparticules on utilise le dispositif expérimental schématisé dans la FIGURE 2.2–3. Il fonctionne sur un tout autre principe que les détentes supersoniques dont il a été question jusqu'ici. Des nanoparticules ne peuvent en effet exister sous forme gazeuse. Il est nécessaire de les extraire d'une solution et de leur communiquer une énergie cinétique pour les transporter dans un faisceau.

Dans ce cas on part d'une solution de concentration d'environ 1 g.L^{-1} contenant des nanoparticules calibrées en taille. Dans un premier temps, on nébulise la solution de nanoparticules à pression ambiante. Dans un deuxième temps ce courant de nanoparticules est entraîné sous vide et focalisé à l'aide d'une lentille aérodynamique, placée dans la première chambre de l'expérience.

2.4.1 Mise en phase gazeuse

Afin de mettre ces nanoparticules en phase gazeuse, un nébuliseur commercial (TSI Aerosol Generator 3076) a été utilisé avec de l'azote comme gaz porteur à une pression d'environ 1,5 bar suivi de dessiccateurs (FIGURE 2.4). A partir de la solution de nanoparticules à étudier le nébuliseur va créer un aérosol constitué de gouttelettes d'eau extrêmement fines contenant les nanoparticules. La création de ce nuage se fait grâce à l'effet venturi. La solution est aspirée dans un capillaire par un flux d'azote qui s'écoule perpendiculairement et à l'extrémité du capillaire, la vitesse élevée de l'azote provoque alors la rupture du liquide en fines gouttelettes qui vont par la suite constituer un nuage. Une fois celui-ci créé, l'eau des gouttelettes est éliminée afin de n'avoir qu'une suspension de nanoparticules sèches, ceci peut-être fait grâce à un passage du nuage au travers de deux dessiccateurs (remplis de billes de silicagel) mis en série. A la sortie de cet ensemble la suspension de nanoparticules sèches obtenue va entrer dans une lentille aérodynamique

portée par le flux d'azote. Lors de la nébulisation, une charge peut apparaître sur la particule due à la présence d'ions dans la solution, l'effet de cette charge est d'autant plus important/significatif que la nanoparticule est petite.

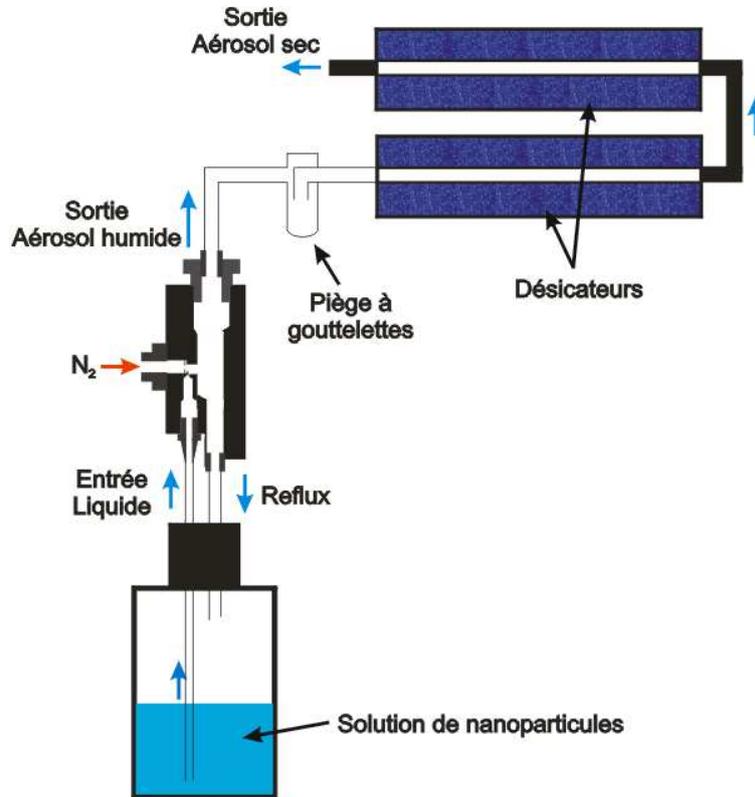


FIGURE 2.4 – Schéma de la mise en phase gazeuse des nanoparticules.

2.4.2 Fonctionnement d'une lentille aérodynamique

De manière générale une lentille aérodynamique est utilisée pour concentrer les particules d'un aérosol en les collimattant le long de l'axe principal d'écoulement en « jouant » sur des contractions de flux.

Les lentilles aérodynamiques vont focaliser préférentiellement les particules avec un nombre de Stokes (Stk) optimal. Le nombre de Stokes est un nombre sans dimension utilisé pour décrire le comportement d'une particule dans un fluide en mouvement face à un obstacle : elle peut contourner l'obstacle en suivant le fluide ou le percuter. Ce nombre correspond au rapport entre l'énergie cinétique de la particule et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide. Si $Stk \gg 1$ alors la trajectoire de la particule n'est que très peu affectée par l'écoulement du fluide. Si $Stk \ll 1$ la particule est emportée par le fluide, et

lorsque $Stk = 0$ la particule va parfaitement suivre le fluide. Il existe donc une multitude de trajectoires pour les particules.

Si l'on tient compte de la position radiale de la particule avant et après le diaphragme, le Stk optimal afin d'amener les particules très près de l'axe principal d'écoulement est égale à 1 (FIGURE 2.5-B). Pour les particules où Stk est plus petit que 1 le rapprochement autour de l'axe principal va avoir lieu mais de manière moins efficace que celles avec un Stk proche de 1 (FIGURE 2.5-A). Tandis que les particules avec un Stk supérieur à 1 vont couper l'axe principal (FIGURE 2.5-C). Si Stk est trop grand, les particules seront perdues dans la lentille ou diffusées en sortie (FIGURE 2.5-D).

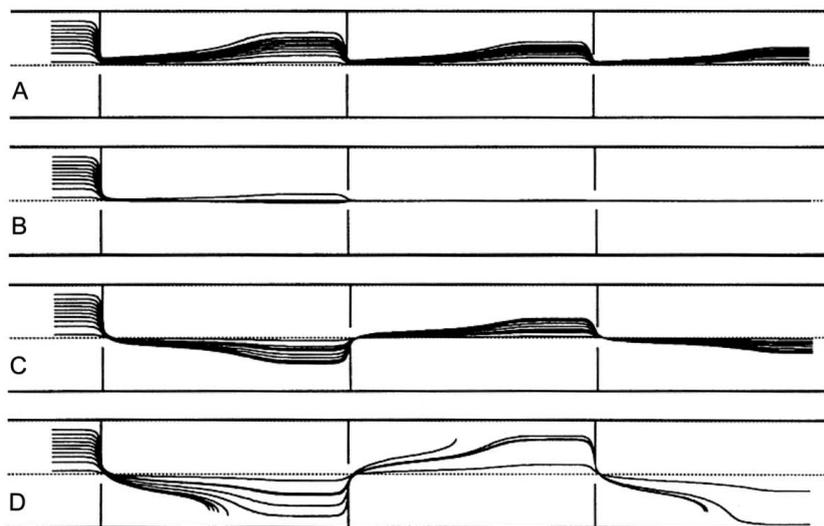


FIGURE 2.5 – Focalisation de particules dans une lentille aérodynamique en fonction du nombre de Stokes [32].

Les lentilles aérodynamiques permettent donc de focaliser une sélection des particules le long de l'axe d'écoulement, tout en assurant une faible divergence. Cela permet d'augmenter la densité de particules dans le faisceau. Par ailleurs, la sélection due au nombre de Stokes permet de limiter la taille des particules obtenues à la sortie de la lentille. De nombreuses études ont été faites sur les lentilles aérodynamiques afin de comprendre tous les paramètres qui ont de l'influence sur la focalisation des particules de différentes tailles [33–36]. Notre choix s'est porté sur la lentille étudiée par Zhang *et al.* [33, 34] car elle permet de focaliser une assez large gamme de tailles de particules et ne demande pas de conditions spécifiques d'utilisation.

Cette lentille aérodynamique est constituée de plusieurs chambres séparées par des diaphragmes avec des ouvertures de plus en plus petites, ces diaphragmes vont permettre la focalisation du faisceau autour de l'axe d'écoulement comme décrit précédemment. Ci-dessous se trouve un schéma représentant la lentille aérodynamique que nous avons choisie (FIGURE 2.6). La première chambre longue de 200 mm est une chambre dans laquelle le courant de nanoparticules va se détendre, et créer un flux laminaire en amont du premier diaphragme. Ensuite les autres chambres séparées par les diaphragmes servent à focaliser le faisceau de particules, comme expliqué précédemment. La dernière pièce, avec un diamètre plus petit, est la buse de sortie de la lentille, celle-ci va permettre d'accélérer le faisceau de particules juste avant qu'il ne sorte de la lentille. Cette lentille a été construite puis adaptée au dispositif expérimental mis à ma disposition lors de ma thèse.

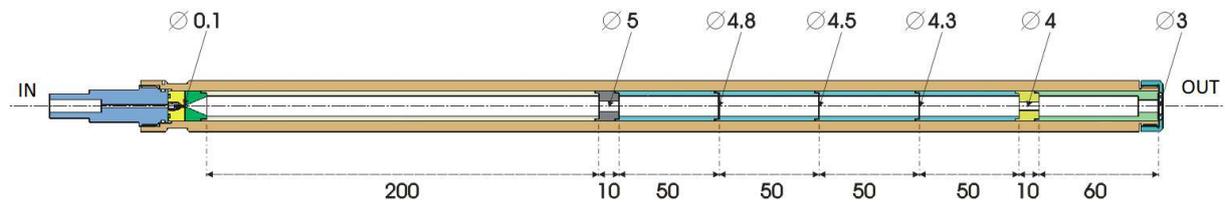


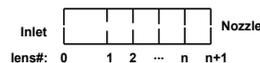
FIGURE 2.6 – Schéma de la lentille aérodynamique, les dimensions représentées sont en millimètre.

2.4.3 Simulations

Il est possible de simuler le comportement d'une lentille aérodynamique en fonction de sa géométrie. Pour ce faire nous avons utilisé un programme de simulation proposé par Xiaoliang Wang and Peter H. McMurry « Aerodynamic Lens Calculator » [37]. Ce programme est un moyen rapide de tester différentes géométries de lentilles aérodynamiques, il est basé sur des calculs numériques décrivant les flux de particules transportées au travers des lentilles. Le programme de simulation utilise un certains nombres de paramètres donnés dans la TABLE 2.1. Parmi les données à fournir et plus particulièrement en ce qui concerne les paramètres faisant référence à la pression avant le premier diaphragme et le débit volumique (case en jaune dans le tableau), il est nécessaire de donner uniquement une seule de ces deux informations car elles sont dépendantes l'une de l'autre.

Une fois ce tableau de paramètres rempli le simulateur calcule un certain nombre d'informations dont le facteur de compression de chaque diaphragme, la vitesse des par-

Aerodynamic Lenses Testing



Gas Properties (@ 1atm, 296.15K)			Lens Conditions				Particle Properties			
Mass	28	g.mol ⁻¹	n (orifice)	7		ρ	2.50E+3	kg.m ⁻³		
Specific heat ratio	1.4		Pressure before inlet	101325	Pa	dp1	5	nm		
Viscosity	1.78E-5	Pa.s	Pressure before Lens#1	280	Pa	dpn	500	nm		
Sutherland const.	110	K	Pressure after nozzle	0.2	Pa					
Mean free path	67.4	Nm	Volumetric flowrate	1.12E-1	slm					
			Operating temperature	300	K					
			Detector distance	250	mm					
Lens Dimensions										
Lens#	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diameter (mm)	0.15	5.00	5.00	4.80	4.50	4.30	4.00	4.00	3.00	
Spacer L (mm)	200.00	10.00	50.00	50.00	50.00	50.00	10.00	50.00		
Tube D (mm)	10.00	5.00	10.00	10.00	10.00	10.00	4.00	10.00		

TABLE 2.1 – Paramètres nécessaires pour lancer une simulation.

ticules après chaque diaphragme ainsi que d'autres informations... Celles-ci sont données en fonction de la taille des particules.

Dans ces simulations, nous avons utilisé l'azote comme gaz porteur ainsi que les dimensions de la lentille aérodynamique en notre possession. En ce qui concerne les propriétés des particules nous avons pris celles correspondant aux particules sur lesquelles nous avons prévu de travailler : des nanoparticules de SiO₂ et de TiO₂ calibrées en taille. Les tests ont été effectués avec une densité de 2,5.10³ kg.m⁻³ correspondant à celle de SiO₂, nous avons sélectionné une gamme de tailles de nanoparticules allant de 5 à 500 nm.

La valeur du taux de transmission à la sortie de la lentille aérodynamique en fonction de la taille des nanoparticules, permet de faire le bon choix de géométrie pour les nanoparticules à utiliser. La figure suivante (FIGURE 2.7) représente cette variation pour la lentille choisie. On remarque que la transmission de la lentille aérodynamique augmente très rapidement pour des petites tailles de nanoparticules, on atteint une transmission supérieure à 90 % pour des nanoparticules de plus de 20 nm.

La donnée importante pour les expériences est la densité de nanoparticules dans la zone d'interaction avec le laser. Pour cela, nous avons étudié le diamètre du faisceau de

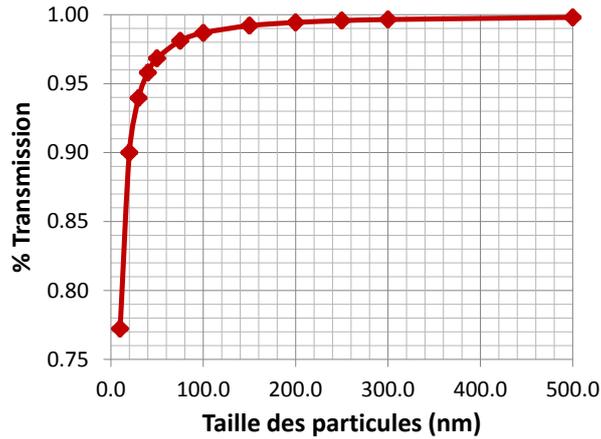


FIGURE 2.7 – Évolution de la transmission en fonction de la taille des nanoparticules.

nanoparticules en fonction de la distance à la buse de sortie de la lentille aérodynamique. Sur la FIGURE 2.8, à gauche nous avons schématisé la forme du faisceau de nanoparticules de la sortie de la lentille (@ 0 mm) à la zone d'interaction (@ 250 mm). On remarque que plus la nanoparticule est petite plus la divergence du faisceau de nanoparticules est grande. Cette évolution de diamètre est représenté à droite sur la FIGURE 2.8 à différentes distances de la sortie de la lentille : 0, 100 et 250 mm. On remarque la diminution rapide du diamètre du faisceau lors que l'on passe des petites nanoparticules aux plus grandes.

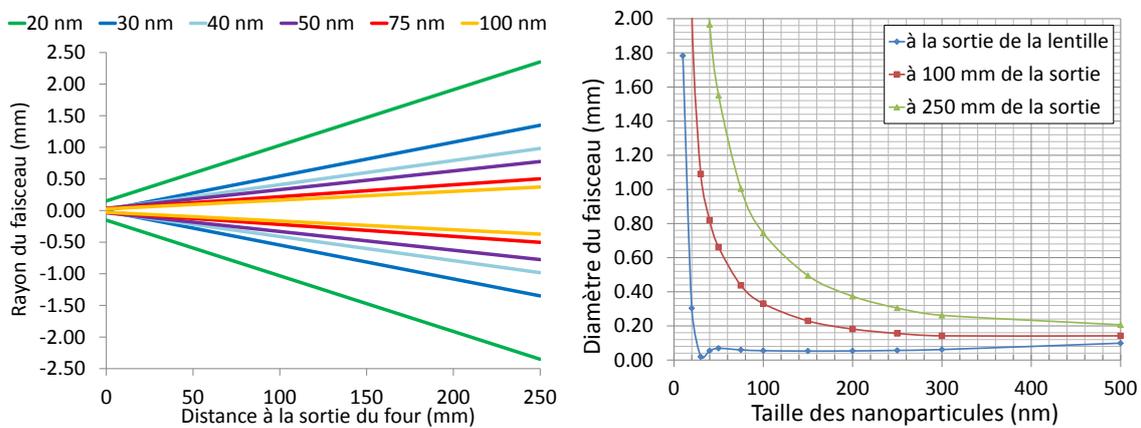


FIGURE 2.8 – À gauche : forme du faisceau de nanoparticules depuis la sortie de la lentille (@ 0 mm) jusqu'à la zone d'interaction avec les lasers (@ 250 mm). À droite : évolution du diamètre du faisceau moléculaire en fonction de la taille des nanoparticules à la sortie de la lentille et à 100 et 250 mm de la sortie de la lentille.

À partir de ces simulations, il est possible d'estimer numériquement le filtre expérimental créé par la lentille aérodynamique qui correspond au produit entre le taux de transmission par la section du faisceau de nanoparticules. Malheureusement, la conception,

CHAPITRE 2. LES SOURCES DE FAISCEAUX

la réalisation et l'adaptation de cette lentille ont pris beaucoup de temps indépendamment de notre volonté. Nous n'avons donc pas pu utiliser la lentille pendant la durée de ma thèse, mais cela sera fait très rapidement.

Modélisation de la bouffée de molécules

L'objectif principal de cette modélisation est d'obtenir la variation de la densité de molécules en fonction du temps au niveau de la zone d'interaction (ZI), entre le faisceau moléculaire et les lasers. La modélisation obtenue est ensuite comparée à une étude expérimentale faite à l'aide du dispositif d'imagerie de vitesse, en regardant les photoions.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la nature du jet libre dépend de la pression et de la température en amont de l'orifice où se fait la détente et du diamètre de cet orifice. Dans notre cas, deux détente successives vont se produire : la première se fait de la source vers le four et la seconde se fait du four vers la chambre de détente. Même s'il se rencontre parfois [38], ce mode de fonctionnement à double détente n'est pas habituel, c'est pourquoi nous avons jugé utile de le modéliser.

3.1 Modélisation de la détente

3.1.1 Paramétrisation du problème

La température et la pression génératrices dans la source seront notées T_0 et P_0 . Le volume libre du four en aval de la source sera noté V . La molécule que l'on souhaite étudier est incorporée dans une pastille placée à l'intérieur du four (FIGURE 3.1). Celui-ci est chauffé à une température T_f produisant une pression partielle de molécules P_p dépendant de la température du four qui à l'équilibre est égale à la pression de vapeur saturante P_s à la température du four. Nous considérons tout d'abord que la température du four est égale à la température de la source ($T_0 = T_f$), mais aussi que les pressions

partielles sont uniformes dans tout le volume disponible du four. La pression totale P dans le four est la somme des pressions partielles de gaz porteur P_{gp} et de molécules. Les diamètres d'entrée et de sortie du four sont respectivement notés D_1^* et D_2^* .

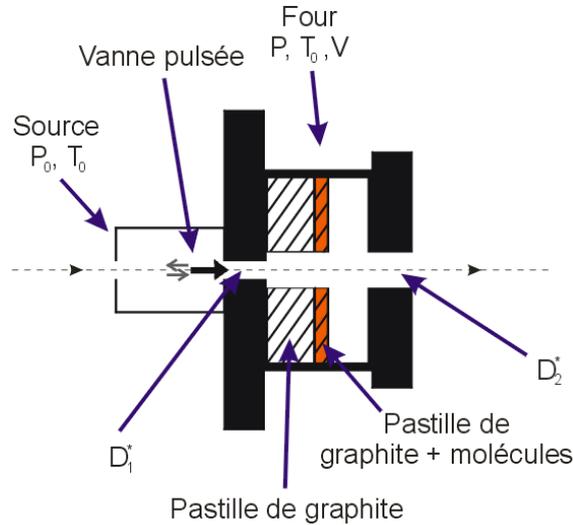


FIGURE 3.1 – Schéma du four.

La fréquence d'ouverture de la vanne est de 20 Hz, correspondant à une période T_r de 50 ms. La vanne s'ouvre pendant un court laps de temps, noté $\Delta\tau$, pendant lequel le four va se remplir de gaz porteur et voir sa pression augmenter. Au vu de la période d'ouverture de la vanne et de sa durée d'ouverture, nous supposons qu'entre chaque ouverture de la vanne, le four aura le temps de se vider totalement de son gaz porteur.

3.1.2 Description de l'écoulement

Lors d'une période d'ouverture, le mécanisme de détente peut se décomposer en deux étapes (FIGURE 3.3) :

- Dans la première étape, la vanne est ouverte pour une durée $\Delta\tau$. Cette étape consiste à remplir le four en gaz porteur au travers de l'orifice D_1^* . En parallèle, l'écoulement de sortie va s'établir progressivement vers la chambre de détente au travers de l'orifice D_2^* .

- Dans la deuxième étape, la vanne est fermée. Le four va se vider dans la chambre de détente au travers de l'orifice D_2^* tandis que l'écoulement qui s'échappe du four va progressivement diminuer en intensité.

Paramètre	Notation
Température de la source	T_0
Pression de la source	P_0
Volume du four	V
Pression de gaz dans le four	P
Pression partielle des molécules	P_p
Pression de vapeur saturante	P_s
Pression de gaz porteur dans le four	P_{gp}
Pression dans la chambre de détente	P_1
Diamètre de la buse d'entrée	D_1^*
Diamètre de la buse de sortie	D_2^*
Flux de molécules entrant dans le four	$\phi_{m,e}$
Flux de gaz entrant dans le four	$\phi_{gp,e}$
Flux de molécules sortant du four	$\phi_{m,s}$
Flux de gaz sortant du four	$\phi_{gp,s}$
Densité de molécule au niveau de la ZI	$\rho_{\Omega}(t, r)$
Distance entre la sortie du four et la ZI	r
Distance entre la sortie du four et l'écorceur	l
Flux angulaire de molécules au niveau de la ZI	$\phi_{\Omega}\left(t - \frac{r}{v}\right)$
Distribution de vitesses des molécules	$f_{\Omega}(v)$
Angle d'ouverture du faisceau moléculaire	θ_{Ω}
Masse de la particule	m
Masse du gaz porteur	m_{gp}
Surface d'échange de la pastille	S_p
Diamètre de la section efficace du gaz porteur	d_{gp}

TABLE 3.1 – Liste des paramètres utilisés pour la modélisation de la détente.

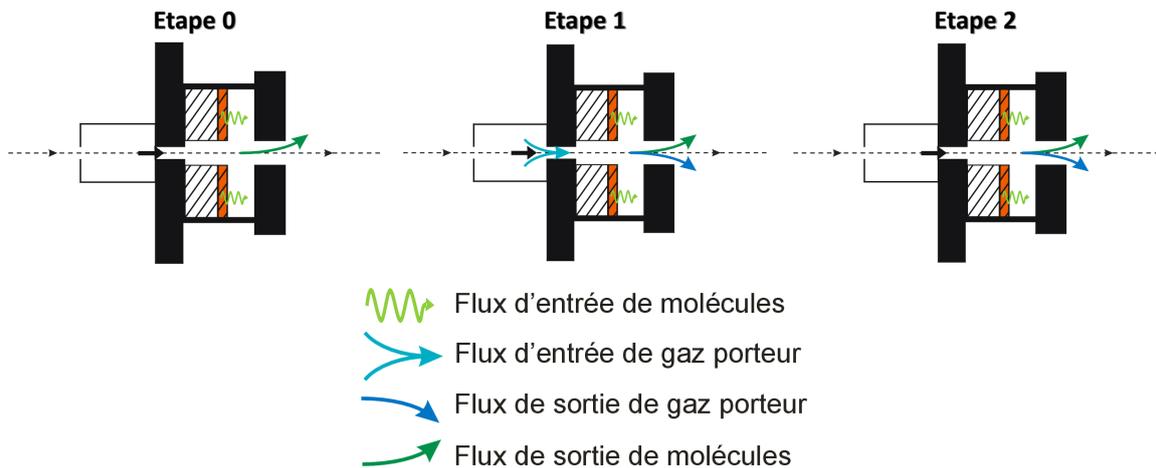


FIGURE 3.2 – Schéma du mécanisme de détente en 2 étapes utilisé pour la simulation de la variation des flux à la sortie du four. L'étape 0 correspond à l'état du système avant l'ouverture de la vanne.

Les conditions de pression de chacune des étapes du mécanisme de détente vont impliquer le passage par différents régimes d'écoulement. Dans les simulations, il va donc être

nécessaire de prendre en compte ces changements de régime d'écoulement en fonction de l'évolution de la pression dans le four : l'écoulement sera supersonique lorsque la pression est suffisante, sinon il sera effusif.

3.1.3 Propagation de la bouffée de gaz

Une fois la bouffée de gaz sortie du four, celle-ci va se déplacer à une certaine vitesse le long de l'axe du jet en direction de la ZI. Sur le chemin pour aller dans la ZI (se trouvant à une distance $r \approx 17,5$ cm de la sortie du four) la bouffée doit passer au travers d'un écorceur se trouvant à une distance $l \approx 5$ cm de la sortie du four.

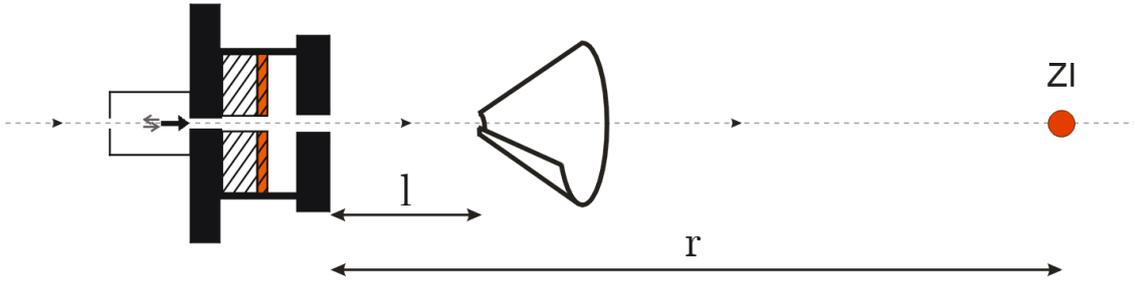


FIGURE 3.3 – Schéma du parcours de la bouffée.

La densité numérique de molécules dans la ZI en fonction du temps (t) et de la distance parcourue (r) depuis la sortie du four peut être exprimée à partir de l'équation 3.1. L'utilisation de cette formule pour décrire la densité est possible lorsque le régime est moléculaire, nous avons donc supposé que ce régime était rapidement atteint par les molécules après leur sortie du four grâce à la présence de l'écorceur.

$$\rho_{\Omega}(t, r) = \int_0^{+\infty} f_{\Omega}(v) \frac{\phi_{\Omega}\left(t - \frac{r}{v}\right)}{v} \frac{1}{4\pi r^2} dv \quad (3.1)$$

avec $f_{\Omega}(v)$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la distribution de vitesses des molécules au sein du faisceau moléculaire et $\phi_{\Omega}\left(t - \frac{r}{v}\right)$ le flux angulaire de molécules (s^{-1}) au niveau de la ZI. Ces deux grandeurs sont comprises dans un angle solide Ω , ce dernier reflète la présence de l'écorceur entre la sortie du four et la ZI.

$\phi_{\Omega}\left(t - \frac{r}{v}\right)$ est proportionnel au flux à la sortie du four et dépend de l'angle solide Ω du faisceau moléculaire utilisé. Par ailleurs, nous savons qu'un jet supersonique est plus directif qu'un jet effusif, lorsque le jet est supersonique le rapport entre le flux angu-

laire et le flux total $\left(\frac{\phi_{\Omega}}{\phi_{m,s}}\right)$ est de l'ordre de $3\theta_{\Omega}^2$, avec θ_{Ω} l'angle d'ouverture du faisceau moléculaire. Tandis qu'il est de l'ordre de θ_{Ω}^2 lorsque l'on est en jet effusif [28].

Pour connaître la densité de molécules dans la ZI, nous avons donc besoin de connaître l'expression du flux de molécules au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, ainsi que de la distribution de vitesses des molécules au sein de ce flux, en fonction des régimes d'écoulement qui vont se succéder.

3.1.4 Changement de régime d'écoulement

Lorsque le gaz porteur est introduit dans le four, un changement de régime d'écoulement se produit à la sortie de ce dernier : avant la détente, le régime est moléculaire effusif puis en début de détente, il devient continu supersonique, et en fin de détente il retourne vers un écoulement moléculaire effusif lorsque le four s'est complètement vidé en gaz porteur. Le passage entre ces deux régimes d'écoulement se fait via un régime d'écoulement pas clairement identifié que nous nommons « régime transitoire ».

Le régime supersonique est principalement imposé par le gaz porteur, tandis que le régime effusif est guidé par les molécules présentes dans la détente. Il est difficile de modéliser analytiquement le régime transitoire. Cela revient en effet à faire un lien entre le modèle statistique décrit par la théorie cinétique des gaz (régime effusif) et le modèle hydrodynamique qui est décrit par des équations continues [39]. Nous supposons ici que les changements de régime se font de manière progressive et que l'écoulement va continûment évoluer d'un régime à l'autre.

Le nombre de Knudsen (Kn) est un nombre sans dimension qui permet de caractériser le type d'écoulement du fluide. Il est défini comme étant le rapport entre le libre parcours moyen d'une molécule λ_0 et une longueur caractéristique de l'écoulement $\left(Kn = \frac{\lambda_0}{D^*}\right)$; dans notre cas, cette longueur est le diamètre de la buse D^* au travers de laquelle la détente s'effectue. Lorsque $Kn \ll 1$, l'écoulement est continu, de plus le jet est supersonique lorsque les conditions de pression sont réunies. Tandis que lorsque $Kn \geq 1$, l'écoulement est moléculaire.

Dans notre modèle, le changement de régime sera alors déterminé par la variation de

Kn . Nous avons choisi de définir le flux de sortie en régime transitoire comme étant un prorata entre les deux régimes extrêmes, supersonique et effusif. Les coefficients sont liés à la fonction de raccordement (f_R) dépendante du paramètre Kn dépendant du temps.

Nous avons étudié l'effet induit par une modification de f_R sur l'état du flux à la sortie du four, en utilisant diverses fonctions de raccordement. Une première fonction arc tangente reflétant une transition « douce » ; une deuxième composée de deux demi-paraboles reflétant une transition « brutale » ; et une troisième résultant d'une combinaison entre les deux premières fonctions. Ces trois fonctions sont représentées sur la FIGURE 3.4.

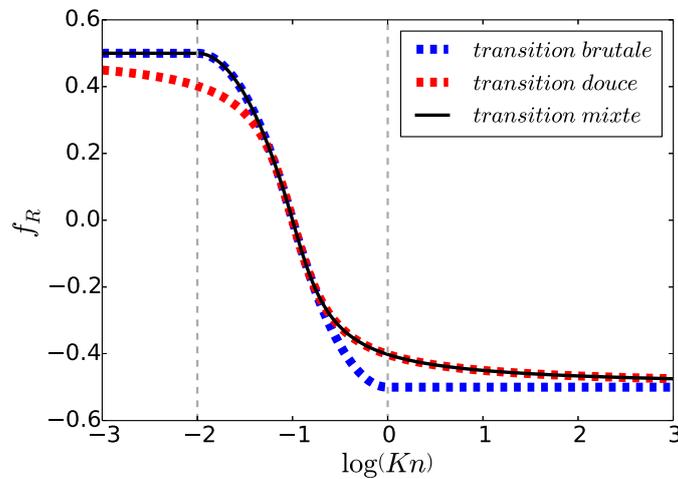


FIGURE 3.4 – Représentation des trois fonctions de raccordement en fonction du $\log(Kn)$.

La fonction de raccordement retenue entre les différents flux, décrivant les écoulements lors du régime transitoire, est celle représentant la transition « mixte ». Elle est décrite par l'équation 3.2. Nous avons choisi cette fonction car elle représente plutôt bien le changement brutal de régime lors de l'ouverture de la vanne, mais aussi le retour progressif au régime effusif en fin de détente.

$$f_R(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{si } \log(Kn(t)) < -2 \\ -\frac{(\log(Kn(t))+1)^2}{2} + \log(Kn(t)) + 1 & \text{si } -2 \leq \log(Kn(t)) < -1 \\ -\frac{1}{\pi} \arctan(\pi(\log(Kn(t)) + 1)) & \text{si } -1 \leq \log(Kn(t)) \end{cases} \quad (3.2)$$

avec $Kn(t) = \frac{k_B T_0}{\sqrt{2\pi} P_{gp}(t) d_{gp}^2 D^*}$, k_B la constante de Boltzmann, T_0 la température (K) du four, $P_{gp}(t)$ la pression (Pa) du gaz porteur dans le four, d_{gp} le diamètre (m) de la section

efficace géométrique des particules constituant le gaz porteur et D^* (m) le diamètre de la buse au travers duquel la détente s'effectue.

Cette fonction de raccordement, entre les différents flux de molécules, nous permet d'accéder à l'expression des différents flux de sortie en fonction du temps, ce qui va nous permettre d'observer l'évolution du flux à la sortie du four.

Notons tout de même la présence d'une approximation implicite supposant que les expressions des pressions partielles dans le four ne sont pas affectées par le changement de régime, tandis que le changement de régime a une influence sur la température du jet et sur la distribution de vitesses des particules dans le four. Ce point sera abordé dans la section 3.3.

3.2 Modélisation des flux

Les expressions des différents flux de gaz dans le four vont dépendre du régime dans lequel nous nous trouvons. Dans les limites des valeurs de $\log(Kn)$, petit (< -2) ou grand (≥ 0), nous aurons respectivement soit un flux supersonique soit un flux effusif. Afin de décrire ces différents flux, nous avons travaillé dans une approche de la mécanique des fluides pour l'écoulement supersonique, et pris une approche statistique pour la description de l'écoulement effusif. Nous avons aussi supposé que tous les gaz (gaz porteur et molécules en phase gazeuse) se comportent comme des gaz parfaits ; en particulier, nous avons admis que les molécules ne s'agrégeaient pas dans le four après sublimation hors de la pastille de graphite.

De manière générale, les flux supersonique et effusif (exprimés en nombre de particules par seconde) s'expriment respectivement suivant les équations 3.3 et 3.4 [28].

$$\phi_{ss} = P \frac{\pi D^{*2}}{4 m_p} \sqrt{\frac{m_p}{k_B T_0} \gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (3.3)$$

$$\phi_{eff} = P \frac{\pi D^{*2}}{4 m_p} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{m_p}{k_B T_0}} \quad (3.4)$$

avec P la pression (Pa) à l'origine de la détente supersonique ou effusive vers la chambre

de détente, m_p la masse (kg) de la particule subissant la détente, D^* le diamètre (m) du trou par lequel la détente s'effectue, et γ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz ($\gamma = \frac{C_p}{C_v}$). Pour plus de simplicité dans l'écriture, on définira une constante C telle que :

$$C = \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}.$$

Comme nous avons pu le voir lors de la description du mécanisme de détente, plusieurs flux sont à prendre en compte : le flux d'entrée du gaz porteur dans le four $\phi_{gp,e}$, le flux de particules se sublimant de la pastille présente dans le four $\phi_{m,e}$, et les flux de sortie du gaz porteur et de molécules du four vers la chambre de détente, noté respectivement $\phi_{gp,s}$ et $\phi_{m,s}$.

3.2.1 Étape zéro - État initial du système avant l'ouverture de la vanne : évaporation de la molécule

Nous allons modéliser le flux de molécules en l'absence de gaz porteur, afin de déterminer l'état du système avant la perturbation introduite par l'arrivée du gaz porteur.

Le flux d'entrée de molécules est défini à partir d'une distribution de molécules provenant de la sublimation de la poudre contenue dans une pastille de graphite. Il s'exprime de la manière suivante, $\phi_{m,e} = \vec{J} \cdot \vec{S}$, et correspond au nombre de particules passant au travers de la surface de la pastille par unité de temps. L'expression de $\phi_{m,e}$ s'obtient en considérant l'équilibre entre les molécules condensées et sublimées lorsque la pression de vapeur saturante est atteinte. Le flux de molécules condensées peut être exprimé par une distribution statistique appliquée au gaz. En développant on obtient l'équation 3.5 qui donne après intégration l'équation 3.6. Cette équation du flux de particules causé par la sublimation correspond à la formule de Hertz-Knudsen [40].

$$\phi_{m,e} = (P_s - P_p) \frac{S_p}{k_B T_0} \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_0}\right) dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (3.5)$$

$$\phi_{m,e} = (P_s - P_p) \frac{S_p}{m} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{m}{k_B T_0}} \quad (3.6)$$

avec P_s la pression de vapeur saturante (Pa) de la molécule et P_p sa pression partielle

(Pa) dans le four, S_p la surface d'échange (m^2) de la pastille que les molécules traversent, v la vitesse (m.s^{-1}) des molécules et θ l'angle entre \vec{J} et $d\vec{S}$.

De manière à connaître la valeur de la pression partielle initiale de molécules dans le four $P_p(t=0)$, nous avons supposé un régime permanent en l'absence de gaz porteur présent dans le four et à l'équilibre (c'est-à-dire qu'il y a autant de molécules entrant dans le four par sublimation que sortant sous forme de jet effusif). Lorsque nous traduisons cela en terme de flux, nous avons $\phi_{m,e} = \phi_{m,s}^{eff}$, avec $\phi_{m,s}^{eff}$ le flux effusif de sortie de molécules hors du four. C'est ainsi qu'à partir des équations 3.4 et 3.6, nous pouvons exprimer $P_p(t=0)$, la pression partielle de molécules avant l'ouverture de la vanne, suivant l'équation 3.7.

$$P_p(t=0) = \frac{P_s}{1 + \frac{\pi D_2^{*2}}{4S_p}} \quad (3.7)$$

Le fait de considérer la sortie des molécules du four de manière effusive repose sur le fait que les deux conditions exposées dans le chapitre précédent et décrivant la génération d'un jet supersonique (équation 2.1 et 2.2) ne sont pas remplies. Avant l'ouverture de la vanne, la pression dans le four est très faible, proche de celle de la chambre de détente ($P \sim P_1$), et le libre parcours moyen de la molécule ($\lambda_0 \sim 1,6 \text{ mm}$; $\log(Kn) \sim -0,09$) n'est pas suffisamment petit pour avoir un régime d'écoulement continu supersonique.

3.2.2 Étape 1 - Ouverture de la vanne : remplissage du four en gaz porteur

Lors de cette étape, la pression dans le four va significativement augmenter. Pour le calcul de cette pression, nous nous plaçons dans l'hypothèse de génération de deux détentes supersoniques successives (de la source vers le four et du four vers la chambre de détente), où respectivement les rapports des pressions $\frac{P_0}{P}$ et $\frac{P}{P_1}$ sont suffisants, et où $Kn \ll 1$. Nous supposons aussi que la pression dans le four n'est pas influencée par les changements de régimes d'écoulement. Nous justifions cette hypothèse par le fait, d'une part que la modélisation analytique de la transition est délicate, et d'autre part que les flux de sortie effusif et supersonique (équations 3.3 et 3.4) ne diffèrent que par un rapport $C\sqrt{2\pi}$ qui a une valeur d'environ 1,82 dans le cas d'un gaz monoatomique. Nous considérerons donc

dans cette étape, uniquement les flux supersoniques.

