



HAL
open science

Processus ultrarapides fondamentaux dans les molécules hautement excitées : des systèmes modèles neutres aux ions moléculaires complexes

Marius Hervé

► **To cite this version:**

Marius Hervé. Processus ultrarapides fondamentaux dans les molécules hautement excitées : des systèmes modèles neutres aux ions moléculaires complexes. Physique [physics]. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1256 . tel-03290182

HAL Id: tel-03290182

<https://theses.hal.science/tel-03290182>

Submitted on 19 Jul 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE1256

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale N° 52
Physique et Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Physique

Soutenue publiquement le 07/12/2020, par :

Marius HERVE

Processus Ultrarapides Fondamentaux dans les Molécules Hautement Excitées : des Systèmes Modèles Neutres aux Ions Moléculaires Complexes

Devant le jury composé de :

BARENTIN Catherine, PU, Université Lyon 1 - iLM

Présidente

ADOUI Lamri, PU, Université de Normandie - CIMAP
CLAVAGUERA Carine, DR, Université Paris-Saclay - ICP

Rapporteur
Rapporteuse

COLLET Éric, PU, Université Rennes 1 - IPR
DE LA LANDE Aurélien, DR, Université Paris-Saclay - ICP

Examineur
Examineur

LÉPINE Franck, DR, Université Lyon 1 - iLM
COMPAGNON Isabelle, MCF, Université Lyon 1 - iLM

Directeur de thèse
Co-directrice de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été fortement nourris par l'interaction avec de nombreuses personnes, et c'est avec plaisir que je les remercie ici.

Tout d'abord, je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des membres de mon jury, pour avoir pris le temps de lire cette thèse, de participer à ma soutenance et de la rendre très vivante et intéressante par leurs questions et remarques, malgré la période chargée pour tout le monde. Merci donc à Catherine Barentin, Lamri Adoui, Carine Clavaguéra, Éric Collet et Aurélien de la Lande, pour leur travail sur le manuscrit et pour les discussions scientifiques échangées.

Parmi les personnes impliquées autour de ma thèse durant ces trois dernières années, je souhaite évidemment commencer par des remerciements à mon directeur de thèse, Franck Lépine, et à ma co-directrice, Isabelle Compagnon. L'ensemble de ces trois années (et de mon stage l'année d'avant !) s'est vraiment déroulé de la meilleure façon, que ce soit sur le plan scientifique ou humain, grâce à un encadrement exemplaire : ma formation à la recherche a été tout simplement excellente sur tous les aspects. Les nombreuses discussions scientifiques que j'ai pu avoir avec vous m'ont été très enrichissantes et variées, mais également toujours complémentées par une volonté de m'apprendre à devenir chercheur dans son ensemble. J'espère m'être imprégné le plus possible de tout ce savoir, pour continuer à l'appliquer par la suite, et j'espère aussi que le plaisir que j'ai eu à travailler avec vous deux a été partagé.

J'adresse également un très grand remerciement à l'ensemble de l'équipe « Structure et Dynamique Multi-échelle des Édifices Moléculaires » (ou plus communément équipe Dynamo) de l'iLM pour ces années passées en son sein. La diversité des personnes de l'équipe, leur volonté de partage et leur bonne humeur ont été très agréables et ont largement participé au bon avancement de ma thèse. Merci donc aux enseignants-chercheurs et chercheurs permanents de l'équipe : Richard, avec qui nous avons passé de longs moments à développer le couplage autour du Xevo ; Éric, Saikat et Vincent pour les nombreuses expériences et coups de main du côté « dynamique » ; Bruno sur les questions de spectroscopie des ions moléculaires ; et Gulabi et Christian, qui ont été d'un soutien inconditionnel. Enfin, je dois évidemment remercier les autres « jeunes » de l'équipe : Gina, Baptiste (l'ancien), Oznur et Baptiste (le nouveau) côté « sucres » ; et Gabriel, Vincent et Alexie côté « dynamique ». J'ai partagé avec eux-elles des manips, des bureaux, des discussions de tout genre, des goûters (215 paquets de gâteau et 66 gâteaux faits maison apportés en trois ans) et plein d'autres choses, ce qui a rendu cette thèse d'autant plus plaisante !

Mon travail à l'iLM a également bénéficié d'un soutien des services techniques, informatiques et administratifs du laboratoire que je souhaite remercier dans leur ensemble, avec une mention pour Jacques, Ilias et Alexis pour la mécanique, Christian et Marc pour l'électronique, Véronique côté administratif, et Marie-Jo et Séverine que j'ai croisé au quotidien.

Toutes ces interactions au sein de l'iLM ont également été complétées par les nombreuses collaborations scientifiques auxquelles j'ai été fortement inclus. Je remercie donc chaleureusement les collègues théoriciens de l'Université d'Heidelberg, Victor Despré et Alexander Kuleff, avec lesquels les discussions sur les PAHs étaient vraiment très riches scientifiquement, ainsi qu'Abdul Rahman Allouche de l'iLM, pour toute l'interaction autour des calculs théoriques menés dans les ions. De même, je remercie nos collègues astrochimistes, Pablo Castellanos Nash et Alexander Tielens de l'Université de

Leyde, avec lesquels nous avons partagé plusieurs mois de manips, et Christine Joblin de l'IRAP. Un merci également à Jeffery Brown de la compagnie Waters pour l'interaction autour du Xevo, à Guillaume Bort de l'iLM pour les discussions sur ses systèmes moléculaires, à l'équipe « FemtoNanoOptics » de l'iLM pour le prêt d'un système laser et leur bonne humeur dans notre interaction, et à Etienne Bloch et Yann Mairesse du CELIA pour leur coup de main technique.

Enfin, j'adresse des remerciements particuliers à l'ensemble de mes proches qui m'ont entouré durant ces années de thèse (en espérant que « l'attoseconde », et la recherche en général, ne leur ont pas trop fait peur !) : je remercie ma famille évidemment, qui a toujours été d'un soutien fidèle et enthousiaste quant à ma thèse, et j'adresse un grand merci à mes ami·e·s de tous bords, qui ont participé à la bonne humeur générale de ces trois années.

Table des Matières

Résumé.....	11
Abstract	12
Liste des Sigles	13
Introduction Générale.....	16
Bibliographie.....	21
Chapitre I - Outils Théoriques et Expérimentaux de Dynamique Ultrarapide Moléculaire.....	25
Introduction	26
I. Expériences de Dynamique Ultrarapide dans les Atomes et Molécules suite à l'Excitation XUV	27
II. Concepts Liés à la Description des Molécules et des Dynamiques Ultrarapides Associées	30
1. Éléments de description statique des molécules.....	30
2. Effets multiélectroniques dans l'excitation de haute énergie	32
3. Couplages non-adiabatiques des états excités	34
4. Photoexcitation et évolution temporelle des états excités	35
III. Outils Expérimentaux de Dynamique Ultrarapide	37
1. Technique pompe-sonde pour l'étude de molécules en phase gaz	37
2. Sources XUV ultracourtes par génération d'harmoniques d'ordre élevé	38
IV. Directions Générales Choisies pour les Études Dynamiques d'Interaction XUV-Molécules...	41
Bibliographie.....	42
Chapitre II - Dynamique Post-ionisation de Molécules Neutres : Systèmes Modèles pour les Effets à N-corps	46
Introduction	48
I. Dispositif Pompe-sonde XUV-IR.....	50
1. Interféromètre attoseconde XUV-IR	50
2. Spectromètre imagerie de vitesse/temps de vol.....	52
II. Dynamique Non-adiabatique Influencée par la Corrélation Électronique dans le Naphtalène	57
1. Contexte expérimental et théorique.....	57

2. Spectroscopie de photoélectrons XUV-IR résolue en temps dans le naphthalène	57
3. Approche théorique de la relaxation des états hautement excités	61
4. Interprétation des résultats : importance des effets à N-corps dans la dynamique des états hautement excités	64
III. Dynamique des Bandes de Corrélation en Post-ionisation : un Processus Général	67
1. Objectifs de l'étude	67
2. Étude XUV-IR systématique des PAHs par spectrométrie de masse résolue en temps	67
3. Interprétation qualitative des résultats : importance de la densité d'états électroniques	71
4. Modèle théorique de la dynamique des bandes de corrélation	73
5. Bilan : généralisation de la relaxation vibronique des bandes de corrélation.....	82
IV. Dynamique Vibrationnelle suite à la Relaxation des Bandes de Corrélation	85
1. Intérêt de l'étude de la dynamique vibrationnelle	85
2. Dynamique vibrationnelle observée par mesure de motifs de fragmentation	85
3. Mesures des distributions énergétiques de fragments résolues en temps et en masse dans le pyrène	90
4. Mécanisme de perte de sélectivité par dispersion vibrationnelle	94
V. Conclusions et Perspectives sur la Dynamique Post-ionisation dans les PAHs	99
Bibliographie	102

Chapitre III - Dynamique dans les Ions Moléculaires : Processus Fondamentaux dans les Systèmes Complexes 108

Introduction	110
I. Couplage des Outils de Chimie Analytique avec les Sources Femtosecondes	112
1. Adaptation d'un instrument de type triple quadripôle pour un couplage laser.....	112
2. Spectroscopie d'action femtoseconde de cyanines chargées.....	117
3. Couplage d'un dispositif pompe-sonde UV-Visible avec le triple quadripôle.....	124
II. Contrôle de la Dynamique Photo-induite par Couplage $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$ et Transfert de Charge dans les Peptides	140
1. Contexte de l'étude.....	140
2. Transfert de charge dans les peptides sodiatés	140
3. Calculs <i>ab initio</i> de la structure électronique des peptides sodiatés.....	145
4. Séparation des effets de stabilisation dans le transfert de charge des peptides chargés	149
III. Dynamique Induite par Rayonnement XUV dans les Ions Moléculaires.....	154
1. Dispositif à haut flux XUV pour l'étude d'ions moléculaires.....	154
2. Étude statique d'interaction de la réserpine protonée avec les impulsions XUV	156
3. Dynamique de charge femtoseconde dans la réserpine protonée après ionisation XUV	158
4. Mécanismes de fragmentation et d'ionisation suite à l'interaction de protéines avec le rayonnement XUV	162

IV. Conclusions et Perspectives sur le Couplage entre Impulsions XUV et Outils de Chimie Analytique	168
Bibliographie.....	170
Conclusion et Perspectives Générales	177
Bibliographie.....	181
Liste des Publications.....	183

Résumé

Le récent essor des sources d'impulsions ultracourtes dans le domaine de l'ultraviolet extrême (XUV) par génération d'harmoniques d'ordre élevé permet l'étude en temps réel des processus induits par l'absorption de photons XUV, sur les échelles de temps attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) et femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Dans les atomes et molécules, il s'agit d'explorer les dynamiques ultrarapides ayant lieu suite à l'ionisation et à l'absorption d'une grande quantité d'énergie, qui impliquent généralement un grand nombre de particules, électrons comme noyaux, de par les effets multiélectroniques et non-Born-Oppenheimer. Cette complexité intrinsèque de l'interaction entre photons XUV et molécules polyatomiques, ainsi que la difficulté d'opérer ces sources de lumière, ont jusqu'à présent limité les études à quelques systèmes modèles, que ce soit des atomes de gaz rare ou des molécules di- ou triatomiques, tous neutres et facilement manipulables expérimentalement. Seulement récemment, ces études ont pu être menées sur des petites molécules polyatomiques modèles comme des acides aminés ou des composés organiques volatiles, toujours sous forme neutre. Dans toutes ces expériences, la compréhension des processus observés se fait au cas par cas, et a mis en avant l'importance des effets à N-corps. Un des enjeux majeurs de ce domaine est donc d'obtenir une compréhension générale de ces processus, de la même façon que la femtochimie a pu extraire des concepts principaux concernant la dynamique à faible énergie : relaxation non-adiabatique, transfert de charge etc... En parallèle, l'extension de ces développements nécessite également de passer de l'étude de molécules neutres modèles à des systèmes d'une complexité accrue et sous forme chargée comme les ions moléculaires, afin de mimer leur environnement naturel.

Le sujet de cette thèse a été d'aborder ces deux enjeux à travers une série d'expériences et de développements instrumentaux. Dans un premier temps, une étude générale de la réponse femtoseconde suite à une excitation XUV a été menée dans une famille de molécules modèles neutres, les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cette étude sur un ensemble de molécules permet d'obtenir une compréhension plus globale de la dynamique suite à l'absorption de photons XUV dans les molécules complexes, et d'établir des lois générales fondées sur les effets à N-corps. Pour la première fois, le rôle des bandes de corrélation, dues à la corrélation électronique, est mis en évidence dans la réponse au rayonnement XUV, et semble essentiel et général dans les molécules complexes. Dans un second temps, cette thèse porte sur l'extension de ces études à des ions moléculaires de complexité accrue (peptides, alcaloïdes, composés organiques, protéines...), où les effets de flexibilité et de charge naturelle entrent en jeu dans la réponse au rayonnement XUV. Pour réaliser ces études, un nouveau dispositif expérimental unique au monde a été développé, basé sur le couplage entre une source électrospray, les outils d'optique ionique et le rayonnement XUV ultracourt. Ce développement s'est fait en plusieurs étapes allant de l'interaction statique (spectroscopie, ionisation multiphotonique) à la dynamique ultrarapide UV-Visible et XUV dans les molécules chargées. Le dispositif ainsi développé permet d'explorer en temps réel les processus fondamentaux en jeu dans la réponse d'ions moléculaires complexes d'intérêt biologique aux rayonnements XUV ionisants. Il s'agit de la première expérience de ce type, ouvrant de nouvelles perspectives dans le domaine.

Mots clés : Impulsions XUV ; Ions moléculaires ; Effets à N-corps ; Dynamique ultrarapide.

Abstract

The recent advent of sources delivering ultrashort extreme ultraviolet (XUV) pulses, produced by high-order harmonic generation, enables the real time observation of processes induced by XUV absorption, on attosecond ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) and femtosecond ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) timescales. In atoms and molecules, it aims at exploring ultrafast dynamics occurring after ionization and high-energy excitation, that usually imply a large number of particles (electrons and nuclei), because of multielectronic and non-Born-Oppenheimer effects. So far, this inherent complexity in the interaction between XUV photons and polyatomic molecule, and the experimental difficulties associated to these light sources, have limited the experiments to a few model systems, i.e., rare gas atoms or di- and triatomic molecules, that remain neutral and are easily produced experimentally. These studies have been only recently conducted on small model polyatomic systems such as amino acids of volatile organic compounds, being still neutral systems. Overall, the understanding of the underlying processes is still proposed case-by-case, i.e., specifically for each molecule, and has highlighted the importance of many-body effects. A major challenge in attosecond science is thus to understand these processes in a more global vision, as it was done for low energy excitations in femtochemistry, revealing global phenomena such as non-adiabatic relaxation, charge transfer... At the same time, extending these experiments requires to evolve from neutral model molecules to systems like molecular ions, that are intrinsically charged and also of increased complexity, so that they mimic their natural environment.

In the present thesis, a series of experiments and experimental developments has been conducted to tackle these two challenges. In the first part of the thesis, a systematic study regarding the femtosecond response following XUV excitation has been implemented in polycyclic aromatic hydrocarbons, a family of neutral model molecules. Through this study on an ensemble of molecules, global understanding of the dynamics after XUV absorption in complex molecules can be obtained, in order to establish general laws based on many-body effects. The role of correlation bands, features due to electron correlation, is evidenced for the first time in the response to XUV photons, and is essential and general for complex molecules. In a second part, the extension of these experiments to molecular ions of increased complexity (peptides, alkaloids, organic compounds, proteins...) is presented, where the natural charge and flexibility can directly affect the XUV-induced dynamics. A new experimental setup, unique in the world, is developed to conduct these studies, based on the coupling between an electrospray source, ion optics and ultrashort XUV sources. The development has been done in several steps, from static interaction (spectroscopy, multiphoton ionization) to ultrafast UV-Visible and XUV dynamics in charged molecules. The present setup enables the real time investigation of fundamental processes at play when complex molecular ions of biological interest interact with ionizing XUV radiation. It represents the first experiment of this kind, opening new perspectives in attosecond science.

Keywords: Ultrashort XUV pulses; Molecular ions; Many-body effects; Ultrafast dynamics.

Liste des Sigles

Sigle	Signification
AA	Amino Acid / Acide aminé
ADC	Algebraic Diagrammatic Construction
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
BBO	β -Barium BOrate
BLA	Bond Length Alternation / Alternance en longueur de liaison
CB	Correlation Band / Bande de Corrélation
CI(SD)	Configuration Interaction (Single Double) / Interaction de configuration (simple double)
CID	Collision-Induced Dissociation / Dissociation induite par collision
CT	Charge Transfer / Transfert de charge
DFT	Density Functional Theory / Théorie de la fonctionnelle de la densité
DOS	Density Of States / Densité d'états
ECR	Electron Cyclotron Resonance / Résonance cyclotron électronique
ESI	ElectroSpray Ionization / Ionisation par électrospray
FFT	Fast Fourier Transform / Transformée de Fourier rapide
FT-ICR	Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance / Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique
GS	Ground State / État fondamental
GVMI	Gated-VMI
HBC	HexaBenzoCoronène
HH	High-order Harmonics / Harmoniques d'ordre élevé
HHG	High-order Harmonic Generation / Génération d'harmoniques d'ordre élevé
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / Orbitale occupée la plus haute
IC	Internal Conversion / Conversion interne
ICD	Interatomic Coulombic Decay
iLM	Institut Lumière Matière
IP	Ionization Potential / Potentiel d'ionisation
IR	InfraRouge

IRMPD	InfraRed Multiple Photon Dissociation / Dissociation par absorption multiple de photons infrarouges
IRPD	InfraRed PhotoDissociation / Photodissociation induite par rayonnement infrarouge
IVR	Intramolecular Vibrational energy Redistribution / Redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle
KE	Kinetic Energy / Énergie cinétique
LID	Laser-Induced ionization/Dissociation / Dissociation/ionisation induite par laser
MCP	Micro-Channel Plate / Galette à micro-canaux
MCTDH	Multi-Configuration Time-Dependent Hartree
MS	Mass Spectrometry or Mass Spectrum / Spectrométrie de masse ou spectre de masse
NPA	Natural Population Analysis
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon / Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
PDB	Protein Data Bank
SEP	Surface d'Énergie Potentielle
SHG	Second Harmonic Generation / Génération de seconde harmonique
TA	Température Ambiante
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory / Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
THG	Third Harmonic Generation / Génération de troisième harmonique
TMB	TriMéthoxyBenzoyle
TOF	Time Of Flight / Temps de vol
UV	UltraViolet
VMI	Velocity Map Imaging / Imagerie de vecteur vitesse
VUV	Vacuum UltraViolet
XUV	Extreme UltraViolet / Ultraviolet extrême

Introduction Générale

L'exploration des dynamiques temporelles suivant l'absorption de photons s'est établie comme une thématique à part entière de la recherche portée sur l'interaction lumière-matière. Il s'agit de comprendre les processus dynamiques photo-induits sur les échelles de temps et d'espace caractéristiques du système étudié, avec la plus grande précision possible. Dans le cas de molécules, les études de dynamique ultrarapide portent donc sur des phénomènes ayant principalement lieu sur des durées attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$), qui est l'échelle de temps des mouvements des électrons, et femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) ou picosecondes ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), correspondant au mouvement des atomes, et dont l'extension spatiale est celle typique des molécules, soit de quelques angströms à quelques nanomètres. Ces caractéristiques permettent de comprendre que l'un des objectifs de ces thématiques est d'accéder à l'observation de réactions chimiques et photochimiques en temps réel [1] : les résolutions spatiales et temporelles correspondent à des informations très riches sur les mouvements induits par absorption de lumière à l'échelle atomique, permettant d'imager ces processus. Les phénomènes concernés sont alors très variés, notamment en lien avec les processus du vivant tels que la photosynthèse [2] ou bien la vision [3], et abordent en parallèle des problématiques générales de description fondamentale de la réponse optique des systèmes moléculaires [4,5]. Tout un domaine de recherche a ainsi été mis en œuvre autour de ces thématiques depuis plusieurs décennies, aboutissant à une exploration des processus très variée et en évolution permanente, notamment grâce au développement des technologies laser. En effet, la nécessité d'impulsions lumineuses ultracourtes, adaptées aux échelles de temps intrinsèques des molécules, représente un socle commun de recherche pour ces problématiques, car seules des méthodes optiques permettent d'accéder à des dynamiques aussi courtes.

Parmi les différentes thématiques abordées en dynamique ultrarapide moléculaire, un des grands axes concerne l'étude de molécules en phase gaz. En effet, la plupart des molécules sont environnées dans leur milieu naturel, de par leur solvation ou leur imbrication dans des architectures solides complexes par exemple. Leur étude dans ces phases condensées ne permet alors pas la compréhension de leur comportement intrinsèque suite à l'absorption de lumière. Ainsi, seules les études de molécules en phase gaz donnent accès à la réponse optique inhérente du système moléculaire et sans influence de son environnement, permettant une description en tant qu'objet quantique isolé. Par exemple, des expériences sur les propriétés dynamiques intrinsèques de bases de l'ADN ont permis de montrer que leur réponse propre sous rayonnement ultraviolet (UV) était très rapide (de quelques dizaines de femtosecondes) [6]. Cette réponse ultrarapide est ainsi à l'origine du mécanisme de leur photoprotection, où l'échelle de temps ultracourte permet une évacuation de l'énergie très efficace à l'échelle de la molécule elle-même. Plus encore, les études en phase gaz ont permis d'envisager des stratégies de contrôle de la réactivité de systèmes moléculaires qui seraient impossibles en phase condensée, de par l'interaction avec l'environnement. Dans cette voie, les mécanismes de mouvement de charge ont été particulièrement étudiés, permettant de contrôler la position d'une charge au sein d'une molécule, et donc la fragmentation en résultant, sur des échelles de temps femtosecondes grâce au mouvement des noyaux [7,8].

En parallèle, l'évolution des technologies laser a permis l'avènement d'impulsions laser de plus en plus courtes, atteignant les durées attosecondes durant les deux dernières décennies [9]. Ces nouvelles sources de rayonnement, développées à l'échelle des laboratoires uniquement, ont constitué une avancée scientifique marquante, car elles permettent l'étude de processus à des échelles de temps inexplorées précédemment. Alors que les technologies laser ultrarapides développées auparavant délivraient des

impulsions de rayonnement dans le visible ou proche infrarouge, ces nouvelles sources appartiennent aux domaines spectraux des rayons ultraviolets extrêmes (XUV, pour *Extreme UltraViolet*) et des rayons X, soit des énergies de photon élevées. Ainsi, l'intérêt de ces nouvelles sources est multiple : elles permettent de repousser les limites temporelles accessibles en dynamique ultrarapide, et proposent en même temps de nouvelles gammes de rayonnement utilisables.

D'un point de vue temporel, les sources de rayonnement XUV ultracourt donnent accès à l'échelle de temps attoseconde, soit au mouvement électronique dans les atomes et molécules. Notamment, les processus ayant lieu au cours de la photoionisation ont fait l'objet de plusieurs études à partir de 2010, où les dynamiques associées à l'électron éjecté peuvent être mesurées grâce à ces sources [10–13]. Ces différentes expériences ont ainsi permis de révéler les durées attosecondes des variations de temps que mettait l'électron à s'échapper d'un atome ou de petites molécules (diatomiques, triatomiques...), mettant en avant la temporalité du processus d'ionisation lui-même. D'un point de vue énergétique, de nombreux développements sont effectués à partir de ces sources pour obtenir des photons X de plus en plus énergétiques, atteignant les transitions de cœur des atomes individuels d'un système moléculaire [14]. Ces rayonnements sont en effet sensibles non seulement aux éléments constituant les molécules (différents types d'atomes ont différents seuils d'absorption X), mais également à leur environnement proche. Des impulsions X ultracourtes de laboratoire représentent donc un outil idéal pour imager les transformations ultrarapides pouvant avoir lieu dans les molécules, comme par exemple des modifications de liaisons ou des réactions photochimiques [15–17]. Notamment, l'accès très récemment à la « fenêtre de l'eau », où les rayons X sont absorbés par les molécules carbonées mais pas par l'eau les solvant, permet d'envisager des applications à des milieux biologiques, où les premiers travaux de ce type viennent d'être effectués dans le domaine [18,19].

Au-delà des possibilités d'imagerie spatiale apportées par ces sources, l'énergie de photon élevée est également utile pour étudier les dynamiques induites par absorption d'une quantité importante d'énergie. Dans cette voie, les impulsions XUV ultracourtes ont été utilisées depuis peu pour exciter les systèmes atomiques et moléculaires, permettant de réaliser des expériences de physique atomique et moléculaire d'un nouveau genre sur les vingt dernières années. Ainsi, le comportement dynamique d'atomes au cours de processus Auger [20] ou d'autoionisation [21] a par exemple pu être observé pour la première fois en temps réel, alors que seules des expériences de spectroscopie statique, utilisant le rayonnement synchrotron, donnaient accès de façon indirecte à ces phénomènes. De même, ces sources modernes ont ouvert la voie à des études sur les molécules diatomiques ou triatomiques, révélant les dynamiques d'ionisation dissociative, d'autoionisation ou encore de couplages non-adiabatiques intervenant à haute énergie, correspondant au mouvement conjoint des électrons et noyaux [22–25]. Ces premières expériences sur des systèmes composés de deux à trois atomes, effectuées il y a moins de 15 ans, représentent une toute nouvelle approche pour explorer les processus de physique moléculaire associés au rayonnement XUV, qui n'était auparavant pas possible expérimentalement. Les questionnements concernant les opportunités apportées par ces expériences étaient alors nombreux, notamment sur la possibilité d'observer de tels mécanismes dans des molécules polyatomiques. Une étape a alors été franchie en 2014, où des expériences sur un acide aminé, la phénylalanine, ont été menées [26]. L'ionisation de cette molécule polyatomique par une impulsion XUV attoseconde a en effet mis en évidence des phénomènes de migration de charge, où la lacune positive créée migre d'un bout à l'autre de la molécule en quelques femtosecondes. Ce mouvement électronique, dû à la persistance de cohérences suite à l'interaction XUV, n'a fait qu'accroître l'intérêt pour les expériences XUV résolues en temps. Beaucoup de questions quant à l'origine de la persistance de cette cohérence ont également été soulevées par ce travail, et restent encore à ce jour sujet de débats [27,28]. Malgré tout, ces travaux suggèrent de nouvelles opportunités de contrôle de la réactivité grâce aux expériences en phase gaz : ici, la charge peut être contrôlée à l'échelle attoseconde, avant tout mouvement des noyaux, définissant ainsi une chimie à l'échelle attoseconde, ou « attochimie moléculaire » [29].

C'est dans ce contexte des processus induits par une excitation XUV que s'inscrit l'une des activités de l'équipe « Structure & Dynamique Multi-échelle des Édifices Moléculaires ». Le groupe s'intéresse en effet à la dynamique dans les systèmes moléculaires aux échelles de temps attoseconde et femtoseconde, ainsi qu'à la caractérisation structurelle de molécules, principalement par spectroscopie infrarouge dans le cas des polysaccharides [30]. Les études dynamiques concernent notamment les processus ultrarapides induits par rayonnement XUV dans les molécules, et l'équipe a développé une expertise sur ce sujet depuis les premières expériences de physique atomique et moléculaire attoseconde. Ce travail a débuté avec des mesures de contrôle attoseconde de l'émission de photoélectrons dans des atomes [31,32], impliquant la première utilisation d'un spectromètre d'imagerie des vitesses (VMI, pour *Velocity Map Imaging*) dans de telles expériences. Le groupe a ensuite contribué à la première expérience de dynamique pompe-sonde attoseconde dans une molécule. Il s'agissait de l'étude de la dynamique post-ionisation XUV dans la molécule la plus simple, H_2 [24]. Ces travaux ont démontré la possibilité de localiser un électron, avec une précision temporelle attoseconde, évoquant pour la première fois les possibilités d'atmosphère. Il s'agissait alors d'explorer ces nouvelles opportunités, et le groupe a ainsi développé une expérience en collaboration avec plusieurs équipes (de l'Université de Lund ainsi que de l'Institut Max Born à Berlin) sur l'étude de ces processus de contrôle attoseconde de l'ionisation et de la dissociation dans des molécules de plus en plus grandes (O_2 , N_2 , C_2H_4 ...) [33,34], afin d'appréhender les limites de ces possibilités. Ces résultats, combinés à des études théoriques menées au sein de l'équipe et avec le groupe d'Alexander Kuleff (Université d'Heidelberg) [35], ont ainsi abordé la question de l'extension des premières expériences menées sur des molécules simples à des systèmes plus importants en taille. En effet, l'interaction de molécules de plus grande taille avec le rayonnement XUV représente une complexité supplémentaire, de par la prise en compte d'effets dus au nombre croissant d'atomes et d'électrons, très peu explorés expérimentalement. Ce constat permet cependant de comprendre que l'irradiation XUV de molécules complexes est en fait intéressante d'un point de vue fondamental : la description des processus dynamiques ayant lieu après absorption XUV implique les effets à N-corps, multiélectroniques et non-adiabatiques. Ces effets inexplorés auparavant ont ainsi commencé à être abordés expérimentalement pour la première fois par l'équipe en 2015, à travers une étude dans des molécules carbonées planes [36]. En complément des problématiques de contrôle attoseconde proposées sur les petites molécules, cette étude a montré que les effets à N-corps étaient responsables de dynamiques à l'échelle de quelques dizaines de femtosecondes. Ces résultats s'inscrivent donc pleinement dans l'évolution récente des expériences résolues en temps utilisant une excitation XUV.

Au début de cette thèse, les résultats sur la phénylalanine et sur les molécules carbonées étaient les deux seules expériences entreprises sur la dynamique après excitation XUV dans des systèmes polyatomiques d'au moins une dizaine d'atomes, apportant des premiers éléments novateurs mais également beaucoup de questions quant aux processus physiques fondamentaux en jeu : il s'agissait donc d'une voie de recherche tout juste émergente. Au vu des avancées apportées, ces travaux avaient donc conduit à plusieurs objectifs. En premier lieu, il s'agissait d'explorer plus en détail les phénomènes fondamentaux dans ces systèmes, par des études sur un grand nombre de nouveaux systèmes moléculaires. En effet, les différentes expériences évoquées auparavant traitaient principalement d'un seul système moléculaire à la fois, mettant en avant des processus isolés. Il apparaissait donc nécessaire d'évoluer vers une compréhension plus générale des phénomènes en jeu dans les molécules complexes hautement excitées. D'un autre côté, les questionnements autour de ces premiers résultats encourageaient à étendre ces études sous irradiation XUV à des systèmes d'une complexité bien plus grande : le comportement de systèmes intrinsèquement « moins modèles » vis-à-vis de ces nouveaux processus physiques reste encore à découvrir. Il s'agit ici d'élargir le spectre d'action possible des sources XUV ultrarapides et de l'atmosphère, afin de connecter ces nouveaux outils à des systèmes d'intérêt pour d'autres domaines de recherche tout en gardant une vision fondamentale des processus à l'œuvre, dans un objectif d'interaction entre processus physiques fondamentaux et problématiques appliquées. Le but de ma thèse a donc été d'augmenter la latitude possible dans les systèmes étudiés, ce qui nécessitait une évolution

technologique drastique dans leur production, tout en poussant vers une compréhension globale des expériences menées sous irradiation XUV de ces systèmes.

L'ouverture de l'attochimie à d'autres domaines de recherche nécessite en effet l'étude de systèmes complexes, parfois de grande taille. Par exemple, l'étude de systèmes d'intérêt biologique sous irradiation ionisante permet d'identifier les mécanismes responsables de dommages irréversibles à l'échelle moléculaire, avec des conséquences directes dans le vivant. Les molécules impliquées, appartenant aux différentes familles de biomolécules, sont pour un grand nombre chargées dans leur environnement naturel, et leur taille dépasse très souvent la dimension nanométrique : les nucléotides, composants de base des brins d'ADN, sont chargés négativement, les protéines sont des biopolymères de grande extension spatiale, et dont l'arrangement structurel est déterminé par la présence de charges... Afin d'étudier les processus XUV ionisants dans ces molécules, il est nécessaire de les produire sous forme chargée, et c'est le choix qui a donc été effectué dans le cadre de cette thèse. D'un point de vue fondamental, l'étude de structures chargées apporte également un grand nombre de nouveaux questionnements quant aux processus dynamiques XUV dans les ions moléculaires, où les effets de charge naturelle interviennent dans la réponse à l'ionisation, dans le mouvement commun des électrons et des noyaux...

Dans ce but, le chapitre I présentera tout d'abord, de manière succincte, les différents concepts théoriques et expérimentaux permettant la compréhension générale des mécanismes dynamiques induits par rayonnement XUV. Il s'agira en effet, après une présentation des travaux récents étudiant en temps réel les processus XUV, d'apporter des éléments sur la dynamique ultrarapide moléculaire, et les spécificités initiales de l'excitation XUV dans les molécules. Par ailleurs, de par la modernité des sources XUV de laboratoire, une brève présentation de celles-ci sera aussi réalisée, illustrant leur développement permanent.

Le chapitre II présentera ensuite le premier aspect mis en œuvre pour répondre aux objectifs de compréhension plus générale des mécanismes induits par absorption XUV. Il s'agira d'étudier des systèmes carbonés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou PAHs (pour *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), avec pour la première fois une volonté particulière d'explorer les processus mesurés en fonction de la taille de ces systèmes. Cette dimension permet en effet de comparer les différentes molécules entre elles, pour essayer d'en déduire des lois générales par exemple. La démarche adoptée implique l'étude de systèmes déjà bien plus grands que ceux étudiés auparavant, ce qui est nécessaire à une compréhension globale des mécanismes suite à l'absorption XUV. Les différentes approches expérimentales de ce chapitre seront également couplées à un important travail d'interprétation et de compréhension des résultats, auquel j'ai activement participé à travers l'interaction avec des théoriciens, le développement de l'interprétation et l'analyse des différents calculs menés.

Dans la volonté d'élargir la complexité des systèmes étudiés en dehors des molécules modèles, une évolution technologique importante a été effectuée par la suite. Il s'agit ici d'utiliser une nouvelle source de molécules en phase gaz, permettant la production d'une variété beaucoup plus grande de systèmes, atteignant des tailles importantes, et non plus sous forme neutre mais chargée. Nous avons donc choisi de combiner les différents outils de l'équipe : la production des polysaccharides pour leur caractérisation structurelle nécessite l'utilisation de sources dites « électrospray » (ESI, pour *ElectroSpray Ionization*) pour la production des molécules en phase gaz, sous forme chargée. Ces sources ESI, couplées aux outils de chimie analytique (spectrométrie de masse), sont en effet un moyen de production efficace d'ions moléculaires sans environnement, permettant également de produire un grand nombre de molécules très diversifiées, contrairement aux sources de molécules modèles neutres. Il a donc été entrepris de combiner une telle source aux technologies XUV ultrarapides, et ce développement sera le sujet du chapitre III. Ce couplage n'est cependant pas trivial, pour des raisons qui seront évoquées dans ce chapitre, et il a donc été réalisé selon plusieurs étapes. La démarche choisie sera donc présentée, suivant un protocole similaire à celui des développements effectués dans les dernières décennies pour les sources de molécules modèles. Elle consiste donc à effectuer des expériences de photoexcitation statique, suivies

du développement d'études de dynamique ultrarapide dans le domaine UV-Visible, correspondant à la femtochimie en phase gaz, pour enfin réaliser des expériences résolues en temps suite à l'excitation XUV d'ions moléculaires, qui sont les premières de ce type dans le domaine. Dans le cadre proposé pour cette démarche, j'ai choisi les systèmes d'intérêt correspondant à chaque étape, afin de réaliser les expériences validant le développement du couplage. Pour chaque étape, nous avons également souhaité effectuer un important travail d'interprétation des résultats et d'analyse des éventuels calculs théoriques, que j'ai pu mener en parallèle du développement global du nouveau dispositif. À ces différents aspects s'ajoutent également d'autres travaux, qui ne seront pas présentés dans ce manuscrit et sont pour certains en cours de publication, abordant les problématiques de photoionisation attoseconde dans les molécules polyatomiques neutres [37,38]. Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives à l'ensemble des travaux de cette thèse seront données.

Bibliographie

1. A. H. Zewail, "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2000).
2. G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, "Evidence for Wavelike Energy Transfer Through Quantum Coherence in Photosynthetic Systems," *Nature* **446**, 782–786 (2007).
3. R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank, "The First Step in Vision: Femtosecond Isomerization of Rhodopsin," *Science* **254**, 412–415 (1991).
4. G. Sansone, T. Pfeifer, K. Simeonidis, and A. I. Kuleff, "Electron Correlation in Real Time," *Chem. Phys. Chem.* **13**, 661–680 (2012).
5. H. J. Wörner, C. A. Arrell, N. Banerji, A. Cannizzo, M. Chergui, A. K. Das, P. Hamm, U. Keller, P. M. Kraus, E. Liberatore, P. Lopez-Tarifa, M. Lucchini, M. Meuwly, C. Milne, J.-E. Moser, U. Rothlisberger, G. Smolentsev, J. Teuscher, J. A. van Bokhoven, and O. Wenger, "Charge Migration and Charge Transfer in Molecular Systems," *Struct. Dyn.* **4**, 061508 (2017).
6. H. Satzger, D. Townsend, M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, S. Ullrich, and A. Stolow, "Primary Processes Underlying the Photostability of Isolated DNA Bases: Adenine," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 10196–10201 (2006).
7. L. Lehr, T. Horneff, R. Weinkauff, and E. W. Schlag, "Femtosecond Dynamics after Ionization: 2-Phenylethyl-*N,N*-dimethylamine as a Model System for Nonresonant Downhill Charge Transfer in Peptides," *J. Phys. Chem. A* **109**, 8074–8080 (2005).
8. R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang, S. Soukara, and E. W. Schlag, "Elementary Processes in Peptides: Electron Mobility and Dissociation in Peptide Cations in the Gas Phase," *J. Phys. Chem.* **99**, 11255–11265 (1995).
9. F. Krausz and M. Ivanov, "Attosecond Physics," *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163–234 (2009).
10. M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, "Delay in Photoemission," *Science* **328**, 1658–1662 (2010).
11. V. Gruson, L. Barreau, Á. Jiménez-Galan, F. Risoud, J. Caillat, A. Maquet, B. Carré, F. Lepetit, J.-F. Hergott, T. Ruchon, L. Argenti, R. Taïeb, F. Martín, and P. Salières, "Attosecond Dynamics Through a Fano Resonance: Monitoring the Birth of a Photoelectron," *Science* **354**, 734–738 (2016).
12. M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, M. Miranda, J. M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht, and A. L'Huillier, "Photoionization in the Time and Frequency Domain," *Science* **358**, 893–896 (2017).
13. J. Vos, L. Cattaneo, S. Patchkovskii, T. Zimmermann, C. Cirelli, M. Lucchini, A. Kheifets, A. S. Landsman, and U. Keller, "Orientation-Dependent Stereo Wigner Time Delay and Electron Localization in a Small Molecule," *Science* **14**, 1326–1330 (2018).
14. P. M. Kraus, M. Zürch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, and S. R. Leone, "The Ultrafast X-Ray Spectroscopic Revolution in Chemical Dynamics," *Nat. Rev. Chem.* **2**, 82–94 (2018).
15. A. R. Attar, A. Bhattacharjee, C. D. Pemmaraju, K. Schnorr, K. D. Closser, D. Prendergast, and S. R. Leone, "Femtosecond X-Ray Spectroscopy of an Electrocyclic Ring-Opening Reaction," *Science* **356**, 54–59 (2017).
16. A. Bhattacharjee, C. D. Pemmaraju, K. Schnorr, A. R. Attar, and S. R. Leone, "Ultrafast Intersystem Crossing in Acetylacetone via Femtosecond X-ray Transient Absorption at the Carbon K-Edge," *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 16576–16583 (2017).
17. Y. Pertot, C. Schmidt, M. Matthews, A. Chauvet, M. Huppert, V. Svoboda, A. von Conta, A. Tehlar, D. Baykusheva, J.-P. Wolf, and H. J. Wörner, "Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy with a Water Window High-Harmonic Source," *Science* **355**, 264–267 (2017).
18. C. Kleine, M. Ekimova, G. Goldsztejn, S. Raabe, C. Strüber, J. Ludwig, S. Yarlagadda, S. Eisebitt, M. J. J. Vrakking, T. Elsaesser, E. T. J. Nibbering, and A. Rouzée, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Aqueous Solutions Using a Table-Top Femtosecond Soft X-ray Source," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 52–58 (2019).

19. A. D. Smith, T. Balčiūnas, Y.-P. Chang, C. Schmidt, K. Zinchenko, F. B. Nunes, E. Rossi, V. Svoboda, Z. Yin, J.-P. Wolf, and H. J. Wörner, "Femtosecond Soft-X-ray Absorption Spectroscopy of Liquids with a Water-Window High-Harmonic Source," *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 1981–1988 (2020).
20. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz, "Time-Resolved Atomic Inner-Shell Spectroscopy," *Nature* **419**, 803–807 (2002).
21. H. Wang, M. Chini, S. Chen, C.-H. Zhang, F. He, Y. Cheng, Y. Wu, U. Thumm, and Z. Chang, "Attosecond Time-Resolved Autoionization of Argon," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 143002 (2010).
22. E. Gagnon, P. Ranitovic, X.-M. Tong, C. L. Cocke, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and A. S. Sandhu, "Soft X-ray-Driven Femtosecond Molecular Dynamics," *Science* **317**, 1374–1378 (2007).
23. A. S. Sandhu, E. Gagnon, R. Santra, V. Sharma, W. Li, P. Ho, P. Ranitovic, C. L. Cocke, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "Observing the Creation of Electronic Feshbach Resonances in Soft X-ray-Induced O₂ Dissociation," *Science* **322**, 1081–1085 (2008).
24. G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking, "Electron Localization Following Attosecond Molecular Photoionization," *Nature* **465**, 763–766 (2010).
25. X. Zhou, P. Ranitovic, C. W. Hogle, J. H. D. Eland, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, "Probing and Controlling Non-Born–Oppenheimer Dynamics in Highly Excited Molecular Ions," *Nat. Phys.* **8**, 232–237 (2012).
26. F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli, "Ultrafast Electron Dynamics in Phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses," *Science* **346**, 336–339 (2014).
27. M. Vacher, M. J. Bearpark, M. A. Robb, and J. P. Malhado, "Electron Dynamics upon Ionization of Polyatomic Molecules: Coupling to Quantum Nuclear Motion and Decoherence," *Phys. Rev. Lett.* **118**, 083001 (2017).
28. V. Despré, N. V. Golubev, and A. I. Kuleff, "Charge Migration in Propiolic Acid: A Full Quantum Dynamical Study," *Phys. Rev. Lett.* **121**, 203002 (2018).
29. F. Lépine, M. Y. Ivanov, and M. J. J. Vrakking, "Attosecond Molecular Dynamics: Fact or Fiction?," *Nat. Photonics* **8**, 195–204 (2014).
30. B. Schindler, L. Barnes, G. Renois, C. Gray, S. Chambert, S. Fort, S. Flitsch, C. Loison, A.-R. Allouche, and I. Compagnon, "Anomeric Memory of the Glycosidic Bond Upon Fragmentation and Its Consequences for Carbohydrate Sequencing," *Nat. Commun.* **8**, 973 (2017).
31. T. Remetter, P. Johnsson, J. Mauritsson, K. Varjú, Y. Ni, F. Lépine, E. Gustafsson, M. Kling, J. Khan, R. López-Martens, K. J. Schafer, M. J. J. Vrakking, and A. L'Huillier, "Attosecond electron wave packet interferometry," *Nature Phys* **2**, 323–326 (2006).
32. J. Mauritsson, T. Remetter, M. Swoboda, K. Klünder, A. L'Huillier, K. J. Schafer, O. Ghafur, F. Kelkensberg, W. Siu, P. Johnsson, M. J. J. Vrakking, I. Znakovskaya, T. Uphues, S. Zherebtsov, M. F. Kling, F. Lépine, E. Benedetti, F. Ferrari, G. Sansone, and M. Nisoli, "Attosecond Electron Spectroscopy Using a Novel Interferometric Pump-Probe Technique," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 053001 (2010).
33. W. Siu, F. Kelkensberg, G. Gademann, A. Rouzée, P. Johnsson, D. Dowek, M. Lucchini, F. Calegari, U. De Giovannini, A. Rubio, R. R. Lucchese, H. Kono, F. Lépine, and M. J. J. Vrakking, "Attosecond control of dissociative ionization of O₂ molecules," *Phys. Rev. A* **84**, 063412 (2011).
34. Ch. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, K. Klünder, M. Miranda, C. L. Arnold, T. Fordell, A. L'Huillier, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, M. P. Dinh, E. Suraud, P.-G. Reinhard, V. Despré, M. A. L. Marques, and F. Lépine, "Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 033001 (2013).
35. V. Despré, A. Marciniak, V. Lorient, M. C. E. Galbraith, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, F. Lépine, and A. I. Kuleff, "Attosecond Hole Migration in Benzene Molecules Surviving Nuclear Motion," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 426–431 (2015).
36. A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzée, M. C. E. Galbraith, J. Klei, C.-H. Yang, C. T. L. Smeenk, V. Lorient, S. N. Reddy, A. G. G. M. Tielens, S. Mahapatra, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking,

- and F. Lépine, "XUV Excitation Followed by Ultrafast Non-Adiabatic Relaxation in PAH Molecules as a Femto-Astrochemistry Experiment," *Nat. Commun.* **6**, 7909 (2015).
37. V. Lorient, L. Quintard, G. Karras, A. Marciniak, F. Catoire, M. Hervé, I. Compagnon, G. Renois-Predelus, B. Schindler, B. Concina, G. Celep, R. Brédy, C. Bordas, F. Lépine, and E. Constant, "Time-Resolved and Spectrally Resolved Ionization with a Single Ultrashort XUV-IR Beamline," *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, A67 (2018).
38. V. Lorient, A. Marciniak, S. Nandi, G. Karras, M. Hervé, E. Constant, E. Plésiat, A. Palacios, F. Martín, and F. Lépine, "High Harmonic Generation- 2ω Attosecond Stereo-Photoionization Interferometry in N_2 ," *J. Phys. Photonics* **2**, 024003 (2020).

Chapitre I

Outils Théoriques et Expérimentaux de Dynamique Ultrarapide Moléculaire

Sommaire

Introduction	26
I. Expériences de Dynamique Ultrarapide dans les Atomes et Molécules suite à l'Excitation XUV	27
II. Concepts Liés à la Description des Molécules et des Dynamiques Ultrarapides Associées	30
1. Éléments de description statique des molécules	30
2. Effets multiélectroniques dans l'excitation de haute énergie	32
3. Couplages non-adiabatiques des états excités	34
4. Photoexcitation et évolution temporelle des états excités	35
III. Outils Expérimentaux de Dynamique Ultrarapide	37
1. Technique pompe-sonde pour l'étude de molécules en phase gaz	37
2. Sources XUV ultracourtes par génération d'harmoniques d'ordre élevé	38
IV. Directions Générales Choisies pour les Études Dynamiques d'Interaction XUV-Molécules...	41
Bibliographie	42

Introduction

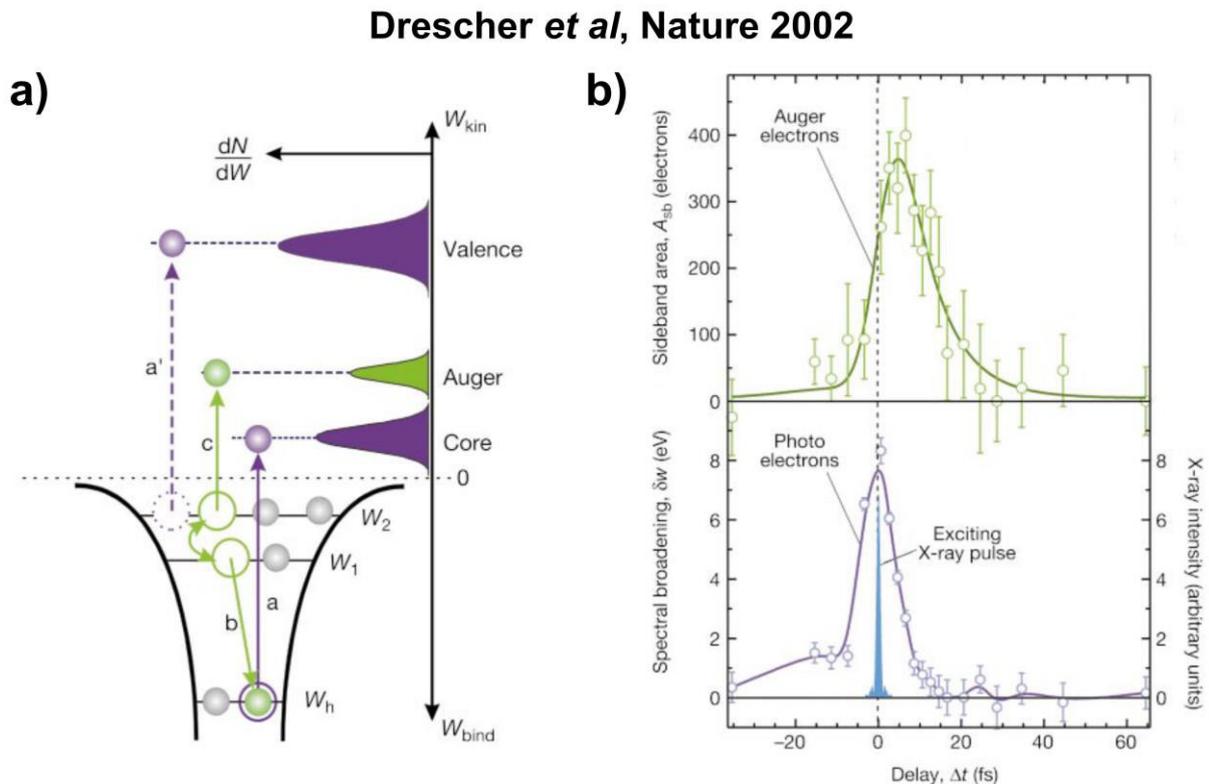
Le développement des sources de rayonnement X/XUV ultracourt a permis de repousser les frontières de la physico-chimie ultrarapide, sous plusieurs plans. Il s'agit en effet de sources pouvant produire des impulsions de durée inférieure à une centaine d'attosecondes [1], accédant ainsi à une résolution temporelle plus courte que toute impulsion dans le domaine UV-Visible, où la durée d'un cycle optique (de 2.66 fs à 800 nm par exemple) limite les durées atteignables. Les énergies de photon associées à ces impulsions, dans le domaine de l'XUV ou des rayons X, ont également apporté des nouvelles possibilités. D'un côté, ces domaines d'énergie de photon permettent d'envisager de sonder les dynamiques avec une résolution spatiale atomique, de par la sensibilité du rayonnement X aux différents éléments chimiques, ou encore les possibilités de diffraction X [2]. De l'autre, l'énergie de photon élevée ouvre la voie à des expériences résolues en temps suite à des excitations de haute énergie, dont l'aspect temporel a été très peu étudié jusqu'ici. Les énergies de photon élevées favorisent en effet un dépôt d'énergie important, la plupart du temps ionisant, allant jusqu'à l'interaction à l'échelle atomique à travers des phénomènes comme le processus Auger par exemple.

Le domaine XUV des sources ultracourtes ainsi utilisées correspond en effet à l'absorption de photons entre 20 et 100 eV typiquement. Ce domaine d'énergie est situé entre deux domaines où l'interaction avec des molécules semble « simple » au premier abord : autour de 10 eV, le rayonnement ionise les molécules juste au-dessus de leur seuil d'ionisation sans grand apport d'énergie, alors qu'après 100 eV sont présentes les transitions de cœur localisées spatialement et énergétiquement sur les atomes. Ainsi, l'interaction avec le rayonnement XUV est a priori « compliquée », car l'énergie déposée est importante et non localisée. On s'attend de plus à observer l'influence d'effets à N-corps, notamment liés à de forts effets de corrélation électronique, apportant une complexité supplémentaire à la description moléculaire. C'est cependant toute cette complexité qui fait l'intérêt du rayonnement XUV : ce nouveau régime d'excitation rend possible l'étude en temps réel des processus physiques où l'ensemble des électrons et noyaux de la molécule sont impliqués, menant à des dynamiques très peu explorées. Ces processus dynamiques, ayant lieu suite à l'excitation XUV de molécules complexes, sont le sujet des chapitres II et III.

À travers ce premier chapitre, les concepts de base nécessaires à la compréhension des phénomènes en jeu dans les chapitres suivants seront donc introduits. Ces concepts seront présentés de façon élémentaire, afin de donner les éléments généraux qui seront utilisés et développés plus en détail dans les chapitres II et III. La première partie de ce chapitre présentera, à travers une sélection de travaux, l'évolution des expériences utilisant les impulsions XUV ultracourtes pour exciter les systèmes étudiés, menant aux travaux les plus récents sur ce sujet. Il s'agira ici de travaux menés aux échelles de temps attoseconde et femtoseconde, concernant les sources XUV produites par génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG, pour *High-order Harmonic Generation*), qui permettent l'accès à ces résolutions à l'échelle du laboratoire. Cette partie sera suivie d'une introduction des concepts théoriques associés à la description des molécules en tant que systèmes à N-corps, et plus généralement de la photophysique ultrarapide associée. Enfin, les outils expérimentaux généraux permettant ce type d'expériences seront présentés.

I. Expériences de Dynamique Ultrarapide dans les Atomes et Molécules suite à l'Excitation XUV

Suite à leur apparition à la fin des années 1980 [3], les sources d'impulsions XUV générées par HHG ont rapidement suggéré qu'il était possible d'obtenir des impulsions de durées très courtes, dans une gamme d'énergie de photon qui ouvrait de nouvelles possibilités d'études résolues en temps. Néanmoins, c'est uniquement au début des années 2000 qu'il a été possible de générer les premières impulsions de durée sub-femtoseconde à partir de ces sources [4–6], définissant ainsi le domaine de recherche de la physique attoseconde comme celui utilisant ces impulsions XUV d'une durée allant de quelques dizaines d'attosecondes à quelques dizaines de femtosecondes. Les premières études de dynamiques ultrarapides induites par rayonnement XUV de laboratoire ont alors été menées dans la suite de ces premières avancées. Elles ont concerné les systèmes atomiques, dont la compréhension des processus est simplifiée par la réduction du nombre de degrés de liberté. Notamment, la figure 1 présente les premières expériences mesurant des dynamiques d'ionisation dans des atomes de gaz rare, en l'occurrence le krypton [7]. Suite à l'absorption d'une impulsion de 900 as à une énergie de photon de 97 eV, un processus Auger est déclenché (figure 1.a) : l'ionisation d'un niveau de cœur du krypton crée un trou, qui va être comblé par un électron des niveaux supérieurs sur une échelle de temps de quelques femtosecondes. De par la durée ultracourte des impulsions XUV utilisées, les auteurs ont ainsi pu mesurer en temps réel ce temps de vie imposé par le processus Auger (figure 1.b), soit 7.9 fs. Ce résultat est remarquable, car les temps de vie de ces processus n'étaient alors accessibles qu'indirectement jusqu'ici, par des mesures spectroscopiques utilisant le rayonnement synchrotron.



Cette étude, conduite en 2002, a ainsi ouvert la voie à des mesures de physique atomique et moléculaire en temps réel, à travers cette expérience dans le type de système le plus simple, les atomes. Il s'agit d'une démonstration forte de l'utilisation d'impulsions XUV ultracourtes comme excitation à haute énergie. Le développement de ces expériences vers des systèmes de complexité croissante a alors été initié : les premières études concernant des molécules diatomiques ont permis l'introduction d'une dimension nucléaire supplémentaire, par des expériences sur N_2 [8], O_2 [9,10], ou H_2 [11] par exemple. Parmi ces études, les travaux menés en 2010 sur H_2 [11] illustrent la possibilité d'observer des dynamiques à l'échelle attoseconde impliquant le mouvement électronique et nucléaire dans la molécule, suite à l'ionisation.

Dans cette expérience, présentée en figure 2.a, les molécules de H_2 sont ionisées par une impulsion XUV ultracourte (d'énergie de photon autour de 30 eV), induisant la dissociation de l'ion H_2^+ formé. Au cours de cette dissociation menant à $H + H^+$, l'électron restant de la molécule a une probabilité égale de se localiser sur l'un ou l'autre des deux noyaux. Il a alors été montré que cette équiprobabilité pouvait être brisée par l'interaction avec une deuxième impulsion laser, dont le délai est contrôlé avec une précision attoseconde, résultant en l'émission du proton dans une direction préférentielle (traduit par une asymétrie d'angle d'éjection dans la mesure présentée en figure 2.a). Cette brisure de l'équiprobabilité, correspondant à une localisation de l'électron privilégiée sur l'un des deux noyaux, dépend alors du temps après excitation à l'échelle attoseconde, et de l'énergie de dissociation. Ainsi, ces travaux mettent en évidence que le couplage entre le mouvement des électrons et des noyaux, apporté par l'étude de diatomiques, ajoute une dimension supplémentaire comparée à l'étude de systèmes atomiques. Les dynamiques à l'œuvre sont ainsi plus complexes, selon plus de degrés de liberté, mais en conséquence plus riches également, explorant donc de nouveaux processus induits par une excitation XUV.

Ce premier exemple montre que la réponse à l'ionisation de molécules, diatomiques ou plus complexes, implique nécessairement un grand nombre de particules, électrons comme noyaux. L'exploration des phénomènes associés passe alors par des études sur des systèmes polyatomiques [12–14], atteignant une vingtaine d'atomes comme les acides aminés ou bien le benzène [15–24]. Parmi ces résultats, une avancée remarquable concerne la dynamique observée en 2014 dans la molécule de phénylalanine [16], présentée en figure 2.b. Suite à l'ionisation de cette molécule, une relaxation de 30 fs, attribuée au transfert d'énergie électronique vers les vibrations de la molécule, est observée [15]. La dynamique mesurée est cependant accompagnée d'oscillations de quelques femtosecondes, témoignant d'un mouvement périodique après l'excitation XUV. Ce mouvement a été attribué à des oscillations de la lacune électronique créée par l'ionisation, le long du squelette de la molécule : il s'agit d'un processus purement électronique, ne pouvant être observé que sur une dizaine de femtosecondes. Son observation repose donc sur l'utilisation de ce nouveau type d'impulsions à énergie de photon élevée, accédant ainsi à l'échelle temporelle du mouvement électronique ayant lieu après ionisation.

Ainsi, l'excitation de haute énergie apportée par les impulsions XUV générées par HHG permet désormais de conduire des expériences sur des systèmes polyatomiques, qui restent toutefois de taille moyenne (environ vingt atomes) et qui sont des modèles, appartenant à des catégories de molécules bien définies (molécules conjuguées, acides aminés...). En effet, ces développements ont été menés depuis moins de vingt ans, et nécessitent une compréhension poussée des phénomènes en jeu de par les nombreux degrés de liberté impliqués. Ils ont cependant démontré la pertinence de ces nouveaux outils expérimentaux que sont les sources XUV ultracourtes, en discernant de nouveaux mécanismes de réponse des molécules à l'excitation XUV, notamment à l'échelle attoseconde. De plus, des perspectives de contrôle de ces mécanismes ont été proposées au cours de ces dernières années. En effet, les mécanismes purement électroniques évoqués auparavant ont lieu sur une échelle de temps plus courte que le mouvement des noyaux, ce qui permet d'envisager le contrôle de la réactivité des molécules par une détermination attoseconde du positionnement des électrons, influençant la dynamique sur des échelles de temps beaucoup plus longues. Cette chimie à l'échelle attoseconde, dénommée « attochimie

moléculaire » [25], propose donc un objectif d'application des impulsions XUV ultracourtes à des problématiques réactionnelles.

À partir de ces systèmes modèles, il est dorénavant nécessaire d'évoluer vers des molécules complexes issues d'autres domaines de recherche, et donc généralement de plus grande taille. Les chapitres II et III présenteront des résultats d'expériences sur des systèmes à la fois intrinsèquement plus complexes, mais également plus imposants en termes de taille.

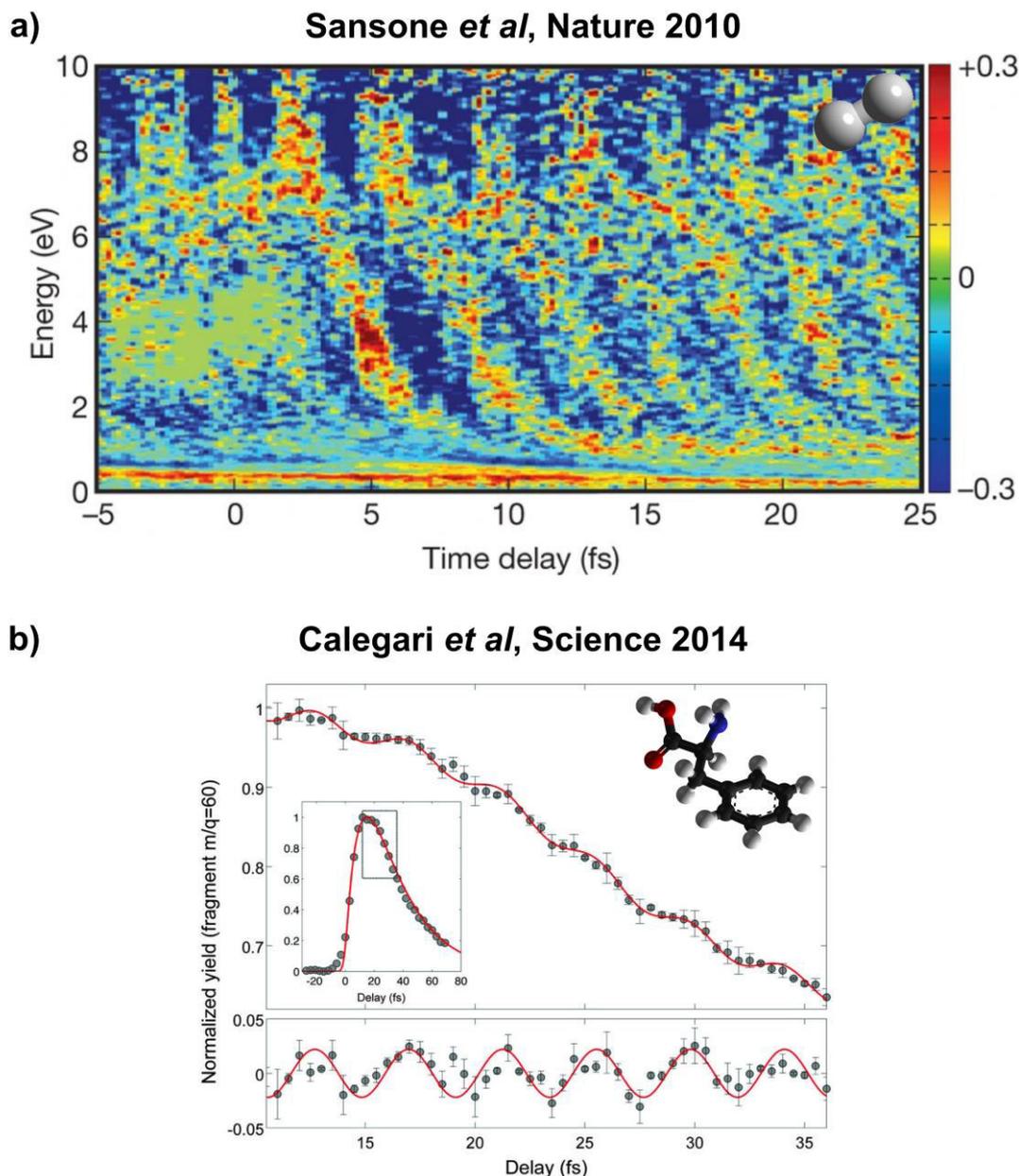


Figure 2. Exemples d'études dynamiques menées sur des molécules à l'aide d'impulsions XUV. a) Dynamique attoseconde suite à l'ionisation de H_2 (figure adaptée de [11]). La figure représente l'asymétrie de l'angle d'éjection du proton H^+ en fonction du temps et de l'énergie de ce proton. Sur cette carte, les oscillations en fonction du délai (lignes quasi-verticales d'asymétrie constante) correspondent à l'évolution, à l'échelle attoseconde, de la localisation de la charge entre les deux atomes d'hydrogène. b) Dynamique électro-nucléaire, femtoseconde, et électronique, attoseconde, dans un acide aminé, la phénylalanine (figure adaptée de [16]). L'encart représente la dynamique électro-nucléaire sur une échelle de temps typique de 30 fs. Cette dynamique est accompagnée d'oscillations du signal sur les temps courts, qui correspondent à une dynamique purement électronique de mouvement de densité électronique le long du squelette de la molécule.

II. Concepts Liés à la Description des Molécules et des Dynamiques Ultrarapides Associées

L'excitation XUV implique l'apport d'une quantité d'énergie importante pour les molécules étudiées. Ainsi, la compréhension théorique associée à ce type d'excitation est généralement plus complexe. Dans cette partie, différents éléments liés à la description des molécules et de la dynamique ultrarapide dans celles-ci, en lien notamment avec l'excitation XUV, seront présentés succinctement, à partir de la description statique des systèmes moléculaires.

1. Éléments de description statique des molécules

La description de molécules d'un point de vue statique est donnée par l'équation de Schrödinger indépendante du temps, où la fonction d'onde totale Ψ_{tot} et l'énergie de la molécule sont régies par le hamiltonien \hat{H}_{tot} :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1)$$

Les opérateurs \hat{T}_N et \hat{T}_e sont ici les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, et \hat{V}_{NN} , \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{ee} les opérateurs d'énergie potentielle traitant de l'interaction coulombienne entre noyaux, entre les noyaux et les électrons, et entre électrons respectivement.

Décrire la molécule revient alors à décrire son énergie et sa fonction d'onde, selon tous les degrés de libertés électroniques et nucléaires. La nature à N-corps de la fonction d'onde rend donc compliquée cette description, et nécessite la plupart du temps des approximations. Dans ce but, l'approximation de Born-Oppenheimer est très généralement adoptée. En effet, elle consiste à séparer la fonction d'onde totale en une partie électronique ψ_e et une partie nucléaire χ_N , de par la différence de masse entre les électrons et noyaux :

$$|\Psi_{tot}\rangle = |\chi_N\rangle \otimes |\psi_e\rangle \quad (2)$$

Cette factorisation permet ainsi de traiter séparément les propriétés nucléaires et électroniques : la fonction d'onde électronique est évaluée pour une position fixe des noyaux, à partir de la partie dépendante des coordonnées électroniques du hamiltonien 1. La fonction d'onde et l'énergie électroniques dépendent alors de façon paramétrique des coordonnées nucléaires : cette dépendance permet ainsi de construire la surface d'énergie potentielle de la molécule dans l'état fondamental, définie comme l'énergie en fonction des coordonnées nucléaires.

Dans ce cadre, les méthodes de calculs permettant la détermination de la fonction d'onde électronique et de son énergie sont nombreuses, et dépendent des systèmes considérés ainsi que de l'application voulue. Par exemple, la méthode de DFT (pour *Density Functional Theory*), qui sera utilisée dans le chapitre III, permet d'effectuer ces calculs en considérant l'ensemble des électrons à travers la densité électronique. Cette densité est alors directement reliée à la fonction d'onde électronique, et il s'agit ainsi de trouver la densité électronique permettant de minimiser l'énergie du système, qui est alors la densité électronique de la molécule dans son état fondamental. Par la suite, on peut réaliser ce calcul pour différentes positions des noyaux, afin de trouver la géométrie d'équilibre de la molécule, définie comme le minimum d'énergie obtenu par variation des coordonnées nucléaires. Ce minimum est ainsi le point de plus basse énergie de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental.

Cependant, les calculs de fonction d'onde et d'énergie électroniques peuvent être rapidement compliqués, car ils nécessitent l'inclusion de la totalité des électrons. Dans ces méthodes de calcul, une approximation généralement faite en premier lieu consiste alors à représenter la fonction d'onde comme un produit de fonctions d'onde indépendantes pour chaque électron. Cette approximation est au centre

de la méthode Hartree-Fock, et consiste à exprimer la fonction d'onde électronique à N_e électrons en un produit de N_e fonctions à un électron, $\{\phi_i\}$, sous la forme d'un déterminant de Slater afin d'assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde totale :

$$|\psi_e\rangle = |\phi_1 \dots \phi_{N_e}\rangle \quad (3)$$

Chaque électron est donc traité indépendamment, sous l'influence du potentiel électrostatique moyen créé par les autres électrons. Cette approximation permet alors une représentation où chaque fonction à un électron correspond à une orbitale de la molécule, simplifiant ainsi les calculs. On comprend ainsi que malgré l'hypothèse de champ moyen effectuée, cette représentation est très utile pour comprendre la structure électronique du système étudié. Notamment, elle permet une représentation visuelle des états excités de la molécule, qui dans cette hypothèse correspondent à l'excitation d'un électron d'une orbitale occupée ϕ_a vers une orbitale vacante ϕ_r . Une version dépendante du temps de la méthode DFT (TDDFT, pour *Time-Dependent Density Functional Theory*), ainsi qu'une méthode dite « post-Hartree-Fock » nommée *Configuration Interaction* (CI), sont ainsi utilisées dans le chapitre III pour déterminer les états excités des systèmes moléculaires ainsi que les fonctions d'onde impliquées, c'est-à-dire les orbitales excitées et peuplées. Ces méthodes incluent par ailleurs des éléments dépassant l'hypothèse Hartree-Fock présentée auparavant, qui seront présentés dans la partie suivante.

À nouveau, les états électroniques excités d'une molécule dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires. On peut donc également construire les surfaces d'énergie potentielle des états excités. On obtient alors une représentation semblable à celle de la figure 3, où l'énergie des différents états, fondamental et excités, est montrée selon une coordonnée nucléaire spécifique, ce qui est donc une coupe des surfaces complètes selon cette coordonnée. Nous allons voir par la suite que la connaissance des surfaces d'énergie potentielle est primordiale à la compréhension de beaucoup de processus dynamiques.

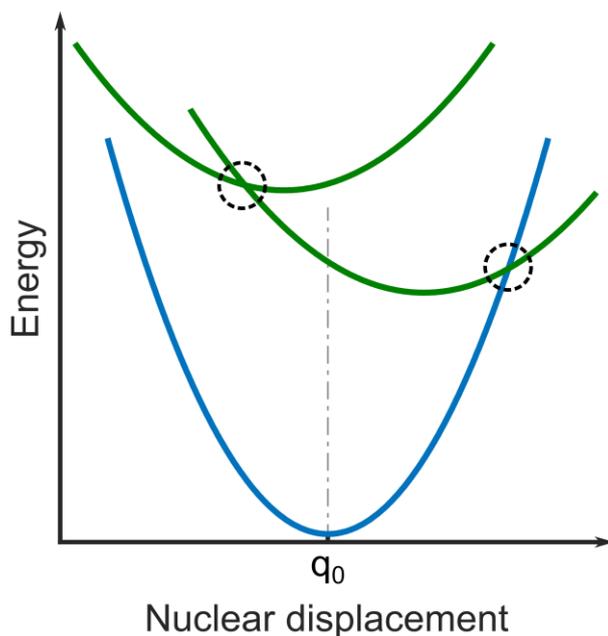


Figure 3. Représentation schématique de l'obtention des surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental d'une molécule (en bleu), et des états excités (en vert), selon une seule coordonnée nucléaire. Les zones indiquées par les cercles en tirets noirs, où les surfaces d'énergie potentielle se croisent, correspondent aux zones de non validité de l'approximation de Born-Oppenheimer, et donc de couplages non-adiabatiques.

2. Effets multiélectroniques dans l'excitation de haute énergie

Malgré la vision intuitive en termes d'orbitales, l'approximation Hartree-Fock évoquée auparavant reste limitée pour une description adéquate des molécules. L'utilisation d'une interaction en champ moyen ne prend en effet pas en compte l'interaction instantanée électron-électron en première approche. On définit alors la corrélation électronique comme les corrections apportées à cette approximation dans le but d'inclure les effets de cette interaction. Des calculs incluant la corrélation électronique sont effectivement presque toujours nécessaires pour une description conforme de la structure électronique des molécules, et, de façon générale, son inclusion est de plus en plus importante lorsque les états considérés sont d'énergie de plus en plus grande.

La figure 4 résume alors schématiquement ce comportement. Pour une molécule M donnée, les premiers états excités (états en vert) sont dits « monoélectroniques » : l'inclusion de la corrélation électronique est nécessaire, mais reste décrite comme une correction de faible poids à l'hypothèse Hartree-Fock. Comme représenté sur la figure 4, leur force d'oscillateur, reliée au coefficient d'absorption vers cet état, reste généralement importante, et dépend de la nature exacte de chaque état. Lorsque l'énergie d'excitation augmente, le seuil d'ionisation de la molécule (de typiquement 8 à 10 eV pour des molécules polyatomiques) est dépassé, et les états représentés à plus haute énergie sont donc des états cationiques, où un électron a été éjecté de la molécule. Néanmoins, les premiers états au-dessus du seuil sont toujours caractérisés comme monoélectroniques, car ils sont de faible énergie par rapport à l'état fondamental du cation. Lorsque l'énergie d'excitation atteint environ 10 eV au-dessus du seuil d'ionisation (états en rouge), le caractère électronique des états change : ils sont dits « multiélectroniques » [26,27]. En effet, la corrélation électronique devient prépondérante dans ces états, et ne peut plus être traitée comme une correction : il est nécessaire de considérer leur fonction d'onde comme une fonction à N_e électrons interagissant fortement entre eux. Par ailleurs, ce caractère multiélectronique entraîne une baisse de la section efficace d'absorption des états concernés. En effet, l'opérateur de transition dipolaire, responsable de l'absorption, est un opérateur à un électron, et n'est donc, schématiquement, sensible qu'à une partie de la fonction d'onde multiélectronique totale.

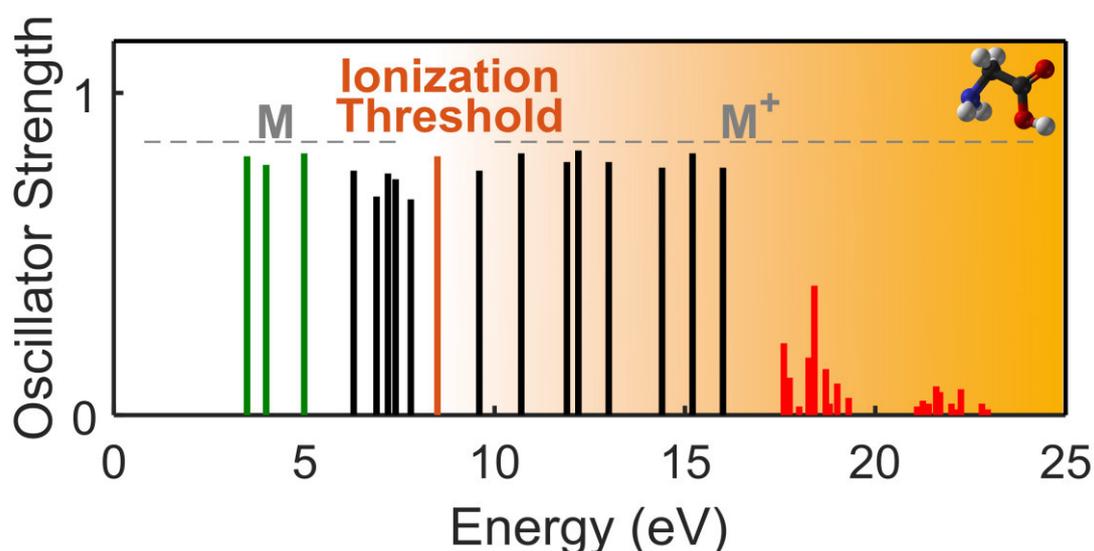


Figure 4. Spectre d'absorption typique d'une molécule complexe, représentant la position énergétique des différents états en fonction de l'énergie d'excitation. La hauteur du trait de chaque état représente, schématiquement, sa force d'oscillateur, reliée à sa section efficace d'absorption. Les états représentés en vert correspondent aux états excités de basse énergie, de nature principalement monoélectronique, dans la molécule M non ionisée. Pour des énergies d'excitation typiquement au-dessus de 15 eV, les états représentés en rouge, qui sont des états de la molécule ionisée M^+ , sont de nature fortement multiélectronique.

D'un point de vue intuitif, la transition d'un caractère monoélectronique à un caractère multiélectronique se justifie par l'augmentation de l'énergie d'excitation : l'apport d'énergie électronique favorise l'interaction entre les électrons, augmentant ainsi le poids des termes d'interaction électron-électron dans la description moléculaire. Afin de traiter le plus correctement possible la corrélation électronique, on développe généralement la fonction d'onde non plus comme un seul déterminant de Slater mais comme une combinaison de plusieurs déterminants, autrement appelés configurations, selon la méthode d'interaction de configuration. Dans le cas d'états cationiques, il est également nécessaire de prendre en compte l'éjection d'un électron, donnant une fonction d'onde à (N_e-1) électrons. Ainsi, contrairement à l'équation 3, les états multiélectroniques en rouge sur la figure 4 sont décrits selon une fonction d'onde multiélectronique :

$$|\psi_e^+\rangle = \sum_a c_a \hat{a}_a |\psi_0^{N_e}\rangle + \sum_{abr} c_{abr} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_a |\psi_0^{N_e}\rangle + \dots \quad (4)$$

$|\psi_0^{N_e}\rangle$ est ici la configuration de l'état fondamental de la molécule neutre, et \hat{a} et \hat{a}^\dagger sont les opérateurs d'annihilation et de création respectivement. L'opérateur d'annihilation \hat{a}_a correspond donc à l'ionisation de la molécule par éjection d'un électron de l'orbitale ϕ_a . On peut alors voir que plusieurs types de configurations interviennent pour un état cationique. La première somme concerne les configurations où un électron est éjecté d'une orbitale de la molécule, sans impliquer les autres électrons : il s'agit de la contribution monoélectronique, dite « *one-hole* » (1h). La deuxième contribution correspond à l'éjection d'un électron (opérateur \hat{a}_a), accompagnée de l'excitation d'autres électrons (produit $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_b$) : il s'agit de la contribution multiélectronique, de par l'implication de plusieurs électrons. La somme écrite ici inclut les configurations « *two-hole-one-particle* » (2h1p), qui peut être étendue aux configurations comprenant un nombre plus grand d'excitations (« *n-hole-m-particle* »).

Ce développement permet de comprendre le caractère multiélectronique croissant des états avec l'énergie : l'apport d'énergie d'excitation permet d'exciter des configurations 2h1p, dont l'énergie est plus haute que les configurations 1h de par l'excitation de plusieurs électrons. À l'inverse des premiers états excités monoélectroniques, les poids $\{c_{abr}\}$ des configurations multiélectroniques sont donc dominants, justifiant ainsi leur appellation.

La description d'états créés par une excitation de haute énergie, comme c'est le cas par absorption de photons XUV, nécessite donc une approche théorique avancée, incluant leur caractère multiélectronique dominant. Les approches de TDDFT ou CI évoquées dans la partie précédente sont également fondées sur un développement de la fonction d'onde électronique similaire à l'équation 4, mais où les poids des coefficients $\{c_{abr}\}$ sont considérés comme faibles, apportant une correction à la configuration majoritaire. Elles ne sont donc pas directement adaptées au traitement des effets à N-corps impliqués dans ces excitations. Nous verrons dans le chapitre II que des approches comme la méthode ADC (*Algebraic Diagrammatic Construction*) [28] sont alors nécessaires pour la description théorique en régime XUV. Cette méthode, basée entre autres sur une utilisation de la fonction de Green, est en effet très efficace dans le calcul d'états obtenus par ionisation, et inclut explicitement la corrélation électronique par une considération à part entière des différents coefficients dans l'équation 4.

Les éléments présentés dans cette partie concernent la description de la structure électronique dans les molécules à haute énergie, et montrent que cette description est plus complexe que pour les premiers états excités de par les effets à N-corps. Il s'agit cependant d'une description statique, même si la corrélation électronique est également à l'origine de certains processus dynamiques comme l'*Interatomic Coulombic Decay* (ICD) [29], qui sera évoqué en fin de chapitre III. De façon plus générale, le mouvement des noyaux, considérés comme fixes dans cette description, joue un rôle majeur dans la description dynamique de ces systèmes.

3. Couplages non-adiabatiques des états excités

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la surface d'énergie potentielle de chaque état électronique est considérée, impliquant donc que chaque état se comporte de façon indépendante. Ceci permet de décrire la fonction d'onde nucléaire sur la surface de l'état électronique considéré, donnant accès à la structure vibrationnelle par exemple. La séparation ainsi effectuée des fonctions d'onde électronique et vibrationnelle reste cependant valide tant que les énergies électroniques et nucléaires typiques sont distinctes, l'énergie électronique étant généralement plus importante que celle des noyaux. On peut cependant voir sur la figure 3 qu'il existe des points de coordonnées nucléaires où les surfaces d'énergie potentielle de deux états électroniques, construites à partir de cette séparation, se croisent. Il s'agit alors de points où la différence d'énergie électronique entre les deux états est faible (amenant à une dégénérescence des états électroniques), et devient donc semblable à l'énergie des niveaux vibrationnels : l'approximation de Born-Oppenheimer n'y est donc plus valide.

D'un point de vue théorique, il est donc nécessaire de prendre en compte le couplage entre les mouvements nucléaire et électronique, en considérant la fonction d'onde totale comme un développement en termes de fonctions d'onde associées aux différentes surfaces d'énergie potentielle (approximation de Born-Huang). L'interaction ainsi introduite entre deux états i et j dépend de façon générale des surfaces se croisant selon [30,31] :

$$\hat{\Lambda}_{ij} \propto \left\langle \chi_{v_i} \left| \vec{F}_{ij} \cdot \vec{\nabla}_{nucl} \right| \chi_{v_j} \right\rangle, \quad \text{où } \vec{F}_{ij} = \frac{\langle \psi_i | \vec{\nabla}_{nucl} H_e | \psi_j \rangle}{V_j - V_i} \quad (5)$$

où $\psi_{v_{ij}}$ et $\chi_{i/j}$ sont les fonctions d'onde électronique et nucléaire dans les états i et j respectivement, et $V_{i/j}$ l'énergie de ces états, c'est-à-dire leur surface d'énergie potentielle, dépendant des coordonnées nucléaires. On peut ainsi voir que cet opérateur couple les deux états i et j , c'est-à-dire qu'il permet un transfert de population entre ceux-ci. Il s'agit donc de couplage dits « non-adiabatiques », car permettant une interaction entre les états adiabatiques issus de l'approximation de Born-Oppenheimer. De par la dépendance en $(V_j - V_i)$ de \vec{F}_{ij} , les couplages non-adiabatiques sont d'autant plus forts que les états sont proches en énergie, confirmant ainsi la brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer au niveau des croisements de surfaces.

L'équation 5 explique également l'origine des couplages non-adiabatiques. La dépendance paramétrique des surfaces d'énergie potentielle des états envers les coordonnées nucléaires implique que le mouvement des noyaux (via $\vec{\nabla}_{nucl}$, ou autrement dit l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire) crée un couplage entre états électroniques. En pratique, ce couplage, également appelé couplage vibronique, est très dépendant des coordonnées nucléaires impliquées dans le mouvement. Les coordonnées selon lesquelles l'intersection est observée dans les surfaces d'énergie potentielle sont très souvent celles de couplage, c'est-à-dire celles selon lesquelles le mouvement des noyaux a le plus d'influence. De par la forme associée des surfaces d'énergie potentielle selon ces coordonnées à proximité de ces croisements, on parle alors d'intersection conique [32].

Les couplages non-adiabatiques impliquent donc des transferts de population entre les états électroniques construits suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, selon certaines coordonnées nucléaires ou modes vibrationnels particuliers. Leur efficacité est ainsi déterminée par l'agencement des surfaces d'énergie potentielles entre elles, la géométrie des croisements, les modes impliqués et les règles de symétrie associées [30]... On comprend alors qu'une grande variété de couplages et d'intersections coniques peuvent avoir lieu, et ce même au sein d'une seule molécule. En conséquence, les transferts de population associés sont plus ou moins rapides en fonction de ces différents paramètres. Les expériences de dynamique ultrarapide dans la gamme d'énergie des premiers états excités (UV-Visible), ont notamment montré que ces couplages sont très répandus parmi les molécules

polyatomiques, représentant ainsi une voie majeure de désexcitation à l'échelle femtoseconde et picoseconde [33]. Ils seront également étudiés dans les deux prochains chapitres, que ce soit dans la gamme UV-Visible ou bien XUV, de par leur présence globale dans les molécules complexes. Dans le domaine d'excitation XUV, nous verrons par ailleurs que ces couplages ont lieu entre des états à fort caractère multiélectronique, comme décrit auparavant.

4. Photoexcitation et évolution temporelle des états excités

Les parties précédentes ont apporté plusieurs éléments concernant la description des états électroniques des molécules, mettant notamment en avant l'existence de transferts de population entre états (par couplage vibronique), c'est-à-dire la présence de dynamiques dans les états, suivant une excitation. Sur la figure 3, la création d'une population dans le premier état excité va par exemple induire un transfert de population vers l'état fondamental via l'intersection conique entre ceux-ci. Afin de décrire ces processus en temps réel, ainsi que la façon dont on peut l'observer, il est nécessaire de préciser les concepts associés à la dynamique ultrarapide dans les molécules.

De façon générale, une telle expérience consiste à exciter un système moléculaire à un instant précis (temps 0), pour mesurer ensuite sa réponse optique, c'est-à-dire l'évolution temporelle à partir de l'état initial. Ici, l'excitation initiale correspond à l'absorption d'un photon vers un état électronique excité dans les gammes UV-Visible ou XUV. Dans le cas de l'absorption d'un photon vers un état excité lié Ψ_i , la transition depuis l'état fondamental Ψ_0 est alors décrite par le moment de transition dipolaire :

$$d_{oi} = \langle \Psi_i | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{exc} | \Psi_0 \rangle = \langle \chi_{v_i} | \chi_{v_0} \rangle \cdot \langle \psi_i | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{exc} | \psi_0 \rangle \quad (6)$$

Dans ce moment, la partie $\langle \psi_i | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{exc} | \psi_0 \rangle$ décrit l'excitation de la densité électronique entre les deux états. Elle est donc sensible à la nature des deux états électroniques (via la valeur de ce terme ainsi que d'éventuelles règles de sélection), ainsi qu'à l'énergie entre eux. Dans le cas d'une transition entre deux états liés, il est ainsi nécessaire que l'énergie des photons d'excitation soit résonante avec la différence d'énergie entre les deux états. La partie $\langle \chi_{v_i} | \chi_{v_0} \rangle$ (facteur de Franck-Condon) correspond au recouvrement des fonctions d'onde nucléaires dans les deux états. Pour que la transition soit efficace, il faut en effet que ce recouvrement soit optimal, de par la géométrie fixe imposée durant la transition. Dans le cas d'une absorption menant à l'ionisation de la molécule, l'état final Ψ_i doit être remplacé par l'intégration sur des variables continues, nécessaire à la description de l'éjection d'un électron dans le continuum. De par ce continuum, la contrainte de résonance de l'énergie d'excitation est alors relâchée.

Suite à cette excitation cohérente, un état excité, non-stationnaire est préparé et va évoluer dans le temps. Cet état peut alors correspondre à la superposition de plusieurs états $\{\Psi_n\}$, où chaque état est le produit d'une fonction d'onde électronique et nucléaire, et dont la population peut évoluer en fonction du temps. L'évolution de cet état est alors décrite par un paquet d'onde [34,35] :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i(E_n t / \hbar + \varphi_n)} |\Psi_n\rangle \quad (7)$$

Ici, $a_n(t)$ représente l'amplitude dépendante du temps de l'état Ψ_n dans le paquet d'onde, reliée à sa population, E_n et φ_n sont l'énergie et la phase initiale de cet état. On comprend alors que l'évolution dynamique de la population d'un état, induite par exemple par un couplage non-adiabatique, est transcrite dans l'évolution temporelle des amplitudes $\{a_n\}$ des différents états impliqués. Le facteur de phase $e^{-i(E_n t / \hbar + \varphi_n)}$ est quant à lui relié à la notion de cohérence, pouvant ainsi induire des interférences entre états du paquet d'onde. Dans ce cas, l'évolution temporelle associée est déterminée par la différence d'énergie entre les différents états impliqués, ainsi que leur phase initiale.

L'observation des différentes dynamiques évoquées nécessite alors la création d'une observable du paquet d'onde créé. Dans les expériences de dynamique ultrarapide, cette observable consiste à projeter le paquet d'onde sur un ou des états dits « sonde » $\{\Psi_s\}$, par absorption d'un deuxième photon. L'absorption de plusieurs photons sonde est également possible, et sa description suit le même développement. L'absorption d'un photon sonde se fait à un instant t_s précis après la création du paquet d'onde par l'excitation initiale. Le ou les états sonde donnent alors lieu à une observable physique, qui sera discutée dans la partie suivante. Afin d'illustrer cette étape, on peut considérer la création d'un paquet d'onde constitué de deux états électroniques ψ_i et ψ_j , avec chacun plusieurs états vibrationnels initialement peuplés ($\{\chi_{v_{ij}}\}$ pour chaque état), défini de façon similaire à l'équation 7 :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{v_i} a_{v_i}(t) e^{-i(E_{v_i}t/\hbar + \varphi_{v_i})} |\chi_{v_i}\rangle \otimes |\psi_i\rangle + \sum_{v_j} a_{v_j}(t) e^{-i(E_{v_j}t/\hbar + \varphi_{v_j})} |\chi_{v_j}\rangle \otimes |\psi_j\rangle \quad (8)$$

L'absorption vers les états sonde pour ce paquet d'onde à un instant t_s se traduit à nouveau par une transition de moment dipolaire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_s | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \Psi(t_s) \rangle &= \sum_{v_i} a_{v_i}(t_s) e^{-i\left(\frac{E_{v_i}t_s}{\hbar} + \varphi_{v_i}\right)} \langle \chi_{v_s}^{(i)} | \chi_{v_i} \rangle \cdot \langle \psi_s^{(i)} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \psi_i \rangle \\ &+ \sum_{v_j} a_{v_j}(t_s) e^{-i\left(\frac{E_{v_j}t_s}{\hbar} + \varphi_{v_j}\right)} \langle \chi_{v_s}^{(j)} | \chi_{v_j} \rangle \cdot \langle \psi_s^{(j)} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Le signal d'observable est alors proportionnel à $|\langle \Psi_s | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \Psi(t_s) \rangle|^2$. Cet exemple permet ainsi de comprendre les différents paramètres permettant l'observation de processus dépendant du temps. Dans le cas de dynamiques de transferts de population, ici de l'état i à l'état j par exemple, il est nécessaire que seules les amplitudes $\{a_{v_i}\}$ d'un des deux états contribuent au moment de transition. Ceci peut être le cas lorsque les facteurs de Franck-Condon de l'état j , $\langle \chi_{v_s}^{(j)} | \chi_{v_j} \rangle$, ou encore le moment électronique de ce même état, $\langle \psi_s^{(j)} | \vec{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \psi_j \rangle$, ne permettent pas l'absorption de photons sonde depuis l'état j , de par une différence trop importante de fonction d'onde vibrationnelle ou des règles de sélection interdisant la transition par exemple. L'observation de cohérences est quant à elle possible par la projection d'au moins deux états, vibrationnels ou électroniques, sur un même état sonde : la différence de phase entre ces états, qui dépend de l'instant t_s , régit ainsi les interférences ayant lieu. L'exemple choisi ici, concernant deux états électroniques uniquement, peut ensuite être élargi à un ensemble d'états, en suivant les mêmes principes. Par ailleurs, d'autres mécanismes dynamiques peuvent également jouer un rôle dans les systèmes moléculaires, comme par exemple la conversion intersystème ou la fluorescence, et ne sont pas discutés ici. Le principe d'observation de ces dynamiques est similaire au développement proposé ici, se traduisant également par l'évolution des amplitudes $\{a_{v_i}\}$.

Enfin, ces différentes conditions dépendent également de l'observable choisie, et plusieurs exemples où l'observable est produite par photoionisation ou absorption vers des états d'énergie supérieure seront décrits dans les chapitres suivants, avec les particularités associées à chaque observable. Il s'agira ainsi de comprendre les mécanismes de cohérence et de relaxation non-adiabatique à des énergies d'excitation UV-Visible et XUV, où les éléments décrits précédemment permettront une interprétation des mesures expérimentales.

III. Outils Expérimentaux de Dynamique Ultrarapide

Les différents concepts évoqués précédemment permettent une description théorique des phénomènes ultrarapides abordés par la suite. Dans cette partie, différents éléments concernant la réalisation expérimentale d'études de dynamique ultrarapide, ainsi que sur la génération d'impulsions XUV ultracourtes de laboratoire, seront présentés. Ces éléments ont pour but d'introduire les différentes notions générales, tout en les contextualisant dans le cadre des études menées dans les chapitres suivants.

1. Technique pompe-sonde pour l'étude de molécules en phase gaz

La partie précédente a permis d'introduire les concepts essentiels aux études résolues en temps. Ces études nécessitent notamment d'avoir une excitation à un instant précis, ainsi qu'un processus de sonde à un deuxième instant également bien défini. Expérimentalement, la technique la plus utilisée pour obtenir de telles conditions aux échelles de temps ultracourtes est la technique pompe-sonde : à partir d'un faisceau laser de durée d'impulsion suffisamment courte, deux répliques de l'impulsion sont créées. Chaque impulsion est ensuite modifiée pour obtenir les caractéristiques souhaitées (notamment en termes d'énergie de photon), puis les deux impulsions interagissent avec l'échantillon à deux instants définis, contrôlés par le délai temporel choisi entre les deux impulsions. Le principe est schématisé sur la figure 5. Dans le cas d'études de systèmes en phase gaz, l'interaction se fait grâce à un jet moléculaire sous vide, et produit une observable, qui sera ensuite détectée.

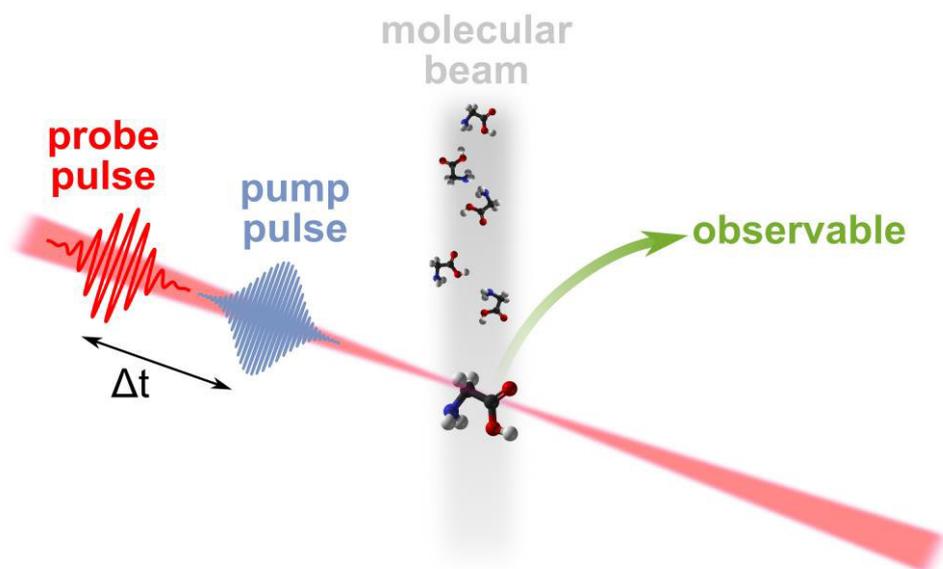


Figure 5. Schéma de principe général d'une expérience pompe-sonde en phase gaz. Deux impulsions laser sont focalisées sur un jet moléculaire, où chaque impulsion est de durée suffisamment courte comparée à celle du processus à sonder. Les caractéristiques des deux impulsions (incluant l'énergie de photon) sont ajustées pour obtenir l'excitation et l'observable souhaitées. L'impulsion pompe excite les molécules produites en phase gaz, initiant la dynamique, puis l'impulsion sonde crée une observable de cette dynamique après un délai Δt . Le délai est ensuite changé sur toute la gamme temporelle du processus dynamique, permettant sa reconstruction.

L'obtention des deux impulsions séparées se fait généralement par l'utilisation d'un interféromètre avec contrôle du délai, où les deux faisceaux créés sont ensuite modifiés. Notamment, l'énergie de photon des deux impulsions est ajustée. En effet, l'impulsion « pompe », interagissant la première avec l'échantillon, excite les molécules, et initie ainsi la dynamique à observer. Ceci nécessite que l'énergie de photon soit adaptée au processus, c'est-à-dire aux états électroniques à exciter. La deuxième impulsion, interagissant avec les molécules après un délai Δt par rapport à l'impulsion pompe, permet la création d'une observable de la dynamique à cet instant précis, ce qui correspond à la projection du

paquet d'onde initié comme discuté dans la partie précédente. L'énergie des photons de l'impulsion dite « sonde » est alors également adaptée en fonction de l'observable voulue. Le balayage du délai sur la gamme temporelle du processus dynamique à étudier permet ensuite de reconstruire, délai par délai, l'évolution en temps réel du paquet d'onde initié par l'impulsion pompe.

Les processus pouvant être ainsi étudiés dépendent de la durée temporelle des impulsions laser. En effet, il est nécessaire d'avoir une excitation et une projection à des instants bien définis, ce qui implique que la durée des impulsions doit être au maximum du même ordre de grandeur que l'échelle de temps du processus initié. Ainsi, l'évolution des technologies laser a un impact fort sur les domaines de recherche liés à la dynamique ultrarapide. L'un des grands axes de développement consiste par ailleurs à diminuer les durées d'impulsions, limitées à la dizaine de femtosecondes pour les systèmes commerciaux, afin de permettre l'exploration de nouvelles gammes temporelles. En parallèle, un grand nombre de développements sont effectués pour étendre les énergies de photon disponibles pour ces impulsions (qui sont principalement dans le domaine visible ou proche infrarouge pour les systèmes commerciaux), que ce soit vers l'infrarouge et le térahertz, ou bien vers les rayons X. Ces développements permettent d'élargir les possibilités d'excitation et de sonde des dynamiques.

Enfin, les études de dynamique ultrarapide en phase gaz nécessitent de produire des molécules isolées, via un jet moléculaire. Dans le cas de systèmes modèles comme les molécules polyatomiques de petite taille, il s'agit simplement d'un jet de gaz obtenu par évaporation sous vide. L'élargissement des thématiques abordables en femtochimie moléculaire passe alors par l'extension à de nouvelles sources de molécules, comme par exemple les sources de cluster [36,37], jets liquides [38] ou sources d'ions moléculaires [39], aux dépens généralement des densités d'espèces produites : un jet de gaz par évaporation produit typiquement 10^{11-12} molécules/cm³, pour seulement 10^6 molécules/cm³ pour un faisceau d'ions par exemple. De même, de nombreuses observables peuvent être accessibles en fonction des besoins et dispositifs, et sont en permanence renouvelées pour permettre l'extraction d'informations dynamiques de plus en plus précises. Parmi ces observables, les plus communes en phase gaz sont le spectre d'absorption et les électrons ou ions générés l'impulsion sonde.

Les études menées dans les chapitres II et III s'inscrivent dans la démarche d'extension des sources moléculaires pouvant être couplées aux technologies pompe-sonde : alors qu'un jet de gaz neutre, obtenu par évaporation, est utilisé dans le chapitre II, la transition vers un jet d'ions complexes est effectuée dans le chapitre III. Les observables associées seront alors les particules chargées comme les électrons et ions produits par les différents processus d'ionisation et d'absorption, induits par des impulsions pompe et sonde dans les domaines de l'UV-Visible (de 800 nm à 200 nm) et de l'XUV (de 10 à 124 eV).

2. Sources XUV ultracourtes par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Alors que les sources de production de rayonnement UV-Visible ultracourt sont commerciales et maîtrisées, les sources XUV utilisées dans cette thèse reposent sur des technologies de laboratoire, utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé, HHG. D'autres sources d'impulsions XUV ultracourtes sont également possibles, comme les lasers à électrons libres [40] ou les sources à ultra-haute intensité [41], mais elles sont peu nombreuses à travers le monde et nécessitent des installations de plus grande taille, tout en ayant généralement une résolution temporelle inférieure aux sources HHG. Les sources HHG correspondent à la conversion de fréquence hautement non-linéaire d'un laser femtoseconde intense [42], dont les premières observations ont été faites à la fin des années 1980. Ce processus nécessite une source laser ultrarapide intense, afin d'atteindre des intensités typiques de 10^{13-14} W.cm⁻² par focalisation sur un milieu générateur, qui est généralement un gaz atomique, à partir desquelles la conversion peut avoir lieu. Les énergies de photon atteintes correspondent alors à des énergies allant jusqu'à des dizaines voire des centaines de multiples de l'énergie de photon

fondamentale, soit dans le régime de l’XUV ou des rayons X pour des lasers de génération dans le domaine du visible ou proche infrarouge.

La figure 6.a présente un schéma résumant le mécanisme de générations d’harmoniques pour un atome, décrit par le modèle en trois étapes [43]. Les intensités laser atteintes dans ce processus (autour de 10^{13-14} W.cm⁻²) impliquent que l’action de l’impulsion laser est non-perturbative, ce qui nécessite la prise en compte explicite de son champ électrique oscillant. Au maximum d’une oscillation, le champ électrique instantané est suffisamment fort (supérieur au GV/m) pour surpasser le potentiel d’attraction atomique des atomes de gaz rare et le déformer : un électron peut ainsi être émis par effet tunnel (étape 1). Dans une vision classique, il est ensuite fortement accéléré selon la direction du champ laser, jusqu’à ce que le champ change de signe (après un quart de période optique). L’inversion du champ électrique laser implique une décélération de l’électron, qui est ainsi à nouveau renvoyé vers le cœur ionique (étape 2). Au retour à proximité du noyau, l’électron peut alors se recombiner avec le cœur ionique (étape 3). À cet instant, l’énergie cinétique acquise durant la propagation de l’électron dans le champ laser est libérée par émission d’un photon, dont l’énergie est la somme de cette énergie cinétique et du potentiel d’ionisation de l’atome. De par le champ laser intense, les énergies des photons créés sont donc de plusieurs dizaines d’électronvolts au minimum.

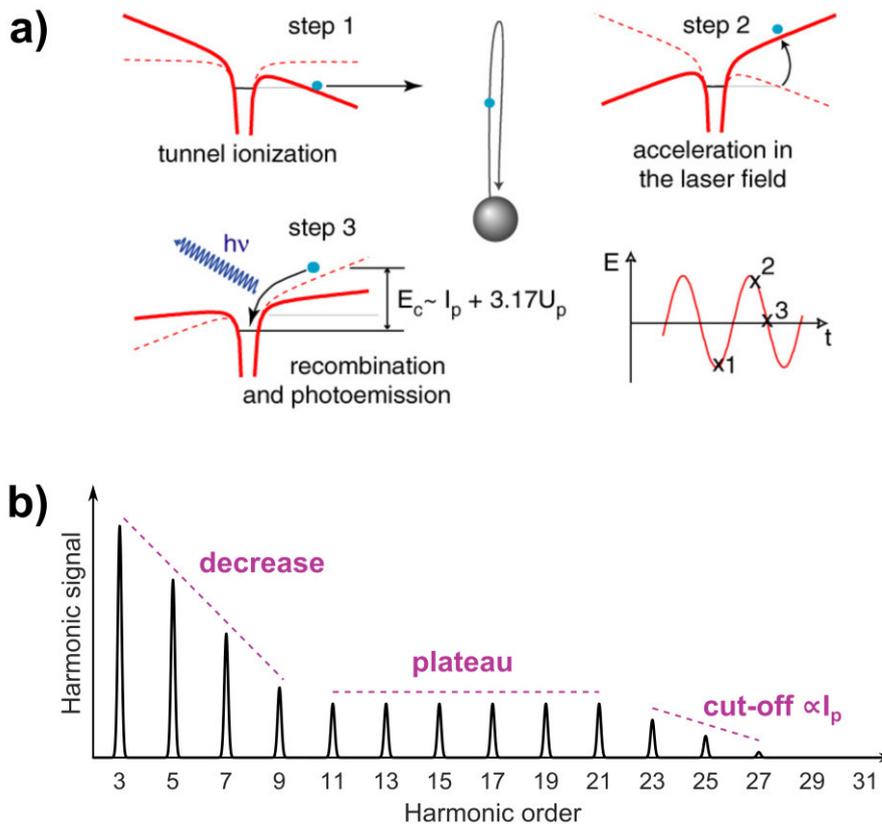


Figure 6. a) Modèle classique en trois étapes de la génération d’harmoniques d’ordre élevé (tiré de [44]) : à un maximum du champ laser, un électron est ionisé par effet tunnel (étape 1), puis est accéléré loin du cœur ionique par le champ intense. Lorsque le champ laser change de signe, l’électron est décéléré dans sa trajectoire puis revient vers l’atome (étape 2). Lorsqu’il revient à proximité de l’atome, il se recombine avec le cœur ionique pour émettre un photon de haute énergie, donc l’énergie maximale vaut $E_c = I_p + 3.17U_p$ (étape 3). Pour ces trois étapes, le champ électrique total (comprenant le champ statique du cœur ionique et le champ laser intense) est représenté en rouge, et les trois étapes correspondent à trois instants différents d’un cycle optique, représentés en bas à droite. b) Spectre d’harmoniques typiquement obtenu par HHG, avec les zones de décroissance, du plateau et de la coupure (*cut-off*), ayant lieu à E_c .

Le mécanisme décrit ici permet donc la génération de photons dans le domaine XUV au niveau atomique. Comme ce mécanisme est périodique et a lieu tous les demi-cycles optiques, il en résulte que

les photons générés ont tous une énergie de photon qui est un multiple impair de l'énergie de photon fondamentale. Un spectre d'harmoniques typique est alors représenté sur la figure 6.b. Les premières harmoniques, générées par un mécanisme perturbatif, décroissent très rapidement en intensité, aboutissant à un plateau en intensité pour les harmoniques d'ordre élevé, se terminant par une coupure abrupte (« *cut-off* »). La distribution des harmoniques du plateau correspond alors aux différentes énergies cinétiques accessibles pendant l'étape de propagation de l'électron, dont la probabilité reste sensiblement constante jusqu'à la valeur seuil de $E_c = I_p + 3.17U_p$ représentant la coupure, où I_p et U_p sont respectivement le potentiel d'ionisation de l'atome et le potentiel pondérateur du champ laser [44]. L'énergie de coupure représente alors l'énergie maximale de photon pouvant être atteinte expérimentalement, qui est donc reliée à l'énergie cinétique maximale pouvant être acquise par l'électron durant l'étape de propagation ($3.17U_p$), soit la gamme énergétique des photons générés. Le processus HHG est par ailleurs un processus cohérent de par son mécanisme. Ainsi, la contribution de plusieurs harmoniques, dont la phase peut être contrôlée [4,6], résulte en une impulsion temporelle sous la forme d'un « train d'impulsions attosecondes », où chaque impulsion isolée correspond à un processus de recombinaison, de durée attoseconde. Cette structuration temporelle permet d'accéder à des expériences à l'échelle attoseconde [42], et est utilisée à ces fins par notre groupe [45].

En pratique, l'impulsion XUV générée correspond à l'émission par HHG de tous les atomes du gaz générateur. Ses caractéristiques, imposées par la nature non-linéaire du processus, sont donc également déterminées par la réponse macroscopique du milieu générateur, et dépendent des conditions d'accord de phase [44]. Au total, les flux de photons généralement atteints expérimentalement sont de 10^{8-9} photons/s, résultant des nécessités d'accord de phase et de la faible probabilité du mécanisme en trois étapes, dont le rendement est d'environ 10^{-5} pour un atome. Ces différents paramètres microscopiques et macroscopiques montrent que ce processus reste très riche, et est encore aujourd'hui fortement étudié en tant que tel pour ses capacités de contrôle de stabilité des dispositifs, des flux de photon délivrés, du profil spectral ou spatial par exemple [46], démontrant la modernité et le développement de ces sources à l'échelle du laboratoire. En effet, la forte non-linéarité du processus impose un fonctionnement intrinsèquement peu stable, qui doit être en permanence optimisé.

De par la non-linéarité du processus HHG, la structuration temporelle en train d'impulsions attosecondes a lieu au sein d'une impulsion XUV globale de durée inférieure à celle de l'impulsion intense génératrice, soit d'environ 10 fs pour une impulsion génératrice de 25 fs par exemple. Dans les chapitres suivants, ce sont principalement cette durée femtoseconde et le domaine spectral XUV associé qui seront utilisés. Par ailleurs, les éléments présentés ici sur le processus HHG permettent de comprendre les stratégies possibles de contrôle des propriétés du rayonnement XUV généré. En particulier, l'énergie de coupure peut être facilement modifiée par un changement de gaz générateur, de par la dépendance envers le potentiel d'ionisation. De même, l'utilisation de gaz rares de numéro atomique de plus en plus grand permet d'augmenter le rendement du processus : l'étape de recombinaison de l'électron est favorisée pour des atomes de plus grand rayon, comme le xénon par exemple, augmentant le rendement à l'échelle microscopique. Ces différents éléments seront utilisés par la suite, à des fins d'accordabilité XUV primaire et de rendement élevé de génération.

IV. Directions Générales Choisies pour les Études Dynamiques d'Interaction XUV-Molécules

Les sources XUV ultracourtes de laboratoire présentées dans la partie précédente représentent donc des outils pertinents pour aborder les problématiques théoriques évoquées. L'énergie élevée des photons XUV permet l'étude des effets multiélectroniques, de la dynamique non-adiabatique à haute énergie d'excitation, et plus globalement des processus dynamiques ayant lieu suite à l'interaction à haute énergie avec les molécules, avec une résolution temporelle femtoseconde ou attoseconde lors de l'insertion dans un dispositif pompe-sonde. Cette énergie élevée des photons est également un atout par rapport à un rayonnement énergétique autour de 10 eV, où seuls les effets suite à l'ionisation de valence externe pourraient être observés, correspondant à un apport d'énergie plus faible pour les systèmes moléculaires.

La partie II a permis de mettre en avant la complexité intrinsèque de la description des molécules excitées par un rayonnement énergétique comme le rayonnement XUV. On comprend alors pourquoi les études présentées en partie I n'ont été menées jusqu'ici que sur quelques systèmes modèles, avec une compréhension théorique « au cas par cas ». Afin de s'inscrire dans une démarche de compréhension plus générale des processus dynamiques suite à l'ionisation XUV, le chapitre II sera porté sur des études de systèmes modèles avec une volonté de comparaison entre les différents systèmes, dans le but d'explorer les mécanismes généraux reliés aux effets multiélectroniques et non-adiabatiques dans les systèmes moléculaires.

D'autre part, l'étude de systèmes modèles incite à étendre les études sous rayonnement XUV ultracourt à de nouvelles sources moléculaires, plus polyvalentes. Dans ce but, nous avons choisi de coupler les technologies pompe-sonde basées sur les impulsions XUV avec une source d'ions moléculaires, l'électrospray. Ce couplage, présenté dans le chapitre III, correspond donc à une volonté d'ouverture de la femtochimie XUV à de nouveaux systèmes, grâce à une source variée de molécules complexes.

Bibliographie

1. J. Li, X. Ren, Y. Yin, K. Zhao, A. Chew, Y. Cheng, E. Cunningham, Y. Wang, S. Hu, Y. Wu, M. Chini, and Z. Chang, "53-Attosecond X-Ray Pulses Reach the Carbon K-Edge," *Nat. Commun.* **8**, 186 (2017).
2. P. M. Kraus, M. Zürch, S. K. Cushing, D. M. Neumark, and S. R. Leone, "The Ultrafast X-Ray Spectroscopic Revolution in Chemical Dynamics," *Nat. Rev. Chem.* **2**, 82–94 (2018).
3. M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, "Multiple-Harmonic Conversion of 1064 nm Radiation in Rare Gases," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31–L35 (1988).
4. P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, "Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation," *Science* **292**, 1689–1692 (2001).
5. M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, "Attosecond Metrology," *Nature* **414**, 509–513 (2001).
6. Y. Mairesse, A. de Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovačev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini, and P. Salières, "Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays," *Science* **302**, 1540–1543 (2003).
7. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz, "Time-Resolved Atomic Inner-Shell Spectroscopy," *Nature* **419**, 803–807 (2002).
8. E. Gagnon, P. Ranitovic, X.-M. Tong, C. L. Cocke, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and A. S. Sandhu, "Soft X-ray-Driven Femtosecond Molecular Dynamics," *Science* **317**, 1374–1378 (2007).
9. A. S. Sandhu, E. Gagnon, R. Santra, V. Sharma, W. Li, P. Ho, P. Ranitovic, C. L. Cocke, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "Observing the Creation of Electronic Feshbach Resonances in Soft X-ray-Induced O₂ Dissociation," *Science* **322**, 1081–1085 (2008).
10. H. Timmers, N. Shivaram, and A. Sandhu, "Ultrafast Dynamics of Neutral Superexcited Oxygen: A Direct Measurement of the Competition between Autoionization and Predissociation," *Phys. Rev. Lett.* **109**, 173001 (2012).
11. G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking, "Electron Localization Following Attosecond Molecular Photoionization," *Nature* **465**, 763–766 (2010).
12. X. Zhou, P. Ranitovic, C. W. Hogle, J. H. D. Eland, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, "Probing and Controlling Non-Born–Oppenheimer Dynamics in Highly Excited Molecular Ions," *Nat. Phys.* **8**, 232–237 (2012).
13. Ch. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, K. Klünder, M. Miranda, C. L. Arnold, T. Fordell, A. L'Huillier, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, M. P. Dinh, E. Suraud, P.-G. Reinhard, V. Despré, M. A. L. Marques, and F. Lépine, "Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 033001 (2013).
14. L. Drescher, G. Reitsma, T. Witting, S. Patchkovskii, J. Mikosch, and M. J. J. Vrakking, "State-Resolved Probing of Attosecond Timescale Molecular Dipoles," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 265–269 (2019).
15. L. Belshaw, F. Calegari, M. J. Duffy, A. Trabattoni, L. Poletto, M. Nisoli, and J. B. Greenwood, "Observation of Ultrafast Charge Migration in an Amino Acid," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3751–3754 (2012).
16. F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli, "Ultrafast Electron Dynamics in Phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses," *Science* **346**, 336–339 (2014).
17. A. Marciniak, K. Yamazaki, S. Maeda, M. Reduzzi, V. Despré, M. Hervé, M. Meziane, T. A. Niehaus, V. Loriot, A. I. Kuleff, B. Schindler, I. Compagnon, G. Sansone, and F. Lépine, "Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6927–6933 (2018).
18. A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzée, M. C. E. Galbraith, J. Klei, C.-H. Yang, C. T. L. Smeenk, V. Loriot, S. N. Reddy, A. G. G. M. Tielens, S. Mahapatra, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking,

- and F. Lépine, "XUV Excitation Followed by Ultrafast Non-Adiabatic Relaxation in PAH Molecules as a Femto-Astrochemistry Experiment," *Nat. Commun.* **6**, 7909 (2015).
19. A. Marciniak, V. Despré, V. Lorient, G. Karras, M. Hervé, L. Quintard, F. Catoire, C. Joblin, E. Constant, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Electron Correlation Driven Non-Adiabatic Relaxation in Molecules Excited by an Ultrashort Extreme Ultraviolet Pulse," *Nat. Commun.* **10**, 337 (2019).
 20. E. P. Månsson, S. De Camillis, M. C. Castrovilli, M. Galli, M. Nisoli, F. Calegari, and J. B. Greenwood, "Ultrafast Dynamics in the DNA Building Blocks Thymidine and Thymine Initiated by Ionizing Radiation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19815–19821 (2017).
 21. M. C. E. Galbraith, C. T. L. Smeenk, G. Reitsma, A. Marciniak, V. Despré, J. Mikosch, N. Zhavoronkov, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, and F. Lépine, "XUV-Induced Reactions in Benzene on sub-10 Fs Timescale: Nonadiabatic Relaxation and Proton Migration," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19822–19828 (2017).
 22. M. C. E. Galbraith, S. Scheit, N. V. Golubev, G. Reitsma, N. Zhavoronkov, V. Despré, F. Lépine, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, H. Köppel, and J. Mikosch, "Few-Femtosecond Passage of Conical Intersections in the Benzene Cation," *Nat. Commun.* **8**, 1018 (2017).
 23. M. C. Castrovilli, A. Trabattoni, P. Bolognesi, P. O'Keeffe, L. Avaldi, M. Nisoli, F. Calegari, and R. Cireasa, "Ultrafast Hydrogen Migration in Photoionized Glycine," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6012–6016 (2018).
 24. M. Lara-Astiaso, M. Galli, A. Trabattoni, A. Palacios, D. Ayuso, F. Frassetto, L. Poletto, S. De Camillis, J. Greenwood, P. Decleva, I. Tavernelli, F. Calegari, M. Nisoli, and F. Martín, "Attosecond Pump–Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4570–4577 (2018).
 25. F. Lépine, M. Y. Ivanov, and M. J. J. Vrakking, "Attosecond Molecular Dynamics: Fact or Fiction?," *Nat. Photonics* **8**, 195–204 (2014).
 26. L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen, "Correlation Effects in the Ionization of Molecules: Breakdown of the Molecular Orbital Picture," *Adv. Chem. Phys.* **65**, 115–159 (1986).
 27. A. I. Kuleff and L. S. Cederbaum, "Ultrafast Correlation-Driven Electron Dynamics," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 124002 (2014).
 28. J. Schirmer, A. B. Trofimov, and G. Stelter, "A Non-Dyson Third-Order Approximation Scheme for the Electron Propagator," *J. Chem. Phys.* **109**, 4734–4744 (1998).
 29. L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, "Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters," *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778–4781 (1997).
 30. H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, "Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation," *Adv. Chem. Phys.* **59**, 246 (1984).
 31. G. A. Worth and L. S. Cederbaum, "Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127–158 (2004).
 32. W. Domcke, D. Yarkony, and H. Köppel, eds., *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, Advanced Series in Physical Chemistry No. v. 15 (World Scientific, 2004).
 33. M. S. Schuurman and A. Stolow, "Dynamics at Conical Intersections," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **69**, 427–450 (2018).
 34. A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark, "Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy," *Chem. Rev.* **104**, 1719–1758 (2004).
 35. G. Wu, P. Hockett, and A. Stolow, "Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: From Wavepackets to Observables," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18447 (2011).
 36. S. Awali, L. Poisson, B. Soep, M.-A. Gaveau, M. Briant, C. Pothier, J.-M. Mestdagh, M. B. E. H. Rhouma, M. Hochlaf, V. Mazet, and S. Faisan, "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**, 516–526 (2014).
 37. V. Svoboda, R. Michiels, A. C. LaForge, J. Med, F. Stienkemeier, P. Slavíček, and H. J. Wörner, "Real-Time Observation of Water Radiolysis and Hydrated Electron Formation Induced by Extreme-Ultraviolet Pulses," *Sci. Adv.* **6**, eaaz0385 (2020).
 38. Ch. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, and M. Chergui, "Femtosecond

-
- XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex," *Science* **323**, 489–492 (2009).
39. H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, C. Charrière, G. Grégoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat, and J. A. Fayeton, "Photoinduced Processes in Protonated Tryptamine," *J. Chem. Phys.* **122**, 084307 (2005).
 40. J. Ullrich, A. Rudenko, and R. Moshhammer, "Free-Electron Lasers: New Avenues in Molecular Physics and Photochemistry," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 635–660 (2012).
 41. D. Ros, O. Guilbaud, S. Kazamias, M. Pittman, K. Cassou, S. Daboussi, O. Neveu, J. Demailly, B. Cros, G. Maynard, B. Zielbauer, D. Zimmer, T. Kühl, S. Lacombe, G. J. Tallents, E. Wagenaars, L. Wilson, and Ph. Zeitoun, "LASERIX: An Open Facility for Developments of Soft X-Ray and EUV Lasers and Applications," *AIP Conf. Proc.* 225–230 (2012).
 42. F. Krausz and M. Ivanov, "Attosecond Physics," *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163–234 (2009).
 43. P. B. Corkum, "Plasma Perspective on Strong Field Multiphoton Ionization," *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994–1997 (1993).
 44. T. Pfeifer, C. Spielmann, and G. Gerber, "Femtosecond X-Ray Science," *Rep. Prog. Phys.* **69**, 443–505 (2006).
 45. V. Loriot, A. Marciniak, G. Karras, B. Schindler, G. Renois-Predelus, I. Compagnon, B. Concina, R. Brédy, G. Celep, C. Bordas, E. Constant, and F. Lépine, "Angularly Resolved RABBITT Using a Second Harmonic Pulse," *J. Opt.* **19**, 114003 (2017).
 46. P. Peng, C. Marceau, and D. M. Villeneuve, "Attosecond Imaging of Molecules Using High Harmonic Spectroscopy," *Nat. Rev. Phys.* **1**, 144–155 (2019).

Chapitre II

Dynamique Post-ionisation de Molécules Neutres : Systèmes Modèles pour les Effets à N-corps

Sommaire

Introduction	48
I. Dispositif Pompe-sonde XUV-IR.....	50
1. Interféromètre attoseconde XUV-IR	50
2. Spectromètre imagerie de vitesse/temps de vol.....	52
II. Dynamique Non-adiabatique Influencée par la Corrélation Électronique dans le Naphtalène	57
1. Contexte expérimental et théorique.....	57
2. Spectroscopie de photoélectrons XUV-IR résolue en temps dans le naphtalène	57
3. Approche théorique de la relaxation des états hautement excités	61
4. Interprétation des résultats : importance des effets à N-corps dans la dynamique des états hautement excités	64
III. Dynamique des Bandes de Corrélacion en Post-ionisation : un Processus Général	67
1. Objectifs de l'étude	67
2. Étude XUV-IR systématique des PAHs par spectrométrie de masse résolue en temps	67
3. Interprétation qualitative des résultats : importance de la densité d'états électroniques	71
4. Modèle théorique de la dynamique des bandes de corrélation	73
a. Structure électronique des bandes de corrélation	73
b. Modèle de la dynamique par interaction électron-phonon	75
c. Évaluation <i>ab initio</i> des paramètres des bandes de corrélation	79
d. Dynamique des bandes de corrélation pour différentes classes de molécules.....	81
5. Bilan : généralisation de la relaxation vibronique des bandes de corrélation.....	82
IV. Dynamique Vibrationnelle suite à la Relaxation des Bandes de Corrélacion.....	85
1. Intérêt de l'étude de la dynamique vibrationnelle	85
2. Dynamique vibrationnelle observée par mesure de motifs de fragmentation	85

3. Mesures des distributions énergétiques de fragments résolues en temps et en masse dans le pyrène.....	90
4. Mécanisme de perte de sélectivité par dispersion vibrationnelle	94
V. Conclusions et Perspectives sur la Dynamique Post-ionisation dans les PAHs.....	99
Bibliographie.....	102

Introduction

L'essor des sources XUV ultracourtes a permis l'exploration, jusqu'alors impossible, de dynamiques dans de nouvelles gammes d'énergies d'excitation (typiquement de plusieurs dizaines voire centaines d'eV), et ce avec des résolutions temporelles de plus en plus courtes, atteignant le domaine attoseconde [1]. Les premières études aux échelles de temps attosecondes, sur des systèmes simples comme les atomes [2–4], ont rapidement été suivies par des expériences concernant les molécules [5–8], augmentant ainsi la complexité de l'interaction avec le rayonnement XUV, mais aussi de la dynamique en résultant. Par exemple, la première expérience de spectroscopie pompe-sonde attoseconde, conduite sur H_2 [6], a montré l'importance du couplage entre électrons et noyaux dans la dynamique ayant lieu suite à l'ionisation de la molécule, impliquant ainsi un nombre croissant de degrés de liberté dans la description du processus. Ces expériences ont plus récemment été réalisées sur des systèmes polyatomiques (d'une vingtaine d'atomes), où la dynamique attoseconde et femtoseconde après excitation par le rayonnement XUV est mesurée [9–20]. Elles ont notamment permis de mettre en évidence de nouveaux processus physiques comme la migration de charge [11,17], où la lacune électronique créée par ionisation va osciller le long du squelette de la molécule à l'échelle attoseconde. Ainsi, la perspective de pouvoir contrôler la dynamique et la réactivité des molécules sur une échelle de temps plus courte que le mouvement nucléaire est apparue, proposée comme l'atmosphère moléculaire [21].