De cette manière le flux d'entrée dans le four (respectivement de sortie) du gaz porteur peut s'exprimer à partir de l'équation 3.3 et en appliquant les paramètres associés à la détente cela donne l'équation 3.8 (respectivement 3.9) [28] :

$$\phi_{gp,e} = P_0 \frac{\pi D_1^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} \quad (3.8)$$

$$\phi_{gp,s} = P_{gp} \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} \quad (3.9)$$

Lors d'une détente supersonique d'un mélange de gaz (ici le gaz porteur et les molécules), les chaleurs spécifiques sont pondérées par les fractions molaires de chacun des gaz présents [41]. Dans notre cas, le rapport entre la fraction molaire du gaz porteur et celle de la molécule est de l'ordre de grandeur de 10^7 , nous pouvons donc négliger la contribution des chaleurs spécifiques de la molécule lors de la détente supersonique. Les molécules vont donc suivre le gaz porteur, c'est pourquoi nous exprimons le flux de sortie de molécules $\phi_{m,s}$ (équation 3.10) avec les paramètres de détente du gaz porteur (m_{gp} et γ) et en utilisant la pression partielle de molécule comme pression génératrice de la détente supersonique.

$$\phi_{m,s} = P_p \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} \quad (3.10)$$

Maintenant que nous connaissons les expressions analytiques des différents flux mis en jeu dans cette étape, nous pouvons exprimer la variation du flux total dans le four $\Delta\phi_T$. Celle-ci s'exprime comme la différence entre les flux d'entrée ($\phi_{gp,e}$ et $\phi_{m,e}$) et des flux de sortie ($\phi_{gp,s}$ et $\phi_{m,s}$) des gaz. On obtient donc $\Delta\phi_T$ suivant l'équation 3.12 :

$$\Delta\phi_T = \phi_{gp,e} + \phi_{m,e} - (\phi_{gp,s} + \phi_{m,s}) \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \Delta\phi_T = P_0 \frac{\pi D_1^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} + (P_s - P_p) \frac{S_p}{m} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{m}{k_B T_0}} \\ - (P_{gp} + P_p) \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

La conservation de la densité permet d'écrire que la variation de la quantité du nombre de particules en fonction du temps $\frac{dn}{dt}$ est égale à la variation du flux total $\Delta\phi_T$. En utilisant l'équation des gaz parfaits, il est possible d'écrire l'équation suivante (équation 3.13).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{k_B T_0} \frac{dP}{dt} = \Delta\phi_T \quad (3.13)$$

Puis la combinaison des équations 3.12 et 3.13 conduit à :

$$\begin{aligned} P_0 \frac{\pi D_1^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} + (P_s - P_p) \frac{S_p}{m} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{m}{k_B T_0}} - (P_{gp} + P_p) \frac{D_2^{*2} C}{m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} \\ = \frac{V}{k_B T_0} \left(\frac{dP_{gp}}{dt} + \frac{dP_p}{dt} \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Afin de simplifier cette équation et nous permettre de la résoudre analytiquement, nous supposons, dans un premier temps, que nous travaillons avec un jet uniquement composé de gaz porteur, ce qui nous donne l'équation 3.15 :

$$\frac{dP_{gp}}{dt} = P_0 \frac{\pi D_1^{*2} C}{4 V} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{gp}}} - P_{gp} \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 V} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{gp}}} \quad (3.15)$$

La résolution de cette équation différentielle nous conduit à une expression de la pression partielle de gaz porteur décrite par l'équation 3.16.

$$P_{gp}(t) = P_0 \left(\frac{D_1^*}{D_2^*} \right)^2 \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 V} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{gp}}} t \right) \right] \quad (3.16)$$

Dans un second temps, nous prenons en compte la présence de molécules dans le four. Donc à partir des équations 3.14 et 3.15, nous pouvons simplifier l'équation 3.14, et obtenir

l'équation suivante :

$$\frac{dP_p}{dt} = P_s \frac{S_p}{V} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k_B T_0}{m}} - P_p \frac{S_p}{V} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k_B T_0}{m}} \left(1 + \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 S_p} \sqrt{2\pi \frac{m}{m_{gp}}} \right) \quad (3.17)$$

De manière à simplifier la lecture nous posons une constante α tel que $\alpha = 1 + \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 S_p} \sqrt{2\pi \frac{m}{m_{gp}}}$. La résolution de l'équation différentielle 3.17 nous amène à l'expression de la pression partielle de molécules exprimée par l'équation 3.18.

$$P_p(t) = \left(P_p(t=0) - \frac{P_s}{\alpha} \right) \exp \left[-\frac{S_p}{V} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k_B T_0}{m}} \alpha t \right] + \frac{P_s}{\alpha} \quad (3.18)$$

Grâce aux expressions décrivant l'évolution des pressions, P_{gp} et P_p , en fonction du temps, nous avons accès aux expressions analytiques des évolutions temporelles des différents flux lors de l'étape de remplissage du four en gaz porteur. Ces expressions de flux sont donc valables lorsque la vanne est ouverte c'est-à-dire pour un temps t compris entre 0 et $\Delta\tau$, en fixant le temps $t = 0$ au moment de l'ouverture de la vanne.

3.2.3 Étape 2 - Fermeture de la vanne : détente des gaz hors du four

Dans cette deuxième étape la vanne pulsée est fermée et bloque donc l'arrivée de gaz porteur dans le four, donc $\Delta\phi_T$ s'exprime maintenant de la manière suivante :

$$\Delta\phi_T = \phi_{m,e} - (\phi_{gp,s} + \phi_{m,s}) \quad (3.19)$$

Nous continuons ici de conserver l'expression analytique de l'écoulement supersonique pour exprimer la sortie du gaz et des molécules dans l'expression de la variation du flux total $\Delta\phi_T$.

L'équation 3.13 donnée dans la première étape est toujours valable, ce qui donne :

$$(P_s - P_p) \frac{S_p}{m} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{m}{k_B T_0}} - (P_{gp} + P_p) \frac{\pi D_2^{*2} C}{4 m_{gp}} \sqrt{\frac{m_{gp}}{k_B T_0}} = \frac{V}{k_B T_0} \left(\frac{dP_{gp}}{dt} + \frac{dP_p}{dt} \right) \quad (3.20)$$

De même que précédemment, si l'on suppose que l'écoulement est essentiellement dû au gaz porteur, l'évolution de la pression en gaz porteur s'exprime par l'équation :

$$\frac{dP_{gp}}{dt} = -P_{gp} \frac{\pi D_2^{*2} C}{4V} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{gp}}} \quad (3.21)$$

ce qui conduit à l'expression de la pression partielle de gaz porteur pour $t > \Delta\tau$ suivant :

$$P_{gp}(t) = P_{gp}(t = \Delta\tau) \exp\left(-\frac{\pi D_2^{*2} C}{4V} \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{gp}}} t\right) \quad (3.22)$$

$P_{gp}(t = \Delta\tau)$ étant la pression partielle de gaz porteur à la fin de l'étape de remplissage du four.

De la même manière que dans la première étape, nous prenons en compte la présence de molécules dans le four, et obtenons à partir de l'équation 3.20, l'expression :

$$\frac{dP_p}{dt} = P_s \frac{S_p}{V} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k_B T_0}{m}} - P_p \frac{S_p}{V} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \frac{k_B T_0}{m}} \alpha \quad (3.23)$$

Nous retrouvons la même équation différentielle que celle de l'étape 1 où l'on remplissait le four (équation 3.17). L'expression analytique de $P_p(t)$ de la première étape (équation 3.18) est donc aussi valable pour $t > \Delta\tau$. La pression partielle de molécules ne dépend donc de l'arrivée du gaz porteur dans le four que par le changement de régime de détente qu'il induit. La nouvelle expression de $P_{gp}(t)$ nous permet d'accéder à une nouvelle expression analytique de l'évolution du flux de sortie du gaz porteur hors du four. Cette nouvelle expression est valable pour $t > \Delta\tau$.

3.2.4 Expression des flux de sortie

Dans un premier temps, il est possible d'exprimer directement le flux de sortie de gaz porteur grâce à l'expression analytique de la pression partielle de gaz porteur dans le four en fonction du temps. Dans un second temps afin d'exprimer la variation du flux de molécules à la sortie du four, il faut tenir compte du changement de régime d'écoulement en appliquant la fonction de transfert sur les flux de sortie supersonique et effusif. Le flux

de sortie de molécules s'exprime donc de la manière suivante :

$$\phi_{m,s} = f_R(t) \times (\phi_{m,s}^{ss} - \phi_{m,s}^{eff}) + \frac{1}{2} \times (\phi_{m,s}^{ss} + \phi_{m,s}^{eff}) \quad (3.24)$$

avec $\phi_{m,s}^{ss}$ le flux de sortie supersonique de molécules et $\phi_{m,s}^{eff}$ le flux de sortie effusif de molécules, s'exprimant respectivement suivant les équations 3.3 et 3.4 (p 59).

3.3 Distribution de vitesses

La distribution de vitesses des molécules du jet s'exprime de la manière suivante [28] :

$$f(v) = C_{Norm} m v^2 \exp\left(-\frac{m(V_{jet} - v)^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.25)$$

avec C_{Norm} le coefficient de normalisation, T la température dans le jet et V_{jet} le centre de la distribution de vitesses des molécules dans le jet.

Du fait du changement de type d'écoulement entre le régime supersonique et le régime effusif, le centre de la distribution de vitesses des molécules variera donc entre une vitesse maximale atteinte lors du régime purement supersonique et une vitesse minimale lorsque l'on est en régime effusif. Dans le cas supersonique, cette vitesse moyenne correspond à la conversion de la totalité de l'énergie interne ($5k_B T$) en énergie cinétique. Alors que dans le cas effusif cette vitesse est nulle, ramenant à une distribution de Maxwell-Boltzmann classique. Dans la phase de transition, nous supposons donc que l'énergie thermique s'écrit en fonction de la fonction de raccordement f_R (équation 3.2, p 58). La conservation de l'énergie totale conduit alors à l'expression de la température des molécules dans le jet.

3.4 Simulations : Résultats et discussion

La modélisation précédente, nous a fourni des expressions analytiques qui nous permettent de décrire les variations du flux de molécules et du flux du gaz porteur en fonction du temps pendant le parcours d'une bouffée de gaz issue de la vanne. L'équation 3.1 (p 56) nous permet alors d'obtenir la densité de molécules dans la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers.

Nous allons présenter ici les résultats des différentes simulations que nous avons effectuées à l'aide du modèle précédemment décrit. Nous avons choisi soit l'hélium, soit l'argon comme gaz porteur. La molécule utilisée pour réaliser les simulations est l'hydroxypyridine (C_5H_5NO), ce choix repose sur le fait que cette molécule possède une pression de vapeur saturante ($P_s = 0,25$ Pa) suffisante pour l'expérience à température ambiante, contrairement aux molécules dont nous avons étudié la dynamique au cours de cette thèse. La liste des paramètres utilisés pour réaliser les différentes simulations se trouve dans la TABLE 3.2. Les valeurs de ces paramètres ont été choisies de manière à être les plus proches possible des conditions expérimentales.

Paramètre	Notation	Valeur du paramètre
Masse molaire d'hélium	M_{He}	4,00 g.mol ⁻¹
Masse molaire d'argon	M_{Ar}	39,95 g.mol ⁻¹
Masse molaire de l'hydroxypyridine	M	95,10 g.mol ⁻¹
Surface de la pastille	S_p	4,74.10 ⁻⁵ m ²
Pression de vapeur saturante	P_s	0,25 Pa
Température de la source	T_0	293,0 K
Pression dans la source	P_0	(4, 6, 9).10 ⁵ Pa
Volume du four	V	4,0 cm ³
Diamètre de la buse d'entrée	D_1^*	100,0 μm
Diamètre de la buse de sortie	D_2^*	2,0 mm
Temps d'ouverture de la vanne	$\Delta\tau$	140,0 μs
Distance sortie du four - ZI	r	17,5 cm
Diamètre du trou de l'écorceur	d_e	1,0 mm
Distance sortie du four-écorceur	l	5,0 cm
Angle d'ouverture de Ω	$d_e/2.l$	0,01 °

TABLE 3.2 – Liste des paramètres utilisés pour réaliser les différentes modélisations de flux, de densité et de distribution de vitesses.

Dans un premier temps nous allons regarder le flux de sortie de gaz porteur et voir l'influence que la nature du gaz porteur a sur ce flux avec une pression génératrice $P_0 = 6$ bar. La FIGURE 3.5 montre cette variation de flux de gaz porteur en sortie du four, en fonction du temps. En observant ces deux courbes, nous constatons qu'une bouffée de gaz d'hélium est beaucoup plus intense ($\sim 3,4.10^{19}$ particules.s⁻¹ pour l'hélium; $\sim 0,34.10^{19}$ particules.s⁻¹ pour l'argon) et courte que celle que l'on peut observer avec de l'argon. Notons que plus la détente est longue dans le temps, plus la bouffée de gaz sera étalée dans l'espace.

Ensuite, nous avons simulé le flux de molécules dans la détente au niveau de la sortie

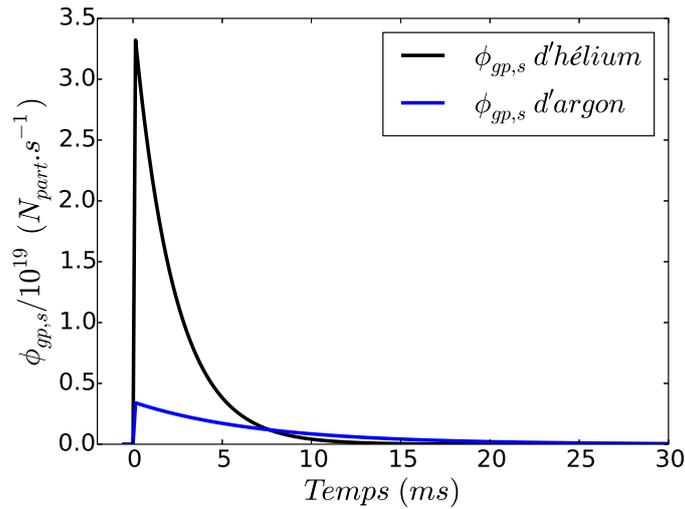


FIGURE 3.5 – Évolution du flux calculé du gaz porteur à la sortie du four en fonction du temps. Le temps zéro correspond à l’ouverture de la vanne pulsée.

du four dans l’hélium et dans l’argon ; ceux-ci sont représentés sur la FIGURE 3.6. La détente de la molécule dans le gaz porteur est d’autant plus longue que le gaz porteur est lourd, le flux de molécules suit donc bien la même règle que celle du gaz porteur seul. Cependant, nous remarquons la présence d’une petite différence au niveau de la forme de la variation du flux de la molécule dans le gaz porteur par rapport à celle du gaz porteur seul. Dans le cas de l’argon, nous pouvons observer une détente plus longue et aussi la présence d’une bosse, celle-ci est due au fait que dans la détente les molécules n’acquièrent pas toutes la même vitesse dans le jet, ceci sera expliqué plus en détail dans la suite lorsque l’évolution de la distribution de vitesse sera présentée.

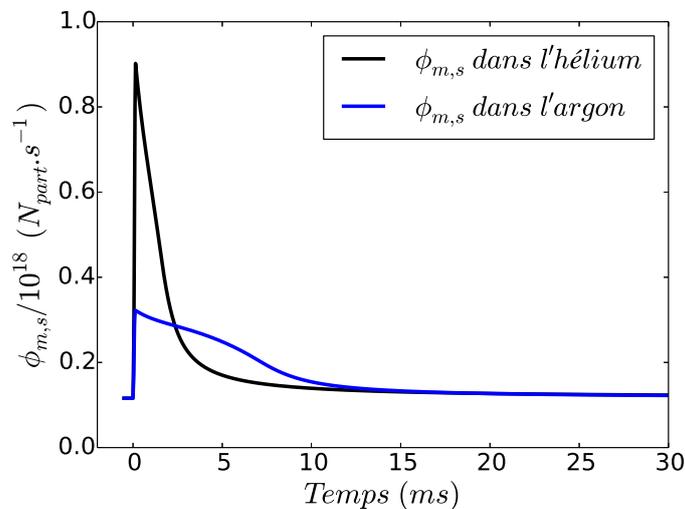


FIGURE 3.6 – Évolution du flux calculé de molécules à la sortie du four en fonction du temps et du gaz porteur. Le temps zéro correspond à l’ouverture de la vanne pulsée.

Puis, nous avons calculé la densité de molécules au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, à environ 17,5 cm de la buse de sortie du four, en fonction du temps. Nous avons représenté cette évolution temporelle en fonction du gaz porteur utilisé sur la FIGURE 3.7.

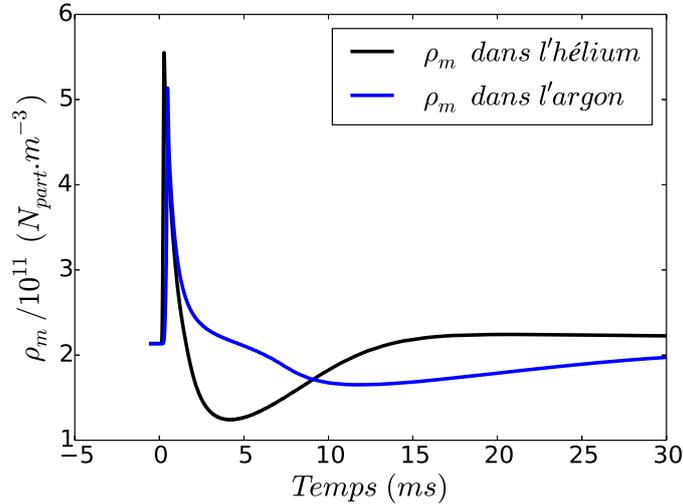


FIGURE 3.7 – Évolution de la densité calculée de molécules en fonction du temps et du gaz porteur, au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers. Le temps zéro correspond à l'ouverture de la vanne pulsée.

Le pic intense au début de la bouffée indique qu'une majorité des molécules sortent du four en suivant la détente supersonique générée par le gaz porteur. Ensuite, nous pouvons noter que les rapports d'intensités observés sur les flux de sortie ne sont pas conservés dans le calcul de la densité : si le flux de molécules dans l'hélium montre un pic fin temporellement, il n'en reste pas moins que les molécules vont plus vite dans ce gaz rare léger. La bouffée est donc plus courte temporellement, mais diluée spatialement.

Dans l'hélium, nous observons un minimum de densité aux alentours de 5 ms. Cette déplétion provient du changement de régime d'écoulement des molécules entre un régime supersonique et un régime effusif : la vitesse des molécules chute fortement, pour revoir le signal revenir il est nécessaire d'attendre que les molécules sortant du four arrivent dans la ZI. Dans le cas de l'argon, ce minimum est aussi présent aux alentours de 10 ms, il est cependant moins intense car la différence de vitesse entre les deux contributions est beaucoup moins marquée que dans le cas de l'hélium.

Le modèle que nous avons présenté nous donne aussi accès à l'évolution temporelle des

distributions de vitesses des molécules lors de la détente. Sur la FIGURE 3.8 est représentée celle de l'hélium à gauche et celle de l'argon à droite au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, cette distribution est calculée toujours en utilisant les paramètres listés dans la TABLE 3.2.

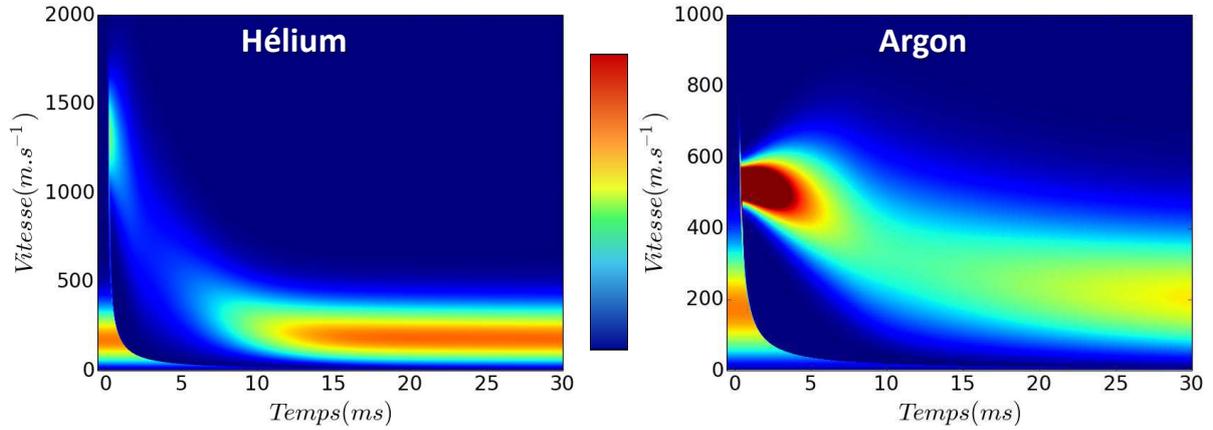


FIGURE 3.8 – Évolution de la distribution de vitesses des molécules calculée dans le jet lors de la détente au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, à gauche dans l'hélium et à droite dans l'argon. Le temps zéro correspond à l'ouverture de la vanne pulsée. La même échelle de couleur a été utilisée pour les deux distributions de vitesses.

Dans les deux cas, nous pouvons observer une modification de la distribution de vitesses au cours du temps suivant l'ouverture de la vanne. Dans les premières millisecondes, nous pouvons observer un changement brusque de la distribution de vitesse, puis au fur et à mesure du temps (15 ms dans l'hélium et de plus de 30 ms dans l'argon), cette distribution retourne vers sa valeur initiale. Cette variation de distribution de vitesses est due au changement de régime d'écoulement lors de la détente de la molécule hors du four. De plus, la transition entre les régimes implique une variation continue de la vitesse quadratique moyenne des molécules dans le jet entraînant une variation de la température translationnelle par conversion de l'enthalpie, ce phénomène apparaît dans la largeur des distributions.

Les premières millisecondes de l'évolution de la distribution de vitesses sont représentées sur la FIGURE 3.9. Durant celles-ci, cette évolution peut être séparée en différentes zones, comme représenté sur le schéma en bas de la FIGURE 3.9. Une première zone qui représente le régime effusif où la distribution de vitesses des molécules est piquée autour d'une vitesse de 177 m.s^{-1} ; une deuxième zone qui représente le régime supersonique

où la distribution de vitesses est initialement piquée autour 1400 m.s^{-1} pour l'hélium et 550 m.s^{-1} pour l'argon ; et une troisième zone, décomposée en deux parties, qui représente les deux zones de transition du régime transitoire, du passage du régime effusif vers le régime supersonique et le retour au régime effusif. Les différentes vitesses 177 m.s^{-1} , 1400 m.s^{-1} et 550 m.s^{-1} sont respectivement les valeurs maximum du centre de la distribution de vitesses atteinte par les molécules en régime effusif, en régime supersonique dans l'hélium et dans l'argon.

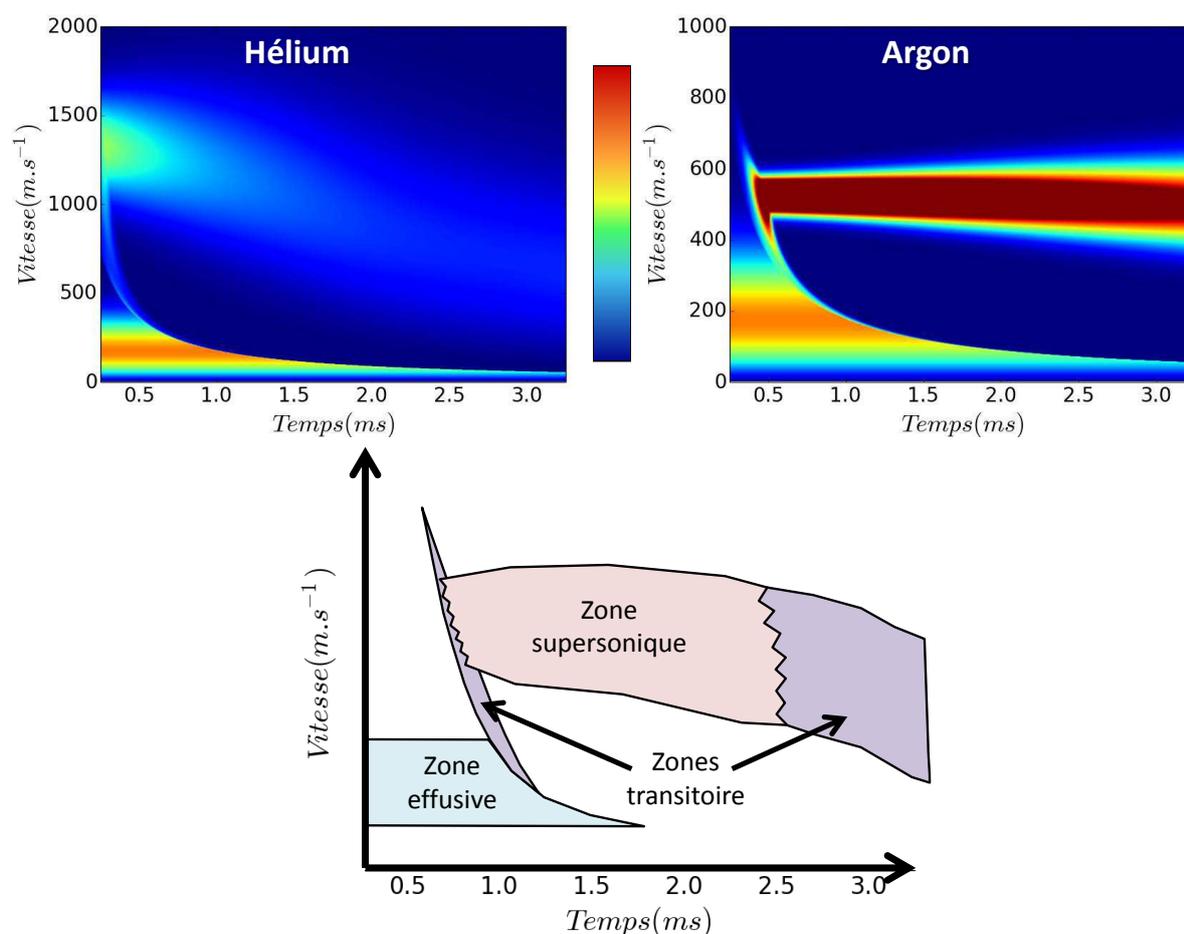


FIGURE 3.9 – En haut, évolution de la distribution de vitesses des molécules calculée dans le jet lors de la détente au niveau de la ZI dans les premières millisecondes après l'ouverture de la vanne, à droite dans l'hélium et à gauche dans l'argon. En bas, schéma de l'évolution de la distribution de vitesse. Le temps zéro correspond à l'ouverture de la vanne pulsée. La même échelle de couleur a été utilisée pour les deux distributions de vitesses.

Dans le cas d'une détente dans l'hélium (à droite sur la FIGURE 3.9), nous pouvons observer que le changement brusque de la distribution de vitesses se produit aux environs de $0,3 \text{ ms}$ après l'ouverture de la vanne tandis que dans l'argon ce changement est plus

tardif, aux environs de 0,5 ms. Cette différence de temps d'arrivée dans la ZI est due à la différence de vitesse moyenne des molécules atteinte lors de la détente supersonique, en effet dans l'hélium les molécules ont une vitesse moyenne d'environ 2,5 fois plus grande que dans l'argon.

Peu après ce changement de régime, nous pouvons observer une séparation en deux de la distribution de vitesses. Une première se dirigeant dans la zone du régime transitoire et diminuant très rapidement. Elle correspond à l'évolution de la distribution de vitesses atteintes par les molécules lors de la période de remplissage du four juste après ouverture de la vanne, pendant laquelle la pression dans le four va augmenter et l'écoulement passer du régime effusif au régime continu supersonique. L'autre partie de la distribution va dans dans la zone supersonique et diminue de manière plus lente, cela correspond au régime supersonique apparaissant lorsque les conditions de détente sont optimales.

3.5 Expériences : Résultats et discussion

Expérimentalement, c'est en se focalisant sur le signal des photoions ($C_5H_5NO^+$) créés lors de l'interaction du faisceau moléculaire avec les lasers femtosecondes, et plus particulièrement à l'aide de la technique d'imagerie de vitesse des photoions, que nous avons pu suivre et caractériser le faisceau moléculaire. En particulier, nous avons sondé le faisceau moléculaire afin de connaître son profil de vitesse et d'intensité. Pour ce faire nous avons fait varier la synchronisation entre l'ouverture de la vanne pulsée et l'arrivée du faisceau laser dans la ZI, de manière à sonder la totalité du faisceau moléculaire.

Dans ce cas-ci les images enregistrées ($1200 \text{ pixels} \times 1200 \text{ pixels}$) sur une vingtaine de tirs lasers et ont été calibrées dans un premier temps en énergie cinétique avec la calibration E_{1200} (décrite dans le chapitre 1) puis dans un second temps en convertissant cette énergie cinétique en vitesse en fonction de la masse de la particule. Les conditions de l'imageur sont telles que V_r et V_e sont respectivement à 2 kV et à 1,435 kV.

Sur la FIGURE 3.10 sont représentés les résultats obtenus en sondant les molécules contenues dans le faisceau moléculaire généré dans l'hélium à gauche, et dans l'argon à droite. Sur ces évolution de distributions de vitesses, aussi bien dans l'hélium que dans

l'argon, nous observons dans un premier temps le flux de molécules sortant du four de manière effusive (avant que la vanne ne s'ouvre), sur la figure il correspond à la distribution de vitesses centrée autour de $\sim 225 \text{ m.s}^{-1}$. Dans les deux cas, nous pouvons aussi remarquer que grâce à la détente des molécules dans un gaz porteur, celles-ci sont bien accélérées à des vitesses proches de celles des particules du gaz porteur ($\sim 1380 \text{ m.s}^{-1}$ dans l'hélium et $\sim 450 \text{ m.s}^{-1}$).

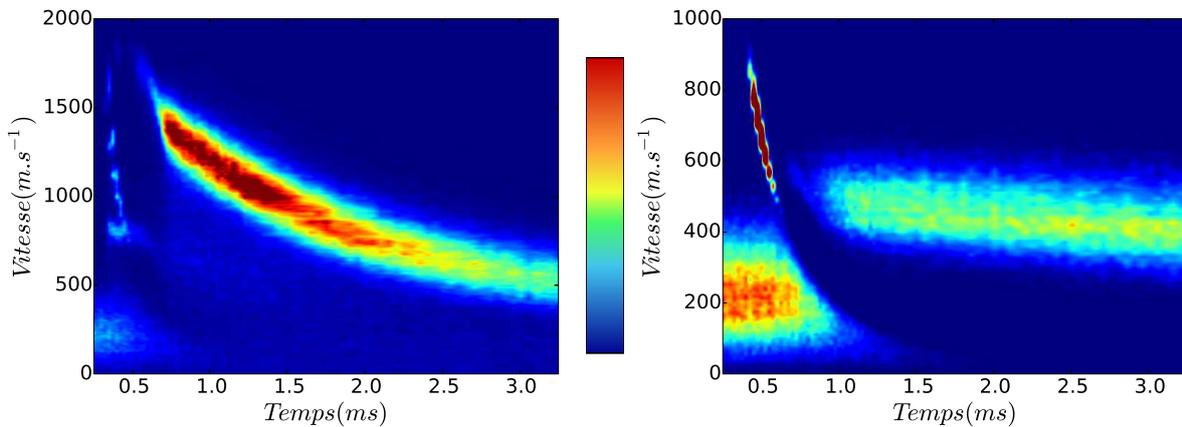


FIGURE 3.10 – Évolution expérimentale de la distribution de vitesses des molécules dans la détente au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, à gauche dans l'hélium et à droite dans l'argon. Le temps zéro correspond à l'ouverture de la vanne pulsée. La même échelle de couleur a été utilisée pour les deux distributions de vitesses.

Expérimentalement en début de bouffée, nous observons des vitesses supérieures à la vitesse supersonique du gaz porteur. Nous l'expliquons par l'apparition d'une onde de choc qui va expulser les molécules hors du four. Cette dernière est créée par la première détente supersonique du gaz porteur (de la source vers le four) lors de l'ouverture de la vanne. En effet, l'ouverture de la vanne implique une variation brutale de pression créant ainsi une onde de choc, le four se comportant alors comme un tube à choc. Cette dernière permet de porter quasi instantanément un gaz à de très hautes température, vitesse, densité et pression. C'est aussi pourquoi nous observons un minimum dans l'intensité du signal, les molécules accélérées par l'onde de choc sont beaucoup plus rapides que celles accélérées par la détente supersonique du gaz porteur.

3.6 Comparaison Expérience / Théorie

Expérimentalement et théoriquement, nous avons fait varier la pression génératrice de gaz porteur P_0 de 4 à 9 bar, les résultats dans l'argon sont présentés sur la FIGURE 3.11. Dans l'ensemble, les simulations reproduisent bien les résultats expérimentaux tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. En particulier, nous retrouvons les valeurs du centre des distributions de vitesses de la molécule en régime effusif et en régime supersonique, et ceci aussi bien dans une détente dans l'hélium et dans celle dans l'argon.

Expérimentalement (1^{ère} colonne de la FIGURE 3.11), nous pouvons observer que le signal dû à la détente supersonique augmente en intensité et se décale vers de plus hautes vitesses lorsque l'on passe de 4 à 6 bar. Nous remarquons aussi que le signal dû à l'onde de choc est plus court lorsque la pression augmente ; de plus, sa distribution de vitesses se décale légèrement vers des vitesses plus élevées (le maximum de la distribution de vitesse passe d'environ 800 à 900 m.s⁻¹), lorsque nous passons de 4 à 9 bar. Les deux phénomènes affectant cette distribution de vitesses sont probablement liés à l'intensité de l'onde de choc qui est elle-même liée à la pression génératrice du gaz porteur.

Théoriquement (2^{ème} colonne de la FIGURE 3.11), nous pouvons observer que, lorsque la pression génératrice P_0 augmente, le caractère supersonique de la détente perdure et que la distribution de vitesses de la partie supersonique devient de plus en plus étroite. Lorsque la pression génératrice augmente le jet passe d'un caractère pseudo-supersonique à un caractère purement supersonique. L'onde de choc, que nous observons expérimentalement, n'est pas prise en compte dans notre modèle car la pression dans le four a été supposée homogène.

3.7 Conclusion

Nous avons ici proposé un modèle analytique permettant de simuler la densité ainsi que la distribution de vitesses de molécules dans la zone d'interaction entre le faisceau moléculaire et les lasers. Ces résultats ont été confrontés à des résultats expérimentaux.

La principale différence entre les résultats expérimentaux et les simulations est la

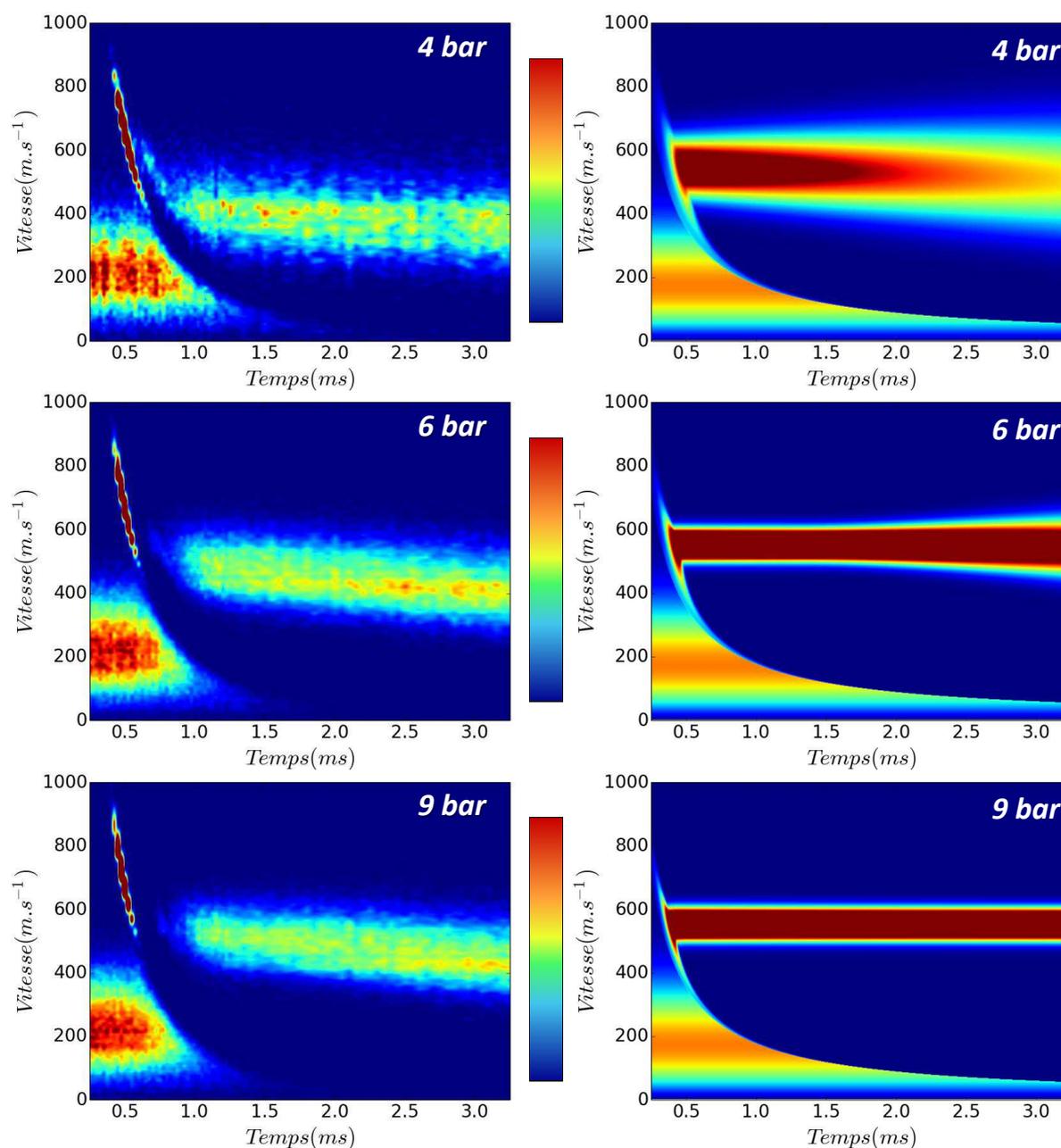


FIGURE 3.11 – Évolution expérimentale (à gauche) et théorique (à droite) de la distribution de vitesses des molécules dans une détente d’argon au niveau de la ZI entre le faisceau moléculaire et les lasers, pour différentes pressions génératrices. Le temps zéro correspond à l’ouverture de la vanne pulsée. Une seule échelle de couleur a été utilisée pour représenter les données expérimentale, et une autre pour les données simulées.

distribution de vitesses initiale attribuée à l’onde de choc qui n’est pas prise en compte dans la simulation. La présence de cette onde de choc est due à la présence du changement brusque de régime provoqué par l’ouverture de la vanne, c’est un des points critiques du modèle qui est difficile à reproduire.

L’imagerie de vitesse des photoions est un très bon moyen pour la caractérisation de

l'évolution d'une bouffée de molécules tant au niveau densité que distribution de vitesses. Le modèle que nous avons utilisé possède un grand nombre d'approximations, mais il reproduit très bien les données expérimentales, ce qui nous a permis de caractériser dans son ensemble le faisceau moléculaire pulsé créé avec le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse.

Troisième partie

Dynamique de molécules
photochromes

Le photochromisme et les molécules étudiées

4.1 Qu'est-ce que le Photochromisme ?

4.1.1 Définition

Le photochromisme est défini comme étant une transformation réversible induite dans un ou les deux sens par l'absorption d'un ou plusieurs photons entre deux formes, A et B, d'une même espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents [42]. La majorité des systèmes photochromes possède une forme incolore et une forme colorée. Les matériaux composés de molécules photochromes ont divers applications dans des domaines tel que l'affichage, le stockage et le traitement optique de l'information [23]. Parmi tous les systèmes photochromes, nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux molécules organiques. La plupart de ces systèmes photochromes impliquent des réactions de type unimoléculaire.

4.1.2 Molécules Photochromes

Il existe une très large gamme de famille de molécules photochromes organiques, parmi ces nombreuses familles nous avons fait le choix d'étudier les molécules photochromes de type dithienyléthène. Ce choix réside dans le fait que c'est l'une des familles photochromes les plus prometteuses pour la mise au point de dispositifs commutables par la lumière. Elles ont donc déjà été le sujet de nombreuses études, en solution [43, 44] mais aussi sous forme de cristaux [45, 46]. Ces différentes études ont eut pour but d'examiner les différentes propriétés intéressantes pour leur utilisation, comme leur spectre d'absorption,

mais aussi leur stabilité thermique, ainsi que leur rendement quantique de photoconversion entre les deux formes, etc... Les résultats de ces études montrent que ces molécules photochromes ont une excellente stabilité thermique, une faible photodégradation, et possèdent en général un grand rendement quantique. Ces molécules n'ont pas seulement été étudiées expérimentalement, de nombreuses études théoriques [47–51] ont été menées afin de comprendre et d'en savoir davantage sur ce type de molécules photochromes.

De manière générale, ces molécules photochromes peuvent passer d'une forme ouverte (OF, Opened Form) à une forme fermée (CF, Closed Form) et inversement via des réactions induites par l'absorption de photons. Les processus de cyclisation et de cycloréversion se font ici par l'absorption de photons de natures différentes. La réaction de fermeture de cycle est initiée par l'absorption de photons UV tandis que l'ouverture de cycle se fait à la lumière visible. Cette réaction photochromique est schématisée sur la FIGURE 4.1.

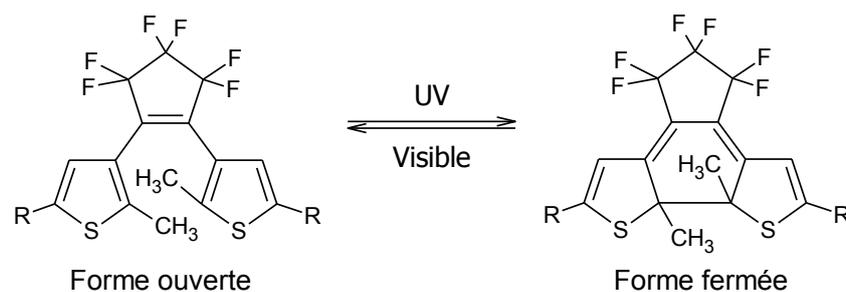


FIGURE 4.1 – Réaction d'électrocyclisation de molécules photochromes modèles de type dithienyléthène.