Ces processus attosecondes de nature purement électronique sont cependant en interaction forte avec les autres degrés de liberté nucléaires, questionnant ainsi sur leur rôle dans les dynamiques observées [22–24]. Malgré les possibilités ouvertes par la science attoseconde, une prise en compte du mouvement conjoint des électrons et des noyaux est donc indispensable. Malheureusement, la compréhension des processus dynamiques après excitation de haute énergie, même à l'échelle femtoseconde, reste un challenge d'un point de vue théorique. En effet, la plupart de ces dynamiques sont décrites grâce aux concepts de la femtochimie, en termes de topologie des surfaces d'énergie potentielle, de conversion interne, etc... Plusieurs travaux ont ainsi mis en avant de tels mécanismes après absorption de rayonnement XUV, qui sont proposés de façon spécifique pour chaque système moléculaire [9,13–16]. Ces descriptions font face à la complexité apportée par le grand nombre de degrés de liberté, aussi bien électroniques que nucléaires, impliqués dans la réponse à des photons XUV. Afin de pousser le développement de l'atmosphère moléculaire, il est donc nécessaire d'avoir une compréhension plus générale des processus couplant électrons et noyaux dans les molécules, faisant suite à l'interaction avec des impulsions XUV, et ce dès l'échelle de temps femtoseconde. Dans ce but, l'équipe « Structure & Dynamique Multi-échelle des Édifices Moléculaires » a développé depuis plusieurs années une expertise autour de la dynamique dans les systèmes moléculaires carbonés, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs, pour *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) ou les fullerènes [12,14,15,19,25].

De par leur grande symétrie et rigidité, les systèmes carbonés que sont les PAHs et fullerènes représentent des systèmes modèles pour la physique moléculaire. En particulier, les PAHs sont des systèmes conjugués, composés de cycles benzéniques accolés les uns aux autres (des exemples sont montrés par la suite dans le tableau 1). Cette similarité de structure permet donc d'étudier leurs propriétés pour diverses tailles et symétries. Ainsi, plusieurs études ont mis en évidence des propriétés générales de ces molécules, portant par exemple sur les états excités, les potentiels d'ionisation, les sections efficaces d'absorption, ou encore les énergies de dissociation [26–30]. Dans le domaine XUV, l'une des grandes propriétés de ces systèmes est la présence d'une résonance de type « plasmon ». Cette résonance, associée à l'excitation collective des électrons d'un PAH, correspond à une forte absorption du rayonnement autour de 17 eV, et ce sur une largeur de plusieurs eV [31]. En ce sens, ils constituent donc des candidats idéaux pour les études résolues en temps à ces énergies.

La rigidité des PAHs et fullerènes les placent par ailleurs parmi les molécules les plus stables vis-à-vis des rayonnements énergétiques comme l'XUV. Ainsi, ces molécules ont été proposées comme présentes dans certains milieux interstellaires comme les nuages moléculaires des régions de photodissociation proches des étoiles, où les photons UV émis par l'étoile interagissent fortement avec les molécules environnantes [32,33]. En effet, les spectres d'absorption et d'émission dans l'infrarouge, visible ou ultraviolet nous provenant de ces zones indiquent la présence de petites molécules (diatomiques, triatomiques...) correspondant à des raies fines et bien définies, mais également de systèmes moléculaires complexes avec des raies plus larges, indiquant notamment des composés aromatiques [34]. Ceux-ci doivent donc rester au maximum stables face au flux de photons émis par les étoiles environnantes, comme le sont les PAHs. Les PAHs sont ainsi suspectés de constituer 10% de la masse totale en carbone dans le milieu interstellaire, et représentent donc une contribution non négligeable de son réservoir moléculaire. Malgré leur stabilité, l'absorption d'énergie dans les PAHs (via des photons énergétiques ou des collisions avec d'autres particules) peut induire différents processus de modification de leur structure, par dissociation ou réarrangement. Par exemple, les PAHs ont été proposés comme précurseurs de la formation de fullerènes par désorption des atomes d'hydrogène [35] ou encore dans la formation d'espèces oxygénées au contact de glaces [36], pouvant mener à des espèces prébiotiques sur des échelles de temps plus longues. Ces hypothèses ont ainsi mené à l'étude, en laboratoire, des processus d'interaction entre PAHs et photons énergétiques dans la gamme UV/VUV, afin de comprendre les différents mécanismes en jeu [37–39]. Cependant, l'étude de l'aspect non-stationnaire de ces mécanismes reste à explorer, dans le but de préciser les processus clés influençant la chimie des PAHs dans les milieux interstellaires.

Au cours de ma thèse, nous avons donc choisi d'étudier les dynamiques induites par une excitation XUV dans ces molécules carbonées modèles. Il s'agit, via des études systématiques rendues possibles grâce à la taille variée de ces systèmes, de développer une représentation plus générale des processus ultrarapides induits par absorption XUV dans les molécules complexes. Dans un premier temps, le dispositif expérimental utilisé pour ces études sera introduit, puis une première étude concernant des mesures de spectroscopie de photoélectron résolue en temps dans le naphthalène, le plus petit des PAHs, sera abordée. Par la suite, les études systématiques en fonction de la taille seront présentées, débouchant sur une approche originale pour la description de processus femtosecondes à haute énergie dans les molécules. Enfin, ces résultats seront complétés par l'investigation des mécanismes de fragmentation à plus grande échelle de temps.

I. Dispositif Pompe-sonde XUV-IR

Afin de mesurer expérimentalement les dynamiques induites par rayonnement XUV, un dispositif pompe-sonde couplant une source d'impulsions XUV ultracourtes avec une impulsion sonde (ici à 800 nm, appelée IR par la suite) est nécessaire. Le dispositif utilisé pour les études sur les molécules carbonées dans ce chapitre, développé au sein de l'iLM, est présenté ci-dessous.

1. Interféromètre attoseconde XUV-IR

Le dispositif expérimental en place à l'iLM, sur lequel j'ai effectué les mesures de ce chapitre, est schématisé en figure 1 [40]. Il s'agit d'un interféromètre pompe-sonde, dans lequel est injecté un faisceau laser provenant d'une source femtoseconde (à gauche). La source utilisée est ici un laser femtoseconde intense, délivrant des impulsions de 25 fs, avec une longueur d'onde centrée autour de 800 nm, et une énergie de 2 mJ par impulsion (laser Legend Elite de chez Coherent). Son taux de répétition est de 5 kHz, ce qui est assez élevé pour un laser femtoseconde fonctionnant à haute énergie avec des cristaux de Titane:Saphir, mais est indispensable pour augmenter la statistique d'acquisition des mesures. À l'entrée du dispositif pompe-sonde, le faisceau IR est divisé en deux parties d'intensités égales, l'une servant d'impulsion pompe et l'autre d'impulsion sonde.

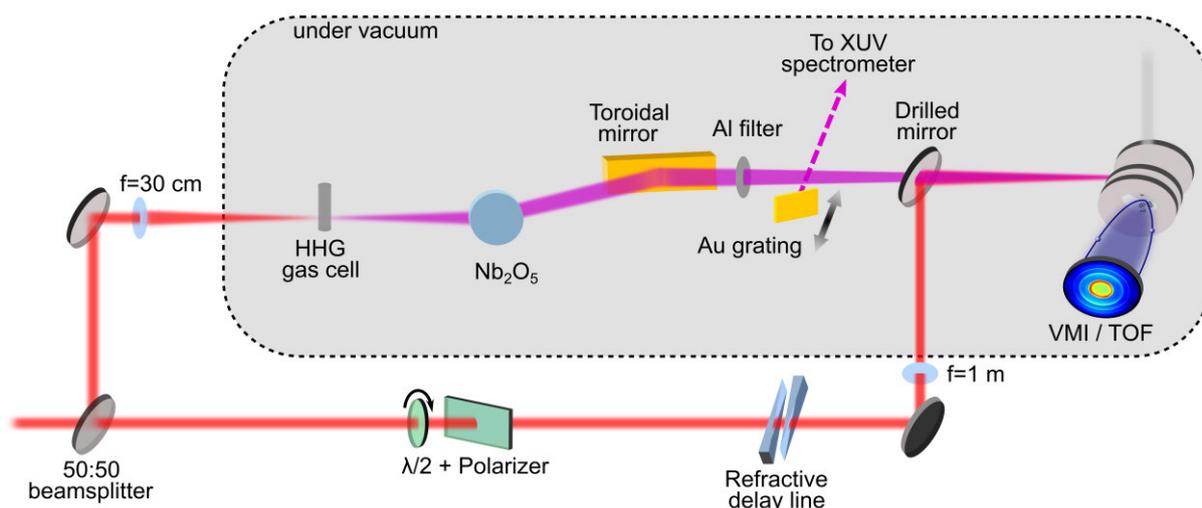


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental XUV-IR : le faisceau est divisé en deux parties à l'entrée (gauche). La partie réfléchie permet de générer des impulsions XUV ultracourtes dans une cellule de gaz, puis est filtrée et focalisée par plusieurs optiques (Nb_2O_5 , miroir torique, filtre Al). Son spectre peut être mesuré grâce à un réseau en or amovible. La partie transmise est contrôlée en puissance, retardée par rapport à l'impulsion pompe puis focalisée et recombinaée avec l'impulsion sonde. Les deux faisceaux sont alors focalisés sur la zone d'interaction, au centre du détecteur VMI/TOF. La partie sur fond gris correspond aux éléments installés sous vide dans différentes chambres, à une pression typique de 10^{-7} mbar.

À l'aide d'une lentille de distance focale $f=30$ cm, la partie réfléchie du faisceau est focalisée sur une cellule de gaz, contenant plusieurs mbars de gaz rare (pouvant être changé de l'hélium au xénon). La forte intensité ainsi atteinte (autour de 10^{14} $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, sur une zone d'un diamètre de 75 μm) permet la génération de rayonnement XUV, par génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) comme décrit dans le chapitre précédent. Étant donné que ce rayonnement ne se propage pas dans l'air (il y est très rapidement absorbé), l'ensemble du dispositif est sous vide : la pression résiduelle dans les différentes chambres à vide est typiquement de 10^{-7} mbar. Le faisceau XUV ainsi produit se co-propage avec le reste du faisceau IR ayant servi à la génération d'harmoniques, qui doit donc être filtré. Pour cela, une première optique, avec un revêtement en Nb_2O_5 , permet d'éliminer une majeure partie des photons infrarouges, tout en réfléchissant les photons de haute énergie. Une fine feuille d'aluminium (filtre de 200nm) est ensuite disposée sur le trajet optique pour éliminer complètement les photons IR résiduels,

ainsi que pour ne garder que le rayonnement avec une énergie supérieure à 17 eV, coupure déterminée par la transmission de l'aluminium. Comme l'impulsion IR de génération est focalisée sur la cellule de gaz, le faisceau XUV produit est divergent. En plus d'être filtrée, l'impulsion pompe XUV est donc également focalisée, grâce à un miroir torique en or fonctionnant à un angle d'incidence de 68° , afin d'être la plus intense possible au niveau de la zone d'interaction avec les molécules (à droite sur la figure 1). Le diamètre du faisceau dans la zone d'interaction est estimé à $350\ \mu\text{m}$. Enfin, le spectre de ces impulsions est mesuré grâce à un réseau amovible en or (de 600 traits/mm), qui permet de mesurer l'énergie des photons XUV produits. En effet, ce réseau disperse spatialement les différentes énergies de photon, qui sont ensuite détectées par un détecteur 2D, constitué d'une galette à micro-canaux (MCP, pour *Micro-Channel Plate*), d'un écran de phosphore et d'une caméra. Ce système de détection, largement utilisé en physique atomique, consiste à convertir les photons incidents sur la galette MCP, portée à une tension d'environ 1 kV, en une gerbe d'électrons, amplifiant ainsi le signal de photons, puis à accélérer cette gerbe d'électrons sur l'écran de phosphore, porté à une tension de plusieurs kilovolts, pour la convertir en lumière visible, détectable par la caméra.

Plusieurs exemples de spectres XUV sont montrés sur la figure 2. Sur tous ces spectres, on peut voir que l'énergie minimale de photon est de 20 eV (treizième harmonique du faisceau infrarouge), comme imposée par le filtre. Ces spectres consistent alors en plusieurs pics, espacés de 3 eV, correspondant chacun à une harmonique impaire du faisceau infrarouge. L'intensité relative des différentes harmoniques est alors déterminée par les conditions de génération (gaz utilisé, pression dans la cellule de gaz, taille du faisceau incident...). Sur la figure 2.b-d, on peut par exemple voir que le changement de gaz générateur dans la cellule, du xénon à l'argon, permet de changer l'énergie centrale du spectre, et d'étendre ainsi l'énergie maximale des photons de 30 eV pour le xénon à 45 eV pour l'argon. Cette accordabilité est en effet due à la dépendance du cut-off envers le potentiel d'ionisation du gaz, comme évoqué dans le chapitre précédent. L'accordabilité vers les énergies de photons plus grandes se fait cependant aux dépens du flux de photons généré. Un flux typique de 10^{8-9} photons/s est généré lors de l'utilisation de xénon, et peut diminuer d'un ordre de grandeur lorsque la génération d'harmoniques a lieu dans l'argon. Enfin, comme la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un processus hautement non-linéaire, le spectre généré est extrêmement sensible aux différents paramètres du faisceau IR incident. Les deux spectres en figure 2.a et 2.b illustrent cette sensibilité, qui permet de modifier le spectre pour un même gaz de génération via les conditions de focalisation du faisceau IR incident (taille et position précise du foyer par rapport à la cellule de gaz) : l'énergie centrale des photons XUV est augmentée de la figure 2.a à la figure 2.b.

L'impulsion sonde, qui correspond à la partie transmise du faisceau IR incident, est modulée en puissance grâce à une lame demi-onde suivie d'un polariseur. Elle passe ensuite à travers une ligne à retard dispersive, qui consiste en un ensemble de deux prismes de faible angle (4°) permettant de contrôler le délai entre les deux impulsions pompe et sonde à l'échelle attoseconde, par une variation de l'épaisseur de verre introduite sur le trajet optique. Les deux impulsions sont recombinaées à l'aide d'un miroir troué (dont le trou mesure 3 mm), laissant passer le faisceau XUV et réfléchissant le faisceau sonde. Le faisceau sonde est également focalisé par une lentille de distance focale égale à 1 m, résultant en un diamètre du point focal d'environ $200\ \mu\text{m}$, afin de maximiser le recouvrement spatial des deux faisceaux dans la zone d'interaction.

L'ensemble de ce dispositif a été développé dans le but d'effectuer des expériences à l'échelle attoseconde, sur des molécules complexes. Il est ainsi d'une grande compacité et stabilité, afin de pouvoir contrôler le délai sur quelques attosecondes, soit quelques nanomètres en termes de chemin optique. La compacité de ce dispositif, comparé à d'autres expériences du même type, permet également d'effectuer des expériences de dynamique femtoseconde sur plusieurs heures, ce qui est un critère essentiel pour étudier des molécules de plus en plus complexes.

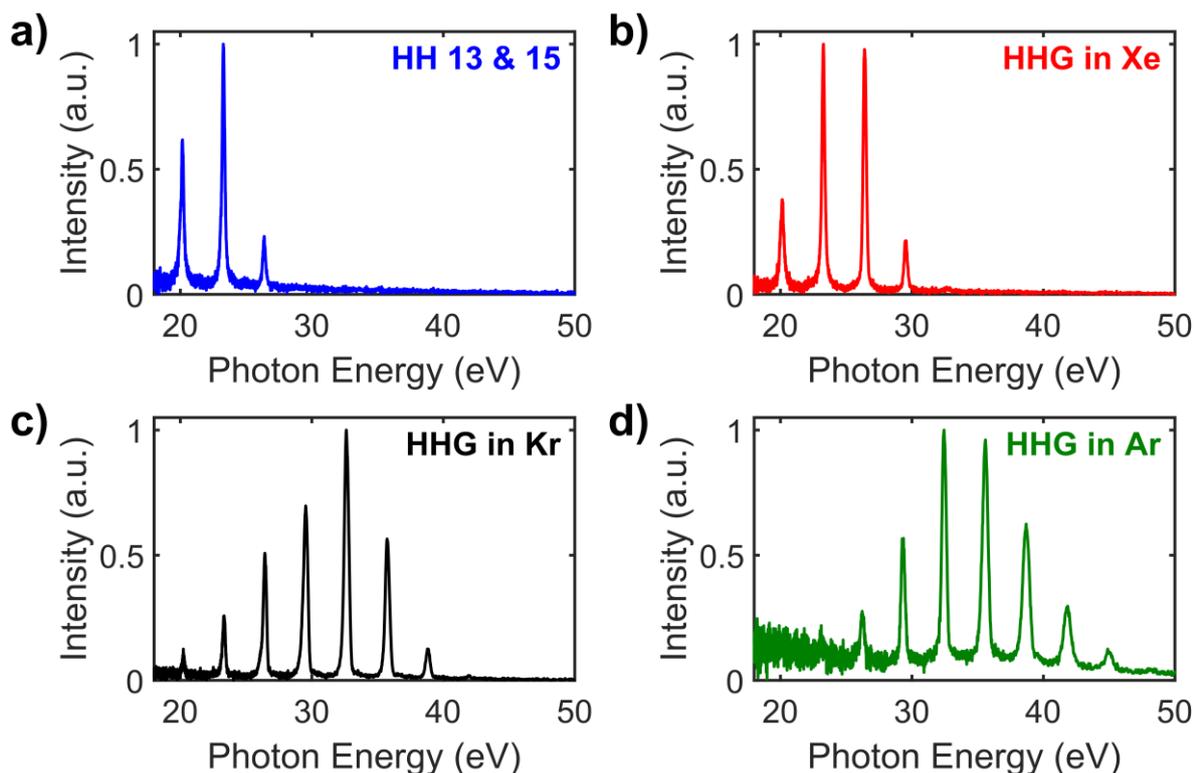


Figure 2. Spectres XUV générés par HHG dans différents gaz, et sous différentes conditions d'optimisation : a) génération dans le xénon ($P(\text{Xe})=10$ mbar), avec des conditions laser optimisant les harmoniques les plus basses (13^{ème} et 15^{ème} harmoniques) ; b) génération dans le xénon, en optimisant le flux total de photons ; c) génération dans le krypton ($P(\text{Kr})=19$ mbar) ; d) génération dans l'argon ($P(\text{Ar})=30$ mbar).

2. Spectromètre imagerie de vitesse/temps de vol

Après recombinaison, les deux faisceaux pompe et sonde sont donc co-propagatifs, et entrent dans un spectromètre où ils vont interagir avec les molécules d'intérêt en son centre. Ce spectromètre comporte un jet moléculaire, produisant en phase gazeuse les molécules étudiées, et un détecteur des produits de l'interaction entre ces molécules et les faisceaux XUV et IR.

Le jet moléculaire est ici produit par un four. En effet, travailler avec des molécules complexes en phase gaz implique d'être capable de les évaporer, car la plupart sont sous forme de poudre à température et pression ambiante. Ce four vient donc sublimer la molécule sous forme de poudre, à l'aide d'une résistance chauffante enroulée autour d'un creuset contenant l'échantillon. Le chauffage crée alors un jet de gaz, sortant par un trou du creuset, et rencontrant ensuite une plaque trouée de 1 mm afin de produire un jet de diamètre contrôlé. La densité typique du jet est alors de 10^{11-12} molécules/cm³. Dans ce chapitre, les molécules étudiées ont quasiment toutes nécessité des températures de chauffage importantes, ce qui rend l'expérience plus complexe car cela peut induire des fluctuations en termes de densité de molécules dans la zone d'interaction. Ces molécules sont présentées dans le tableau 1. On comprend alors la nécessité d'un interféromètre XUV-IR ultrastable : il faut réduire au maximum les sources d'instabilité du signal, que ce soit du point de vue optique ou du point de vue de l'interaction, afin de pouvoir mesurer des signaux exploitables avec une bonne statistique.

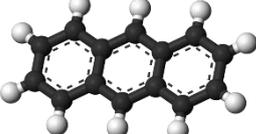
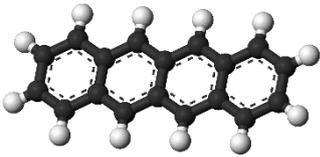
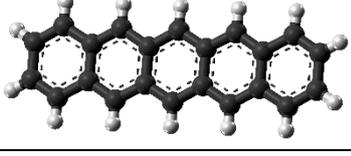
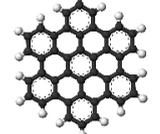
Molécule	Formule	Structure	Température d'évaporation
Naphtalène	$C_{10}H_8$		T.A.
Adamantane	$C_{10}H_{16}$		T.A.
Anthracène	$C_{14}H_{10}$		90°C
Diamantane	$C_{14}H_{20}$		80°C
Pyrène	$C_{16}H_{10}$		120°C
Tétracène	$C_{18}H_{12}$		210°C
Pentacène	$C_{22}H_{14}$		290°C
Coronène	$C_{24}H_{12}$		240°C
Hexabenzocoronène (HBC)	$C_{42}H_{18}$		450°C
Buckminsterfullerène	C_{60}		530°C

Tableau 1. Molécules carbonées étudiées dans ce chapitre, avec leur température d'évaporation (le naphtalène et l'adamantane s'évaporent à température ambiante, T.A., lorsqu'ils sont sous vide).

Étant donné que le rayonnement XUV a une énergie bien au-dessus du potentiel d'ionisation de la plupart des molécules complexes, celui-ci va principalement ioniser les molécules, produisant ainsi des photoélectrons et des ions. Afin de les détecter, le spectromètre, développé sur la base d'un spectromètre imageur de vecteur vitesse (VMI, pour *Velocity Map Imaging*), peut fonctionner sous différents modes : VMI ou spectrométrie de masse à temps de vol (TOF, pour *Time-Of-Flight*). Il s'agit en effet, comme schématisé sur la droite de la figure 1, d'une succession de trois électrodes trouées en leur centre (nommées, dans l'ordre jusqu'au détecteur, le *repeller*, l'*extractor* et une électrode à la masse), suivies d'une zone de propagation en champ libre avant un détecteur sensible en position. Le détecteur, qui est à nouveau un assemblage d'une galette MCP, d'un écran de phosphore et d'une caméra, fonctionne de façon similaire à celui décrit pour le spectromètre XUV. Le fonctionnement du spectromètre dans le mode VMI ou TOF est alors déterminé par le ratio des tensions des électrodes *repeller* et *extractor*.

Le mode VMI permet la mesure du vecteur vitesse d'une particule chargée, comme les photoélectrons ou les ions. L'assemblage des trois électrodes trouées, portées à des tensions différentes, agit en effet comme une lentille électrostatique sur toute particule chargée passant à travers, dont la distance focale est réglée par les tensions relatives des électrodes [41]. Ainsi, pour un rapport des tensions entre *extractor* et *repeller* V_E/V_R d'environ 0.7, la distance focale est telle que le détecteur se trouve dans le plan de Fourier de la lentille, pour une zone d'interaction située entre ces deux électrodes [42]. De la même façon qu'en optique, ces conditions permettent donc à la lentille électrostatique d'imager la distribution en vecteur vitesse des particules créées dans cette zone. L'image en deux dimensions ainsi obtenue sur le détecteur correspond alors à la distribution initiale des particules générées par les impulsions laser, projetée dans le plan perpendiculaire à l'axe du détecteur. La figure 3.a présente une image typique, obtenue après interaction d'atomes d'argon avec le faisceau XUV dont le spectre est celui de la figure 2.c. Cette image VMI, dite « brute », représente toutefois une projection à deux dimensions d'une distribution initiale tridimensionnelle, et ne peut donc pas être directement interprétée. Cependant, dans le cas où la distribution initiale est à symétrie cylindrique (comme par exemple pour une polarisation parallèle au plan du détecteur), une procédure, dite d'inversion, permet d'extraire la distribution initiale, dont la dimensionnalité est donc réduite, à partir de l'image brute. L'inversion de l'image de la figure 3.a, par une méthode de type « *onion-peeling* » [43], conduit à la distribution de vecteur vitesse de la figure 3.b. Sur cette image, le vecteur vitesse est donc mesuré comme le vecteur depuis le centre de l'image. On peut y voir des anneaux de rayon bien défini, dont l'intensité varie avec l'angle. Ici, le rayon des anneaux est directement relié à la norme du vecteur vitesse, et donc à l'énergie cinétique des photoélectrons émis, et son angle correspond à sa direction d'émission, par rapport à la polarisation des impulsions laser par exemple. Dans le cas de la figure 3.b, les différents anneaux correspondent alors à l'ionisation de l'argon par les différentes énergies de photons XUV, séparées de 3 eV, donnant ainsi des photoélectrons de vecteurs vitesse différents, et dont la distribution angulaire change également avec l'énergie de photon. Ce type de mesure, ionisant un gaz atomique de potentiel d'ionisation connu, permet de calibrer en énergie le spectromètre en mode VMI. La résolution en énergie du spectromètre est également estimée à partir de ces mesures, et est de $\Delta E/E=9\%$ [44]. Dans le cas de l'ionisation de molécules, les mesures en mode VMI permettent d'avoir des informations très précises sur la structure électronique du système moléculaire de par la nature à deux dimensions de l'observable, mais nécessitent néanmoins des temps d'acquisition plus longs pour obtenir des images exploitables. Ce mode sera utilisé dans la partie II sur la molécule de naphthalène.

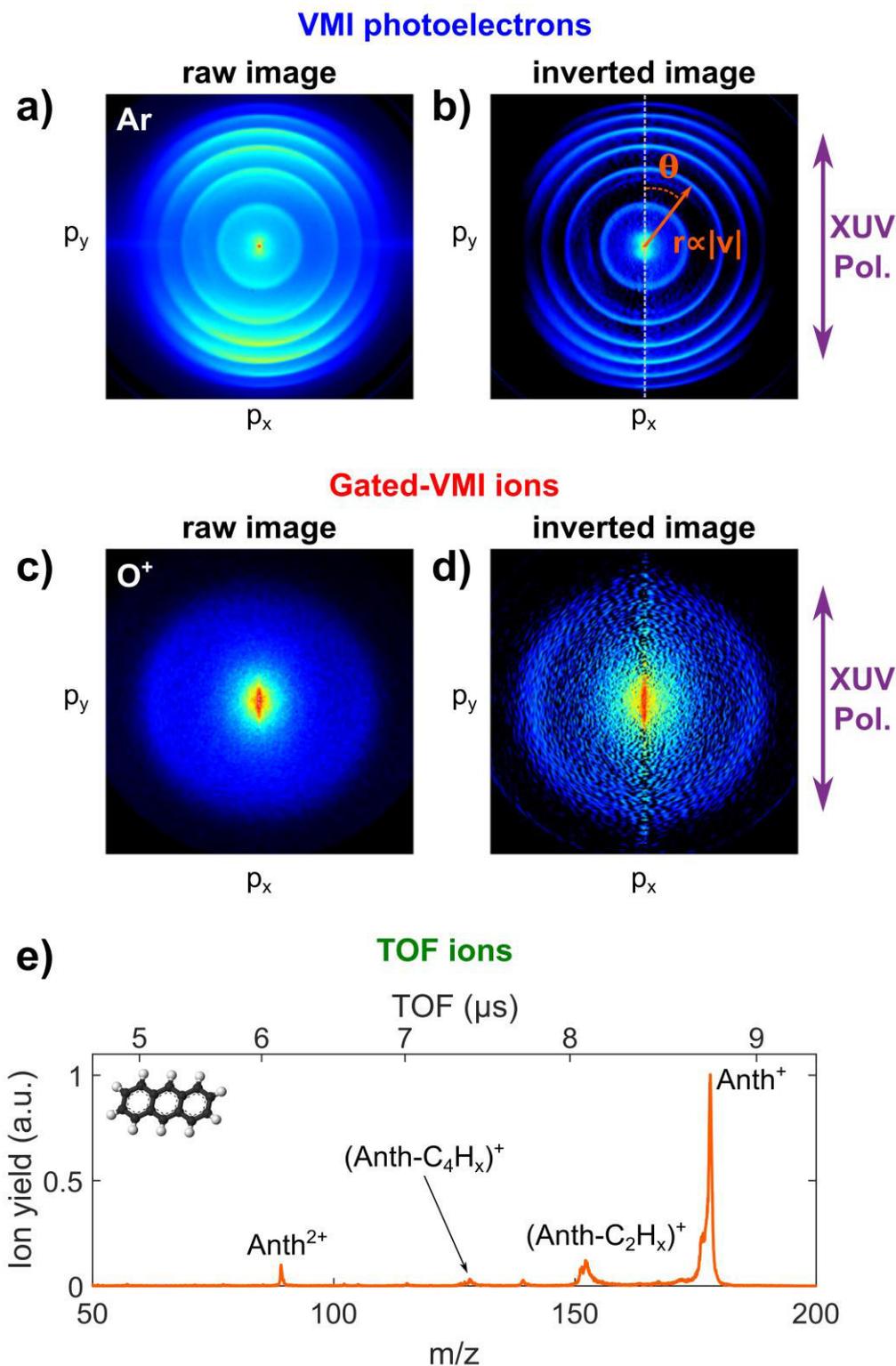


Figure 3. Exemple des différentes observables utilisées au cours de ce chapitre. a) Image VMI « brute » obtenue lors de l'interaction des impulsions XUV avec un jet d'argon, à une tension de -1700 V pour le *repeller* et de -1580 V pour l'*extractor*. b) Distribution 2D obtenue après inversion d'Abel de l'image a : les différents anneaux correspondent chacun à une énergie de photon XUV spécifique. c) Image VMI « brute » obtenue pour le fragment O⁺, obtenue par *gated-VMI* après interaction entre les photons XUV et un jet de O₂. d) Distribution 2D obtenue après inversion de l'image c : en dehors des ions d'énergie très faible au centre, un anneau de grand diamètre est observé, correspondant à une énergie cinétique de 0.8 eV. Pour ces quatre images, la polarisation du rayonnement XUV est verticale, dans le plan du détecteur. e) Spectre de masse enregistré en mode TOF pour l'anthracène, à une tension de +4000 V pour le *repeller* et de +2500 V pour l'*extractor*. Les différents ratios m/z sont identifiés et reliés à leur composition chimique.

Dans le mode TOF, le spectromètre permet de mesurer le temps nécessaire pour que les particules chargées créées par l'interaction molécule-laser atteignent le détecteur (grandeur appelée temps de vol). Une fois accélérées par l'assemblage des trois électrodes, les particules chargées traversent en effet la zone de propagation en champ libre, où leur temps de parcours est proportionnel à $\sqrt{m/z}$, m/z étant le ratio masse-sur-charge de la particule. La mesure de ce temps permet alors, dans le cas d'ions moléculaires, de les identifier. Elle est effectuée en prenant la différence entre le moment d'arrivée d'une impulsion laser dans la zone d'interaction et le moment d'arrivée de la particule sur le détecteur, détecté par la création d'un courant de retour sur les galettes MCP suite à l'émission d'une gerbe d'électron. Les tensions des électrodes sont alors choisies de façon à ce que leur ratio V_E/V_R soit d'environ 0.5-0.6, afin de minimiser la dispersion en temps de particules de même masse [45]. En effet, une dispersion minimale en temps de vol assure une séparation efficace d'ions de ratios m/z différents, ayant donc des temps de vol différents. Ici, la résolution du spectromètre permet de séparer deux ions dont la masse diffère d'une unité atomique, pour des ions allant jusqu'à un ratio m/z d'environ 500. Un exemple de spectre de temps de vol est présenté en figure 3.e, suite à l'absorption de photons XUV par des molécules neutres d'anthracène. Sur ce spectre, la conversion du temps de vol (de quelques microsecondes, axe du haut) en rapport m/z (axe du bas) est directement effectuée, et permet d'observer un pic correspondant au cation radicalaire anthracène⁺ ($m/z=178$), ainsi que des pics de plus faible ratio m/z , correspondant à la dissociation de ce cation (par perte de fragments neutres C_2H_x ou C_4H_x ici par exemple) ou au dication anthracène²⁺. Le mode TOF permet donc de faire des mesures de spectrométrie de masse, afin d'analyser les fragments produits par l'interaction avec le laser, et une étude extensive l'utilisant sera présentée dans la partie III.

Enfin, le mode VMI peut également être utilisé pour imager l'énergie et la distribution angulaire d'ions, dans un mode hybride entre le mode TOF et le mode VMI. Il s'agit en effet de réaliser des mesures VMI sur un ion en particulier (c'est-à-dire pour un ratio m/z donné), en utilisant la différence de temps de vol entre les différents ions. Cette spectroscopie est réalisée en appliquant une porte temporelle de tension sur le détecteur lorsque l'ion voulu arrive sur celui-ci : le détecteur ne reste allumé que pendant un temps correspondant à la largeur du pic de temps de vol de l'ion. Ce schéma de détection est rendu possible car les temps de vol des ions mesurés sont de l'ordre de la microseconde et la largeur des pics de quelques dizaines de nanosecondes, la porte temporelle étant alors d'environ 100 ns : les autres ions arrivant sur le détecteur ne seront eux pas détectés, et l'image obtenue ne correspondra alors qu'à un seul ion m/z sélectionné. Un exemple de résultat obtenu dans ce mode, appelé GVMI (pour *Gated-VMI*), est montré en figure 3.c, et correspond à l'image VMI brute des ions O^+ ($m/z=16$) produits après interaction du faisceau XUV avec un jet de molécules de O_2 . Comme pour le mode VMI, une procédure d'inversion doit être appliquée pour extraire la distribution angulaire de cet ion, et le résultat de cette analyse est montrée en figure 3.d. L'interprétation de ces images se fait alors de façon similaire à celle des images VMI de photoélectrons : des ions O^+ de faible énergie cinétique sont mesurés, concentrés au centre de l'image, et un anneau de plus grand rayon, correspondant donc à une énergie cinétique plus importante, est également observé. Cet anneau correspond à l'émission d'ions O^+ avec une énergie cinétique d'environ 0.8 eV, comme observé dans la littérature [46]. Ce mode hybride apporte donc une information plus riche que le mode TOF, mais est plus coûteux en termes de temps d'acquisition, car il s'agit d'une mesure à deux dimensions, et l'efficacité de détection des ions est par ailleurs diminuée par l'application de portes temporelles. Ce mode de détection a été développé sur le dispositif XUV-IR attoseconde au cours de ma thèse, et des résultats l'utilisant en parallèle avec le mode TOF seront présentés dans la partie IV.

Ces différentes observables vont ensuite être enregistrées en fonction du délai entre les impulsions pompe XUV et sonde IR, donnant accès aux dynamiques induites par absorption des photons XUV. Elles sont complémentaires les unes des autres, et nous allons voir à travers ce chapitre qu'elles apportent de nouvelles informations sur les dynamiques à l'échelle femtoseconde.

II. Dynamique Non-adiabatique Influencée par la Corrélacion Électronique dans le Naphtalène

1. Contexte expérimental et théorique

En 2015, la première étude concernant la relaxation femtoseconde des PAHs après irradiation XUV a été effectuée par l'équipe [12]. Il s'agissait de mesurer la dynamique suite à l'ionisation des PAHs neutres, dans des états hautement excités du cation, et donc proches du seuil d'ionisation de celui-ci. Dans cette expérience, l'énergie des photons de l'impulsion XUV pompe, autour de 20-30 eV, est suffisante pour ioniser des niveaux de valence externe et interne (le potentiel d'ionisation du naphtalène est par exemple de 8.1 eV). Lorsque des états de valence interne sont ionisés, des états hautement excités sont créés dans le cation, ouvrant ainsi des possibilités de relaxation ultrarapide. Étant donné qu'ils sont proches en énergie du seuil d'ionisation du cation, leur dynamique peut être sondée par ionisation secondaire induite par l'impulsion IR, créant un dication. Le temps de relaxation ainsi mesuré varie autour de quelques dizaines de femtosecondes, ce qui était déjà surprenant étant donné que ces états sont très hauts en énergie. Un modèle théorique, combinant calculs multiélectroniques des surfaces d'énergie potentielle et calculs de dynamique non-adiabatique quantique sur ces surfaces, avait alors été développé afin de décrire le processus. Cette nouvelle combinaison donnait des résultats du même ordre de grandeur que ceux mesurés, permettant de montrer que les dynamiques observées expérimentalement étaient compatibles avec certaines intersections coniques intervenant dans ces états très excités. Il était cependant compliqué d'obtenir plus d'informations de ces résultats expérimentaux, déjà très encourageants. En effet, l'observable utilisée, la spectrométrie de masse, ne donne pas accès aux populations individuelles des états électroniques qui seraient impliqués dans le processus, mais à la population de l'ensemble des états pouvant donner un fragment spécifique, limitant la possibilité d'être précis dans l'interprétation.

Afin d'avoir accès à cette précision, la spectroscopie de photoélectron résolue en temps est l'outil de choix, puisqu'elle permet la mesure des dynamiques individuelles de chaque état [47]. Nous avons donc entrepris d'effectuer de telles mesures sur les PAHs. Cette étude a été commencée durant la thèse d'Alexandre Marciniak [48], dans le but de séparer les contributions des différents états créés par l'impulsion XUV. En effet, la mesure des photoélectrons émis par l'impulsion sonde IR (électrons dits secondaires) permet ce type de mesure. Malgré la simplicité apparente de l'expérience, ce signal n'est pas évident à mesurer, notamment parce qu'il se superpose au signal d'ionisation simple induit par l'impulsion XUV pompe, et représente moins de 1 % de celui-ci. Son observation nécessite également des mesures en mode VMI, et donc une information à deux dimensions, ce qui requiert l'acquisition d'une quantité beaucoup plus importante de signal, et donc une très grande stabilité du dispositif. C'est pour cela qu'il s'agit de la première expérience de ce type utilisant les sources HHG, les autres étant auparavant réalisées grâce à la spectrométrie de masse. Dans cette partie, ces travaux seront donc présentés, et ils ont fait l'objet d'une publication dans *Nature Communications* [19].

2. Spectroscopie de photoélectrons XUV-IR résolue en temps dans le naphtalène

Le principe de l'expérience est présenté en figure 4.a. Tout comme l'étude réalisée en 2015, l'impulsion XUV ionise les différents niveaux électroniques de la molécule de naphtalène dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie des photons. Parmi eux, l'ionisation des niveaux de valence interne crée des états excités de haute énergie dans le cation, une fois l'électron arraché (états en violet sur la droite de la figure 4.a). Les états dont l'énergie est proche du seuil d'ionisation (IP, pour *Ionization Potential*) du cation peuvent alors être sondés par ionisation secondaire induite par l'impulsion IR (ceux dont l'énergie de liaison ne dépasse pas typiquement une à deux fois l'énergie d'un photon IR, qui est de 1,55 eV). Cela crée alors un deuxième photoélectron (photoélectron secondaire), que l'on va mesurer expérimentalement. Pour cela, nous avons utilisé le mode VMI du spectromètre. Étant donné la faible

énergie de ces photoélectrons (inférieure à 1,55 eV), ils sont concentrés au centre des images VMI (comme représenté sur la figure 4.a). Les électrons de plus haute énergie ne seront pas discutés dans cette étude, car ils sont majoritairement issus de l'ionisation simple par l'impulsion pompe XUV. Les différents états ainsi sondés ayant une énergie de liaison différente, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis va permettre de les observer séparément, par conservation de l'énergie : $E_C = h\nu_{IR} - E_L$, où E_L est l'énergie de liaison des états. Cette séparation n'est cependant visible qu'une fois la soustraction du signal induit par l'ionisation simple XUV faite, qui représente la majorité du signal mesuré, et par l'observation des variations de signal en fonction du délai XUV-IR.

Dans le cas présent, les images VMI sont intégrées angulairement, afin d'obtenir directement le spectre d'énergie cinétique de photoélectrons, moyenné sur toutes les directions d'émission des électrons. L'information angulaire obtenue dans ces images VMI est donc perdue, mais n'a révélé aucun apport supplémentaire, et ne sera donc pas discutée par la suite. Le spectre de photoélectrons est alors mesuré pour différents délais entre les impulsions pompe et sonde. Afin de ne garder que le signal résultant de la dynamique que l'on souhaite observer, on soustrait à ces mesures le spectre de photoélectrons obtenu par irradiation des molécules par l'impulsion XUV seule. Comme mentionné auparavant, cette impulsion crée en effet un nombre important d'électrons par ionisation directe. Le résultat de cette procédure est montré en figure 4.b : il s'agit du spectre de photoélectrons mesuré à chaque délai, normalisé sur le maximum du signal. On peut voir notamment que le signal est nul aux délais négatifs les plus grands, ce qui est dû à la soustraction du spectre statique produit par l'impulsion XUV seule. Sur cette carte, on peut voir un maximum du rendement de photoélectrons peu après un délai de 0 fs, et ce quelle que soit l'énergie des photoélectrons. Cependant, ce maximum n'a pas la même intensité pour toutes les énergies de photoélectron, et on voit l'apparition de plusieurs bandes de photoélectrons, centrées autour de 0.4, 0.65 et 0.9 eV. Ces bandes sont indiquées par les flèches verte, rouge et violette respectivement. Elles correspondent alors à l'ionisation par l'impulsion IR de différents groupes d'états cationiques à différentes énergies de liaison.

Afin d'observer la dynamique de relaxation de ces groupes d'états, nous avons intégré le signal sur une gamme d'énergie de 150 meV autour des trois maxima, ce qui donne le signal dépendant du délai XUV-IR pour les trois bandes, présenté en figure 4.c. On voit alors que le signal, toujours égal à zéro aux délais négatifs, augmente soudainement à partir du délai 0 (défini comme un délai de 0 fs, soit le recouvrement temporel des deux impulsions), avant de diminuer de façon moins rapide aux délais positifs. En effet, lorsque le délai est négatif, l'impulsion IR interagit avec la molécule avant l'impulsion XUV. Les états hautement excités ne sont donc pas encore créés, résultant en une absence de signal aux énergies de photoélectrons attendues. Lorsque les deux impulsions sont superposées temporellement (délai 0), l'impulsion XUV peuple les différents états hautement excités, et ceux-ci n'ont pas le temps de relaxer avant d'être sondés par l'impulsion IR, qui va les ioniser : on observe donc un maximum du signal. Lorsque le délai est positif, l'impulsion XUV peuple les différents états, qui vont commencer à transférer leur population à des états de plus basse énergie avant que l'impulsion IR ne les ionise. Le rendement d'ionisation dépend alors de la population restante dans ces états au délai considéré, ce qui permet donc de sonder la dynamique de relaxation de ces états. Lorsque ces états sont complètement dépeuplés, on observe alors une contribution qui ne change plus avec le délai, ce qui correspond au plateau mesuré aux délais positifs les plus grands pour les trois bandes sur la figure 4.c. Afin d'extraire le temps caractéristique de relaxation des états, un ajustement exponentiel est effectué pour les différents signaux, suivant la fonction :

$$\Delta S_e(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{XCO}}\right)^2\right) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{decay} \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{step} \right) \right] \quad (1)$$

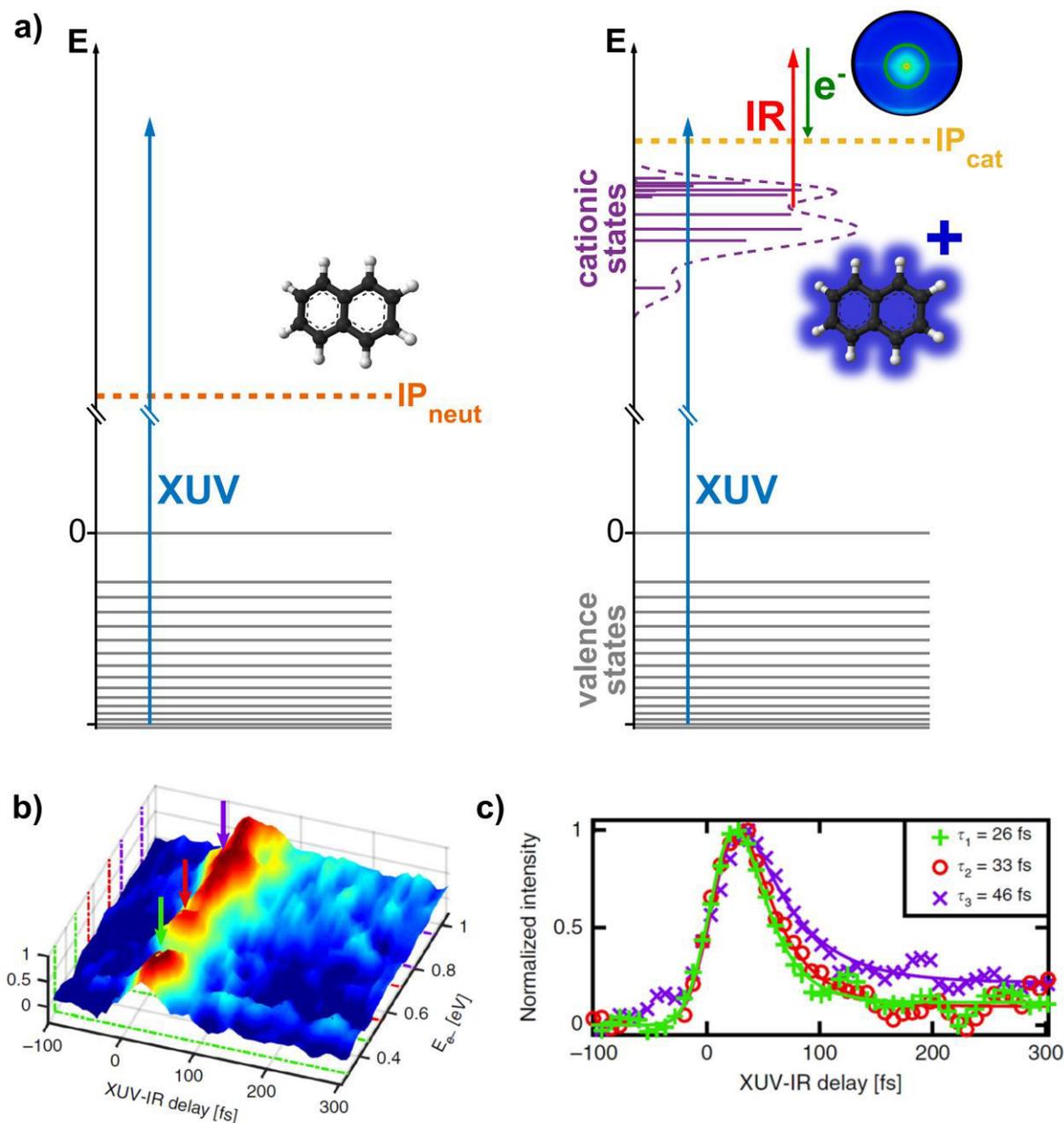


Figure 4. a) Principe de l'expérience réalisée : l'impulsion XUV ionise les niveaux électroniques de valence interne du naphthalène neutre (à gauche, états en gris), produisant ainsi plusieurs états électroniques excités dans le cation (à droite, états en violet). Les états proches du seuil d'ionisation du cation (IP_{cat}) sont ensuite sondés par l'impulsion IR, créant des photoélectrons secondaires, mesurés au centre de l'image VMI (image brute ici). L'énergie cinétique de ces photoélectrons est alors déterminée par l'énergie de liaison des états sondés. b) Carte 3D du spectre de photoélectrons secondaires en fonction du délai XUV-IR, pour des photoélectrons entre 0.3 et 1 eV. Une intégration du signal sur trois bandes d'énergie de photoélectron est alors faite, indiquée par les flèches et traits pointillés verts, rouges et violets. Le signal intégré est représenté sur la figure c) (symboles de même code couleur), et un ajustement exponentiel est réalisé (traits pleins), donnant le temps de vie associé à chaque bande (encart).

Ici, $\Delta S_e(t)$ représente le signal dépendant du temps obtenu après soustraction du signal statique, pour une bande donnée, et est ajusté avec la convolution d'une gaussienne, représentation le recouvrement entre les deux impulsions, et d'une exponentielle décroissante, caractéristique de la dynamique mesurée. τ_{XCO} représente la durée de corrélation croisée entre les deux impulsions pompe et sonde, et vaut dans notre cas 35 fs. $\theta(t - t_0)$ est la fonction de Heaviside indiquant que la dynamique commence au délai 0, noté t_0 . Le temps de relaxation est ici τ_{decay} , et A_{decay} et A_{step} correspondent aux amplitudes de l'exponentielle décroissante et du plateau final respectivement. Pour cette expérience, l'ajustement

multidimensionnel des signaux des trois bandes a été réalisé. Les paramètres τ_{XCO} et t_0 étaient les mêmes pour les trois signaux, et l'ajustement permet de déterminer les amplitudes et temps de vie de chaque bande. Le résultat de l'ajustement est montré sur la figure 4.c en trait plein, et reproduit les signaux expérimentaux avec une bonne précision. On peut alors en déduire le temps de vie associé à chaque bande : 26 ± 5 fs pour la bande autour de 0.4 eV, 33 ± 6 fs pour celle à 0.65 eV, et 46 ± 7 fs pour celle à 0.9 eV.

Afin de confirmer l'évolution de ce temps de vie avec l'énergie de photoélectron, une étude paramétrique de ces mesures a été entreprise, et est montrée en figure 5. Nous avons ici choisi de réaliser ces mesures en changeant deux paramètres : le spectre en énergie de l'impulsion XUV, et l'intensité laser de la sonde. Ces deux paramètres vont en effet permettre de comprendre plus en détail la nature du processus de relaxation sondé, et ainsi l'évolution du temps de vie observée. La figure 5.a reporte l'évolution du temps de vie avec l'énergie cinétique des photoélectrons, pour les différents spectres XUV de la figure 5.b, dont certains n'ont quasiment pas d'harmoniques en commun. On voit alors que les temps de vie mesurés pour une bande restent, dans les incertitudes expérimentales, les mêmes quel que soit le spectre d'excitation XUV. Cette observation est un premier élément important pour les résultats obtenus. En effet, la plupart des études menées en dynamique ultrarapide consistent généralement à exciter spécifiquement un état, et ce de façon résonante, ce qui implique que l'énergie des photons de l'impulsion pompe doit être accordée sur la résonance entre l'état fondamental et l'état dont on veut suivre la dynamique. Un changement de l'énergie d'excitation devrait donc supprimer ou modifier l'excitation sélective de l'état en question. Dans notre cas, ce phénomène n'est pas observé : la dynamique mesurée ne change pas avec le spectre d'excitation XUV, ce qui signifie que le processus d'excitation est donc un processus non résonant. Ceci est en effet dû au fait que les états sondés sont créés par ionisation des molécules de naphthalène, qui est non résonante par définition. Ainsi, il est simplement nécessaire que les états de valence interne puissent être ionisés, c'est-à-dire que l'énergie des photons soit supérieure à l'énergie de liaison de ces états, ce qui est le cas ici. Ce premier volet de l'étude paramétrique nous permet donc de conclure que la dynamique observée concerne bien des états hautement excités du cation, produits après éjection d'un électron par l'impulsion pompe.

La variation du temps de vie en fonction de l'intensité de l'impulsion sonde IR, présentée en figure 5.c, montre que le mécanisme de sonde est très peu dépendant des conditions expérimentales. Changer l'intensité ne change en effet pas de façon significative les temps de vie des trois bandes, et on peut ainsi en déduire que ce sont toujours les mêmes états qui sont sondés dans cette expérience, confortant donc les observations faites en changeant le spectre XUV. Sur cette figure, les barres d'erreurs de chaque mesure correspondent à l'écart type issu de la procédure d'ajustement. Étant donné l'invariance des temps de vie avec les deux paramètres choisis dans cette étude, les valeurs extraites pour les trois bandes sont les valeurs moyennes sur l'ensemble des mesures effectuées avec différents spectres et/ou différentes intensités, et leur barre d'erreur correspond à l'écart type de cet ensemble. En moyenne, on voit ainsi que le temps de relaxation augmente avec l'énergie cinétique (points gris sur la figure 5.a). Autrement dit, la relaxation suite à l'ionisation est d'autant plus lente que les états sont hauts en énergie, et donc proches du seuil d'ionisation. Ce résultat est intéressant, car on s'attendrait à un effet inverse de façon générale : plus les états sont hauts en énergie, plus ils sont proches énergétiquement les uns des autres, et donc les transferts non-adiabatiques devraient être plus rapides de par leur dépendance envers le gap énergétique entre états [49,50]. Afin de comprendre ces résultats, nous avons entrepris une collaboration avec le groupe d'Alexander Kuleff de l'Université d'Heidelberg, qui a ainsi effectué des calculs théoriques sur le naphthalène.

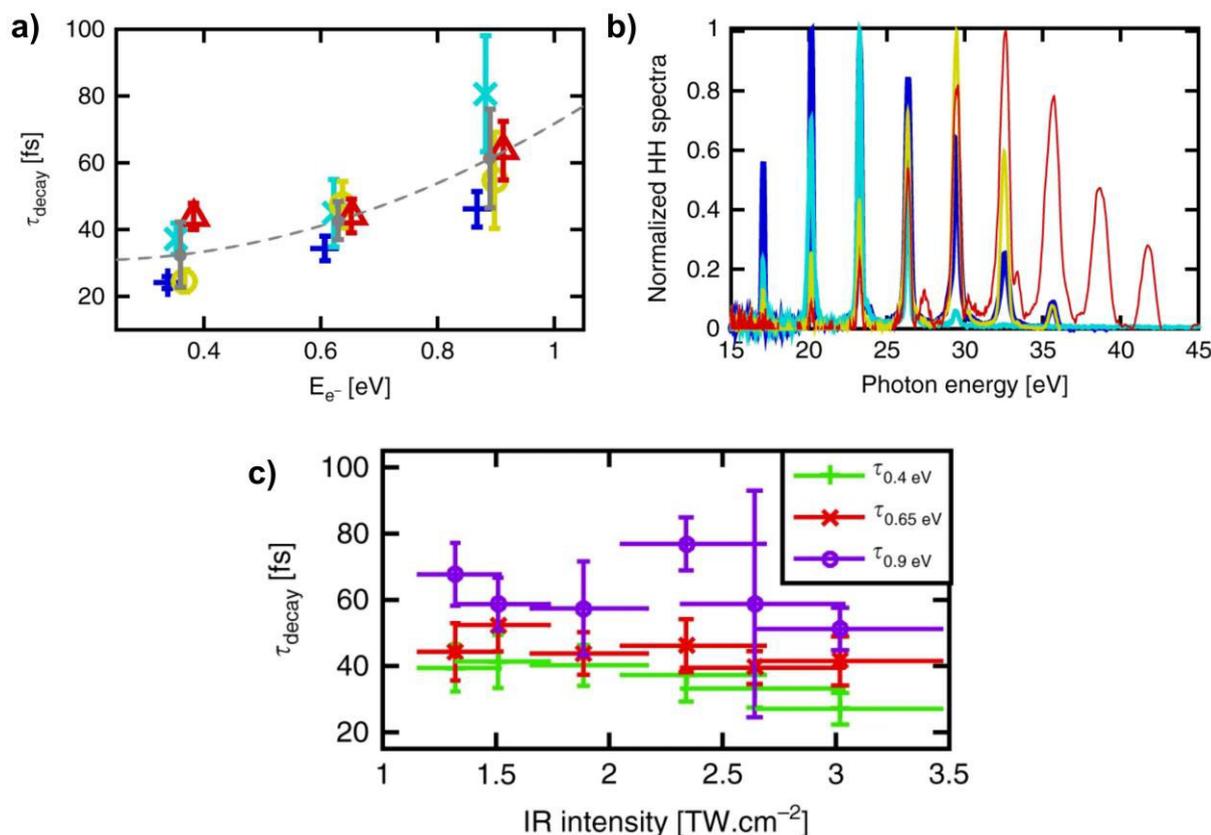


Figure 5. Étude paramétrique des temps de vie observés. a) Évolution du temps de vie en fonction de l'énergie cinétique, pour différents spectres XUV : les différentes couleurs des points correspondent aux spectres XUV présentés sur la figure b, et leur valeur moyenne, avec son incertitude, est représentée par le point gris. c) Variation du temps de vie pour les trois bandes en fonction de l'intensité du faisceau sonde IR. Les trois couleurs (vert, rouge et violet) correspondent aux trois bandes.

3. Approche théorique de la relaxation des états hautement excités

Dans le but de comparer les résultats expérimentaux avec des calculs théoriques, une approche *ab initio* est nécessaire. Une démarche originale a été adoptée pour permettre cette comparaison, combinant théorie multiélectronique pour la description des états excités et traitement quantique de la dynamique non-adiabatique. Cette démarche, débutée lors de la thèse de Victor Després [51], est détaillée dans cette partie.

En premier lieu, les différents états électroniques impliqués doivent être calculés, ce qui consiste à déterminer les états hautement excités créés après ionisation du naphthalène. D'une façon générale, les méthodes de chimie quantique standard actuelles permettent aisément le calcul des premiers états excités, et ce pour des systèmes de tailles très variées. La description d'états de plus haute énergie est quant à elle beaucoup plus complexe, car elle fait intervenir un grand nombre d'états d'un côté, et un traitement nécessaire de la corrélation électronique de l'autre. Le coût calculatoire devient alors énorme, ce qui limite ces méthodes à des systèmes de taille raisonnable.

Dans le cas présent, la corrélation électronique va jouer un rôle prépondérant : les états électroniques créés par ionisation ont en effet un important caractère multiélectronique à partir d'une certaine énergie, d'environ 10 eV au-dessus de l'état fondamental du cation [52]. Le choix de la méthode théorique fait par l'équipe d'Alexander Kuleff a donc été motivé par un nécessaire traitement multiélectronique, et s'est donc porté sur la méthode ADC (*Algebraic Diagrammatic Construction*) [53]. Cette méthode permet de calculer les états électroniques obtenus après ionisation d'une molécule, et inclut explicitement les excitations multiélectroniques dans ces calculs. Comme indiqué dans le chapitre I, les états sont alors décrits en termes de trous dans la couche de valence (h pour *hole*) et d'électrons excités

vers un état non peuplé (p pour *particle*). L'éjection de l'électron d'un niveau électronique peut donc créer plusieurs types d'états. Si cette éjection mène à un cation pouvant être décrit simplement par une ou des configurations à un trou (par exemple lorsque seul l'électron en question est éjecté), alors l'état cationique créé est dit monoélectronique : il est décrit par une ou des configurations $1h$. En revanche, si l'éjection de l'électron mène à un cation décrit par une somme de plusieurs configurations impliquant cette fois-ci plusieurs trous (n trous) et plusieurs électrons excités (m particules), alors les états cationiques créés sont dits multiélectroniques : ils sont décrits par des configurations à plusieurs trous et plusieurs particules ($n-h$ $m-p$). Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode non-Dyson ADC(3), où l'ordre 3 signifie que l'ensemble des configurations électroniques $1h$ (éjection d'un seul électron) et $2h1p$ (éjection d'un électron et excitation simultanée d'un autre électron) ont été considérées dans les calculs.

Le spectre d'ionisation obtenu pour le naphthalène grâce à cette méthode est montré en figure 6. Il donne l'énergie et la contribution en configuration $1h$ des états cationiques après ionisation : chaque ligne verticale représente un état cationique, et la hauteur de cette ligne donne son poids en configuration $1h$. Ainsi, un état comme celui représenté en bleu et indiqué comme l' IP_1 (premier seuil d'ionisation) a une contribution $1h$ de quasiment 1 : il est donc monoélectronique, et correspond à l'ionisation de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO, pour *Highest Occupied Molecular Orbital*). A l'inverse, les états en vert autour de 19 eV ont une contribution $1h$ diminuée : ils sont multiélectroniques, et sont issus de l'ionisation d'une orbitale de valence menant à la création de plusieurs trous dans la couche de valence et plusieurs excitations d'électrons. L'ionisation d'une seule orbitale de la molécule neutre crée alors plusieurs états cationiques possibles, qui sont issus de la combinaison de ces différents trous et excitations [54]. Ce spectre permet donc de représenter les différents états cationiques créés après ionisation, et le caractère multiélectronique général de ceux-ci. Ainsi, on peut voir pour le naphthalène que les états sont principalement monoélectroniques à basse énergie (premiers états excités du cation), puis quelques états à caractère multiélectroniques apparaissent entre 10 et 17 eV environ, les états monoélectroniques restant majoritaires. Dans cette zone, les états multiélectroniques gardent tout de même une contribution monoélectronique non négligeable (entre 0.3 et 0.6 environ), et sont relativement isolés et peu nombreux. Après 17 eV, un changement drastique a lieu dans le spectre : les états sont de plus en plus nombreux, et sont tous de nature fortement multiélectronique. Cette zone est appelée la « brisure complète de l'approximation orbitalaire » pour décrire l'ionisation [55]. Ce spectre est donc typique du spectre d'ionisation d'une molécule complexe, comme présenté dans le chapitre I. Pour l'étude présente, ce sont précisément les états après 17 eV qui sont sondés expérimentalement, car ils sont situés en-dessous du seuil de seconde ionisation. Une fois le calcul ADC effectué, nous avons donc choisi 23 états multiélectroniques d'énergie juste en-dessous de l' IP_2 , qui sont situés dans la zone en pointillés bleus. Ces états sont issus principalement de l'ionisation de trois orbitales de la molécule neutre (dénommées $6a_g$, $5b_{1u}$ et $4b_{2u}$). Ils ont ensuite été intégrés dans un calcul de dynamique non-adiabatique.

Afin de simuler la dynamique dans ces 23 états, il est alors nécessaire de construire leurs surfaces d'énergie potentielle selon les modes normaux de la molécule. Pour ce faire, le calcul des états cationiques présenté ci-dessus a été réalisé en variant les coordonnées des modes normaux. Tous les modes vibrationnels n'ont cependant pas été considérés ici, car les 23 états sont issus majoritairement de l'ionisation de trois orbitales, et ont donc des symétries similaires. En effet, les couplages non-adiabatiques entre états de même symétrie n'interviennent que selon certains modes vibrationnels de symétrie adéquate [56]. Ainsi, 25 modes vibrationnels (parmi 48) sont donc suffisants pour les calculs de dynamique non-adiabatique dans le cas présent. Les surfaces d'énergie potentielles ainsi construites sont ensuite utilisées pour calculer les différents termes de couplage non-adiabatique entre les états, par construction d'un hamiltonien de couplage vibronique. Ces termes de couplage, responsables des transferts de population entre les différents états, vont ainsi permettre de simuler les dynamiques à l'œuvre en temps réel. La méthode MCTDH (*Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*) [57] a alors été utilisée pour propager des paquets d'onde sur les surfaces construites. Par cette méthodologie,

de la construction des surfaces d'énergie potentielle à la propagation, un traitement *ab initio* de la dynamique est réalisé, considérant explicitement les modes vibrationnels de la molécule. Trois propagations indépendantes ont alors été conduites, pour l'ionisation de chacune des trois orbitales principales de la molécule, où les populations initiales ont été prises à partir du spectre ADC, et propagées sur une durée de 200 fs.

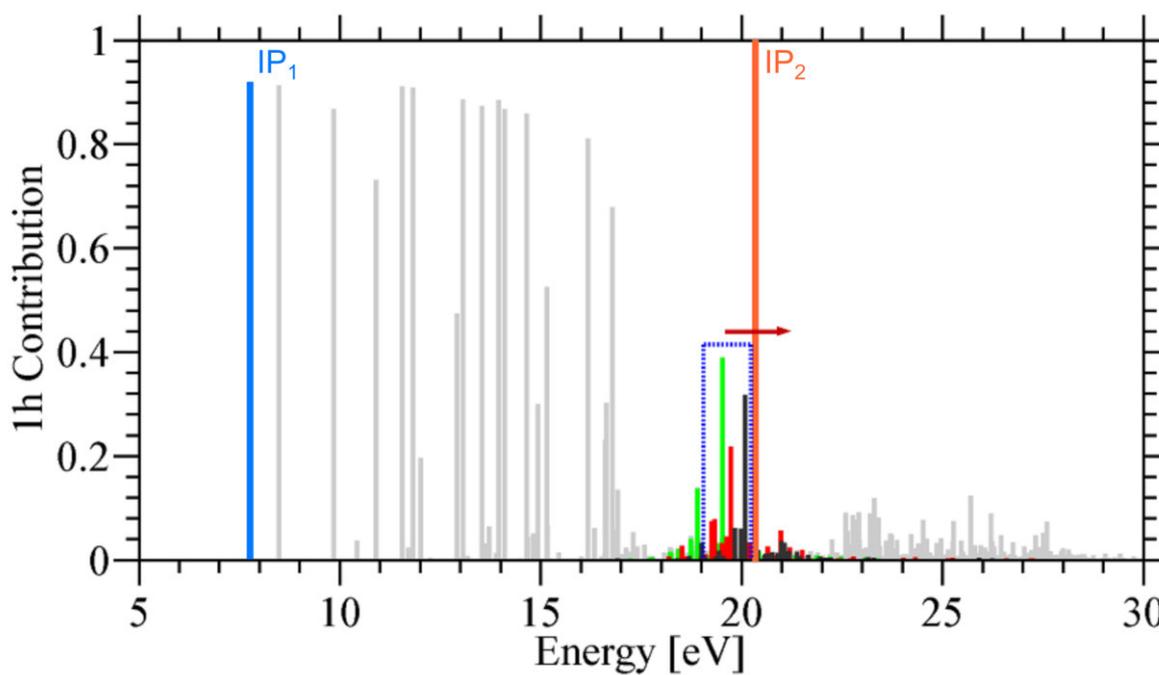


Figure 6. Spectre d'ionisation du naphthalène, obtenu par la méthode nd-ADC(3), avec une base cc-pVDZ. Les premier et deuxième seuils d'ionisation sont indiqués en bleu et orange respectivement. Les états en couleur entre 18 et 22 eV correspondent à l'ionisation d'une orbitale par couleur ($6a_g$ en vert, $5b_{1u}$ en rouge et $4b_{2u}$ en noir).

La figure 7 présente les résultats de ces simulations. Sur la figure 7.a, la zone du spectre ADC considérée pour les calculs est agrandie. Parmi les états créés, trois sont majoritairement peuplés (contribution 1h la plus grande), chacun correspondant au pic majoritaire obtenu par ionisation d'une des trois orbitales considérées pour la molécule neutre. Le spectre de photoélectrons expérimental issu de la figure 4.b est également superposé au spectre ADC, après conversion en énergie de liaison (traits pointillés). On peut alors attribuer les trois états majoritaires aux trois bandes de photoélectron observées dans nos mesures. Afin de comparer théorie et expérience, nous avons donc dans un premier temps extrait la population de ces trois états dans les simulations, suite à leur population comme condition initiale (figure 7.b). Dans ce cas, les populations des trois états chutent en moins de 10 fs, comme indiqué par l'ajustement exponentiel. Ces temps de vie ne sont donc pas comparables avec ceux mesurés, mais plus encore l'évolution avec l'énergie est inversée. En effet, l'état le plus bas en énergie (état en vert, correspondant au signal à 0.4 eV) a une durée de vie de 8.0 fs tandis que celui de plus haute énergie (état en bleu, correspondant au signal à 0.9 eV) a une durée de vie de 5.6 fs, alors que la tendance inverse est mesurée expérimentalement. Cependant, de telles durées de vie interrogent quant à l'hypothèse effectuée de considérer les populations des trois états majoritaires uniquement : elles sont si courtes que la largeur spectrale associée devrait être d'une centaine de meV. Or, pour chaque état majoritaire, on voit sur la figure 7.a que plusieurs autres états lui sont très proches en énergie. On ne peut donc pas discerner un état spécifiquement, mais il est nécessaire prendre en compte des groupes d'états, tous indiscernables les uns des autres car de durées de vie très courtes. D'un point de vue quantique, cette indiscernabilité vient du fait qu'ils sont très fortement couplés entre eux, par les couplages non-adiabatiques, ce qui se retranscrit en des durées de vie individuelles très courtes d'un point de vue dynamique. En quelque sorte,

ces états doivent donc être considérés comme une base de représentation de la structure électronique, mais n'ont pas d'existence propre.

Pour aller plus loin, il faut donc considérer les populations des groupes d'états, choisis comme la somme des populations de tous les états constituant ce groupe. L'intégration des populations s'est faite sur 150 meV en-dessous de chaque état majoritaire, et l'évolution de la population des trois groupes est donnée à la figure 7.c. Dans ce cas, les temps de vie sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales, et l'évolution avec l'énergie est reproduite : le temps de relaxation augmente de 15 fs pour le groupe de plus basse énergie à 35 fs pour le groupe le plus proche du seuil d'ionisation. Ce résultat est très intéressant, car il montre la nécessité de prendre en compte une structure en termes de groupes d'états plutôt que des états individuels pour expliquer l'augmentation du temps de vie avec l'énergie des états.

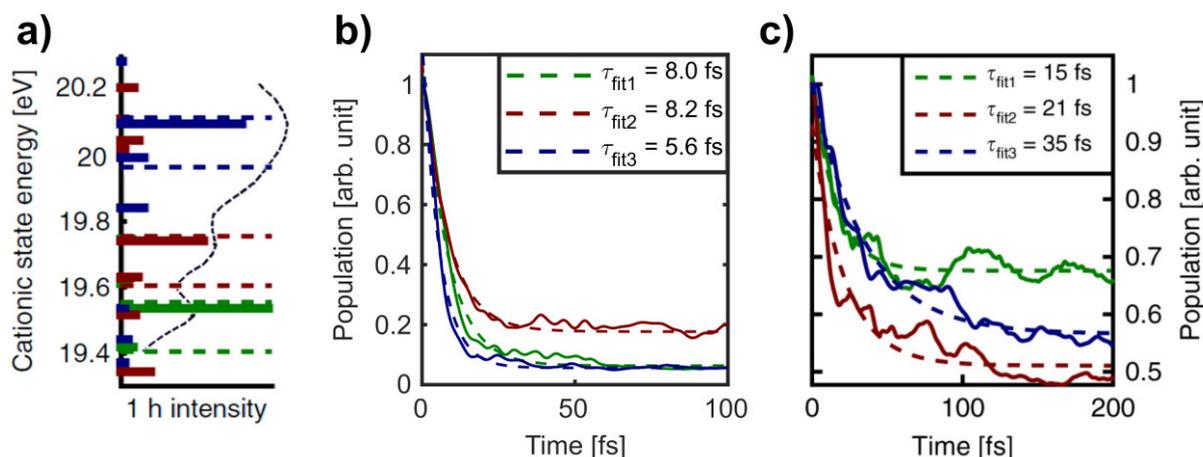


Figure 7. a) Zoom sur la partie du spectre ADC sondée expérimentalement : les états représentés en vert, marron et bleu correspondent aux états créés par l'ionisation des trois orbitales $6a_g$, $5b_{1u}$ et $4b_{2u}$ respectivement. Le spectre de photoélectrons expérimental, converti en énergie de liaison, est superposé (courbe en tirets noirs), et les zones d'intégration sont représentées en tirets verts, marrons et bleus. b) Population des trois états majoritaires de chaque groupe, pris séparément (courbe pleine), ajustée à un déclin exponentiel (courbe en tirets, le temps de vie extrait est donné dans l'encart). c) Population obtenue par intégration des populations de tous les états de chaque groupe (courbe pleine), également ajustée à un déclin exponentiel (courbe en tirets). Pour les figures b et c, les couleurs correspondent aux groupes de la figure a.

4. Interprétation des résultats : importance des effets à N-corps dans la dynamique des états hautement excités

Nous avons vu que la description théorique en structure de groupes d'états était nécessaire pour reproduire les résultats expérimentaux. La dynamique ainsi calculée est par ailleurs plus lente que lorsque des états individuels sont considérés. Physiquement, ce comportement s'explique par le fait que la population initialement créée dans un groupe va rester piégée plus longtemps dans celui-ci. En effet, la structure en groupes impose que plusieurs états soient très proches en énergie au sein d'un groupe, et les transferts de population de ces états entre eux sont très grands, ce qui implique un partage très rapide de la population entre tous les états d'un groupe. Il ne s'agit donc pas d'une relaxation dite « en cascade », où les états les plus hauts en énergie transfèrent de façon irréversible leur population aux états plus bas, mais plutôt d'un mouvement de la population décrit comme une « marche aléatoire » entre les différents états du groupe, avant de relaxer en énergie. Ce comportement permet de rationaliser l'augmentation du temps de vie avec l'énergie des états : le groupe d'états le plus haut en énergie comporte plus d'états que le groupe de plus basse énergie, ce qui augmente l'effet de piégeage de la population au sein du groupe.

La corrélation électronique joue ici un rôle majeur : la structure en groupes d'états est en effet due à l'augmentation drastique de la densité d'états, induite par la brisure complète de l'approximation

orbitale. Ces états sont également intrinsèquement de symétries très proches (l'ionisation d'une orbitale crée des états multiélectroniques qui sont tous de même symétrie), ce qui favorise les couplages non-adiabatiques entre eux. C'est donc la densité des états multiélectroniques et leurs couplages vibroniques très forts qui régissent la dynamique de relaxation observée : les effets à N-corps électroniques et nucléaires doivent être tous les deux inclus dans la description du processus mesuré dans cette étude.

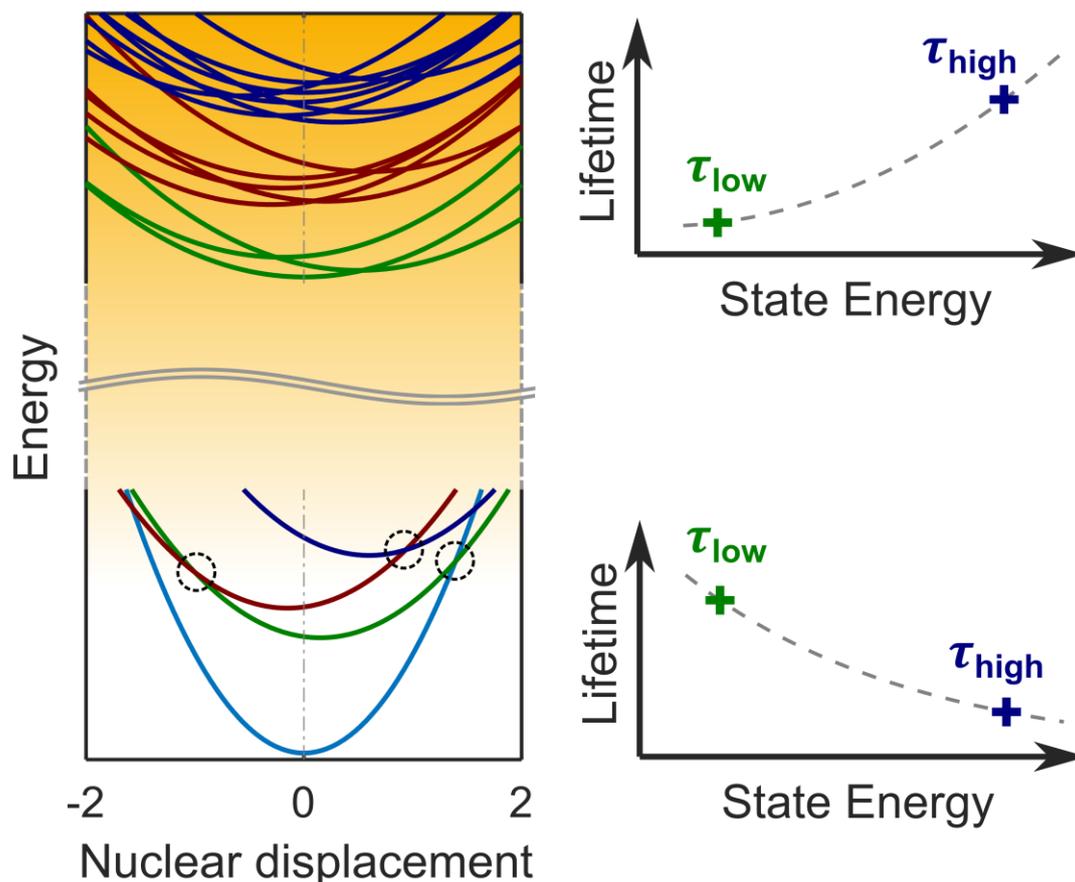


Figure 8. Illustration générale des processus non-adiabatiques sur les premiers états excités et les états hautement excités. À gauche, les premiers états excités sont représentés sur la partie basse avec leurs croisements indiquant les intersections coniques. Généralement, la dynamique des états de plus haute énergie sera plus rapide (figure à droite de la partie basse). À haute énergie, la densité d'états est beaucoup plus grande, formant des groupes d'états indiscernables. La densité d'états régit alors la dynamique de relaxation, augmentant le temps de relaxation pour les groupes de plus haute énergie (figure à droite de la partie haute).

Plus généralement, il est instructif de comparer cette expérience à des expériences menées sur les premiers états excités des molécules. Dans les premiers états excités, la dynamique non-adiabatique est généralement régie par la topologie des surfaces d'énergie potentielle (partie basse de la figure 8), c'est-à-dire la position dans l'hypersurface de potentiel des différentes intersections coniques. En conséquence, les états les plus hauts en énergie vont avoir tendance à transférer plus rapidement leur population, car il est généralement plus probable de trouver une intersection conique à proximité de la population initiale. Dans le cas des états hautement excités (partie haute de la figure 8), la corrélation électronique va créer des densités d'états couplés suffisamment grandes pour piéger la population au sein de groupes d'états indiscernables. Les intersections coniques y sont également nombreuses, mais impliquent principalement des transferts de populations « intra-groupe ». Dans ces conditions, la densité d'états devient le facteur déterminant, régissant la relaxation. Cette approche combinant expériences de spectroscopie de photoélectrons et calculs dynamiques avancés permet donc d'affiner grandement la

compréhension de la dynamique dans ces états hautement ionisés par rapport aux premiers résultats obtenus en 2015 [12]. La relaxation non-adiabatique contrôlée par corrélation électronique est ainsi un processus caractéristique des états hautement énergétiques, où les lois contrôlant la dynamique changent et sont imposées par les effets à N-corps. À travers ces expériences sur le naphthalène, on voit que la densité d'états semble jouer un rôle décisif dans l'évolution des molécules suite à l'ionisation par des photons XUV. Nous avons donc voulu en comprendre plus sur les implications d'une telle hypothèse, et pour cela une étude d'un nouveau type, sur des systèmes moléculaires contrôlables en taille, a été entreprise.

III. Dynamique des Bandes de Corrélation en Post-ionisation : un Processus Général

1. Objectifs de l'étude

La partie précédente a permis de mettre en évidence, grâce aux outils que sont les impulsions XUV ultracourtes, un processus dynamique régi par les effets à N-corps électroniques et vibrationnels. Cette étude, réalisée dans une molécule spécifique, le naphthalène, suggère que la densité d'états excités dans les zones de haute énergie joue un rôle prépondérant. Pour comprendre à quel point un tel effet peut être généralisé, ce type de mesures doivent être étendues à d'autres systèmes moléculaires. En effet, même si l'on comprend dans cette expérience l'influence de paramètres génériques comme la densité électronique, la description moléculaire en termes d'états spécifiques reste vraie pour la molécule de naphthalène.

Dans ce cadre, une étude systématique de ces mécanismes a été entreprise durant ma thèse : la mesure des dynamiques de relaxation a été réalisée de façon étendue à une dizaine de systèmes, dans le but de déduire des propriétés générales associées à la relaxation à haute énergie. Étant donné l'essor récent de la physique moléculaire ultrarapide XUV, ce type d'étude n'avait jamais été effectuée auparavant dans cette gamme d'énergie d'excitation, où les mécanismes sont élucidés molécule par molécule. Nous avons pour cela choisi d'étudier un ensemble de PAHs, couvrant des systèmes linéaires comme l'anthracène, le tétracène ou le pentacène (dits catacondensés), et des systèmes circulaires comme le pyrène, le coronène ou l'HBC (dit péricondensés), déjà présentés au tableau 1. Les PAHs constituent une famille de molécules pour lesquels on peut augmenter facilement la taille de la molécule, tout en gardant une structure carbonée et des propriétés similaires, et constituent ainsi des candidats idéaux pour une telle étude. À travers ces mesures, l'influence de la taille du système peut être facilement étudiée car le nombre d'atome est triplé du plus petit (naphthalène) au plus grand PAH étudié (HBC). La répercussion sur la densité d'états est alors directe : on peut s'attendre à une augmentation drastique de la densité d'états suite à l'ionisation pour les mesures concernant les plus grands systèmes. Afin d'élargir le panel de molécules étudiées, deux diamantoïdes (adamantane et diamantane) et un fullerène (C_{60}) ont été inclus, pour lesquels la structure reste carbonée mais la géométrie change (ce ne sont plus des systèmes plans). Le but de cette démarche globale est donc d'extraire autant que possible des informations générales quant à la relaxation femtoseconde après ionisation par un rayonnement XUV.

2. Étude XUV-IR systématique des PAHs par spectrométrie de masse résolue en temps

Afin de conduire cette étude, l'observable choisie a été la spectrométrie de masse (mode TOF). En comparaison avec les expériences menées dans la partie II, cette observable va permettre de mesurer un comportement global de chaque molécule, comme nous allons le voir par la suite. Elle permet également l'étude d'un plus grand nombre de systèmes, car les systèmes de plus grande taille sont produits expérimentalement en quantité plus faible, rendant difficile des mesures de photoélectrons. La figure 9 présente les spectres de masse obtenus pour le pyrène, le coronène et l'HBC après interaction avec les photons XUV. On y voit majoritairement la création du monocation, ainsi que le dication, résultant ici de la double ionisation des molécules par le rayonnement XUV. Très peu de fragments y sont observés, ce qui résulte de la très grande stabilité des PAHs larges suite à l'absorption d'énergie [37]. L'ensemble de cette étude va se focaliser sur le rendement de dication dépendant du délai XUV-IR. En effet, cette observable va également permettre de sonder les états hautement excités, créés par ionisation de la molécule neutre (figure 10.a). Elle donne ici accès à une mesure globale (moyennée) de la population de l'ensemble des états que l'impulsion sonde IR peut ioniser. Cette mesure est donc pertinente dans le

cas de systèmes de grande taille, où la densité d'états est tellement grande que l'on ne peut plus s'attendre à distinguer différents groupes d'états dans des mesures de photoélectrons.

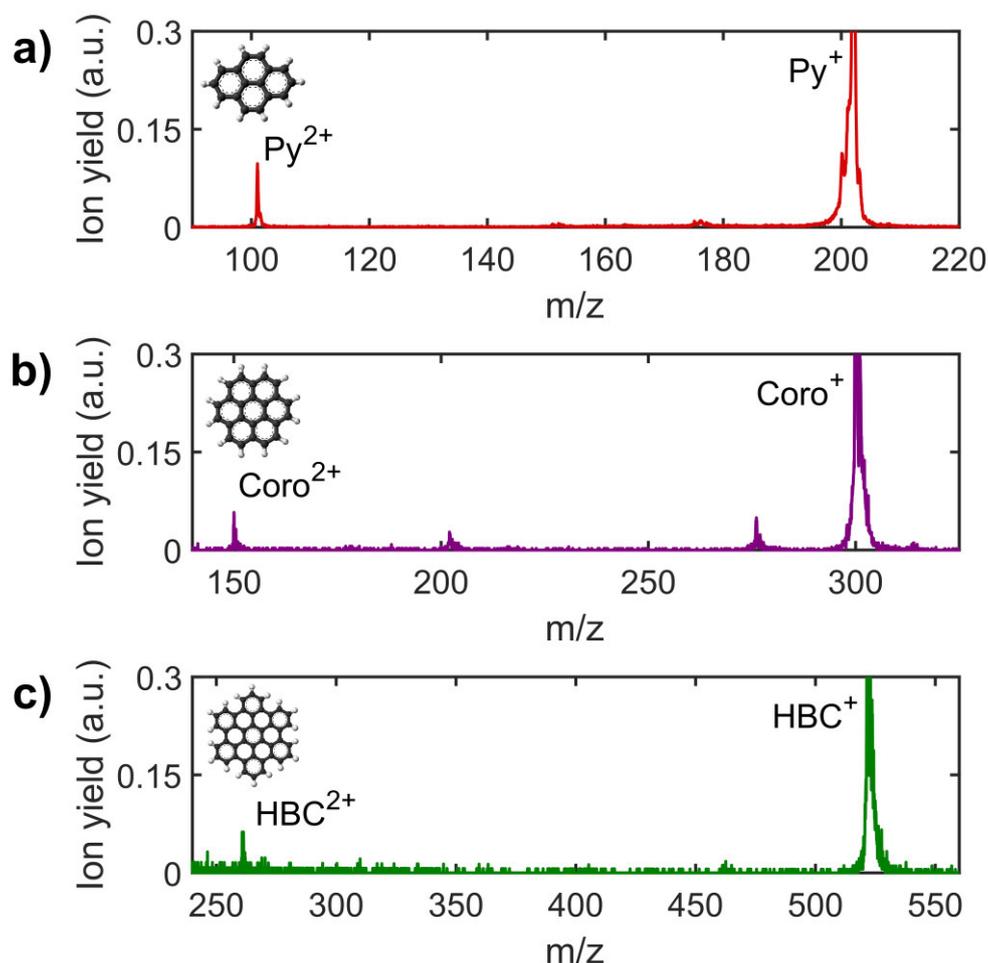


Figure 9. Spectres de masse obtenus après interaction entre le rayonnement XUV et les molécules de pyrène (a), de coronène (b) et d'HBC (c). Les spectres sont normalisés sur l'intensité du monocation correspondant, et un zoom sur les faibles intensités est effectuée, permettant l'observation des différentes masses.

Une telle mesure est présentée en figure 10.b, pour le coronène. On voit, comme pour le signal de photoélectrons, que le rendement de dication augmente rapidement à partir du délai 0, puis décroît de façon exponentielle avec le délai XUV-IR. Ce déclin donne donc l'évolution de la population totale des états hautement excités sous le seuil d'ionisation du cation. Afin d'en extraire un temps de relaxation, un ajustement exponentiel suivant la fonction décrite par l'équation 1 est réalisé. Les conditions expérimentales sont enfin changées, pour apporter plus de précisions quant à la dynamique sondée. Le résultat de cette procédure pour le coronène est présenté en figure 10.c, et montre le temps de vie extrait de l'ajustement pour plusieurs mesures effectuées à différentes intensités de l'impulsion IR sonde, et pour différents spectres XUV. Chaque couleur correspond ici à un spectre différent de l'impulsion XUV, où les couleurs sont celles des spectres de la figure 2. Comme pour l'analyse des signaux de photoélectrons, le temps de vie est insensible à ces deux paramètres, l'intensité de sonde et le spectre d'ionisation XUV. Pour ce dernier, on peut donc conclure que les états créés par l'impulsion pompe sont toujours les mêmes, de par le caractère non résonant de l'ionisation. La dépendance en intensité IR est cependant plus importante dans le cas de la mesure avec le rendement de dication comme observable. En effet, c'est ici la population globale des états hautement excités qui est sondée. Augmenter l'intensité de l'impulsion pompe pourrait permettre de sonder des états plus bas en énergie par des mécanismes de sonde à plusieurs photons, dont la contribution s'ajouterait à ceux sondés à basse intensité IR. Leur

dynamique pouvant être différente des états hautement excités, le temps de vie global extrait du rendement de dication pourrait ainsi être changé par effet de moyenne. Ce problème n'apparaissait pas dans les mesures en photoélectron, car l'énergie cinétique des photoélectrons émis permettait d'identifier les états séparément. Dans cette étude, l'invariance avec l'intensité IR dans la gamme explorée expérimentalement permet donc de confirmer le fait que l'on ne sonde que les états proches du seuil d'ionisation du cation, et ce même par une observable aussi moyennée que le taux de dication. On peut ainsi extraire un temps de vie de 51 ± 7 fs pour le coronène, pris comme la valeur moyenne de la relaxation de ces états pour les intensités IR et spectres XUV étudiés ici. Ce déclin obtenu pour le coronène est par ailleurs en augmentation par rapport aux mesures effectués en 2015 pour les petits PAHs [12], et suggère donc une évolution avec la taille du PAH considéré.

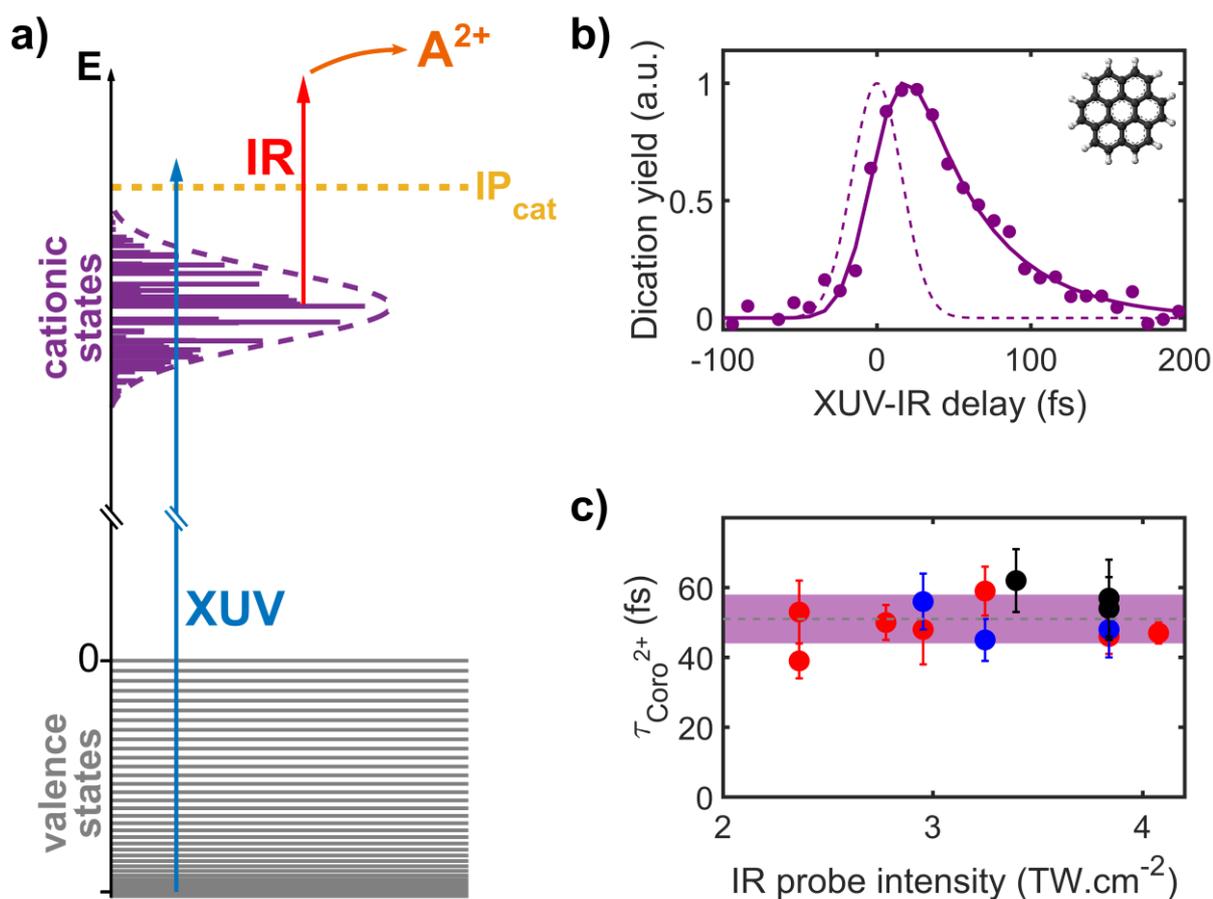


Figure 10. a) Dynamique des états cationiques hautement excités, observés par la mesure du dication : la population de l'ensemble des états en violet est sondée. b) Rendement de dication pour le coronène en fonction du délai XUV-IR (points violets, normalisé sur le maximum), ajusté par une fonction exponentielle (trait plein) dont la fonction de corrélation croisée est donnée en tirets. c) Variation du temps de vie extrait en fonction de l'intensité de l'impulsion sonde IR, pour différents spectres XUV d'excitation. Les couleurs des différents points correspondent aux différents spectres représentés en figure 2 (d'énergie de photon centrale de 22 eV pour les points bleus, 24 eV pour les points rouges et 29 eV pour les points noirs). Le trait gris indique la valeur moyenne, de 51 fs, sur l'ensemble des points, et l'écart type, de 7 fs, est représenté par la bande colorée violette.

Cet ensemble de mesures effectuées pour le coronène montre déjà des signes encourageants d'évolution de la relaxation avec la taille. Pour aller plus loin, ces mesures ont été réalisées pour six autres PAHs, du naphthalène à l'HBC. Le résultat est présenté en figure 11.a-f. Pour ces molécules, le même ensemble de mesures a été effectué, pour différentes intensités d'impulsion sonde IR et spectres XUV, révélant la même constance du temps de déclin. On peut ainsi extraire un temps de relaxation pour chaque PAH,

qui augmente avec la taille de la molécule, passant de 37 ± 6 fs pour l'anthracène (figure 11.a) à 59 ± 11 fs pour l'HBC (figure 11.f).

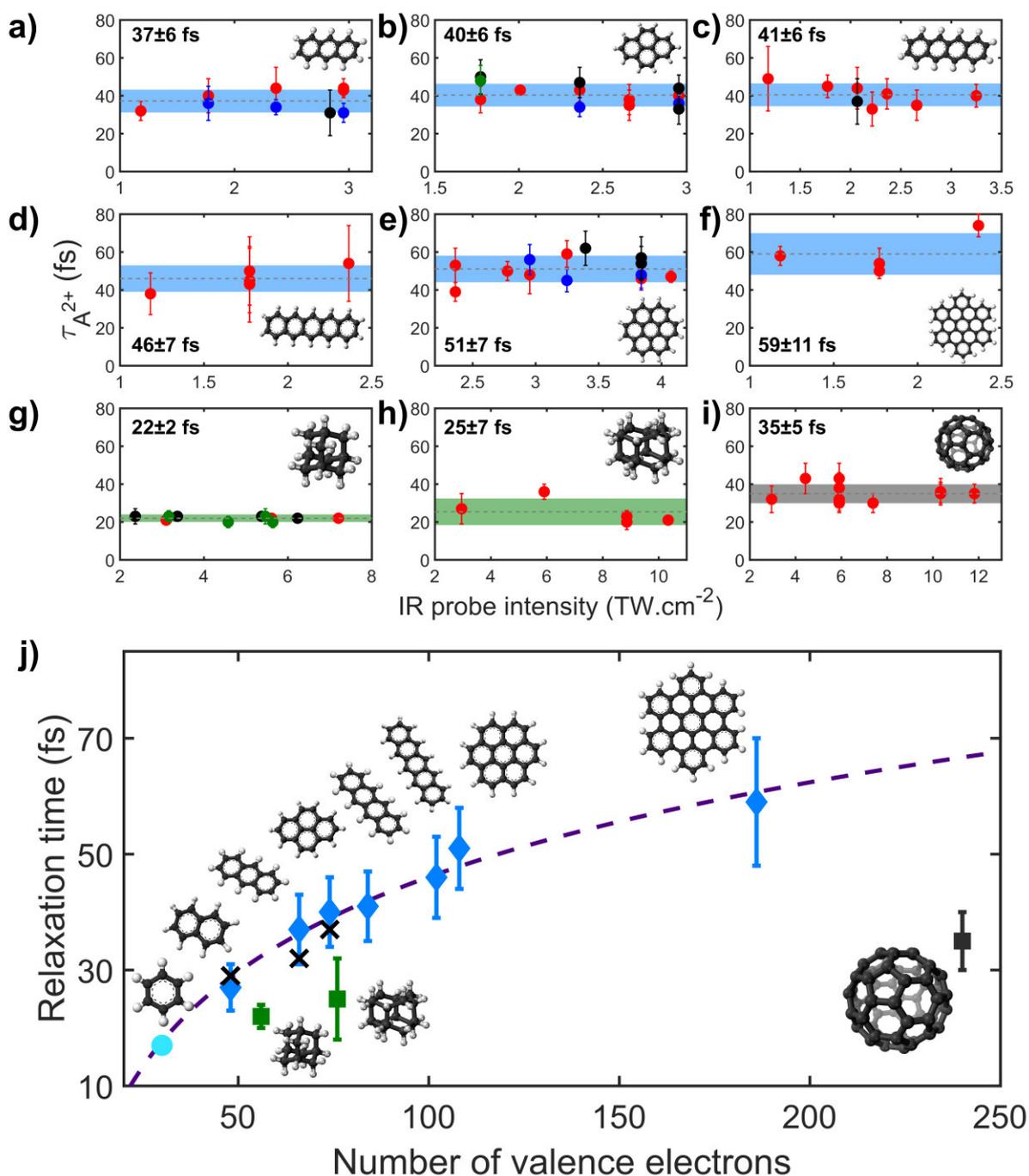


Figure 11. Évolution du déclin des états hautement excités en fonction de la taille du système carboné considéré. Le temps de vie est représenté en fonction de l'intensité IR, pour les différentes molécules : a) anthracène, b) pyrène, c) tétracène, d) pentacène, e) coronène, f) HBC, g) adamantane, h) diamantane, i) C₆₀. Pour chaque molécule, chaque point correspond à une mesure, et sa couleur indique le spectre XUV de cette mesure (correspondant aux spectres de la figure 2). Le trait en tirets indique la valeur moyenne de l'ensemble des mesures (indiquée en gras), et son écart type est représenté par la bande colorée. j) Ces temps de vie sont reportés en fonction du nombre d'électrons de valence : les PAHs sont indiqués par les losanges bleus, les diamantoïdes par les carrés verts et C₆₀ par le carré noir. Le temps de vie mesuré pour le benzène dans [14] est également reporté (point bleu ciel), ainsi que les déclins mesurés dans [12] (croix noires). La courbe violette permet ici de guider le regard quant à l'évolution pour les PAHs.

Ces déclin peuvent alors être rassemblés en fonction d'un paramètre indicateur de la taille : le nombre d'électrons de valence a ici été choisi, et le résultat est présenté en figure 11.j (losanges bleus). Sur cette figure, plusieurs points issus de la littérature ont également été représentés (croix noires et cercle bleu ciel). Le déclin avec comme observable le rendement de dication a également été mesuré pour le benzène (C_6H_6) [14], et est plus rapide que pour les différents PAHs étudiés ici (point bleu ciel). Les temps de relaxation issus de [12] (sauf le tétracène, pour lequel la barre d'erreur était très élevée) sont également insérés (croix noires). Ces valeurs sont similaires à celles extraites de cette étude, confirmant ainsi les mesures présentes. De même, le déclin obtenu pour le naphthalène (27 ± 4 fs) est du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour chaque bande d'état dans la partie II.

La figure 11.j met en évidence une évolution lente du temps de relaxation en fonction du nombre d'électrons pour les PAHs, incluant toutes les molécules. Cette évolution est non linéaire, contrairement à ce qui aurait pu être extrapolé des expériences précédentes [12], et semble indiquer une tendance générale, des plus petites molécules (benzène) aux plus grandes. Cette tendance, symbolisée par la courbe violette sur la figure 11.j, n'est ainsi rendue visible que par l'étude de suffisamment de systèmes comme ici. De même, une simple mesure pour un petit PAH et un deuxième plus large n'aurait pas permis la détermination de son allure non linéaire.

Afin de comprendre un peu mieux cette loi d'évolution pour les PAHs, cette étude a été étendue à trois autres systèmes modèles, possédant cette fois-ci une structure à trois dimensions : deux diamantoïdes et le fullerène C_{60} . Le temps de déclin des états hautement excités a été mesuré via le rendement de dication, et pour différentes intensités IR et spectres XUV à nouveau, comme montré sur la figure 11.g-i. Dans le cas des deux diamantoïdes étudiés ici, le dication est connu pour être instable et fragmenter rapidement par explosion coulombienne [58,59]. Pour le diamantane par exemple, cette explosion coulombienne crée des fragments de petite taille comme $C_2H_5^+$ ou $C_3H_5^+$, qui vont constituer l'observable de la dynamique de relaxation. Pour ces molécules, des mesures de spectroscopie de photoélectrons résolue en temps du même type que celles de la partie II ont confirmé que la dynamique observée dans ces fragments provient bien des états sous le seuil d'ionisation, malgré la fragmentation du dication (ces résultats, non montrés ici, sont évoqués dans [19]). On voit alors que pour ces structures carbonées, dont la famille structurale change par rapport aux PAHs, les temps de vie sont plus courts. En les reportant sur la Figure 11.j, on s'aperçoit qu'ils ne suivent effectivement pas la tendance décrite par les PAHs. Toutefois, l'augmentation du temps de relaxation avec la taille du système est à nouveau marquée : le temps de déclin augmente de 22 ± 2 fs pour l'adamantane à 35 ± 5 fs pour le C_{60} .

3. Interprétation qualitative des résultats : importance de la densité d'états électroniques

Cette étude systématique, incluant près de 80 mesures dans dix systèmes moléculaires différents, est très riche en information quant au processus sondé. De par la dépendance envers les conditions expérimentales, l'assurance que le processus sondé reste toujours le même est donnée. Les temps de relaxation mesurés correspondent donc bien au temps de vie global des états hautement excités dans les espèces cationiques, dont l'énergie est proche du seuil d'ionisation. Ainsi, on peut voir que le temps de vie augmente avec la taille de la molécule : cette première observation est ici un argument fort en faveur du rôle de la densité d'états. Lorsque la taille du système étudié augmente, la densité d'états dans la couche de valence augmente, et en conséquence la densité d'états excités cationiques, créés après ionisation, va aussi croître. L'augmentation de la densité est donc reliée avec un ralentissement de la relaxation, montrant ainsi à quel point la dynamique à haute énergie est régie par la densité d'états électroniques.

Cependant, cette première conclusion reste qualitative : la densité d'états influence la relaxation, mais ces mesures ne donnent pas explicitement la façon dont elle exerce cet effet. L'évolution non linéaire pour les PAHs montre que le mécanisme semble plus subtil qu'une simple augmentation avec la densité, que l'on pourrait par exemple penser linéaire en première approche. Enfin, cette évolution inclut, pour

les PAHs, tous les types de molécules (ici catacondensées ou péricondensées) : il semblerait donc que le mécanisme en jeu soit peu sensible à la structure précise des molécules au sein d'une même famille. Cela confirme donc que le facteur majoritairement responsable de l'évolution soit la structure électronique, à travers sa densité d'états. Cette affirmation ne reste cependant vraie qu'au sein d'une famille bien déterminée de molécules, et les mesures pour les diamantoïdes démontrent en effet que même si l'augmentation est générale à toute classe de molécules, les temps de vie au sein de chaque famille dépendent de la structure géométrique générale de celle-ci.

Ainsi, ces mesures suggèrent explicitement que la considération de la densité d'états doit être prise en compte dans la relaxation, et ce pour chaque classe de molécules. Expérimentalement, cela signifie que la population d'une multitude d'états est globalement sondée. Or cette affirmation implique que le signal mesuré devrait correspondre à la superposition du signal de chaque état, où chacun a sa propre dynamique et son temps de vie associé. Plusieurs procédures d'ajustement ont donc été expérimentées pour évaluer cette hypothèse. En effet, la superposition des signaux exponentiels d'une multitude d'états devrait résulter en un signal multi-exponentiel dans le cas de quelques états, et en une loi de puissance lorsqu'un grand nombre de signaux exponentiels sont superposés [60–63]. La figure 12 montre par exemple la comparaison d'un ajustement du signal de dication pour le pyrène avec une fonction exponentielle, utilisée jusqu'ici, et avec une loi de puissance suivant la fonction :

$$\Delta S_{power}(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{Xco}}\right)^2\right) \otimes [\theta(t - t_0)(A_{decay}(t - t_0)^{-\delta} + A_{step})] \quad (2)$$

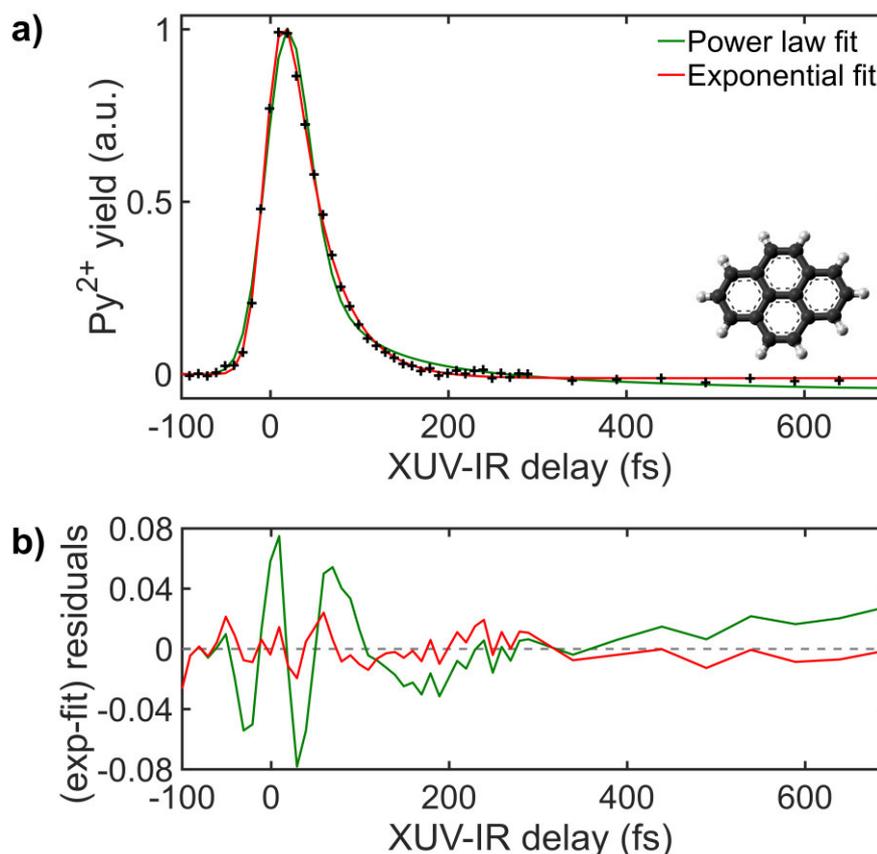


Figure 12. Comparaison de différentes procédures d'ajustement : a) ajustement du rendement de dication pour le pyrène (croix noires) avec un déclin exponentiel (équation 1, courbe rouge) et un déclin en loi de puissance (équation 2, courbe verte). b) Résidus entre données expérimentales et courbe issue de l'ajustement, en fonction du délai XUV-IR, pour les deux procédures d'ajustement.

Pour l'ajustement en loi de puissance, l'exposant δ est ajusté aux données expérimentales. La figure 12.a montre alors visuellement que cette fonction n'est pas une bonne représentation de la dynamique observée, et les résidus de la procédure d'ajustement, définis comme la différence entre le signal expérimental et la courbe ajustée (figure 12.b) permettent une comparaison quantitative. Pour un ajustement exponentiel, les résidus sont faibles, et équitablement répartis sur tout l'axe temporel (le coefficient de corrélation r_{exp}^2 extrait de l'ajustement vaut 99.7 %). Dans le cas de l'ajustement par une loi de puissance, ceux-ci sont plus importants, et témoignent d'un mauvais ajustement à différents délais (au délai 0, puis de façon alternante), ce qui est notamment dû à la mauvaise prise en compte du comportement asymptotique du signal expérimental (on a alors $r_{power-law}^2 = 98.8\%$). L'ajustement avec un temps de vie unique est donc une bonne représentation de la dynamique mesurée ici. Cette observation met ainsi en lumière le fait que, malgré une forte densité d'états, un comportement global a lieu, et non plusieurs dynamiques de différents états séparés. Nous avons donc développé ces éléments d'interprétation qualitatifs afin de proposer un modèle théorique, servant de cadre plus précis à la compréhension du phénomène.

4. Modèle théorique de la dynamique des bandes de corrélation

a. Structure électronique des bandes de corrélation

Afin de comprendre les différentes conclusions expérimentales apportées par cette étude, une première approche serait d'effectuer des calculs similaires à ceux faits pour la molécule de naphthalène en partie II. Cependant, ce système est le plus petit des PAHs, et les simulations pour celle-ci sont déjà très demandeuses en temps de calcul, ce qui rend impossible une telle approche sur des systèmes plus larges, d'autant plus si les calculs doivent être répétés pour chaque espèce moléculaire. Nous avons donc entrepris, en collaboration étroite avec Victor Despré et Alexander Kuleff (Université d'Heidelberg), de mettre au point un modèle décrivant la dynamique de relaxation dans ces molécules, et ainsi de donner un cadre pour comprendre de façon générale les processus mis en jeu après l'excitation XUV.

La figure 13.a présente le spectre d'ionisation du naphthalène, obtenu par la méthode ADC, disposé verticalement. Comme discuté auparavant, on voit sur ce spectre la transition d'un régime où les états sont monoélectroniques à un régime d'états multiélectroniques. Cette transition se fait à environ 17 eV, où la brisure complète de l'approximation orbitalaire intervient [55]. Cette brisure se traduit par une augmentation drastique de la nombre d'états dans cette zone d'énergie, ayant tous une contribution 1h très faible. Il devient alors difficile de les visualiser sur ce spectre, et une représentation complémentaire de la structure électronique consiste alors à en extraire la densité d'états (DOS, pour *Density Of States*), comme représenté sur la partie droite de la figure 13.a. Grâce à cette représentation, on voit que la densité d'états est quasiment nulle avant 17 eV : il s'agit en effet d'états isolés. Après 17 eV, la densité augmente rapidement, atteignant environ 80 états/eV au seuil d'ionisation du cation (21,5 eV). La densité est telle que les états électroniques forment une bande, nommée bande de corrélation [52,64–66]. Cette bande est ainsi appelée car elle est explicitement créée par la corrélation électronique : les états la constituant sont tous fortement multiélectroniques (très faible contribution 1h dans le spectre ADC). L'existence de ces bandes a été proposée par le groupe de Lorenz Cederbaum (Université d'Heidelberg) dans les années 1980 comme une conséquence des effets à N-corps électroniques dans les états excités. Elles ont notamment permis de reproduire et d'expliquer les spectres de photoélectrons de valence interne de nombreuses molécules complexes [29,52,67,68]. Ces bandes de corrélation sont ainsi décrites comme un quasicontinuum d'états multiélectroniques, situés à partir d'une énergie d'excitation d'environ 15-17 eV dans les molécules complexes, et s'étendent pour les énergies supérieures, au-delà du seuil d'ionisation du cation.

Dans notre étude, on comprend alors que la population sondée est issue de bandes de corrélation situées en-dessous du seuil d'ionisation du cation : le signal mesuré grâce au rendement de dication correspond donc à la relaxation de la population dans cette bande, à l'échelle femtoseconde. Malgré les différentes

études théoriques traitant de la structure électronique associée à ces états multiélectroniques, la description de leur comportement dynamique n'avait jamais été évoquée dans la littérature. Nous avons donc voulu proposer un cadre théorique pour la relaxation des bandes de corrélation.

Les simulations réalisées en partie II grâce des méthodes de dynamique *ab initio* moléculaire ont permis de montrer que les états constituant la bande de corrélation sont tous fortement couplés les uns aux autres par les couplages non-adiabatiques. De par ces couplages et la densité d'états importante, ces états sont quasi-dégénérés, et indiscernables les uns des autres. C'est ce qui caractérise leur rassemblement en une structure de bande, de façon similaire aux bandes observées en physique du solide. On peut donc faire une analogie entre les bandes de corrélation, issues de l'ionisation multiélectronique dans une molécule unique et de petite taille, et les bandes définissant la structure électronique des matériaux solides, même si l'origine de ces bandes est intrinsèquement différente (corrélation électronique pour les bandes de corrélation, arrangement périodique d'atomes pour les solides). Cette analogie avec les bandes dans les milieux denses nous a donc permis de développer un modèle de relaxation en suivant l'approche utilisée en physique du solide, de façon adaptée au cas moléculaire.

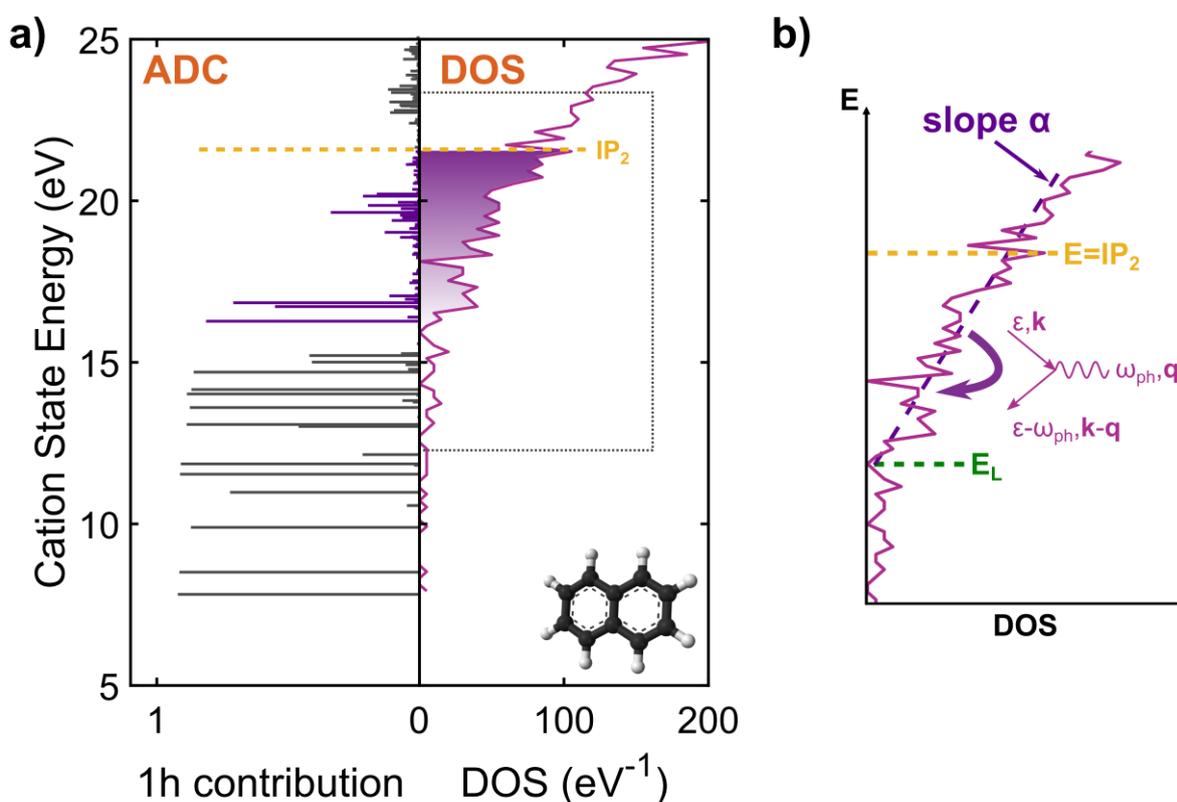


Figure 13. Structure de la bande de corrélation pour le naphthalène. a) Le spectre ADC du naphthalène, calculé avec une base cc-pVDZ, constitue la partie gauche (ici l'axe d'énergie est vertical), indiquant la position des états cationiques et leur contribution 1h. À droite, la densité d'états, extraite du spectre ADC avec un pas d'intégration de 0.2 eV, est représentée en fonction de l'énergie (courbe violette). Les états représentés en violet sur le spectre ADC et la densité d'états coloriée en violet correspondent à la bande de corrélation sous le seuil d'ionisation (IP_2), considérée par la suite. b) Agrandissement de la zone de densité d'états de la bande de corrélation, délimitée par le rectangle en pointillés gris sur la figure a, illustrant les différents éléments du modèle théorique pour comprendre la dynamique : la densité d'états est décrite comme linéaire à partir de E_L , énergie du bas de la bande, de qui donne une pente α pour la bande de corrélation. La bande considérée ici s'étend jusque l'énergie $E=IP_2$ maximale, et relaxe par transfert d'énergie en émettant des phonons d'énergie ω_{ph} .

Dans un premier temps, une caractérisation précise des bandes de corrélation est nécessaire. Tout comme en physique du solide, il s'agit de connaître la structure de la bande, via son évolution avec l'énergie par exemple. Un agrandissement de la bande de corrélation du naphthalène est reproduit sur la figure 13.b.

Ici, E_L est l'énergie du bas de la bande, c'est-à-dire l'énergie à laquelle la brisure de l'approximation orbitalaire devient complète, soit environ 17 eV. La densité d'états est alors considérée comme nulle en-dessous de E_L . Pour $E > E_L$, la densité d'états est considérée comme augmentant linéairement avec l'énergie, comme le montre la figure 13.b, soit $\nu(\epsilon) = \alpha\epsilon$, où ν est la densité d'états en fonction de l'énergie ϵ , avec une pente α . Cette caractérisation de la structure électronique des bandes de corrélation en termes de densité d'états est une première étape, nouvelle pour ce phénomène, vers sa description dynamique. Dans l'étude expérimentale, la population sondée est celle en-dessous du seuil d'ionisation, ce qui revient à considérer le maximum de la bande sondée comme l'IP₂. Enfin, d'un point de vue moléculaire, les états de cette bande relaxent par transfert non-adiabatique de l'énergie électronique en énergie vibrationnelle. Le processus analogue du point de vue de la matière condensée correspond alors à la diffusion électron-phonon : suite à une excitation électronique dans un solide, l'énergie ainsi acquise va être transmise au réseau par émission de phonons [69]. Dans les deux cas, l'énergie électronique initiale est transférée aux noyaux, que ce soit par des phonons ou des vibrations. Nous allons donc considérer ici que la relaxation de la bande de corrélation se fait par émission successive de phonons, modélisant la relaxation non-adiabatique, comme indiqué sur la figure 13.b. Ainsi, l'impulsion XUV peuple initialement la totalité de la bande de corrélation, et l'énergie accumulée dans la bande va être perdue par l'émission de phonons jusqu'à perte complète de l'énergie initiale. La perte d'énergie se traduit alors par une perte de population de la bande, ce qui correspond à la dynamique observée expérimentalement.

b. Modèle de la dynamique par interaction électron-phonon

Étant donné la linéarité de la bande de corrélation, le modèle développé par la suite se fonde sur un formalisme similaire à celui décrivant la relaxation électron-phonon dans le graphène et les solides à deux dimensions en général, qui possèdent également une densité d'états linéaire [70]. Ce formalisme permet de comprendre d'un point de vue théorique l'évolution du temps de diffusion vers les phonons dans le graphène, après une excitation électronique optique [71,72]. Le taux de transition pour l'émission de phonons depuis la bande de corrélation peut alors s'écrire, par analogie, selon la règle d'or de Fermi :

$$W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{el-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |M(\mathbf{k}',\mathbf{k})|^2 \delta(\Delta\epsilon_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}}) \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (3)$$

où M est la matrice de couplage électron-phonon, d'un état électronique initial $(\epsilon_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})$ vers un état final $(\epsilon_{\mathbf{k}'}, \mathbf{k}')$, \mathbf{k} et \mathbf{k}' étant les moments électroniques initiaux et finaux dans cette représentation en termes de bande. $\omega_{\mathbf{q}}$ est l'énergie des phonons émis, de moment \mathbf{q} . Cette énergie correspond à l'énergie des modes vibrationnels responsables de la dynamique non-adiabatique dans une description moléculaire. Pour ce modèle, nous assumons une énergie unique (c'est-à-dire une fréquence de vibration unique), moyenne, appelée ω_0 . La validité de cette hypothèse sera discutée plus en détail par la suite grâce à la comparaison avec les calculs *ab initio* de la partie II. De même, le couplage électron-phonon $|M(\mathbf{k}', \mathbf{k})|$ est représenté par un couplage moyen g_0 , défini comme la moyenne de tous les couplages non-adiabatiques entre les états de la bande de corrélation. Ce taux de transition permet alors de calculer le taux de perte d'énergie de la bande, à une énergie donnée :

$$\Gamma_{ph}(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{el-ph} \times (\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon) \quad (4)$$

où la somme sur les différents moments fait apparaître la densité d'états :

$$\Gamma_{ph}(\epsilon) \approx \frac{2\pi}{\hbar} g_0^2 \omega_0 \sum_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}_0} \approx \frac{2\pi}{\hbar} g_0^2 \omega_0 \nu(\epsilon - \omega_0) \quad (5)$$

Il s'agit donc du taux de perte de l'énergie dans la bande de corrélation à une énergie ϵ , qui correspond ici simplement à la perte d'énergie par émission de phonons d'énergie ω_0 avec une probabilité de $\frac{2\pi}{\hbar} g_0^2$, le tout vers un nombre possible d'états dont l'énergie est située à ω_0 en-dessous de l'énergie initiale ϵ , c'est-à-dire $\nu(\epsilon - \omega_0)$. On retrouve ici une formulation similaire à celle de la règle d'or de Fermi, ce qui est dû aux différentes approximations effectuées.

On peut alors en déduire le temps de relaxation de la bande de corrélation, défini comme la perte totale de l'énergie initiale E :

$$\tau(E) = \int_{E_L}^E \frac{d\epsilon}{\Gamma_{ph}(\epsilon)} \quad (6)$$

Ce temps correspond ainsi à la durée nécessaire pour passer d'une énergie E (bande pleine) à une énergie E_L (minimum de la bande) en perdant successivement des phonons. En utilisant la linéarité de la densité d'états, une expression analytique de ce temps de relaxation est obtenue :

$$\tau(E) = \tau_{mol} \cdot \ln \frac{E - \omega_0}{E_L - \omega_0} = \tau_{mol} \cdot \ln \frac{\nu(E) - \nu_0}{\nu_L - \nu_0}, \quad \text{où } \tau_{mol} = \frac{\hbar}{2\pi g_0^2 \omega_0 \alpha} \quad (7)$$

Ici $\nu(E)$, ν_L et ν_0 correspondent aux densités d'états aux énergies E , E_L et ω_0 respectivement. Dans l'étude expérimentale présente, la population sondée est située sous le seuil d'ionisation : le potentiel d'ionisation du cation constitue donc l'énergie maximale que doit évacuer la bande, soit $\nu(E) = \nu(IP_2)$. Étant donné que la largeur énergétique de la bande de corrélation est de typiquement 3-4 eV (entre E_L et IP_2), l'énergie des phonons est considérée comme faible (d'environ 100 meV), ce qui implique typiquement que $\nu(IP_2) \gg \nu_0$, soit :

$$\tau = \tau_{mol} \cdot \ln \frac{\nu(IP_2)}{\nu_L - \nu_0} \quad (8)$$

Cette expression représente le temps de relaxation de la bande de corrélation pour une molécule donnée. On peut voir qu'elle dépend de paramètres très généraux du système considéré : la densité d'états à haute énergie $\nu(IP_2)$, la forme et la nature de la bande de corrélation via sa pente α et le couplage non-adiabatique moyen g_0 , et l'énergie moyenne des vibrations impliquées dans la relaxation, ω_0 . Elle permet ainsi de modéliser la relaxation des bandes de corrélation dans une molécule quelconque. Par ailleurs, le formalisme ci-dessus explique également le résultat des différentes procédures d'ajustement réalisées à la figure 12 : on voit ici qu'un seul déclin est nécessaire pour comprendre la dynamique de relaxation. Physiquement, cela se comprend par une relaxation globale de la bande, pour laquelle on ne peut pas séparer les différents états en différentes contributions.