Comme dit précédemment, ces molécules photochromes passent d'une forme à une autre via l'absorption de photons. Dans leur forme ouverte ces molécules possèdent deux conformères, dont l'orientation des cycles thienyles est différente, ces deux conformères sont représentés sur la FIGURE 4.2. Le premier conformère a une symétrie C_2 , nous l'appelons le conformère antiparallèle (AP); le deuxième a une symétrie C_s , nous l'appelons le conformère parallèle (P). Ce dernier conformère n'est pas photoréactif, c'est-à-dire qu'il ne possède aucune propriété photochromique.

Des études en phase condensée [52] ont montré que le passage d'un conformère à l'autre se produit via une conversion interne, cette dernière se fait sur une durée de l'ordre de quelques microsecondes.

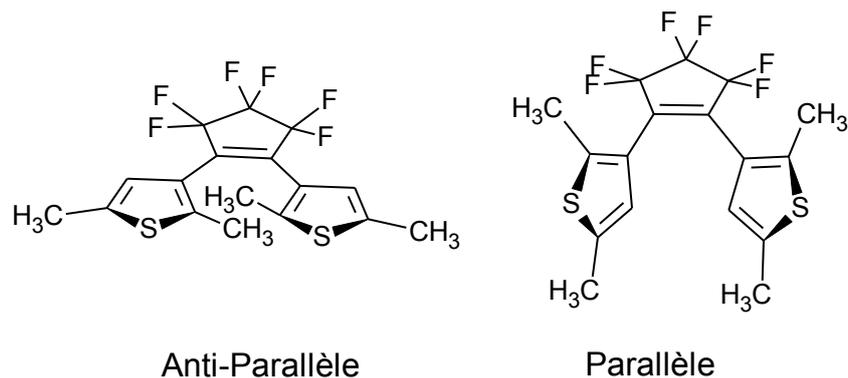


FIGURE 4.2 – Représentation des deux principales conformations d’une forme ouverte d’un dithienyléthène modèle : conformation antiparallèle (AP) et conformation parallèle (P).

4.2 Dithienyléthènes étudiés

Pour réaliser l’étude de dynamique ultrarapide, nous avons travaillé sur différentes molécules photochromes appartenant à la famille des dithienyléthènes. Ces molécules peuvent dans un premier temps être séparées en deux groupes. Ces groupes ne diffèrent que par la position de l’atome de soufre dans les cycles thienyls. Lorsque l’atome de soufre se trouve en position β de la liaison éthylénique du cycle perfluorocyclopentène, les molécules sont définies comme appartenant aux « Dithienyléthènes Normaux » (N-DTE). Et si le soufre est en position α , les molécules sont alors définies comme appartenant aux « Dithienyléthènes Inverses » (I-DTE). Ces deux groupes de molécules sont représentés dans la FIGURE 4.3 au travers de molécules modèles.

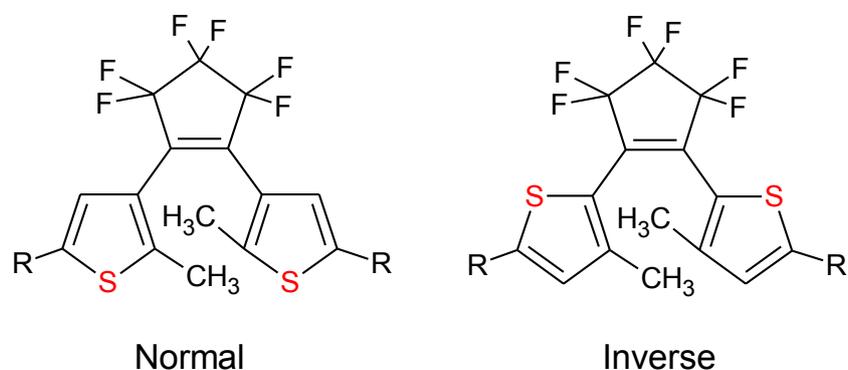


FIGURE 4.3 – Représentation de molécules modèles appartenant aux DTE normaux et inverses.

Cette différence de configuration offre plus de flexibilité pour la synthèse de molécules I-DTE substituées [53]. Il n'existe encore que peu d'études sur ces molécules contrairement aux N-DTE, cependant il est possible de dire que les propriétés photochromiques et la stabilité thermique en solution ne diffèrent pas beaucoup entre les I-DTE et les N-DTE [50, 51, 53–55].

4.3 Motivations

Les nombreuses études de femtochimie sur des molécules isolées en phase gazeuse permettent d'expliquer un certain nombre de réactions chimiques. Elles sont expliquées sous la forme d'une suite de processus se produisant de manière non adiabatique [56]. La plupart du temps, nous considérons qu'il ne va y avoir qu'un seul processus dominant par étape et donc les processus de relaxation en compétition seront négligés. Cependant, dans cette étude nous visons à explorer des réactions où des processus parallèles, c'est-à-dire des processus en compétition, sont mis en jeu au sein même du processus de relaxation d'une molécule. Pour ce faire, nous avons travaillé sur des molécules organiques photochromes telles que les dithienyléthènes. Il est à noter que la photophysique des molécules de la famille des dithienyléthènes (c'est-à-dire les dynamiques ultrarapides de cyclisation et cycloréversion) a beaucoup été étudiée expérimentalement en solution [43, 52, 57] et de manière théorique [47–51].

Dans les chapitres suivant, nous allons présenter la dynamique de relaxation de ces 2 groupes de molécules en phase gazeuse. Ce travail expérimental vise à observer la relaxation d'états excités en fonction du temps après une photoexcitation. L'interprétation des résultats est supportée par différentes études théoriques effectuées par des collaborateurs, qui seront également présentées.

Dynamique de molécules N-DTE excitées électroniquement

L'étude comparative du comportement de molécules photochromes en phase cristalline, appartenant à la famille des N-DTE, a conduit à la constatation que le comportement photochromique est corrélé à la distance initiale entre les deux atomes réactifs de carbone incriminés dans la réaction de cyclisation [45,58], cette distance est notée d_{C-C} . En effet en phase cristalline, le rendement quantique de cyclisation passe de $\Phi^{O \rightarrow C} \sim 1$ à $\Phi^{O \rightarrow C} \sim 0$ quand la distance d_{C-C} devient 4,2 Å (voir FIGURE 5.1).

Les règles empiriques de la chimie organique permettent de comprendre ce seuil car elles associent une barrière d'activation nulle à une cyclisation conrotatoire dans l'état excité [45] quand les atomes de carbone sont assez proches. Ces règles sont remarquablement fiables, mais elles reposent sur une simplification des mécanismes réactionnels qui ne sont pas toujours confirmés lors d'examens plus poussés, expérimentaux ou théoriques. Ainsi, le mécanisme de photoisomérisation des alcènes met en jeu, certes le passage par un état « fantôme » [59], mais passe par l'évolution d'une coordonnée supplémentaire à la simple torsion de la double liaison C=C qui est habituellement invoquée dans les modèles de chimie organique [60,61].

Nous avons étudié la dynamique ultrarapide de deux molécules photochromes isolées de la famille des N-DTE. Les molécules utilisées sont des molécules commerciales de nomenclature IUPAC 1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène et 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène. Nous les avons respectivement nom-

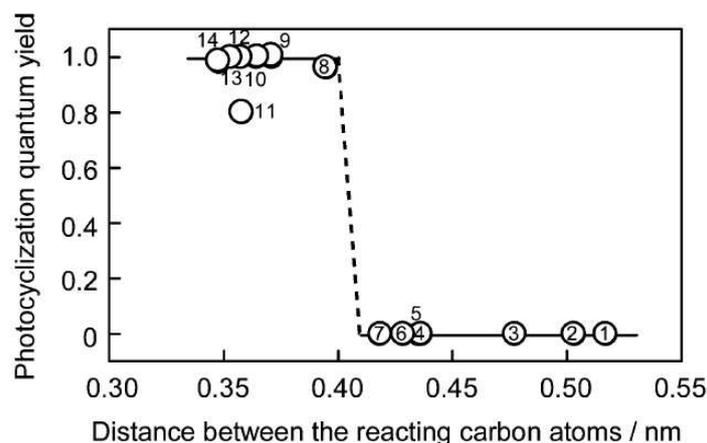


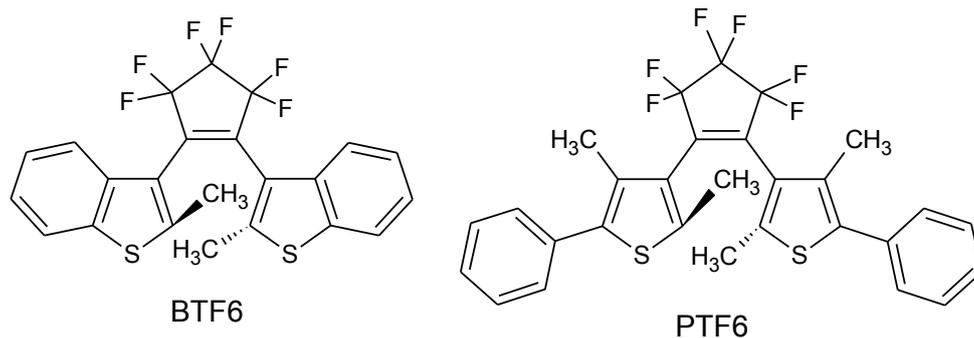
Fig. 4 Relationship between the photocyclization quantum yield and the distance between the reacting carbons. 1: 1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 2: 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-methoxyphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 3: 1,2-bis(2-methyl-6-formylbenzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene, 4: 1,2-bis(2-isopropyl-4-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 5: 1,2-bis(2-methylbenzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene, 6: 1-(2-methylbenzothiophen-3-yl)-2-(2,6-dimethylbenzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene, 7: 1,2-bis(2,6-dimethylbenzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene, 8: 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 9: 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 10: 1,2-bis(2-methyl-5-tolyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 11: 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 12: 1,2-bis(2-methyl-5-*tert*-butylphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 13: 1,2-bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, 14: 1,2-bis(2-methyl-5-methoxyphenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene.

FIGURE 5.1 – Copie avec la permission de la référence [58], avec la permission de *The Royal Society of Chemistry*.

mées *BTF6* et *PTF6* pour faciliter la suite de la lecture. Elles sont toutes les deux représentées dans leur forme ouverte sur la FIGURE 5.2. Sur la FIGURE 5.1, *BTF6* est la molécule 5 et *PTF6* la molécule 8. L'une est donc photochrome en phase cristalline alors que la deuxième ne l'est pas, c'est la raison du choix de ces deux molécules.

Cette étude, expérimentale et théorique¹, a pour but de comprendre et de proposer le mécanisme de réaction expliquant le seuil observé et de lui donner une explication physico-chimique pour ce type de molécules photochromes lorsqu'elles sont isolées. Mais aussi de comprendre l'influence qu'un environnement inerte (une solvation) peut avoir sur la dynamique de réaction. Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié les deux molécules lorsqu'elles ont été isolées grâce à l'utilisation de la phase gazeuse et plus particulièrement grâce à l'utilisation de faisceaux moléculaires. Ensuite, nous avons déposé la molécule

1. L'étude théorique a été réalisée par le Dr. Rodolphe Pollet au NIMBE/Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'Énergie du CEA Saclay

FIGURE 5.2 – Représentation de *BTF6* et *PTF6* dans leur forme ouverte.

BTF6 sur un agrégat d'argon de manière à la solvater dans un environnement inerte.

5.1 Etude théorique

Cette étude théorique a pour but d'explorer rapidement le paysage conformationnel de ces molécules dans l'état fondamental ainsi que le paysage électronique des molécules dans leur forme AP (forme réactive). Les calculs théoriques de cette étude ont uniquement porté sur la molécule *BTF6* isolée, en phase gazeuse.

5.1.1 Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide du package Turbomole [62]. La géométrie initiale de la molécule a été choisie en fonction des résultats de spectroscopie des rayons X [63].

L'influence de différentes bases a été sondée par la vérification de la convergence des différents paramètres structuraux tels que les distances et les angles. Finalement, c'est l'ensemble de base def2-TZVP (Triple-Zeta Valence with Polarization) qui a été choisi.

En théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP a été préférée par rapport à un gradient de correction (GGA) tel que PBE afin d'éviter l'apparition de fausses bandes sur le spectre d'absorption pouvant provenir des excitations à transfert de charge artificiellement stabilisées en TD-DFT [64]. De plus, une étude récente [65], sur les formes ouverte et fermée de dérivés de la famille des diaryléthènes, a montré que les longueurs d'onde d'absorption

prédites par la fonctionnelle B3LYP sont légèrement plus précises par rapport à celles avec la fonctionnelle hybride meta-GGA M05.

Afin d'estimer les effets de dispersion et de contrôler leur influence sur la molécule *BTF6*, une fonctionnelle semi-locale (B97-D3) incluant les corrections de paires d'atomes C_6/R^6 et C_8/R^8 a aussi été utilisée.

5.1.2 Données théoriques

Les calculs sur l'état fondamental de *BTF6* ont montré que les deux conformères stables, AP et P, de la molécule sont presque iso-énergétiques, le premier conformère étant légèrement plus stable. Les énergies relatives entre les deux conformères obtenues avec les fonctionnelles PBE, B3LYP et B97-D3 sont à la limite des précisions de calculs. Elles sont reportées dans la TABLE 5.1.

Base	Fonctionnelle	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
def2-TZVP	PBE	2,45
	B3LYP	2,34
	B97-D3	0,99
6-31G	B3LYP	1,51 [66]

TABLE 5.1 – Énergies relatives entre les deux conformères de la molécule *BTF6* en fonction de différentes bases et différentes fonctionnelles.

Les géométries optimisées de ces deux conformères sont cependant très peu sensibles au choix de la fonctionnelle, avec un RMS compris entre 0,24 Å pour le conformère AP et 0,27 Å pour le conformère P. Les distances entre les deux atomes de carbone réactifs des deux conformères calculées avec différentes fonctionnelles sont reportées dans la TABLE 5.2. Dans le cas du conformère AP, les deux substituants benzothiophenyl sont plus proche qu'en phase cristalline. Les distances calculées sont proches de la distance prédisant la faisabilité de la réaction de cyclisation (~ 4 Å).

Conformère	PBE	B3LYP	B97-D3
AP	3,93	4,16	3,69
P	4,14	4,16	4,02

TABLE 5.2 – Distances (Å) calculées entre les deux atomes de carbone réactifs pour les conformères AP et P de la molécule *BTF6* avec la base def2-TZVP et plusieurs fonctionnelles.

L'énergie des 10 premiers états excités de *BTF6* suite à une excitation verticale a été calculée à l'aide de la TD-DFT sur le conformère réactif AP. Les résultats sont reportés dans la TABLE 5.3, ainsi que les transitions dominantes associées. Les principales orbitales impliquées dans ces transitions sont représentées dans la FIGURE 5.3.

Niveau électronique	Énergie d'excitation (eV)	f	Transition	%
S ₁	3,60	0,049	HOMO → LUMO	98
S ₂	3,82	0,016	HOMO-1 → LUMO	96
S ₃	4,20	0,005	HOMO-2 → LUMO	97
S ₄	4,23	0,002	HOMO-3 → LUMO	93
S ₅	4,44	0,024	HOMO → LUMO+1	88
S ₆	4,58	0,044	HOMO-1 → LUMO+1	62
S ₇	4,59	0,018	HOMO → LUMO+2	78
S ₈	4,66	0,008	HOMO-1 → LUMO+2	33
S ₉	4,81	0,059	HOMO → LUMO+4	29
S ₁₀	4,82	0,009	HOMO-1 → LUMO+2	57

TABLE 5.3 – Énergies d'excitation verticale du conformère AP de la molécule *BTF6* ; f correspond à la force d'oscillateur calculée de chaque niveau électronique ; la colonne transition donne le changement de configuration dominant associé à chaque transition.

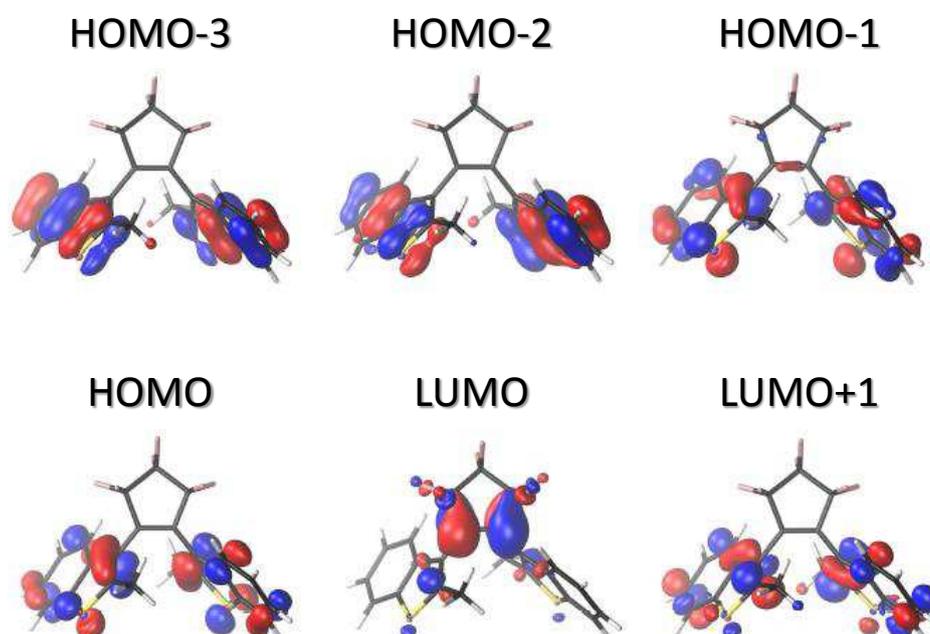


FIGURE 5.3 – Orbitales moléculaires de la molécule *BTF6*.

Toutes les transitions allant vers l'orbitale LUMO ont un fort caractère à transfert de charge, ceci est dû à un transfert de la densité d'électrons des substituants benzothiophe-

nyls vers le perfluorocyclopentène. D'un autre côté, les excitations vers les états S_5 et S_6 sont principalement localisées, elles ont toutes les deux un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Études spectroscopiques en phase condensée et en phase gazeuse

Étude en phase condensée dans le cyclohexane

Nous avons fait des expériences en phase condensée sur la molécule *BTF6* en solution dans du cyclohexane, elles ont été conduites sous la supervision de Dr. Akos Banyasz². Nous avons tout d'abord enregistré le spectre d'absorption de la molécule, puis nous avons enregistré le spectre d'émission de fluorescence suite à une excitation à 267 nm. Ces deux spectres sont reportés sur la FIGURE 5.4.

Le spectre d'absorption de la molécule *BTF6* a été collecté par un spectromètre Perkin Lambda900. Il a été enregistré entre 200 et 400 nm. L'appareil utilisé pour mesurer les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence est un spectrofluorimètre FluoroLog3. Il est équipé d'une lampe de Xénon de 450 W qui génère la lumière d'excitation, la longueur d'onde d'excitation est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur. La fluorescence de l'échantillon excité est mesurée perpendiculairement au faisceau d'excitation par deux systèmes de détection, l'un optimisé dans l'UV et l'autre dans le visible. La cellule utilisée pour réaliser toutes ces mesures était en quartz, avec une dimension de 1 cm \times 1 cm.

Sur le spectre d'absorption nous pouvons observer la présence de deux progressions, l'une centrée à 260 nm et l'autre à 300 nm. Sur le spectre d'émission de fluorescence, nous pouvons remarquer la présence de deux bandes centrées autour de 307 nm et 422 nm correspondant donc à la présence de plusieurs états fluorescents, c'est-à-dire à des états ayant des durées de vie de l'ordre de plusieurs picosecondes voir nanosecondes.

2. Groupe BioMolécules Excitées au Laboratoire Francis Perrin

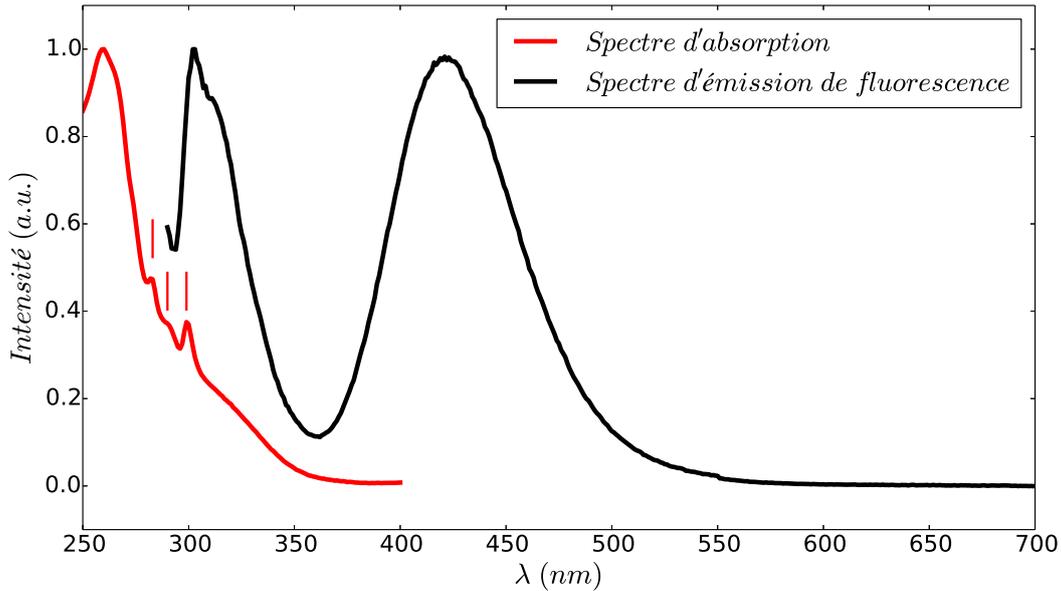


FIGURE 5.4 – En rouge le spectre d’absorption, en noir le spectre d’émission de fluorescence après une excitation à 267 nm de *BTF6*. Ces spectres ont été enregistrés dans du cyclohexane comme solvant.

Spectre d’absorption à une couleur en phase gazeuse

Avec la technique REMPI[1+1] avec des laser nanosecondes associée à la technique d’imagerie de vitesse des photoélectrons (PE), avec la génération du faisceau dans l’hélium moléculaire à l’aide du dispositif expérimental vanne + four, nous avons sondé les états excités de longue durée de vie de la molécule *BTF6* en phase gazeuse en fonction de la longueur d’onde du laser. En effet la deuxième impulsion laser vient sonder les états excités quelques nanosecondes après l’excitation. Les états sondés correspondent à ceux susceptibles d’être peuplés lors des expériences de femtochimie qui seront présentées dans les parties suivantes. Sur la FIGURE 5.5 sont reportés les spectres de PE obtenus.

Après un balayage rapide de toute une gamme de longueur d’onde, nous nous sommes focalisés sur une structure centrée vers 287 nm. La FIGURE 5.5, montre une distribution plus large de PE pour des énergies de photon comprises entre ~ 285 et ~ 289 nm (reps. $\sim 4,29$ et $\sim 4,36$ eV). Cette bande d’absorption correspond à une partie du spectre d’absorption de la molécule isolée en phase gazeuse.

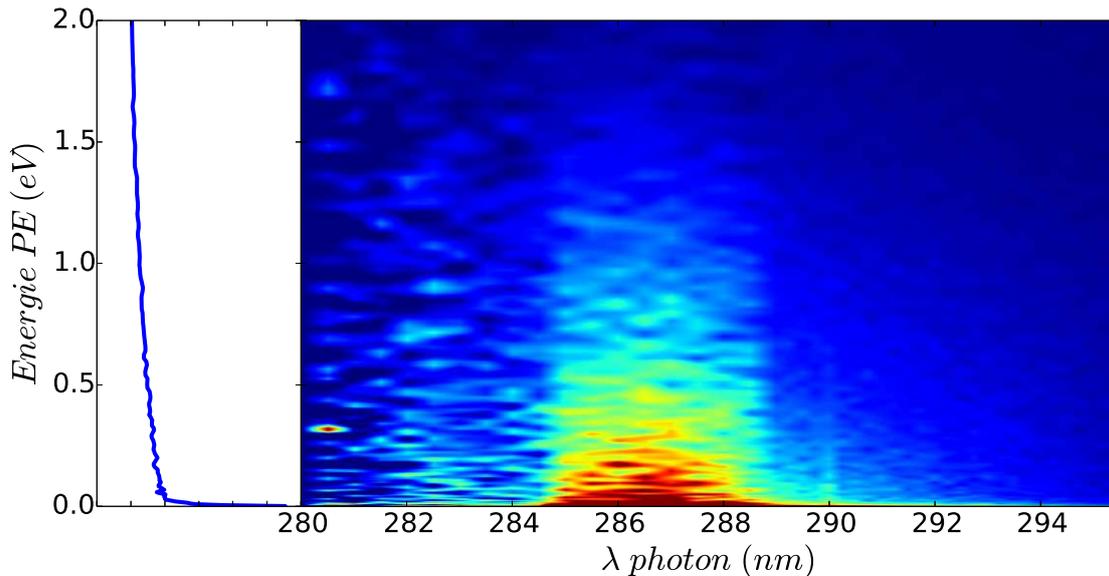


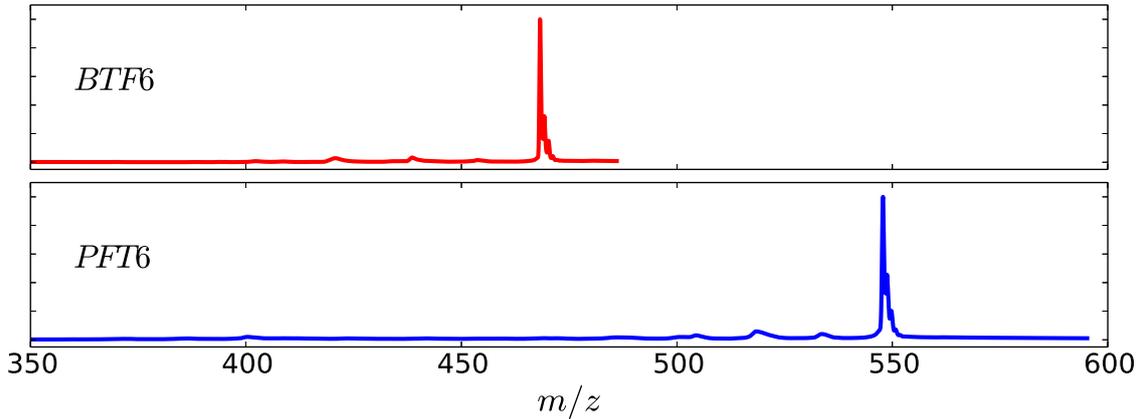
FIGURE 5.5 – Matrice représentant l'énergie des photoélectrons éjectés en fonction de la longueur d'onde du laser avec une méthode REMPI[1+1], avec à gauche la projection des spectres de PE.

5.2.2 Expériences de femtochimie sur les photoions avec le spectromètre de masse à temps de vol

Après cette étude spectroscopique, nous avons collecté les spectres de masse des photoions (PI) créés suite à l'ionisation (par la sonde à 795 nm) des états excités (par la pompe à 265 nm) des molécules *BTF6* et *PTF6*, pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à environ une centaine de picosecondes sur le dispositif utilisant les lasers femtosecondes et avec la génération du faisceau moléculaire dans l'hélium à l'aide du dispositif expérimental vanne + four.

Spectres de Masse

Pour avoir des spectres de masse avec un bon rapport signal/bruit, nous avons sommé les spectres collectés aux différents délais pompe-sonde pour chacune des molécules. Les spectres ainsi sommés sont représentés sur la FIGURE 5.6. Sur ces spectres, les pics intenses et étroits correspondent aux molécules parents de rapport masse sur charge ($\frac{m}{z}$) de 468 u.m.a pour *BTF6* et 548 u.m.a pour *PTF6*. Cette attribution repose principalement sur la calibration en masse du spectromètre. Elle est confirmée parce que ces pics reflètent la distribution isotopique des atomes de carbone et de soufre présents dans les molécules. Par ailleurs, leur faible largeur indique qu'ils ne résultent pas d'une fragmentation.

FIGURE 5.6 – Spectres de masse de *BTF6* et de *PTF6*.

Des signaux de faible intensité, de grande largeur sont observés à des plus petites valeurs de $\frac{m}{z}$. Ils correspondent à différents fragments des molécules parents. La plus grande largeur des pics est due à l'énergie de recul acquise par les fragments le long de la coordonnée de fragmentation initier dans l'ion. Sur le spectre de masse de la molécule *BTF6*, nous observons des fragments à 453 et 438 u.m.a. Ils correspondent à la perte d'un seul ou des deux groupements méthyles par la molécule parent. Par ailleurs, un fragment est observé à 421 u.m.a. ce qui correspond à la perte d'un groupement de masse 47 u.m.a., son origine n'est pas claire, mais nous pouvons l'associer à un groupement méthanthiolate. Sur le spectre de masse de *PTF6*, nous observons des fragments à 533, 518 et 503 u.m.a, qui semblent correspondre à la perte d'un, deux ou trois groupements méthyles.

Évolution temporelle du signal de PI

Pour chaque délai pompe-sonde, un spectre de masse est enregistré, avec cela nous avons donc accès à l'intensité de chacun des pics aux différents temps. Différentes évolutions de l'intensité des signaux de PI sont reportées sur la FIGURE 5.7, la colonne de gauche de cette figure correspond à la molécule *BTF6* et celle de droite à la molécule *PTF6*.

Dans un premier temps nous avons observé l'évolution de la totalité du signal des PI (somme de l'intensité des pics présents sur le spectre de masse) en fonction du délai entre la pompe et la sonde (FIGURES 5.7.a et b). Chacune de ces deux évolutions est principalement dominée par les évolutions des signaux provenant de la molécule parent,

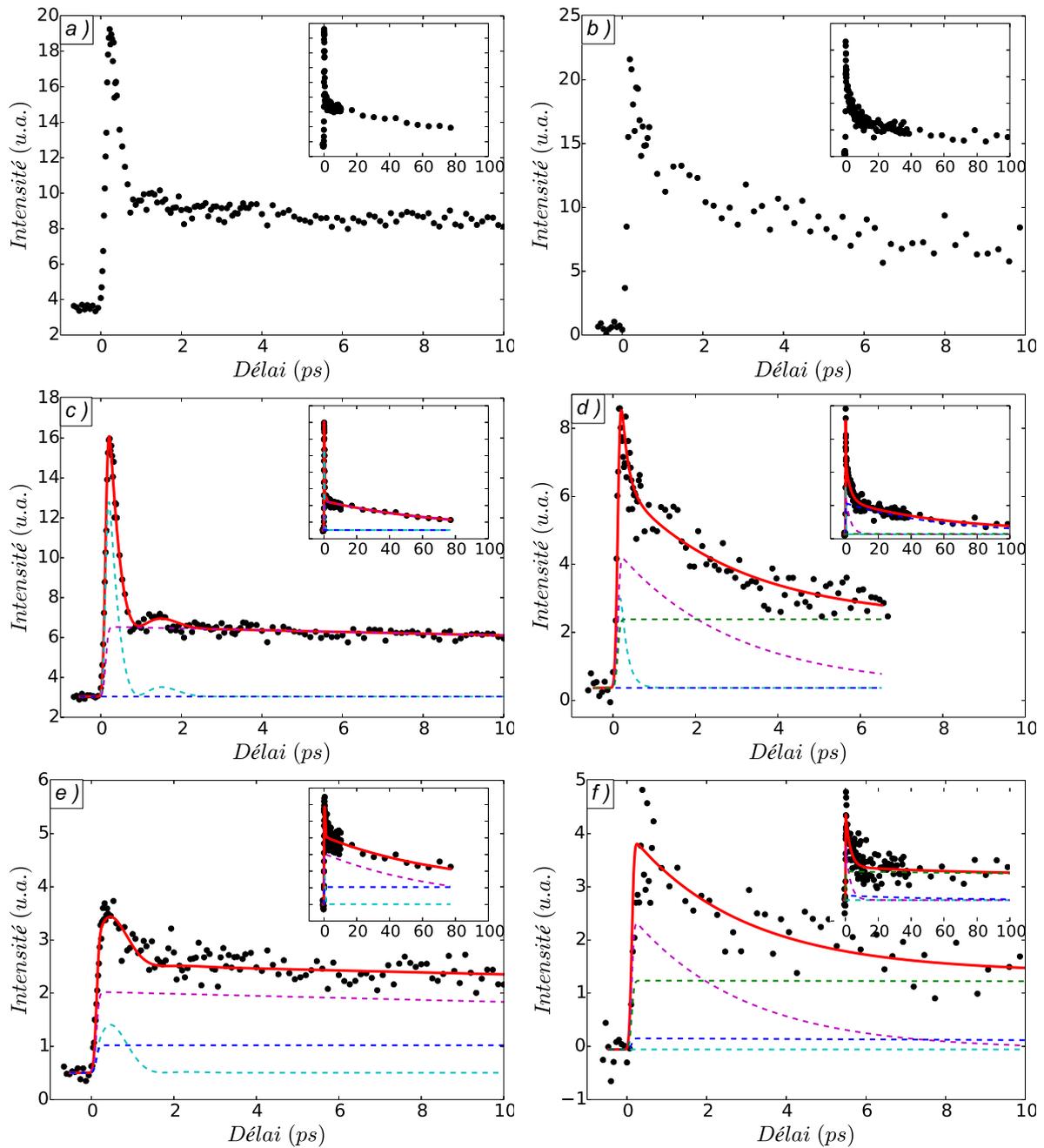


FIGURE 5.7 – Évolutions temporelles du signal total des PI présents sur le spectre de masse, de la molécule parent et de la somme des fragments respectivement (a), (c) et (e) pour *BTf6* et (b), (d) et (e) pour *PTF6*, pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à 10 ps dans l'image principale et jusqu'à 100 ps dans l'insert. Les points noirs représentent les données expérimentales. La ligne pleine rouge est la courbe d'ajustement des points expérimentaux et les lignes pointillées de couleurs sont les différentes contributions composant la fonction d'ajustement (voir le texte pour plus de détails). La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm.

les évolutions de ces derniers sont représentées sur les FIGURES 5.7.c et d, les évolutions de la somme des fragments sont quant à elles représentées sur les FIGURES 5.7.e et f.

Toutes ces évolutions montrent une décroissance multi exponentielle qui s'étend sur trois ordres de grandeur. Un premier de quelques centaines de femtosecondes, un deuxième de plusieurs picosecondes et un troisième beaucoup plus grand de plusieurs centaines de picosecondes ($\gg 200ps$). Notons que ce troisième ordre de grandeur de déclin n'apparaît que dans les évolutions temporelles des fragments.

Lorsque nous regardons dans les premières picosecondes de l'évolution du signal de la molécule parent *BTF6* (FIGURE 5.7.c), nous observons une légère oscillation. Et lorsque nous regardons l'évolution du signal de la somme de ses fragments dans la même gamme de temps (FIGURE 5.7.e), nous pouvons observer une légère différence par rapport à celle du signal de la molécule parent. En effet, la première contribution de l'évolution semble nettement plus lente sur le signal des fragments. Le rapport signal sur bruit de l'évolution du signal des fragments n'est pas suffisant pour pouvoir conclure sur la présence ou non d'oscillations.

Dans le cas de la molécule de *PTF6*, à première vue le comportement de la molécule parent et celui des fragments semblent identiques. Cependant, nous pouvons observer un léger décalage au niveau du temps de montée du signal des fragments. De plus, lorsque nous regardons d'un peu plus près, le premier déclin semble absent de la dynamique des fragments, en comparaison avec le signal du parent.

Les données expérimentales ont pu être ajustées à l'aide de plusieurs exponentielles décroissantes pondérées (3 pour *BTF6* et 4 pour *PTF6*) et convoluées par la fonction de corrélation croisée des impulsions lasers de pompe et de sonde. Les exponentielles décroissantes sont définies par les équations 5.1 et la corrélation croisée par l'équation 5.2.

$$c_i(t) = \exp\left(-\frac{t}{t_i}\right) \quad (5.1)$$

$$G(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (5.2)$$

où $c_i(t)$ représentent les évolutions de la population des espèces intermédiaires en fonction du temps, t_i sont les constantes de temps associées à la durée de vie des espèces intermédiaires et t_0 et σ des paramètres de la gaussienne obtenus lors des ajustement ($t_0 = 120fs$ et $\sigma = 55fs$). Les constantes de temps associées aux évolutions des signaux de PI de

BTF6 et *PTF6* sont données dans la TABLE 5.4.

		<i>BTF6</i>	<i>PTF6</i>
Paramètre de décroissance	t_1	425 ± 40 fs	155 ± 15 fs
	t_2	-	$2,8 \pm 0,2$ ps
	t_3	(PI) 75 ± 5 ps (PE) 30 ± 4 ps	60 ± 5 ps
	t_4	$\gg 200$ ps	$\gg 200$ ps
Périodes d'oscillation	T_{i1}	$1,8 \pm 0,1$ ps	-
	T_{e1}	620 ± 30 fs	-
	T_{e2}	$1,9 \pm 0,1$ ps	-

TABLE 5.4 – Constantes de temps de relaxation et période d'oscillation obtenues à partir des évolutions des données expérimentales de *BTF6* et de *PTF6*.

Afin de reproduire l'oscillation présente sur le signal du parent de *BTF6*, la première exponentielle décroissante a été modulée par une fonction cosinus de période T_{i1} . Pour le signal des fragments de *BTF6*, afin reproduire le premier pic en utilisant les mêmes fonctions d'ajustement et les mêmes constantes de temps que celles utilisées pour le signal du parent, la fonction cosinus a été déphasée de $\frac{\pi}{3}$. Et lors de l'ajustement du signal des fragments de *PTF6*, l'intensité de la première exponentielle décroissante s'est révélée être nulle, comme nous avons pu le remarquer précédemment. Les modèles d'interprétation justifiant ces ajustements seront discutés plus tard.

5.2.3 Expériences en imagerie de vitesse de photoélectrons

Ensuite, nous avons travaillé sur les photoélectrons (PE) éjectés suite à l'ionisation des états excités de chacune des deux molécules, sur le dispositif utilisant les lasers femtosecondes et pour les molécules avec la génération du faisceau moléculaire dans l'hélium à l'aide de l'ensemble vanne + four et pour les molécules déposées sur agrégats d'argon avec le dispositif vanne + pick-up. Des images de PE sont enregistrées pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à plus ou moins 250 ps en fonction de la molécule. Après l'inversion des images, la distribution radiale de chacune d'elles représente le spectre de PE. Ce dernier représente la distribution énergétique des PE éjectés.

Spectres de PE

Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'identifier plus clairement les différentes régions d'intérêts de chacun des spectres de PE, nous avons sommé les spectres

enregistrés à tous les délais pompe-sonde. Ces sommes ont été faites pour chacune des molécules, et sont représentées sur la FIGURE 5.8, à gauche pour *BTF6* et à droite pour *PTF6*.

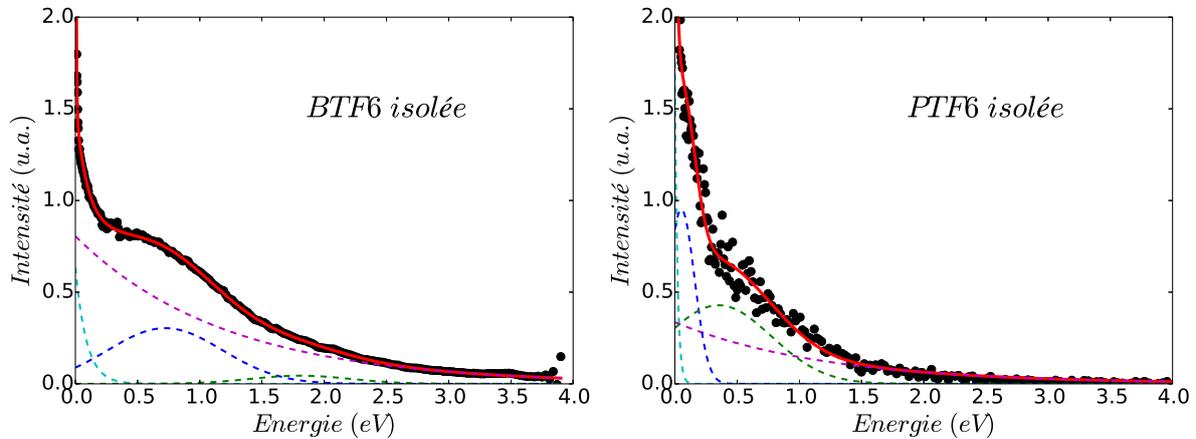


FIGURE 5.8 – Sommes des spectres PE de *BTF6* à gauche et de *PTF6* à droite. La ligne pleine rouge est la courbe d'ajustement des points noirs représentant les données expérimentales. Les lignes pointillées de différentes couleurs représentent les différentes contributions composant la fonction d'ajustement.