L'équation 8 n'est cependant valide que pour un système moléculaire donné. Afin de pouvoir comparer les systèmes entre eux, il est tout d'abord nécessaire que la structure des bandes de corrélation reste similaire. Pour cela, des calculs des spectres d'ionisation ont été menés sur des systèmes de plus grande taille, l'anthracène et le pyrène, et les résultats sont présentés sur la figure 14. À nouveau, une bande de corrélation apparaît après 15 eV, comme en témoigne l'augmentation de la densité et la chute conjointe de la contribution 1h. On peut voir que la linéarité de la bande est également préservée pour ces systèmes : la forme de la bande n'est donc pas modifiée, seule sa pente change. Plus encore, l'ajustement avec une pente linéaire est meilleur pour les molécules larges : alors que la densité d'états pour le naphthalène reste très fluctuante tout en augmentant linéairement, celle pour le pyrène suit parfaitement la pente de la bande. Le modèle linéaire pour la bande de corrélation est donc de plus en plus adapté lorsque les systèmes étudiés sont de plus en plus larges, confirmant ainsi le choix initial d'une variation linéaire pour la densité d'états. On peut par ailleurs voir que l'évolution de la densité change au-dessus du seuil

d'ionisation : cela correspond à la possibilité de créer des états autoionisants (c'est-à-dire des états pouvant spontanément émettre un électron pour former un dication), augmentant alors la densité d'états totale. Cette partie du spectre ne sera cependant pas discutée, car elle ne correspond pas aux états sondés expérimentalement, et les voies de désexcitation comme l'autoionisation entrent en compétition avec la diffusion électron-phonon, considérée comme majoritaire sous le seuil d'ionisation. La figure 14 montre également que le début de la bande de corrélation diminue en énergie pour les molécules les plus larges : elle suit l'évolution du seuil d'ionisation. Ainsi, la largeur énergétique de la bande sondée ($E-E_I$) reste semblable pour tous les systèmes. On peut donc conclure que la bande de corrélation garde une structure électronique très similaire d'un système à l'autre, ce qui va permettre de les comparer.

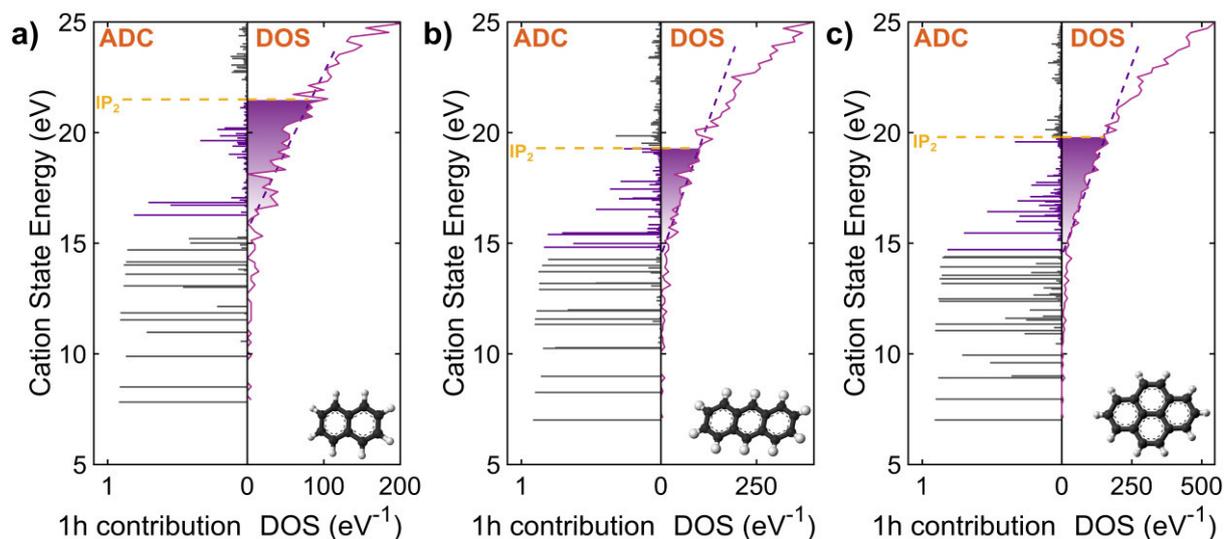


Figure 14. Spectres d'ionisation calculés par la méthode ADC, et la densité d'états extraite pour trois PAHs : a) le naphthalène, b) l'anthracène, c) le pyrène. Pour les trois molécules, la bande de corrélation correspond aux états en violet sur le spectre ADC, et à la partie colorisée de la densité d'états. Un ajustement linéaire de la densité d'états de la bande est réalisé (droite en tirets).

Dans ce but, l'expression 8 peut être généralisée. Les bandes de corrélation sont constituées d'états multiélectroniques. Ainsi, le nombre d'états au sein de la bande est relié au nombre de configurations $2h1p$ que l'on peut créer par ionisation des états de valence de la molécule neutre. Pour un nombre N d'électrons de valence, le nombre de ces configurations évolue en première approche comme le nombre de combinaisons possibles où deux électrons sont retirés de leur orbitale (proportionnel à N^2) et l'un des deux est placé dans un état excité (virtuel), l'autre étant éjecté de la molécule (ionisation). En assumant que le nombre d'états virtuels dépend linéairement du nombre d'états occupés (qui est proportionnel à N), le nombre de configurations $2h1p$ possibles est proportionnel à N^3 . Ainsi, la densité d'états dans la bande de corrélation dépend également du nombre d'électrons au cube, et on peut alors assumer que, pour la partie haute de la bande, $\nu(IP_2) \propto N^3$. Cette évolution, fondée sur une analyse combinatoire des états possibles créés par corrélation électronique, permet de reformuler l'équation 8 en fonction du nombre d'électrons de valence de la molécule :

$$\tau = \tau_0 \cdot \ln \frac{N}{N_{CB}}, \quad \text{où } \tau_0 = 3 \cdot \tau_{mol} = \frac{3\hbar}{2\pi g_0^2 \omega_0 \alpha} \quad (9)$$

Ici, le paramètre N_{CB} introduit est interprété comme le nombre d'électrons nécessaire pour former une bande de corrélation. En effet, la molécule doit comprendre suffisamment d'électrons pour que les effets de corrélation soient importants, et mènent à la brisure complète de l'approximation orbitale [55]. Le temps τ_0 est alors proposé comme le temps caractéristique de la diffusion électron-phonon dans la molécule, de façon similaire aux analyses dans les solides à deux dimensions [71,72]. Il caractérise la

capacité de la bande de corrélation d'une molécule en particulier à transférer son énergie aux vibrations, comme l'indique la dépendance de τ_0 envers les différents paramètres du modèle. L'équation 9 permet également de décorrélérer simplement le rôle de la structure électronique (via le nombre d'électrons N) et du transfert électron-vibration (via le temps caractéristique τ_0).

De par la généralité de l'expression précédente, on peut l'appliquer individuellement à chaque PAH étudié expérimentalement, soit de façon générale :

$$\tau^{PAH} = \tau_0^{PAH} \cdot \ln \frac{N}{N_{CB}^{PAH}} \quad (10)$$

Pour que cette expression soit valable pour tous les PAHs, il faut cependant que les paramètres τ_0^{PAH} et N_{CB}^{PAH} restent constants pour toutes les molécules. Afin de tester cette hypothèse expérimentalement, nous avons ajusté les mesures de déclins expérimentaux des PAHs avec la formule 10, et le résultat (courbe en tirets violets sur la figure 15) montre un très bon accord (coefficient de corrélation $r^2 = 97.1\%$). Les paramètres ainsi obtenus sont $N_{CB}^{PAH} = 14 \pm 3$ et $\tau_0^{PAH} = 24 \pm 3$ fs, où les incertitudes correspondent à l'écart type de l'ajustement. Ainsi, de façon inattendue, ces deux paramètres donnent des informations non pas sur une molécule spécifique, mais sur une famille complète de molécules, ici les PAHs.

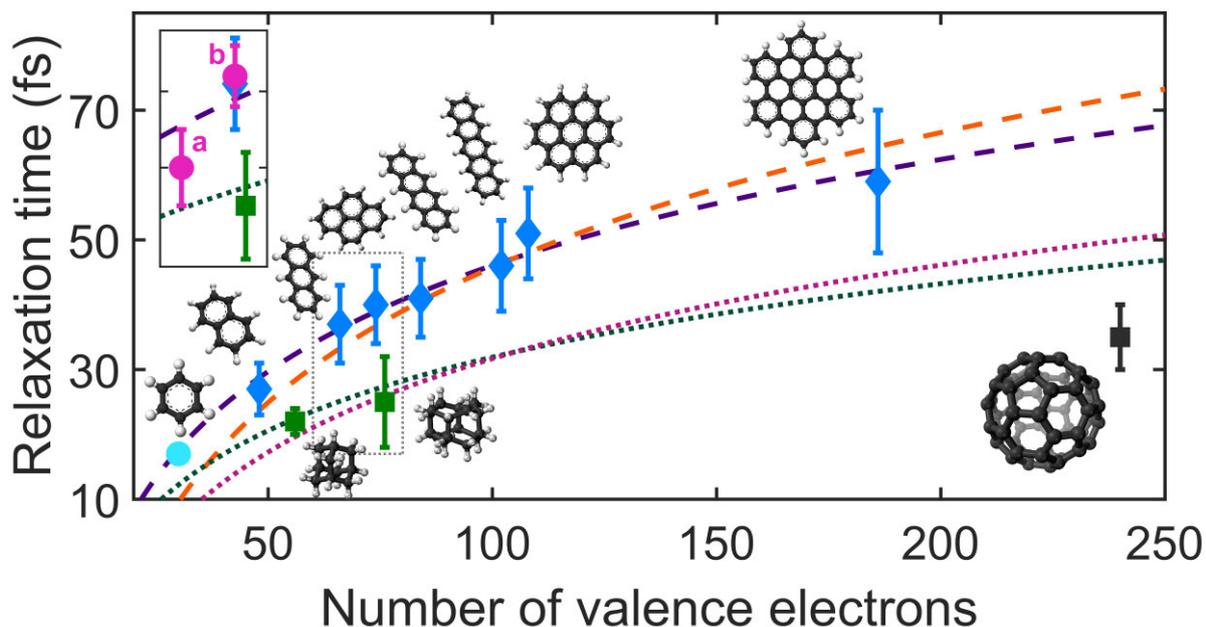


Figure 15. Interprétation théorique de la loi d'évolution des temps de relaxation pour les différentes molécules. Les mesures expérimentales sont les losanges bleus (PAHs), les carrés verts (diamantoides) et noir (C_{60}), et le point bleu ciel (benzène, extrait de [14]). La courbe en tirets violets correspond à l'ajustement des mesures sur les PAHs avec l'équation 10. Les courbes orange et magenta correspondent à la courbe décrite par l'équation 10, où la dérivation *ab initio* des paramètres a été effectuée pour les PAHs et les diamantoides respectivement. La courbe verte correspond à une multiplication de la courbe d'ajustement violette par le facteur $\omega_0^{Naph}/\omega_0^{Ada}$ comme expliqué dans le texte. Enfin, l'encart représente un zoom de la zone décrite par le rectangle en pointillés, où les mesures expérimentales des déclins pour la phénylalanine (a, extrait de [9]) et de la caféine (b, extrait de [18]) ont été ajoutées (points roses).

Dans le cas du temps τ_0 , le fait qu'il reste constant peut s'expliquer par l'influence des différents paramètres en jeu. Tout d'abord, cet effet ne peut avoir lieu qu'au sein d'une même famille de molécules, c'est-à-dire pour des molécules ayant la même structure géométrique globale. En effet, un changement de structure affecte trop directement les modes vibrationnels de la molécule, ce qui donnerait lieu à des

modifications importantes de τ_0 , via l'influence de l'énergie de phonon ω_0 . Au sein d'une même famille comme les PAHs, g_0 , ω_0 et α varient de façon monotone en fonction de la taille. Globalement, on s'attend ainsi à ce que la pente α augmente avec la taille du système, comme confirmé par la figure 14, alors que l'énergie des modes vibrationnels ω_0 va diminuer : dans le cas des PAHs, les modes propres complètement symétriques sont par exemple fortement liés à l'extension spatiale du système. Le couplage g_0 va quant à lui plutôt décroître de par le ralentissement des modes vibrationnels avec la taille. L'ajustement expérimental permet donc de conclure que l'influence de ces trois paramètres se compense (l'augmentation de la pente compensant la diminution de g_0 et ω_0) pour donner un temps τ_0^{PAH} constant pour cette classe de molécules. On comprend alors que ce paramètre τ_0^{PAH} est caractéristique de la diffusion électron-phonon pour l'ensemble des PAHs, de par leur structure commune. De même, N_{CB}^{PAH} est interprété comme un paramètre général : pour qu'un système moléculaire puisse supporter une bande de corrélation, dont la relaxation se décrit par l'émission de phonons, il doit posséder un minimum de 14 électrons de valence. Ce nombre est ainsi relié à la force de la corrélation entre électrons, qui varie très peu d'un PAH à l'autre. Par ailleurs, on peut voir sur la figure 15 que le benzène, élément unitaire des PAHs, présente un déclin qui est parfaitement décrit par la loi d'évolution des PAHs, ce qui est raisonnable étant donné son nombre d'électrons supérieur à N_{CB}^{PAH} .

c. Évaluation *ab initio* des paramètres des bandes de corrélation

Ces deux paramètres, τ_0 et N_{CB} , représentent ainsi des grandeurs générales de la relaxation des bandes de corrélation. Dans le cas des PAHs, nous avons voulu comparer leurs valeurs déterminées expérimentalement à des calculs *ab initio*. Ces calculs vont également permettre de vérifier les différentes hypothèses faites dans le modèle. Pour cela, nous avons utilisé les calculs de dynamique quantique effectués pour le naphthalène (partie II). Ces calculs ont en effet l'avantage de déterminer explicitement les termes de couplage non-adiabatique, et vont ainsi permettre de faire le lien entre la description moléculaire de la relaxation (dynamique post-Born-Oppenheimer décrite dans la partie II) et celle issue de la physique du solide. Nous avons considéré les états dont la dynamique a été calculée pour extraire la pente de la densité d'états, qui vaut alors $\alpha^{Naph} = 3.3 \text{ eV}^{-2}$. Tous les états de la bande de corrélation ne sont cependant pas inclus dans ce calcul (seulement 23 sur une centaine), mais la pente extraite ici est reliée aux grandeurs dynamiques extraites. Le couplage électron-phonon moyen, g_0^{Naph} , est alors évalué en prenant la moyenne des couplages entre les états. Pour chaque état, la moyenne quadratique de ses couplages non-adiabatiques avec les 22 autres états environnants est calculée, donnant le couplage global de cet état avec les autres. Ces couplages pour chaque état sont donnés dans le tableau 2, ainsi que leur valeur moyenne, $g_0^{Naph} = 0.18 \text{ eV}$. On peut par ailleurs voir que les couplages sont relativement homogènes entre les différents états (l'écart type de la distribution vaut 0.06 eV), validant ainsi l'approximation d'un couplage moyen faite dans le modèle. De plus, ces couplages mènent à une relaxation non-adiabatique très rapide (sur quelques dizaines de femtosecondes), ce qui permet d'affirmer que le transfert d'énergie aux phonons est bien le mécanisme majoritaire dans ce processus.

Enfin, la propagation non-adiabatique a permis d'identifier les modes vibrationnels pour lesquels les couplages entre états sont les plus efficaces, c'est-à-dire ceux responsables du transfert d'énergie vers les vibrations. Parmi les 25 modes considérés, les modes totalement symétriques (de symétrie a_g ici) correspondent aux plus forts couplages. En effet, les états multiélectroniques créés sont pour la plupart de même symétrie. Ceci s'explique par le mécanisme de création de la bande de corrélation : les états cationiques créés par l'ionisation d'une même orbitale possèdent tous la même symétrie. Les règles de symétrie pour les couplages vibroniques imposent alors que ces états soient facilement couplés par les modes totalement symétriques [56]. Parmi ces modes a_g , ceux de plus basse énergie sont responsables de la majeure partie de la relaxation. En effet, les surfaces d'énergie potentielle selon ces modes sont quasiment plates, induisant ainsi une délocalisation très rapide des paquets d'onde vers les intersections

coniques. Nous avons donc considéré pour le naphthalène les trois modes a_g de plus basse énergie, à 514.3, 771.15 et 1050.83 cm^{-1} . Leur moyenne donne alors $\omega_0^{Naph} = 0.097$ eV. On peut cependant voir que ces trois modes complètement délocalisés du naphthalène ont une énergie assez différente, mais on peut s'attendre à ce qu'ils soient de plus en plus proches en énergie pour des molécules de plus grande taille, améliorant ainsi l'hypothèse d'une énergie de phonon unique. Plus généralement, cette analyse fine des dynamiques non-adiabatiques pour le naphthalène permet de postuler que les modes totalement symétriques, de basse énergie, sont majoritairement impliqués dans le transfert vibronique à haute énergie. Dans le cadre du modèle fondé sur l'interaction électron-phonon, cela justifie le choix d'une énergie de phonon majoritaire.

État	Énergie (eV)	$g_0^{état}$ (eV)
1a _g	19.14	0.28
2a _g	19.42	0.26
3a _g	19.54	0.13
4a _g	19.61	0.13
5a _g	19.75	0.13
1b _{1u}	19.1	0.09
2b _{1u}	19.26	0.23
3b _{1u}	19.34	0.21
4b _{1u}	19.52	0.13
5b _{1u}	19.62	0.11
6b _{1u}	19.63	0.15
7b _{1u}	19.74	0.16
8b _{1u}	20.02	0.18
9b _{1u}	20.05	0.11
10b _{1u}	20.11	0.16
11b _{1u}	20.21	0.17
1b _{2u}	19.02	0.25
2b _{2u}	19.37	0.26
3b _{2u}	19.44	0.27
4b _{2u}	19.54	0.19
5b _{2u}	19.84	0.15
6b _{2u}	19.99	0.14
7b _{2u}	20.1	0.17
Couplage moyen		$g_0^{Naph} = 0.18$ eV

Tableau 2. Couplages globaux de chaque état considéré dans les calculs *ab initio* pour le naphthalène.

Ces différents paramètres permettent ainsi de déterminer $\tau_0^{Naph} = 30$ fs, que l'on identifie à $\tau_{0,theo}^{PAH}$ de par l'invariance de ce paramètre au sein d'une famille. L'accord avec la valeur expérimentale (24 fs) est particulièrement bon, étant donné la complexité des calculs *ab initio*. Afin d'évaluer $N_{CB,theo}^{PAH}$, le temps de relaxation moyen des trois groupes d'états pour le naphthalène a été extrait, donnant $\tau_{theo}^{PAH} = 23.7$ fs. Cette valeur est plus faible que celle expérimentale, ce qui est dû à une sous-évaluation de la densité d'états dans les simulations, comme discuté dans la partie II. En utilisant l'équation 9, on peut alors déterminer $N_{CB,theo}^{PAH} = N_{CB}^{Naph} = 22$, grandeur en accord également avec les mesures. Les deux paramètres théoriques permettent ainsi de déterminer la loi d'évolution prédite selon l'équation 9 par les calculs *ab initio* sur le plus petit des PAHs, représentée sur la figure 15 (courbe orange), et dont l'évolution est proche des mesures expérimentales (l'erreur relative par rapport aux données expérimentales est de moins de 8%). Cet accord global entre description moléculaire *ab initio* et données expérimentales fondées sur un modèle théorique emprunté de la physique du solide témoigne d'une

description correcte des mécanismes physiques en jeu dans cette expérience. Il illustre la complémentarité entre les deux descriptions. De plus, cela montre que des calculs *ab initio* sur des petits systèmes peuvent permettre de comprendre le comportement de systèmes beaucoup plus larges, où les hypothèses du formalisme développé (en termes de structure de la bande de corrélation par exemple) sont de plus en plus exactes, et les calculs *ab initio* impossibles à ce jour.

d. Dynamique des bandes de corrélation pour différentes classes de molécules

Les résultats présentés jusqu'ici sur les PAHs ont amené à une description de la relaxation des bandes de corrélation, montrant la généralisation de ce processus pour la famille des PAHs spécifiquement. Afin d'aller plus loin, les mesures ont été complétées par l'étude expérimentale des structures carbonées à trois dimensions (adamantane, diamantane et C₆₀), qui a été présentée en figure 11. Ces systèmes ont révélé des temps de relaxation de leur bande de corrélation inférieurs à ceux des PAHs, et qui ne peuvent pas être modélisés par la loi d'évolution des PAHs (figure 15). Ces résultats semblent donc montrer que l'existence d'une loi d'évolution est spécifique à une classe de molécules, ou autrement dit à une famille de molécules ayant une structure géométrique similaire.

Afin d'explorer cette hypothèse, nous avons proposé de déterminer les paramètres (τ_0, N_{CB}) pour les structures tridimensionnelles. Pour cela, on peut supposer que l'adamantane (56 électrons de valence) a une structure électronique de bande de corrélation très proche du naphthalène (48 électrons de valence), ce qui revient à considérer qu'elles ont la même pente α . Le couplage moyen g_0 est également assumé comme étant le même pour les deux molécules, car les états des deux bandes sont positionnés dans les mêmes gammes d'énergie. En revanche, les modes totalement symétriques changent significativement pour l'adamantane. Les trois modes complètement symétriques de plus basse énergie sont de plus haute fréquence que pour le naphthalène : 759.0, 1057.0 and 1496.0 cm⁻¹. On obtient ainsi des phonons de plus grande énergie, avec $\omega_0^{Ada} = 0.14$ eV, et donc un temps caractéristique $\tau_{0,theo}^{Ada}$ de 21 fs, plus court que pour les PAHs. En effet, pour une même densité d'états, on comprend bien que l'émission de phonons avec une énergie plus importante va plus rapidement vider cette bande en énergie. On peut alors utiliser le même nombre d'électrons limite que pour les PAHs, $N_{CB,theo}^{3D} = N_{CB,theo}^{PAH} = N_{CB}^{theo}$, étant donné que l'on comprend ce paramètre comme universel, intrinsèque à la force de la corrélation électronique dans des systèmes carbonés. À nouveau, ces paramètres permettent de donner la loi d'évolution, selon l'équation 9, pour les systèmes de même famille que l'adamantane : il s'agit de la courbe verte en pointillés sur la figure 15. Celle-ci reproduit très bien les temps de vie des deux diamantoïdes, avec moins de 8% d'erreur relative, alors qu'aucun calcul *ab initio* n'a été réalisé sur ces systèmes.

Le raisonnement précédent permet aussi de comprendre qu'une loi d'évolution pour une famille permet rapidement de déterminer celle d'une autre, dès lors que deux molécules, une de chaque famille, ont un nombre d'électrons similaire. Dans ce cas, seuls les modes vibrationnels de ces deux molécules diffèrent en première approche. On peut donc obtenir le paramètre τ_0 de la nouvelle famille par multiplication du paramètre τ_0 de la première avec le rapport des énergies de phonons. Afin d'illustrer ce point, l'ajustement expérimental des PAHs a été multiplié par $\omega_0^{Naph}/\omega_0^{Ada}$, pour déterminer la loi d'évolution des diamantoïdes. Le résultat correspond à la courbe magenta en pointillés sur la figure 15, qui est donc la courbe violette simplement multipliée par $\omega_0^{Naph}/\omega_0^{Ada}=0.69$, et reproduit également les déclin expérimentaux avec moins de 6 % d'erreur relative.

Afin de tester les limites du formalisme développé jusqu'ici, les lois d'évolution obtenues ont également été confrontées à différentes mesures issues de la littérature, sur des biomolécules : la phénylalanine [9] et la caféine (étude réalisée par notre l'équipe) [18], dont les structures sont reportées dans le tableau 3. Les temps de relaxation mesurés suivant la même procédure expérimentale ont été reportés en fonction de leur nombre d'électrons sur l'encart de la figure 15. Dans le cas de la caféine, la moyenne des deux

déclins mesurés dans la littérature (déterminés pour deux spectres XUV différents) a été prise. On voit alors que le temps de vie pour la caféine est bien justifié par la loi d'échelle pour les PAHs. En effet, la caféine est un alcaloïde dont la structure géométrique est majoritairement plane et conjuguée, ressemblant ainsi, en première approximation, aux PAHs, malgré la différence dans la composition atomique. Il est ici intéressant de voir que le temps de relaxation pour cette molécule est très proche de celui du pyrène, qui possède le même nombre d'électrons de valence et une structure plane similaire, alors que le temps de relaxation du diamantane, dont le nombre d'électrons de valence est également le même, est sensiblement plus faible que ces deux systèmes. Ces trois molécules illustrent ainsi la dépendance du processus envers la famille d'appartenance, en termes de structure moléculaire globale. La phénylalanine quant à elle présente aussi un cycle aromatique, mais sa structure est plus flexible. Le temps de vie mesuré pour cette molécule, situé entre les lois d'échelle des PAHs et des diamantoïdes, semble donc résulter de sa structure, impliquant donc des énergies de phonons intermédiaires. Enfin, la figure 15 montre également que la mesure sur le fullerène C_{60} n'est pas justifiée par aucune des deux courbes, que ce soit celle des PAHs ou des diamantoïdes, alors qu'il semble posséder une structure géométrique similaire aux molécules à trois dimensions. À nouveau, cela peut être alors dû au fait que ces modes vibrationnels totalement symétriques vont être de nature différente de ceux des diamantoïdes, de par sa structure sous forme de surface d'une sphère et non de cage compacte, ou bien à la structure électronique particulière des fullerènes, présentant des résonances plasmon géantes [73]. Pour expliquer cette mesure, on peut donc étendre la procédure utilisée jusqu'ici, qui consiste de nouveau à développer les modes vibrationnels, afin d'analyser cette classe de molécule.

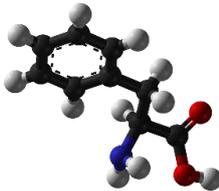
Molécule	Formule	Structure	Déclin
Phénylalanine	$C_9H_{11}NO_2$		30 ± 5 fs
Caféine	$C_8H_{10}N_4O_2$		42 ± 4 fs

Tableau 3. Formule brute et structure des deux biomolécules intégrées aux lois d'évolution des systèmes carbonés, avec le temps de déclin associé.

5. Bilan : généralisation de la relaxation vibronique des bandes de corrélation

L'étude systématique réalisée dans cette partie a permis de mettre en évidence un processus général de relaxation des molécules complexes après ionisation de valence interne. Dans cette relaxation, l'étude a montré le rôle majeur des bandes de corrélation, qui sont des structures intrinsèques à la corrélation électronique : suite à l'ionisation de valence interne, le cation ainsi créé va être composé d'une bande d'états multiélectroniques (figure 16). Il a donc fallu repenser la dynamique de ces états, non plus sous une description moléculaire en termes de quelques surfaces d'énergie potentielle couplées, mais en adoptant une description fondée sur la relaxation électron-phonon intra-bande en physique du solide. Ce lien entre physique du solide et dynamique quantique moléculaire permet alors d'interpréter les temps de relaxation des bandes de corrélation, en fonction de paramètres globaux des molécules.

Comme ce comportement de bandes est intrinsèque à la photoionisation à haute énergie (XUV), il s'agit ici d'un processus général, qui a donc lieu a priori dans toute molécule complexe. En effet, la brisure de l'approximation orbitalaire est un phénomène omniprésent pour les molécules, comme démontré par de nombreux calculs théoriques [29,52,55,66–68,74,75]. Les expériences réalisées ici, ainsi que l'inclusion de plusieurs systèmes mesurés dans la littérature, ont confirmé cette omniprésence des bandes de corrélation, et leur nécessaire prise en compte pour comprendre la relaxation non-adiabatique à haute énergie des molécules. Le formalisme développé propose également un nouvel angle de vue sur les résultats présentés dans la partie II. Il permet en effet de comprendre comment évolue la relaxation en fonction de l'énergie au sein de la bande, et prédit ainsi une augmentation du temps de vie avec l'énergie, comme mesuré expérimentalement. Le cas du naphthalène est donc une illustration intermédiaire entre les deux descriptions abordées dans cette partie, ce qui est dû au fait que sa structure de bande de corrélation n'est pas encore parfaitement lisse (figure 14).

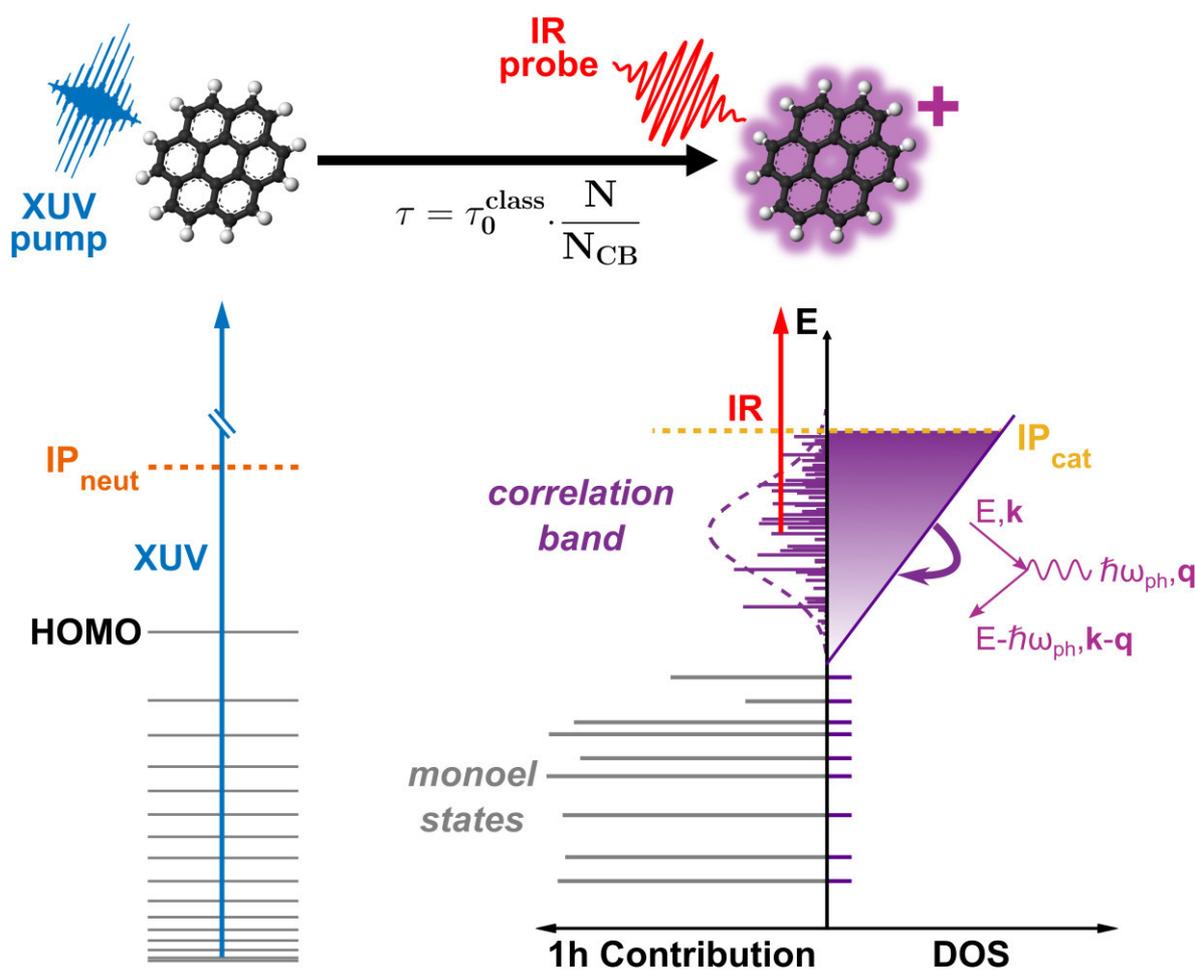


Figure 16. Description générale de la dynamique de relaxation des bandes de corrélation, pour un système moléculaire donné. À gauche, l'impulsion pompe XUV ionise les niveaux de valence interne, créant un cation très excité. Contrairement aux premiers états excités, les états cationiques ainsi créés sont fortement multiélectroniques, créant une bande de corrélation (partie droite de la figure). La relaxation de cette bande se fait alors par émission de phonons, et sa population est sondée par l'impulsion IR.

La comparaison entre les différents systèmes moléculaires a également permis de comprendre que les paramètres régissant la relaxation des bandes de corrélation ne sont pas reliés seulement à une molécule spécifique, mais à une classe de molécules dont la structure géométrique est proche. Ce résultat est très intéressant, car il permet de comprendre le comportement de systèmes de grande taille (comme l'HBC

par exemple) à partir de petites molécules de la même famille, où les calculs *ab initio* sont encore réalisables. Il permet également de voir que cette relaxation est peu sensible à la composition moléculaire exacte, mais plus à sa structure globale, ce qui permet ici de comparer des molécules qui peuvent paraître complètement différentes en première approche, comme les PAHs et la caféine. On peut alors envisager une classification des bandes de corrélation en fonction de la structure moléculaire globale : pour une molécule donnée, sa structure nous renseigne directement sur une estimation du temps de vie des bandes de corrélation dans celle-ci, par comparaison avec d'autres systèmes mesurés. Ces estimations peuvent alors être faites en utilisant les procédures évoquées par exemple pour le cas des diamantoïdes.

À travers cette étude, nous avons donc développé un modèle pour la compréhension des mécanismes de relaxation dans les molécules complexes à haute énergie. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'un article accepté dans *Nature Physics* [76], et apporte de nouvelles opportunités de compréhension pour les études menées au moyen de sources XUV ultracourtes. Notamment, une des questions amenées par cette étude concerne la redistribution de l'énergie vibrationnelle après déclin de la bande. En effet, le modèle proposé ici estime que seuls certains modes de vibration sont responsables de la relaxation (modes totalement symétriques et de basse énergie), et vont donc être préférentiellement peuplés. Nous avons donc cherché par la suite à comprendre le devenir de cette population préférentielle, sur des échelles de temps plus longues.

IV. Dynamique Vibrationnelle suite à la Relaxation des Bandes de Corrélation

1. Intérêt de l'étude de la dynamique vibrationnelle

L'étude menée dans la partie III a permis d'amener des éléments supplémentaires quant à la compréhension de la première étape de transfert d'énergie après ionisation des couches de valence interne. Dans cette étude, nous avons vu l'influence des bandes de corrélation sur la relaxation non-adiabatique, transférant l'énergie électronique, initialement acquise après l'ionisation, en énergie vibrationnelle. Cette étape, qui a lieu sur une échelle de temps de quelques dizaines de femtosecondes, permet de passer d'une molécule électroniquement chaude mais vibrationnellement froide (états électroniques hautement excités, sans excitation vibrationnelle) à une molécule vibrationnellement chaude mais électroniquement plus froide qu'auparavant (population dans des états électroniques plus bas en énergie, avec des niveaux vibrationnels excités). Ce passage n'est cependant pas fait de façon homogène entre tous les degrés de liberté vibrationnels car certains modes, de haute symétrie et basse énergie, sont sélectivement peuplés au cours du transfert vibronique. D'un point de vue théorique, cette sélectivité a l'avantage de conserver une certaine information sur l'excitation XUV ayant eu lieu auparavant. En d'autres termes, juste après relaxation de la bande de corrélation, la population vibrationnelle créée n'est pas encore répartie statistiquement sur tous les modes de vibration de la molécule. Nous avons donc voulu comprendre expérimentalement comment cette sélectivité était perdue d'un point de vue dynamique.

De façon plus générale, cette répartition statistique de la population après l'ionisation de molécules complexes constitue une phase essentielle, connectant l'excitation initiale et l'évolution des systèmes moléculaires aux échelles de temps beaucoup plus longues, impliquant les phénomènes de dissociation, émission de photons ou d'électrons... La compréhension des mécanismes photo-induits menant à une distribution statistique de l'énergie à l'échelle de temps ultracourte est donc nécessaire, notamment dans le cas des PAHs comme expliqué dans l'introduction. Dans cette partie, nous nous sommes donc focalisés sur l'étude de ce phénomène dans les PAHs, après ionisation par des impulsions XUV ultracourtes, sur les échelles de temps de la centaine de femtosecondes.

2. Dynamique vibrationnelle observée par mesure de motifs de fragmentation

Dans un premier temps, la spectrométrie de masse a été de nouveau utilisée pour cette expérience. Les molécules de PAHs sont excitées par l'impulsion pompe XUV donnant lieu à la population de différents états excités (incluant notamment les bandes de corrélation), dont la population va être sondée par l'impulsion IR, en variant ici le délai XUV-IR sur des gammes temporelles plus grandes (jusque plusieurs centaines de femtosecondes, mais également sur les échelles de temps picosecondes). L'observable choisie ici est le motif de fragmentation de la molécule, comme par exemple observé sur la figure 17.a pour le pyrène. Ce choix a été guidé par le fait que les fragments observés sont produits par dissociation dans le cation créé par ionisation. Alors que le rendement de dication (ou le photoélectron secondaire associé) ne permettait que de sonder les états électroniques proches du seuil d'ionisation, le rendement des différents fragments peut être modifié par absorption de la sonde IR par le cation à tout moment après l'ionisation, ce qui peut permettre de sonder les dynamiques aux échelles de temps plus longues. Parmi ces fragments, les principaux observés concernent la perte d'un ou plusieurs hydrogènes (étiquetés $(\text{Py}-x\text{H})^+$ sur la figure 17.a, x étant le nombre d'hydrogènes perdus) et de groupements C_2H_x (étiquetés $(\text{Py}-\text{C}_2\text{H}_x)^+$ et $(\text{Py}-\text{C}_4\text{H}_x)^+$) pour le pyrène. Ces fragments correspondent à la dissociation de la molécule après ionisation simple, c'est-à-dire qu'ils sont produits après ionisation, de par la quantité d'énergie apportée dans le monocation [77]. Pour cette étude, le tube de temps de vol a été allongé, afin d'améliorer la résolution en masse et de pouvoir ainsi séparer les différentes pertes d'hydrogène du signal du parent. Par ailleurs, la masse élevée des PAHs considérés ici implique la

présence d'une distribution isotopique non négligeable pour chaque molécule (l'isotope $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{15}\text{H}_{10}$ du pyrène est par exemple présent à 18 % comparé à l'isotope $^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{10}$), qu'il faut alors soustraire des distributions en perte d'hydrogène, afin de n'obtenir que le signal d'un seul isotope.

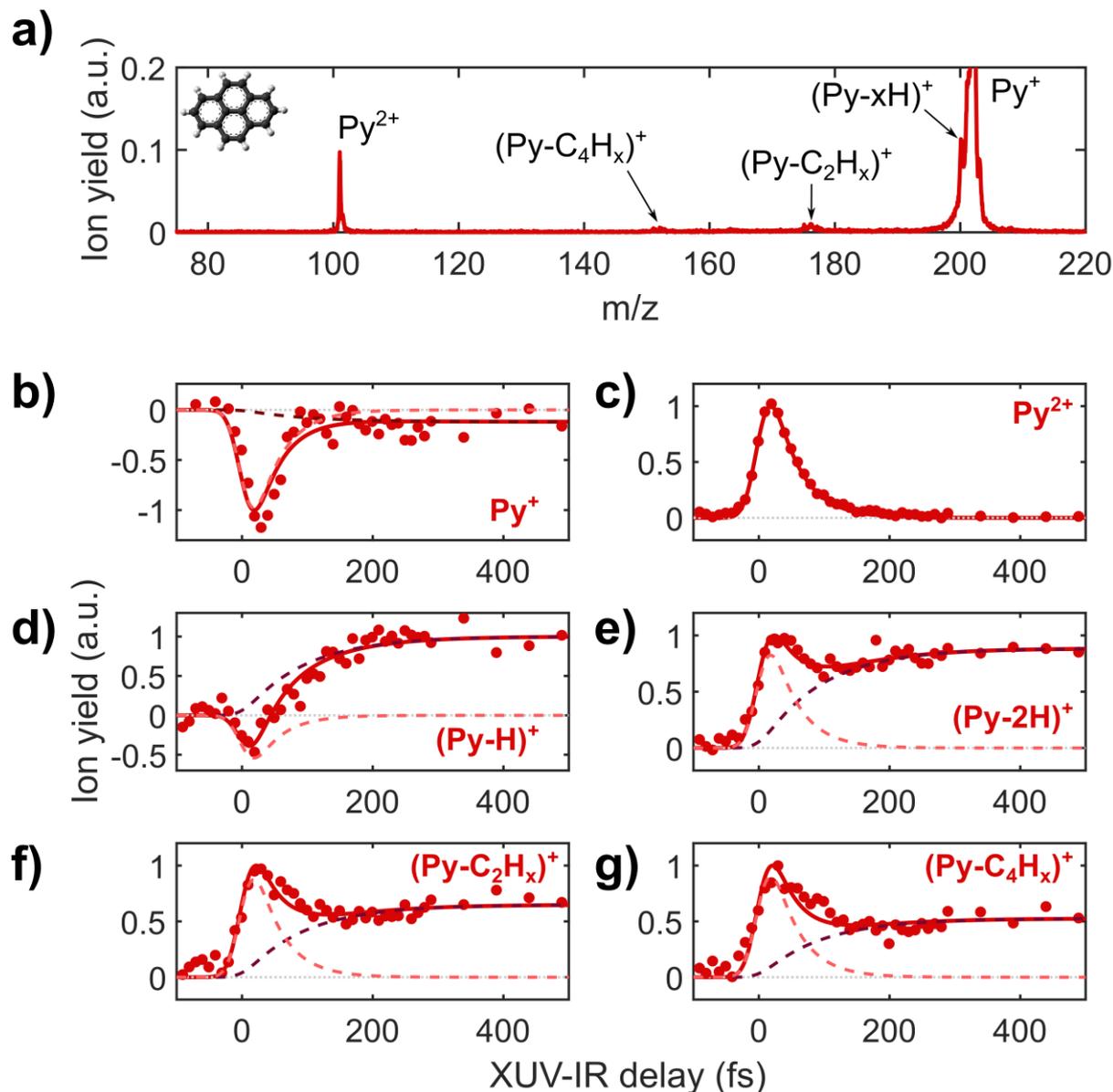


Figure 17. a) Spectre de masse obtenu par irradiation XUV de molécules de pyrène. Les différents fragments mesurés sont identifiés sur la figure. Le rendement des différentes masses mesurées est alors enregistré en fonction du délai pompe-sonde entre les impulsions XUV et IR : b) Py^+ , c) Py^{2+} , d) $(\text{Py}-\text{H})^+$, e) $(\text{Py}-2\text{H})^+$, f) $(\text{Py}-\text{C}_2\text{H}_x)^+$, g) $(\text{Py}-\text{C}_4\text{H}_x)^+$ (points rouges). Un ajustement suivant la fonction 11 est alors réalisé pour chaque signal (courbe rouge), et les deux contributions, de déclin initial et de population, peuvent être séparées (courbes en tirets, rose et violette respectivement).

On peut alors extraire le rendement des différents fragments en fonction du délai XUV-IR, duquel est soustrait la contribution obtenue avec l'impulsion XUV seule. Le résultat pour le pyrène est présenté en figure 17.d-g, où chaque figure correspond à un fragment différent, avec également le signal mesuré pour le monocation Py^+ (figure 17.b) et celui du dication Py^{2+} (figure 17.c). Expérimentalement, la perte de plusieurs fragments C_2H_x (C_2H , C_2H_2 , C_2H_3) est observée dans le spectre de masse. Dans la suite de cette étude, leur rendement a été regroupé sous un rendement total C_2H_x . Ce choix, également effectué pour les fragments C_4H_x , sera justifié par l'analyse en ajustement des signaux.

Sur la figure 17.e, on peut voir que le rendement de $(\text{Py-2H})^+$ présenté correspond à une évolution en deux temps. Au délai 0, le signal augmente rapidement, puis décline après un maximum. Ce déclin a lieu sur un temps similaire à celui du dication (figure 17.c, similaire aux résultats de la partie III). Cependant, durant le déclin, le signal ne redescend pas à zéro mais réaugmente après une inflexion autour de 100 fs, pour atteindre une valeur statique après 400 fs. Ce rendement ainsi atteint est ensuite stable sur plusieurs dizaines de picosecondes.

On peut alors voir que ce comportement est similaire pour les autres fragments, ainsi que pour le signal du monocation Py^+ : ces deux échelles de temps (de déclin d'abord, puis de ré-augmentation, appelée population par la suite) sont présentes pour chaque observable. Leur importance relative est cependant modulée : on voit que l'amplitude du maximum est plus importante pour les fragments $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ et $(\text{Py-C}_4\text{H}_x)^+$ que pour $(\text{Py-2H})^+$, alors que pour la perte d'hydrogène le déclin est d'abord négatif, puis le signal réaugmente et devient positif. Enfin, le rendement du monocation présente ces deux échelles de temps avec un signal négatif. Afin d'extraire plus d'informations de ces signaux, ils ont été ajustés avec une fonction décrivant ces deux échelles de temps :

$$\Delta S_e(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{Xco}}\right)^2\right) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{decay} \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{pop} \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{pop}}\right)\right) \right) \right] \quad (11)$$

où A_{pop} représente la valeur asymptotique du signal mesuré, et τ_{pop} le temps caractéristique associé à la population, les autres variables ayant le même rôle que dans les procédures d'ajustement des parties II et III. Étant donné que le déclin dans les rendements de fragments est similaire à celui mesuré dans le signal du dication, τ_{decay} est ici considéré comme fixe, dont la valeur est imposée par l'ajustement exponentiel du dication. L'ajustement est alors effectué de façon multidimensionnelle, incluant les six signaux transitoires présentés ici : pour chaque fragment, seules ses amplitudes de déclin et de population sont extraites. Le temps τ_{pop} a été choisi comme étant le même pour les différents fragments ainsi que le monocation. Le résultat (courbes rouges en figure 17.b-g) permet alors de reproduire les résultats expérimentaux avec une bonne précision. On peut alors découpler les deux contributions du signal : le déclin exponentiel est représenté en rose sur ces courbes, et la contribution résultant de la population en violet. Pour le pyrène, le temps de population ainsi extrait vaut $\tau_{pop} = 107 \pm 27$ fs. À nouveau, des études paramétriques (non montrées ici) ont permis de montrer que ce temps de population était également indépendant des conditions expérimentales (spectre XUV et intensité de la sonde IR). Par ailleurs, l'obtention d'un ajustement correct avec un temps τ_{pop} unique pour tous les fragments valide le choix effectué de considérer un rendement total pour les fragments $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$: les fragments individuels ont en effet les mêmes temps de déclin et de population. Un rendement total permet alors d'augmenter le ratio signal sur bruit, améliorant la qualité de l'ajustement.

Ici, l'une des observations importantes est la complémentarité entre le signal du monocation dépendant du temps et celui des fragments : alors que le signal des fragments est positif pour les contributions de déclin et de population (sauf pour le déclin de la perte d'hydrogène), celui du monocation est négatif. Cette complémentarité indique ainsi que le monocation et les fragments sont des observables d'un même processus. La déplétion du signal du monocation indique alors que ce processus a lieu dans les états du cation créé par ionisation. Cette affirmation est en effet logique, car ces observables permettent également de sonder le déclin caractéristique des bandes de corrélation, qui concernent les états cationiques. De même, les fragments, dont le signal est positif, sont issus de la dissociation du monocation. La dynamique observée dans l'échelle de temps de population correspond donc également à celle d'états du monocation, produits par l'ionisation XUV.

L'ajustement réalisé permet également d'avoir une quantification plus précise de l'importance relative des deux échelles de temps dans la dynamique observée, via A_{decay} et A_{pop} . La figure 18 représente l'évolution du rapport entre ces deux contributions, $|A_{decay}/A_{pop}|$, en fonction du fragment considéré. Il s'agit donc ici du changement majeur entre les signaux des différents fragments : alors que le temps de population est unique, la contribution provenant de l'échelle de temps de déclin augmente par rapport à celle provenant de l'échelle de temps de population lorsque l'on passe de $(\text{Py-H})^+$ à $(\text{Py-C}_4\text{H}_x)^+$. Autrement dit, pour une molécule, plus la perte en masse depuis le monocation est importante, plus la contribution du déclin au signal total va être importante. Nous allons voir par la suite que cette observation est due à la différence d'énergie nécessaire à la création des différents fragments.

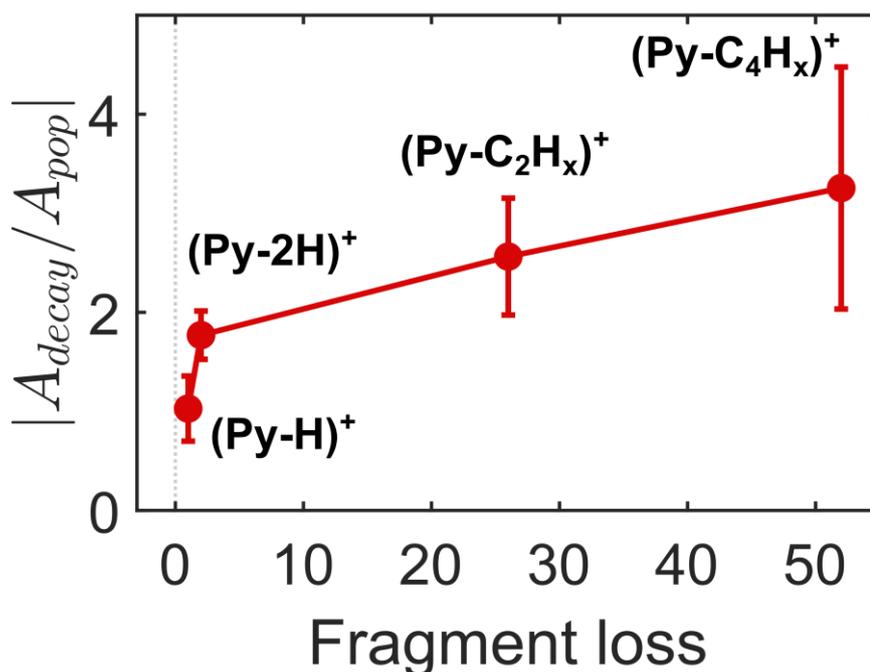


Figure 18. Évolution du rapport entre l'amplitude de la contribution de déclin et celle de la contribution de population, issues de la procédure d'ajustement, pour les différents fragments présentés en figure 17.d-g (représentés ici par la masse perdue).

Ce temps de population mesuré sur le pyrène témoigne donc d'une évolution à partir des états peuplés initialement par l'impulsion XUV sur des temps supérieurs à ceux de la relaxation de la bande de corrélation, sondée dans l'échelle de temps de déclin. Étant donné la généralité des bandes de corrélation dans les PAHs, nous avons voulu mesurer si cette échelle de temps de population était également présente dans les autres molécules de la famille. Pour cela, des mesures ont été réalisées dans quatre autres systèmes : l'anthracène, le tétracène, le coronène et l'HBC. Pour les molécules de plus grande taille, les seuls fragments mesurés expérimentalement sont les pertes d'un ou deux hydrogènes, de par la grande stabilité de ces systèmes [37]. Afin de comparer les différentes molécules, le rendement en perte de deux hydrogènes a été choisi comme observable. La figure 19 présente alors l'évolution de ce rendement avec le délai XUV-IR, pour l'anthracène, le pyrène, le coronène et l'HBC, normalisé sur le maximum du déclin. On peut alors voir dans un premier temps qu'une échelle de temps de population est effectivement présente pour les autres espèces que le pyrène. En comparaison avec le pyrène, cette population semble cependant correspondre à une échelle de temps plus grande pour l'anthracène, et plus courte pour le coronène et l'HBC. L'ajustement pour l'anthracène permet alors d'en déduire un temps de population de 151 ± 30 fs. À l'inverse, l'ajustement des données pour les PAHs larges ne permet que de mettre en évidence l'existence d'un échelon. En effet, le déclin exponentiel dans l'équation 11 impose une limite inférieure au temps de population que l'on peut mesurer expérimentalement, pour des

amplitudes comparables. On peut donc en déduire que, pour ces PAHs, s'il existe un temps de population, il doit être inférieur à la durée de déclin dans ces espèces, soit typiquement 60 fs ici comme mesuré en partie III. Enfin, la mesure sur le tétracène, de taille intermédiaire entre le pyrène et le coronène, permet l'extraction d'un temps de population de 69 ± 17 fs (non montré ici).

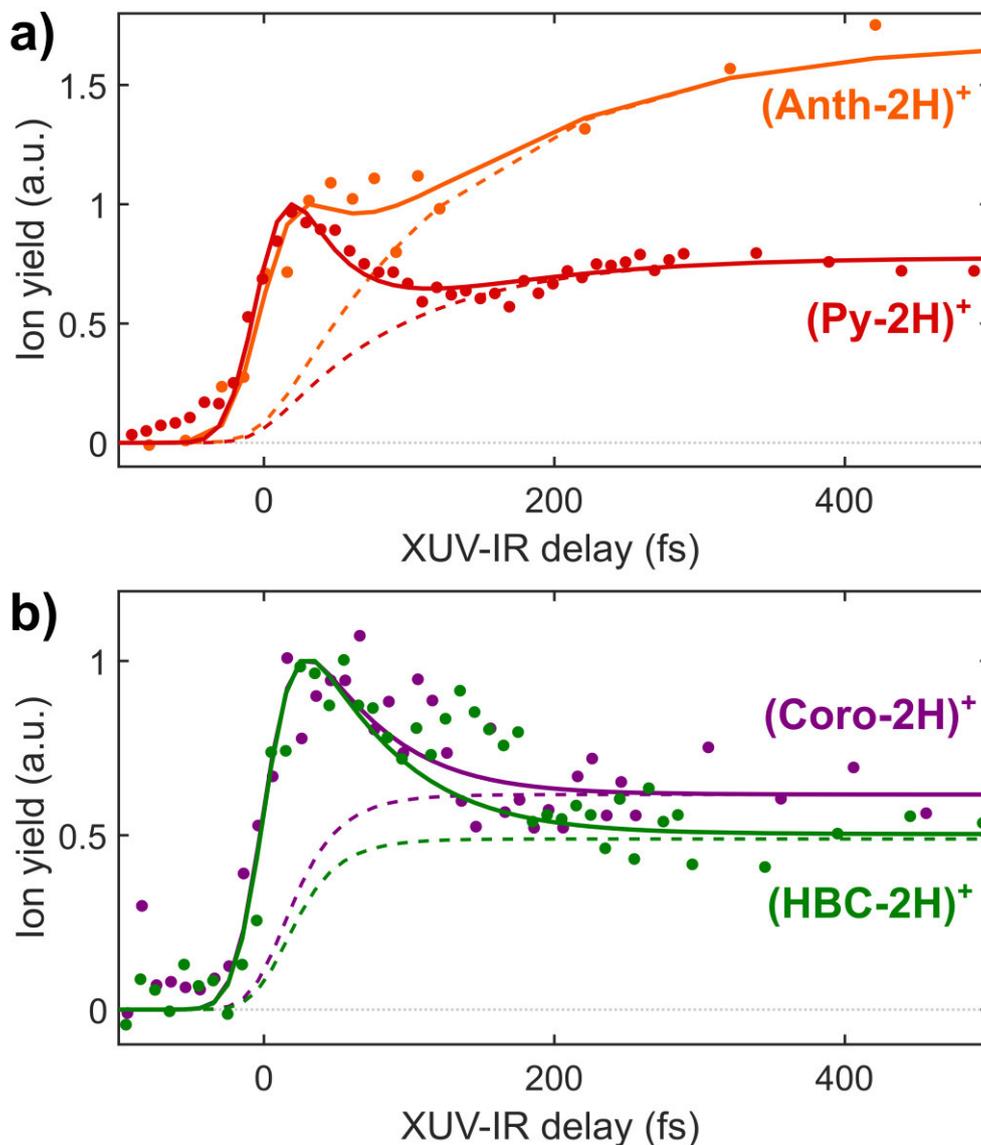


Figure 19. Évolution du rendement de perte de deux hydrogènes en fonction du délai XUV-IR, pour différents PAHs : a) l'anthracène (orange) et le pyrène (rouge) ; b) le coronène (violet) et l'HBC (vert). Chaque courbe expérimentale est présentée avec son ajustement suivant l'équation 11 (courbe pleine), et avec la contribution correspondant à la population (courbe en tirets). Les signaux sont ici normalisés sur l'intensité du pic correspondant à l'échelle de temps du déclin.

La figure 19 permet également de voir qualitativement l'évolution du rapport entre les deux contributions de déclin et de population. Pour la molécule d'anthracène, le signal résulte principalement de l'échelle de temps de population sur plusieurs centaines de femtosecondes. Lorsque la taille du PAH augmente, le rapport des deux contributions augmente, jusqu'à être en faveur de l'échelle de temps de déclin pour les molécules larges. Avec les différents temps extraits dans cette étude, ces résultats sont résumés dans le tableau 4. On peut alors y voir le comportement global de l'échelle de temps en population : lorsque la taille augmente, le ratio bascule en faveur du déclin, et le temps caractéristique décroît jusqu'à ne plus être détectable par les procédures d'ajustement. Seul le tétracène semble

présenter un ratio des deux contributions en désaccord avec les autres molécules, ce qui peut être dû à des conditions expérimentales (par exemple l'intensité de sonde) sensiblement différentes.

Molécule	τ_{pop}	$ A_{decay}^{2H}/A_{pop}^{2H} $
Anthracène	151±30 fs	0.83±0.12
Pyrène	107±27 fs	2.1±0.2
Tétracène	69±17 fs	0.72±0.33
Coronène	<60 fs	1.9±0.6
HBC	<60 fs	2.6±2.0

Tableau 4. Temps de population et ratios des contributions de déclin et de population mesurés expérimentalement pour les différents PAHs.

On comprend alors que le comportement observé ici, de diminution du temps de population avec la taille de la molécule, est opposé à celui mesuré pour la relaxation des bandes de corrélation, et trouve donc une explication dans d'autres mécanismes. Nous avons donc cherché à interpréter ces résultats qui décrivent un phénomène ayant lieu après le transfert depuis les bandes de corrélation. Pour ce faire, des expériences plus poussées, mesurant les distributions énergétiques des fragments émis, ont été entreprises. Une mesure plus précise des motifs de fragmentation, qui constituent ici notre observable, est en effet nécessaire : la mesure d'un simple fragment peut avoir des origines très variées comme une dissociation directe ou bien un processus de dissociation dit statistique, intervenant après une étape de thermalisation complète de l'énergie sur tous les modes vibrationnels de la molécule. De plus, ce dernier processus peut également avoir diverses origines, car il va dépendre de l'énergie acquise par la molécule. Des mesures en *gated-VMI* vont ainsi permettre de détailler le mécanisme de fragmentation en jeu dans l'expérience, par la mesure de distributions énergétiques.

3. Mesures des distributions énergétiques de fragments résolues en temps et en masse dans le pyrène

Afin d'élucider le mécanisme de sonde aboutissant à la création des différents fragments observés en mode TOF, les mesures de distribution VMI de ces fragments sont un outil complémentaire, apportant les dimensions énergétique et angulaire. En effet, comme ces fragments sont issus des processus de dissociation du monocation, ils quittent la molécule avec une certaine énergie intrinsèque au processus. Une première possibilité de dissociation consiste à peupler, après absorption de la sonde IR, un état électronique dont la courbe d'énergie potentielle est dissociative, conduisant à la perte du fragment en question : il s'agit d'un processus de dissociation directe. Dans ce cas, l'énergie du fragment ainsi produit va généralement être importante et bien définie, car elle dépend de la limite de dissociation de la courbe d'énergie potentielle. Ce type de processus ont par exemple été observés dans des expériences de collision sur les PAHs [78–80]. De façon générale, on peut également s'attendre pour ce processus à mesurer une distribution angulaire du fragment anisotrope, car ce processus est de courte durée et garde donc une « mémoire » de la polarisation de l'excitation. Une seconde possibilité consiste à transférer la population des états peuplés par la sonde IR à l'état fondamental du monocation, par conversion interne (IC, pour *Internal Conversion*). Le cation est alors électroniquement froid (état fondamental), mais vibrationnellement chaud. L'énergie vibrationnelle ainsi acquise est ensuite répartie statistiquement entre les différents modes vibrationnels, via le processus de redistribution interne de l'énergie (IVR, pour *Intramolecular Vibrational energy Redistribution*). Si l'énergie interne totale est suffisante, les fluctuations statistiques entre les différents modes vont permettre, sur des échelles de temps allant de la nanoseconde à la milliseconde, la concentration d'une énergie suffisante selon les

modes nécessaires à la perte du fragment en question : il s'agit ici d'un processus de dissociation statistique [81]. Contrairement à la dissociation directe, l'énergie acquise par les fragments au cours d'un processus de dissociation statistique va être faible et moins bien définie, car elle dépend de la probabilité d'avoir une énergie suffisante selon les modes de vibration appropriés pour la dissociation. De même, étant donné le processus IVR de redistribution après l'excitation initiale, les distributions angulaires attendues pour ces fragments sont isotropes en angle d'émission. Les mesures VMI des fragments représentent alors une observable riche concernant les mécanismes en jeu, car elles contiennent à la fois l'information angulaire et énergétique, qui permet de distinguer les différents processus discutés ici.

Pour réaliser ces mesures, le mode *gated-VMI* a donc été utilisé : il permet d'avoir accès pour chaque ion de rapport m/z différent à sa distribution en vecteur vitesse. Nous avons donc réalisé les mesures pompe-sonde XUV-IR sur le pyrène, avec comme observable les distributions VMI des ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ et $(\text{Py-C}_4\text{H}_x)^+$, issus de la perte de un ou deux groupements C_2H_x . Dans un premier temps, la figure 20.a présente l'image GVMI brute mesurée pour l'ion $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ après irradiation par l'impulsion XUV seule. La distribution angulaire est alors proche du centre de l'image, et est isotrope. Une quantification plus précise de la distribution en angle peut se faire par le paramètre d'asymétrie angulaire, nommé β_2 . Son extraction est cependant compliquée pour des distributions proches du centre comme ici, où la résolution statistique est faible.

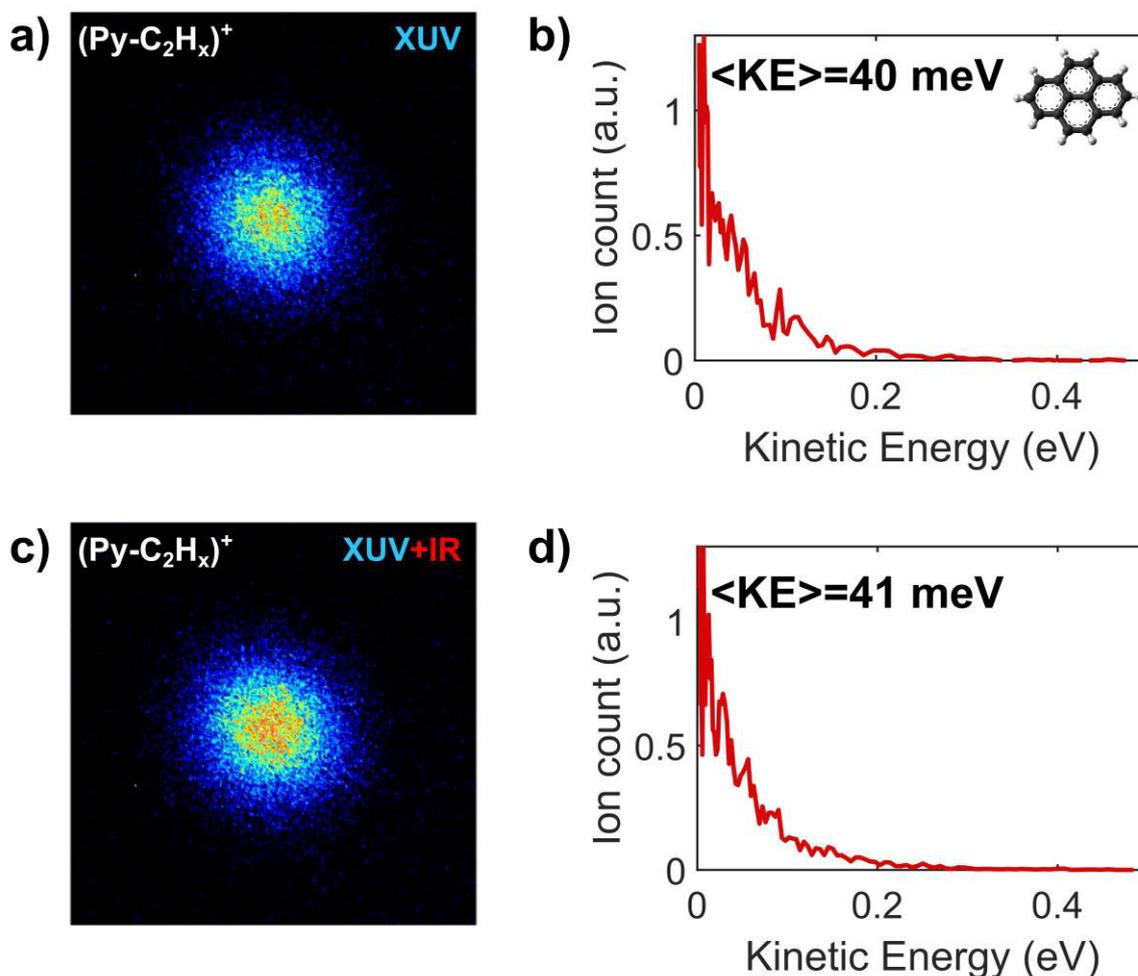


Figure 20. Images GVMI brutes de l'ion $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$, ainsi que la distribution énergétique normalisée extraite, pour différentes excitations : après ionisation par l'impulsion XUV seule (figures a et b), et après interaction avec le duo d'impulsions XUV-IR, à un délai de 30 fs (figures c et d). La même échelle d'intensité a été choisie pour les images GVMI des figures a et c.

Par intégration angulaire, l'image GVMI pour l'ion $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ donne accès à la distribution en énergie des fragments, présentée en figure 20.b. On voit alors que le rendement d'ions est maximal pour des énergies proches de zéro, et décroît ensuite très rapidement avec l'énergie jusque 300 meV. Aucun autre maximum n'est alors observé dans le spectre en énergie. Les deux aspects de cette distribution, angulaires et énergétiques, suggèrent donc que le processus de dissociation est statistique pour les fragments créés par l'impulsion XUV seule.

Étant donné cette conclusion, la compréhension plus détaillée du processus passe par l'analyse de la distribution énergétique de l'ion en question. Cette analyse se fait par l'examen de la forme de la distribution et son énergie moyenne. Nous nous sommes ici focalisés sur l'énergie moyenne de la distribution, car sa forme n'apporte pas d'information supplémentaire dans le cas présent. L'énergie moyenne est alors calculée à partir de la distribution énergétique $P(E)$ suivant :

$$\langle KE \rangle = \frac{\int E.P(E) dE}{\int P(E)dE} \quad (12)$$

On peut ainsi voir que l'énergie moyenne de la distribution présentée sur la figure 20.b est de 40 meV. Dans l'expérience, deux contributions participent majoritairement à la distribution en énergie des ions issus de la fragmentation : la première concerne l'énergie apportée par le processus de fragmentation statistique lui-même, et la deuxième est l'énergie thermique due à la distribution en vitesse initiale des molécules, soit à la température du jet moléculaire. La contribution intrinsèque au processus de fragmentation peut donc être extraite des distributions mesurées suivant :

$$\langle KE_{diss} \rangle = \langle KE \rangle - \langle KE_{therm} \rangle \quad (13)$$

La contribution thermique est alors évaluée à partir de mesures GVMI de l'ion monocation Py^+ : la distribution de celui-ci correspond uniquement à l'énergie thermique des molécules avant excitation. Une analyse des images GVMI du monocation, suivant la même procédure que pour les fragments, donne alors $\langle KE_{therm} \rangle = 16$ meV, soit une énergie moyenne liée à la dissociation statistique de 24 meV pour les ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ produits suite à l'excitation XUV. Cette énergie correspond ainsi à l'énergie moyenne acquise par le fragment, dépendant de l'énergie initialement absorbée et de la probabilité de concentrer cette énergie selon les modes de vibration pertinents [61,82].

Afin de voir si cette énergie varie lors avec le processus de sonde, cette même analyse a été conduite pour les fragments créés par l'impulsion sonde. La figure 20.c-d présente alors l'image GVMI et la distribution énergétique extraite, mesurant les ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ produits cette fois-ci suite à interaction avec le duo d'impulsions XUV-IR à un délai de 30 fs. Les distributions angulaire (figure 20.c) et énergétique (figure 20.d) sont alors inchangées par rapport à l'interaction avec l'impulsion XUV ($\langle KE_{diss} \rangle = 25$ meV), seule l'intensité générale du signal est augmentée. Ainsi, l'absorption de l'impulsion sonde ne semble pas modifier le processus de dissociation, qui reste donc statistique, mais augmente simplement l'intensité globale de la distribution.

Afin d'explorer la dynamique temporelle de ces mesures énergétiques, les images GVMI ont été mesurées pour les ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ sur la totalité de la gamme de délai XUV-IR. La figure 21 présente le résultat : l'intensité totale des images GVMI en fonction du délai, normalisée et soustraite du signal induit par l'XUV seul, y est comparée avec le signal issu d'une mesure par spectrométrie de masse sur la figure a. L'accord entre les deux mesures est alors bon : l'évolution décrite en spectrométrie de masse est reproduite dans les mesures en GVMI. Les images GVMI montrées sur cette figure montrent également que la distribution angulaire reste toujours inchangée, même pour des délais très grands où l'échelle de temps de population est dominante. Ces images permettent également d'extraire l'énergie moyenne $\langle KE_{diss} \rangle$ des fragments en fonction du délai XUV-IR (figure 21.b). Contrairement à l'intensité totale, l'énergie moyenne reste constante quel que soit le délai XUV-IR, autour d'une valeur moyenne de 25 meV. Ce résultat peut paraître surprenant au premier abord, car on pourrait s'attendre à une

augmentation de cette énergie. En effet, l'absorption de l'impulsion sonde permet d'augmenter l'énergie interne de la molécule, ce qui pourrait résulter en une augmentation de l'énergie accordée aux fragments durant la dissociation, qui n'est pas observée ici. Par ailleurs, cette évolution temporelle de l'intensité totale et de l'énergie moyenne est semblable pour la perte de C_4H_x , dont la mesure n'est pas présentée ici.

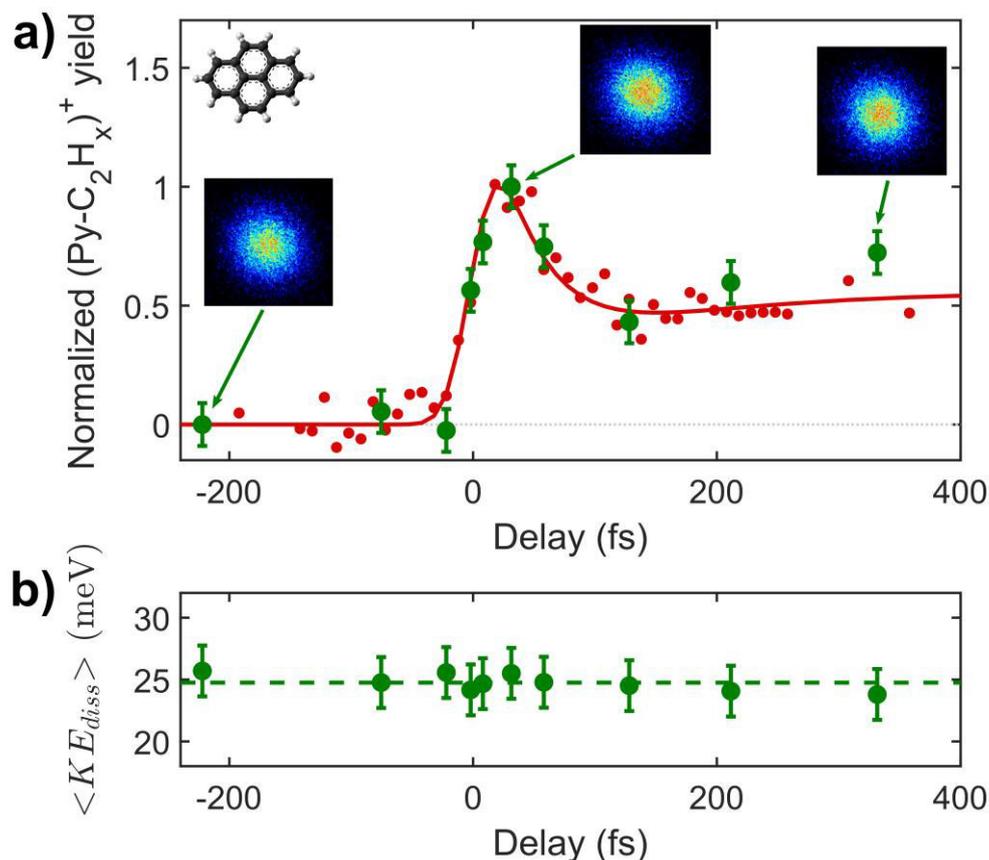


Figure 21. a) Évolution du rendement de $(Py-C_2H_x)^+$ extrait des mesures GVM en fonction du délai XUV-IR (points verts). Ce rendement est superposé au rendement mesuré par spectrométrie de masse (points rouges) et son ajustement (courbe rouge). Les images GVM sont également montrées pour des délais négatifs (XUV seul), à +30 fs (maximum du pic de la contribution de déclin) et à +330 fs (maximum de la contribution de population). L'intensité obtenue avec l'impulsion XUV seule est soustraite des deux signaux, et ils sont ensuite normalisés par le maximum du signal. b) Évolution de l'énergie moyenne associée à la dissociation statistique $\langle KE_{diss} \rangle$, en fonction du délai XUV-IR. La valeur moyenne est indiquée en tirets.

Ces différentes mesures permettent donc de préciser le processus de sonde dans notre étude. De par la distribution énergétique et angulaire des fragments quel que soit le délai XUV-IR, on peut affirmer que la dissociation créant ces fragments est de nature statistique. Elle correspond à l'excitation initiale de la molécule par l'impulsion XUV, suivie de l'absorption de photons IR vers des états plus haut en énergie. Une fois l'impulsion sonde absorbée, ces états de haute énergie vont transférer leur énergie aux modes de vibration par retour à l'état fondamental, duquel les fragments vont être émis statistiquement sur des échelles de temps beaucoup plus grandes. Ce premier élément est alors complété par les mesures d'une énergie moyenne invariante avec le délai. Du point de vue des modèles de dissociation statistique, l'énergie moyenne des fragments est déterminée, en première approximation, par l'énergie interne de la molécule avant fragmentation [82]. Cette énergie étant égale à l'énergie des états finaux après absorption des deux impulsions (de par la conversion interne), on comprend que la région en énergie de ces états finaux est fixe. En conséquence, la région en énergie des états sondés, avant absorption d'un nombre fixe de photons IR, l'est également. L'utilisation des fragments comme observable permet donc de

sonder les états excités d'une énergie confinée à une certaine région. Comme nous avons vu que cette observable permet également de sonder la dynamique des bandes de corrélation (partie IV.2, échelle de temps de déclin), la région en énergie sondée est donc celle-ci. Ce résultat est également confirmé par les mesures de potentiels d'apparition des fragments à l'aide de rayonnement synchrotron [83], d'environ 17-18 eV pour la perte de C_2H_x du pyrène par exemple. Ainsi, l'échelle de temps de la contribution en population correspond à la dynamique des états de même énergie, après relaxation de la bande.

Ce résultat peut par ailleurs être précisé : au sein de cette région, qui est large en énergie (d'environ 4 eV pour la bande de corrélation), l'énergie interne permettant la dissociation ne va pas favoriser tous les canaux de fragmentation de la même façon, qui entrent donc en compétition. En effet, les seuils d'apparition sont différents pour chaque fragment, et, de façon générale, augmentent avec la taille du fragment [83]. La partie de plus haute énergie de la bande de corrélation va donc favoriser la perte de fragments de grande masse (perte de C_2H_x ou C_4H_x), alors que la partie à plus basse énergie favorise les pertes d'hydrogène. L'absorption de photons IR depuis ces états du bas de la bande va donc plutôt favoriser la perte de plus grands fragments ou l'ionisation, réduisant la contribution du déclin. Pour la perte d'un atome d'hydrogène, l'amplitude négative du déclin représente un cas où ce canal de fragmentation est même défavorisé avec absorption IR, par rapport à l'excitation XUV initiale. Pour les états de haute énergie au sein de la bande, l'absorption de photons IR donnant de la fragmentation va être en compétition avec l'ionisation seulement, ce qui augmente la contribution de déclin. On comprend alors l'évolution du rapport des deux contributions de déclin et population avec les fragments du pyrène (figure 18) grâce à cette compétition.

4. Mécanisme de perte de sélectivité par dispersion vibrationnelle

Les résultats obtenus en mode GVMI ont permis de mettre en évidence l'origine statistique des fragments mesurés, et par conséquent le fait que les deux dynamiques observées pour chaque fragment proviennent des mêmes états initialement peuplés par l'impulsion XUV, qui sont ceux de la bande de corrélation. La dynamique observée à l'échelle de quelques dizaines de femtosecondes correspond à la relaxation de cette bande, et nous avons donc cherché à comprendre la dynamique observée sur la centaine de femtosecondes.

La figure 22 présente un schéma d'interprétation des signaux observés. Suite à l'ionisation XUV, la bande de corrélation est peuplée. Bien que cette bande soit composée d'une multitude d'états indiscernables, nous avons choisi ici de ne représenter qu'un seul état de celle-ci (état en bleu clair), afin de schématiser plus facilement le mécanisme proposé. La population initiale de cet état va être transférée à des états électroniques plus bas en énergie, sur l'échelle de temps de la relaxation de la bande de corrélation (mécanisme 1 sur la figure 22). Cette relaxation peut alors être sondée par l'absorption de l'impulsion sonde, soit vers des états cationiques de plus haute énergie, soit vers l'ionisation du cation, créant le dication observé dans la partie III. C'est le premier cas (absorption vers des états cationiques plus hauts en énergie) qui va donner de la fragmentation. Étant donné la nature statistique de cette fragmentation, les états ainsi peuplés par la sonde vont ensuite transférer leur énergie à l'état fondamental, duquel la dissociation va intervenir de façon statistique. On comprend alors pourquoi la relaxation des bandes de corrélation est observée dans les signaux des fragments : tant que la population au sein de la bande de corrélation ne s'est pas vidée, on peut absorber des photons IR vers des états de plus haute énergie (qui sont très nombreux), desquels va avoir lieu la fragmentation après thermalisation.

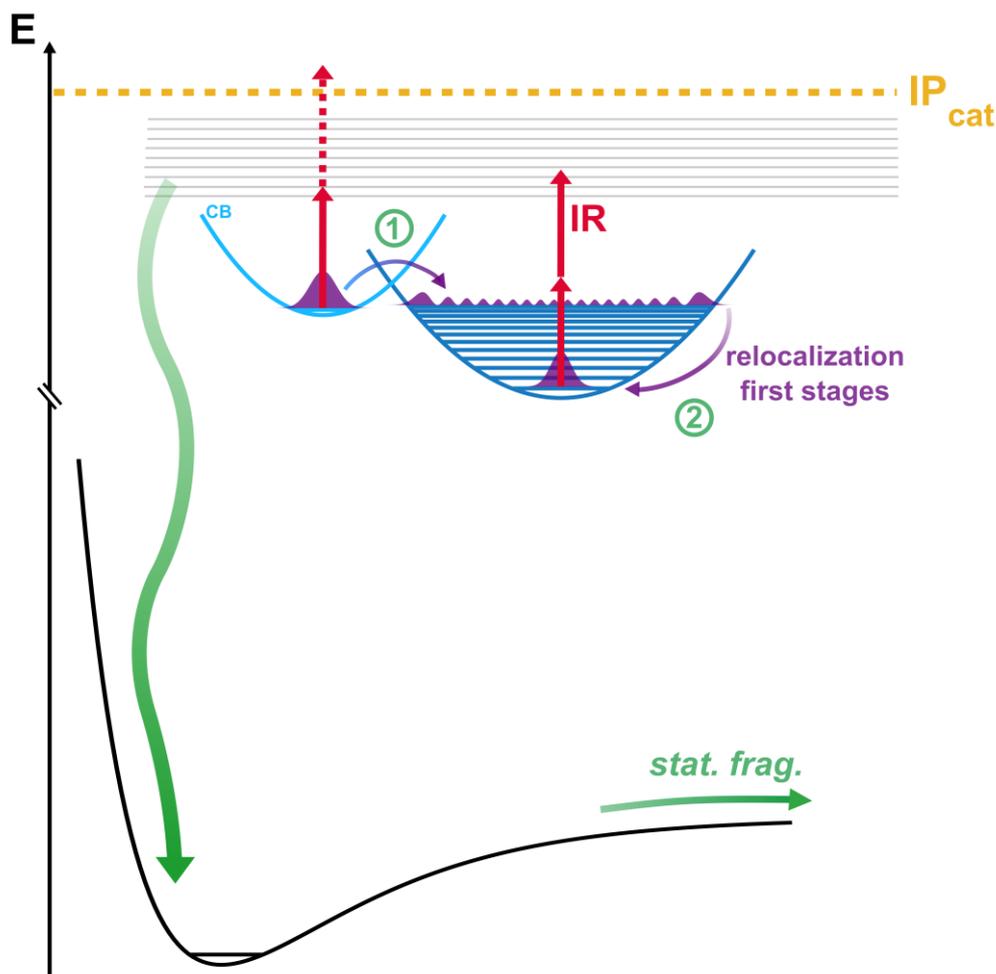


Figure 22. Schéma d'interprétation du mécanisme de population. Suite à l'absorption de rayonnement XUV, des états hautement excités du cation sont créés, comprenant notamment les états de la bande de corrélation, dont un est représenté en bleu clair ici (CB). Ces états relaxent vers des états plus bas en énergie par couplage non-adiabatique (dont un état est représenté en bleu foncé), comme décrit dans la partie III (processus 1 sur le schéma). Cette relaxation correspond à l'échelle de temps de déclin dans les signaux des fragments. Suite à ce transfert, les états électroniques sont peuplés dans des niveaux vibrationnels élevés spécifiques, dont la fonction d'onde vibrationnelle est donc délocalisée sur la surface d'énergie potentielle. La fonction d'onde ainsi délocalisée va donc commencer à se relocaliser par transfert d'énergie aux autres modes vibrationnels de la molécule. Cette relocalisation de la fonction d'onde vibrationnelle selon le mode de vibration peuplé initialement (processus 2 sur le schéma) répartit l'énergie et permet la ré-absorption de l'impulsion sonde.

Cette observation n'est cependant pas aussi triviale, et nécessite d'être affinée. En effet, le transfert non-adiabatique de la population de la bande va peupler des états électroniques plus bas en énergie (états en bleu foncé), qui pourraient eux également absorber des photons IR pour fragmenter. L'observation de la relaxation dans le signal des fragments implique donc que ces états ne sont pas capables d'absorber, ou moins capables par rapport à la bande de corrélation : si la capacité à absorber des photons IR était la même avant et après relaxation, alors aucune signature de cette relaxation ne serait observable. L'explication de l'observation expérimentale vient donc d'une différence d'absorption dans les états peuplés après relaxation : ceux-ci sont plus bas en énergie électronique, mais leur énergie vibrationnelle est grande et non répartie. En effet, la relaxation des bandes de corrélation a montré que certains modes vibrationnels étaient préférentiellement impliqués dans le transfert non-adiabatique, à savoir les modes totalement symétriques de basse énergie. Ces modes correspondent aux modes de couplages des intersections coniques, et par conséquent l'énergie électronique perdue par passage de l'intersection est transférée à ces modes. Ainsi, les états électroniques peuplés juste après la relaxation de la bande sont préférentiellement excités selon certains modes vibrationnels, ce qui correspond donc à une fonction d'onde vibrationnelle délocalisée, comme représenté sur la figure 22. C'est alors cette délocalisation qui va empêcher l'absorption de photons IR, par effet de recouvrement de Franck-Condon

très faible avec les états de plus haute énergie. La délocalisation vibrationnelle est par ailleurs également responsable de l'absence d'absorption vers le continuum d'ionisation, et donc de l'observation de la dynamique des bandes de corrélation à travers l'ionisation secondaire comme observable. Que ce soit dans le signal de fragmentation ou d'ionisation, le rôle de la sonde est donc le même, expliquant l'observation de l'échelle de déclin dans les deux signaux.

Cependant, la délocalisation vibrationnelle proposée ici est temporaire, car elle a lieu selon les modes préférentiellement peuplés. En effet, les couplages entre modes vibrationnels vont ensuite permettre de répartir l'énergie de ces modes préférentiels vers les autres modes de vibration, au sein du même état électronique. Cette répartition au sein de l'état permet alors de progressivement relocaliser la fonction d'onde des modes préférentiels, par transfert de petites quantités d'énergie aux autres modes (mécanisme 2 sur la figure 22). Ce processus représente ainsi les premières étapes de relocalisation de la fonction d'onde, qui correspond aux premiers instants de l'IVR. Par répartition de l'énergie suivant les différents degrés de liberté, il va alors permettre de ré-absorber des photons IR sur des échelles de temps plus longues que la relaxation de bande. En effet le recouvrement de Franck-Condon permet à nouveau l'absorption vers des états de plus haute énergie, qui restent très nombreux. En revanche, on peut voir que cette relocalisation a lieu dans les états électroniques plus bas en énergie que les bandes de corrélation. Cette fois-ci, l'étape de ré-absorption ne peut donc pas mener à l'ionisation car ces états électroniques sont trop bas par rapport au potentiel d'ionisation (IP_2), à cette énergie de photon IR. En conséquence, la dynamique de relocalisation n'est observée qu'à travers la ré-absorption vers les états cationiques, menant à la fragmentation, et non à travers l'ionisation.

Dans ce schéma d'interprétation, il n'a été considéré qu'un seul état de la bande de corrélation avec une représentation simplifiée des mécanismes, et l'explication proposée doit donc être généralisée. Pour un seul état de la bande de corrélation, il existe d'ores et déjà une multitude d'états de plus basse énergie, vers lesquels le transfert non-adiabatique peut avoir lieu. Ce transfert peut également se faire selon plusieurs modes vibrationnels, même au sein des modes préférentiellement impliqués, qui ne sont pas uniques. Puis, à nouveau, de nombreux modes vibrationnels participent aux premières étapes de relocalisation depuis les modes préférentiels. Ces considérations, faites pour un seul état de la bande de corrélation, doivent enfin être élargies à tous les états de cette bande. On comprend alors que l'échelle de temps de population mesurée expérimentalement ne correspond pas à la dynamique particulière d'un état bien défini, mais à un comportement moyen pour les états de la bande de corrélation. L'échelle de temps de population correspond donc aux premiers instants de la relocalisation moyenne, par dispersion vibrationnelle, de la population suite à la relaxation de la bande de corrélation.

Cette interprétation permet alors de rationaliser l'existence d'un seul temps caractéristique τ_{pop} pour les différents signaux de fragment d'une molécule : peu importe le motif de fragmentation statistique obtenu expérimentalement après absorption de la sonde, la dynamique sondée reste inchangée car il s'agit d'un comportement moyen. Seul le rapport des deux contributions change, comme expliqué auparavant par la compétition, dans le mécanisme de sonde, entre les différents fragments et avec l'ionisation. Enfin, on comprend également pourquoi le signal du monocation, Py^+ dans le cas du pyrène, correspond à une déplétion : les molécules ayant absorbé la sonde IR (à l'une des deux échelles de temps), puis ayant fragmenté par la suite, n'auraient pas eu suffisamment d'énergie pour se dissocier sans absorption de photons IR, et seraient donc restées intactes.

Le mécanisme de relocalisation par dispersion vibrationnelle que nous évoquons donc permet d'expliquer les mesures obtenues dans les signaux de différents fragments, pour une molécule donnée. Il a cependant été mesuré pour plusieurs PAHs, et le temps de population décroît avec la taille des PAHs. Ce résultat est indiqué sur la figure 23, en fonction du nombre d'électrons de valence, où le temps de relaxation des bandes de corrélation est également reporté. Comme précisé auparavant, le temps de population n'est pas mesurable pour les PAHs larges. Cependant, étant donné qu'il est mesuré pour les PAHs de plus petite taille, on peut affirmer qu'un tel temps existe pour les PAHs plus larges, et qu'il

n'est seulement pas mesurable dans notre expérience car la contribution du déclin l'en empêche. Seule une valeur limite maximale peut donc être donnée, représentée par la zone colorée.

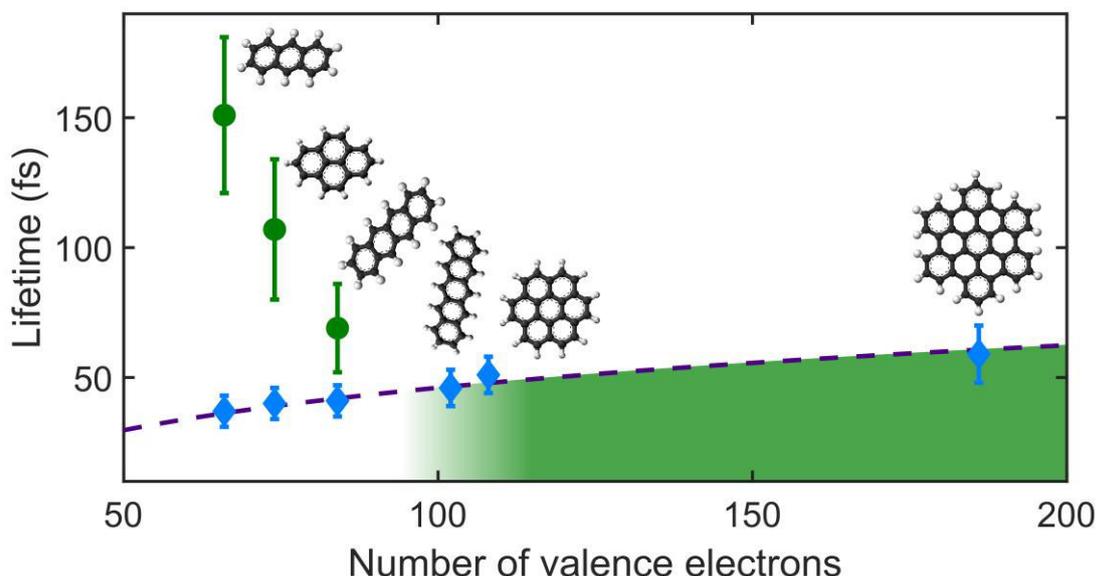


Figure 23. Évolution du temps de population (en vert) et de déclin (diamants bleus, avec la loi d'évolution de la relaxation des bandes de corrélation en violet) avec le nombre d'électron pour les différents PAHs. La zone sur fond vert correspond aux mesures où le temps de population n'est extractible de notre étude.

L'évolution du temps de population avec la taille, dont la tendance est opposée à celle de relaxation des bandes de corrélation, s'explique alors par le mécanisme proposé. Plus la molécule est grande, plus elle va posséder un nombre de modes de vibration important ($3N_{at}-6$, pour un nombre d'atomes N_{at}). Les voies de dispersion vibrationnelle après relaxation de la bande de corrélation sont donc plus nombreuses, ce qui va permettre d'accélérer le temps de relocalisation moyen. Étant donné que le nombre d'électrons de valence N est directement relié au nombre d'atomes, le temps caractéristique de population va donc diminuer avec la taille de la molécule, ce qui est observé expérimentalement. La déduction d'un comportement général, de la même façon que pour l'étude des bandes de corrélation, est toutefois non réalisable, étant donné le peu de mesures possibles sur des systèmes de taille suffisamment faible. Cette évolution du temps de population pour les différents PAHs confirme néanmoins le rôle joué par les modes vibrationnels à cette échelle de temps.

Par comparaison avec la relaxation des bandes de corrélation, l'évolution inversée avec la taille des systèmes s'explique par la nature différente des mécanismes. Dans le cas ici de relocalisation moyenne, la dynamique est essentiellement vibrationnelle, et ce dans des états hors de la bande de corrélation, donc de nature monoélectronique. Cela implique donc que la dynamique observée est principalement dominée par les modes de vibration de la molécule et leurs couplages. Dans le cas des bandes de corrélation, nous avons montré que la densité d'états multiélectroniques était le facteur déterminant. Ce caractère multiélectronique fort, présent uniquement au sein de la bande, était alors essentiel pour prédire une augmentation du temps de déclin avec la taille des molécules.

Plus généralement, la dispersion vibrationnelle mise en évidence dans cette partie correspond à la première étape de thermalisation des molécules suite à une excitation. En effet, nous voyons à travers cet exemple qu'il s'agit de la perte de sélectivité de la molécule, ou en d'autres termes, de la perte de l'information quant à la nature de l'excitation. Après excitation des bandes de corrélation, la relaxation de la bande transfère l'énergie électronique à certains modes de vibration de façon sélective. Cette énergie est ensuite répartie dans la molécule suivant un nombre élevé de voies possibles, conduisant à

une perte d'information quant à l'excitation initiale par l'impulsion XUV. Pour les systèmes de plus en plus larges, ce temps de dispersion est de plus en plus court, de telle sorte que la sélectivité est très vite perdue en dehors de la bande de corrélation. Ces résultats permettent donc de comprendre et quantifier ces temps de perte de sélectivité sur l'échelle de temps de la centaine de femtosecondes, correspondant à la première étape vers la répartition statistique de l'énergie, dont les conséquences sur la fragmentation par exemple sont visibles sur les échelles de temps beaucoup plus grandes.

V. Conclusions et Perspectives sur la Dynamique Post-ionisation dans les PAHs

Les études menées au cours de ce chapitre ont porté sur l'étude du comportement dynamique de systèmes moléculaires complexes après irradiation par une impulsion XUV, dans le but d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des phénomènes mis en jeu dans les molécules polyatomiques après une excitation de haute énergie. À travers la réalisation des différentes expériences et leur interprétation, les effets à N-corps, électroniques et vibrationnels, se sont révélés être essentiels quant à la description de la dynamique de relaxation dans les molécules complexes, que ce soit les PAHs, les systèmes carbonés à trois dimensions, ou bien encore les biomolécules. Les premières études en spectroscopie de photoélectrons résolue en délai XUV-IR sur un système comme le naphthalène ont permis de montrer le rôle prépondérant de la corrélation électronique dans la relaxation non-adiabatique des états cationiques proches du seuil d'ionisation. Ces résultats ont mis en évidence un cas où la description dynamique du système doit passer par la prise en compte de la fonction d'onde comme une fonction d'onde à N particules, électroniques et nucléaires, résultant en une relaxation de quelques dizaines de femtosecondes. Cette étude, spécifique à la molécule de naphthalène, a été intégrée dans un cadre plus général, développé dans la partie III, où une étude systématique sur une dizaine de systèmes moléculaires a été entreprise. La comparaison globale de ces systèmes a permis de comprendre et d'analyser le rôle des bandes de corrélation dans la dynamique de relaxation après ionisation des molécules. Ces bandes de corrélation, correspondant à une forte densité d'états multiélectroniques couplés entre eux, sont en fait un processus intrinsèque à l'ionisation de valence interne d'objets à plusieurs électrons. La description de leur dynamique de relaxation n'avait cependant jamais été décrite, et nous avons proposé un modèle permettant de comprendre les tendances observées expérimentalement, qui peuvent sembler contre-intuitives au premier abord. Ces mesures ont enfin été complétées par l'étude de la relocalisation par dispersion vibrationnelle ayant lieu suite à la relaxation des bandes de corrélation, sur des échelles de temps menant ensuite à la répartition statistique de l'énergie dans une molécule.

De par le caractère intrinsèque des bandes de corrélation, le processus de relaxation observé dans ces bandes est général. On peut en effet s'attendre à trouver ces bandes dans la plupart des systèmes moléculaires de taille suffisante. La description de leur dynamique, fondée sur l'analogie avec les processus de diffusion électron-phonon dans les solides, constitue un nouvel élément pour interpréter les dynamiques induites par rayonnement XUV, sur les échelles de temps femtosecondes. Nous avons notamment vu que ce processus pouvait permettre de comprendre des résultats mesurés dans des biomolécules comme la phénylalanine. Ce lien est très intéressant, car les résultats sur ces systèmes biologiques ont révélé la présence de migration de charge attoseconde, en plus de la relaxation non-adiabatique mesurée [11]. Ce phénomène de migration de charge a été beaucoup étudié d'un point de vue théorique, montrant la difficulté de l'observer sur plus de quelques femtosecondes [22–24], alors que les données expérimentales présentent une migration sur l'ensemble du processus de relaxation (30 fs). Étant donné que cette relaxation semble provenir de la bande de corrélation de cette molécule, il est alors possible que la structure en termes de bande puisse favoriser le maintien de la cohérence électronique, là où des simulations ne prenant en compte que quelques états électroniques et leurs couplages ne le permettraient pas. Plus généralement, la question de la cohérence suite à l'excitation des bandes de corrélation se pose. Les mesures présentées dans la partie II ont en effet montré l'existence de cohérences vibroniques au sein de la bande de corrélation, c'est-à-dire un mouvement cohérent d'un paquet d'onde vibrationnel à travers une intersection (figure 24). Cette cohérence, entre la bande de corrélation et un état de plus basse énergie, est mesurée sur plus de 200 fs, et est inattendue pour des systèmes complexes après excitation à haute énergie.

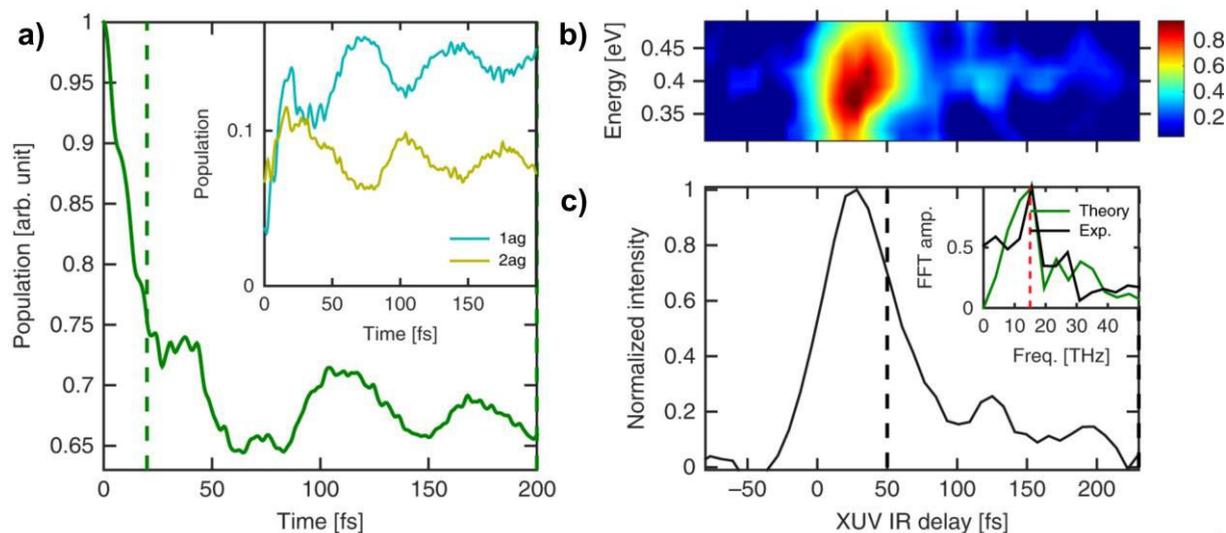


Figure 24. Mesure des cohérences vibroniques dans le naphthalène. a) population issue des calculs théoriques pour le groupe d'états de plus basse énergie, montrant des oscillations d'une période de 65 fs. L'encart représente la population individuelle de deux états, l'un appartenant au groupe d'états ($2a_g$) et l'autre non ($1a_g$). b) et c) Mesures expérimentales pour la bande à une énergie de 0.4 eV, montrant les mêmes oscillations que dans les simulations. L'encart de la figure c) représente la transformée de Fourier des populations théoriques (vert, pour une transformée de Fourier de 20 à 200fs) et expérimentales (noir, pour une transformée de Fourier de 50 à 250 fs).

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives sur l'observation et le contrôle de la cohérence électronique et vibronique dans les bandes de corrélation pour des systèmes de plus grande taille. Dans le cas du naphthalène, les mesures de la partie IV permettent de comprendre que la cohérence est maintenue dans les états en dehors de la bande car la dispersion vibrationnelle, induisant de la perte de cohérence, a lieu sur plusieurs centaines de femtosecondes. Ce comportement vibronique cohérent, observé également pour les petites molécules comme CO_2 [84], va par contre être perdu pour les systèmes larges comme l'HBC. On comprend alors que seule la cohérence (électronique par exemple) au sein de la bande de corrélation peut être maintenue pour des systèmes de grande taille, car la population transférée à des états de plus basse énergie va être rapidement dispersée. Le caractère multiélectronique de la bande de corrélation semble ainsi préserver l'information de l'excitation à l'intérieur de celle-ci, et ce jusque l'information de phase nécessaire à l'observation de cohérence, ouvrant ainsi des possibilités de contrôle. D'un point de vue fondamental, ces possibilités de contrôle et de cohérence au sein des bandes de corrélation sont également à explorer du point de vue d'une description fondée sur la physique du solide. L'excitation XUV permet en effet de faire le lien entre physique du solide et systèmes moléculaires, impliquant en même temps l'importance des effets multiélectroniques.

Enfin, nous avons pu ici décrire de façon dynamique les processus induits par l'ionisation dans les PAHs. Ces processus font notamment partie intégrante des modifications de ces molécules dans les milieux interstellaires, prenant part à l'évolution chimique de ces milieux. La description des phénomènes d'ionisation, fragmentation ou encore de collision y est en effet cruciale pour pouvoir prédire l'abondance des différentes molécules, et donc l'évolution globale de la composition moléculaire. Dans ce contexte, des modèles astrophysiques sont développés, prenant en compte ces différentes contributions, en interaction avec les rayonnements en photons et particules produits par les étoiles environnantes, pour les différentes régions de l'espace [85,86]. Ces modèles sont fondés sur la description statistique des processus en jeu, et incluent notamment des données expérimentales de laboratoire. Les études menées ici renseignent directement sur l'aspect non-stationnaire des processus. Plus encore, nous avons pu en extraire des lois d'évolution générales pour les PAHs, qui sont ainsi paramétrisées et peuvent servir pour une description plus complète. Les durées de vie mesurées pour les bandes de corrélation ne coïncident ainsi pas avec une évolution intuitive pour les molécules, qui

supposerait une diminution des temps de vie avec la taille du système. On peut alors voir que pour les PAHs de plus grande taille, les durées de vie plus longues peuvent permettre une plus grande exploration de la surface d'énergie potentielle de la bande de corrélation, permettant éventuellement le couplage avec des états directement dissociatifs, dont la contribution n'est pas prise en compte dans les modèles statistiques actuels. Alors que nos mesures montrent que ce comportement ne semble pas être présent en dehors de ces bandes de par les temps très rapides de dispersion vibrationnelle, une description multiélectronique pourrait être incorporée aux modèles d'astrophysique pour inclure ce type de processus.

Bibliographie

1. F. Krausz and M. Ivanov, "Attosecond Physics," *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163–234 (2009).
2. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz, "Time-Resolved Atomic Inner-Shell Spectroscopy," *Nature* **419**, 803–807 (2002).
3. M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Müller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, "Attosecond Real-Time Observation of Electron Tunnelling in Atoms," *Nature* **446**, 627–632 (2007).
4. E. Goulielmakis, Z.-H. Loh, A. Wirth, R. Santra, N. Rohringer, V. S. Yakovlev, S. Zherebtsov, T. Pfeifer, A. M. Azzeer, M. F. Kling, S. R. Leone, and F. Krausz, "Real-Time Observation of Valence Electron Motion," *Nature* **466**, 739–743 (2010).
5. E. Gagnon, P. Ranitovic, X.-M. Tong, C. L. Cocke, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and A. S. Sandhu, "Soft X-ray-Driven Femtosecond Molecular Dynamics," *Science* **317**, 1374–1378 (2007).
6. G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking, "Electron Localization Following Attosecond Molecular Photoionization," *Nature* **465**, 763–766 (2010).
7. H. Timmers, N. Shivaram, and A. Sandhu, "Ultrafast Dynamics of Neutral Superexcited Oxygen: A Direct Measurement of the Competition between Autoionization and Predissociation," *Phys. Rev. Lett.* **109**, 173001 (2012).
8. X. Zhou, P. Ranitovic, C. W. Hogle, J. H. D. Eland, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, "Probing and Controlling Non-Born–Oppenheimer Dynamics in Highly Excited Molecular Ions," *Nat. Phys.* **8**, 232–237 (2012).
9. L. Belshaw, F. Calegari, M. J. Duffy, A. Trabattoni, L. Poletto, M. Nisoli, and J. B. Greenwood, "Observation of Ultrafast Charge Migration in an Amino Acid," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3751–3754 (2012).
10. Ch. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M. J. J. Vrakking, K. Klünder, M. Miranda, C. L. Arnold, T. Fordell, A. L'Huillier, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, M. P. Dinh, E. Suraud, P.-G. Reinhard, V. Despré, M. A. L. Marques, and F. Lépine, "Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 033001 (2013).
11. F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli, "Ultrafast Electron Dynamics in Phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses," *Science* **346**, 336–339 (2014).
12. A. Marciniak, V. Despré, T. Barillot, A. Rouzée, M. C. E. Galbraith, J. Klei, C.-H. Yang, C. T. L. Smeenk, V. Lorient, S. N. Reddy, A. G. G. M. Tielens, S. Mahapatra, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, and F. Lépine, "XUV Excitation Followed by Ultrafast Non-Adiabatic Relaxation in PAH Molecules as a Femto-Astrochemistry Experiment," *Nat. Commun.* **6**, 7909 (2015).
13. E. P. Månsson, S. De Camillis, M. C. Castrovilli, M. Galli, M. Nisoli, F. Calegari, and J. B. Greenwood, "Ultrafast Dynamics in the DNA Building Blocks Thymidine and Thymine Initiated by Ionizing Radiation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19815–19821 (2017).
14. M. C. E. Galbraith, C. T. L. Smeenk, G. Reitsma, A. Marciniak, V. Despré, J. Mikosch, N. Zhavoronkov, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, and F. Lépine, "XUV-Induced Reactions in Benzene on sub-10 fs Timescale: Nonadiabatic Relaxation and Proton Migration," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 19822–19828 (2017).
15. M. C. E. Galbraith, S. Scheit, N. V. Golubev, G. Reitsma, N. Zhavoronkov, V. Despré, F. Lépine, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, O. Kornilov, H. Köppel, and J. Mikosch, "Few-Femtosecond Passage of Conical Intersections in the Benzene Cation," *Nat. Commun.* **8**, 1018 (2017).
16. M. C. Castrovilli, A. Trabattoni, P. Bolognesi, P. O'Keeffe, L. Avaldi, M. Nisoli, F. Calegari, and R. Cireasa, "Ultrafast Hydrogen Migration in Photoionized Glycine," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6012–6016 (2018).
17. M. Lara-Astiaso, M. Galli, A. Trabattoni, A. Palacios, D. Ayuso, F. Frassetto, L. Poletto, S. De Camillis, J. Greenwood, P. Decleva, I. Tavernelli, F. Calegari, M. Nisoli, and F. Martín,

- "Attosecond Pump–Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4570–4577 (2018).
18. A. Marciniak, K. Yamazaki, S. Maeda, M. Reduzzi, V. Despré, M. Hervé, M. Meziane, T. A. Niehaus, V. Loriot, A. I. Kuleff, B. Schindler, I. Compagnon, G. Sansone, and F. Lépine, "Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6927–6933 (2018).
 19. A. Marciniak, V. Despré, V. Loriot, G. Karras, M. Hervé, L. Quintard, F. Catoire, C. Joblin, E. Constant, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Electron Correlation Driven Non-Adiabatic Relaxation in Molecules Excited by an Ultrashort Extreme Ultraviolet Pulse," *Nat. Commun.* **10**, 337 (2019).
 20. L. Drescher, G. Reitsma, T. Witting, S. Patchkovskii, J. Mikosch, and M. J. J. Vrakking, "State-Resolved Probing of Attosecond Timescale Molecular Dipoles," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 265–269 (2019).
 21. F. Lépine, M. Y. Ivanov, and M. J. J. Vrakking, "Attosecond Molecular Dynamics: Fact or Fiction?," *Nat. Photonics* **8**, 195–204 (2014).
 22. M. Vacher, M. J. Bearpark, M. A. Robb, and J. P. Malhado, "Electron Dynamics upon Ionization of Polyatomic Molecules: Coupling to Quantum Nuclear Motion and Decoherence," *Phys. Rev. Lett.* **118**, 083001 (2017).
 23. V. Despré, N. V. Golubev, and A. I. Kuleff, "Charge Migration in Propiolic Acid: A Full Quantum Dynamical Study," *Phys. Rev. Lett.* **121**, 203002 (2018).
 24. C. Arnold, O. Vendrell, R. Welsch, and R. Santra, "Control of Nuclear Dynamics through Conical Intersections and Electronic Coherences," *Phys. Rev. Lett.* **120**, 123001 (2018).
 25. G. Reitsma, J. Hummert, J. Dura, V. Loriot, M. J. J. Vrakking, F. Lépine, and O. Kornilov, "Delayed Relaxation of Highly Excited Cationic States in Naphthalene," *J. Phys. Chem. A* **123**, 3068–3073 (2019).
 26. P. A. Clark, F. Brogli, and E. Heilbronner, "The π -Orbital Energies of the Acenes," *Helv. Chim. Acta* **55**, 1415–1428 (1972).
 27. H. W. Jochims, H. Baumgartel, and S. Leach, "Structure-dependent Photostability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations: Laboratory Studies and Astrophysical Implications," *Astrophys. J.* **512**, 500–510 (1999).
 28. G. Mallocci, C. Joblin, and G. Mulas, "Theoretical Evaluation of PAH Dication Properties," *Astron. Astrophys.* **462**, 627–635 (2007).
 29. S. Knippenberg and M. S. Deleuze, "Correlation Effects in the Valence Ionization Spectra of Large Conjugated Molecules: p-Benzoquinone, Anthracenequinone and Pentacenequinone," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **178–179**, 61–79 (2010).
 30. A. I. S. Holm, H. A. B. Johansson, H. Cederquist, and H. Zettergren, "Dissociation and Multiple Ionization Energies for Five Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *J. Chem. Phys.* **134**, 044301 (2011).
 31. G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, and A. Mattoni, "Electronic and Optical Properties of Families of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Systematic (time-Dependent) Density Functional Theory Study," *Chem. Phys.* **384**, 19–27 (2011).
 32. A. G. G. M. Tielens, "The Molecular Universe," *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1021–1081 (2013).
 33. A. G. G. M. Tielens, "Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **46**, 289–337 (2008).
 34. E. Peeters, S. Hony, C. Van Kerckhoven, A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, and C. W. Bauschlicher, "The Rich 6 to 9 μm Spectrum of Interstellar PAHs," *Astron. Astrophys.* **390**, 1089–1113 (2002).
 35. J. Zhen, P. Castellanos, D. M. Paardekooper, H. Linnartz, and A. G. G. M. Tielens, "Laboratory Formation of Fullerenes from PAHs: Top-down Interstellar Chemistry," *Astrophys. J.* **797**, L30 (2014).
 36. A. L. F. de Barros, A. L. Mattioda, A. Ricca, G. A. Cruz-Diaz, and L. J. Allamandola, "Photochemistry of Coronene in Cosmic Water Ice Analogs at Different Concentrations," *Astrophys. J.* **848**, 112 (2017).
 37. J. Zhen, P. Castellanos, D. M. Paardekooper, N. Ligterink, H. Linnartz, L. Nahon, C. Joblin, and A. G. G. M. Tielens, "Laboratory Photo-Chemistry of PAHs: Ionization Versus Fragmentation," *Astrophys. J.* **804**, L7 (2015).

38. J. Zhen, S. R. Castillo, C. Joblin, G. Mulas, H. Sabbah, A. Giuliani, L. Nahon, S. Martin, J.-P. Champeaux, and P. M. Mayer, "VUV Photo-Processing of PAH Cations: Quantitative Study on the Ionization Versus Fragmentation Processes," *Astrophys. J.* **822**, 113 (2016).
39. B. West, S. Rodriguez Castillo, A. Sit, S. Mohamad, B. Lowe, C. Joblin, A. Bodi, and P. M. Mayer, "Unimolecular Reaction Energies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Ions," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 7195–7205 (2018).
40. V. Lorient, A. Marciniak, L. Quintard, V. Despré, B. Schindler, I. Compagnon, B. Concina, G. Celep, C. Bordas, F. Catoire, E. Constant, and F. Lépine, "Resolving XUV Induced Femtosecond and Attosecond Dynamics in Polyatomic Molecules with a Compact Attosecond Beamline," *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 012006 (2015).
41. M. M. Harb, S. Cohen, E. Papalazarou, F. Lépine, and C. Bordas, "Transfer-Matrix-Based Method for an Analytical Description of Velocity-Map-Imaging Spectrometers," *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 125111 (2010).
42. 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**, 3477–3484 (1997).
43. C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D. L. Huestis, "Photoelectron Imaging Spectrometry: Principle and Inversion Method," *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2257–2268 (1996).
44. V. Lorient, L. Quintard, G. Karras, A. Marciniak, F. Catoire, M. Hervé, I. Compagnon, G. Renois-Predelus, B. Schindler, B. Concina, G. Celep, R. Brédy, C. Bordas, F. Lépine, and E. Constant, "Time-Resolved and Spectrally Resolved Ionization with a Single Ultrashort XUV-IR Beamline," *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, A67 (2018).
45. W. C. Wiley and I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150–1157 (1955).
46. Y. Lu, Z. X. He, J. N. Cutler, S. H. Southworth, W. C. Stolte, and J. A. R. Samson, "Dissociative Photoionization Study of O₂," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **13** (1998).
47. A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark, "Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy," *Chem. Rev.* **104**, 1719–1758 (2004).
48. A. Marciniak, "Dynamique Électronique Femtoseconde Et Sub-Femtoseconde D'édifices Moléculaires Complexes Super-Excités," Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2016).
49. R. Englman and J. Jortner, "The energy gap law for radiationless transitions in large molecules," *Mol. Phys.* **18**, 145–164 (1970).
50. W. Domcke, D. Yarkony, and H. Köppel, eds., *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, Advanced Series in Physical Chemistry No. v. 15 (World Scientific, 2004).
51. V. Despré, "Dynamique Électronique À L'échelle Attoseconde Et Femtoseconde En Physique Moléculaire: Une Approche Ab-Initio," Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2015).
52. M. S. Deleuze, A. B. Trofimov, and L. S. Cederbaum, "Valence One-Electron and Shake-up Ionization Bands of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. I. Benzene, Naphthalene, Anthracene, Naphthacene, and Pentacene," *J. Chem. Phys.* **115**, 5859–5882 (2001).
53. J. Schirmer, A. B. Trofimov, and G. Stelter, "A Non-Dyson Third-Order Approximation Scheme for the Electron Propagator," *J. Chem. Phys.* **109**, 4734–4744 (1998).
54. A. I. Kuleff, J. Breidbach, and L. S. Cederbaum, "Multielectron Wave-Packet Propagation: General Theory and Application," *J. Chem. Phys.* **123**, 044111 (2005).
55. L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen, "Correlation Effects in the Ionization of Molecules: Breakdown of the Molecular Orbital Picture," *Adv. Chem. Phys.* **65**, 115–159 (1986).
56. G. A. Worth and L. S. Cederbaum, "Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127–158 (2004).
57. H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, "The Multi-Configurational Time-Dependent Hartree Approach," *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73–78 (1990).

58. D. A. Hagan and J. H. D. Eland, "Formation and Decay of Doubly Charged Ions from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds," *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **5**, 512–517 (1991).
59. S. Maclot, J. Lahl, J. Peschel, H. Wikmark, P. Rudawski, F. Brunner, H. Coudert-Alteirac, S. Indrajith, B. A. Huber, S. Díaz-Tendero, N. F. Aguirre, P. Rousseau, and P. Johnsson, "Dissociation Dynamics of the Diamondoid Adamantane Upon Photoionization by XUV Femtosecond Pulses," *Sci. Rep.* **10**, 2884 (2020).
60. K. Hansen, J. U. Andersen, P. Hvelplund, S. P. Møller, U. V. Pedersen, and V. V. Petrunin, "Observation of a $1/t$ Decay Law for Hot Clusters and Molecules in a Storage Ring," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 123401 (2001).
61. J. U. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, "Thermionic Emission from Clusters," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, R1 (2002).
62. J. U. Andersen, H. Cederquist, J. S. Forster, B. A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S. Brondsted Nielsen, U. V. Pedersen, H. T. Schmidt, S. Tomita, and H. Zettergren, "Power-Law Decay of Collisionally Excited Amino Acids and Quenching by Radiative Cooling," *Eur. Phys. J. D* **25**, 139–148 (2003).
63. S. Martin, J. Bernard, R. Brédy, B. Concina, C. Joblin, M. Ji, C. Ortega, and L. Chen, "Fast Radiative Cooling of Anthracene Observed in a Compact Electrostatic Storage Ring," *Phys. Rev. Lett.* **110**, 063003 (2013).
64. M. S. Deleuze and L. S. Cederbaum, "Formation of Satellite Bands in the Ionization Spectra of Extended Systems," *Phys. Rev. B* **53**, 13326–13339 (1996).
65. A. Golod, M. S. Deleuze, and L. S. Cederbaum, "Valence Correlation Bands of Model Oligomers of Polyethylene: A Green's Function Study by the Band-Lanczos Approach," *J. Chem. Phys.* **110**, 6014–6024 (1999).
66. M. S. Deleuze, M. G. Giuffreda, J.-P. François, and L. S. Cederbaum, "Valence One-Electron and Shake-up Ionization Bands of Carbon Clusters. I. The C_n ($n=3,5,7,9$) Chains," *J. Chem. Phys.* **111**, 5851–5865 (1999).
67. M. S. Deleuze and L. S. Cederbaum, "The New Challenges of the Theory of Ionization for Polymers and Solids," in *Advances in Quantum Chemistry* (Elsevier, 1999), Vol. 35, pp. 77–94.
68. A. B. Trofimov, J. Schirmer, V. B. Kobychev, A. W. Potts, D. M. P. Holland, and L. Karlsson, "Photoelectron Spectra of the Nucleobases Cytosine, Thymine and Adenine," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 305–329 (2006).
69. G. V. Hartland, "Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures," *Chem. Rev.* **111**, 3858–3887 (2011).
70. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The Electronic Properties of Graphene," *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
71. K. J. Tielrooij, J. C. W. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, and F. H. L. Koppens, "Photoexcitation Cascade and Multiple Hot-Carrier Generation in Graphene," *Nat. Phys.* **9**, 248–252 (2013).
72. J. C. W. Song, K. J. Tielrooij, F. H. L. Koppens, and L. S. Levitov, "Photoexcited Carrier Dynamics and Impact-Excitation Cascade in Graphene," *Phys. Rev. B* **87**, 155429 (2013).
73. S. W. J. Scully, E. D. Emmons, M. F. Gharaibeh, R. A. Phaneuf, A. L. D. Kilcoyne, A. S. Schlachter, S. Schippers, A. Müller, H. S. Chakraborty, M. E. Madjet, and J. M. Rost, "Photoexcitation of a Volume Plasmon in C_{60} Ions," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065503 (2005).
74. M. S. Deleuze, M. G. Giuffreda, and L. S. Cederbaum, "Valence One-Electron and Shake-up Ionization Bands of Carbon Clusters. II. The C_n ($n=4,6,8,10\dots$) Rings," *J. Chem. Phys.* **112**, 14 (2000).
75. M. S. Deleuze, M. G. Giuffreda, J.-P. François, and L. S. Cederbaum, "Ionization Bands and Electron Affinities of Mixed Boron–Nitrogen B_nN_n Clusters ($n = 3,4,5$)," *J. Phys. Chem. A* **104**, 1588–1596 (2000).
76. M. Hervé, V. Despré, P. Castellanos Nash, V. Loriot, A. Boyer, A. Scognamiglio, G. Karras, R. Brédy, E. Constant, A. G. G. M. Tielens, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Ultrafast Dynamics of Correlation Bands Following XUV Molecular Photoionization," *Nat. Phys.* (2020).

-
77. B. West, F. Useli-Bacchitta, H. Sabbah, V. Blanchet, A. Bodi, P. M. Mayer, and C. Joblin, "Photodissociation of Pyrene Cations: Structure and Energetics from $C_{16}H_{10}^+$ to C_{14}^+ and Almost Everything in Between," *J. Phys. Chem. A* **118**, 7824–7831 (2014).
 78. M. H. Stockett, H. Zettergren, L. Adoui, J. D. Alexander, U. Bērziņš, T. Chen, M. Gatchell, N. Haag, B. A. Huber, P. Hvelplund, A. Johansson, H. A. B. Johansson, K. Kulyk, S. Rosén, P. Rousseau, K. Stöckel, H. T. Schmidt, and H. Cederquist, "Nonstatistical Fragmentation of Large Molecules," *Phys. Rev. A* **89**, 032701 (2014).
 79. T. Chen, M. Gatchell, M. H. Stockett, J. D. Alexander, Y. Zhang, P. Rousseau, A. Domaracka, S. Maclot, R. Delaunay, L. Adoui, B. A. Huber, T. Schlathölter, H. T. Schmidt, H. Cederquist, and H. Zettergren, "Absolute Fragmentation Cross Sections in Atom-Molecule Collisions: Scaling Laws for Non-Statistical Fragmentation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules," *J. Chem. Phys.* **140**, 224306 (2014).
 80. M. H. Stockett, M. Gatchell, T. Chen, N. de Ruelle, L. Giacomozzi, M. Wolf, H. T. Schmidt, H. Zettergren, and H. Cederquist, "Threshold Energies for Single-Carbon Knockout from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4504–4509 (2015).
 81. J. H. Gross, "Principles of Ionization and Ion Dissociation," in *Mass Spectrometry* (Springer Berlin Heidelberg, 2011), pp. 21–66.
 82. F. Lépine and C. Bordas, "Time-Dependent Spectrum of Thermionic Emission from Hot Clusters: Model and Example of C_{60} ," *Phys. Rev. A* **69**, 053201 (2004).
 83. H. W. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, S. Tobita, and S. Leach, "Size Effects on Dissociation Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations: Laboratory Studies and Astrophysical Implications," *Astrophys. J.* **420**, 307–317 (1994).
 84. H. Timmers, Z. Li, N. Shivaram, R. Santra, O. Vendrell, and A. Sandhu, "Coherent Electron Hole Dynamics Near a Conical Intersection," *Phys. Rev. Lett.* **113**, 113003 (2014).
 85. R. Visser, V. C. Geers, C. P. Dullemond, J.-C. Augereau, K. M. Pontoppidan, and E. F. van Dishoeck, "PAH Chemistry and IR Emission from Circumstellar Disks," *Astron. Astrophys.* **466**, 229–241 (2007).
 86. J. Montillaud, C. Joblin, and D. Toubanc, "Evolution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Photodissociation Regions: Hydrogenation and Charge States," *Astron. Astrophys.* **552**, A15 (2013).