Les spectres de PE que nous avons obtenus sont assez étendus, une bosse est clairement visible sur le spectre de PE de *BTF6*, et nettement moins pour *PTF6*. Nous pouvons décomposer ces deux spectres comme une somme de trois exponentielles décroissantes (équation 5.3) et de deux gaussiennes (équation 5.4). Les paramètres définissant toutes les fonctions composant la fonction d'ajustement des deux spectres sont reportés dans la TABLE 5.5.

$$Expo_i(x) = \exp\left(-\frac{x}{x_i}\right) \quad \text{avec } i = 1, 2, 3 \quad (5.3)$$

$$Gauss_i(x) = \frac{1}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu_i}{\sigma_i}\right)^2\right) \quad \text{avec } i = 1, 2 \quad (5.4)$$

Évolution temporelle du signal total des PE

La sommation suivant la distribution radiale de chaque image nous donne le signal total de PE. Nous avons suivi l'évolution de ce signal pour les molécules isolées en fonction du délai pompe-sonde. Les évolutions du signal total des PE de *BTF6* et *PTF6* isolées sont présentées sur la FIGURE 5.9 dans différentes gammes de temps. Nous avons choisi ici de représenter le signal total des PE. En effet, les diverses contributions des spectres de

		<i>BTF6</i>	<i>PTF6</i>
Expo ₁	x_1	0,004	0,004
Expo ₂	x_2	0,090	0,020
Expo ₃	x_3	1,200	1,200
Gauss ₁	σ_1	0,650	0,150
	μ_1	0,720	0,052
Gauss ₂	σ_2	0,570	0,600
	μ_2	1,810	0,350

 TABLE 5.5 – Paramètres des fonctions d’ajustement (en eV) des spectres de PE des molécules *BTF6* et *PTF6*.

PE ne présentent pas de différence marquée dans les évolutions, excepté la contribution de faible énergie qui sera discutée un peu plus loin.

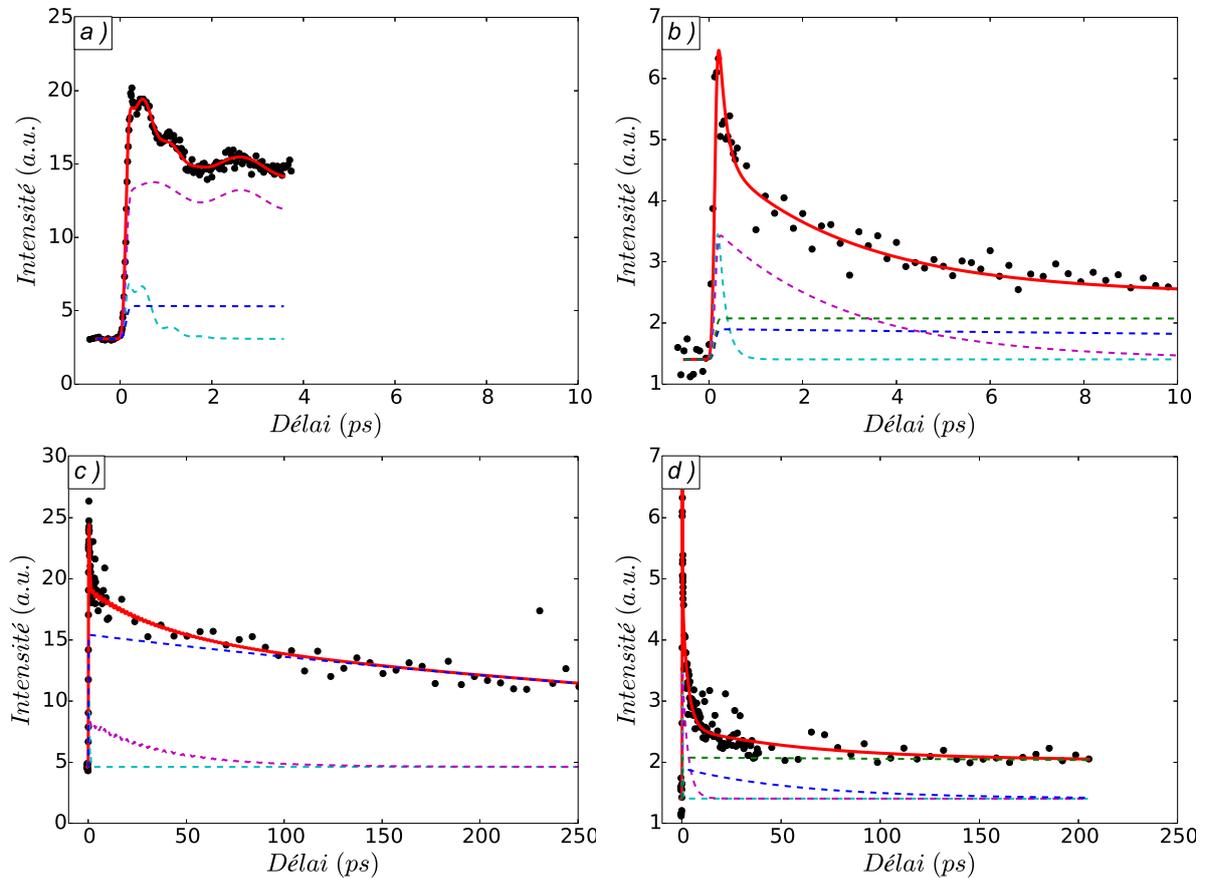


FIGURE 5.9 – Évolution temporelle du signal de tous les PE du spectre de PE pour des délais pompe-sonde allant jusqu’à 10 et 250 ps, respectivement (a) et (c) pour *BTF6* et (b) et (d) pour *PTF6*. Les points noirs représentent les résultats expérimentaux. La ligne pleine rouge est la courbe d’ajustement passant aux travers des points expérimentaux et les lignes pointillées de couleurs sont les différentes contributions de la fonction d’ajustement. La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm.

Comme pour l’évolution du signal des PI, nous observons une décroissance multi expo-

nentielle dont les temps caractéristiques de décroissance couvrent trois ordres de grandeur, à laquelle s'ajoute des oscillations aux courts délais pompe-sonde.

Dans un premier temps, lorsque nous comparons les évolutions des PE (FIGURES 5.7.b,d,f) et des PI (FIGURES 5.9.b,d) de *PTF6*, il n'y a pas de différence. Les fonctions et les déclinés utilisés pour ajuster les données expérimentales (PI et PE) de cette molécule sont les mêmes.

En revanche, pour *BTF6*, les évolutions des PI et des PE présentent une différence frappante. En effet sur cette dernière, nous pouvons observer la présence d'une superposition de deux régimes oscillants superposés aux deux premiers déclinés. L'évolution du signal de PE a pu être ajustée en utilisant les mêmes fonctions d'ajustement que celles utilisées pour les PI. Dans ce cas-ci, ce sont donc les deux premières exponentielles décroissantes qui ont chacune été modulées par une fonction cosinus (périodes T_{e1} et T_{e2}), de manière à reproduire la superposition des deux régimes oscillants. Les résultats des ajustements sont présentés dans la TABLE 5.4. Par ailleurs, lors de l'ajustement de l'évolution des PE de *BTF6*, nous avons remarqué que la deuxième constante de temps (t_3) n'était pas la même que celle utilisée pour les évolutions des signaux de PI, en effet sur les PE ce temps est 2 fois plus rapide.

Effet de la solvation

Des expériences où la molécule *BTF6* a été déposée sur un agrégat d'argon ont été menées afin de la solvater par un environnement inerte, et d'observer l'effet de cette solvation sur la dynamique de cyclisation [11].

Comme pour la molécule libre, nous avons sommé la totalité des spectres de PE pour avoir un meilleur rapport signal sur bruit. Ce nouveau spectre de PE est représenté à droite sur la FIGURE 5.10, où il est comparé à celui de la molécule isolée à gauche.

Sur le spectre de la molécule déposée, nous pouvons remarquer la disparition quasi totale des deux distributions gaussiennes présentes sur le spectre de PE de la molécule isolée. En fait, le spectre de PE de la molécule déposée a été ajusté de façon très satisfaisante avec des exponentielles décroissantes. En regardant attentivement, nous pouvons discerner une structure gaussienne centrée autour de 1,2 eV, mais celle-ci demeure trop

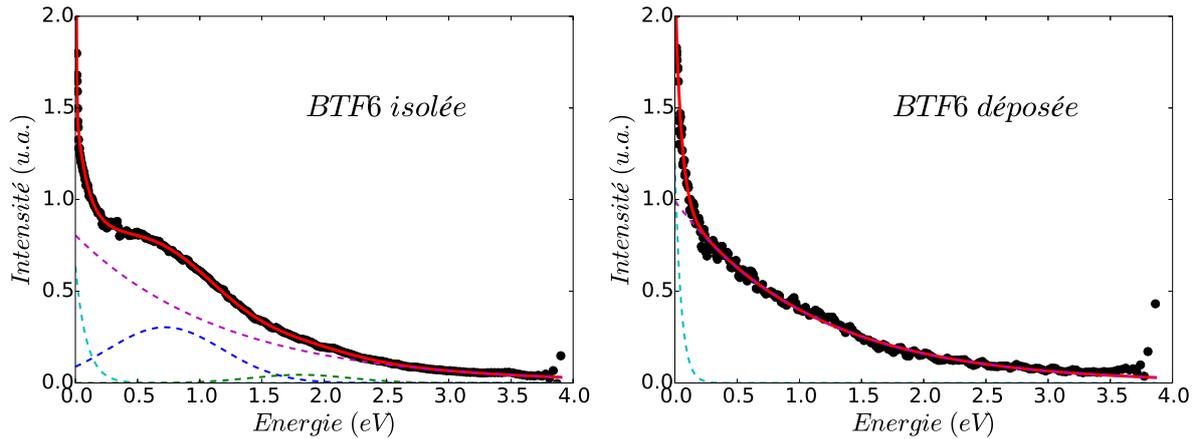


FIGURE 5.10 – Somme des spectres PE de *BTF6* de la molécule libre et déposée sur agrégat. La ligne pleine rouge est la courbe d'ajustement passant aux travers des points expérimentaux et les lignes pointillées de couleurs sont les différentes contributions de la fonction d'ajustement.

faible en intensité pour conduire à un ajustement fiable.

Dans un second temps, l'évolution du signal total de PE de la molécule déposée sur agrégat en fonction du délai pompe-sonde est comparée à celle de la molécule isolée. Ces évolutions sont présentées sur la FIGURE 5.11. Sur cette figure, nous pouvons clairement remarquer un comportement différent des PE dans les premières picosecondes de la dynamique lorsque la molécule est déposée ou non sur un agrégat.

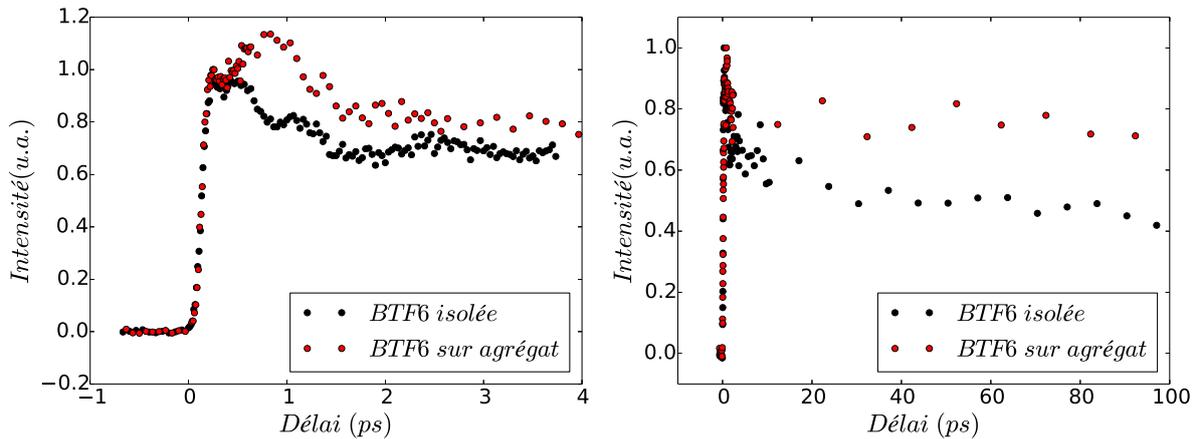


FIGURE 5.11 – Évolution du signal total de PE de la molécule de *BTF6* isolée (points noirs) et de celle déposée sur un agrégat d'argon (points rouges), pour des délais pompe-sonde allant (à gauche) jusqu'à 4 ps et (à droite) 100 ps. La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm.

Afin de comprendre plus en détail ce changement de comportement lorsque la molécule est déposée sur un agrégat, nous avons utilisé la décomposition en différentes fonctions

du spectre de PE. Les variations de l'intensité des deux exponentielles présentes sur les deux spectres de PE sont tracées en fonction du délai pompe-sonde sur la FIGURE 5.12.

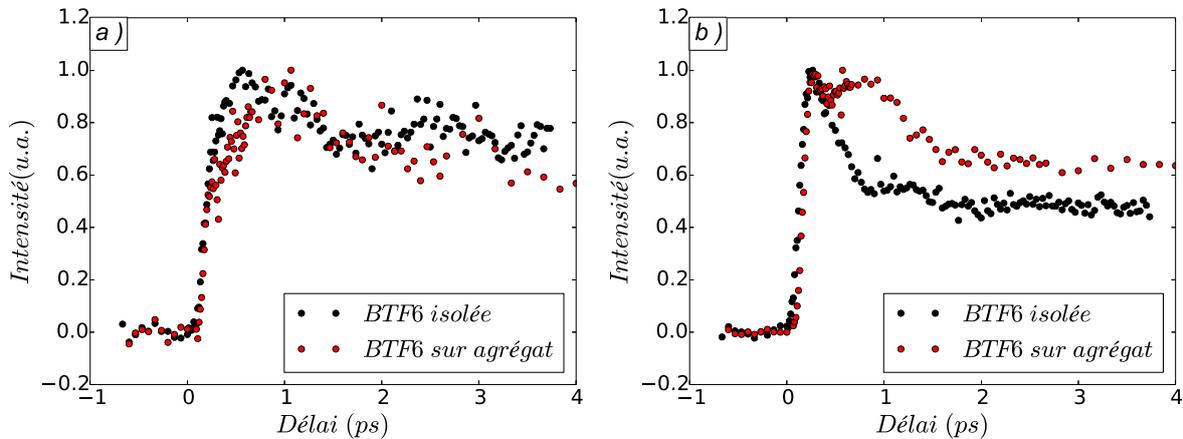


FIGURE 5.12 – (a) Évolution de l'exponentielle décroissante cyan (basse énergie) des spectres de PE des figures 5.11 et (b) celle de l'exponentielle décroissante magenta (haute énergie), pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à 4 ps. Les points noirs correspondent à la molécule *BTF6* isolée et les rouges lorsque la molécule est déposée sur un agrégat d'argon. La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm.

La première exponentielle décroissante correspond à une distribution de PE éjectés avec une très faible énergie, tandis que la seconde exponentielle représente une large distribution non structurée de PE. Sur les données de la molécule isolée nous retrouvons les deux régimes oscillatoires. Comme nous pouvons le voir sur la FIGURE 5.12.b, c'est l'évolution de l'intensité de la deuxième exponentielle qui domine l'évolution du spectre de PE total.

Sur la FIGURE 5.12.a, nous pouvons remarquer un léger décalage du temps de montée entre la molécule isolée et déposée peu de temps après l'excitation du système. La première contribution de l'évolution semble absente de la dynamique pour cette distribution de PE lorsque la molécule est déposée sur l'agrégat.

5.3 Analyse des données et discussion

5.3.1 Photochromisme de BTF6 et PTF6

Les deux molécules *BTF6* et *PTF6* sont décrites comme étant photochromes en phase liquide, par exemple dans l'hexane, les rendements de photoconversion sont indiqués dans

la TABLE 5.6. A température ambiante, une étude RMN sur la molécule *BTF6* a montré la présence de deux pics, avec le ratio 65:35 [67], chacun d’eux représente respectivement chacun des conformères AP et P. Pour la molécule *PTF6* le même ratio est estimé à 48:52 [68]. Dans les deux cas, l’équilibre entre les deux formes est suffisamment lent pour donner des signaux distincts en RMN. En considérant que ces ratios proviennent d’une distribution statistique de Boltzmann, nous déduisons une différence d’énergie ΔE de $1,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour *BTF6* entre les deux conformères (le conformère le plus stable étant le conformère AP), cette valeur est proche de celle calculée et présentée dans la TABLE 5.1.

Molécule	Cristal		Hexane	
	$\Phi^{O \rightarrow C}$	$\Phi^{C \rightarrow O}$	$\Phi^{O \rightarrow C}$	$\Phi^{C \rightarrow O}$
<i>BTF6</i>	~ 0 [45]	-	0,35 (313 nm) [67]	0,35 (517 nm) [67]
<i>PTF6</i>	0,96 (286 nm)	0,027 (618 nm)	0,46 (313 nm) [69]	0,015 (618 nm) [58]

TABLE 5.6 – Rendement quantique de photoconversion de *BTF6* et *PTF6* dans le milieu et à la longueur d’onde indiquée. « $O \rightarrow C$ » indique la réaction de cyclisation, tandis que « $C \rightarrow O$ » indique la réaction de cycloréversion.

En phase cristalline, leur comportement est différent. Les deux molécules sont décrites comme cristallisant exclusivement dans la forme AP. La molécule de *BTF6* est donc décrite comme étant non photochrome alors que au contraire la molécule *PTF6* l’est, comme il l’est montré sur la FIGURE 5.1 (*BTF6* est la molécule 5 et *PTF6* la molécule 8).

5.3.2 Etude en phase condensée

Spectre d’absorption et d’émission de fluorescence

Les spectres d’absorption et de fluorescence de la molécule *BTF6* ont été obtenus en solution dans le cyclohexane afin de pouvoir rapprocher ces spectres de ce qui est attendu en phase gazeuse. Il s’agit, en effet, d’un solvant apolaire et aprotique, limitant ainsi les interactions spécifiques avec certains atomes présents dans la molécule. Dans le cadre de cette thèse, l’étude a été faite sur la molécule *BTF6* uniquement. Ce spectre d’absorption est aussi disponible dans la littérature [43, 52, 67, 70]. Il en est de même pour la molécule *PTF6*, son spectre d’absorption est aussi disponible dans la littérature [71], il reproduit ici sur la FIGURE 5.13.

Les deux molécules *BTF6* et *PTF6* montrent un seuil d’apparition d’absorption vers

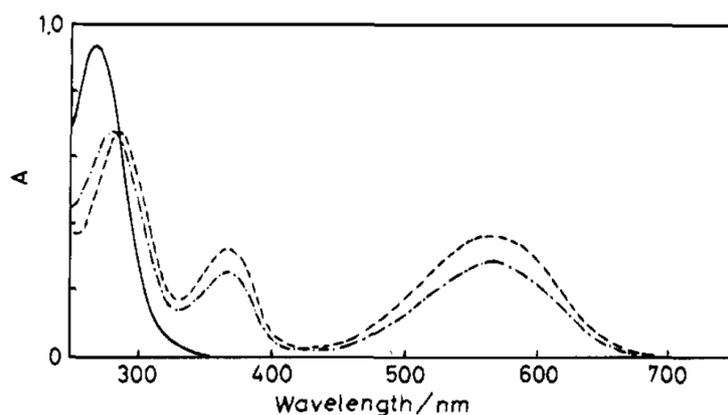


Figure 1. Absorption spectra of hexane solutions of **2a** (3.3×10^{-5} mol/L) (—), **2b** (---), and **2b** in the photostationary state (-·-) under irradiation with 313 nm light.

FIGURE 5.13 – Spectre d’absorption de la molécule *PTF6*. 2a est la forme ouverte, 2b la forme fermée. Copie avec la permission de la référence [71]. Copyright 1995 *American Chemical Society*

350 nm (FIGURES 5.4 (p 89) et 5.13). Dans le cas de *PTF6*, nous observons une bande, celle-ci culmine vers 280 nm. En ce qui concerne *BTF6*, nous pouvons découper le signal d’absorption en deux parties. Une première progression maximale vers 300 nm, et une deuxième maximale vers 270 nm, et sur cette deuxième progression nous observons une petite structure composée de 3 bandes entre 280 et 300 nm.

Sur le spectre d’absorption de *BTF6*, la bande intense vers 270 nm peut être attribuée aux transitions $S_0 \rightarrow S_5$ (4,44 eV, 279 nm) et $S_0 \rightarrow S_6$ (4,58 eV, 271 nm) qui possèdent un moment de transition plus fort. C’est cette bande que nous excitions dans les expériences résolues en temps. La structure observable autour de 300 nm sur le spectre d’absorption de *BTF6* (FIGURE 5.4) est aussi présente sur tous les spectres d’absorption publiés de cette molécule. Nous reviendrons sur cette structure par la suite.

L’observation de deux structures sur le spectre de fluorescence de la molécule *BTF6* excitée à 267 nm est la marque de deux composés métastables dans la solution, dont l’émission de fluorescence est du même ordre de grandeur. Ishibashi *et al.* [52] ainsi que Sangdeok *et al.* [43], avec excitation à 310 nm, n’observent que la bande à 420 nm.

Parmi les espèces métastables attendues, se trouve le conformère P qui est non réactif. Partant du principe que sa non réactivité est liée à une faible évolution sur sa surface

d'énergie potentielle (SEP), nous pouvons attribuer la bande dont le maximum est à 307 nm à ce dernier. La deuxième bande à 422 nm peut, quant à elle, être attribuée au conformère AP et dont l'excitation n'a pas conduit à une relaxation directe vers l'état fondamental.

L'attribution que nous faisons de ces deux bandes va à l'encontre de ce que nous pouvons trouver dans la littérature. En particulier, Ishibashi *et al.* [52] attribuent la bande centrée à 420 nm à l'état triplet de l'isomère non réactif. Il remarque aussi un large déplacement de Stokes ($8\,000 - 9\,000\text{ cm}^{-1}$), celui-ci suggérant une grande modification structurale entre l'état excité et l'état fondamental. L'argument avancé pour attribuer cette bande au conformère non réactif est qu'il observe une dynamique rapide pour la formation du produit de réaction, et donc que la réaction a lieu dans une géométrie de l'état excité proche de celle de l'état fondamental. Néanmoins, une réaction depuis cet état serait dépendante de la température et de la viscosité du solvant, ce qui n'est pas le cas, selon les auteurs.

Cependant, les énergies calculées pour les premiers états excités d'un squelette modèle de la molécule de *BTF6* [50] montrent la présence d'un minimum optimisé du conformère P bien plus haut en énergie que celui conformère AP, pour lequel le déplacement de Stokes est énorme. De plus, en réalisant des études de transfert d'énergie triplet-triplet dans l'éthanol via un sensibilisateur dans l'état triplet à 355 nm, Murata *et al.* [72] ont montré que le conformère P possédait un état triplet avec une constante $\ll 1\ \mu\text{s}$, dans la gamme d'énergie de la bande située à 440 nm. C'est le même temps que trouve Ishibashi *et al.* [52] pour le déclin de cette bande qu'ils attribuent au conformère P. Cet état n'est pas forcément peuplé à partir d'une excitation directe, mais cette étude montre qu'il existe d'autres voies que l'intersection conique pour aboutir à la forme fermée.

En revenant sur les structures présentes à 300 nm sur le spectre d'absorption, nous pouvons tenter une attribution. Une première attribution sur la base des énergies calculées en phase gazeuse pour la molécule *BTF6* dans sa forme AP. Ces structures seraient donc à rapprocher des transitions $S_0 \rightarrow S_2$ (3,82 eV, 324 nm), $S_0 \rightarrow S_3$ (4,20 eV, 295 nm) et $S_0 \rightarrow S_4$ (4,23 eV, 293 nm) qui ont été calculées dans le vide. Notons que tout ce premier massif est constitué de transitions à transfert de charge, ce qui explique le faible

moment de transition, et d'autre part suggère un décalage des transitions vers le rouge dans le cyclohexane (stabilisation par polarisation). Une deuxième attribution sur la base de la comparaison des spectres d'absorption et de fluorescence semble indiquer que le pic d'absorption à 300 nm correspondrait au seuil de la deuxième bande du spectre d'émission de fluorescence. Ceci attribue donc cette structure à la bande 0-0 d'un état S_1 (très faible décalage de Stokes), nous pensons donc au conformère P. Cela conforte donc l'interprétation des spectres faite précédemment. La première bande du spectre d'émission de fluorescence montre un fort décalage de Stokes qui est bien compatible avec la montée lente du spectre d'absorption due au fait que la transition met en jeu des états à transfert de charge dont la géométrie optimisée est très différente de celle des états neutres. Cette dernière interprétation peut être confirmée par la mesure d'un spectre d'émission de fluorescence à plus haute énergie de manière à déplacer l'artefact dû à l'effet Raman que nous pouvons observer sur cette bande ainsi que par des calculs portant sur la forme P pour laquelle on attendrait une transition sans transfert de charge pour la première bande.

Pour terminer, signalons que le rendement quantique de $\Phi^{O \rightarrow C}$ de 0,35 trouvé pour l'ensemble des deux conformères de *BTF6* dans l'hexane [67] est déterminé à 313 nm (voir TABLE 5.6 (p 100)). Si nous considérons que le seuil d'absorption de la forme P est à 300 nm, cela signifie bien que seulement 0,35% des conformères AP conduit à la forme fermée. Sinon en supposant que les deux conformères absorbent de la même manière à 310 nm, seule la moitié des molécules AP réagissent après l'absorption d'un photon pompe. Dans tous les cas l'ensemble des molécules excitées sont réputées observables aux temps courts dans les expériences résolues en temps. Au moins deux processus en parallèles sont donc attendus dans cette dynamique.

Sangdeok *et al.* [43] ont proposé la présence d'une plus grande variété de conformères dans l'état fondamental pour expliquer ce type de comportement. Cela semble peu compatible avec les optimisations de géométrie et la présence de deux espèces dans l'état excité. Récemment, Ishibashi *et al.* aboutissent aussi à la conclusion qu'il existe plusieurs voies suite à une étude statique en température [73]. Ils concluent en proposant un mécanisme de relaxation vers l'état fondamental qui est non radiatif, en compétition avec un mécanisme de relaxation via une intersection conique, mais dont l'aboutissement est un mélange d'isomère ouvert et fermé. Cela conduirait à une ré-attribution des espèces dans

leur précédente mesures résolues en temps [52].

Apport de la phase condensée à cette étude

De cette étude, nous retiendrons principalement que la structure électronique de ces molécules est très compliquée, comme le montre les différentes bandes observées sur les différents spectres. La complexité de ce système est exacerbée par la présence de plusieurs conformères. Cependant, nous notons que 2 espèces excitées seront potentiellement attendues aux temps longs (de l'ordre de plusieurs centaines de picosecondes) lors des études résolues en temps.

Nous ne pouvons malheureusement pas conclure sur les attributions du spectre de fluorescence, mais espérons pouvoir susciter la curiosité de collègues spécialistes de la spectroscopie en phase condensée. Afin de compléter cette étude, nous pouvons suggérer :

- des études plus approfondies du spectre de fluorescence à diverses longueurs d'onde d'excitation, afin de tracer le spectre d'excitation de fluorescence pour les deux bandes observées,
- des études identiques sur d'autres molécules, telles que *PTF6*,
- des études de rendement quantique de photoconversion en fonction de la longueur d'onde d'excitation,
- des études en solvant polaire (si la molécule y est soluble).

5.3.3 Spectroscopie en phase gazeuse

Les expériences REMPI[1+1] sur *BTF6* ont été conduites dans la gamme spectrale de 280 - 295 nm. Elles nous ont permis d'observer un état transitoire à longue durée de vie (de l'ordre de plusieurs nanosecondes). Le spectre obtenu est donc à rapprocher du spectre d'émission de fluorescence obtenu sur la même molécule en phase condensée. L'idée était d'observer la gamme d'énergie où se trouvent les 3 pics entre 310 et 280 nm.

Les spectres de PE de l'espèce formée après relaxation montrent une distribution étalée en énergie, qui ne varie pas dans la gamme spectrale utilisée. Le schéma utilisé étant de type [1+1], le spectre de PE était supposé varier en énergie pour un processus d'ionisation direct [11]. Nous en concluons que l'ionisation se produit par un mécanisme complexe faisant intervenir des états hautement excités (autoionisation vibrationnelle),

donc que la géométrie optimisée de l'ion est probablement très différente de celle de l'état métastable sondé. La forme des spectres de PE est donc porteuse d'une information liée à la dynamique d'ionisation et non à la dynamique de relaxation dans l'état excité.

Dans cette gamme, nous avons observé une seule bande centrée à 287 nm. Ceci semble confirmer la deuxième attribution des structures du spectre d'absorption en phase condensée. La valeur ~ 289 nm pour l'absorption en phase gazeuse donne ~ 700 cm^{-1} de déplacement, ce qui est tout à fait acceptable. Nous notons donc que la seule espèce observée pour l'expérience de spectroscopie en phase gazeuse serait l'isomère P, nous nous attendons donc à la présence de ce conformère en fin de dynamique.

5.3.4 Étude résolue en temps

Dynamique aux temps longs

L'étude de fluorescence nous a montré que deux espèces excitées pouvaient être attendues aux temps longs. Nous pouvons nous poser la question de la présence de ces états pour les études réalisées sur agrégat où l'énergie interne des molécules relaxe vers l'agrégat.

La présence de deux états métastables à longue durée de vie pourrait être identifiée par notre dispositif expérimental de deux façons :

- Par deux bandes distinctes dans le spectre de PE,
- Par une dynamique différente aux temps longs, plusieurs centaines de picosecondes après l'excitation (deux longs temps de déclin, ou un temps de déclin et un plateau).

Comme nous l'avons vu, les spectres de PE sont non structurés et nous montrent le produit de l'ionisation des états excités à 266 nm (deuxième bande du spectre d'émission de fluorescence) ou à 287 nm (première bande du spectre d'émission de fluorescence). Ces spectres de PE dépendent de la dynamique d'ionisation, donc de la molécule, mais se recouvrent. Reste donc la deuxième possibilité soit la dynamique aux temps longs, mais pour obtenir un résultat fiable, dans le cas de données bruitées, il est indispensable d'acquiescer la totalité de la décroissance jusqu'à l'obtention de l'asymptote. Cela n'a pas été techniquement possible lors des expériences (délais limités à 400 ps).

La fin de la dynamique ne peut donc être proprement traitée sans des expériences

complémentaires utilisant un aménagement expérimental dédié. Notons que l'observation de deux dynamiques permettrait de remonter à la forme des spectres de photoélectron en utilisant une procédure du type MCR-ALS [74] (Multivariate Curve Resolution with constrained Alternating Least Squares algorithm).

Cependant, nous pouvons tirer des informations de la comparaison entre les résultats obtenus sur la molécule libre et la molécule déposée. En effet sur la gamme 0 - 100 ps, la FIGURE 5.11 (p 98) montre à 100 ps que la molécule déposée sur agrégat présente un signal relatif à l'intensité du signal obtenu aux temps courts, bien plus grand que la molécule libre. Cela est le signe de la présence plus importante d'états métastables.

Le signal ayant une décroissance supérieure à 200 ps que nous observons sur le signal de PE de la molécule déposée semble correspondre au signal ayant un déclin de 30 ps observable sur la molécule libre. De plus cette décroissance de 30 ps aboutit à un autre signal ayant une décroissance supérieure à 200 ps. Cela peut être compris comme la relaxation électronique de l'un des deux composés fluorescents lorsque l'énergie interne ne peut être évacuée autrement. Le meilleur candidat serait alors l'état métastable de la forme AP pour lequel l'énergie interne est la plus grande et peut expliquer un retour plus rapide vers l'état fondamental par couplage vibronique ou via l'état triplet par croisement intersystème. De plus, l'attribution de la bande observée avec l'expérience de spectroscopie en phase gazeuse semble indiquer uniquement la présence du conformère P aux temps très longs (quelques nanosecondes après l'excitation).

Processus parallèles

Nous avons vu que les molécules dans la conformation AP pouvaient conduire à la réaction ou à la population d'un état fluorescent. Les molécules excitées sont refroidies par la détente supersonique, et sont supposées se répartir en énergie interne selon une distribution thermique. A priori seuls les modes mous sont excités $< 130 \text{ cm}^{-1}$ ($k_B T$ pour $T=200\text{K}$). Comment ce choix du processus réactionnel se fait-il au niveau de la molécule ?

La dynamique initiale étant très rapide, l'hypothèse d'un choix statistique pendant la dynamique est exclue car elle suppose une redistribution intramoléculaire de l'excès d'énergie vibrationnelle. L'échelle de temps est la dizaine de picosecondes voire beaucoup

plus. Une meilleur image est celle d'un aiguillage. Au moment de l'excitation, selon les modes de déformation de la molécule qui sont peuplés. Le spectre large du laser permet de peupler un paquet d'onde vibrationnel qui va évoluer sur la SEP de la molécule. Il s'agit d'une superposition cohérente de modes de déformation, les uns conduisant à la forme fermée, les autres à l'état métastable de plus grande durée de vie. Après la réaction, le paquet d'onde de la molécule est constitué par la superposition de modes de la molécule dans l'état fondamental et dans l'état métastable. L'apport de modes mous initialement peuplés de façon incohérente, semble peu important dans la proportion de chacune de ces composantes, en comparaison de l'excédent d'énergie initialement apporté par le laser de pompe sur des modes bien spécifiques.

Les phénomènes statistiques, tels que la redistribution vibrationnelle de l'énergie dans chaque état, vont couper la relation de cohérence entre les états pour dissocier les deux paquets d'onde qui vont évoluer indépendamment l'un de l'autre. L'action de la sonde va alors permettre d'observer l'état du paquet d'onde de l'ensemble de la population excitée selon une moyenne pondérée par la proportion du paquet d'onde dans chacun des états.

Dynamique aux temps courts

Nous avons pu observer que l'échantillon excité à 266 nm conduit potentiellement à la formation de 2 espèces métastables de longues durées de vie. L'une de ces deux espèces est supposée non réactive. L'autre conduit rapidement, pour un tiers, à la formation rapide de la forme fermée, et pour le reste à un retour vers l'état fondamental de la forme ouverte ou de la forme fermée sur une gamme de temps longue.

Aux temps courts, nous attendons donc :

1. La dynamique de relaxation ultrarapide du conformère AP vers l'état fondamental via une intersection conique (CI) (observée par Ishibashi *et al.* [52] et par Sangdeok *et al.* [43]),
2. Une dynamique $S_n \rightarrow S_1$ pour le conformère AP
3. Une dynamique plus lente du même conformère (couplage vibronique, intersystème ou fluorescence) observée par Sangdeok *et al.* [43],
4. Éventuellement une dynamique $S_n \rightarrow S_1$ du conformère P,

5. Une dynamique très lente du conformère P (croisement intersystème).

Sur la base de ce schéma réactionnel, et à la vue de la TABLE 5.4 (p 94) nous pouvons attribuer le temps t_1 à la réaction 1.

Les processus 2 et 4 ne semblent pas apparaître clairement dans les expériences : le temps attendu pour ce type de relaxation est en général inférieur à 100 fs. Il se peut que les états S_5 (HOMO \rightarrow LUMO+1) et S_6 (HOMO-1 \rightarrow LUMO+1) de AP, qui représentent une excitation des « ailes » de la molécule, soient très fortement couplés respectivement aux états à transfert de charge S_1 (HOMO \rightarrow LUMO) et S_2 (HOMO-1 \rightarrow LUMO) car l'évolution des SEP de ces états est très différente de celle des états neutres.

Le temps t_4 est introduit pour reproduire l'évolution aux temps très long des fragments des ions. Il peut correspondre à la croisement intersystème du processus 5.

Restent les temps t_2 et t_3 et le seul processus 3. Aucun temps t_2 n'est mesuré pour *BTF6*, et même si l'évolution temporelle de ce dernier est très congestionnée aux temps courts celui-ci ne semble pas présent.

Pour *BTF6*, le temps t_3 peut donc être attribué au processus 3. Nous avons trouvé des temps différents selon l'étude réalisée (étude de PI ou de PE). Une explication probable est à trouver dans la technique de mesure. En effet, il est possible que nous ayons travaillé avec des molécules « chaudes », deux possibilités sont alors à envisager : la première est que les molécules présentes dans la zone d'extraction n'ont pas très bien été refroidies lors de la détente supersonique, la deuxième est que lors de l'acquisition des données en PE nous nous sommes mal placés dans le jet et nous avons observé les PE provenant des molécules qui ont été éjectées du four par l'onde de choc (voir Chapitre 3). Dans un cas comme dans l'autre, les molécules possèdent initialement une certaine énergie interne qui va engendrer une relaxation plus rapide que les molécules, bien refroidies par la détente et donc ne possédant quasiment pas d'énergie interne avant l'interaction avec les lasers. L'observation du temps plus rapide sur les PE proviendrait donc de molécules ayant plus d'énergie interne que celles observées dans le cas les PI, ce qui est compatible avec le processus 2 évoqué pour ce temps de déclin.

Pour *PTF6*, cela semble plus compliqué, même si les temps t_3 des deux molécules sont proches. C'est pourquoi à ce stade, nous ne pouvons pas conclure quant au mécanisme de relaxation mis en jeu suite à l'excitation électronique à 266 nm. Comme nous avons pu le voir plusieurs chemins de relaxation parallèles sont envisageables pour les deux molécules faisant intervenir différents niveaux électroniques. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour permettre l'identification de ces niveaux électroniques. Les différents chemins de relaxation envisageables sont représentés sur la FIGURE 5.14.

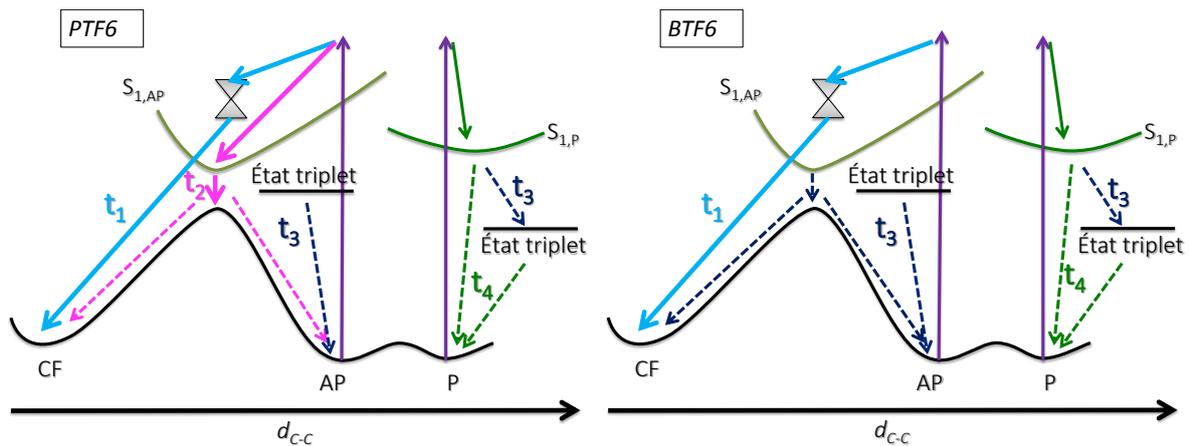


FIGURE 5.14 – Schéma des mécanismes de relaxation envisageables, à droite pour *PTF6* et à gauche pour *BTF6*.

Oscillations de *BTF6*

Deux régimes oscillatoires ont été observés sur la molécule *BTF6* et bien visibles dans l'évolution des PE. La période la plus courte (T_{e1} , 620 fs) est observée dans le déclin du premier temps (voir FIGURE 5.9, p 96). Cependant, une analyse en énergie des PE montre que l'amplitude des électrons d'énergie faible est beaucoup plus modulée que les électrons de plus haute énergie (voir FIGURE 5.12, p 99). Cela peut s'interpréter par une résonance intermédiaire dans le processus de relaxation, couplée à une oscillation du paquet d'onde : la partie du paquet d'onde se dirigeant vers l'intersection conique est constituée de modes de vibration peuplés de façon cohérente, sur une coordonnée non réactive, distants en énergie de $T_{e1} \sim 55 \text{ cm}^{-1}$. Ces modes peuplés déforment de façon périodique la molécule sur une coordonnée ayant un effet important sur le processus d'ionisation.

L'observation de cette oscillation sur les PI aussi est attendue sur l'évolution du signal des fragments, car ils sont porteurs de l'information sur la dynamique du temps t_1 . La pré-

sence d'un bruit important sur ce signal explique probablement d'oscillations perceptibles à cette fréquence.