Chapitre III

Dynamique dans les Ions Moléculaires : Processus Fondamentaux dans les Systèmes Complexes

Sommaire

Introduction	110
I. Couplage des Outils de Chimie Analytique avec les Sources Femtosecondes	112
1. Adaptation d'un instrument de type triple quadripôle pour un couplage laser.....	112
2. Spectroscopie d'action femtoseconde de cyanines chargées.....	117
a. Spectres d'action dépendant du micro-environnement	117
b. Compréhension du rôle du micro-environnement des cyanines.....	121
3. Couplage d'un dispositif pompe-sonde UV-Visible avec le triple quadripôle.....	124
a. Mécanisme d'ionisation et fragmentation multiphotonique de la réserpine protonée.....	124
b. Dynamique de la réserpine protonée après excitation UV-Visible	131
II. Contrôle de la Dynamique Photo-induite par Couplage $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$ et Transfert de Charge dans les Peptides	140
1. Contexte de l'étude.....	140
2. Transfert de charge dans les peptides sodiatés	140
3. Calculs <i>ab initio</i> de la structure électronique des peptides sodiatés.....	145
4. Séparation des effets de stabilisation dans le transfert de charge des peptides chargés	149
III. Dynamique Induite par Rayonnement XUV dans les Ions Moléculaires.....	154
1. Dispositif à haut flux XUV pour l'étude d'ions moléculaires.....	154
2. Étude statique d'interaction de la réserpine protonée avec les impulsions XUV	156
3. Dynamique de charge femtoseconde dans la réserpine protonée après ionisation XUV	158
4. Mécanismes de fragmentation et d'ionisation suite à l'interaction de protéines avec le rayonnement XUV	162
IV. Conclusions et Perspectives sur le Couplage entre Impulsions XUV et Outils de Chimie Analytique	168

Bibliographie..... 170

Introduction

L'interaction de systèmes moléculaires avec des rayonnements de haute énergie concerne de nombreux domaines. On retrouve par exemple des molécules organiques et des nanoparticules dans les scintillateurs, où les rayonnements énergétiques sont convertis en lumière visible pour être détectés [1], ou encore des biomolécules (comme les protéines ou bien les constituants élémentaires de l'ADN, en interaction avec leur environnement...) impliquées dans les mécanismes de dommage radiatif, qui conduisent à des modifications irréversibles à l'échelle moléculaire avec des conséquences directes sur les processus du vivant [2]. La compréhension de ces différents processus à l'échelle atomique nécessite une source contrôlée de haute énergie, mais également l'identification des différentes entités responsables des mécanismes en jeu. Ainsi, les dommages de l'ADN par rayonnement ionisant sont notamment induits par l'attachement dissociatif d'électrons créés à une énergie inférieure à 20 eV, et issus majoritairement de l'ionisation de l'eau environnante [3].

Dans ce contexte, le rayonnement X ou XUV produit par les sources de génération d'harmoniques d'ordre élevé apparaît comme un nouvel outil pour appréhender ces phénomènes. L'énergie de photon élevée y est en effet associée à des durées d'impulsions ultracourtes, ce qui permet d'aborder ces problématiques d'un point de vue dynamique. Le chapitre précédent a par exemple montré la pertinence des impulsions XUV ultracourtes pour explorer de nouveaux processus fondamentaux dans les molécules polyatomiques. Ces expériences ont alors permis une interaction avec de nouvelles communautés comme l'astrochimie, où l'évolution temporelle des molécules carbonées photo-excitées est d'un grand intérêt. Les nouveaux processus abordés ont cependant été mis en évidence dans des systèmes moléculaires qui restent « modèles », ce qui montre que les développements de l'atmosphère moléculaire en lien avec d'autres domaines de recherche plus « appliqués », de la chimie ou la biologie, ne font que commencer. Poursuivre cet objectif de lien avec d'autres domaines tels que ceux évoqués auparavant, afin d'en explorer les processus fondamentaux à l'échelle atomique, est un des buts de la recherche menée par notre groupe.

Dans ce cadre, les systèmes d'intérêt ne sont pas limités aux familles de molécules modèles, que sont entre autres les PAHs, bases de l'ADN, etc., et possèdent une complexité intrinsèque : il peut s'agir de systèmes de grande taille, comme les nanoparticules dans les scintillateurs, les protéines ou les fragments d'ADN dans le cas du dommage radiatif, qui peuvent être par ailleurs fragiles lorsque l'on s'intéresse par exemple à des molécules organiques comme celles utilisées comme sensibilisateurs dans le traitement du cancer [4]. De surcroît, un grand nombre de biomolécules et de systèmes organiques ou inorganiques sont chargés dans leur environnement naturel : les nucléotides, chargés négativement, ou les complexes métalliques, comme par exemple certaines métalloporphyrines présentes dans l'hémoglobine, en sont des illustrations. L'ensemble de ces caractéristiques rendent très difficile, voire impossible, leur production en phase gaz par simple évaporation, de façon polyvalente, dans les dispositifs actuels couplés aux sources XUV ultracourtes. Néanmoins, ces propriétés en font également des systèmes d'un grand attrait d'un point de vue fondamental, où les effets de flexibilité structurelle, de charge naturelle soulèvent de nouvelles interrogations sur les dynamiques que l'on peut étudier.

Afin de pouvoir explorer ces problématiques, nous avons donc entrepris de développer un couplage entre les sources XUV ultracourtes et une source de molécules en phase gaz, répondant aux critères imposés par les molécules évoquées auparavant en termes de fragilité, taille et charge. Ces critères sont très contraignants pour une production en phase gaz, et montrent également la nécessité de pouvoir étudier une large variété de systèmes moléculaires. Ainsi, l'un des outils les plus puissants pour combiner ces attentes est la source Électrospray (ESI, pour *ElectroSpray Ionization*), qui permet, à partir d'une molécule dissoute dans une solution, de la transférer en phase gaz sous forme chargée (positivement ou négativement), par évaporation du solvant [5,6]. Ses sources, issues de la chimie analytique, ont été initialement développées dans le but d'être un outil le plus universel possible de transfert de molécules en phase gaz, et sous forme chargée. En effet, une fois le solvant évaporé, l'ion

moléculaire peut être analysé par les techniques de spectrométrie de masse, ce qui permet l'identification du composé ainsi transféré, par son rapport masse sur charge (m/z) par exemple. Ces technologies sont désormais devenues commerciales, et une grande majorité des spectromètres de masse vendus comportent une source ESI, suivie d'optiques ioniques pour l'analyse des composés injectés, comme par exemple les trappes d'ions qui permettent une analyse toujours plus fine de la structure moléculaire [7]. Elles permettent donc, en chimie analytique, d'obtenir une information rapide et précise sur les molécules qui sont par exemple obtenues dans les protocoles de synthèse chimique, ou bien extraites de milieux biologiques.

En parallèle, les sources ESI ont été utilisées pour étudier les propriétés intrinsèques de molécules que l'on ne peut obtenir en phase gaz que de cette façon. Un grand nombre d'études se sont ainsi intéressées aux propriétés d'absorption de systèmes complexes produits par électrospray pour les comparer à leur comportement en solution [8], mais également pour révéler des comportements quantiques ne pouvant être observés autrement, notamment dans les anions [9]. Au sein de ce domaine de l'interaction entre lumière et ions produits par électrospray, des premières études de dynamiques résolues en temps ont été menées il y a 15 ans [10–12] sur des acides aminés protonés, suite auxquelles plusieurs dispositifs ont été développés à travers le monde [13–18]. Ces différents dispositifs ont par exemple permis, suivant des schémas pompe-sonde dans le domaine UV-Visible « traditionnel », l'étude de façon isolée des chromophores anioniques présents dans les protéines fluorescentes [19], ou encore la mise en évidence de cohérences intrinsèques dans les systèmes photocatalytiques à cation métallique [20], révélant la nécessité d'une compréhension fondamentale de ces systèmes ioniques. Ce type de développements sont cependant peu nombreux, principalement parce que les sources d'ions produisent des densités de molécules très faibles.

Dans l'ensemble de ces dispositifs, les ions produits par électrospray sont premièrement piégés dans une trappe, suite à quoi l'interaction avec les impulsions ultracourtes a lieu. Dans ce cadre, les technologies modernes des lasers ultrarapides appellent à redéfinir le couplage avec les sources d'ions moléculaires. En effet, les développements laser récents ont notamment fait émerger des sources femtosecondes intenses à haute cadence (allant de la dizaine de kHz à plusieurs MHz) [21,22], dépassant la rapidité électronique des trappes d'ions actuelles. Dans le but de développer un nouveau dispositif d'interaction entre ions et impulsions ultracourtes répondant à ces besoins, nous avons donc décidé de coupler les sources ultracourtes à haut taux de répétition avec un spectromètre de masse de type « triple quadripôle », comportant une source ESI. Ce type d'instrument, décrit par la suite, ne comporte pas de piège, ce qui est alors un atout pour les lasers à haute cadence. Le couplage proposé ici n'a cependant jamais été réalisé, et il a donc fallu le développer entièrement, depuis un instrument commercial. De plus, nous avons souhaité que ce couplage permette d'étendre les études résolues en temps au domaine XUV, dans l'objectif d'ouverture de l'atmosphère à de nouveaux domaines de recherche. Au cours de ce chapitre, ce développement sera présenté, et il a été de façon similaire à celui effectué ces dernières décennies dans le cas de l'interaction laser-ions dans les trappes. Nous avons dans un premier temps couplé le spectromètre de masse à des lasers femtosecondes dans le domaine UV-Visible, à des fins de spectroscopie puis de dynamique ultrarapide, avant de mener des études résolues en temps suite à l'excitation XUV. Plutôt que de choisir un système moléculaire en particulier auquel appliquer ces différentes expériences, chaque étape sera illustrée par l'étude d'une classe de molécules différente, abordant une problématique spécifique, dans le but de mettre en avant la large variété de questions pouvant être approchées par ce couplage. La première partie de ce chapitre présentera ainsi l'étape de couplage avec des lasers UV-Visible, où des résultats de spectres d'absorption en fonction d'un micro-environnement contrôlé, puis des expériences d'ionisation multiphotonique et de pompe-sonde sur des alcaloïdes complexes, seront montrés. Ces premières études, montrant les capacités du dispositif et son lien avec d'autres problématiques, seront suivies de résultats sur la dynamique induite par rayonnement UV dans les peptides, traitant notamment des questions de transfert de charge. Enfin, des études résolues en temps suite à l'excitation XUV de systèmes complexes seront présentées, apportant de nouveaux éléments sur la réponse dynamique suite à l'ionisation de molécules chargées.

I. Couplage des Outils de Chimie Analytique avec les Sources Femtosecondes

Afin d'étudier des dynamiques d'interaction entre impulsions XUV ultracourtes et ions moléculaires, le couplage entre la source d'ions choisie et les faisceaux femtosecondes est nécessaire. Nous avons choisi ici un type particulier de source, issue de la chimie analytique. Ce choix est guidé par la polyvalence des instruments analytiques, ainsi que par les performances qu'ils atteignent en termes de détection d'ions moléculaires, de contrôle et de diversité de la production, bien supérieures à ceux de sources plus simples comme les sources ECR (*Electron Cyclotron Resonance*). Le dispositif a été développé suivant plusieurs étapes, dans le but de montrer la variété des expériences ainsi réalisables. Cette première partie présentera donc l'adaptation à des expériences de spectroscopie statique, à un seul faisceau laser, puis à des études pompe-sonde, dans le domaine spectral UV-Visible. Ce sont ainsi des avancées successives vers le couplage avec les sources XUV harmoniques.

1. Adaptation d'un instrument de type triple quadripôle pour un couplage laser

La chimie analytique propose de nombreux types de spectromètres de masse commerciaux. En effet, les besoins analytiques en chimie ou biochimie sont très variés. Certaines applications nécessitent de détecter la masse des composés avec la plus grande précision possible, comme par exemple en protéomique où elle permet de caractériser la structure protéique. Des instruments comme l'Orbitrap ou les instruments FT-ICR (pour *Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance*) possèdent ainsi une résolution en masse permettant d'être sensible à la masse exacte des atomes des composés (qui change avec le ratio de protons et neutrons : on parle de résolution isotopique). Ces méthodes, tout comme les trappes d'ions, permettent de piéger les molécules sur des durées suffisamment longues pour les manipuler, via des processus de fragmentation par exemple, afin de gagner en information structurale. La sensibilité et l'utilisation d'une faible quantité de composé à analyser sont également des critères recherchés dans les applications. Certains besoins nécessitent en effet la détection de très faibles quantités de composé au sein d'une solution pouvant en contenir une multitude, faisant ainsi appel à des instruments de très haute sensibilité, et capables de délivrer un diagnostic rapide, comme les instruments à triple quadripôle ou bien à temps de vol. La résolution en masse y est alors moins importante, mais la cadence d'analyse est plus importante car aucune étape de remplissage de piège, de thermalisation ou encore de vidage du piège n'est nécessaire comparé aux spectromètres utilisant des pièges d'ions. L'interface avec d'autres méthodes d'activation ou de caractérisation, comme la chromatographie en phase liquide par exemple, est alors privilégié avec ces instruments. D'un autre côté, la quantité de composé qu'il est possible d'analyser est parfois très faible, et imposée par les méthodes d'extraction par exemple. Il faut alors faire appel à des sources en consommant peu comme les sources nano-électrospray.

Tous ces critères répondent ainsi à des besoins spécifiques d'analyse. Parmi ces technologies de spectrométrie de masse, nous avons choisi un instrument de type triple quadripôle pour développer un couplage laser-ions. Le spectromètre ainsi choisi est un Xevo TQ-S micro, de la compagnie Waters, dont le principe est présenté en figure 1.a. Il consiste en une source électrospray, dans laquelle est injectée la molécule d'intérêt en solution, qui passe à travers un capillaire micrométrique porté à une tension d'environ 3 kV. De l'azote gazeux est également injecté à 7 bar dans le capillaire, avec un débit typique de 200 L/h. Ces conditions vont produire un jet de gouttelettes chargées (grâce à la haute tension) contenant les ions à transférer, desquelles le solvant va s'évaporer par répulsion des charges et par action de l'azote. On obtient alors des ions moléculaires isolés, qui sont captés par un cône à environ 50 V, où une nouvelle injection d'azote est présente, visant à continuer l'élimination du solvant. Le solvant évaporé est pompé par les chambres de pompage différentiel, afin d'obtenir l'ion d'intérêt en phase gaz. La pression atteinte est alors de 1.10^{-5} mbar, permettant ainsi la manipulation des ions produits sans

risque de perte par collision avec les molécules de gaz résiduelles. De plus, le vide atteint permet l'utilisation d'optiques ioniques pour contrôler le faisceau d'ions produit, à des tensions atteignant le kilovolt, sans claquage. Les optiques ioniques de cet instrument sont des quadripôles, qui consistent en deux paires d'électrodes portées chacune à une tension qui est la somme d'une tension radiofréquence (à 1.4 MHz) et d'une tension continue de plusieurs centaines de volts. Les quadripôles permettent de guider les ions, mais également de ne sélectionner que les ions ayant un certain rapport masse sur charge (m/z) par choix des tensions appliquées [23,24]. L'instrument possède ici deux quadripôles (MS1 et MS2), situés au début et à la fin du trajet des ions, et séparés d'une cellule de collision (considérée comme le deuxième quadripôle dans l'appellation « triple quadripôle »). Le dernier quadripôle débouche sur un détecteur, constitué d'une dynode de conversion des ions en électrons, à une tension de 8 kV, suivie d'un écran en phosphore à 9 kV, qui convertit les électrons en photons, détectés ensuite par un photomultiplicateur. La vitesse des ions à travers l'instrument est typiquement de $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, pour un faisceau d'ion d'environ 1-2 mm de diamètre et une densité typique de $10^6 \text{ ions}/\text{cm}^3$. Dans des conditions typiques d'utilisation, l'instrument peut détecter des ions avec un rapport masse sur charge de 20 à 2000, en ayant une résolution en masse de 0.5, soit une capacité à détecter deux ions séparés d'une unité de masse atomique. L'instrument reçu était cependant un prototype, qui ne fonctionnait pas initialement. Avant tout couplage laser, il a donc fallu premièrement trouver des conditions de fonctionnement, puis vérifier les performances obtenues. Nous avons donc testé les différentes options de l'instrument, en suivant les protocoles de détection des spectromètres de masse.

Tout comme en chimie analytique, cet instrument peut permettre en premier lieu d'identifier les composants d'une solution. La figure 1.b montre par exemple le spectre, en mode dit « MS », d'une solution d'IR806, qui est une cyanine (dont la structure est représentée sur la figure 1.b). Dans ce mode, le quadripôle MS1 est passant, c'est-à-dire qu'il ne filtre pas les ions en fonction de leur rapport m/z . L'ensemble des espèces produites par la source ESI passent alors à travers MS1 et la cellule de collision. Le quadripôle MS2 sert quant à lui d'analyseur de ces espèces : il va les filtrer en fonction de leur rapport m/z . Les tensions de ce quadripôle sont ensuite balayées, permettant de mesurer les masses m/z présentes. On obtient ainsi un spectre de masse, où les espèces sont identifiées par leur rapport m/z (spectre bleu). Pour cette solution, on voit donc que la source ESI produit plusieurs ions, correspondant à l'association de différents contre-ions à la molécule initiale.

Ce mode reste cependant limité si l'on veut étudier en détail une espèce, car elle n'est jamais isolée des autres. Pour ce faire, le premier quadripôle MS1 doit être également filtrant : il ne sélectionne qu'une seule espèce par son rapport m/z , sans balayer les tensions. À la sortie de MS1, seuls les ions du rapport m/z sélectionné sont donc présents. Dans ce mode dit « MSMS », un balayage du quadripôle MS2 ne révèle que l'espèce en question, pure (spectre du milieu sur la figure 1.b). On peut alors, entre ces deux quadripôles, faire interagir les ions isolés par MS1 et mesurer les produits de cette interaction grâce à MS2. La cellule de collision a précisément ce rôle : il s'agit d'une cellule, remplie d'un gaz rare (ici l'argon, à une pression de $4\cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), dans laquelle les ions peuvent être accélérés par l'ajout d'une tension, et entrer ainsi en collision avec les atomes de gaz pour fragmenter. Les fragments produits par CID (*Collision-Induced Dissociation*) sont alors analysés par le quadripôle MS2 et permettent, dans des fins analytiques, de comprendre la structure de la molécule. Par exemple, le dernier spectre de masse sur la figure 1.b montre les fragments obtenus par CID pour $[\text{IR806.2H}]^+$, lorsque ces ions sont accélérés à 30 V. On peut y identifier des fragments caractéristiques de la structure, comme les pertes de groupements méthyles, ou un clivage au niveau du cycle indole. Ici, ces différents tests ont permis de valider le fonctionnement de l'instrument comme un dispositif normal de la spectrométrie de masse.

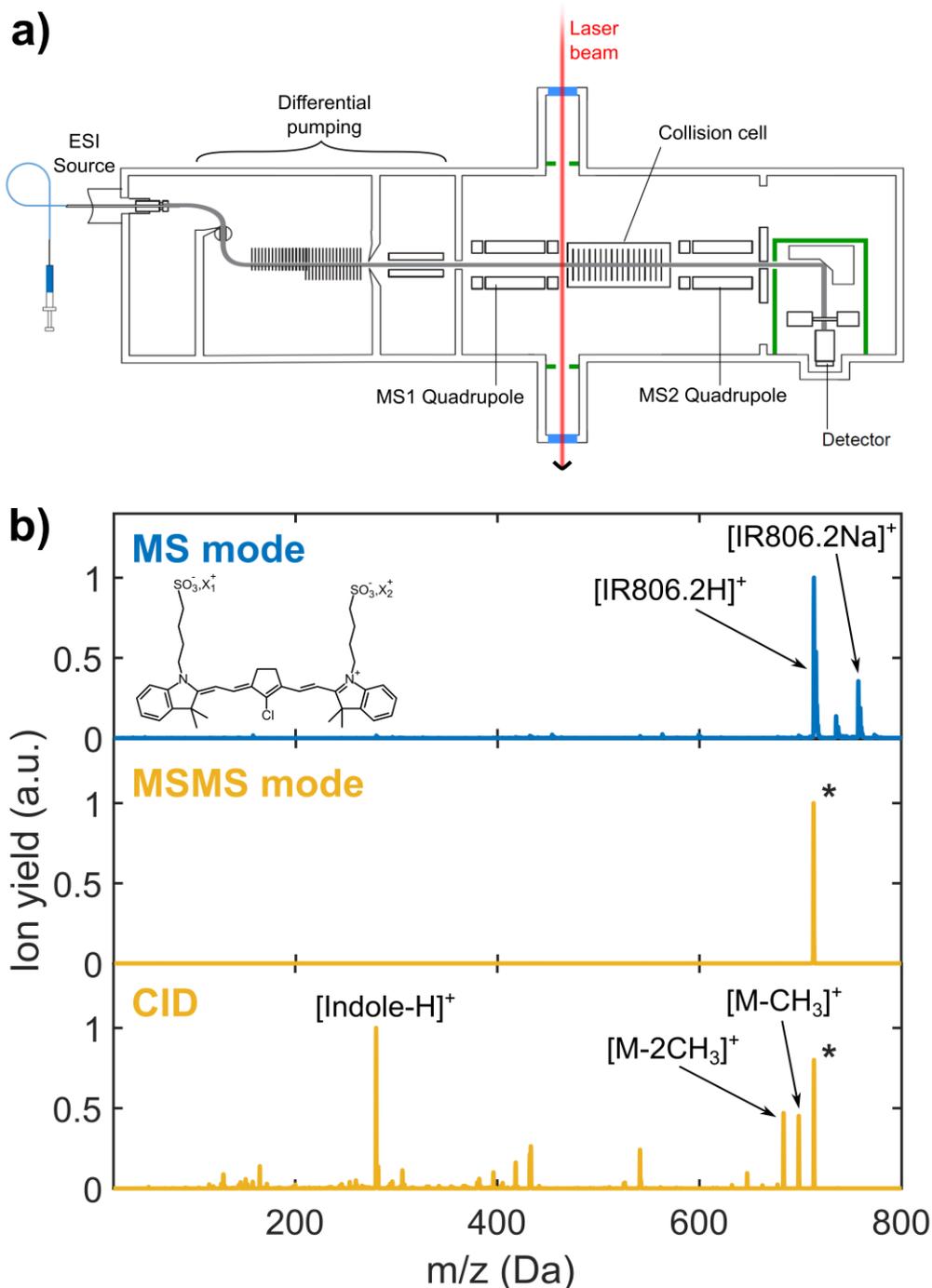


Figure 1. a) Schéma du principe du spectromètre triple quadripôle, modifié pour le couplage avec un laser (emprunté de la documentation du Xevo TQ-S micro et modifié). Il consiste en une source électrospray, suivie de chambres de pompage différentiel, éliminant le solvant résiduel et transférant les ions (faisceau gris) aux quadripôles. Le premier quadripôle (MS1) peut filtrer les ions produits, qui passent ensuite à travers une cellule de collision, et sont analysés en masse par le dernier quadripôle (MS2) avant d'arriver sur le détecteur. Des fenêtres ont été ajoutées pour permettre l'injection du faisceau laser après MS1, et les différents éléments de blindage optique (fentes, calfeutrage du détecteur) sont représentés en vert. b) Spectres de masse obtenus dans différents modes, qui vont constituer les observables des études de ce chapitre. Ici, le spectre en mode MS montre la composition d'une solution d'IR806, molécule dont la structure est représentée, et qui peut avoir différents contre-cations (X_1^+ et X_2^+ peuvent être H^+ ou Na^+ dans le cas présent). En mode MSMS, une seule espèce est sélectionnée par MS1, ici $[IR806.2H]^+$ (spectre du milieu, $X_1^+ = X_2^+ = H^+$). Elle peut alors être étudiée par CID, qui donne lieu à des fragments dont l'identification est indiquée, pour une énergie de collision de 30 V ici.

À partir de ces premières validations, la mise en place d'un couplage laser n'est cependant pas l'objectif initial de cet instrument, et un tel changement, non trivial, soulève beaucoup de questions. Dans le cadre de ce chapitre, le but était donc d'adapter le spectromètre afin de répondre à nos besoins. En particulier,

il a fallu déterminer une zone d'interaction avec le laser. Conceptuellement, le plus intéressant aurait été d'enlever la cellule de collision pour la remplacer par une zone d'interaction avec le laser, remplaçant ainsi la méthode de fragmentation. Mais cette approche est très compliquée à mettre en œuvre, car la cellule de collision est essentielle à la transmission des ions entre MS1 et MS2, sur plus de 10 cm, et l'enlever impliquerait donc un réarrangement trop important de l'instrument global. L'une des solutions possibles était donc de faire passer le faisceau à travers cette cellule, de façon colinéaire au faisceau d'ion ou non [25]. Cela impliquait toutefois des changements délicats de la cellule, comme son perçage ou l'adaptation de l'électronique servant au guidage d'ions. Il a donc été décidé de faire passer le faisceau laser à angle droit avec la direction des ions, soit entre MS1 et la cellule de collision, soit entre la cellule de collision et MS2. Dans ces zones, l'espace est très réduit : il s'agit de *pre-filters*, c'est-à-dire de quadripôles très courts et en mode passant, dont les électrodes sont espacées de 4 mm seulement. De plus, la proximité entre un faisceau laser intense (et donc un champ électrique important) et des électrodes portées à des tensions élevées et complexes (radiofréquences, rampes de balayage en tension...) n'assurait pas forcément que le couplage puisse fonctionner dans cet espace, le laser pouvant induire des perturbations du fonctionnement normal du spectromètre.

En première approche, nous avons donc voulu tester cette configuration de croisement perpendiculaire avant ou après la cellule de collision. Pour cela, l'instrument initial (figure 2.a) a été complètement démonté (figure 2.b) afin de percer la chambre à vide, et d'y ajouter des fenêtres optiques nécessaires à l'injection d'un faisceau laser (figure 2.c). Cette modification de la chambre à vide a également imposé de modifier l'installation électrique de l'instrument : celui-ci est conçu pour être compact, ce qui implique que les alimentations électriques des composants électroniques (optiques ioniques, source ESI...) sont disposées de façon optimale autour de l'enceinte sous vide. Ainsi, l'installation électrique d'alimentation a été réorganisée pour permettre l'injection d'un faisceau laser à travers la chambre à vide. Les premiers tests d'interaction laser ont alors pu être menés. Ils ont consisté à irradier la rhodamine B, un ion chargé positivement, à l'aide d'un laser nanoseconde à 532 nm, longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule en phase gaz [26]. Ces essais ont permis de montrer l'apparition de fragments issus de l'interaction avec le laser (photofragment indiqué sur la figure 2.d). Ce résultat est très encourageant, et permet notamment de montrer que ce couplage est capable de détecter les ions produits par l'interaction laser, ce qui était également incertain de par le choix des *pre-filters* comme zone d'interaction.

Les tests ont également révélé l'existence d'un « bruit laser », se traduisant par l'augmentation de la ligne de base sur le signal. Ce bruit est dû à la diffusion du laser dans toute la chambre de l'instrument, arrivant ainsi jusqu'au photomultiplicateur ultra-sensible du détecteur d'ions, qui est perturbé par toute lumière diffuse présente dans le spectromètre de masse. Un travail important de blindage optique du détecteur a donc été effectué : nous avons fortement renforcé les contours de ce détecteur par l'ajout de différentes enceintes. Des filtres optiques coupe-bande, bloquant la longueur d'onde du laser utilisé, ont également été placés devant le photomultiplicateur. Afin de limiter la diffusion du faisceau laser, des fentes ont été ajoutées sur le trajet optique à l'entrée de la chambre à vide, et les hublots optiques ont été éloignés au maximum de la zone d'interaction. Enfin, il a été choisi d'établir la zone d'interaction entre MS1 et la cellule de collision, car les tests d'interaction après la cellule de collision ont montré un bruit laser beaucoup plus important (de par la plus grande proximité avec le détecteur), ainsi qu'une quantité plus faible de photofragments. Comme nous allons le voir par la suite, toutes ces modifications permettent désormais l'injection de rayonnement allant de 800 nm aux longueurs d'ondes XUV. On peut également voir sur la figure 2.d que le pic de l'ion parent est fortement élargi, à cause de l'utilisation de l'instrument dans des conditions inhabituelles, nécessaires durant ces premiers tests pour observer des photofragments. Il a donc également fallu adapter et comprendre les conditions de fonctionnement du spectromètre de masse nécessaires à l'observation des produits de l'interaction laser, et les résultats présentés par la suite correspondent à ces conditions optimales.

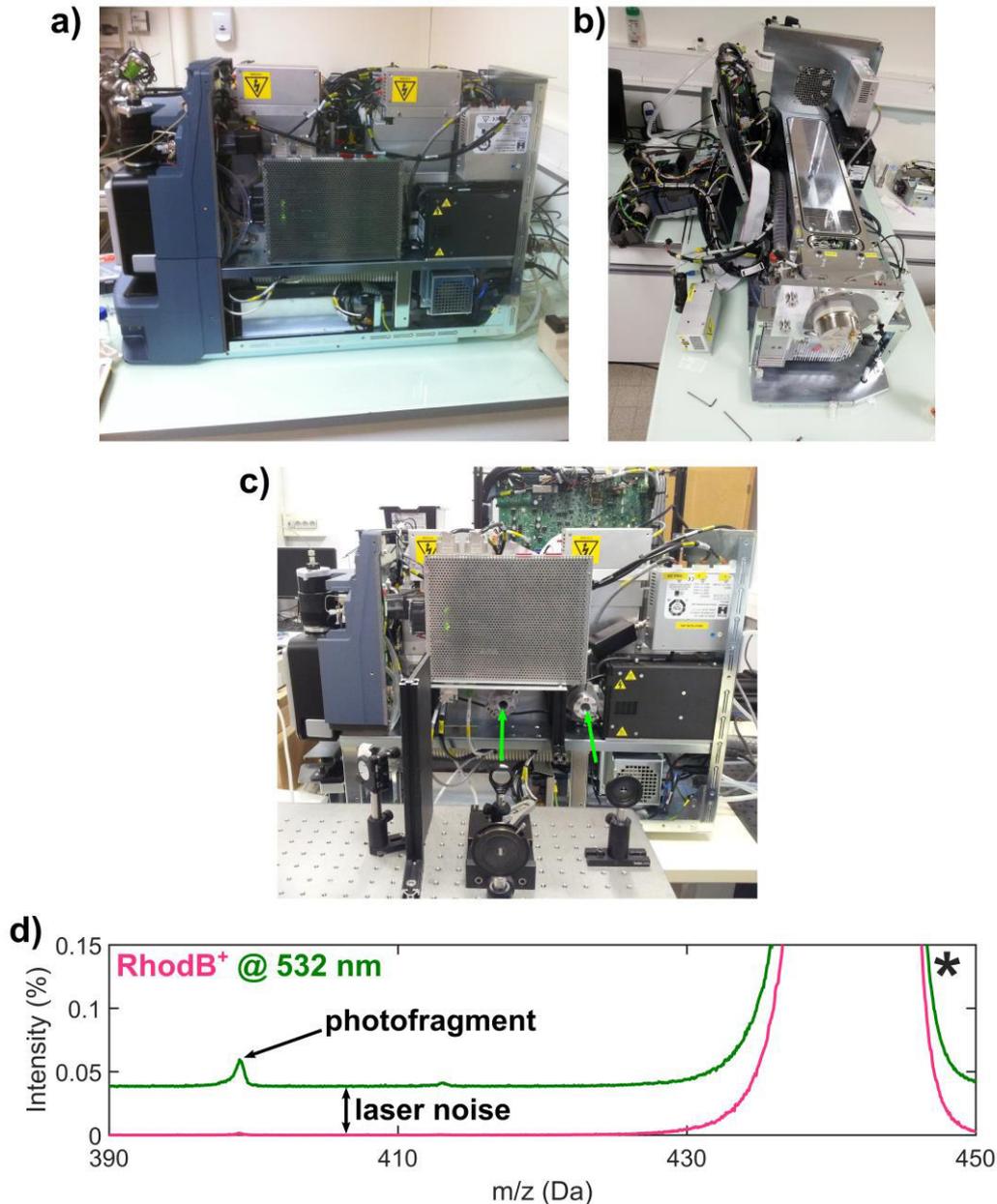


Figure 2. Développement du couplage entre un laser et le spectromètre de masse. a) Photo de l'instrument tel qu'il était initialement. b) Photo du bâti de l'instrument, après démontage complet pour usinage des passages optiques. c) Photo de l'instrument après réassemblage, et déplacement des boîtiers électroniques pour permettre l'injection d'un faisceau laser (flèches vertes). d) Premiers tests du couplage, consistant à irradier la rhodamine B, chargée positivement, avec un laser nanoseconde à 532 nm (1 W, 5 kHz). On voit alors un photofragment de faible intensité, une augmentation artificielle de la ligne de base à cause du bruit laser, et l'élargissement du pic de l'ion parent ($m/z=448$, indiqué par le marqueur *), dû à de mauvaises conditions d'utilisation de l'instrument pour observer des photofragments lors de ces premiers tests.

La configuration ainsi développée est représentée sur la figure 1.a : le faisceau d'ions en sortie de MS1, filtré en masse et donc constitué d'une seule espèce, croise le faisceau laser avant la cellule de collision. La cellule est maintenue à une tension accélératrice de 0 V afin d'induire le moins possible de fragmentation par CID. L'interaction avec le laser va produire des fragments, détectés par MS2 après passage dans la cellule de collision, servant ici uniquement de guide d'ions. L'observable que constitue la spectrométrie de masse est par ailleurs pleinement adaptée aux besoins de l'interaction laser-ion. Il s'agit en effet de l'observable primaire des technologies analytiques, et le couplage développé ici bénéficie de toute l'expertise technologique des industriels. De plus, l'absorption de rayonnement, de l'UV-Visible à l'XUV, va induire une fragmentation (ou une ionisation) des ions étudiés grâce au gain d'énergie apporté par les photons, que l'on va pouvoir détecter car les fragments ainsi créés seront

également chargés. Ce principe constitue le fondement de la spectroscopie d'action, où l'absorption d'un ion en phase gaz est détectée indirectement par sa fragmentation [27], et est l'un des savoir-faire du groupe [28]. De façon plus générale, il est étendu aux études pompe-sonde qui seront menées dans ce chapitre.

Les choix pris ici concernant la configuration expérimentale ont pour but de répondre aux développements modernes des lasers intenses. En effet, les technologies des lasers intenses, nécessaires à la génération d'harmoniques, évoluent en permanence, et l'un des efforts actuels concerne l'augmentation du taux de répétition de ces sources, tout en gardant des durées d'impulsions suffisamment courtes. Ainsi, les sources délivrant des impulsions de quelques dizaines de femtosecondes à des cadences atteignant les centaines de kHz permettent d'augmenter drastiquement les capacités d'études possibles, en diminuant par exemple les temps d'acquisition nécessaires. Dans ce cadre, le couplage avec un spectromètre à piège d'ions ne permettrait pas de profiter pleinement de ces développements. En effet, les études pompe-sonde nécessitent une interaction unique entre chaque molécule et un seul duo d'impulsions pompe-sonde, afin de certifier l'attribution des signaux observés au processus dynamique en jeu, et non à l'absorption issue de plusieurs impulsions provenant de différents duos d'impulsions. Les pièges d'ions, dont la vitesse d'analyse des ions est limitée autour de la milliseconde par les modules électroniques d'alimentation, semblent ainsi limiter les taux de répétition acceptables pour des études résolues en temps. À l'inverse, les technologies à triple quadripôle, où l'interaction se fait « on-the-fly » à la manière d'un jet de gaz, y sont parfaitement adaptées, de par la vitesse des ions. L'apport des lasers à haute cadence y est même un atout, palliant les faibles densités d'ions. Notamment, le spectromètre modifié dans cette étude possède une gamme de détection des ions très grande, sur environ six ordres de grandeur, car il répond initialement à des besoins de sensibilité. La détection de faibles quantités de fragments, résultant d'une corrélation entre densité d'ions faible (10^6 ions/cm³) et taux de photons XUV très bas des sources HHG (10^{8-9} photons/s), est alors envisageable grâce à cet instrument. Cette interaction « on-the-fly » est également un critère de choix pour le développement de méthodes d'analyses pouvant être intégrées à d'autres instruments. Par la suite, l'ensemble de ces concepts va être présenté, avec tout d'abord un couplage spectroscopique.

2. Spectroscopie d'action femtoseconde de cyanines chargées

a. Spectres d'action dépendant du micro-environnement

Dans cette partie, le couplage avec une source laser accordable a été réalisé, afin de mesurer le spectre d'absorption en phase gaz de cyanines chargées. Ces molécules sont des chromophores conjugués de type polyméthine, présentant une chaîne alternante de liaisons carbone-carbone simples et doubles, terminée par des hétérocycles. Leur spectre d'absorption électronique est alors très facilement modulable de l'UV à l'infrarouge proche par modification de la structure (longueur de chaîne, terminaisons, addition de substituants...) [29–31], ce qui en fait des systèmes d'un grand intérêt pour la photonique moléculaire ou l'imagerie biomédicale par exemple [32,33]. Le tableau 1 donne l'exemple des cyanines étudiées dans cette partie, IR797 et IR806, absorbant dans le proche infrarouge. On peut alors voir que ces systèmes sont par nature chargés lorsqu'ils sont mis en solution, avec la présence d'une charge positive délocalisée sur l'ensemble de la chaîne polyméthine et, dans le cas d'IR806, des groupements sulfonates négatifs. L'étude de leurs propriétés intrinsèques en l'absence de solvant ne peut donc se faire qu'en phase gazeuse ionique. Par ailleurs, les groupements sulfonates d'IR806 peuvent également être neutralisés par des contre-cations, et nous verrons par la suite que ceux-ci ont une influence sur l'absorption de l'espèce.

Molécule	Formule	Structure
[IR797] ⁺	C ₃₁ H ₃₄ N ₂ Cl ⁺	
[IR806.X ₁ X ₂] ^{+/-}	C ₃₇ H ₄₄ N ₂ S ₂ O ₆ ClX ₁ X ₂ ^{+/-} (X ₁ /X ₂ =∅, H, Na)	 [IR806] ⁻ : X ₁ ⁺ =X ₂ ⁺ =∅ [IR806.2H] ⁺ : X ₁ ⁺ =X ₂ ⁺ =H ⁺ [IR806.HNa] ⁺ : X ₁ ⁺ =H ⁺ , X ₂ ⁺ =Na ⁺ [IR806.2Na] ⁺ : X ₁ ⁺ =Na ⁺ , X ₂ ⁺ =Na ⁺

Tableau 1. Cyanines étudiées au cours de cette partie : IR797 et IR806. Leur formule brute et leur structure sont présentées ainsi que les différentes possibilités de contre-cations pour IR806.

Afin de mesurer leur spectre, le système laser qui a été utilisé est un oscillateur femtoseconde (Chameleon Ultra II de Coherent), délivrant des impulsions de 140 fs dont la longueur d'onde peut être accordée de 710 nm à 900 nm, et avec une énergie maximale de 50 nJ/impulsion. Son taux de répétition est de 80 MHz, ce qui représente une augmentation drastique par rapport aux lasers conventionnellement utilisés en spectroscopie d'action (limités à un taux de répétition de l'ordre du kHz). Le faisceau ainsi délivré est contrôlé en puissance par un prisme de Glan, puis est directement focalisé sur le point de croisement avec le faisceau d'ions par une lentille de distance focale égale à 50 cm. Le taux de répétition élevé va ici permettre d'augmenter la quantité d'ions interagissant par seconde avec le laser. Dans cette configuration, le diamètre du faisceau ainsi focalisé sur le faisceau d'ion est de 420 μm. Par ailleurs, la largeur spectrale des impulsions varie de 4 à 10 nm en fonction de la longueur d'onde centrale, et nous allons voir que cette résolution spectrale est suffisante dans le cas présent.

La figure 3 illustre le résultat obtenu dans le cas de l'ion [IR797]⁺. Cette molécule est ici dissoute à 150 μM dans un mélange 1:1 MeOH:H₂O. La solution ainsi préparée est ensuite injectée dans le spectromètre de masse et l'ion [IR797]⁺ est sélectionné par MS1 (m/z=469). En figure 3.a, le spectre de masse obtenu correspond à l'irradiation des ions par le laser à 760 nm à la sortie de MS1, suivie de l'analyse en rapport m/z par MS2. Il comprend à la fois l'ion initial, [IR797]⁺, ainsi que plusieurs fragments, qui sont absents sans irradiation. La présence de l'ion initial, dit parent, correspond à la différence majeure avec le chapitre II : les molécules de l'ion initial n'ayant pas interagi avec le laser sont quand même détectées de par leur charge, ce qui va permettre une caractérisation quantitative du taux d'interaction. Les photofragments observés, correspondant ici principalement à des pertes de groupements méthyles ou HCl, témoignent de la quantité de molécules ayant absorbé des photons : après absorption, l'énergie ainsi acquise permet de fragmenter la molécule. Afin de quantifier l'efficacité de l'absorption, on peut alors utiliser le taux de photofragmentation, défini comme la quantité de molécules ayant fragmenté divisée par la quantité de molécules initiales, c'est-à-dire sans irradiation laser, pouvant être reconstruite comme le signal total sur le spectre de masse :

$$Y = \frac{\sum I_{fragments}}{I_{parent} + \sum I_{fragments}} \quad (1)$$

où I_{parent} est l'intensité de l'ion parent, et $I_{fragments}$ représente l'intensité de chaque fragment. Ici, le taux représente le rendement de photofragmentation total, car l'intensité de tous les fragments est sommée. Le taux de fragmentation permet alors, à une longueur d'onde donnée, de mesurer indirectement l'absorbance. En faisant varier la longueur d'onde à puissance fixe, on peut construire le

spectre d'action, traduisant le spectre d'absorption en phase gaz ionique. Le résultat pour $[\text{IR797}]^+$ est présenté en figure 3.b, entre 720 nm et 870 nm : un maximum d'absorption est alors visible à 760 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 40 nm. Il s'agit ici de la position du premier état électronique excité en phase gaz.

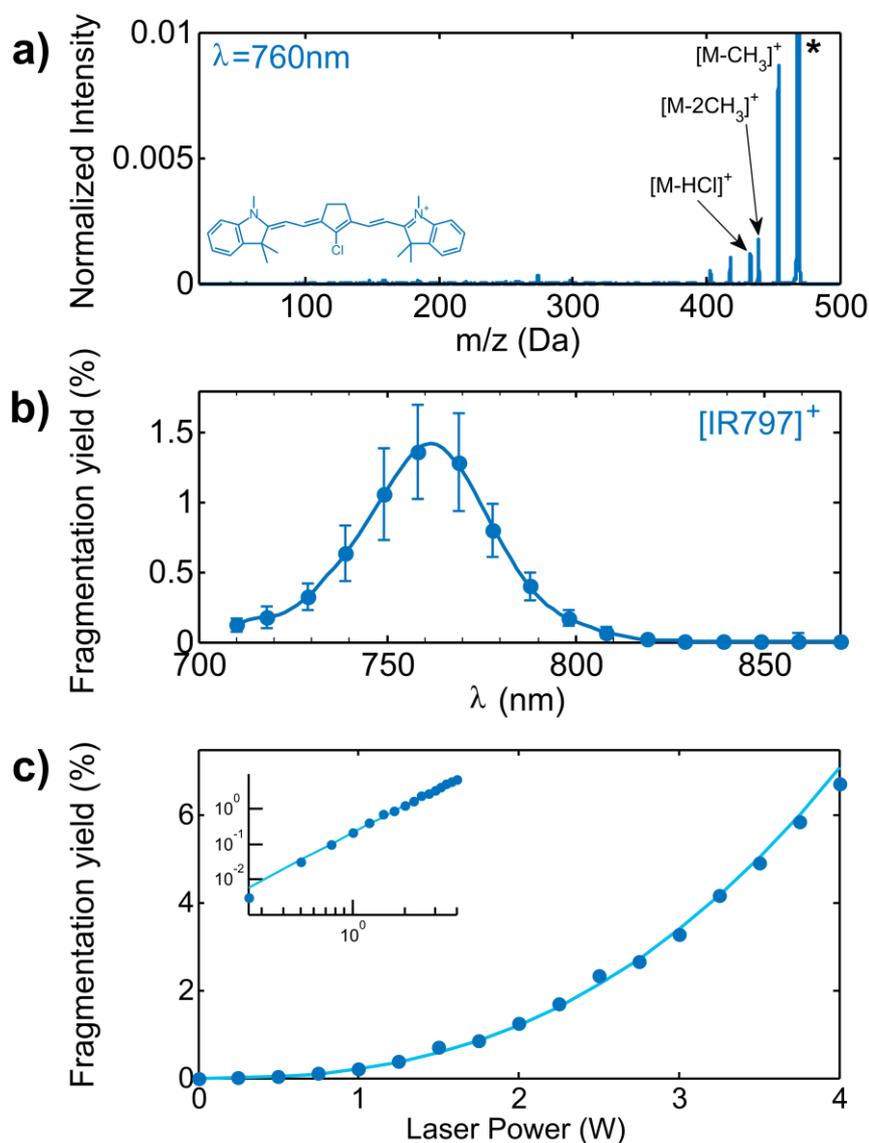


Figure 3. Interaction entre le laser et la molécule $[\text{IR797}]^+$. a) Spectre de masse obtenu après irradiation à 760nm, avec une puissance de 2 W, où les différents photofragments sont identifiés. Le parent ($m/z=469$) est indiqué par une étoile, et est la seule masse présente sur le spectre sans irradiation laser (le sommet de son pic n'est pas visible car un zoom est fait sur les faibles taux d'ions). b) Spectre d'action obtenu pour $[\text{IR797}]^+$, par intégration du taux de photofragmentation total à chaque longueur d'onde, à puissance constante de 2 W. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type du taux de photofragmentation sur un ensemble de 240 spectres de masse à chaque longueur d'onde. c) Taux de photofragmentation en fonction de la puissance du rayonnement incident, à 760 nm (points bleus). Cette évolution est ajustée par une loi polynomiale (courbe en bleu clair). L'encart correspond au même graphique, en échelle log-log.

Afin de comprendre plus en détail le mécanisme de photofragmentation, des études en fonction de la puissance laser ont été effectuées. En effet, la dépendance en puissance laser d'une grandeur comme le taux de photofragmentation informe sur le nombre de photons impliqués dans le processus. Le résultat est présenté en figure 3.c, à la longueur d'onde du maximum d'absorption. On peut alors observer une augmentation non linéaire, indiquant un processus à plusieurs photons. Un ajustement de la forme $Y =$

$A.P^n$, avec P la puissance laser et A une constante, donne alors $n=2.6\pm 0.1$, qui est le nombre de photons impliqués. Ce nombre, non entier, correspond au fait que certains fragments ont une dépendance à deux photons et d'autres à trois. Il montre cependant que la fragmentation globale est due à l'absorption de plusieurs photons, ce qui semble intrigant en premier abord. En effet, malgré la puissance totale du laser, l'énergie par impulsion reste très faible (<50 nJ/impulsion) à cause du taux de répétition élevé, compromettant les processus non linéaires instantanés comme l'absorption à deux photons. La dépendance non linéaire correspond donc à un processus séquentiel, similaire à ceux observés en spectroscopie de dissociation par absorption multiple de photons infrarouges (IRMPD, pour *InfraRed Multiple Photon Dissociation*) : un premier photon est absorbé vers l'état excité, dont l'énergie va être retransmise à l'état fondamental par conversion interne, résultant en une molécule vibrationnellement chaude. Cette molécule va alors pouvoir réabsorber, après un certain temps, un deuxième photon vers le même état excité dont l'énergie va à nouveau être transformée en énergie vibrationnelle par le même processus. La molécule possède alors suffisamment d'énergie vibrationnelle pour fragmenter par dissociation statistique, alors que ce n'était pas le cas avec l'énergie d'un seul photon (1,6 eV à 760 nm) : les barrières de fragmentation, correspondant à l'énergie des liaisons les plus faibles (ici les liaisons C-C et C-Cl), sont typiquement de 3-4 eV.

Ce mécanisme nécessite cependant la présence de photons sur des temps beaucoup plus longs que la durée femtoseconde de l'impulsion utilisée ici, car la relaxation par conversion interne doit avoir lieu avant réabsorption. C'est en effet pour cela que les dispositifs de spectroscopie d'action ont principalement été développés avec des pièges d'ions : les ions excités par une première impulsion peuvent être « stockés » jusqu'à l'interaction avec une deuxième impulsion, issue du tir laser suivant. Dans notre dispositif, le taux de répétition est tel que le piégeage n'est pas nécessaire. Pendant la durée entre deux tirs laser (de 12,5 ns), les ions ne bougent en effet très peu, et restent donc dans la zone d'interaction, pendant environ 20-30 tirs laser. Cela permet alors aux molécules d'absorber séquentiellement plusieurs photons, pour ensuite fragmenter. L'absorption successive de plusieurs photons est possible car les autres processus d'évacuation de l'énergie sont radiatifs (émission de photons infrarouges), et interviennent sur des échelles de temps beaucoup plus grandes que la centaine de nanosecondes [8] : les molécules conservent donc leur énergie interne entre les différents tirs laser, jusqu'à accumuler suffisamment d'énergie pour fragmenter. Ainsi, le couplage réalisé ici permet d'envisager de nouveaux schémas de spectroscopie d'action, utilisant des lasers à haute cadence sans être par exemple limité par les temps de remplissage des pièges d'ions. Un intérêt d'un point de vue analytique émerge également, car les temps d'analyse peuvent être réduits par l'augmentation en cadence laser.

Ces premiers résultats encourageants autour du couplage du triple quadripôle peuvent également être étendus quant à la compréhension de l'absorption de ces cyanines. En effet, la molécule IR806 possède le même chromophore que l'ion $[\text{IR}797]^+$, auquel sont liées des chaînes alkyles terminées de groupements sulfonates. Nous avons donc mesuré le spectre d'absorption des dérivés $[\text{IR}806.X_1X_2]^{+-}$, où X_1^+ et X_2^+ sont les contre-cations pouvant être attachés (ou non) à la molécule anionique. Ce dérivé est en effet initialement chargé négativement ($[\text{IR}806]^-$ dans le tableau 1), mais il est possible, grâce à la source électrospray, de produire les espèces doublement protonées ($[\text{IR}806.2\text{H}]^+$) ou sodiées ($[\text{IR}806.2\text{Na}]^+$), ou bien avec un proton et un ion Na^+ ($[\text{IR}806.\text{HNa}]^+$). Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 4. On peut alors voir que ces spectres sont globalement décalés vers le rouge (plus grandes longueurs d'onde) par rapport à $[\text{IR}797]^+$. Ce premier résultat est cependant similaire à ce qui peut être observé en solution : on observe également ce décalage entre les spectres en phase aqueuse de IR797 dans l'éthanol et de IR806 dans le méthanol, reproduits sur la figure 4 [34,35]. Cependant, ce décalage vers le rouge évolue avec les contre-cations : alors qu'il est de 20 nm pour $[\text{IR}806]^-$ et $[\text{IR}806.2\text{H}]^+$ ($\lambda_{\text{max}}=780$ nm), il augmente à 30 nm pour $[\text{IR}806.2\text{Na}]^+$ ($\lambda_{\text{max}}=790$ nm). L'espèce intermédiaire, $[\text{IR}806.\text{HNa}]^+$, semble avoir un spectre plus large, avec un maximum au milieu. Ainsi, ces mesures indiquent des changements d'absorption du chromophore initial, en fonction des groupements l'environnant, mais également de l'état de charge et de la composition précise de ceux-ci.

Cette influence du micro-environnement du chromophore, défini comme l'ensemble des groupements non impliqués dans la transition électronique mais proches du chromophore, semble donc fine, et nous avons réalisé des calculs de chimie quantique afin de mieux comprendre les origines de ces changements d'absorption.

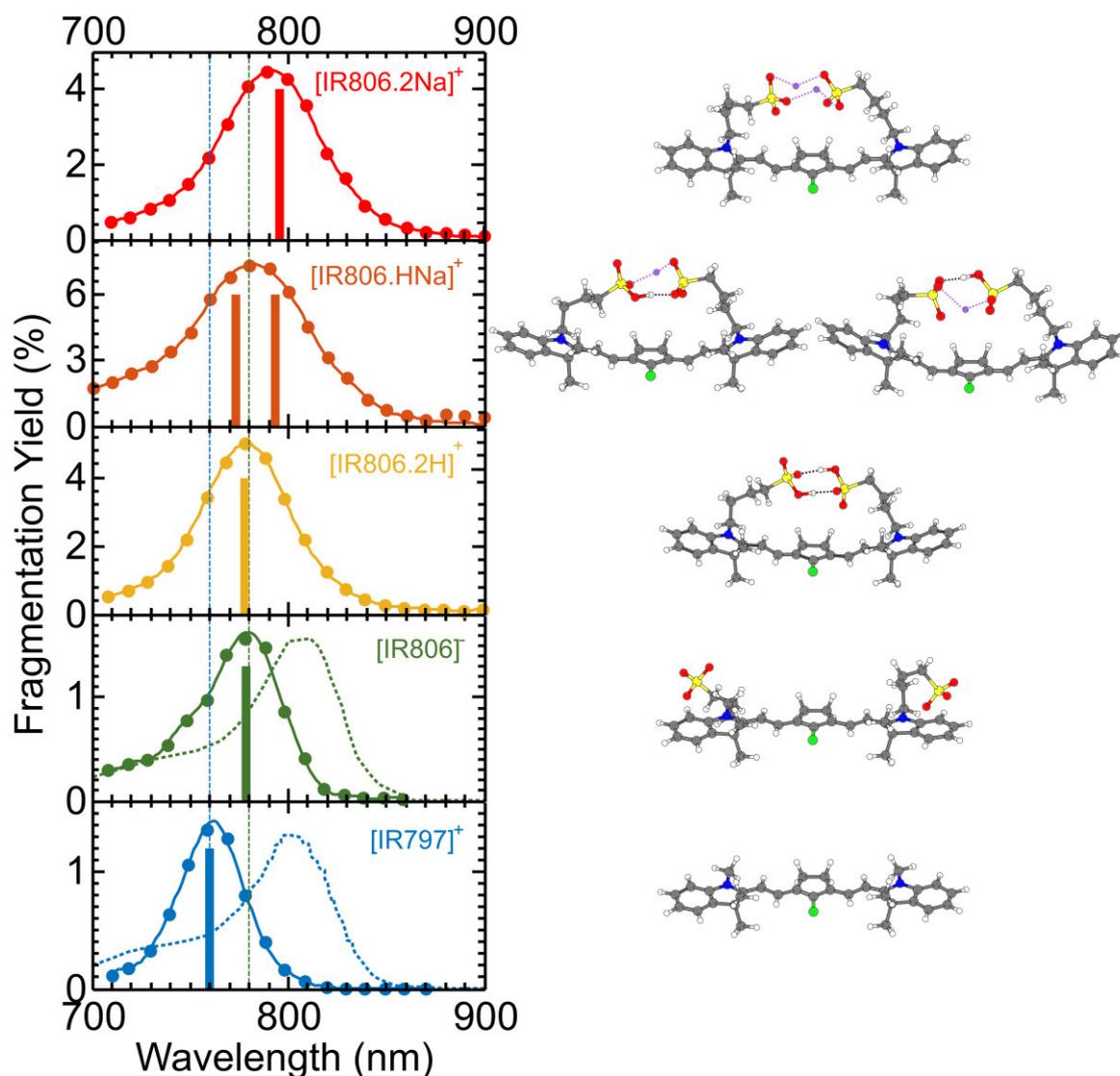


Figure 4. Spectres d'action des différentes cyanines étudiées ici. De bas en haut : [IR797]⁺, [IR806]⁻, [IR806.2H]⁺, [IR806.HNa]⁺, [IR806.2Na]⁺. Les spectres en phase aqueuse de IR797 dans l'éthanol (tiré de [34]) et de IR806 dans le méthanol (tiré de [35]) sont représentés en pointillés pour comparaison. Les barres verticales correspondent aux longueurs d'ondes d'absorption calculées pour les géométries d'équilibre des différentes espèces (représentées à droite), décalées de 17 nm. Pour [IR806.HNa]⁺, deux conformères de basse énergie existent, donnant les deux longueurs d'onde représentées.

b. Compréhension du rôle du micro-environnement des cyanines

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Abdul-Rahman Allouche (iLM). Les calculs théoriques ont consisté tout d'abord à déterminer la géométrie la plus stable des différentes espèces, par DFT (pour *Density Functional Theory*) au niveau de théorie B3LYP/6-31+G*. Les différentes géométries sont représentées à droite des spectres d'action sur la figure 4. Étant donné que le chromophore est une chaîne conjuguée, l'ion [IR797]⁺ est essentiellement plan afin de préserver la délocalisation des électrons. La planéité est également conservée pour l'anion [IR806]⁻, mais l'ajout de contre-cations vient modifier

fortement la géométrie de la molécule. En effet, les groupements sulfonates ne se repoussent plus mais se rejoignent, afin de créer un complexe avec les deux contre-cations ajoutés. Cet effet de complexation induit alors un léger pliage de la chaîne polyméthine par rapport à [IR797]⁺ et [IR806]⁻. De plus, on peut voir que le complexe ainsi formé entre les groupements sulfonates et les contre-cations se trouve à proximité du chromophore, ce qui n'est pas le cas en l'absence de contre-cations. Dans le cas de l'ion [IR806.HNa]⁺, deux conformères de basse énergie sont présents, différant par la structure du complexe formé.

Les longueurs d'onde d'absorption ont ensuite été évaluées par des calculs CIS(D)/def2-tzvp. Dans ces calculs, la longueur d'onde obtenue pour le premier état excité est considérée, et vaut par exemple 743 nm pour [IR797]⁺. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale (760 nm), ce qui est un très bon accord pour des molécules aussi larges que celles-ci. Le faible décalage entre expérience et théorie (de 17 nm) nous permet donc de confirmer la méthode théorique ainsi choisie. Il est alors rajouté à toutes les longueurs d'onde calculées pour les autres espèces, qui sont ensuite reportées sur la figure 4 (barres verticales sur les spectres expérimentaux). On peut ainsi voir que la tendance expérimentale est reproduite dans les calculs : un premier décalage est observé entre [IR797]⁺ et [IR806]⁻, puis un deuxième décalage a lieu pour [IR806.2Na]⁺. Par ailleurs, les deux conformères obtenus pour [IR806.HNa]⁺ possèdent deux longueurs d'onde d'absorption différentes, expliquant ainsi l'élargissement du spectre observé expérimentalement.

L'accord entre expérience et théorie permet de rationaliser la tendance observée lorsque l'on change le micro-environnement de la chaîne polyméthine. Pour cela, il faut dans un premier temps considérer ce qui régit l'absorption des chromophores de ce type vers le premier état électronique. Les propriétés d'absorption des polyméthines sont principalement déterminées par le poids de deux configurations électroniques dans les états fondamental et excité, qui diffèrent par le site de localisation de la charge positive sur la chaîne polyméthine. L'une, appelée configuration dipolaire, correspond à une localisation de la charge positive sur une extrémité de la chaîne conjuguée (ici sur un des atomes d'azote comme représenté dans le tableau 1) et l'autre, appelée configuration bis-dipolaire, correspond à une localisation de la charge positive au centre de la chaîne. En particulier, le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge correspond à la diminution du poids de la configuration bis-dipolaire [30,36,37]. Afin de tester cette hypothèse dans notre étude, le calcul de la charge portée par l'atome central (atome relié à l'atome de chlore) a été réalisé, car cette charge est un indicateur de la configuration bis-dipolaire. Le résultat, présenté en figure 5.a, montre alors que l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption est corrélée avec une diminution de la charge centrale, ce qui correspond bien à une diminution de l'importance de la configuration bis-dipolaire. Ce comportement s'explique par l'effet de complexation : les charges positives des contre-cations sont rapprochées du centre de la chaîne polyméthine par rapport à [IR797]⁺, ce qui influence donc cette configuration en particulier. On comprend ainsi le rôle du micro-environnement : celui-ci induit des changements locaux dans la distribution de charge du chromophore.

À travers ces calculs, on peut voir que des paramètres comme la charge centrale peuvent servir de critère pour comprendre, mais aussi prédire, l'absorption des cyanines. Dans ce contexte, plusieurs autres paramètres ont été proposés pour des applications en photonique moléculaire, dans le but de pouvoir rapidement prévoir le design de futurs chromophores. L'un des plus utilisés est l'alternance en longueur de liaison, BLA (pour *Bond Length Alternation*), qui traduit la différence de longueur moyenne entre deux liaisons C-C adjacentes de la chaîne polyméthine [38] :

$$BLA = \langle |d_{CC}(i+1) - d_{CC}(i)| \rangle \quad (2)$$

Ce critère traduit en effet l'alternance entre liaisons simples (plus longues) et doubles (plus courtes) : une BLA faible correspond à des liaisons C-C quasiment toutes équivalentes, soit à une délocalisation de la charge plus grande (par effet de conjugaison), et donc à une absorption à longueur d'onde plus grande. Nous avons donc voulu tester ce paramètre dans notre étude, et le résultat est présenté en figure 5.b. On voit alors que la transition de [IR797]⁺ à [IR806]⁻ correspond à une diminution de la BLA avec

une augmentation de la longueur d'onde d'absorption, en accord avec l'effet attendu. Cependant, cette tendance n'est pas vérifiée lorsque les contre-cations sont ajoutés : la BLA y est ici augmentée par rapport à [IR797]⁺.