La deuxième période (T_{i1} , T_{e2}) de $\sim 1,8$ ps correspond à la population d'états d'écart énergétique ~ 18 cm $^{-1}$. Il ne nous est pas possible ici de l'attribuer clairement, cette oscillation peut correspondre à une oscillation de paquet d'onde dans l'état S_1 de la molécule dans le conformère P comme AP.

BTF6 déposée sur agrégat d'argon

Lorsque nous avons comparé le spectre de PE de la molécule isolée et celui de la molécule déposée sur agrégat (FIGURE 5.10), nous avons pu observer la disparition des deux distributions de PE en passant du spectre de PE de la molécule isolée à celui de la molécule déposée. Cette disparition résulte d'un réarrangement des SEP de la molécule par l'effet de la solvatation créé par l'agrégat. L'état fondamental de la molécule neutre et surtout celui de l'ion sont stabilisés grâce à l'agrégat, tandis que les états excités peuvent se comporter différemment selon leur caractère (à transfert de charge ou non) et selon la géométrie initiale. Généralement, ils sont déstabilisés, et différemment selon leur caractère. Les bandes d'absorption de la molécule sont donc déplacées, et les PE éjectées observés ont des « origines » différentes.

5.4 Conclusion

Il apparaît que le photochromisme de ces molécules résulte d'une dynamique nettement plus complexe que celle rencontrée habituellement en dynamique réactionnelle, comme par exemple dans la photoisomérisation cis-trans des alcènes. Les résultats obtenus ici, aussi bien en phase condensée qu'en phase gazeuse, suggèrent l'existence de plusieurs chemins de relaxation parallèles. Les expériences en phase condensée ont été particulièrement aptes à révéler cette complication inattendue en montrant l'existence de deux espèces métastables suite à une excitation à 267 nm.

Avec ces systèmes, nous sommes face à un paysage extrêmement tourmenté, non seulement dans l'état fondamental (ce qui était connu) mais aussi dans les états électroniques excités avec des puits de potentiels suspendus séparés des barrières de potentiel élevées,

ce qui génère de fort gradients de potentiels. Ces particularités amènent le paquet d'onde initial à se fragmenter très rapidement en sous-paquets qui évoluent ensuite comme c'est la règle en dynamique réactionnelle photoinduite, via les intersections coniques ou les couplages vibroniques qui font communiquer les états électroniques entre eux.

Dynamique de molécules I-DTE excitées électroniquement

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent la dynamique de relaxation ultrarapide de molécules photochromes est complexe. De manière à simplifier un peu ce genre de système, nous avons réalisé une autre étude sur une série de molécules photochromes possédant le même centre photochrome et ne différant que par la présence d'un pontage qui permet d'introduire une contrainte structurale. La molécule réduite au centre photochromique, dite molécule modèle, est le 1,2-bis(3,5-diméthyl-2-thienyl)-perfluorocyclopentène, pour faciliter la lecture elle sera nommée « *I-DTE* » dans la suite du manuscrit. Les autres molécules sont contraintes par la présence d'un pont polyéther de longueur variable, elles sont dites pontées et seront nommées « *I-DTE-O_x* » avec x correspondant au nombre d'atome d'oxygène présent dans le pont ($x = 2, 3, 4$). Toutes ces molécules sont représentées dans la figure 6.1.

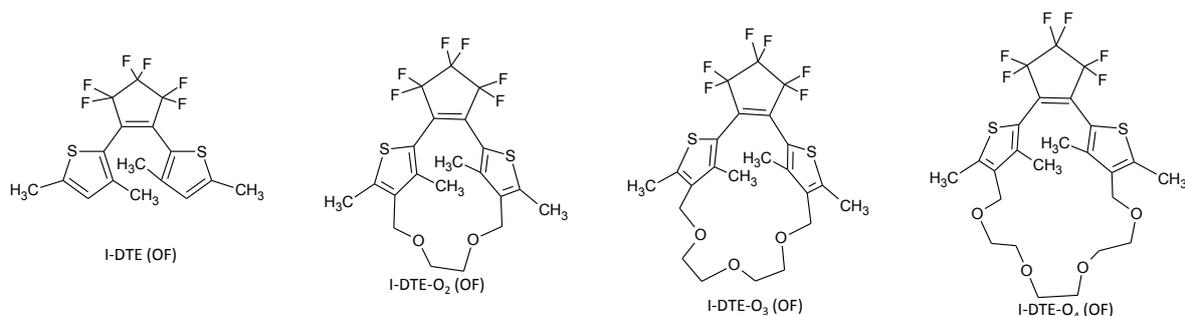


FIGURE 6.1 – Représentation de *I-DTE*, *I-DTE-O₂*, *I-DTE-O₃* et *I-DTE-O₄* dans leur forme ouverte.

Ce travail repose sur un ensemble de collaboration associant expérimentateurs physico-chimistes, théoriciens et spécialiste de synthèse organique issus du LASIR¹ de l'université de Lille 1, du département de chimie et de chimie appliquée de l'université de Saga au Japon, de l'ITODYS² de l'université Paris Diderot, du CEISAM³ de l'université de Nantes et bien sûr du LFP. Mon travail de thèse a porté sur les études en phase gazeuse des molécules présentées précédemment et sur leurs interprétations en utilisant les résultats des calculs conduits à l'ITODYS et au CEISAM par respectivement le Dr. Aurélie Perrier et le Pr. Denis Jacquemin. Les molécules ont été synthétisées à l'Université de Saga au Japon dans le groupe du Pr. Michinori Takeshita, l'étude expérimentale en phase gazeuse a été effectuée au LFP dans le cadre d'un projet proposé par le Dr. Stéphane Aloïse du LASIR.

Les molécules ont été synthétisées et purifiées d'après un protocole développé par Takeshita M. et al. [53]. Les motivations des groupes du LASIR et de l'université de Saga pour étudier cette série de molécules étaient de réduire considérablement la proportion du conformère non photoactif. En effet comme présenté dans le chapitre 4, ce type de molécules photochromes existent sous deux formes dont une seule possède des propriétés photochromiques, l'objectif des ponts polyéther fixés aux molécules est de bloquer la conformation de la molécule dans sa forme réactive (c'est-à-dire celle qui conduit aux propriétés photochromiques).

6.1 Étude théorique - Méthodes de calcul

Ne sont évoqués ici que les résultats de l'étude théorique nécessaire à l'interprétation des résultats de dynamique ultrarapide en phase gazeuse. Cette étude théorique a été réalisée dans le but d'avoir accès aux structures initiales des molécules. Puisque la taille de ces dernières n'est pas négligeable, les calculs se sont limités aux molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_{2,3}*.

La molécule photochromique modèle utilisée est composée de 3 cycles rigides. Par conséquent, il ne reste qu'un nombre réduit de coordonnées à explorer afin d'identifier

1. Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman
2. Interfaces Traitements Organisation et DYnamique des Système
3. Chimie Et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation

les différents conformères possible. En revanche, en ce qui concerne les molécules pontées, nous allons avoir accès à un grand nombre de rotamères du fait de la flexibilité du pont polyéther. C'est pour cette raison qu'un protocole en deux étapes a été utilisé pour explorer la surface d'énergie potentielle (SEP).

La première étape consiste à utiliser la dynamique moléculaire (DM) dans l'état fondamental pour identifier un large panel de structures. Ceci permet de disposer d'un grand nombre de conformères, pour lesquels il a été possible d'identifier et sélectionner les conformères AP et P. La deuxième étape consiste à choisir aléatoirement, à partir de trajectoires de DM, des structures moléculaires puis de les optimiser en utilisant le package Gaussian 09 [75]. L'optimisation de ces structures a été réalisée pour l'état fondamental (S_0) et les états excités (S_n) en utilisant respectivement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT). Ces calculs ont été faits avec différentes fonctionnelles hybrides et la base 6-31+G(d). Ce choix repose sur le fait qu'il a été montré que les résultats obtenus dans ces conditions sont de bonnes prédictions en phase condensée, autant pour les calculs de géométries que pour des calculs des propriétés optiques, et ceci pour une grande variété de molécules [76].

Par analogie avec d'anciens calculs sur les N-DTE [51], les minimums des SEP de S_0 et S_1 ont été déterminés en utilisant la fonctionnelle hybride ω B97X [77, 78]. Contrairement à des fonctionnelles conventionnelles, les fonctionnelles hybrides permettent d'éviter les problèmes de torsions [76] et donc de produire des géométries d'états excités raisonnables. Les critères de convergence ont été choisis de manière à avoir un résiduel RMS inférieur à 10^{-5} u.a. Par la suite, nous noterons $S_{n,opt}$ la structure de la géométrie optimisée dans l'état S_n . Les fréquences de vibration ont systématiquement été calculées à l'aide de dérivées analytiques et numériques pour, respectivement, les points critiques de S_0 et S_1 .

Après l'optimisation des différentes géométries, les propriétés optiques dans le domaine UV-visible ont été calculées en utilisant la fonctionnelle hybride PBE0 [79, 80]. Ce choix repose sur le fait qu'elle a déjà été utilisée pour la prédiction des propriétés d'absorption et d'émission sur le même type de molécules en phase condensée [51], de plus les résultats théoriques obtenus étaient en accord avec les données expérimentales.

Le calcul des énergies de transitions verticale et adiabatique a été effectué pour les

états S_0 , S_1 , S_2 dans les différentes conformations optimisées ($S_{0,opt}$ et $S_{1,opt}$). Les énergies d'ionisation des différentes molécules dans la géométrie $S_{0,opt}$ ont aussi été étudiées. Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 6.1. Les forces d'oscillateur ainsi que la nature des transitions y sont aussi reportées. Le tableau 6.2 regroupe les énergies relative des différentes géométries.

Molécule	Conformère	Niveau électronique	Énergie d'excitation (eV)	f	Transition
<i>I-DTE</i>	AP	S_1	3,63	0,28	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	4,23	0,07	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,45	0,06	HOMO-2 \rightarrow LUMO
		D_0	7,72	-	HOMO-1
	P	S_1	3,50	0,24	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	4,04	0,09	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,32	0,03	HOMO-2 \rightarrow LUMO
	CF	S_1	2,88	0,09	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	3,91	0,03	HOMO-1 \rightarrow LUMO
S_3		4,43	0,01	HOMO \rightarrow LUMO+2	
<i>I-DTE-O₂</i>	AP	S_1	3,53	0,15	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	4,16	0,05	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,31	0,04	HOMO-2 \rightarrow LUMO
		D_0	7,73	-	HOMO-1
	P	S_1	3,66	0,04	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	3,94	0,02	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,27	0,01	HOMO-2 \rightarrow LUMO
	CF	S_1	2,68	0,07	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	3,87	0,05	HOMO-1 \rightarrow LUMO
S_3		4,11	0,03	HOMO \rightarrow LUMO+1	
<i>I-DTE-O₃</i>	AP	S_1	3,67	0,34	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	4,27	0,07	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,35	0,01	HOMO-2 \rightarrow LUMO
		D_0	7,48	-	HOMO-1
	P	S_1	3,60	0,17	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	4,00	0,04	HOMO-1 \rightarrow LUMO
		S_3	4,33	0,05	HOMO-2 \rightarrow LUMO
	CF	S_1	2,67	0,07	HOMO \rightarrow LUMO
		S_2	3,82	0,04	HOMO-1 \rightarrow LUMO
S_3		4,14	0,03	HOMO \rightarrow LUMO+1	

TABLE 6.1 – Les énergies d'excitation verticale sont calculées à l'aide de TD-PBE0/6-31+G(d) dans les géométries optimisées pour les différents conformères de *I-DTE* et *I-DTE-O_{2,3}* à l'aide de ω B97X/6-31+G(d); $S_{1,2,3}$ réfèrent à l'excitation des 3 premiers niveaux singulet et D_0 à l'ionisation vers l'état fondamental de l'ion; f correspond aux forces d'oscillateur calculées pour chaque niveau électronique. La colonne transition donne le changement de configuration dominant associé à chaque transition.

Molécules	Structures	Conformère	d_{C-C} (Å)	ΔE (eV)
I-DTE	$S_{0,opt}$	AP	3,58	0,00
		P	4,39	0,07
		CF	1,55	0,72
	$S_{1,opt}$	AP	2,82	3,41
		P	4,35	3,43
		CF	1,57	1,10
I-DTE-O ₂	$S_{0,opt}$	AP	3,48	0,00
		P	3,74	0,14
		CF	1,57	1,10
	$S_{1,opt}$	AP	3,09	3,41
		P	3,80	3,78
		CF	1,58	1,17
I-DTE-O ₃	$S_{0,opt}$	AP	3,65	0,00
		P	4,21	-0,005
		CF	1,58	1,17
	$S_{1,opt}$	AP	3,25	3,54
		P	4,36	3,36
		CF	1,58	1,17

TABLE 6.2 – Énergies relatives de différents conformères de *I-DTE* et *I-DTE-O_{2,3}* dans les géométries optimisées de l'état fondamental ($S_{0,opt}$) et du premier état excité ($S_{1,opt}$). L'énergie du conformère AP dans l'état fondamental électronique est prise comme référence. Ces énergies sont calculées avec $\omega B97X/6-31+G(d)$. d_{C-C} est la distance entre les deux atomes de carbone réactifs. ΔE est l'énergie potentielle.

6.2 Étude résolue en temps en phase gazeuse

6.2.1 Expériences en imagerie de vitesse de photoélectron

Les images de PE sont enregistrées, pour les molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_{2,3}*, pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à 60 ps, sur le dispositif utilisant les lasers femtosecondes et pour les molécules avec la génération du faisceau moléculaire dans l'hélium à l'aide de l'ensemble vanne + four. Après inversion des images, la distribution radiale de chacune d'elle représente un spectre de PE. Étant donné la faible intensité des signaux de PE, les paragraphes suivants vont expliquer les différentes sommations que nous avons faites pour améliorer le rapport signal sur bruit afin de tirer le plus d'informations des spectres enregistrés.

Spectres de PE

Dans un premier temps afin d'identifier clairement les différentes régions d'intérêts (ROI) présentes sur les spectres de PE nous avons sommé tous les spectres de PE enregis-

trés à chaque délai pompe-sonde. Cette somme est représentée sur la figure 6.2 pour les molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_{2,3}*. Le signal de PE de la molécule *I-DTE-O₄* est trop faible pour fournir un spectre de PE exploitable. Cela peut être expliqué par sa courte durée de vie dans les conditions de mise en phase gazeuse (de la poudre de molécules disposée dans un four chauffé à 350 K) qui ne peut être compensée par l'utilisation d'une plus grande quantité de produit.

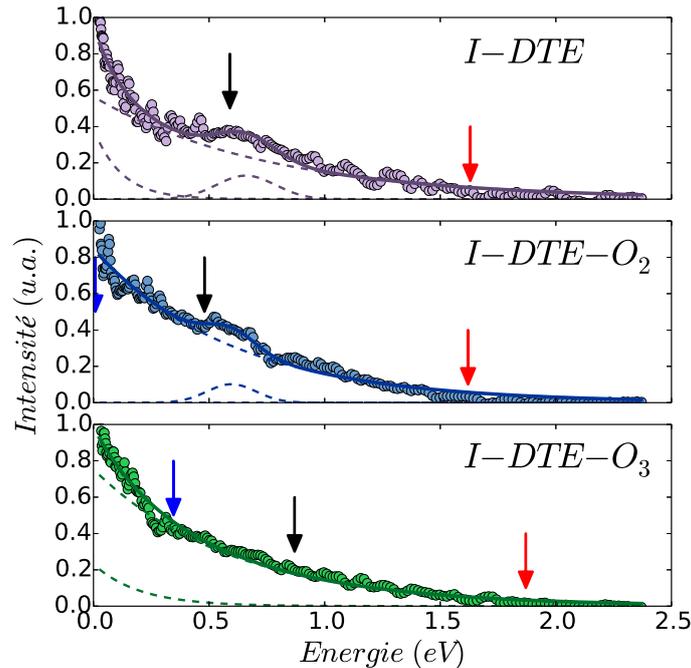


FIGURE 6.2 – Sommes des spectres PE de *I-DTE* et de *I-DTE-O_{2,3}*. Les lignes en pointillés représentent les contributions de la fonction d'ajustement dont les paramètres sont listés dans la table 6.3. Les flèches représentent la valeur maximale attendue d'énergie des PE provenant d'une ionisation verticale [1 photon pompe + 3 sonde] à partir de S_0 dans la géométrie $S_{0,opt}$ (en rouge); et de 3 photons sonde à partir de S_1 respectivement dans la géométrie $S_{0,opt}$ (en noir) (ces PE n'existent pas pour *I-DTE*) et $S_{1,opt}$ (en bleu). Les positions des flèches sont obtenues à partir des calculs théoriques de la section 6.1.

Les spectres de PE obtenus (figure 6.2) sont étendus sans structure bien définie marquée. Cependant ils peuvent être décomposés en une combinaison linéaire de deux exponentielles décroissantes (équation 6.1) et d'une gaussienne (équation 6.2). Cette dernière pour reproduire un pic étendu centré vers 0,6-0,7 eV. Une seule exponentielle décroissante est nécessaire pour *I-DTE-O₂*, et la gaussienne est seulement visible pour *I-DTE* et *I-DTE-O₂*. En effet, le large pic n'est pas clairement défini sur le spectre PE de *I-DTE-O₃*, ceci est probablement due à la présence de résonances dans l'état excité de l'ion, ces dernières seront présentées un peu plus tard dans ce chapitre. Les différents paramètres

définissant les fonctions d'ajustement sont reportés dans le tableau 6.3.

$$Expo_i(x) = \exp\left(-\frac{x}{x_i}\right) \quad \text{avec } i = 1, 2, 3 \quad (6.1)$$

$$Gauss(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (6.2)$$

	Exp1	Exp2	Gauss1		E_{PE} from	E_{PE} from
	x_1	x_2	σ	μ	$S_0[1,3']$	$S_1[3']$
I-DTE	0,120	0,750	0,180	0,660	1,63	0,59
I-DTE-O ₂	-	0,600	0,150	0,600	1,62	0,48
I-DTE-O ₃	0,200	0,600	-	-	1,87	0,87

TABLE 6.3 – Paramètres des fonctions d'ajustement des spectres de PE de la figure 6.2 en eV, et E_{PE} l'énergie des PE éjectés. [X,Y'] correspondent respectivement aux nombres de photons pompe et sonde.

La position des flèches noires, sur la figure 6.2, représente les énergies de PE attendues dans le cadre d'une ionisation via l'absorption de 3 photons sonde à partir de l'état S_1 dans la géométrie $S_{0,opt}$, c'est-à-dire *a priori* avant qu'il ne puisse y avoir une quelconque relaxation structurale. Elles permettent donc d'attribuer l'origine des structures gaussiennes observées.

Les flèches rouges correspondent à l'ionisation verticale via l'absorption d'un photon pompe suivie de trois photons sonde. Cela représente l'énergie maximale attendue des PE éjectés par ce schéma, quel que soit le délai pompe-sonde.

Évolution temporelle du signal total des PE

La sommation suivant la distribution radiale de chaque image nous donne le signal total de PE en fonction du délai pompe-sonde. Ces spectres sont représentés dans les figures 6.3 pour des délais allant jusqu'à 6 ps sur la figure principale et 20 ps dans l'insert. Pour chaque molécule, nous observons une décroissance multi exponentielles ; tout d'abord nous observons un premier déclin rapide de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes suivit d'un deuxième plus lent de l'ordre de quelques picosecondes et finalement aux temps longs (voir dans les inserts) le signal ne retombe pas à zéro mais se stabilise à $\sim 5-10\%$ du signal maximum.

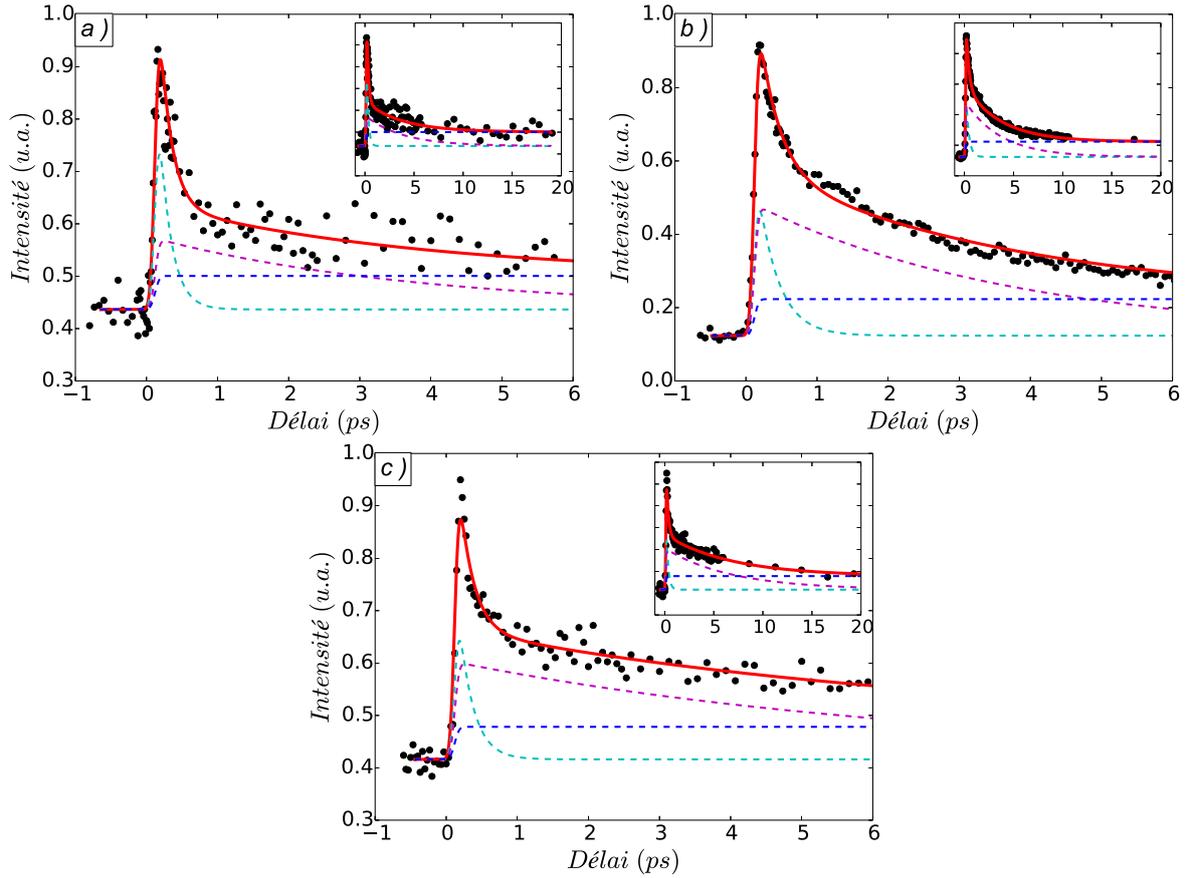


FIGURE 6.3 – Signal total de PE en fonction du délai pompe-sonde pour *DTE* (a), *DTE-O₂* (b) et *DTE-O₃* (c). La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm. La ligne continue passant au travers des points expérimentaux est la courbe d’ajustement dont les paramètres sont reportés dans le tableau 6.4. Les lignes en pointillé représentent les différentes composantes : les deux exponentielles décroissantes et une fonction marche.

Le signal de PE de la figure 6.3 a pu être ajusté avec 2 exponentielles décroissantes (équation 6.3) convoluées par la fonction de corrélation croisée des impulsions laser de pompe et de sonde (équation 6.4). Pour des raisons qui seront expliquées plus tard, le plateau est représenté par une fonction marche qui est aussi convoluée par la fonction de corrélation croisée (de l’ordre de quelques 10^{aines} de femtosecondes). Le modèle d’interprétation justifiant cet ajustement sera présenté plus tard.

$$c_i(t) = \exp\left(-\frac{t}{t_i}\right) \quad , \text{ avec } i = 1, 2 \quad (6.3)$$

$$G(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (6.4)$$

avec $c_1(t)$ et $c_2(t)$ l’évolution des populations des « réactifs » en fonction du temps, t_1 et t_2 les constantes de temps associées, t_0 le centre de la gaussienne et σ l’écart type tel

que $\sigma = \frac{fwhm}{2\sqrt{2\ln(2)}}$ avec $fwhm$ la largeur à mi-hauteur de la gaussienne. Pour chacune des molécules, les constantes de temps des exponentielles décroissantes sont données dans le haut du tableau 6.4.

	I-DTE	DTE-O ₂	DTE-O ₃	DTE-O ₄
t ₁	170 ± 4 fs	290 ± 3 fs	200 ± 3 fs	120 ± 5 fs
t ₂	3,8 ± 0,1 ps	3,70 ± 0,01 ps	6,80 ± 0,03 ps	1,75 ± 0,04ps
T	-	1,03 ± 0,01 ps	1,20 ± 0,03 ps	1,1 ± 0,1 ps

TABLE 6.4 – Constantes de temps de relaxation t_i de *DTE* et *DTE-O_{2,3,4}* obtenues à partir des évolution des spectres de PE ; T la période d’oscillation pour les molécules pontées obtenues à partir des évolutions des spectres de masse.

Évolution temporelle du signal des PE de basses et de hautes énergies

Quand nous regardons d’un peu plus près les images de PE enregistrées pour des délais pompe-sonde allant entre 0 et 60 ps, la forme des spectres de PE ne change pas significativement. Cependant, lorsque nous nous focalisons sur des temps inférieurs à 1 ps, le comportement des PE se révèle être différent, dans la limite de la sensibilité de l’expérience, en particulier lorsque nous comparons le signal des PE de basses (< 0,25 eV) et hautes (> 1,2 eV) énergies cinétiques. L’évolution des différents signaux en fonction du délai pompe-sonde est représentée sur la figure 6.4. Nous pouvons voir que le temps de montée du signal des PE de basses énergies (en violet) est apparemment plus lent de ~ 25 fs dans le cas des molécules *I-DTE* et *I-DTE-O₃*, par rapport au signal des PE de plus hautes énergies. Il en est de même pour le temps de décroissance après que le signal ait atteint son maximum. Ce comportement n’est pas observé sur le signal de PE de la molécule *I-DTE-O₂*.

6.2.2 Expériences sur les photoions avec le spectromètre de masse à temps de vol

Des spectres de masse à temps de vol ont aussi été collectés pour chaque molécule en fonction du délai pompe-sonde sur le dispositif utilisant les lasers femtosecondes et avec la génération du faisceau moléculaire dans l’hélium à l’aide du dispositif expérimental vanne + four.

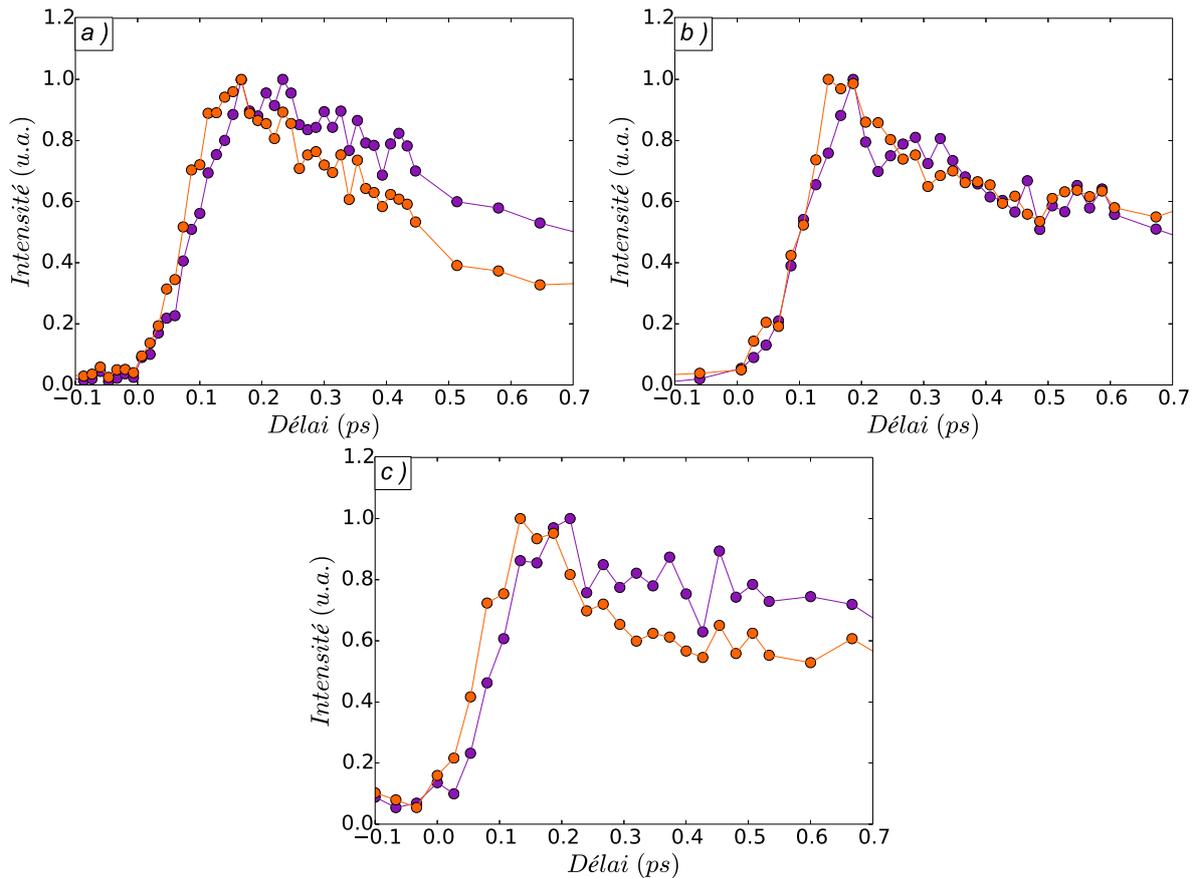


FIGURE 6.4 – Signal de PE correspondant aux basses ($< 0,25$ eV, en violet) et hautes énergies ($> 1,2$ eV, en orange) cinétiques en fonction du délai pompe-sonde pour (a) *I-DTE*, (b) *I-DTE-O₂* et (c) *I-DTE-O₃*. La pompe et la sonde sont respectivement à 265 et 795 nm.

Spectre de masse

La figure 6.5 présente la somme de tous les spectres de masses enregistrés pendant l'acquisition d'une expérience. Sur chacun de ces spectres il est possible d'identifier les masses des molécules parents (c'est-à-dire les molécules ionisées) aux pics étroits, sur lesquels apparaît la distribution isotopique des atomes de carbone et de soufre. Des fragments à des masses plus faibles sont aussi observables, en effet leurs pics sont plus larges que ceux des parents, la largeur de ces pics est induite par une variation de la vitesse des molécules le long de la coordonnée de fragmentation. Cette fragmentation se produit durant le processus d'ionisation, l'absorption de photons supplémentaires au niveau du potentiel d'ionisation donne assez d'énergie interne pour stimuler cette fragmentation [15].

Les pics parents de chaque molécule sont observés à 396, 482, 526 et 570 u.m.a. dans les spectres de masse pour respectivement *I-DTE*, *I-DTE-O₂*, *I-DTE-O₃* et *I-DTE-O₄*. Aucun

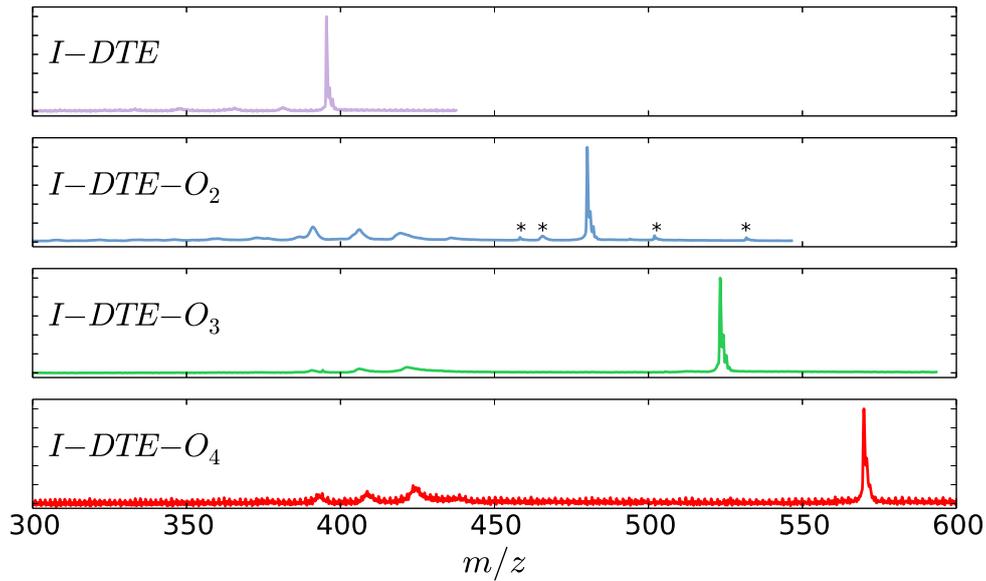


FIGURE 6.5 – Spectre de masse de $I-DTE$, $I-DTE-O_2$, $I-DTE-O_3$ et $I-DTE-O_4$. Les pics marqués avec une étoile (*) sont des impuretés.

autre pic intense et étroit n'est observé, cela nous informe sur la pureté de l'échantillon et sur le fait que les molécules ne se dégradent pas dans le four. Cependant, des impuretés sont observées sur le spectre de $I-DTE-O_2$, néanmoins elles restent en très faible quantité. Ces impuretés sont repérées par des étoiles (*). Leur très faible intensité suggère que les spectres PE de la section précédente sont très peu pollués par des signaux parasites venant de ces impuretés. Cela justifie le fait qu'il n'en a pas été question dans la section précédente.

Une fragmentation est à peine visible pour la molécule $I-DTE$ comparée aux autres molécules. Les fragments observés correspondent à la perte d'un ou plusieurs groupements méthyles. En ce qui concerne les molécules pontées, des fragments sont mesurés à 394, 409 et 424 u.m.a. Ils correspondent à la perte partielle ou totale du pont polyéther. Aucun autre fragment n'est visible pour $I-DTE-O_3$ et $I-DTE-O_4$. En revanche pour $I-DTE-O_2$, des signaux de fragmentation à peine visibles sont observables entre 300 et 370 u.m.a, et un autre fragment de faible masse est observé, hors de la gamme de masse représentée sur la figure 6.5. Ce fragment est observable pour un rapport $\frac{m}{z} = 60$ u.m.a, il correspond au pont polyéther ionisé ($O-CH_2-CH_2-O^+$).

Évolution temporelle du signal de PI

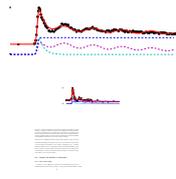
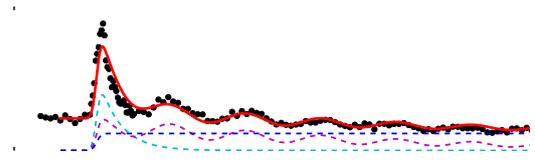
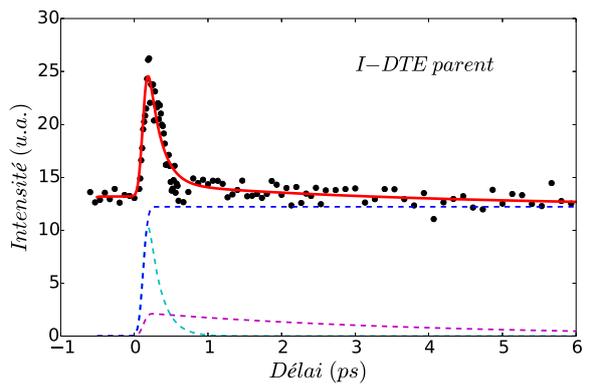
L'intensité de chaque pic présenté précédemment a été collectée en fonction du délai pompe-sonde. Lorsque nous comparons l'intensité du signal du pic parent et la somme du signal de tous les fragments, nous remarquons que c'est le signal des fragments qui domine le signal des PI. L'évolution temporelle de la somme de ces deux types de signaux a la même forme que celle observée sur la figure 6.3 du signal de PE correspondant : un premier déclin rapide est observé suivi d'un deuxième plus long. Nous pouvons donc affirmer qu'aucune particule chargée (ion ou électron), n'est perdue entre le moment de l'interaction entre les lasers et la détection.

L'évolution temporelle des PI est représentée sur la figure 6.6, nous pouvons y voir l'évolution de deux pics : celle du signal des parents, ainsi que celle du fragment ayant un rapport $\frac{m}{z} = 424$ u.m.a pour les molécules pontées. Sur l'évolution du signal des PI, notamment celle du signal des molécules parents, nous pouvons observer un premier temps rapide suivi d'un autre plus lent, ce comportement est le même que celui que nous observons sur l'évolution du signal des PE.

Cependant il existe une différence frappante sur ces évolutions de PI par rapport à ceux de PE : sur les signaux des molécules pontées, nous observons la présence d'un régime oscillant superposé au deuxième déclin. Ces oscillations sont aussi bien présentes sur les signaux des molécules parents que sur ceux des fragments. Nous pouvons aussi nettement remarquer que les oscillations entre le parent et le fragment sont en phase pour *I-DTE-O₂* tandis qu'elles sont en opposition de phase pour *I-DTE-O₃*. En ce qui concerne *I-DTE-O₄*, le rapport signal sur bruit n'est pas suffisant pour pouvoir conclure.

Pour des raisons techniques il n'a pas été possible de réduire l'ionisation de la molécule parent par l'absorption de 2 photons pompe. C'est pourquoi, l'intensité du pic parent n'est pas à zéro aux « temps négatifs », c'est-à-dire au moment où l'impulsion sonde précède l'impulsion pompe. Cela signifie que l'impulsion pompe crée deux espèces : une première photoexcitée (A^*) et une deuxième photoionisée (A^+). L'une et l'autre vont interagir avec l'impulsion sonde. La première (A^*) conduit à l'évolution temporelle qui informe sur la dynamique souhaitée, celle de l'état excité de la molécule parent. La deuxième espèce (A^+) peut absorber un photon sonde et se fragmenter. Les calculs sur les états électroniques

CHAPITRE 6. DYNAMIQUE DE MOLÉCULES I-DTE EXCITÉES ÉLECTRONIQUEMENT



et possède une force d'oscillateur importante. En revanche, les transitions depuis l'état fondamental vers les états S_2 et S_3 ont des forces d'oscillateur trois fois moins fortes que celle de la transition précédente. Cela suggère que l'impulsion laser pompe à $\sim 4,6$ eV peuple S_1 en grande partie, même si énergétiquement il est possible de peupler des niveaux énergétiques au-delà de S_3 . Nous ne nous attendons pas à ce que l'excitation d'état $S_{>3}$ conduise à des forces d'oscillateur plus fortes.

Les orbitales associées à l'excitation $S_0 \rightarrow S_1$ sont représentées sur la figure 6.7. Leur forme est typique des OF des DTE [81]. Cela indique que cette excitation promeut un électron vers un état électronique anti-liant localisé au niveau des doubles liaisons du cycle. Notons qu'un travail théorique de D. Jacquemin a montré que le changement liant/anti-liant de la configuration électronique est à l'origine de la réaction de cyclisation et est donc responsable de la propriété photochromique des molécules de DTE [82].

6.3.2 Dynamique en phase gazeuse : un mécanisme complexe

Quatre composantes cinétiques caractérisent cette dynamique : deux constantes de temps de l'ordre de 120 à 290 fs et de 1 à 7 ps, un plateau qui caractérise plus probablement un déclin très lent de constante de temps supérieure à la 100^{aine} de ps. Ces trois premières composantes peuvent être comparées aux différents déclins observés dans les études résolues en temps en phase condensée de Isibashi *et al.* [52] et Sangdeok *et al.* [43]. Une quatrième composante est uniquement visible en phase gazeuse pour la réaction de fermeture du cycle des molécules pontées : la présence d'un régime oscillatoire superposé au déclin de quelques picosecondes. Ces quatre contributions sont l'objet de la discussion des sous-parties à suivre.

Deux mécanismes de relaxation en compétition

Pour rappel, le photochromisme des dithienylethenes est associé à une réaction d'électrocyclisation photoinduite (figure 6.8). Le changement entre la OF et la CF des I-DTE est induit par une excitation des électrons π du cycle central, ces derniers vont se réorganiser avec les électrons π des deux cycles thienyls afin de former une liaison sigma entre les deux atomes de carbone en β de l'atome de soufre de chaque groupement thienyl. La distance entre ces atomes de carbone est plus grande dans la forme ouverte que dans la

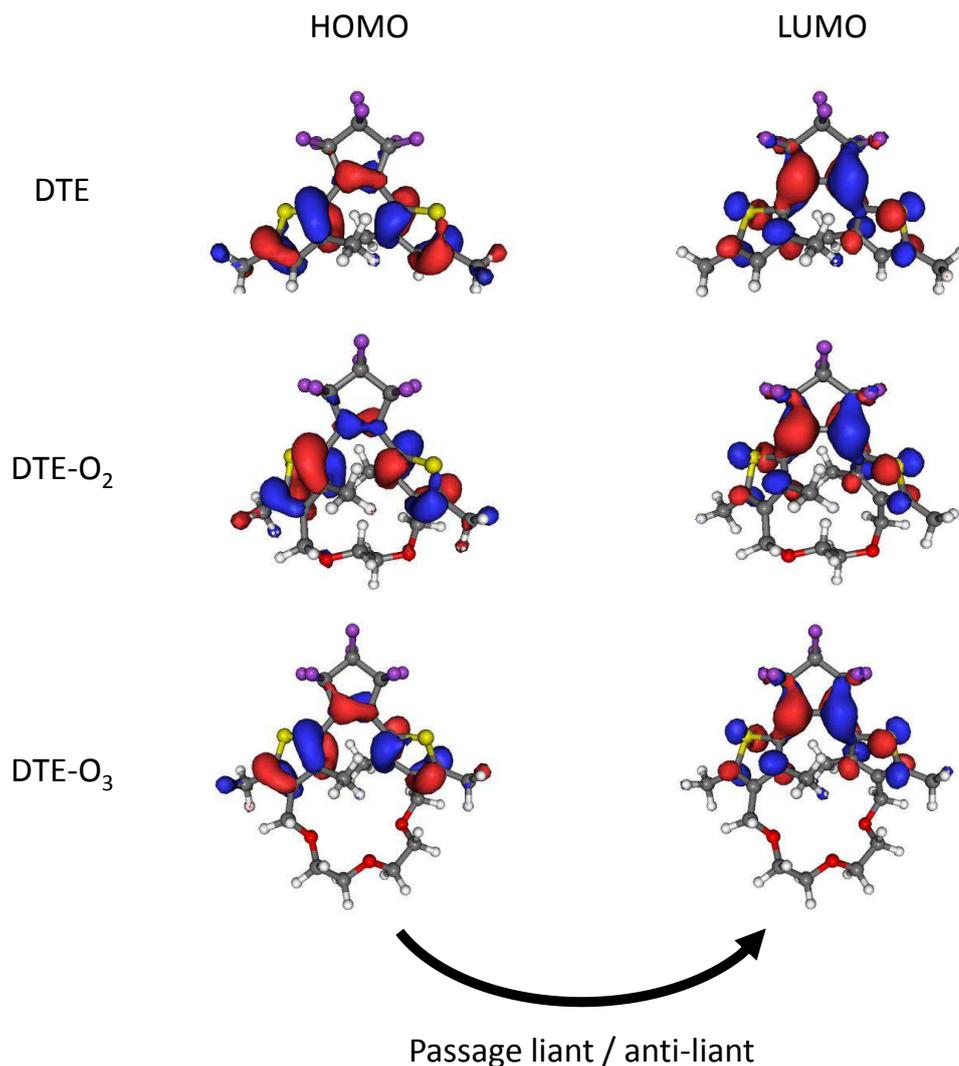


FIGURE 6.7 – Orbitales moléculaires (HOMO, LUMO) de I-DTE, I-DTE-O₂ et I-DTE-O₃.

forme fermée. Cette distance apparaît comme étant un paramètre à prendre en compte lors de la réaction photoinduite, et sera notée « d_{C-C} ».

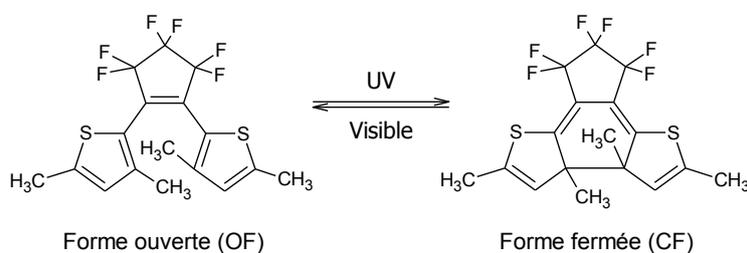


FIGURE 6.8 – Réaction d'électrocyclisation de molécules photochromes de type dithienyléthène inverse.

D'après les calculs effectués, la distance d_{C-C} de la géométrie optimisée dans S_0 est

plus grande que celle de la géométrie optimisée dans S_1 . Cela suggère l'existence d'une pente sur la SEP de S_1 qui stimule la sortie de la zone de Franck-Condon après excitation par le laser pompe, avec déplacement vers une région où d_{C-C} est plus petit. La liaison σ permettant la fermeture du cycle n'est pas formée au minimum de la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 . Cependant, les deux atomes de carbone, susceptibles de se lier, sont en meilleure position pour former la liaison dans la géométrie optimisée dans S_1 que dans la géométrie d'équilibre dans S_0 . Cela indique que cette distance est impliquée, mais pas directement, dans le mécanisme de réaction de cyclisation. Nous ne pouvons donc pas définir d_{C-C} comme étant la coordonnée réactive. La coordonnée réactive serait plutôt une déformation le long de plusieurs coordonnées associées à un transfert d'énergie non-adiabatique entre S_1 et S_0 participant au processus de photocyclisation.

Les calculs faits sur des squelettes modèles de molécules de N-DTE et I-DTE montrent qu'il existe des intersections coniques (CI : Conical Intersection) entre les SEP de S_1 et S_0 qui permettent une relaxation rapide d'un paquet d'onde entre ces deux niveaux d'énergie [47, 50] pour initier le processus de photocyclisation. Il est à noter que ces CI ne peuvent pas être atteintes en faisant seulement varier la distance d_{C-C} depuis la zone Franck-Condon de l'excitation S_0 - S_1 . Cela suggère une dynamique intrinsèquement multidimensionnelle.

Nous avons vu que l'excitation S_0 - S_1 correspond à une transition $\pi\pi^*$ localisée sur la double liaison C=C du cycle central. Il est possible de faire une analogie avec le comportement de mono-alcènes et d'alcènes cycliques. Dans ces dernières molécules, l'excitation $\pi\pi^*$ correspond à une dynamique multidimensionnelle où la torsion de la double liaison C=C est combinée à une pyramidalisation d'un des atomes de carbone. Ensuite le paquet d'onde va atteindre une CI qui va le canaliser vers les modes de vibrations de l'état fondamental [10].

Le même genre de comportement est très probablement mis en jeu dans la première étape de relaxation dans l'état excité des molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_x*. Par conséquent, la transition $\pi\pi^*$ promet un paquet d'onde sur la SEP de S_1 et va s'y propager dans toutes les directions, dans un premier temps suivant les coordonnées de torsion et de pyramidalisation. Du fait de sa propagation multidimensionnelle, il va lui être possible

d’atteindre l’intersection conique mentionnée ci-dessus et il va alors se produire un transfert rapide vers l’état fondamental. La plus rapide des constantes de temps reportées dans le tableau 6.4 explique le début de la dynamique des molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_x* excitées, et elle peut être attribuée à cette voie de relaxation. Cette constante de temps est comprise entre 120 et 190 fs pour ces molécules. Cette dynamique est 2 à 3 fois plus rapide que celle en phase condensée sur la molécule BTF6 [52]. Cela semble probable car cette étape implique des mouvements de grande amplitude, ces derniers sont beaucoup plus contraints et ralentis en solution.

Comme dis plus tôt, un grand nombre d’études en femtochimie concerne une série d’évènements non-adiabatiques se produisant de manière séquentielle. Lorsqu’un comportement bi-exponentiel est observé, il peut être expliqué de la manière suivante : la population excitée initiale relaxe rapidement vers un niveau de plus basse énergie qui lui décroît plus lentement vers un autre niveau. Cependant ici, il ne nous est pas possible d’appliquer ce genre de mécanisme, car la première constante de temps (120-290 fs) correspond à un transfert vers l’état fondamental au travers d’une CI. Le potentiel d’ionisation (IP : Ionization Potential) des molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_x* est trop haut (voir le tableau 6.1) pour être détecté par le laser de sonde après le passage au travers de la CI.

À ce niveau nous pouvons conclure que la dynamique de l’état excité des molécules I-DTE est beaucoup plus compliquée que celle des mono-alcènes et d’alcènes cycliques. En effet dans le cas présent au vu de la taille des molécules, le nombre de degrés de liberté est plus important, cela implique donc un plus grand nombre de déformations. Il est donc possible que la partie du paquet d’onde ne se trouvant pas le long des coordonnées menant à la CI va s’étendre le long des autres coordonnées de déformations sur la SEP du premier état excité. La constante de temps comprise entre 1,75 et 6,8 ps dans le tableau 6.4 correspond à l’évolution de la partie du paquet d’onde ne menant pas à la CI et relaxant vers l’état fondamental de la forme fermée.

Ce mécanisme à deux voies de relaxation peut être expliqué en termes d’efficacité de couplage entre différents modes de vibration menant à ces deux voies. Chacune des constantes de temps du tableau 6.4 est attribuée à un des canal de relaxation, ces canaux correspondent à deux différentes classes de mode de vibration du premier état excité de

l'isomère réactif. Ces modes de vibration sont peuplés par l'excitation verticale. Le temps court (quelques 100^{aine} de fs) correspond aux mouvements de la partie du paquet d'onde couplés à la CI tandis que le temps plus long (quelques ps) correspond à l'autre partie du paquet d'onde s'étalant sur la SEP de S_1 . Il est à noter que ces deux classes de modes de vibration sont découplées sur un certain temps, correspondant au temps de la deuxième décroissance.

En ce qui concerne la partie du paquet d'onde s'étalant sur la SEP, il est possible dans le même temps de peupler un mode de vibration intramoléculaire permettant le repeuplement d'un ou plusieurs modes menant à la CI. À première vue cela peut sembler surprenant, cependant la présence de ces modes découplés est supportée par la discussion sur le régime oscillatoire observé sur les signaux des PI des molécules pontées (présenté dans la suite).

Cette hypothèse de relaxation via deux canaux est aussi soutenue par des calculs faits sur les diaryléthènes modèles [47]. Après la photo-excitation, une partie du paquet d'onde est composée de modes directement couplés à l'état fondamental de la CF tandis que l'autre partie se déplace sur la SEP de S_1 et est composée par divers modes faiblement couplés à l'état fondamental.

Les décroissances bi-exponentielles observées pour chacune des molécules nous informent sur l'efficacité du couplage entre les différents modes impliqués avec la CI et donc avec l'état fondamental de la CF. Des expériences d'absorption transitoire en solution ont aussi été réalisées sur ces molécules [57], ce même mécanisme de relaxation à deux voies est aussi envisagé.

Les différents mécanismes de relaxation envisageables pour les molécules sont représentés sur la FIGURE 6.9

Le plateau observé aux temps longs

La différence énergétique entre les conformères AP et P de la molécule *I-DTE*, calculée avec la DFT, nous permet d'estimer une distribution de Boltzmann relative entre 75 et 90 % en faveur du conformère AP à la température du four. À la température finale du jet, 200 K, le ratio AP:P atteint 98:2. Cependant une détente supersonique dans l'hélium est

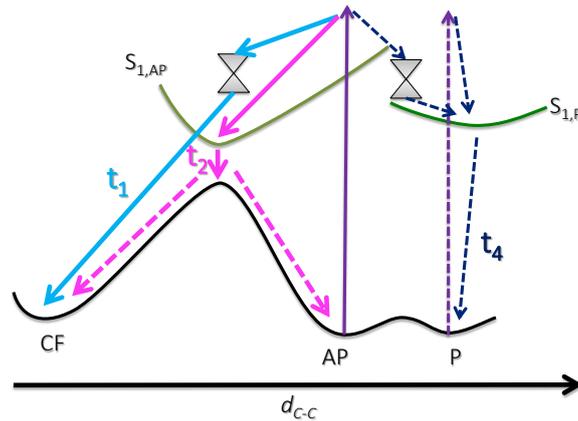


FIGURE 6.9 – Schéma des mécanismes de relaxation envisageables pour les molécules *I-DTE* et *I-DTE-O_x*.

connue pour figer les configurations des molécules en plus de les thermaliser [83, 84]. C'est pourquoi la distribution de conformères dans la détente attendue pour être comprise entre ces deux estimations, qui est fortement dominée par le conformère photoactif. Néanmoins, cela veut dire aussi qu'il y a entre 2 et 25 % de conformère non-photoactif.

Dans le tableau 6.1 (p 116) il apparaît que le conformère P peut absorber un photon pompe à 265 nm et être sondé par une absorption multiphotonique de photons sonde à 795 nm. Il est donc possible que le plateau observé sur les évolutions temporelles de *I-DTE* sur la figure 6.3-a nous informe sur la présence de ce conformère non-réactif dans le jet.

La figure 6.3 (p 120) nous montre aussi la présence de ce plateau (dans la même proportion que *I-DTE*) pour les molécules pontées *I-DTE-O₂* et *I-DTE-O₃*. À première vue cela pourrait encore une fois être attribué à la présence du conformère P dans le jet. Néanmoins des études de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) dans CDCl_3 ont été réalisées sur des molécules pontées du même type que les *I-DTE-O_x* [55], mais avec un pont chiral (voire figure 6.10) et encore plus contraignant. Ces études révèlent la présence exclusive du conformère AP. Dans notre cas les molécules sont en phase gazeuse et le pont plus flexible, donc il est possible que le pont des *I-DTE-O_x* soit moins efficace que le pont chiral. De plus les calculs théoriques préliminaires, sur *I-DTE-O₂* et *I-DTE-O₃* à 340 K, prédisent un ratio AP:P de respectivement 96:4 et 57:43. Toutefois la hauteur du plateau est approximativement la même pour les 3 molécules et représente ~ 5 à 10% du signal maximum. Cette grande différence entre les expériences et les calculs peut être

expliquée par l'existence d'une barrière suprathermique entre les deux isomères empêchant cet équilibre thermique lorsque l'on se trouve en phase condensée.

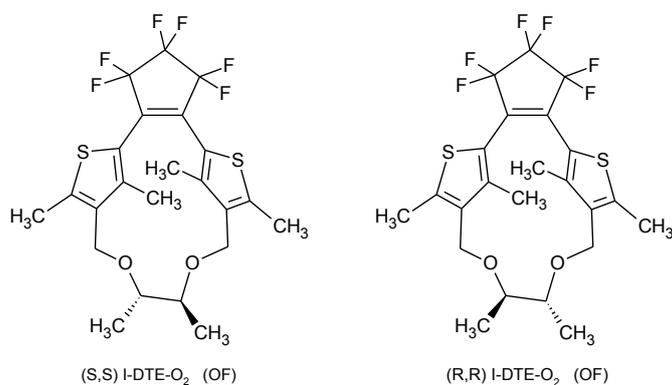


FIGURE 6.10 – Molécules I-DTE-O₂ avec des ponts chiraux.

Une autre explication à la présence de ce plateau (figure 6.3, p 120) est basée sur des calculs théoriques réalisés avec la méthode CASPT2/CASSCF(10,10)/6-31G(d) pour explorer les SEP S_0 , S_1 et S_2 de molécules modèle N-DTE et I-DTE [50]. Il apparaît qu'il existe, sur les molécules I-DTE, une CI entre la SEP de S_2 du conformère AP et la SEP du premier état excité du conformère P. Cela permet de passer de l'isomère photoactif vers le non-photoactif. Comme il a déjà été précisé dans la partie 6.3.1 l'excitation par l'impulsion pompe promeut la molécule dans son premier état excité, néanmoins les forces d'oscillateur de S_2 et S_3 sont seulement plus faibles d'un facteur 4 par rapport à celle de S_1 . Avec l'énergie fournie par la pompe (4,68 eV) il est facile d'atteindre les niveaux énergétiques S_2 et S_3 , il est donc possible de peupler initialement en petite quantité ces états, nous pouvons envisager que la population se trouvant dans S_2 passe au travers de la CI afin de peupler le premier état excité du conformère non-photoactif.

Cette explication de la présence du plateau sur les signaux de PE peut être étendue à *I-DTE-O₂* et *I-DTE-O₃*. Cette troisième voie de relaxation se ferait en parallèle des deux autres voies décrites précédemment, et est représenté sur la FIGURE 6.9. Cependant cette voie est assez contraignante pour atteindre la CI entre l'état S_2 du conformère AP et le premier état excité du conformère P. C'est pourquoi nous nous attendons à ce que le rapport de branchement de cette troisième voie de relaxation, c'est-à-dire la hauteur du plateau par rapport au signal maximum, soit très sensible à l'énergie du photon de pompe.

Régime oscillatoire

Le régime oscillatoire des molécules pontées est presque uniquement visible sur les évolutions temporelles des PI. Cela apparaît clairement lorsque nous comparons les figures 6.3 (p 120) et 6.6 (p 125) : de larges oscillations bien résolues apparaissent sur la figure 6.6, et de très petites oscillations, proche de la limite expérimentale, sont observables sur la figure 6.3 pour *I-DTE-O₂* tandis que le rapport signal/bruit ne nous permet pas de conclure pour les autres molécules pontées. Ce régime oscillatoire observé sur les signaux des PI correspond à une modulation du deuxième déclin par des oscillations d'environ 1,1 ps ($\sim 35 \text{ cm}^{-1}$).

Lorsque nous considérons l'ensemble du signal des PI (totalité du spectre de masse) de *I-DTE-O₂*, il apparaît que la contribution des nombreux fragments qui ne sont pas ou très peu modulés, amortit les oscillations et réduit de ce fait leurs amplitudes relatives brouillant les oscillations. C'est donc une forte indication que les oscillations sont liées à une variation périodique de l'efficacité de l'ionisation en fonction du délai pompe-sonde due à la modulation de la section efficace d'ionisation en fonction de la géométrie de la molécule. Cette observation est en accord avec le diagramme énergétique présenté sur la figure 6.11. Ce dernier montre une quasi résonance à une ionisation à trois photons sonde pour *I-DTE-O₂* (diagramme du milieu) à partir de la géométrie d'équilibre de l'état S_1 (noté $S_{1,opt}$ sur la figure) et qui n'est pas conservée dans les autres géométries, comme par exemple dans la région Franck-Condon qui est représentée sur la figure. Les oscillations autour de la géométrie d'équilibre de l'état S_1 résultent donc d'une modulation en phase de la section efficace d'ionisation. Malheureusement il n'est pas possible de discuter plus des oscillations présentes pour la molécule *I-DTE-O₂* à cause de l'effet de brouillage discuté plus tôt. En revanche les oscillations présentes pour la molécule *I-DTE-O₃* sont plus intéressantes puisque cet effet de brouillage n'a pas lieu ici.

Les énergies calculées pour *I-DTE-O₃* sont comparables à celles calculées pour *I-DTE-O₂*, cependant il existe des différences quantitatives. En effet, une autre résonance existe au niveau des premiers états excités de l'ion qui permet l'absorption d'un quatrième photon sonde pour une géométrie spécifique. C'est pourquoi lorsque la molécule excitée de *I-DTE-O₃* oscille autour de la géométrie d'équilibre de l'état S_1 , il est possible de

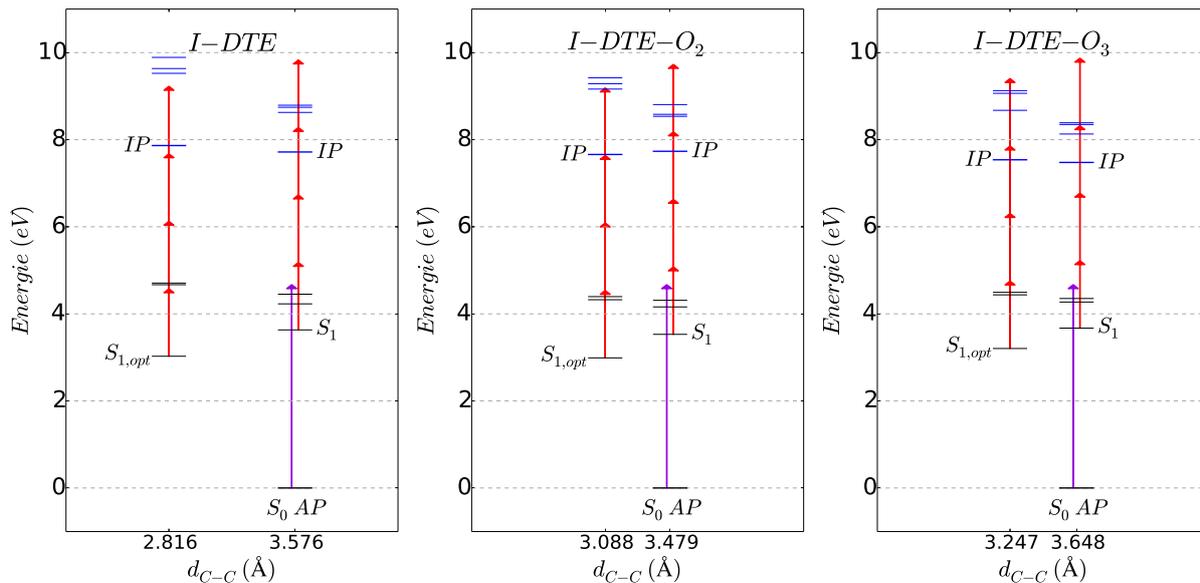


FIGURE 6.11 – Diagramme énergétique de *I-DTE*, *I-DTE-O₂* and *I-DTE-O₃*, fait à partir des données du tableau 6.1 et du tableau 6.2. Les flèches violettes correspondent à l'énergie d'un photon à 265 nm (4,67 eV), les flèches rouges correspondent à l'énergie d'un photon à 795 nm (1,56 eV).

l'ioniser avec quatre ou trois photons sonde si la résonance est active ou non. Lorsque le quatrième photon est absorbé, il y a suffisamment d'énergie pour permettre à l'ion de se fragmenter, d'où le transfert de population du parent vers le fragment. Ce mécanisme agit comme un aiguillage entre le parent et le fragment et génère l'opposition de phase sur les oscillations qu'il est possible de voir sur la figure 6.6 pour *I-DTE-O₃* entre le signal du parent et du fragment.

Le régime oscillatoire observé sur la figure 6.6 décroît avec la même constante de temps que le deuxième déclin. Deux mécanismes sont envisageables afin de décrire cette relaxation couplée. Nous pouvons soit considérer une relaxation vibronique directe vers l'état fondamental [85], soit ces oscillations sont couplées avec des modes ciblant la CI. Dans ce dernier cas ce couplage vibrationnel induit une relaxation directe vers l'état fondamental de la CF, mais cela nécessite une redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle vers des modes actifs de la réaction de cyclisation.

De manière générale au sein d'une molécule, un régime oscillatoire se met en place lorsque la pompe excite de façon cohérente plusieurs niveaux vibrationnels qui battent ensemble. Ces niveaux peuvent appartenir au même mode de vibration [86] ou à différents modes [87]. Dans le premier cas les 35 cm^{-1} qui sont associés aux oscillations de 1,1 ps

peuvent correspondre à l'énergie de ce mode, tandis que dans le deuxième cas cela correspondrait à la différence d'énergie entre deux modes. Ces deux cas ont pu être étudiés à partir de calculs théoriques. Le spectre de vibration calculé de la géométrie d'équilibre de $S_{1,opt}$ montre qu'il existe des modes de très basses énergies compatibles avec les 35 cm^{-1} ; il est aussi possible d'observer trois modes dans la région de $1\,270\text{-}1\,370 \text{ cm}^{-1}$, qui sont séparés $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$. Bien qu'il ne soit pas possible de discriminer l'une ou l'autre des situations, une discussion est néanmoins nécessaire puisque l'implication en termes d'amortissement des oscillations n'est pas la même dans les deux cas.

Dans la situation où les oscillations sont dues à l'excitation de plusieurs quantas ayant des mouvements de grandes amplitudes, le paquet d'onde peuplé est probablement composé d'autres modes de plus hautes énergies. En effet, l'excès d'énergie apporté par l'excitation est de l'ordre de $12\,500 \text{ cm}^{-1}$ et peut difficilement être contenue dans le mode de basse énergie. De plus, l'énergie stockée dans ce dernier mode n'est pas assez élevée pour atteindre la barrière menant à la CI. Le déclin observé de l'excitation électronique a peu de chance d'être couplé à un ou plusieurs modes de hautes énergies ciblant la CI. Un couplage direct avec l'état fondamental (couplage vibronique) est plus à envisager. Puisque les oscillations du mode de basse énergie sont amorties au même rythme que celui de l'excitation électronique, ce mode doit essentiellement être découplé d'autres modes, sinon son déclin serait plus rapide.

Dans la seconde situation, où 3 modes de hautes énergies sont peuplés de manière cohérente, la redistribution de l'énergie contenue dans ces modes se ferait beaucoup plus lentement que le passage au travers de la CI. Ainsi, au fur et à mesure que l'énergie contenue dans ces modes « fuit » vers des modes couplés à la CI, la population de la molécule dans l'état excité diminue. Des oscillations ont aussi pu être observées sur la réaction de cycloreversion (ouverture du cycle) de 1,2-bis(2-méthylbenzo[b]thiophen-3-yl)hexafluorocyclopentène (*BTF6*) en solution dans du *n*-hexane [88]. Ce comportement est apparemment similaire à celui observé dans l'étude menée sur les molécules *I-DTE-O_x*, bien qu'il ne soit toujours pas clair en ce qui concerne le mode de vibration impliqué.

Comme dernière remarque, le fait est qu'aucune oscillation n'est observable sur les signaux de PI de la molécule modèle *I-DTE* ne signifie pas qu'il n'existe pas de paquet

d’onde oscillant dans la dynamique de l’état excité de cette molécule. Le pont des molécules pontées n’est pas à l’origine du régime oscillant. La perte de ce pont après l’ionisation révèle la présence d’un régime oscillant au sein de la molécule. L’absence de ce pont dans la molécule modèle *I-DTE* s’oppose donc à l’observation de possible oscillations.

6.4 Conclusion

La dynamique de relaxation électronique d’un ensemble de molécules appartenant à la famille des I-DTE a été étudiée par spectroscopie résolue en temps de PE et de PI, en utilisant respectivement l’imagerie de vitesse et la spectrométrie de masse à temps de vol. Un dispositif pompe (@265 nm) - sonde (@795 nm) femtoseconde a été utilisé afin d’étudier le système photochrome isolé en phase gazeuse. Ce dernier a été sondé par une ionisation multiphotonique. Diverses molécules non-pontées et pontées, avec différentes longueurs de pont, ont été étudiées. Les résultats expérimentaux ont été complétés avec divers calculs de DFT et de TD-DFT. Ces derniers ont été couplés à des calculs de dynamique moléculaire afin d’avoir plus d’informations sur les états électroniques des molécules neutres ou ionisées, dans différentes géométries.

Nous avons trouvé que la relaxation électronique s’effectue avec deux constantes de temps. Ceci n’a pas été simplement interprété comme une relaxation unique se produisant en deux étapes comme « d’habitude » en femtochimie. Mais cela a plutôt été interprétée comme une relaxation se produisant avec deux voies de relaxations parallèles, cette explication est aussi suggérée par des calculs théoriques sur des diaryléthènes modèles [47]. Dans un premier temps, après l’excitation le paquet d’onde se séparerait en deux parties, et dans un second temps chacune de ces parties aurait sa propre relaxation associée avec un temps de décroissance. Le premier temps très rapide, de l’ordre de la centaine de femtosecondes, est associé à la relaxation de la partie du paquet d’onde passant au travers d’une intersection conique pour se retrouver dans l’état fondamental de la CF. Le deuxième temps plus long, de l’ordre de quelques picosecondes, est attribué à la relaxation vers l’état fondamental de la CF de l’autre partie du paquet d’onde via des couplages vibroniques. Cette dernière relaxation peut être directe ou non après un transfert intramoléculaire d’énergie de vibration vers des modes qui seraient couplés à la CI. Un régime oscillatoire est créé suite à l’excitation de la molécule par l’impulsion laser de pompe.

La partie centrale de ce travail repose sur la séparation du paquet d'onde initial en deux parties distinctes, impliquant donc une relaxation électronique via deux chemins parallèles. Il est fort probable que ce mécanisme s'applique à toute la famille des dithienyléthènes et d'autres classes de molécules photochromes telles que les diaryléthènes.

En outre, nous supposons qu'en phase cristalline une telle distorsion des molécules menant à la CI n'est pas envisageable. Le seul mécanisme possible serait donc le couplage vibronique. Les principales conditions du photochromisme en phase solide reposent dans un premier temps sur la position relative du minimum de S_1 et dans un second temps sur la taille de la barrière entre l'état fondamental de la OF et de la CF.

Quatrième partie

Dynamique d'excitons

Dynamique d'excitons dans des agrégats d'argon

La proximité de molécules ou d'atomes identiques conduit à un couplage entre leurs états électroniques. Dans la phase condensée, des bandes formées sont appelées bandes excitoniques. Ces bandes ont pour origine le couplage entre un très grand nombre de constituants. Ce type de structure peut aussi bien intervenir dans des processus biologiques [89] que dans des dispositifs de photoconversion [90]. Malgré cette importance, le processus de formation et la dynamique de telles structures ne sont pas très bien compris, c'est ce qui a motivé cette étude.

Les bandes excitoniques ont des propriétés qui dépendent fortement de la nature des états électroniques couplés, et du couplage entre ces états. Nous avons choisi d'étudier le processus de relaxation de cette énergie délocalisée, dans un milieu confiné qui est celui des agrégats. Dans une première approche de cette problématique, le constituant modèle que nous avons choisi est l'atome d'argon. Le spectre d'excitation de fluorescence de l'agrégat réalisé sur synchrotron [91,92] montre, dès la centaine d'atomes (résultat reproduit sur la FIGURE 7.1), des états excitoniques proches de ceux observés dans les matrices [93]. En particulier, cela permet d'attribuer les états de surface et les états de volume de l'agrégat.

À ce jour, la dynamique de relaxation électronique des agrégats n'a été que peu étudiée. Notons tout de même un engouement récent pour l'étude de la relaxation résolue en temps d'agrégats d'hélium [94–97]. En revanche, l'étude de la relaxation de matrice de gaz rare

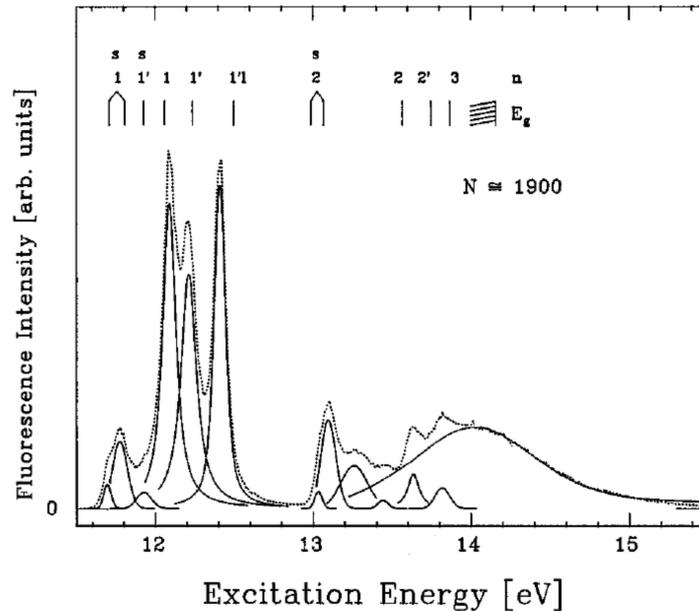


FIG. 2. Fluorescence excitation spectrum (\cdots) and fitted curves ($—$) of large Ar_N clusters containing on average 1900 atoms. Exciton energies (Ref. 14) and the band gap E_g of solid Ar are indicated at the top of the figure. Surface states are denoted with (s); longitudinal branches of the bulk excitons with (l).

FIGURE 7.1 – La Ref. 14 mentionnée dans la légende est ici la référence [93]. Copie avec la permission de la référence [91]. Copyright 1996, *AIP Publishing LLC*.

a été très largement explorée [98], en particulier l'éjection d'atomes excités a été observée et caractérisée [98–101]. Deux mécanismes d'éjection ont été proposés [102, 103] pour interpréter ces résultats :

- L'éjection par la cavité (CE) dont l'origine est l'affinité électronique négative des atome d'argon (-0,4 eV). De ce fait, dans la géométrie de l'état fondamental, un atome excité subit une interaction répulsive de la part de son environnement. Si l'atome est en surface cela conduit à une éjection.
- La dissociation de l'excimère (ED) qui peut se comprendre comme une dissociation électronique suite à une excitation sur un état électronique répulsif.

Les travaux menés durant cette thèse sont très similaires dans le principe à ceux décrits dans les chapitres précédents sur la dynamique ultrarapide des molécules photochromes. La différence c'est qu'ici l'excitation a lieu via un processus à 3 photons pompe à 266 nm non résonnante de l'agrégat d'argon. Ceci conduit à une excitation vers des états électroniques présents dans la bande centrée à 14 eV qui apparaît sur la FIGURE 7.1 [91]. Nous avons sondé l'évolution de la relaxation électronique de cette excitation au cours du temps

par ionisation avec une sonde femtoseconde à 800 nm, couplée à de la spectroscopie de photoélectrons (PE).

L'utilisation de l'ionisation comme sonde nous impose de prendre garde aux effets de celle-ci. La dynamique d'ionisation a largement été étudiée en synchrotron sur les gaz rare, par spectroscopie de fluorescence [91, 104], par spectroscopie de photoélectrons [105–107] et par des techniques de coïncidence [108]. Si nous écartons les expériences d'ionisation multiple des agrégats, les études utilisant des lasers ultra-rapides sont plutôt rares [15].

7.1 Résultats expérimentaux

Les aspects énergétiques jouent un grand rôle dans l'exploitation des résultats rapportés ci-dessous. Dans la mesure où la longueur d'onde du serveur laser varie selon les réglages et les alignements du laser, celle-ci n'est pas exactement la même tous les jours et varie de quelques nanomètres autour de 266 nm. Les expériences rapportées ci-dessous n'ont pas toutes été faites le même jour. Nous indiquons donc systématiquement la longueur d'onde à laquelle opérait le laser au moment de l'expérience. Il en est de même pour le laser de sonde dont la longueur d'onde varie d'un jour à l'autre autour de 800 nm.

7.1.1 Étude spectroscopique des photoélectrons

Le spectre de PE des agrégats d'argon obtenu par interaction entre le faisceau d'agrégats et le laser femtoseconde de pompe à 264,6 nm focalisé est représenté sur la FIGURE 7.2. L'énergie de photons correspondante est de 4,686 eV et la largeur à mi-hauteur mesurée de 36 meV. Les phénomènes observés, issus de l'interaction entre les atomes ou les agrégats d'argon et la lumière, sont donc issus d'une absorption multiphotonique portant ainsi l'énergie mise en jeu à 14,059 eV pour l'absorption de 3 photons et 18,746 eV pour 4 photons.

Nous observons trois contributions sur la FIGURE 7.2 :

- une première bande fine et fortement polarisée verticalement, parallèlement à la polarisation du laser (nommée bande S1),
- une seconde bande plus large et isotrope (S2),
- et pour finir une fine distribution d'électrons d'énergie faible (S3).

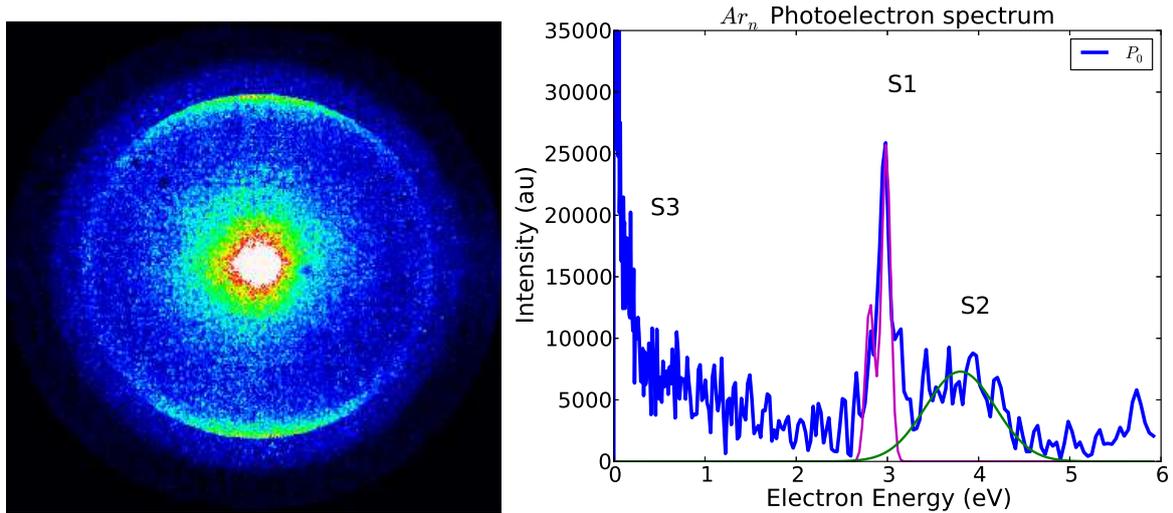


FIGURE 7.2 – À gauche, image de la distribution de vitesses des PE suite à une ionisation multiphotonique à 264,6 nm des agrégats d'argon. À droite, le spectre de PE associé. Sur le spectre, la bande S1 correspond aux PE éjectés provenant de l'ionisation d'atomes d'argon libres et les bandes S2 et S3 correspondent aux PE issues de l'ionisation des agrégats. La courbe violette correspond au spectre attendu pour l'atome libre sur la base du spectre laser mesuré. La bande verte est présentée pour guider les yeux.

La bande S1 est centrée à 2,99 eV, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 115 meV. Cette bande informe sur la résolution du spectromètre de PE (VMI) qui est meilleure que $\frac{\Delta E}{E} = 4\%$, ce qui est une très bonne résolution pour ce type de dispositif. La décomposition pBASEX de cette bande donne des coefficients $\beta_2 = 1,9 \pm 0,1$, $\beta_4 = 1,65 \pm 0,1$, $\beta_6 = 0,9 \pm 0,1$ et $\beta_8 = 0,0 \pm 0,2$.

La bande S2 se situe autour de 4 eV et s'étale jusqu'à environ $4,6 \pm 0,1$ eV. La décomposition pBASEX de cette bande donne des coefficients $\beta_{2n \leq 8} = 0,0 \pm 0,2$ ce qui confirme l'émission isotrope observée sur l'image.

La dernière bande, S3, constituée d'électrons d'énergie faible peut être ajustée par une superposition de deux exponentielles décroissantes d'énergie 3 ± 1 meV et 140 ± 20 meV. Converties en températures, ces énergies correspondent respectivement à 35 ± 12 K et 1600 ± 250 K.

7.1.2 Étude résolue en temps des photoélectrons

Afin de comprendre les mécanismes de relaxation des excitons peuplés dans les agrégats après une excitation par l'absorption de 3 photons pompe à 265,5 nm, nous avons sondé

cette relaxation par une absorption multiphotonique à 795 nm. Dans cette étude, les polarisations de la pompe et de la sonde sont parallèles. La dynamique de relaxation a été enregistrée pour des délais pompe-sonde allant jusqu'à plus de 300 ps. L'évolution dans les 15 premières picosecondes de la dynamique sont présentées sur la FIGURE 7.4. Plusieurs observations peuvent être faites sur cette figure, selon le délai pompe-sonde considéré : délais négatifs, corrélation croisée, délais inférieurs à 5 ps, puis délais supérieurs à 5 ps.

À des temps négatif et à la corrélation croisée des lasers

Le spectre de PE dépendant du temps est présenté en FIGURE 7.3, autour de la zone de la corrélation croisée des lasers. Aux temps négatifs, nous retrouvons le spectre « pompe seule » de la FIGURE 7.2.

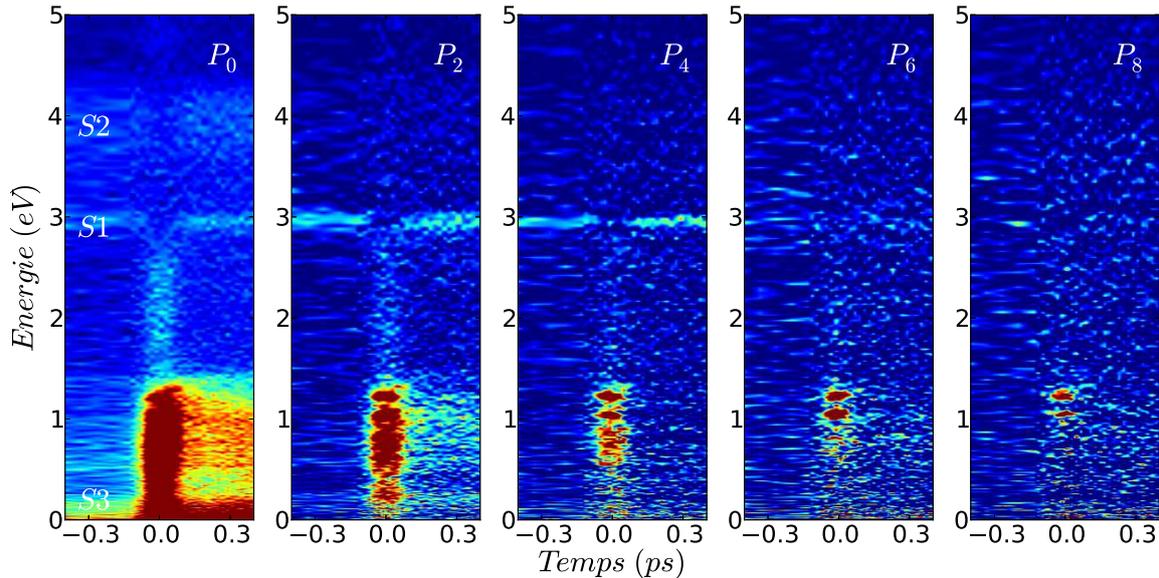


FIGURE 7.3 – Évolution des spectres de photoélectron aux temps courts, pour différents ordres de polarisation.

Lors de la superposition temporelle des deux lasers (« temps zéro »), nous pouvons observer différents effets sur toutes les gammes d'énergie. Tout d'abord, notons une nette déplétion du signal de la bande S1. Ensuite, des pics extrêmement polarisés à 1,05 et 1,23 eV apparaissent sur une bande large et moins polarisée centrée autour de 0,73 eV, se terminant autour de 1,45 eV. Cette bande, dont un doublon est observé avec un photon de plus, centré à 2,3 eV, s'explique par une ionisation résonnante des agrégats par des processus $[3+1']$ et $[3+2']$. Et pour finir, nous notons aussi une augmentation de l'intensité

du signal de PE d'énergie faible sans modification de sa structure énergétique.

Évolution à des temps inférieurs à 5 ps

Un premier phénomène est visible sur les images de la FIGURE 7.4, il se produit dans les cinq premières picosecondes après l'excitation et correspond à une diminution de l'énergie des PE éjectés en fonction du temps. Une bande large, s'étendant approximativement de $0,55 \pm 0,05$ à $1,35 \pm 0,05$ eV au niveau de la corrélation croisée, relaxe à une vitesse d'environ 1 eV par picoseconde. Il est aussi possible d'observer sur la même image un doublon de cette bande produit par l'absorption d'un photon sonde de plus (1,57 eV de plus en énergie) par l'agrégat. Cette deuxième bande décroît parallèlement à la première. L'absorption du photon supplémentaire permet de sonder des états électroniques plus profonds, nous observons que la relaxation en énergie s'étend sur une amplitude d'environ 2,7 eV, et celle-ci se fait à la même vitesse ($\sim 1 \text{ eV.ps}^{-1}$) que la bande à un photon de moins.

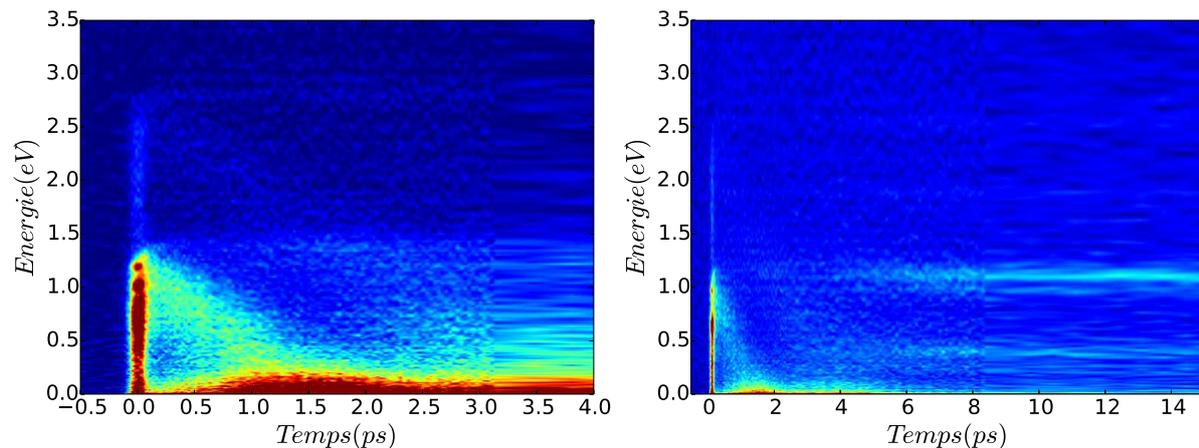


FIGURE 7.4 – Évolution de la relaxation énergétique des agrégats d'argon, en ordonnée est représentée l'énergie des PE, le temps en abscisse correspond au délai entre les impulsions pompe et sonde, qui sont respectivement à 265 et 795 nm. Le signal présent avant la corrélation croisée des lasers a été retiré afin de n'observer que le signal issu du processus pompe-sonde. Sur l'image de gauche sont présentées les premières picosecondes, et sur celle de droite est présentée la suite de l'évolution jusqu'à 15 ps.

Évolution à des temps supérieurs à 5 ps

Le deuxième phénomène observable est l'apparition de bandes à des énergies bien définies à partir de 5 ps (voir la FIGURE 7.4), celles-ci restent présentes pendant toute la gamme de temps explorée (jusqu'à plus de 300 ps). Afin d'identifier ces bandes, et

d'améliorer le rapport signal/bruit, nous avons sommé l'ensemble des spectres de PE enregistrés aux différents délais pompe-sonde où les bandes sont présentes, c'est-à-dire pour des délais pompe-sonde allant de 8 ps à 300 ps. Le spectre de PE ainsi obtenu est représenté sur la FIGURE 7.5 sur lequel il est possible d'observer 4 bandes numérotées de 1 à 4.

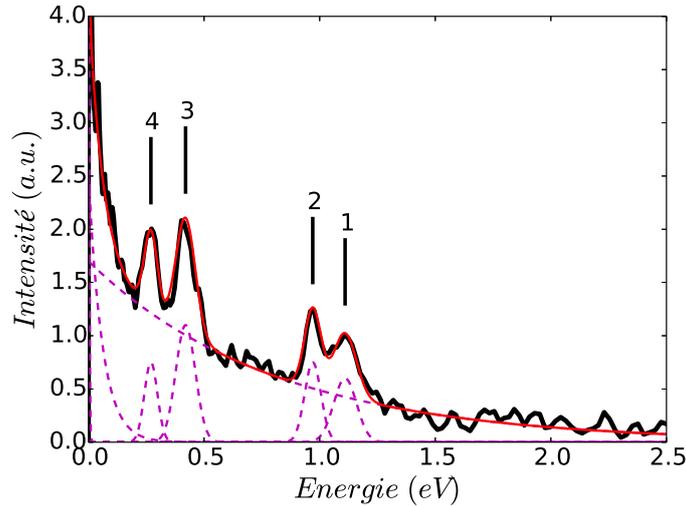


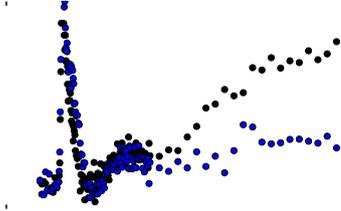
FIGURE 7.5 – Somme des spectres de PE enregistrés entre 8 et 300 ps. La ligne noire correspond aux données expérimentales, la ligne rouge correspond à la fonction d'ajustement composée de différentes fonctions représentées en pointillées.

Le spectre de PE de la FIGURE 7.5 a été ajusté à l'aide d'une combinaison linéaire de deux exponentielles décroissantes et de quatre gaussiennes. Les exponentielles représentent respectivement le signal des électrons d'énergie faible et le signal d'une large distribution en énergie de PE tandis que les gaussiennes permettent de reproduire les différentes bandes d'énergie. Les paramètres d'ajustement de ces quatre gaussiennes sont reportés dans le TABLE 7.1.

	Gauss		E_{PE} (eV)	t_{app} ps
	fwhm (eV)	Center (eV)		
Bande 1	0,188	1,110	1,37	4
Bande 2	0,104	0,968	0,97	4-6
Bande 3	0,118	0,420	0,44	2
Bande 4	0,094	0,270	0,28	2

TABLE 7.1 – Paramètres des quatre gaussiennes composant la fonction d'ajustement des spectres de PE de la FIGURE 7.5, E_{PE} est l'énergie des PE éjectés attendue et t_{app} le délai à partir duquel les différentes bandes commencent à apparaître.

L'évolution temporelle de l'intensité de chaque bande (c'est-à-dire l'intensité de chacune des gaussiennes) en fonction du délai pompe-sonde est présentée sur la FIGURE 7.6, pour le signal total ainsi que pour la composante polarisée d'ordre 2 (P_2).



7.1.3 Étude résolue en temps des photoions

Nous observons maintenant le signal des photoions en utilisant l'imagerie de vitesses des photoions (PI), ceci renseigne sur la distribution de vitesses des ions créés par la sonde. Deux ions sont observés : Ar^+ et Ar_2^+ .

Imagerie de vitesse des PI Ar^+

Nous avons suivi l'évolution des spectres de PI en fonction du délai pompe-sonde. L'image des PI de Ar^+ sommée, sur l'ensemble des délais pompe-sonde après la corrélation croisée des lasers, est présentée sur la FIGURE 7.7. Comme sur l'image des PE (FIGURE 7.2, p 144), nous remarquons que l'image des PI de Ar^+ est légèrement polarisée.

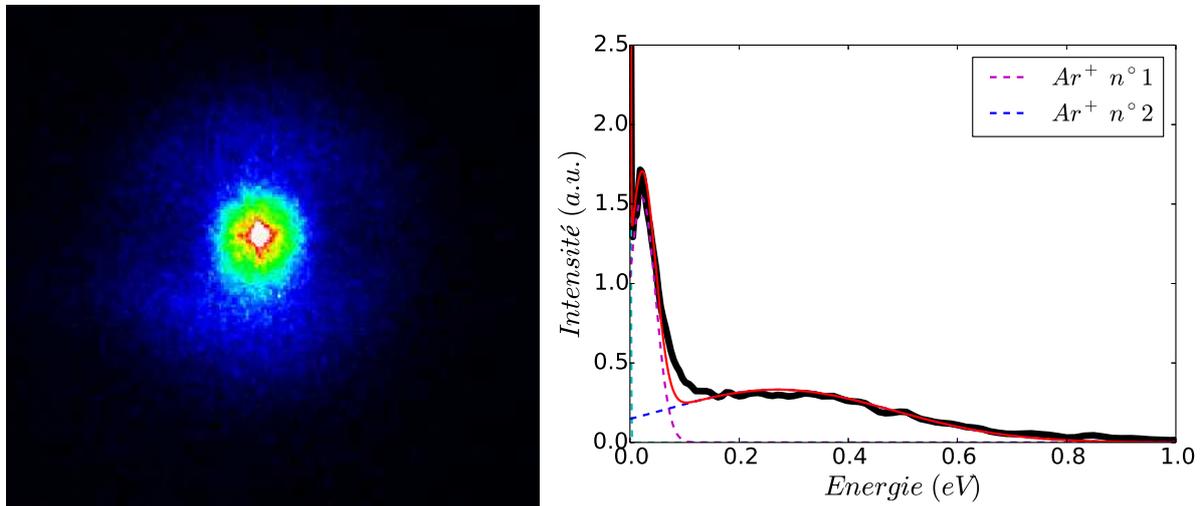


FIGURE 7.7 – À gauche l'image de PI et à droite spectre d'énergie des PI associés de Ar^+ . Ces données sont obtenues par sommation sur l'ensemble des délais pompe-sonde mesurés.

Sur la FIGURE 7.7-b, le spectre des PI présenté nous donne des informations sur la distribution de vitesses des ions Ar^+ . Il a pu être ajusté à l'aide d'une exponentielle décroissante et de deux gaussiennes. L'exponentielle sert à reproduire le signal intense de PI provenant des atomes d'argon isolés dans le jet. En effet lors de la détente supersonique, il est possible qu'un certain nombre d'atomes d'argon ne se condense pas ou se soit évaporé des agrégats et ces atomes se retrouvent donc isolés dans la bouffée de gaz. Tous ces atomes isolés ne sont donc pas refroidis de la même manière lors de la détente, cela introduit une distribution d'énergie interne des atomes d'argon isolés. La largeur de cette distribution traduit la distribution thermique dans le jet. Tandis que chacune des gaussiennes reproduit

une distribution de vitesses d'une catégorie de PI. Les paramètres d'ajustement de ces gaussiennes sont reportés dans le TABLE 7.2. La première distribution de vitesses est assez étroite et faible en énergie tandis que la deuxième est beaucoup plus étalée et est décalée vers des plus hautes énergies.

	Gauss		Apparition
	$\frac{1}{2}$ fwhm (meV)	Center (meV)	ps
Distribution Ar^{+} -1	40	20	3-4
Distribution Ar^{+} -2	350	210	2-3
Distribution Ar_2^{+} -1	50	0	4-5
Distribution Ar_2^{+} -2	170	0	4-5

TABLE 7.2 – Paramètre des fonctions d'ajustement des spectres de PI de Ar^{+} de la FIGURE 7.7 et de Ar_2^{+} de la FIGURE 7.9.

Les évolutions temporelles de ces deux distributions sont représentées sur la FIGURE 7.8. Il apparaît très clairement que les deux distributions n'ont pas la même dynamique. La distribution 1, représentant la distribution des énergies faibles, montre une résonance au niveau de la corrélation croisée des lasers, cela correspond à des processus d'ionisation spécifiques déjà évoqués. Ce signal de PI augmente à partir de 3-4 ps et présente une croissance rapide jusqu'à environ 9 ps suivie d'une progression plus lente. Nous pouvons noter par ailleurs une augmentation du signal de la distribution 2 à partir de 2-3 ps, cette distribution représente les PI éjectés avec une plus grande distribution d'énergie cinétique. Cette progression s'arrête vers 7 ps pour atteindre un plateau.

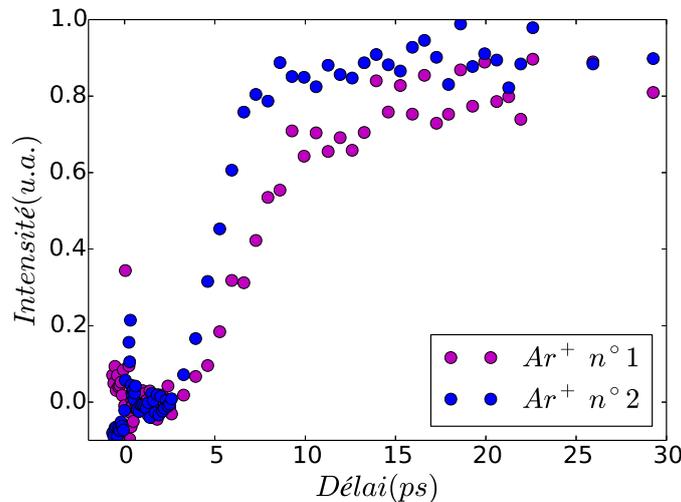


FIGURE 7.8 – Évolution des deux distributions de vitesses des PI de Ar^{+} .

Imagerie de vitesse des PI Ar_2^+

De même que pour les PI Ar^+ , la FIGURE 7.9 représente la somme des images obtenues sur tous les délais pompe-sonde après la corrélation croisée des lasers, cette image n'est pas du tout polarisée. Sur cette figure se trouve le spectre d'énergie de PI correspondant à l'image. Ce dernier peut être ajusté par deux gaussiennes dont les paramètres sont représentés dans le TABLE 7.2. La distribution est ici beaucoup moins étendue que pour les PI Ar^+ . Évidemment la première composante (l'exponentielle décroissante) de la FIGURE 7.7-b qui était liée aux atomes d'argon isolés du faisceau n'apparaît pas.

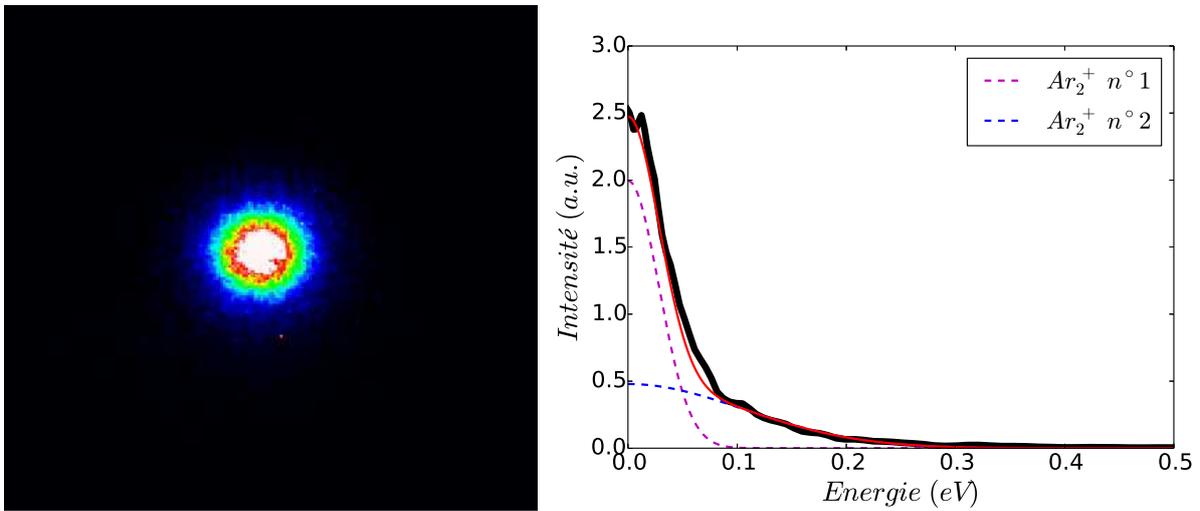


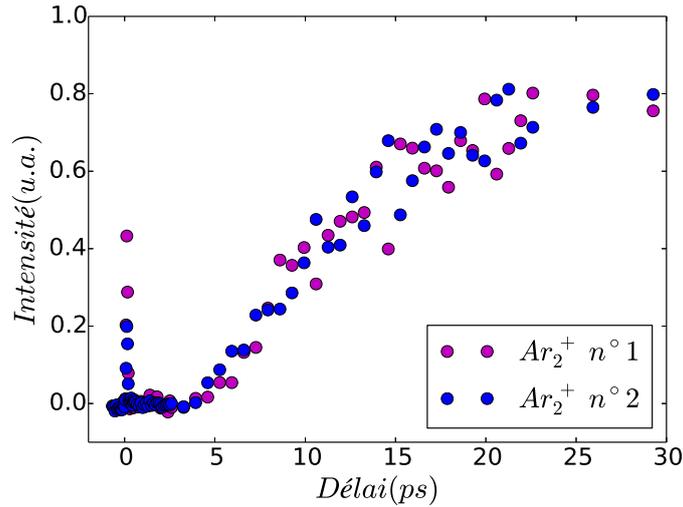
FIGURE 7.9 – À gauche l'image de PI et à droite le spectre d'énergie des PI associés de Ar_2^+ . Ces données sont obtenues par sommation sur l'ensemble des délais pompe-sonde mesurés.

Les évolutions des deux contributions observées sont présentées sur la FIGURE 7.10. Nous notons que ces évolutions se superposent, montrant ainsi que la forme observée est caractéristique d'un processus physico-chimique unique. L'apparition du signal semble débiter vers 4-5 ps pour progresser continûment jusqu'à atteindre un plateau vers 25 ps.

7.2 Discussion

7.2.1 Ionisation des atomes d'argon isolés

La première énergie d'ionisation de l'argon est de 15,7596 eV ($^2P_{3/2}$). 4 photons à 264,6 nm (4,686 eV et de largeur à mi-hauteur 36 meV) sont donc nécessaires pour ioniser


 FIGURE 7.10 – Évolution des deux distributions de PI de Ar_2^+ .

un atome d'argon (énergie totale de 18,745 eV). Les PE issus de cette ionisation sont donc attendus avec une énergie de 2,99 eV. Nous pouvons donc attribuer la bande 1 du spectre à une couleur de la FIGURE 7.2 à une distribution de PE provenant de l'ionisation des atomes d'argon isolés dans le jet. Il n'existe pas d'état relais accessibles à l'énergie de deux photons (9,373 eV). À trois photons (14,059 eV), les états de Rydberg proches en énergie ne sont pas non plus accessibles par une telle transition à trois photons. Il s'agit donc d'une transition $[4+0']$.

Au moment de la corrélation croisée des lasers, la bande 1 de la FIGURE 7.3 disparaît. Ceci est dû à l'ouverture de nouveaux canaux d'ionisation non résonants qui entrent en compétition avec l'ionisation issue de la pompe seule $[4+0']$. En particulier, la possibilité d'avoir une ionisation $[3+n']$ ou $[2+m']$ entre en compétition avec ce canal $[4+0']$ et explique sa chute. En effet, la sonde a une énergie par impulsion nettement plus forte que celle de la pompe, ce qui donne du poids aux processus multiphotoniques impliquant la sonde au détriment de la pompe.

Par ailleurs, nous notons l'apparition d'un signal hautement polarisé à 1,05 et 1,23 eV dont l'écart de 0,18 eV permet de l'attribuer au doublet spin-orbite de l'argon atomique ionisé. Cependant les énergies attendues pour un processus $[3+2']$ sont de 1,19 et 1,37 eV. Cet écart de 140 meV s'explique par un effet de potentiel pondéromoteur, lié au fait que les deux lasers sont superposés et la sonde à 800 nm est focalisée [109]. Le potentiel pondéromoteur à 800 nm s'exprime par la relation $U_p(eV) = 5,952 \times I(10^{14}W.cm^{-2})$ ce qui

nous conduit à une intensité au point focal de $I = 2,3 \cdot 10^{12} \text{W.cm}^{-2}$ ce qui est compatible avec nos conditions laser.

7.2.2 Ionisation des agrégats à une couleur

La bande S2 du spectre de PE à une couleur (FIGURE 7.2) est attribuée à la distribution d'agrégats. En effet, le potentiel d'ionisation vertical de l'agrégat est plus bas que celui de l'ion car, à géométrie fixe, l'ion formé est stabilisé par la polarisation des atomes constituant l'agrégat. L'ionisation verticale est mesurée à partir de 0,6216 eV sous le seuil de l'atome [110], avec une largeur à mi-hauteur d'environ 0,15 eV. Lorsque l'on passe du dimère à l'agrégat, nous pouvons estimer que cet étalement en énergie induit dans l'agrégat un élargissement homogène et du même ordre de grandeur.

Le potentiel d'ionisation adiabatique est plus bas encore car, dépourvu de l'un de ses électrons, l'ion Ar^+ n'est plus à couche complète et possède alors des propriétés chimiques différentes. Il peut en particulier se lier à ses voisins pour former l'ion moléculaire Ar_2^+ . Par exemple, pour le dimère d'argon le potentiel d'ionisation adiabatique est 1,3136 eV plus bas que celui de l'atome [106], alors que l'énergie moyenne de la transition va varier en fonction du nombre d'atomes impliqués par polarisation autour de la charge. Cela conduit donc à un élargissement inhomogène, principalement issu d'un effet de surface. Tous ces effets expliquent, dans l'agrégat, la largeur de la bande de PE observée qui relaxe (environ 1 eV).

Le spectre de PE correspondant à l'agrégat montre ici un seuil d'ionisation adiabatique réduit de $1,6 \pm 0,1$ eV par rapport à l'énergie d'ionisation de l'atome libre, soit un seuil d'ionisation attendu à $14,2 \pm 0,1$ eV. Cette valeur est à comparer à la valeur de seuil d'observation d'ions par impact électronique sur des agrégats de taille $\sim Ar_{30}$ déterminée à 14,15 eV [111] et au spectre de PE obtenu en synchrotron [112, 113] montrant un seuil d'énergie de liaison des électrons autour de 14,1 eV pour des agrégats dont la distribution est centrée sur $\langle N \rangle = 1670$.

7.2.3 Électrons d'énergie faible

L'énergie de photons utilisée est de 4,686 eV. L'hypothèse de l'ionisation à 3 photons (14,06 eV) semble peu probable car le seuil de disparition des PE dans la bande S2 est de $4,6 \pm 0,1$ eV. Cela rabaisserait le seuil d'ionisation des agrégats de près de 100 meV, ce qui n'a pas été observé précédemment donc cela serait possible mais très peu probable. Nous ne pouvons donc avoir de certitude quant à l'origine de ces PE, cela demanderait une étude plus approfondie.

Ces PE semblent toutefois provenir des agrégats, en particulier ceux formant la distribution de plus basse énergie. Une telle distribution d'électrons n'a pas été reportée dans la littérature [112, 113] pour les agrégats d'argon, car les spectromètres de photoélectrons utilisés étaient insensibles aux faibles énergies. En revanche des électrons de ce type ont été décrits lors de l'ionisation de gouttelettes d'hélium [105] pour une ionisation en dessous du seuil d'ionisation. Des électrons de caractéristiques identiques ont par ailleurs été observés dans le même laboratoire au dessus du seuil d'ionisation de l'hélium [114]. Dans l'hypothèse d'une origine semblable, cela signifierait que l'agrégat pourrait être excité avec 3 photons suivi d'un processus dans lequel interviendrait une thermo-ionisation [115] ou une auto-ionisation.

Dans l'étude résolue en temps, nous notons une augmentation de l'intensité du signal d'électrons d'énergie faible au moment de la corrélation croisée des lasers. Ceci est lié à une croissance du nombre de canaux d'ionisation aboutissant à la formation d'agrégats excités.

7.2.4 La relaxation excitonique aux temps courts

Suivi de la relaxation

L'apparition d'une bande dont la structure change au cours du temps (position, largeur) pose le problème du suivi temporel de ses caractéristiques. Il s'agit ici d'une évolution non parcimonieuse dont la résolution est un problème mathématique en soit. Il existe plusieurs approches pour réaliser le suivi d'un tel système complexe [11, 74, 116, 117] dont l'approche statistique bayésienne [11, 117]. Dans le temps de cette thèse, nous n'avons

pas pu utiliser de telles approches. Nous allons donc nous contenter d'une description qualitative des évolutions concernées.

Cette bande de PE qui relaxe est issue d'une absorption résonnante, le spectre d'émission de fluorescence obtenu par le groupe de Th. Möller [91] montre en effet la présence d'une large bande excitonique à 14,04 eV, qui par ailleurs a aussi été observée en matrice [93]. L'interaction entre l'agrégat et le laser femtoseconde à 266 nm conduit donc à l'excitation de l'agrégat et plus spécifiquement à la formation d'un exciton de volume.

État électronique délocalisé

La bande évoluant en énergie, dans les premières picosecondes après l'excitation, est la marque de la relaxation électronique d'un état excitonique dans l'agrégat. Juste après son excitation à 14,01 eV, le potentiel d'ionisation de la population d'agrégats est donc mesuré à $14,23 \pm 0,05$ eV qui est dans la gamme observée sur le spectre de PE à une couleur, et présente une largeur estimée à 0,8 eV. La restriction de cette largeur par rapport au spectre de PE à une couleur, provient probablement du fait que nous excitons ici un mode de volume, ce qui réduit l'étalement inhomogène du spectre de PE.

Lors de l'évolution de la bande qui chute en énergie, nous n'observons pas d'élargissement évident. Nous n'observons pas non plus de modification dans sa distribution : pour autant que l'expérience permette de l'observer, elle ne montre pas non plus de modification dans son aspect. Or, si l'excitation conduisait à la formation d'un état de Rydberg localisé, nous nous attendrions à observer un rétrécissement de l'élargissement homogène. Par ailleurs, une diffusion de l'exciton en surface de l'agrégat doit aussi induire une modification de l'élargissement inhomogène. Cette absence d'évolution dans la structure de la bande, dans les 5 premières picosecondes de la dynamique, est plus vraisemblablement une réminiscence d'une structure excitonique délocalisée sur plusieurs atomes du volume.

7.2.5 Dynamique d'éjection aux temps longs

Courbes de potentiel

Nous avons observé l'éjection de Ar^+ et Ar_2^+ . L'attribution des bandes du spectre de PE de la FIGURE 7.5 nécessite donc de connaître les courbes d'énergie potentielle

de l'excimère Ar_2^* et de l'ion Ar_2^+ . Dupl a et Spieglelmann [118] ont calculé les  tats électroniques de Ar_2^* en prenant en compte le couplage spin-orbite, notamment ceux des  tats excités de Rydberg $[3/2]_2^0$ et $[3/2]_1^0$.   partir des études expérimentales et théoriques réalisées sur Ar_2^+ [106, 119, 120], nous avons pu tracer les courbes d'énergie potentielle des  tats $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$. Toutes ces courbes sont présentées sur la FIGURE 7.11 ainsi que les asymptotes des  tats $[1/2]_0^0$ et $[1/2]_1^0$.

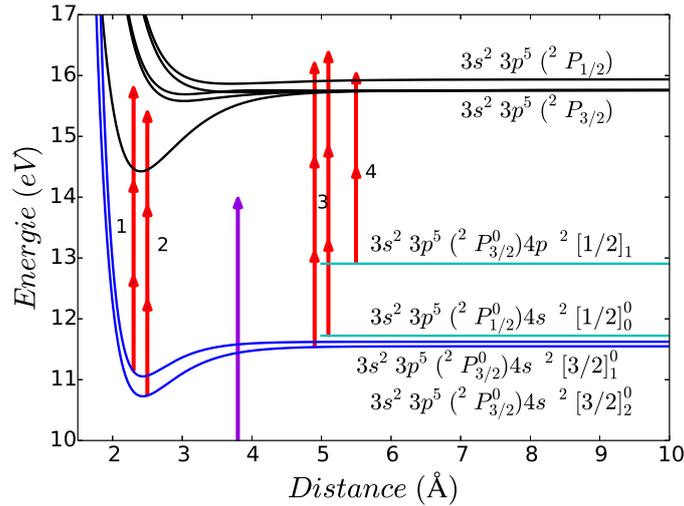


FIGURE 7.11 – Courbes d'énergie potentielle de Ar_2^* et Ar_2^+ . Les flèches rouges correspondent à l'énergie d'un photon sonde à 1,57 eV (800 nm). La flèche violette représente la transition verticale multiphotonique depuis l'état fondamental selon le principe de Franck-Condon.

Ces courbes d'énergie potentielle, nous permettent de calculer les différentes énergies des PE attendues (E_{PE} , TABLE 7.1) suite à une absorption de 2 ou 3 photons sonde à 765 nm (1,56 eV) par les différents  tats excités représentés sur la FIGURE 7.11. Nous avons donc pu attribuer les quatre bandes observées sur la FIGURE 7.5 à diverses transitions entre les  tats excités et les  tats de l'ion. Ces différentes transitions sont numérotées de 1   4 sur la FIGURE 7.11, les numéros correspondent aussi aux bandes observées sur le spectre de PE de la FIGURE 7.5.

 jection dans l'état excité / éjection dans l'ion

L'observation de fragments lors d'une dynamique laisse toujours planer le doute sur le fait que la fragmentation ait lieu dans l'état excité ou après intervention de la sonde dans une dynamique de l'ion. Ici, la présence de structures fines dans le spectre de PE a été attribuée à la formation d'atomes d'argon excités Ar^* et de Ar_2^* . Or les spectres de PE

représentent une image spectroscopique du système au moment de son interaction avec la sonde, ce qui confirme donc l'éjection de ces espèces excitées suite à l'action exclusive de la pompe et non suite à une dynamique se produisant dans les états de l'ion ayant pris place après l'action de la sonde.

Attachement à l'agrégat

Les données d'énergie cinétique des ions observés informent sur l'éjection d'éléments excités de l'agrégat. Nous pouvons noter tout d'abord que lorsque la sonde ionise l'atome Ar^* ou l'excimère Ar_2^* , l'interaction qui existe entre les partenaires de la fragmentation change instantanément pour peu qu'ils interagissent entre eux. Sur la FIGURE 7.11, nous pouvons estimer que la portée du potentiel dans l'ion est de l'ordre de 5 Å. Notons que pour une énergie cinétique asymptotique de 0,01 eV (resp 0,1 eV), l'état excité est à portée de l'agrégat pendant les premières 2,3 ps (resp 700 fs) (en supposant nul le recul de l'agrégat).

Cependant, dans le cas présent, les états sondés sont des états de Rydberg. Le potentiel d'interaction est donc proche de celui de l'ion, si bien que la forme de la courbe d'énergie potentielle dans les états initial et final n'est pas si différente. L'effet attendu est donc faible.

De plus, l'évolution de la structure des spectres d'énergie des ions ne montre aucune évolution notable, en particulier pour Ar_2^+ . Or si un effet d'attachement avait lieu, les premiers ions observés seraient ceux arrivés le plus vite hors de portée des agrégats, donc ceux dont l'énergie cinétique serait la plus grande. Dans une telle situation, nous aurions donc dû observer une dérive dans l'arrivée des ions, ce qui n'est pas le cas, pour l'échantillonnage temporel de notre expérience (80 fs). Les temps d'apparition mesurés ont été donnés sous la forme de gammes larges de 1 ps : nous négligerons donc cet effet.

Les différents canaux d'éjection d'ions

Les bandes n° 3 et 4 sont attribuées à des atomes d'argon libres. Lorsque nous comparons les dynamiques d'apparition de ces bandes à celles des distributions de vitesses des PI, nous avons pu rapprocher la bande n° 4 de la distribution polarisée d'ions Ar^{+2} qui possède une énergie de recul de 170 meV. L'état excité $3p^54p$ à environ 13 eV est donc

probablement atteint lors du processus de relaxation électronique par couplage vers un état répulsif de surface. Notons que l'énergie électronique de cet état coïncide avec une bande d'exciton de surface sur le spectre d'émission de fluorescence (FIGURE 7.1). Il y a donc une possibilité pour l'énergie électronique de relaxer vers ce type de configuration. Notons que ce canal se peuple jusqu'à 7 ps : cela signifie qu'une partie des agrégats relaxe plus lentement qu'une autre. En effet, une fois l'énergie électronique dégradée en dessous de 13 eV, ce canal se ferme. La relaxation électronique peut donc mettre jusqu'à 7 ps pour relaxer 1 eV. Cela semble extrêmement long et doit faire appel à des états très peu couplés. Par ailleurs, cette relaxation n'apparaît pas clairement sur l'évolution du spectre de PE. Il s'agit donc d'un canal minoritaire dont la relaxation lente permet probablement un couplage plus conséquent avec le canal d'éjection vers l'argon dans l'état $3p^54p$. La mesure d'une haute énergie de recul semble correspondre à un mécanisme du type (ED) décrit dans la littérature [103]. Celui-ci n'est observé pour l'éjection d'atomes dans un état métastable que lors de l'excitation d'états excitoniques de surface et de volume les plus hauts [121].

La bande n° 3, qui apparaît un peu plus tard, peut être rapprochée de la distribution d'ions Ar^{+1} . L'énergie cinétique des ions, mise en jeu dans la dissociation vers cet état électronique de plus basse énergie, est plus faible que pour la bande n° 4. Cela semble antinomique car l'énergie électronique dégradée est plus importante. Cela est donc la marque d'une dissociation plus tardive, après la relaxation de l'essentiel de l'énergie vers des modes collectifs de l'agrégat (les phonons). L'apparition d'ions Ar^{+} dans ces conditions reste surprenante. C'est ici encore un indicateur du fait que l'état électronique reste délocalisé pour une partie des agrégats car la localisation impliquerait la formation de la molécule localisée Ar_2^* vibrationnellement relaxée.

La croissance des courbes d'apparition de Ar^{+} nous informe sur le flux de sortie de ce canal. Le mécanisme d'éjection correspondant à cette bande semble correspondre à un mécanisme de type (CE). Il est observé quelle que soit la bande excitée. L'éjection d'atomes dans un état excité a été observée dans les matrices d'argon [101, 122], elle correspond au signal de la bande n° 3 (3P_1 et 1P_1). En matrices, l'éjection d'atomes ayant des énergies d'excitation électronique plus grandes n'est pas observée, probablement du fait que ces études ne sont sensibles qu'aux atomes excités de grande durée de vie. Ils

apparaissent donc probablement comme des atomes d'argon dans l'état fondamental.

Les deux autres bandes n° 1 et 2 sont donc attribuées à l'ionisation de Ar_2^* . Les temps observés pour les ions et les électrons sont proches, cependant ils ne permettent pas de discriminer l'un des canaux par rapport à l'autre. Cette apparition tardive de l'excimère Ar_2^* vers 4-6 ps, est la première indication de la localisation de l'excitation. Celle-ci semble donc apparaître pour des agrégats ayant l'intégralité de leur énergie électronique relaxée vers des modes de phonon de l'agrégat.

Une fois la structure électronique stabilisée, il semble que l'énergie de paire puisse prendre le temps de se dissiper pour stabiliser l'excimère. La progression de l'intensité de Ar_2^+ est beaucoup plus lente que celle de Ar^+ . L'éjection de Ar_2^* n'est pas reportée dans la littérature dédiée à la relaxation des matrices de gaz rares. Ceci est probablement dû au manque de sélectivité en masse des expériences utilisées et à la faible sensibilité aux états métastables. Cependant sa présence est attendue dans le cadre du modèle (CE) [103].

Les mécanismes d'éjection observés ainsi que la stabilité dans le temps de l'exciton peuvent être interprétés d'un point de vue moléculaire. Il est probablement dû à l'imposant faisceau de surfaces d'énergie potentielle (SEP) [118] que rencontre l'atome excité à proximité des autres atomes. Une évolution sur une coordonnée $Ar - Ar^*$ induit rapidement un changement de SEP, laissant ainsi l'excitation localisée sur un atome, et libre de se propager d'atomes en atomes du fait du peu de discernabilité des atomes dans l'agrégat pour peu que nous nous restreignons aux atomes de volume ou de surface.

7.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons pu suivre la relaxation électronique d'un état excitonique peuplé dans des agrégats d'argon. Nous avons observé une relaxation électronique de cet état délocalisé qui en moyenne se produit à une vitesse de 1 eV.ps^{-1} . Une fois que l'état électronique le plus bas est atteint (à partir d'environ 3-4 ps), l'excitation se localise sur une paire Ar_2^* avec une énergie vibrationnelle relaxée dont nous voyons l'apparition à partir de 4-5 ps. Au cours de la relaxation, l'éjection de l'atome Ar^* continue jusqu'à 8 ps ce qui donne la durée de vie limite de l'état excitonique délocalisé.

Ce travail démontre que l'approche de l'étude d'excitons en phase gazeuse peut apporter des informations supplémentaires et importantes sur le mécanisme de relaxation qu'il semble difficile d'observer en phase condensée. En particulier, il nous a été possible de caractériser la masse des particules éjectées ainsi que leurs états électroniques. Nous avons ainsi ouvert la voie vers de nombreuses études sur des systèmes plus chimiques que les agrégats d'argon. En particulier, l'utilisation de la lentille aérodynamique décrite dans le chapitre 2 permettra d'aborder des systèmes aussi bien inorganiques (nanoparticules de SiO_2 ou TiO_2 , par exemple) qu'organiques (nanoparticules de molécules photochromes, etc...).

Cinquième partie

Conclusion

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'assemblage plus ou moins complexes quand celle-ci est déclenchée par une excitation électronique. Différents types d'assemblages ont été étudiés : des molécules organiques isolées en phase gazeuse ou déposée sur des agrégats de gaz ainsi que les agrégats eux-mêmes. Une ouverture vers des nano-objets isolés en phase gazeuse a également été envisagée. L'essentiel du travail a porté sur le mécanisme de relaxation électronique, vibrationnelle et conformationnelle de molécules photochromes isolées (molécules modèles et contraintes), puis de comprendre comment cette dynamique est modifiée lors de l'introduction d'un milieu non réactif (l'agrégat d'argon). L'autre sujet abordé est la relaxation excitonique au sein d'agrégats d'argon. Les travaux conduits dans cette thèse sont expérimentaux. Ils ont été complétés systématiquement par des travaux théoriques, *via* des collaborations avec plusieurs laboratoires (le LCMCE pour l'étude des N-DTE ; et l'ITODYS et le CEISAM pour celle sur les I-DTE). Pour l'essentiel les expériences ont été faites sur deux dispositifs associant faisceau moléculaire, lasers et détection par imagerie de vitesse, ce qui nous a donné accès à la fois à des informations spectroscopiques et, objet principal du travail, à des informations sur la dynamique ultrarapide des systèmes étudiés. Pour avoir un panorama plus complet sur les processus étudiés, ces expériences ont été complétées, *via* des collaborations (Groupe BioMolécules Excitées du LFP où j'ai pu participer aux expériences), par des études en phase condensée où le système étudié est mis en solution dans un solvant organique.

Étude du jet supersonique

Les études rapportées dans cette thèse reposent en grande partie sur la maîtrise des conditions de génération des faisceaux moléculaires pulsés. Nous avons étudié spécifiquement cette génération en nous basant sur le dispositif expérimental utilisé pour conduire les expériences de dynamique ultrarapide, ce qui nous a conduit à modéliser complètement la bouffée de gaz au niveau de la zone d'interaction avec les lasers - densité et distribution de vitesses . Ainsi, nous avons pu optimiser les conditions expérimentales. L'utilisation de l'imagerie de vitesse a permis de confronter le modèle à l'expérience avec un degré de détail qui était impossible d'atteindre dans les années 1970 quand la technique des faisceaux moléculaires a commencé à être utilisée de façon routinière. Le chapitre 3 de cette thèse est entièrement consacré à cette étude.

Afin de reproduire la génération d'une bouffée de gaz, nous avons décrit analytiquement les deux régimes de détente, le régime hydrodynamique (détente supersonique) et le régime statique (détente effusive). Nous avons été conduit à proposer la modélisation d'un régime intermédiaire, afin de décrire le comportement du gaz dans les phases de transition. Expérimentalement, grâce au dispositif d'imagerie de vitesse des photoions, il a été possible de caractériser la bouffée de molécule. L'utilisation de cette méthode de caractérisation d'un faisceau moléculaire est assez inédite. L'intensité du signal provenant des molécules, en fonction de la position dans la bouffée, nous a permis de décrire la densité de molécules dans la bouffée. Quant à la forme du signal, cela nous a permis d'observer la variation de la distribution de vitesses au sein de la bouffée.

Lors de l'interprétation des résultats, nous nous sommes rendu compte de deux phénomènes importants dans cette étude. Tout d'abord, les résultats mettent en avant l'importance de la description du régime intermédiaire. Nous avons essayé plusieurs fonctions afin de décrire cette transition au mieux. Le deuxième phénomène est visible dans la comparaison avec le résultat issu du modèle et la partie expérimentale de l'étude. Il correspond à la présence, en début de bouffée, de molécules ayant une distribution de vitesses au-delà de la limite calculée en convertissant toute l'énergie interne en énergie cinétique. Ce phénomène a été attribué à la création d'une onde de choc lors de l'ouverture de la vanne pulsée expulsant un certain nombre de molécules hors du four.

Ce travail de modélisation pourrait avoir des perspectives assez ambitieuses pour trouver une meilleure fonction représentant le premier changement de régime qui en pratique revient à basculer d'une représentation microscopique du gaz à une représentation continue. La modélisation de l'onde de choc (pénétration du « gaz hydrodynamique » dans le « gaz statique ») pourrait aussi être envisagée ce qui poserait des problèmes assez similaires. Il est d'ailleurs probable que cela ne pourra pas se faire dans le cadre d'un modèle analytique, ou peut être avec une fonction de transition spécifique.

Relaxation de dithienyléthènes photochromes

Le photochromisme est au cœur de cette thèse. Pour mémoire, les molécules que nous étudions sont toutes construites autour d'un cœur central comportant des groupements benzothiophenyl, permettant une réaction d'électrocyclisation photoinduite. Il y a alors commutation entre une forme ouverte et une forme fermée de la molécule. Le passage de la forme ouverte à la forme fermée se fait *via* une excitation des électrons π du cycle central qui leur permet de se réorganiser avec les électrons π des deux cycles benzothiophenyls pour former une liaison σ entre deux atomes de carbone en α de l'atome de soufre de chacun de ces groupement.

Dans les études sur les molécules photochromes nous avons pu nous rendre compte de la complexité d'un tel système. En effet, dans leur forme ouverte les molécules étudiées possèdent deux conformères, l'un étant réactif et l'autre non. Les structures électroniques de ce genre de molécules semblent complexes malgré la description simple de la réaction d'électrocyclisation par les règles empiriques de la chimie organique.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent la présence de plusieurs constantes de temps de décroissance, 3 ou 4 en fonction de la molécule, pour la dynamique de relaxation de l'état excité. Ces temps caractéristiques de décroissance couvrent trois ordres de grandeur (de la centaine de femtosecondes à plusieurs centaines de picosecondes). Des oscillations ont aussi pu être observées, aussi bien sur les signaux des PE que sur celui des PI, ces oscillations sont créées dans le premier état excité, suite à l'excitation de la molécule par la pompe. Elles correspondent à une oscillation du paquet d'onde dans l'état S_1 de la molécule dans le conformère P comme AP.

Les résultats obtenus, aussi bien en phase condensée qu'en phase gazeuse, suggèrent un mécanisme complexe pour la réaction de fermeture de cycle. Le paysage électronique ne favorise pas ici un mécanisme de relaxation unique se faisant de manière séquentielle, comme dans la plupart des cas en femtochimie, mais plutôt un mécanisme pouvant mettre en jeu plusieurs chemins de relaxation en compétition avec une séparation du paquet d'onde très rapidement après l'excitation de la molécule. Une partie du paquet d'onde relaxe vers l'état fondamental en quelques centaines de femtosecondes en passant au travers d'une intersection conique, une autre partie relaxe plus lentement vers l'état fondamental *via* des couplages vibroniques en restant quelques picosecondes dans l'état excité. Ces deux chemins parallèles ne mènent pas forcément au même produit : la forme ouverte ou la forme fermée. En fonction de la molécule, de l'environnement (phase cristalline, solution ou phase gazeuse), les différents mécanismes de relaxation n'auront pas le même poids. Des exemples de ces mécanismes sont présentés sur la figure 7.12.

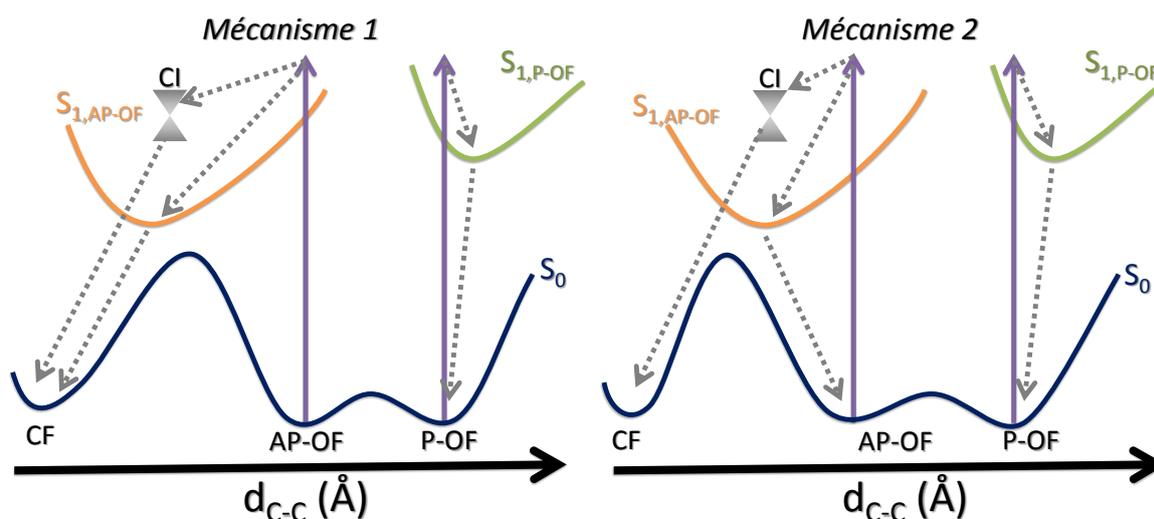


FIGURE 7.12 – Mécanismes de relaxation envisagés pour les molécules photochromes étudiées.

Par exemple, un environnement contraint tel que la phase cristalline empêche de grands changements au niveau de la géométrie de la molécule. Ceci bloque certains mécanismes de relaxation, tels que l'accès à l'intersection conique, qui demande une grande torsion du squelette de la molécule. Dans ce cas nous nous attendons à ce que le mécanisme soit entièrement dominé par la relaxation *via* le couplage vibronique. Ainsi pour BTF6, nous observons un comportement photochrome en solution (uniquement pour une relaxation initiale très rapide [52]) alors ce n'est pas le cas en phase cristalline [45, 58].

Les perspectives que nous pouvons envisager pour cette étude sont, dans un premier temps et de manière générale, d'approfondir les études aussi bien en phase gazeuse qu'en solution pour les molécules *BTF6* et *PTF6* mais il serait aussi nécessaire approfondir l'étude théorique en ne se limitant pas uniquement au conformère AP. Dans un second temps, pour se rapprocher de l'application de ces molécules photochromes (mémoires et switches optique), il serait bon de compléter l'étude de solvatation de la molécule dans un milieu, et ensuite se diriger vers une étude sur des nano-objets composés de molécules photochromes. Des études de ce type ont été réalisées en phase condensée [123], mais nous pensons que pour une compréhension des mécanismes, il faut les compléter par des études en phase gazeuse. Ce point de vue est justifié par la richesse des diagnostics employés en phase gazeuse, tels que ceux utilisés dans cette thèse.

Relaxation excitonique dans les agrégats d'argon

Dans l'étude de la relaxation excitonique au sein d'agrégats d'argon, nous avons pu observer différents phénomènes se produisant à différentes échelles de temps. Tout d'abord une relaxation d'état excitonique se produisant dans les premières picosecondes après l'excitation à une vitesse moyenne d'environ 1 eV.ps^{-1} . Puis une fois, cette relaxation terminée, à environ 3 à 4 picoseconde après l'excitation, celle-ci se localise sur une paire Ar_2^* dont nous avons observé l'apparition à partir de 4-5 picosecondes. Au cours de cette relaxation, l'éjection d'atomes Ar^* a pu être observée, celle-ci a pu nous informer sur la durée de vie maximale de l'état excitonique délocalisé.

Ce travail a permis de démontrer qu'une approche en phase gazeuse de l'étude d'excitons peut apporter des informations importantes sur le mécanisme de relaxation qu'il semble difficile d'observer en phase condensée. Cela ouvre la voie vers des études sur des systèmes plus élaborés chimiquement que les agrégats d'argon, tels des nanoparticules. C'est cet aspect qui a motivé les travaux préliminaires décrits dans le chapitre 2 sur l'utilisation de lentilles aérodynamique pour porter des nanoparticules en phase gazeuse. Cela permettra d'aborder des systèmes aussi bien inorganiques (nanoparticules de SiO_2 ou TiO_2 , par exemple) qu'organiques (nanoparticules de molécules photochromes, etc...).

Bibliographie

- [1] Y. T. Lee. Molecular-beam studies of elementary chemical processes. *Science*, 236(4803) :793–798, 1987.
- [2] J. C. Polanyi. Some concepts in reaction dynamics - (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 26(10) :952–971, 1987.
- [3] C. Jouvét and B. Soep. Photochemistry in van der waals complexes - observation of the intermediate state of the hg star, cl₂ reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 96(4) :426–428, 1983.
- [4] A. H. Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 104(24) :5660–5694, 2000.
- [5] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(9) :3477–3484, 1997.
- [6] A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *Chem. Rev.*, 104(4) :1719–1757, 2004.
- [7] M. Polanyi. Harpon. *Z. Phys.*, 3(31), 1920.
- [8] H. Schmidt et al. The state-specific reaction of electronically excited sodium atoms with oxygen molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 118(6) :539–543, 1985.
- [9] D. R. Yarkony. Diabolical conical intersections. *Rev. Mod. Phys.*, 68(4) :985–1013, 1996.
- [10] J. M. Mestdagh et al. Prereactive evolution of monoalkenes excited in the 6 eV region. *J. Chem. Phys.*, 113(1) :237–248, 2000.

- [11] S. Awali et al. Time resolved observation of the solvation dynamics of a rydberg excited molecule deposited on an argon cluster-i : Dabco* at short times. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(2) :516–526, 2014.
- [12] E. Gloaguen. Photodynamique de systèmes complexes. Thèse, 2005.
- [13] M. H. Ha-Thi et al. First observation in the gas phase of the ultrafast electronic relaxation pathways of the s-2 states of heme and hemin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(45) :14985–14993, 2010.
- [14] A. Masson et al. Dynamics of highly excited barium atoms deposited on large argon clusters. i. general trends. *J. Chem. Phys.*, 133(5) :4307, 2010.
- [15] L. Poisson et al. Gas-phase dynamics of spiropyran and spirooxazine molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(10) :3169–3178, 2006.
- [16] L. Poisson et al. Ultrafast dynamics of acetylacetone (2,4-pentanedione) in the s2 state. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(10) :2974–2983, 2008.
- [17] L. Poisson et al. A roaming wavepacket in the dynamics of electronically excited 2-hydroxypyridine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(2) :581–587, 2014.
- [18] N. Shafizadeh, L. Poisson, and B. Soep. Ultrafast electronic relaxation of excited state vitamin b(12) in the gas phase. *Chem. Phys.*, 350(1-3) :2–6, 2008.
- [19] S. Sorgues et al. Femtosecond electronic relaxation of excited metalloporphyrins in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, 124(11) :114302, 2006.
- [20] L. Poisson et al. Direct observation of microscopic solvation at the surface of clusters by ultrafast photoelectron imaging. *J. Phys. Chem. A*, 112(39) :9200–9210, 2008.
- [21] A. Lapworth. Xcvi.—reactions involving the addition of hydrogen cyanide to carbon compounds. *J. Chem. Soc. Trans*, 83 :995–1005, 1903.
- [22] Y. C. Cheng and G. R. Fleming. Dynamics of light harvesting in photosynthesis. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60(241-262) :241, 2009.
- [23] M. Irie. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.*, 100(5) :1685–1716, 2000.
- [24] Wikipedia. Spectroscopie.
- [25] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26(12) :1150–1157, 1955.

- [26] Wikipedia. Sommatation par parties.
- [27] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Rev. Sci. Instrum.*, 75(11) :4989–4996, 2004.
- [28] M. A. Gaveau. Etude de la relaxation rovibrationnelle de la moleculle co en jets supersoniques libres produits à haute temperature. Thèse de doctorat d'état, 1984.
- [29] N. Shafizadeh et al. Observation and decay of free and ligated metalloporphyrins in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, 357(1-2) :37–44, 2002.
- [30] J. Farges et al. Structure and temperature of rare-gas clusters in a supersonic expansion. *Surf. Sci.*, 106(1-3) :95–100, 1981.
- [31] J. Farges et al. Noncrystalline structure of argon clusters .2. multilayer icosahedral structure of ar-n clusters $50 < n < 750$. *J. Chem. Phys.*, 84(6) :3491–3501, 1986.
- [32] P. Liu et al. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence : I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Sci. Technol.*, 22(3) :293–313, 1995.
- [33] X. Zhang et al. A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens-nozzle system : Part i. an individual lens or nozzle. *Aerosol Sci. Technol.*, 36(5) :617–631, 2002.
- [34] X. Zhang et al. Numerical characterization of particle beam collimation : Part ii. integrated aerodynamic-lens-nozzle system. *Aerosol Sci. Technol.*, 38(6) :619–638, 2004.
- [35] X. L. Wang, F. E. Kruis, and P. H. McMurry. Aerodynamic focusing of nanoparticles : I. guidelines for designing aerodynamic lenses for nanoparticles. *Aerosol Sci. Technol.*, 39(7) :611–623, 2005.
- [36] X. L. Wang et al. Aerodynamic focusing of nanoparticles : Ii. numerical simulation of particle motion through aerodynamic lenses. *Aerosol Sci. Technol.*, 39(7) :624–636, 2005.
- [37] X. Wang and P. H. McMurry. A design tool for aerodynamic lens systems. *Aerosol Sci. Technol.*, 40(5) :320–334, 2006.
- [38] P. Pradel et al. Collisions of fe+ ions, clusters and hydroxides ligated by water molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(9) :1697–1703, 1997.

BIBLIOGRAPHIE

- [39] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. Savoir actuel. Edp sciences edition, 2001.
- [40] J. Barrett and C. Clement. Kinetic evaporation and condensation rates and their coefficients. *J. Colloid Interface Sci.*, 150(2) :352–364, 1992.
- [41] G. Scoles. *Atomic and Molecular Beam Methods*, volume 1. Oxford University Press, 1988.
- [42] H. Bouas-Laurent and H. Durr. Organic photochromism. *Pure Appl. Chem.*, 73(4) :639–665, 2001.
- [43] S. Sangdeok, E. Intae, J. Taiha, K. Eunkyong, and K. S. Kwang. Ring closure reaction dynamics of diarylethene derivatives in solution. *J. Phys. Chem. A*, 111(37) :8910–8917, 2007.
- [44] M. Murakami et al. Dynamics and mechanisms of the multiphoton gated photochromic reaction of diarylethene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(45) :14764–14772, 2004.
- [45] S. Kobatake and M. Irie. Single-crystalline photochromism of diarylethenes. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 77(2) :195–210, 2004.
- [46] M. Morimoto, S. Kobatake, and M. Irie. Multicolor photochromism of two- and three-component diarylethene crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(36) :11080–11087, 2003.
- [47] M. Boggio-Pasqua et al. Can diarylethene photochromism be explained by a reaction path alone? a casscf study with model mmvb dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 107(50) :11139–11152, 2003.
- [48] F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb. The role of conical intersections and excited state reaction paths in photochemical pericyclic reactions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 105(2-3) :365–371, 1997.
- [49] M. J. Bearpark et al. Modeling photochemical [4+4] cycloadditions : Conical intersections located with casscf for butadiene plus butadiene. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(4) :709–718, 1997.
- [50] A. Perrier et al. Inverse versus normal dithienylethenes : a theoretical investigation of the photocyclization reaction. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 :2190–2196, 2013.

- [51] S. Aloise et al. Do inverse dithienylethene behave as normal one? a joint spectroscopic and theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(17) :6226–6234, 2013.
- [52] Y. Ishibashi et al. Cyclization reaction dynamics of a photochromic diarylethene derivative as revealed by femtosecond to microsecond time-resolved spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 115(10) :4265–4272, 2011.
- [53] M. Takeshita et al. Synthesis and photochromic properties of thiophenophan-1-enes containing a polyether bridge. *New J. Chem.*, 33 :1433–1438, 2009.
- [54] M. Takeshita, M. Nagai, and T. Yamato. A photochromic thiophenophan-1-ene. *Chem. Commun.*, (13) :1496–1497, 2003.
- [55] H. Jin-nouchi and M. Takeshita. Syntheses and fully diastereospecific photochromic reactions of thiophenophan-1-enes with chiral bridges. *Chem. Eur. J.*, 18(31) :9638–9644, 2012.
- [56] A. Stolow and J. Underwood. *Time-resolved Photoelectron Spectroscopy Of Nonadiabatic Dynamics In Polyatomic Molecules*, volume 139, pages 497–583. John Wiley & Sons Inc, New York, 2008.
- [57] S. Aloise et al. Understand the actual photochemistry of inverse dithienylethene. a joint spectroscopic and theoretical investigation. To be published.
- [58] S. Kobatake et al. Single-crystalline photochromism of diarylethenes : reactivity-structure relationship. *Chem. Commun.*, (23) :2804–2505, 2002.
- [59] J. Saltiel. Perdeuteriostilbene. the role of phantom states in the cis-trans photoisomerization of stilbenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 89(4) :1036, 1967.
- [60] W. Fuss et al. The lifetime of the perpendicular minimum of cis-stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization. *Chem. Phys. Lett.*, 385(5-6) :423–430, 2004.
- [61] E. Gloaguen et al. Experimental evidence for ultrafast electronic relaxation in molecules, mediated by diffuse states. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(47) :16529–16534, 2005.
- [62] University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Turbomole v6.5 2013, 1989-2007.

- [63] S. Kobatake et al. Photochromism of 1,2-bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl) perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase : Dichroism of the closed-ring form isomer. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(37) :8450–8456, 1999.
- [64] R. Pollet and V. Brenner. Assessment of time-dependent density functional theory for predicting excitation energies of bichromophoric peptides : case of tryptophan-phenylalanine. *Theor. Chem. Acc*, 121(5-6) :307–312, 2008.
- [65] P. D. Patel and A. E. Masunov. Theoretical study of photochromic compounds. 1. bond length alternation and absorption spectra for the open and closed forms of 29 diarylethene derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 113(29) :8409–8414, 2009.
- [66] Y. Asano et al. Theoretical study on novel quantum yields of dithienylethenes cyclization reactions in crystals. *J. Mol. Struct-Theochem*, 625 :227–234, 2003.
- [67] K. Uchida et al. Substitution effect on the coloration quantum yield of a photochromic bisbenzothienylethene. *Chem. Lett.*, (1) :63–64, 1999.
- [68] M. Irie et al. Photochromism of single-crystalline diarylethenes. *Chem. Lett.*, (10) :899–900, 1995.
- [69] M. Irie et al. Photochromism of 1,2-bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(20) :4871–4876, 2000.
- [70] M. Cipolloni et al. New thermally irreversible and fluorescent photochromic diarylethenes. *J. Phys. Chem. A*, 112(21) :4765–4771, 2008.
- [71] M. Irie et al. Photochromism of dithienylethenes with electron-donating substituents. *J. Org. Chem.*, 60(25) :8305–8309, 1995.
- [72] R. Murata, T. Yago, and M. Wakasa. Cyclization reaction of diarylethene through the triplet excited state. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 84(12) :1336–1338, 2011.
- [73] Y. Ishibashi et al. Femtosecond laser photolysis studies on temperature dependence of cyclization and cycloreversion reactions of a photochromic diarylethene derivative. *J. Phys. Chem. C*, 116(7) :4862–4869, 2012.
- [74] C. Ruckebusch and L. Blanchet. Multivariate curve resolution : A review of advanced and tailored applications and challenges. *Anal. Chim. Acta*, 765 :28–36, 2013.
- [75] M. J. Frisch et al. Gaussian 09 revision a2, 2009.

- [76] D. aand others Jacquemin. Td-dft assessment of functionals for optical 0-0 transitions in solvated dyes. *J. Chem Theory Comput.*, 8(7) :2359–2372, 2012.
- [77] J. D. Chai and M. Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.*, 128(8), 2008.
- [78] N. Mardirossian, J. A. Parkhill, and M. Head-Gordon. Benchmark results for empirical post-gga functionals : Difficult exchange problems and independent tests. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(43) :19325–19337, 2011.
- [79] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The pbe0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13) :6158–6170, 1999.
- [80] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria. Assessment of the perdew-burke-ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 110(11) :5029–5036, 1999.
- [81] A. Fihey, A. Perrier, and F. Maurel. Tuning the optical properties of dithienylethenes : Theoretical insights. *J. Photochem. Photobiol. A*, 247 :30–41, 2012.
- [82] A. D. Laurent et al. Photochromic properties of dithienylazoles and other conjugated diarylethenes. *J. Photochem. Photobiol. A*, 192(2-3) :211–219, 2007.
- [83] L. Poisson et al. Probing several structures of $\text{fe}(\text{h}_2\text{o})(\text{n})(+)$ and $\text{co}(\text{h}_2\text{o})(\text{n})(+)$ ($\text{n}=1,\dots,10$) cluster ions. *Int. J. Mass Spectrom.*, 220(2) :111–126, 2002.
- [84] L. Poisson et al. Binding energies of first and second shell water molecules in the $\text{fe}(\text{h}_2\text{o})(2)(+)$, $\text{co}(\text{h}_2\text{o})(2)(+)$ and $\text{au}(\text{h}_2\text{o})(2)(+)$ cluster ions. *Eur. Phys. J. D*, 14(1) :89–95, 2001.
- [85] J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice. *Level Structure and Dynamics from Diatomics to Clusters*, volume 70, pages 1–34. 1988.
- [86] P. Cong et al. Femtosecond real-time probing of reactions .18. experimental and theoretical mapping of trajectories and potentials in the nai dissociation reaction. *J. Phys. Chem.*, 100(19) :7832–7848, 1996.
- [87] L. Poisson et al. Unusual quantum interference in the s-1 state of dabco and observation of intramolecular vibrational redistribution. *J. Phys. Chem. A*, 114(9) :3313–3319, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [88] H. Miyasaka et al. Picosecond and femtosecond laser photolysis studies of a photochromic diarylethene derivative : multiphoton gated reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 371(1-2) :40–48, 2003.
- [89] H. Lee, Y. C. Cheng, and G. R. Fleming. Coherence dynamics in photosynthesis : Protein protection of excitonic coherence. *Science*, 316(5830) :1462–1465, 2007.
- [90] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells : An overview. *J. Mater. Res.*, 19(7) :1924–1945, 2004.
- [91] J. Wormer et al. Evolution of excitonic energy levels in ar-n clusters : Confinement of bulk, surface, and deep valence shell excitons. *J. Chem. Phys.*, 104(21) :8269–8278, 1996.
- [92] J. Wormer et al. Formation and confinement of wannier excitons in free argon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 67(15) :2053–2056, 1991.
- [93] V. Saile et al. Observation of surface excitons in rare-gas solids. *Phys. Rev. Lett.*, 37(5) :305–309, 1976.
- [94] O. Kornilov et al. Ultrafast dynamics in helium nanodroplets probed by femtosecond time-resolved euv photoelectron imaging. *J. Phys. Chem. A*, 114(3) :1437–1445, 2010.
- [95] O. Bunermann et al. Ultrafast probing of ejection dynamics of rydberg atoms and molecular fragments from electronically excited helium nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 137(21) :214302, 2012.
- [96] O. Bunermann et al. Femtosecond extreme ultraviolet ion imaging of ultrafast dynamics in electronically excited helium nanodroplets. *IEEE J. Quantum Electron.*, 18(1) :203–317, 2012.
- [97] D. Buchta et al. Extreme ultraviolet ionization of pure he nanodroplets : Mass-correlated photoelectron imaging, penning ionization, and electron energy-loss spectra. *J. Chem. Phys.*, 139(8) :084301, 2013.
- [98] T. Hirayama and I. Arakawa. Exciton induced photodesorption in rare gas solids. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18(30) :S1563–S1580, 2006.
- [99] D. J. Oshaughnessy et al. Ejected-atom energy-spectra from electronically excited rare-gas solid. *Phys. Rev. Lett.*, 61(14) :1635–1638, 1988.

- [100] I. Arakawa, M. Takahashi, and K. Takeuchi. Electron-stimulated desorption of excited neutrals from the surface of solid rare-gas. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7(3) :2090–2093, 1989.
- [101] T. Hirayama et al. Absolute desorption yields of metastable atoms from the surface of solid rare gases induced by exciton creation. *Surf. Sci. Rep.*, 390(1–3) :266–271, 1997.
- [102] F. Coletti and J. M. Debever. Self-trapping of excitons at the surface of rare gas solids and its manifestation in luminescence and desorption. *J. Lumin.*, 31-32 :927–9, 1984.
- [103] F. Coletti, J. M. Debever, and G. Zimmerer. Electron-stimulated desorption of solid argon via exciton creation. *J. Phys. Lett.*, 45(9) :L467–L473, 1984.
- [104] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Superfluid helium droplets : A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43(20) :2622–2648, 2004.
- [105] D. S. Peterka et al. Photoelectron imaging of helium droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 91(4) :043401, 2003.
- [106] M. Briant et al. Ar-2 photoelectron spectroscopy mediated by autoionizing states. *Phys. Rev. Lett.*, 109(19) :193401, 2012.
- [107] H. Zhang et al. Photoionization of argon clusters in the ar 3s \rightarrow np rydberg resonance region. *J. Phys. B*, 42(10) :105103, 2009.
- [108] E. Rühl. Core level excitation, ionization, relaxation, and fragmentation of free clusters. *Int. J. Mass Spectrom.*, 229(3) :117–142, 2003.
- [109] P. Agostini et al. Direct evidence of ponderomotive effects via laser-pulse duration in above-threshold ionization. *Phys. Rev. A*, 36(8) :4111–4114, 1987.
- [110] T. Pradeep, B. Niu, and D.A. Shirley. Photoelectron spectroscopy of rare gas dimers revisited : Vibrationally resolved photoelectron spectrum of argon dimer. *J. Chem. Phys.*, 98(7) :5269–5275, 1993.
- [111] O. Echt et al. Ionization energies of argon clusters : A combined experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 123(8) :084313, 2005.
- [112] U. Hergenhan et al. 3p valence photoelectron spectrum of ar clusters. *Phys. Rev. B*, 79(15) :155448, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [113] M. Forstel et al. Observation of electronic energy bands in argon clusters. *Phys. Rev. B*, 82(12) :125450, 2010.
- [114] D. S. Peterka et al. Photoionization dynamics in pure helium droplets. *J. Phys. Chem. A*, 111(31) :7449–7459, 2007.
- [115] M. Goto and K. Hansen. Competitive ionization processes of anthracene excited with a femtosecond pulse in the multi-photon ionization regime. *J. Chem. Phys.*, 135(21) :214310, 2011.
- [116] C. Ruckebusch et al. Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra : A review. *J. Photochem. Photobiol. C*, 13(1) :1–27, 2012.
- [117] V. Mazet. Joint bayesian decomposition of a spectroscopic signal sequence. *IEEE Signal Process. Lett.*, 18(3) :181–184, 2011.
- [118] P. Duplaa and F. Spiegelmann. A pseudopotential hole-particle treatment of neutral rare gas excimer systems .2. the rydberg states of the ar-2* dimer. *J. Chem. Phys.*, 105(4) :1500–1515, 1996.
- [119] D. Bonhommeau, N. Halberstadt, and A. Viel. Fragmentation dynamics of argon clusters (ar(n), n=2 to 11) following electron-impact ionization : Modeling and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, 124(18), 2006.
- [120] A. Wuest and F. Merkt. Potential energy curves of diatomic molecular ions from high-resolution photoelectron spectroscopy. i. the first six electronic states of ar-2(+). *J. Chem. Phys.*, 120(5) :638–646, 2004.
- [121] I. Arakawa et al. Absolute yields of the exciton-induced desorption at the surface of solid rare gases. *Low Temperature Physics*, 29(3) :259–265, 2003.
- [122] T. Kloiber and G. Zimmerer. Recent results from esd and psd on rare gas solids with low energy electron and with synchrotron radiation excitation. *Radiat. Eff. Defect. S.*, 109(1-4) :219–227, 1989.
- [123] A. Spangenberg et al. Multiscale approach of photochromism : Synthesis and photochromic properties of a diarylethene in solution, in nanoparticles, and in bulk crystals. *Adv. Mater.*, 21(3) :309–313, 2009.
- [124] O. Abouali et al. Three-dimensional simulation of brownian motion of nano-particles in aerodynamic lenses. *Aerosol Sci. Technol.*, 43(3) :205–215, 2009.

- [125] S. Aloise et al. Bridged photochromic diarylethenes investigated by ultrafast absorption spectroscopy : Evidence for two distinct photocyclization pathways. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(21) :7379–7390, 2010.
- [126] Y. Asano et al. Theoretical study on the photochromic cycloreversion reactions of dithienylethenes; on the role of the conical intersections. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(38) :12112–12120, 2004.
- [127] H. Ashkenas and F.S. Sherman. *The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels*, volume 2 of *Rarefied Gas Dynamics*. Academic Press, de leeuw, j. h. edition, 1966.
- [128] D. A. Case et al. *Amber 9*. 2006.
- [129] M. C. Castex et al. Comparison between experimentally and theoretically determined potential curves of the ar2* : lowest states. *J. Chem. Phys.*, 75(10) :5006–5018, 1981.
- [130] S. Chretien and H. Metiu. Electronic structure of partially reduced rutile tio2(110) surface : Where are the unpaired electrons located? *J. Phys. Chem. C*, 115(11) :4696–4705, 2011.
- [131] N. A. Deskins, R. Rousseau, and M. Dupuis. Defining the role of excess electrons in the surface chemistry of tio2. *J. Phys. Chem. C*, 114(13) :5891–5897, 2010.
- [132] F. Di Fonzo et al. Focused nanoparticle-beam deposition of patterned microstructures. *Appl. Phys. Lett.*, 77(6) :910–912, 2000.
- [133] E. Engel, K. Leo, and M. Hoffmann. Ultrafast relaxation and exciton-exciton annihilation in ptcda thin films at high excitation densities. *Chem. Phys.*, 325(1) :170–177, 2006.
- [134] A. Frad et al. Luminescence and radiationless less transitions from single vibronic levels of isolated pyrazine molecule in s 1(n,pi) state. *J. Chem. Phys.*, 60(11) :4419–4430, 1974.
- [135] T. Fukaminato et al. Photocyclization reaction of diarylethene-perylenebisimide dyads upon irradiation with visible (> 500 nm) light. *J. Phys. Chem. C*, 117(27) :11623–11627, 2009.
- [136] M. T. Indelli et al. Triplet pathways in diarylethene photochromism : Photo-physical and computational study of dyads containing ruthenium(ii) polypyridine

BIBLIOGRAPHIE

- and 1,2-bis(2-methylbenzothiophene-3-yl)maleimide units. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(23) :7286–7299, 2008.
- [137] H. Jean-Ruel et al. Femtosecond dynamics of the ring closing process of diarylethene : A case study of electrocyclic reactions in photochromic single crystals. *J. Phys. Chem. A*, 115(45) :13158–13168, 2011.
- [138] C. Jouvét et al. Experimental femtosecond photoionization of nai. *J. Phys. Chem. A*, 101(14) :2555–2560, 1997.
- [139] P. V. Kamat. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. a criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(5) :663–672, 2012.
- [140] H. H. Michels, R. H. Hobbs, and L. A. Wright. Electronic structure of the noble gas dimer ions. i. potential energy curves and spectroscopic constants. *J. Chem. Phys.*, 69(11) :5151–5162, 1978.
- [141] S. Nakamura et al. Quantum yields and potential energy surfaces : a theoretical study. *J. Phys. Org. Chem.*, 20(11) :821–829, 2007.
- [142] S. Nakamura et al. Theoretical investigation on photochromic diarylethene : A short review. *J. Photochem. Photobiol. A*, 200(1) :10–18, 2008.
- [143] B. Noller et al. Side-chain effects on the electronic relaxation of radicals followed by time-resolved pump-probe spectroscopy : 2,3-dimethylbut-2-yl vs tert-butyl. *J. Phys. Chem. A*, 114(9) :3045–2049, 2010.
- [144] S. Pedersen, L. Banares, and A. H. Zewail. Femtosecond vibrational transition-state dynamics in a chemical reaction. *J. Chem. Phys.*, 97(11) :8801–8804, 1992.
- [145] J. J. H. Pijpers et al. Picosecond electron injection dynamics in dye-sensitized oxides in the presence of electrolyte. *J. Phys. Chem. C*, 115(5) :2578–2584, 2011.
- [146] L. Poisson. Lv_pbasex, 2009.
- [147] L. Poisson et al. Low field laser ionization of argon clusters : The remarkable fragmentation dynamics of doubly ionized clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 99(10) :130401, 2007.
- [148] K. L. Saenger. Pulsed molecular-beams - a lower limit on pulse duration for fully-developed supersonic expansions. *J. Chem. Phys.*, 75(5) :2467–2469, 1981.

- [149] L. Saint-Raymond. From boltzmann's kinetic theory to euler's equations. *Physica D*, 237(14-17) :2028–2036, 2008.
- [150] O. Schalk, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow. Substituent effects on dynamics at conical intersections : Cyclopentadienes. *J. Phys. Chem. A*, 114(12) :4058–4064, 2010.
- [151] O. Schalk et al. Through-bond interactions and the localization of excited-state dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(41) :16451–16458, 2011.
- [152] M. Selg. Potential energy curves and transition probabilities for the excimer states $0(u)(+)((3)p(1))$ and $1(u)((3)p(2))$ of $ar(2)$. *Phys. Scripta*, 77(1) :015302, 2008.
- [153] S. Soorkia. *Spectroscopie et dynamique de réactions chimiques préparée dans des complexes de van der Waals*. PhD thesis, 2008.
- [154] T. Suzuki. Nonadiabatic electronic dynamics in isolated molecules and in solution studied by ultrafast time-energy mapping of photoelectron distributions. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 87(3) :341–354, 2014.
- [155] N. Tamai et al. Femtosecond dynamics of a thiophene oligomer with a photoswitch by transient absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 100(12) :4689–4692, 1996.
- [156] Y. Tatsumi et al. Photochromism of 1,2-bis(2-thienyl)perfluorocyclopentene derivatives : Substituent effect on the reactive carbon atoms. *J. Phys. Chem. A*, 116(45) :10973–10979, 2012.
- [157] J. P. Treguier, M. Hagene, and D. Pasquera. Production and study of a molecular supersonic beam with plane symmetry. *Rev. Phys. Appl.*, 5(2) :343–350, 1970.
- [158] K. Uchida and M. Irie. A photochromic dithienylethene that turns yellow by uv irradiation. *Chem. Lett.*, (11) :969–970, 1995.
- [159] K. Uchida et al. Unusual photochromic behavior of *c*3-methoxy-substituted bis(2-thienyl)perfluorocyclopentene. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 82(11) :1441–1446, 2009.
- [160] J. Wang et al. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.*, 25(9) :1157–1174, 2004.
- [161] X. L. Wang and P. H. McMurry. An experimental study of nanoparticle focusing with aerodynamic lenses. *Int. J. Mass Spectrom.*, 258(1-3) :30–36, 2006.
- [162] Wikipedia. Mécanisme réactionnel.

- [163] J. H. Yates et al. Ab-initio potential-energy curve for the low-lying electronic states of the argon excimer. *J. Chem. Phys.*, 79(12) :6145–6149, 1983.

Résumé

Cette thèse présente la dynamique ultrarapide de relaxation de molécules photochromes et des agrégats d'argon en phase gazeuse à l'échelle femtoseconde. Des expériences utilisant la technique « pompe-sonde » ont été menées sur un dispositif utilisant un faisceau moléculaire pulsé couplé à de l'imagerie de vitesse de photoélectron/photoion (VMI) et un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS). Ces études nous ont permis de caractériser les changements de distribution électronique des différents systèmes en fonction du temps. Par ailleurs une étude théorie/expérience sur la caractérisation de la densité et de la distribution de vitesse au sein d'un faisceau moléculaire pulsé a aussi été réalisée.

Dans le cas de la dynamique des dithienyléthènes, nous avons observé des mécanismes de relaxation électronique parallèles. Le paquet d'onde initial se sépare en deux parties distinctes. Une première partie se dirige vers l'état fondamental via une intersection conique, tandis que la deuxième partie reste quelques picosecondes dans l'état excité en oscillant avant de relaxer vers l'état fondamental. Cette étude nous a permis de comprendre la dynamique intrinsèque des différentes molécules étudiées, mais aussi d'étendre le mécanisme de relaxation à toute cette famille de molécules photochromes dans les trois phases dans lesquelles elles sont étudiées.

Dans le cas des agrégats d'argon, deux phénomènes ont été observés à différentes échelles de temps. Le premier se produit dans les premières picosecondes et est la relaxation électronique d'un état excitonique à une vitesse d'environ 1 eV.ps^{-1} . Le deuxième phénomène résulte de la localisation de l'excitation sur une paire Ar_2^* que nous avons pu observer à partir de 4-5 ps. L'éjection d'atomes d'argon excités a aussi été observée, nous permettant ainsi de connaître la durée de vie maximale de l'état excitonique délocalisé. Ce travail a permis d'apporter des informations supplémentaires à celles fournies par les études réalisées en phase condensée. Il ouvre donc la voie vers l'étude de systèmes plus complexes tels que les nanoparticules en phase gazeuse.

Abstract

This PhD thesis investigated the ultrafast dynamics of photochromic molecules and argon clusters in the gas phase at the femtosecond timescale. Pump-probe experiments are performed in a set-up which associates a versatile pulsed molecular beam coupled to a photoelectron/photoion velocity map imager (VMI) and a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). These pump-probe experiments provides the temporal evolution of the electronic distribution for each system of interest. Besides, a modelization has been performed in order to characterize the density and the velocity distribution in the pulsed beam.

Regarding the photochromic dithienylethene molecules, parallel electronic relaxation pathways were observed. This contrasts with the observation of sequential relaxation processes in most molecules studied so far. In the present case, the initial wavepacket splits in two parts. One part is driven to the ground state at the femtosecond time scale through a conical intersection, and the second part remains for ps in the excited state and experiences oscillations in a suspended well. This study has shed light into the intrinsic dynamics of the molecules under study and a general relaxation mechanism has been proposed, which applies to the whole family of dithienylethene molecules whatever the state of matter (gas phase or solution) in which they have been investigated.

Concerning argon clusters excited at about 14 eV, two behaviors of different time scale have been observed at different time scales. The first one occurs in the first picoseconds of the dynamics. It corresponds to the electronic relaxation of an excitonic state at a rate of $\sim 1 \text{ eV.ps}^{-1}$. The second phenomenon corresponds to the localization of the exciton on the excimer Ar_2^* . This phenomenon is observed 4-5 ps after the excitation. In this study, we also observed the ejection of excited argon atoms, addressing the lifetime of the delocalized excitonic state. This work provide additional informations compared to those contributed in condensed phase and it pave the way for new studies in gas phase on more complex system such as nanoparticles.