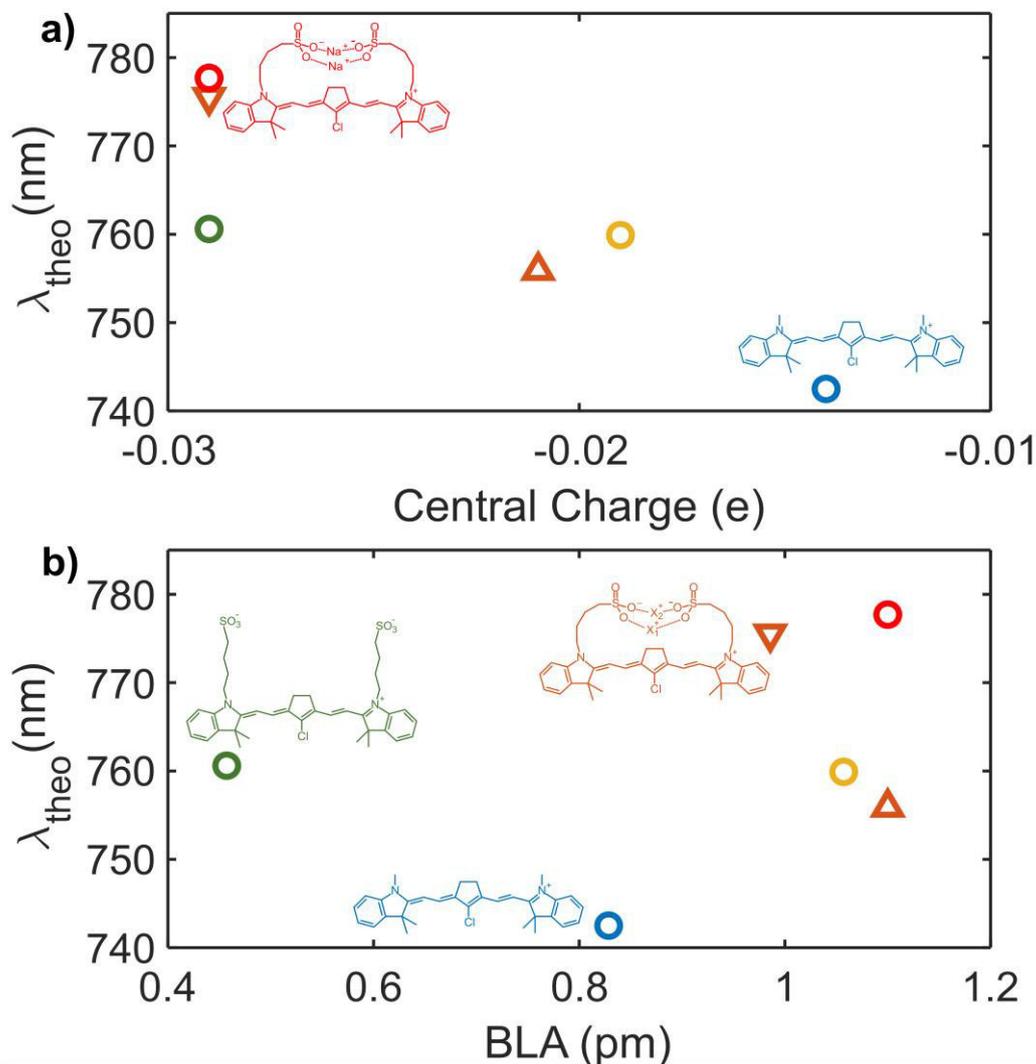


Figure 5. Corrélation entre la longueur d'onde d'absorption calculée et la charge de l'atome de carbone central (a) et la BLA (b), pour les différentes espèces : [IR797]⁺ (bleu), [IR806]⁻ (vert), [IR806.2H]⁺ (jaune), [IR806.HNa]⁺ (triangles oranges), et [IR806.2Na]⁺ (rouge). Les deux triangles pour [IR806.HNa]⁺, pointant vers le haut et vers le bas, représentent les deux conformères, de gauche et de droite sur la figure 4 respectivement. Les charges sont calculées par la méthode NPA (pour *Natural Population Analysis*), à partir de calculs MP2/def2-tzvp sur les géométries optimisées, et la BLA est calculée selon la formule 2.

Ainsi, le critère de la BLA ne semble pas adapté pour prédire les résultats de cette étude. Cela peut en effet se comprendre car il s'agit d'un paramètre fondé sur la structure géométrique de la molécule. En l'absence de contraintes appliquées à la géométrie du chromophore, la structure géométrique à l'équilibre est imposée par la structure électronique de la molécule, incluant donc son spectre d'absorption. Dans ces conditions, il est donc équivalent de choisir un paramètre de nature géométrique, comme la BLA, ou de nature électronique, comme la charge centrale, pour prédire les propriétés photophysiques. Cependant, l'ajout de contre-cations induit ici le repliement de la molécule par complexation, ce qui brise donc cette équivalence en contraignant la géométrie moléculaire du chromophore. Il est alors nécessaire de ne prendre en compte que des critères relevant de la structure électronique uniquement, car ils sont directement reliés aux propriétés d'absorption. Cette séparation

des effets géométriques et électroniques avait été proposée théoriquement via l'utilisation de paramètres uniques plus sophistiqués que la BLA [39–41], et l'étude expérimentale présente constitue sa première mise en évidence expérimentale. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *The Journal of Physical Chemistry Letters* [42].

À travers cette étude, une première illustration des capacités du couplage laser-triple quadripôle a été présentée. La cadence du laser utilisé ici étant très élevée, son usage pour de la spectroscopie pompe-sonde est compromis en premier abord, de par la faible énergie par impulsion laser, et par l'interaction de chaque molécule avec plusieurs tirs laser. Cependant, ce couplage démontre la possibilité d'intégrer une dimension spectroscopique à des instruments sans piégeage d'ions, et ce même pour des spectroscopies d'absorption à multiples photons. Le haut taux de répétition de la source laser est ainsi un atout pour augmenter la cadence d'analyse des ions dans le futur. Cette étude a permis également d'illustrer les capacités des sources ESI pour l'étude des propriétés en phase gaz. Notamment, nous avons pu ici nous intéresser à des systèmes d'intérêt pour d'autres communautés comme la photonique moléculaire, en y apportant de nouveaux éléments de compréhension. Ces systèmes, qui n'avaient jusqu'ici été que très peu étudiés en phase gaz, démontrent la possibilité de contrôler les propriétés optiques via un micro-environnement bien défini. Ces degrés de contrôle, achevables grâce aux sources ESI, permettent d'envisager des expériences résolues en temps sur des systèmes moléculaires novateurs. C'est dans ce but que le développement d'un dispositif pompe-sonde a été mené par la suite.

3. Couplage d'un dispositif pompe-sonde UV-Visible avec le triple quadripôle

Étant donné les faibles densités d'ion produites par électrospray, il est nécessaire d'utiliser un laser intense, à haute énergie par impulsion, pour effectuer de la spectroscopie pompe-sonde. En effet, les techniques résolues en temps nécessitent, pour une molécule, l'absorption des deux photons du duo d'impulsions pompe-sonde en un seul tir laser. La probabilité de ce processus d'absorption non-linéaire est ainsi augmentée avec le nombre de photons par impulsion. Pour ce dispositif, la source laser utilisée est donc celle utilisée dans le chapitre II, délivrant des impulsions de 2 mJ à 800 nm, avec une durée d'impulsion de 25 fs et un taux de répétition de 5 kHz. L'utilisation de ce laser en couplage avec un piège d'ions serait par ailleurs désavantageuse, car les phases de remplissage du piège ou de détection des fragments produits, étant typiquement de l'ordre de la milliseconde au minimum, doivent se faire en l'absence d'irradiation laser. Ces temps représentent donc une perte d'efficacité dans l'interaction entre le laser et les ions (environ 4 tirs laser sur 5 ne seraient pas utilisés), ce qui n'est pas le cas dans le couplage développé ici. Par ailleurs, en comparaison avec la partie précédente, le taux de répétition du laser utilisé ici assure que les ions du faisceau créé par le triple quadripôle n'interagissent qu'une seule fois (au maximum) avec le faisceau laser, facilitant ainsi l'interprétation des résultats.

Ce couplage a donc été effectué en deux étapes. Tout d'abord, des résultats concernant l'ionisation multiphotonique d'un alcaloïde complexe, la réserpine protonée ([Res.H]⁺), seront présentés, en interaction avec un seul faisceau femtoseconde, intense. Ces mesures statiques sont en effet une première étape pour envisager de la spectroscopie pompe-sonde, car il s'agit d'un processus intrinsèquement non-linéaire. Suite à ces mesures, un premier exemple de dynamique dans cette même molécule sera montré, utilisant le dispositif pompe-sonde développé pour cet instrument.

a. Mécanisme d'ionisation et fragmentation multiphotonique de la réserpine protonée

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés à l'interaction des ions produits par électrospray avec les impulsions ultracourtes intenses émises par le laser. D'un point de vue technique, il s'agit d'une première étape démontrant la possibilité d'observer des processus multiphotoniques dans des systèmes moléculaires complexes à l'aide du triple quadripôle. Nous allons voir également que ce

couplage présente un intérêt relié à la compréhension des mécanismes intervenant dans l'ionisation et la fragmentation de biomolécules complexes par champ laser intense, qui peuvent être utilisées à des fins analytiques. Pour cette expérience, le faisceau laser à 800 nm a été focalisé sur le faisceau d'ions, avec une lentille de distance focale égale à 1 m, résultant en un diamètre de 130 μm dans la zone d'interaction. L'énergie par impulsion peut alors être contrôlée de 0 à 800 μJ par la combinaison d'une lame demi-onde et de polariseurs, atteignant ainsi des intensités crêtes de $5 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. De telles intensités permettent d'accéder à des régimes d'absorption d'un grand nombre de photons par les molécules, résultant généralement en l'ionisation de la molécule. L'intensité peut même être telle que l'ionisation peut avoir lieu par effet tunnel, sous l'effet de distorsion du potentiel électrostatique moléculaire par le champ électrique, de façon similaire à la première étape du mécanisme de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Dans les deux cas, la molécule perd un électron, et peut également se fragmenter par la suite, de par l'instabilité du radical ainsi créé.

Dans cette étude, la réserpine protonée a été choisie comme système complexe modèle, afin d'illustrer les possibilités de mécanismes multiphotoniques en utilisant le couplage développé ici. Cet alcaloïde, dont la structure est montrée sur la figure 6.a, est en effet fréquemment utilisé en tant que molécule « test » dans le développement de nouvelles méthodes de spectrométrie de masse [43,44]. Classiquement, il est par ailleurs utilisé comme antihypertenseur en pharmacologie. La solution ici préparée, correspondant à une concentration de 60 μM en réserpine dans un mélange 1:1 MeOH:H₂O avec 0,1 % d'acide acétique (permettant de protoner la molécule), est injectée dans le spectromètre de masse. La figure 6.b-c présente alors les spectres MSMS obtenus avec et sans irradiation par le faisceau laser intense. Ici, la diminution de la cadence laser a entraîné une baisse générale des taux de photofragmentation observés, de l'ordre de 0.1 % du signal de l'ion parent. Sans irradiation laser, on peut voir que le spectre comporte quelques fragments, d'intensité faible, malgré l'absence d'interaction laser. Ces fragments sont dus aux collisions ayant lieu avec le gaz résiduel dans la cellule de collision située après MS1, qui peuvent induire de la fragmentation même si l'énergie de collision est de 0 V, par simple passage des ions à travers la cellule. Avec irradiation des ions à 800 nm, à une intensité approchant $4 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, plusieurs ions apparaissent, les plus intenses étant à $m/z=195$, 304.5 et 414. Parmi ces ions, on peut tout d'abord identifier celui à $m/z=304.5$: il correspond à l'ionisation de la réserpine protonée, donnant un dication radicalaire $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$. Étant donné que les ions n'interagissent qu'avec un seul tir laser, pendant des durées d'impulsion de 25 fs, ce dication est créé par ionisation multiphotonique de la molécule parent : l'absorption simultanée de plusieurs photons IR permet de cumuler suffisamment d'énergie pour dépasser le potentiel d'ionisation de la molécule. Bien que le potentiel d'ionisation de l'ion $[\text{Res.H}]^+$ n'ait jamais été mesuré, des mesures sur des molécules protonées de taille similaire permettent de l'estimer à environ 8-10 eV [45,46], nécessitant donc 6 à 7 photons IR (d'énergie égale à 1,55 eV) en régime multiphotonique.

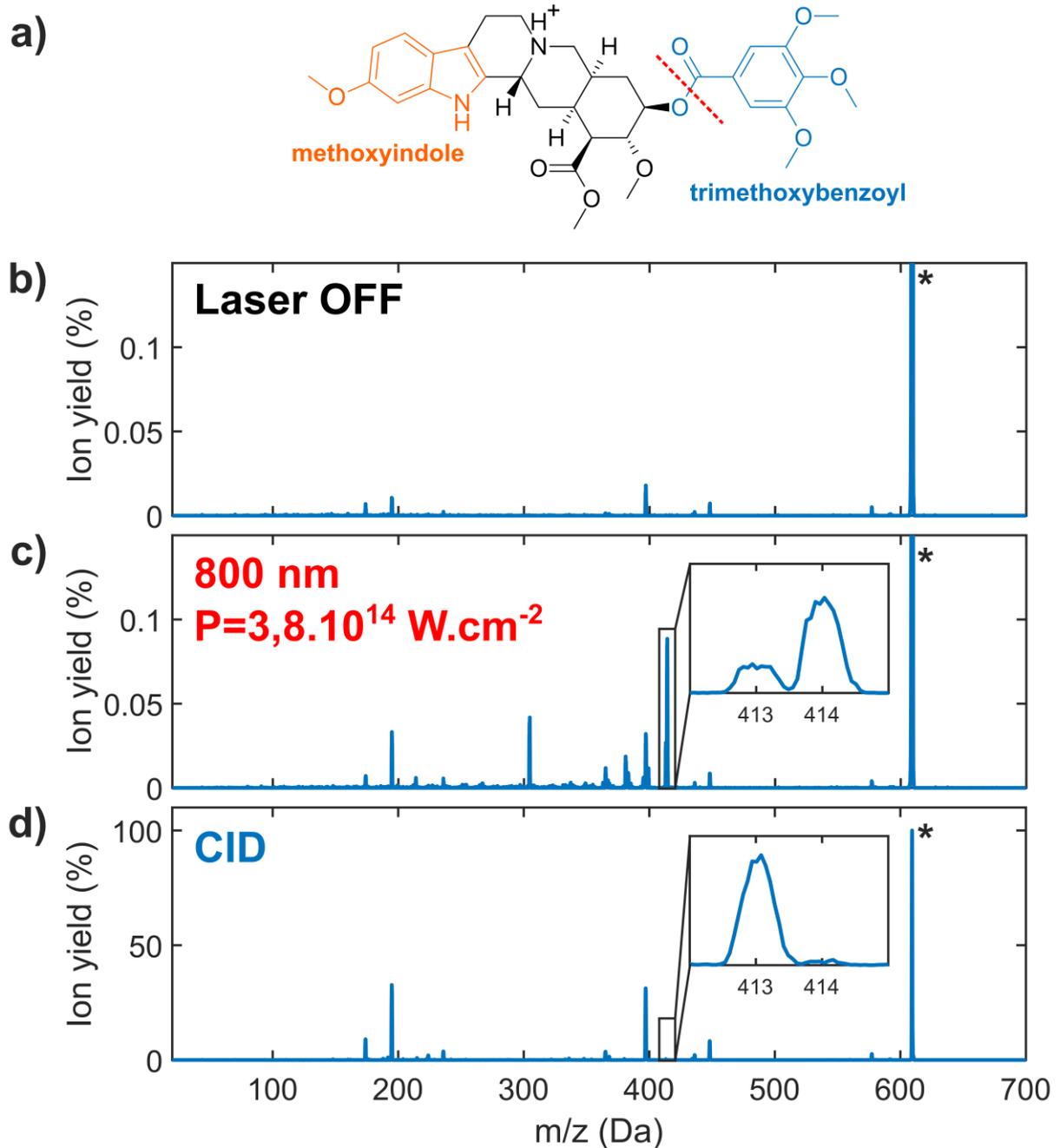


Figure 6. a) Structure de la réserpine protonée. Différents groupements caractéristiques de la molécule sont mis en couleur : le groupement 6-méthoxyindole (orange), et le groupement triméthoxybenzoyl (TMB, en bleu). b) Spectre MSMS obtenu pour l'ion [Res.H]⁺ en l'absence d'irradiation laser et d'énergie de collision. c) Même spectre de masse, obtenu cette fois-ci après interaction avec le faisceau, pour une puissance crête de $3,8.10^{14}$ W.cm⁻². d) Spectre de masse obtenu sans irradiation laser, mais avec une énergie de collision de 20 V pour obtenir un spectre CID. Pour les spectres avec irradiation laser et CID, l'encart montre un agrandissement autour des masses 413 et 414, illustrant la différence de motif de fragmentation entre les deux méthodes. L'ion $m/z=414$ est identifié comme provenant du clivage indiqué par les tirets rouges sur la structure de la molécule (figure a). Sur les spectres de masse, l'étoile indique la position de l'ion parent ($m/z=609$), dont l'intensité correspond à 100 %, et dépasse donc l'agrandissement effectué sur les faibles taux de fragmentation pour les figures b et c.

Afin d'identifier les deux autres fragments majoritaires, il est instructif de comparer le spectre ainsi obtenu par interaction avec le champ laser intense à des mesures de CID, en l'absence de laser. On peut ainsi observer sur la figure 6.d que le motif de fragmentation est très différent de celui induit par le laser. Parmi les fragments majoritaires de CID, seul le fragment $m/z=195$ est commun avec le spectre d'irradiation laser, les autres fragments CID étant principalement $m/z=174$ et 448 (correspondant à des clivages sur le premier cycle accolé au groupement méthoxyindole), et 397 (correspondant à une perte

de l'acide triméthoxybenzoïque, TMB), comme observé dans la littérature [47]. Le fragment 195 correspond quant à lui au clivage indiqué en rouge sur la structure de la molécule (figure 6.a), où la charge est portée par le groupement TMB. Le photofragment de masse $m/z=414$ obtenu par irradiation laser correspond alors au complémentaire exact du fragment 195 : il s'agit du même clivage, mais où la charge est située sur la moitié complémentaire, de plus haute masse, de la molécule. Ce fragment, majoritaire après irradiation laser, est cependant inexistant par CID (encarts sur la figure 6.c-d), tout comme le dication radicalaire. La méthode de fragmentation par CID est en effet une méthode de fragmentation dite « douce », car elle est fondée sur une dissociation statistique des liaisons les plus faibles. À travers les collisions avec le gaz de la cellule, les ions sont en effet progressivement chauffés vibrationnellement : à chaque collision, une faible quantité d'énergie est transmise aux vibrations, qui redistribuent cette énergie à tous les degrés de liberté vibrationnels de la molécule par le mécanisme d'IVR, menant à l'équilibre thermodynamique. Après accumulation de suffisamment d'énergie (c'est-à-dire après un nombre suffisant de collisions), les fluctuations d'énergie entre les modes vibrationnels peuvent mener à une concentration d'énergie suffisante sur des degrés de libertés de la molécule menant à la fragmentation, de la même façon que la fragmentation statistique observée pour les PAHs dans le chapitre II. Dans ce mécanisme, ce sont ainsi les voies de fragmentation de plus faible barrière énergétique qui vont être prédominantes, car elles correspondent à une probabilité statistique plus importante d'y concentrer l'énergie. Il est donc logique de ne pas observer de signal d'ionisation par CID, car arracher un électron demande beaucoup plus d'énergie que la rupture d'une liaison. De plus, l'observation de fragments par irradiation laser qui ne sont pas présents par CID, comme le fragment 414 renseigne sur la nature du mécanisme les produisant : il ne s'agit pas d'un mécanisme statistique dans l'ion parent. Il en va donc de même pour les autres fragments produits majoritairement par irradiation laser, qui correspondent à des pertes supplémentaires de groupements OH ou CH₃ par rapport au fragment 414.

L'obtention de fragments différents de ceux obtenus par CID (dits « non statistiques » ou « non ergodiques ») est très intéressante pour des fins analytiques. En effet, la spectrométrie de masse est très largement utilisée dans le but de connaître la structure d'une molécule injectée, ce qui n'est pas toujours possible avec le rapport m/z seulement. Des méthodes d'activation, dont la CID est la plus répandue, ont ainsi été développées afin de fragmenter la molécule, car ces fragments vont permettre d'avoir des informations sur la séquence et l'agencement des différents atomes et groupements dans la molécule. La CID, bien que facilement réalisable, est cependant limitée par sa capacité à ne fragmenter que les liaisons les plus faibles. Par exemple, certaines protéines possèdent des groupements phosphores, greffés sur des acides aminés spécifiques par modification post-traductionnelle. Par CID, ces groupements phosphores vont rapidement se dissocier de par leur liaison fragile, et il sera impossible d'identifier l'acide aminé auquel ils étaient liés [48]. Des méthodes de fragmentation non ergodiques ont donc été développées, dans le but d'augmenter l'information apportée par l'obtention d'autres fragments, via l'interaction des ions avec des surfaces, des photons ou des électrons par exemple [49].

Parmi ces méthodes, il a été démontré que l'utilisation d'impulsions laser intenses permettait l'obtention de nouveaux motifs de fragmentation, par absorption, ionisation et fragmentation multiphotonique [50,51], notamment concernant la question des sites de phosphorylation [52,53]. Cette méthode, nommée fs-LID (pour *femtosecond Laser-Induced ionization/Dissociation*), consiste à piéger les ions à caractériser, puis à les irradier par un faisceau laser femtoseconde intense, afin que les ions qui absorbent soient ionisés et fragmentent. Dans un but analytique, les temps d'irradiation sont les plus longs possible (jusque plusieurs secondes), afin d'augmenter le nombre de fragments observés, ce qui implique ainsi l'interaction des ions avec un nombre conséquent d'impulsions laser. On comprend alors que ces multiples interactions sont favorables pour l'analyse du composé, mais compliquent la compréhension du mécanisme menant à la production des fragments. Un fragment peut par exemple être créé par absorption des photons, menant à une dissociation directe, mais il peut aussi provenir d'une première étape d'ionisation multiphotonique, suite à laquelle le radical créé va pouvoir réabsorber des photons d'un tir laser suivant, donnant ce même fragment, ou donnant un autre fragment encore, qui va

pouvoir lui également réabsorber et fragmenter... Les mécanismes séquentiels sont en effet favorisés dans un piège d'ions, et masquent donc l'origine précise de chaque fragment. Dans notre étude, les ions n'interagissent qu'une seule et unique fois avec le faisceau laser intense. Le couplage ainsi réalisé est donc un outil de choix pour comprendre les mécanismes fondamentaux du fs-LID, et nous allons le voir ici sur l'exemple précis de la réserpine protonée.

Afin de comprendre l'origine des fragments observés après irradiation laser, une étude de ces fragments en fonction de l'intensité laser a été réalisée, et le résultat est présenté en figure 7. Sur cette figure, l'évolution du taux de photofragmentation des fragments majoritaires est représentée en fonction de l'intensité laser, en échelle log-log, incluant les fragments 195, 304.5 et 414 discutés auparavant. L'évolution avec l'intensité est semblable pour tous les fragments : le taux de fragmentation augmente avec l'intensité laser, suivant une évolution linéaire aux basses intensités, puis s'infléchit pour les plus hautes intensités. Cette augmentation transcrit le fait que, pour fragmenter, les ions $[\text{Res.H}]^+$ absorbent plusieurs photons, la probabilité d'absorption augmentant donc avec l'intensité. L'inflexion mesurée a par ailleurs été également observée dans des expériences de fs-LID utilisant un piège d'ions [54]. L'un des éléments pour l'interpréter concerne le mécanisme d'ionisation : à basse intensité, l'ionisation multiphotonique est le mécanisme dominant, imposant une probabilité d'ionisation linéaire avec l'intensité en échelle log-log (de façon similaire à celle de la figure 3.c). À haute intensité, le régime d'ionisation par effet tunnel intervient également, changeant ainsi la probabilité d'ionisation. L'inflexion observée ici correspond donc à une augmentation de la contribution d'ionisation par effet tunnel.

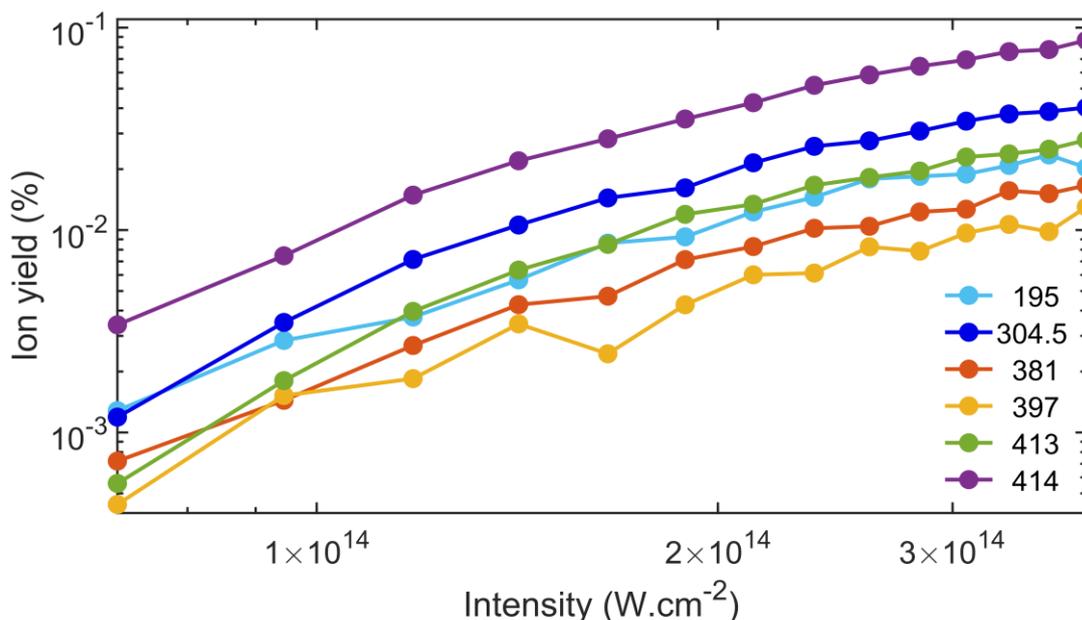


Figure 7. Évolution, en échelle log-log, du taux de photofragmentation des six fragments majoritairement observés en fonction de l'intensité du faisceau laser, de $7 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ à $3,8 \cdot 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Les différentes couleurs correspondent aux photofragments, dont la masse est indiquée.

Étant donné que l'évolution est semblable pour les différents photofragments, on comprend que ceux-ci sont également reliés à l'ionisation de l'ion parent. Dans le régime d'intensité plus faible, ce lien peut être caractérisé par la pente de l'évolution en fonction de la puissance. La figure 8 présente ainsi la même évolution qu'en figure 7, sur la gamme d'intensité faible ($< 1,5 \cdot 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$), et pour le cas particulier des trois fragments majoritaires, 195, 304.5 et 414. Pour les trois fragments, le signal est d'abord constant, à la limite du seuil de détection de l'instrument, jusqu'à ce qu'une intensité détectable soit créée par le laser. L'augmentation est ensuite effectivement linéaire, traduisant une loi de la forme $Y \propto I^n$. L'ajustement permet alors d'en extraire le coefficient directeur, qui vaut $2,9 \pm 0,1$.

pour le dication $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$, 2.9 ± 0.4 pour le fragment 195 et 3.4 ± 0.2 pour le fragment 414. Comme évoqué dans la partie 2, ce coefficient directeur est directement relié au nombre de photons impliqués. Dans cette étude, il semble cependant peu probable que 3 photons soient suffisants pour ioniser la molécule, de par le potentiel d'ionisation de ce type de systèmes moléculaires. Cette dépendance montre néanmoins qu'un processus non-linéaire est à l'origine de l'ionisation, correspondant donc à l'ionisation multiphotonique. L'écart par rapport au nombre de photons attendu (de typiquement 6 ou 7) peut alors être dû à la présence d'états excités avec une énergie égale à un nombre entier de photons, peuplés par l'excitation laser. En effet, ces résonances réduisent généralement la dépendance effective en intensité [55], et la partie suivante mettra notamment en évidence la présence de tels états accessibles par plusieurs photons IR.

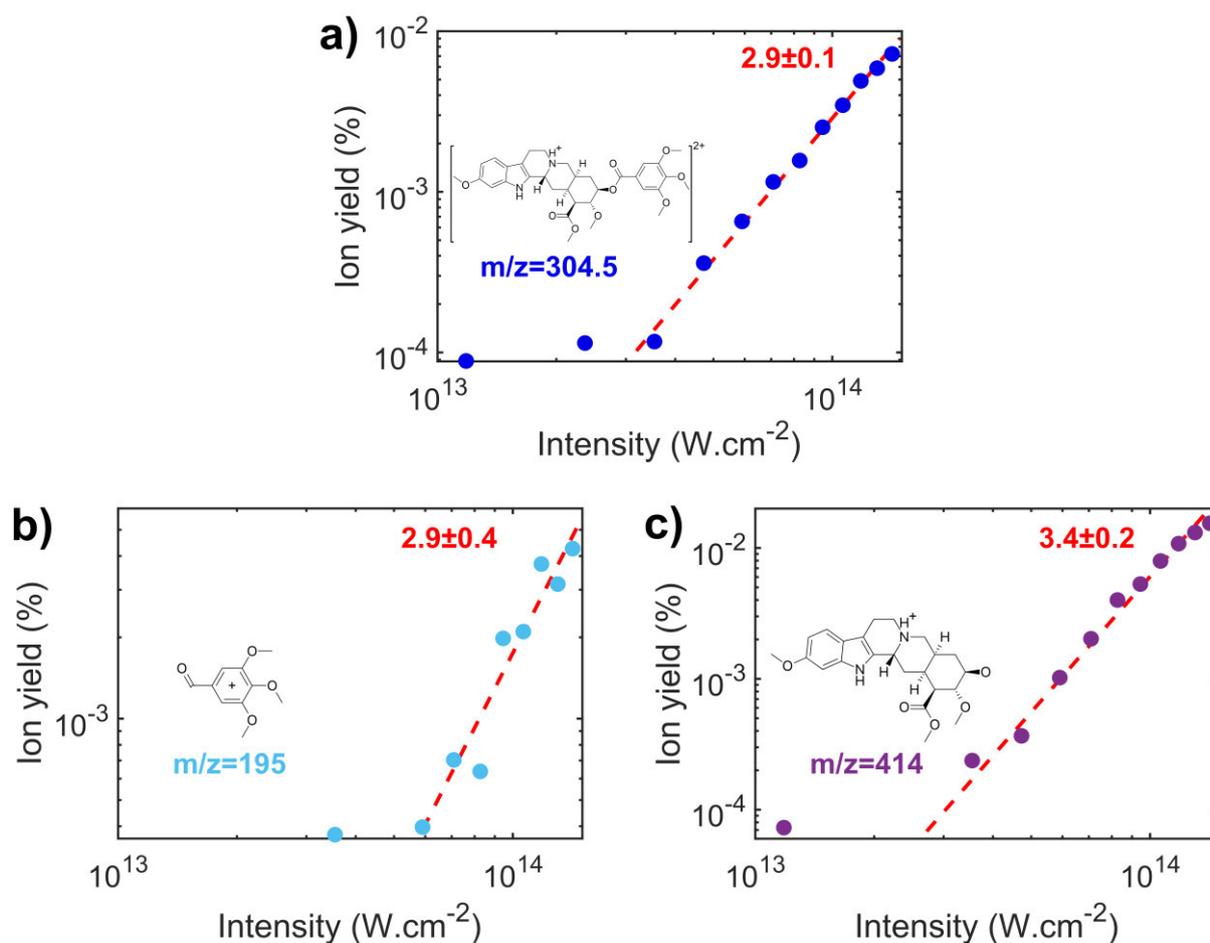


Figure 8. Évolution, en échelle log-log, du taux de dication (a) et des deux fragments $m/z=195$ (b) et $m/z=414$ (c) en fonction de l'intensité laser, pour les gammes d'intensité faibles (de 1.10^{13} W.cm^{-2} à $1.5.10^{14}$ W.cm^{-2}). Les différents fragments apparaissent après une intensité seuil, et leur taux de photofragmentation est alors ajusté avec une loi polynomiale, dont l'exposant est ici indiqué, et correspond à la pente de la droite en tirets rouges en échelle log-log.

Malgré l'écart par rapport au nombre de photons attendus, cette évolution avec l'intensité montre que la dépendance est semblable pour le dication et les deux fragments 195 et 414. On peut ainsi proposer que le processus d'absorption du laser produisant ces fragments est le même que celui impliqué dans la production de dication, c'est-à-dire l'ionisation multiphotonique. Ainsi, la première étape de production de ces fragments constitue l'ionisation de l'ion parent. Suite à l'ionisation, le dication créé peut soit rester stable, et être détecté tel quel, soit fragmenter (s'il est par exemple créé dans un état excité). Ce mécanisme, de fragmentation suite à l'ionisation, explique par ailleurs que les fragments mesurés après

irradiation laser soient différents de ceux en CID, car ils ne sont plus formés à partir de la molécule stable mais d'un radical doublement chargé, ce qui change sa réactivité.

Dans le cas précis des fragments 195 et 414, la nature de l'étape de fragmentation dans le dication peut également être précisée. Ces fragments correspondent tous deux à la rupture de la liaison C-O simple du pont ester (représentée sur la figure 6.a), avec une charge située d'un côté ou de l'autre. Étant donné leur complémentarité d'une part, et leur origine post-ionisation d'autre part, il est probable qu'ils soient issus du même processus de fragmentation : suite à l'ionisation, le radical va être fortement déstabilisé par la présence de deux charges. Par répulsion coulombienne, celles-ci vont induire une fragmentation entre les deux parties de la molécule. La dissociation a par ailleurs lieu sans réarrangement nucléaire (les fragments sont produits par une rupture homolytique de la liaison C-O), ce qui suggère que la répulsion est suffisamment forte pour que le mécanisme de fragmentation ait lieu rapidement, sans autre mouvement nucléaire global. Le mécanisme de fragmentation post-ionisation ainsi proposé est résumé sur la figure 9.

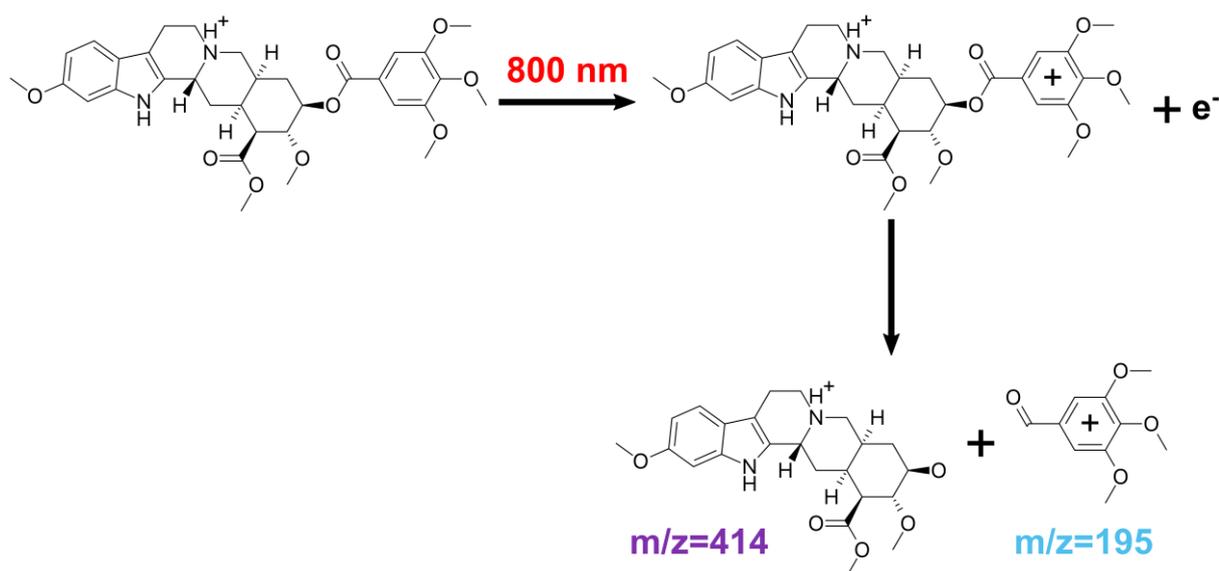


Figure 9. Proposition de mécanisme pour l'apparition du fragment $m/z=414$. La molécule de réserpine protonée est tout d'abord ionisée, donnant un ion doublement chargé. L'existence de deux charges (site de protonation et lacune électronique), se repoussant, va permettre le clivage homolytique de la liaison C-O simple de l'ester, produisant les deux fragments $m/z=414$ et $m/z=195$, tous deux simplement chargés.

Cette étude permet ainsi d'illustrer l'intérêt du couplage entre laser femtoseconde et triple quadripôle : l'interaction des ions moléculaires avec un seul tir laser uniquement permet d'apporter des éléments pour élucider les mécanismes régissant l'interaction laser-ion. Dans le cas de l'interaction avec un faisceau laser intense, processus au centre de la technique analytique de fs-LID, nous avons ici montré que les fragments produits sont issus de phénomènes de dissociation ayant lieu après ionisation de la molécule. L'étape d'ionisation crée en effet une charge supplémentaire, ce qui déstabilise la molécule dans son ensemble, par répulsion entre les différents sites chargés positivement. L'absorption non-ionisante, dans l'ion parent, semble donc jouer un rôle négligeable ici. De plus, ces résultats suggèrent également que l'absorption de photons supplémentaires après l'étape d'ionisation n'est pas nécessairement indispensable pour induire de la fragmentation en fs-LID, car la déstabilisation par les charges positives est suffisante pour initier les processus de dissociation. L'exemple de la réserpine protonée est un cas modèle qui a donc permis de mieux comprendre les types de mécanismes associés au fs-LID comme technique analytique, ce qui permet donc d'envisager un meilleur contrôle de cette technique pour de futurs développements. Des études systématiques seraient à mener dans ce sens. Ces

résultats ont également démontré les capacités du dispositif actuel à observer des processus non-linéaires, étape clé vers les études de dynamique en temps réel.

b. Dynamique de la réserpine protonée après excitation UV-Visible

Afin de pouvoir explorer la dynamique des états excités dans les ions moléculaires, un dispositif pompe-sonde UV-Visible a été développé suite aux premières mesures d'ionisation multiphotonique. Nous avons développé ce dispositif à l'iLM, en couplage avec le triple quadripôle. Le schéma de principe de ce couplage est présenté sur la figure 10.

L'interféromètre mis en place est classique, et consiste à injecter la source laser dans un ensemble d'optiques permettant la génération de seconde ou troisième harmonique (SHG ou THG, pour *Second* ou *Third Harmonic Generation*) du faisceau initial à 800 nm, par optique non-linéaire. Cet ensemble permet ainsi de générer une impulsion pompe à 400 nm ou 267 nm, permettant d'être résonant avec les premiers états excités des systèmes ioniques à étudier. Après cet ensemble d'optiques, on obtient alors l'impulsion pompe générée, se co-propageant avec l'impulsion à 800 nm résiduelle, qui correspond à la partie du faisceau initial n'ayant pas été convertie. Les cristaux non-linéaires utilisés ici ont en effet un rendement maximal d'environ 15 % pour une impulsion à 400 nm, et de 1-2 % pour une impulsion à 267 nm. Les deux faisceaux, pompe à 400 nm ou 267 nm et faisceau résiduel à 800 nm, sont alors séparés par un miroir dichroïque, servant de séparateur pour l'interféromètre : l'impulsion résiduelle à 800 nm va être utilisée en tant qu'impulsion sonde. Elle est donc retardée grâce à une ligne à retard réflective, et son énergie est contrôlée grâce à une lame demi-onde et des polariseurs, entre 0 et 900 μJ . Les deux faisceaux pompe et sonde sont alors recombinaés par un nouveau miroir dichroïque. Ils sont ensuite focalisés, par une lentille de distance focale égale à 1 m, sur le faisceau d'ions. Ici, le diamètre du point focal pour le faisceau pompe à 400 nm ou 267 nm (90 μm pour 400 nm, 75 μm pour 267 nm) est plus court que celui de l'impulsion sonde à 800 nm (supérieur à 130 μm), permettant un bon recouvrement des ions excités par l'impulsion pompe.

Ce dispositif pompe-sonde peut alors s'utiliser pour des impulsions pompe à 400 nm ou 267 nm : le changement s'effectue rapidement par changement des optiques de l'ensemble SHG/THG et des miroirs dichroïques. Si une impulsion pompe à 400 nm est souhaitée, l'ensemble SHG ne comporte qu'une optique. L'énergie ainsi obtenue est typiquement de 20 μJ , soit une intensité de $1.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ au sein de la zone d'interaction, avec une durée d'impulsion estimée à 60 fs. Pour une impulsion pompe à 267 nm, l'ensemble THG est constitué de quatre optiques, résultant en une énergie d'environ 5 μJ , soit une intensité de $2.10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$, avec une durée d'impulsion d'environ 80 fs. Lorsque l'impulsion pompe à 267 nm est utilisée, l'impulsion sonde à 800 nm est intentionnellement défocalisée de 10 cm, afin d'obtenir une intensité inférieure à $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ au niveau de la zone d'interaction, et d'éviter ainsi l'ionisation des molécules. Par la suite, l'ion d'intérêt est injecté dans le spectromètre, sélectionné par MS1, puis interagit avec un duo d'impulsions pompe-sonde unique, donnant des fragments détectés par MS2. La mesure de la dynamique associée à l'excitation pompe consiste alors à varier le délai entre les deux impulsions, et à mesurer le spectre de masse des photofragments obtenus pour chaque délai, pendant typiquement 40 secondes par délai.

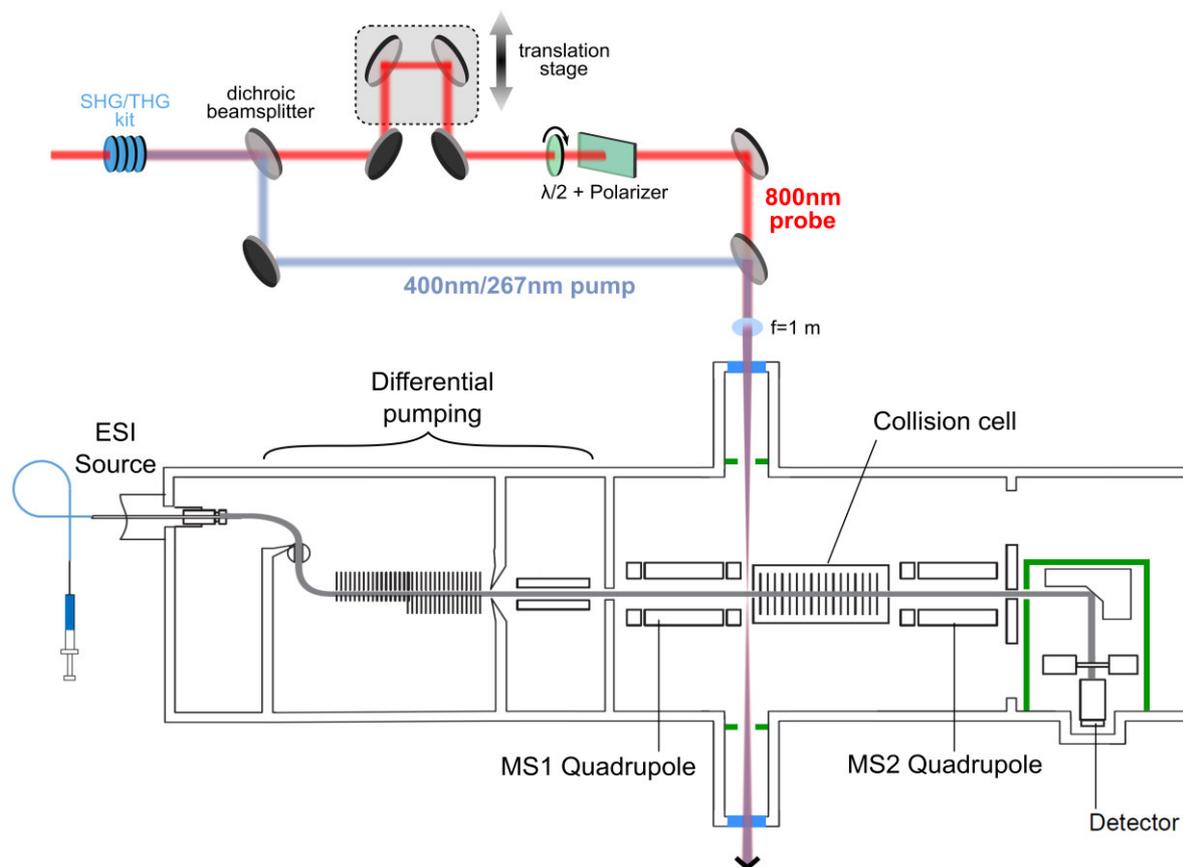


Figure 10. Schéma du dispositif pompe-sonde UV-IR couplé au triple quadripôle. La source laser est injectée (à gauche) dans l'ensemble de génération de seconde ou troisième harmonique, afin de générer l'impulsion pompe, à 400 nm ou 267 nm. Cet ensemble est constitué tout d'abord d'un cristal non-linéaire de BBO de 200 μm d'épaisseur, servant à générer l'impulsion à 400 nm. Dans le cas où l'impulsion pompe souhaitée est effectivement à 400 nm, c'est le seul élément de l'ensemble. Pour générer une impulsion pompe à 267 nm, ce cristal est suivi d'une lame biréfringente en calcite (CaF_2), d'une lame demi-onde et d'un deuxième cristal BBO, de 50 μm d'épaisseur. Ce deuxième cristal permet en effet de générer une impulsion à 267 nm, par somme de fréquence entre l'impulsion à 400 nm produite par le premier BBO et l'impulsion à 800 nm résiduelle, co-propagative. Ce processus de somme de fréquence nécessite cependant que les polarisations des deux impulsions soient parallèles (ce qui n'est pas le cas en sortie du premier BBO pour des raisons d'accord de phase), ce qui est fait grâce à la lame biréfringente en calcite permet enfin de compenser le délai introduit par la lame demi-onde entre les deux impulsions, afin d'assurer le recouvrement temporel des impulsions à 400 nm et 800 nm au niveau du deuxième BBO. À la sortie de l'ensemble de génération, les deux faisceaux (pompe à 400 nm ou 267 nm, et sonde à 800 nm) sont séparés par un miroir dichroïque. L'impulsion IR est ensuite retardée grâce à une ligne à retard, contrôlée en puissance grâce à une lame demi-onde suivie d'un polariseur, puis recombinaisonnée avec l'impulsion pompe par un deuxième miroir dichroïque. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés sur le trajet des ions du triple quadripôle par une lentille ($f=1$ m).

Grâce à ce couplage, il s'agit d'étudier les propriétés dynamiques intrinsèques des ions moléculaires complexes. Notamment, ce type de dispositif permet l'étude expérimentale des phénomènes ultrarapides dans des molécules isolées de grande taille, pour lesquels des calculs théoriques résolus en temps restent encore trop demandeurs. Dans ce contexte, la réserpine protonée $[\text{Res.H}]^+$ représente un exemple de molécule complexe relativement large. Le dispositif pompe-sonde développé ici permet alors l'étude de la photophysique de ses états excités, sous un angle phénoménologique : il s'agit d'explorer les différentes énergies d'excitation possibles (ici à 400 nm et 267 nm), et de mesurer les dynamiques associées. Cette approche phénoménologique est en effet une première approche pour comprendre le comportement intrinsèque des molécules complexes, autrement inaccessible. Dans le cas de $[\text{Res.H}]^+$, elle va permettre également d'apporter de nouveaux éléments sur les résultats obtenus concernant l'ionisation multiphotonique de cet ion, qui suggérerait la présence d'états excités à des énergies multiples de l'énergie des photons IR, soit aux harmoniques de 800 nm.

La figure 11 présente les spectres de masse obtenus après irradiation à 400 nm et à 267 nm, comparés au spectre obtenu sans irradiation. Dans le cas d'irradiation à 400 nm (figure 11.b), on peut voir qu'aucun

fragment supplémentaire n'est obtenu par rapport aux fragments résiduels présents sans laser (figure 11.a). Cette observation signifie soit que la molécule n'absorbe pas, soit que l'énergie absorbée n'induit pas de fragmentation, ce qui peut être dû à une énergie insuffisante pour induire une rupture de liaison, ou bien à une perte d'énergie radiative, par fluorescence ou phosphorescence par exemple. La réserpine est connue pour ne pas absorber à cette longueur d'onde [56] en solution, mais le passage en phase gaz, en particulier avec l'ajout d'une charge, peut induire des modifications sur la position énergétique des transitions vers les états excités. Nous verrons que les études de dynamiques vont permettre d'apporter plus de précision quant à cette question.

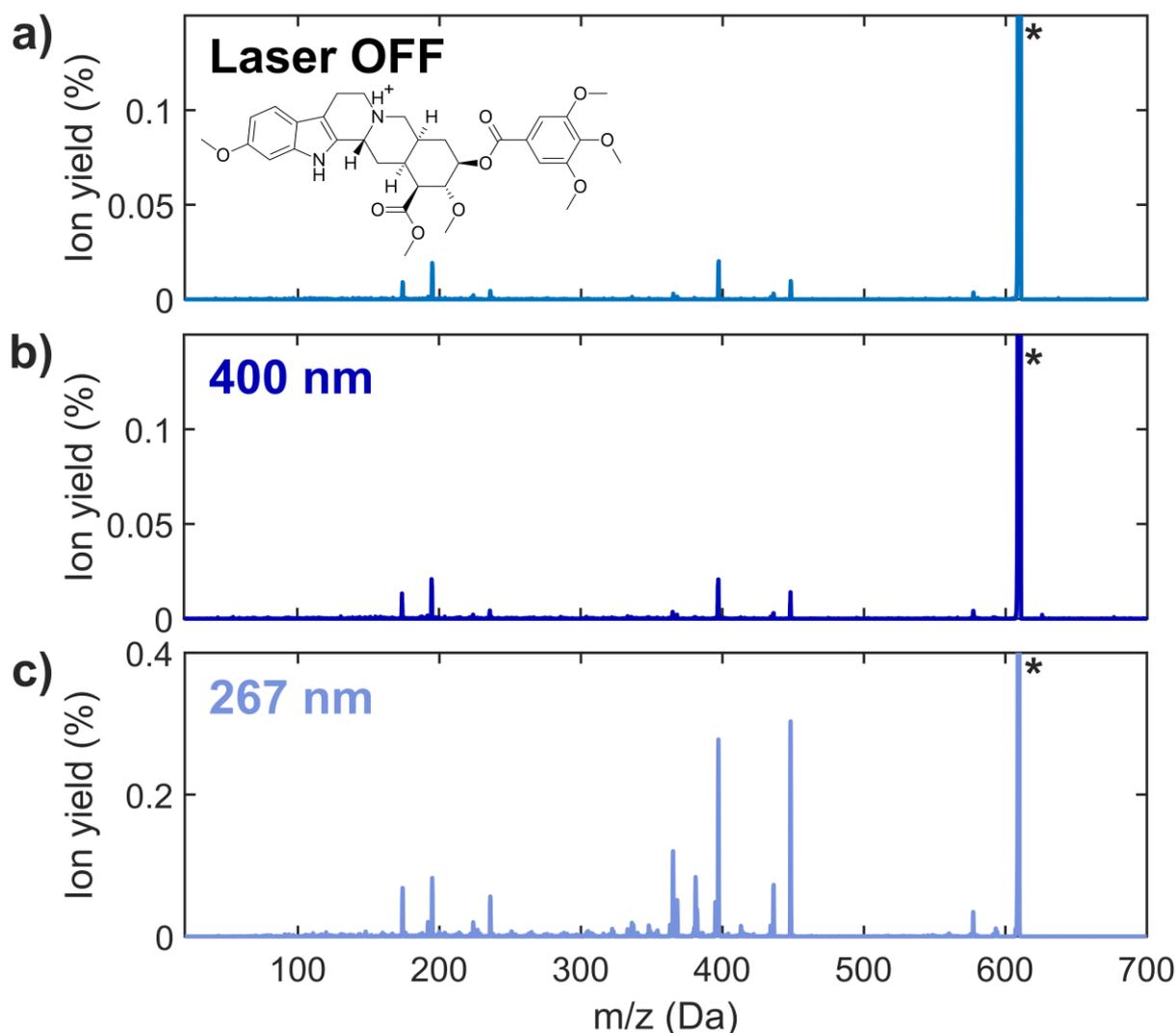


Figure 11. Spectres de masse obtenus pour l'ion $[\text{Res.H}]^+$: a) sans irradiation laser ; b) avec irradiation à 400 nm (énergie de 20 μJ) ; c) avec irradiation à 267 nm (énergie de 5 μJ). L'étoile indique la position de l'ion parent ($m/z=609$).

Après irradiation à 267 nm, de nombreux fragments sont observés, dont les principaux sont $m/z=365$, 381, 395, 397, 436 et 448 (figure 11.c). Ces fragments sont également observés en CID (figure 6.d), même si les intensités relatives peuvent être différentes car elles dépendent entre autres de l'énergie de collision choisie. L'observation de ces fragments témoigne ainsi de la présence d'un état excité à 267 nm, induisant par la suite la dissociation de la molécule. Étant donné que ces fragments correspondent aux fragments obtenus par CID, il s'agit donc de dissociation statistique depuis l'état fondamental de la molécule. Ainsi, on peut donc supposer que l'absorption vers l'état excité à 267 nm donne ensuite lieu à de la conversion interne vers l'état fondamental de la molécule, duquel a lieu la dissociation par

fluctuation statistique, de la même façon qu'en CID. Ceci suppose donc que l'énergie absorbée n'est pas perdue par émission radiative mais accumulée dans la molécule. Par ailleurs, ces fragments sont différents de ceux obtenus en ionisation multiphotonique à 800 nm. Cela permet donc de confirmer l'attribution des fragments observés en champ laser intense à des processus de dissociation post-ionisation, et non par exemple à une absorption dans la molécule non-ionisée. De même, cette mesure renforce également l'hypothèse de la présence d'un état excité à une énergie d'excitation égale à trois fois l'énergie des photons IR, postulée dans la partie précédente. Cette résonance joue donc un rôle important dans le processus multiphotonique, et intervient dans la réduction de la non-linéarité dans la dépendance en intensité laser.

Afin d'explorer plus en détail ces premières observations, des études résolues en temps ont été menées aux deux longueurs d'onde d'excitation. La figure 12 présente les résultats de l'étude pour une impulsion pompe à 400 nm. Sur la figure 12.a, le spectre de masse représenté est obtenu par irradiation lorsque les deux impulsions à 400 nm et 800 nm sont superposées temporellement (délai 0). On peut alors voir que des photofragments sont produits par rapport au spectre obtenu après irradiation à 400 nm uniquement. Ces fragments correspondent à ceux observés en régime d'ionisation multiphotonique à 800 nm : les fragments 195, 304.5 et 414 sont à nouveau les fragments majoritaires. L'énergie de l'impulsion IR sonde est en effet élevée (240 μ J, soit une intensité de $1,4 \cdot 10^{14}$ W.cm⁻²) et ces fragments observés proviennent donc de l'ionisation par l'effet combiné des deux impulsions. Le taux de photofragmentation de ces fragments en fonction du délai pompe-sonde est alors représenté en figure 12.b-d, avec le taux de fragmentation de l'ion parent [Res.H]⁺ sur la figure 12.e. Pour les trois fragments représentés, l'évolution avec le délai 400nm-800nm est similaire : lorsque le délai approche le délai 0, une augmentation du signal est observée. Cette augmentation retombe de façon symétrique une fois le délai 0 passé, mais atteint un plateau plus bas que la valeur initiale observée aux délais négatifs. Des mesures aux échelles de temps picosecondes ont par ailleurs indiqué que les valeurs asymptotiques (aux délais négatifs et positifs) sont stables sur environ 100 ps. Le signal de l'ion [Res.H]⁺ correspond à la tendance inverse de celle des photofragments : une déplétion est observée au délai 0, avec une différence asymptotique inversée. On comprend alors que la superposition temporelle des deux impulsions permet d'augmenter les taux de fragmentation issus de l'ionisation multiphotonique, dépeuplant ainsi le signal de l'ion parent.

Afin d'extraire une information quantitative de ces premières mesures, une procédure d'ajustement a été utilisée. L'évolution observée du rendement dépendant du temps indique qu'un ajustement exponentiel ne permettrait pas de décrire le signal, et un ajustement à l'aide d'une fonction de corrélation croisée a donc été effectué :

$$\Delta S(t) = \exp\left(-4\ln(2)\left(\frac{t}{\tau_{Xco}}\right)^2\right) \otimes [A_{step} \cdot \theta(t - t_0)] \quad (3)$$

où τ_{Xco} représente la durée de la corrélation croisée, A_{step} la différence de plateau entre les délais positifs et négatifs, t_0 le délai 0 et $\theta(t)$ la fonction de Heaviside. Pour les signaux observés ici, un ajustement multidimensionnel, où les valeurs de τ_{Xco} et t_0 restent les mêmes pour les quatre masses, a été effectué. Le résultat est représenté par la courbe bleu clair sur la figure 12.b-e, qui reproduit le signal expérimental avec un bon accord, et donne $\tau_{Xco}=89\pm 7$ fs. Le bon accord avec une durée de corrélation croisée indique donc que l'on n'observe pas de dynamique spécifique après excitation à 400 nm. Si une telle dynamique existe et est présente dans le signal mesuré, elle est en tout cas de durée inférieure à τ_{Xco} . Néanmoins, la mesure de la durée de corrélation croisée des impulsions permet ici d'estimer la résolution temporelle atteignable dans notre dispositif.

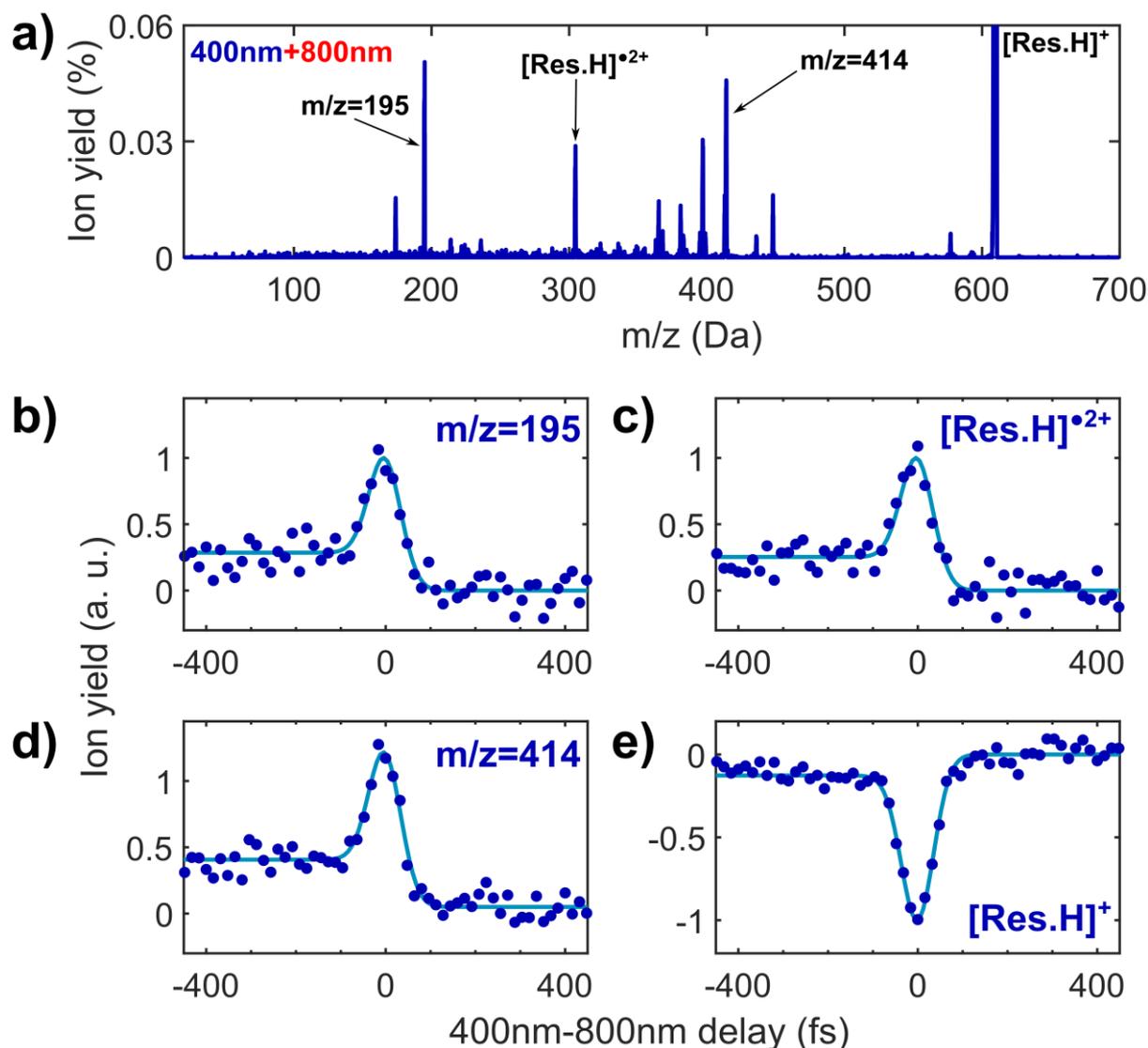


Figure 12. Étude résolue en temps de $[\text{Res.H}]^+$ pour une impulsion pompe à 400 nm. a) Spectre de masse obtenu après irradiation par les impulsions à 400 nm (d'une énergie de 20 μJ) et 800 nm (d'une énergie de 240 μJ), lorsqu'elles sont superposées temporellement. Un zoom sur les faibles intensités de masse est effectué, et les masses dont le signal dépendant du temps est extrait sont indiquées. Le taux de photofragmentation de ces masses est alors représenté en fonction du délai pompe-sonde, après normalisation sur le maximum du signal, pour les fragments 195 (b), 304.5 (c, dication radicalaire $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$), 414 (d) et 609 (e, ion parent $[\text{Res.H}]^+$). Pour chaque masse, le taux de photofragmentation (points bleus) est ajusté par une fonction de corrélation croisée, décrite par l'équation 3, dont la durée de corrélation croisée commune extraite est de 89 ± 7 fs (courbe bleu clair).

L'étude pompe-sonde à 400 nm suggère, à nouveau, l'absence d'états dont l'effet serait mesurable pour cette énergie d'excitation. Il est donc nécessaire d'exciter à plus haute énergie, ce qui est réalisable dans le dispositif développé ici, par une impulsion pompe à 267 nm. La figure 13 montre le résultat de l'étude résolue en temps pour une impulsion pompe à 267 nm et une impulsion sonde à 800 nm. Tout d'abord, la figure 13.a présente le spectre de masse obtenu après irradiation par le duo d'impulsions 267nm-800nm superposées temporellement. Les fragments observés sont similaires à ceux obtenus par irradiation à 267 nm uniquement, mais on peut voir, en comparaison avec le spectre de la figure 11.c, que les intensités relatives changent : elles sont modulées par la présence de l'impulsion IR. Par ailleurs, les fragments issus de l'ionisation multiphotonique induite par l'impulsion sonde sont très peu visibles ici, de par la défocalisation de l'impulsion sonde à 800 nm.

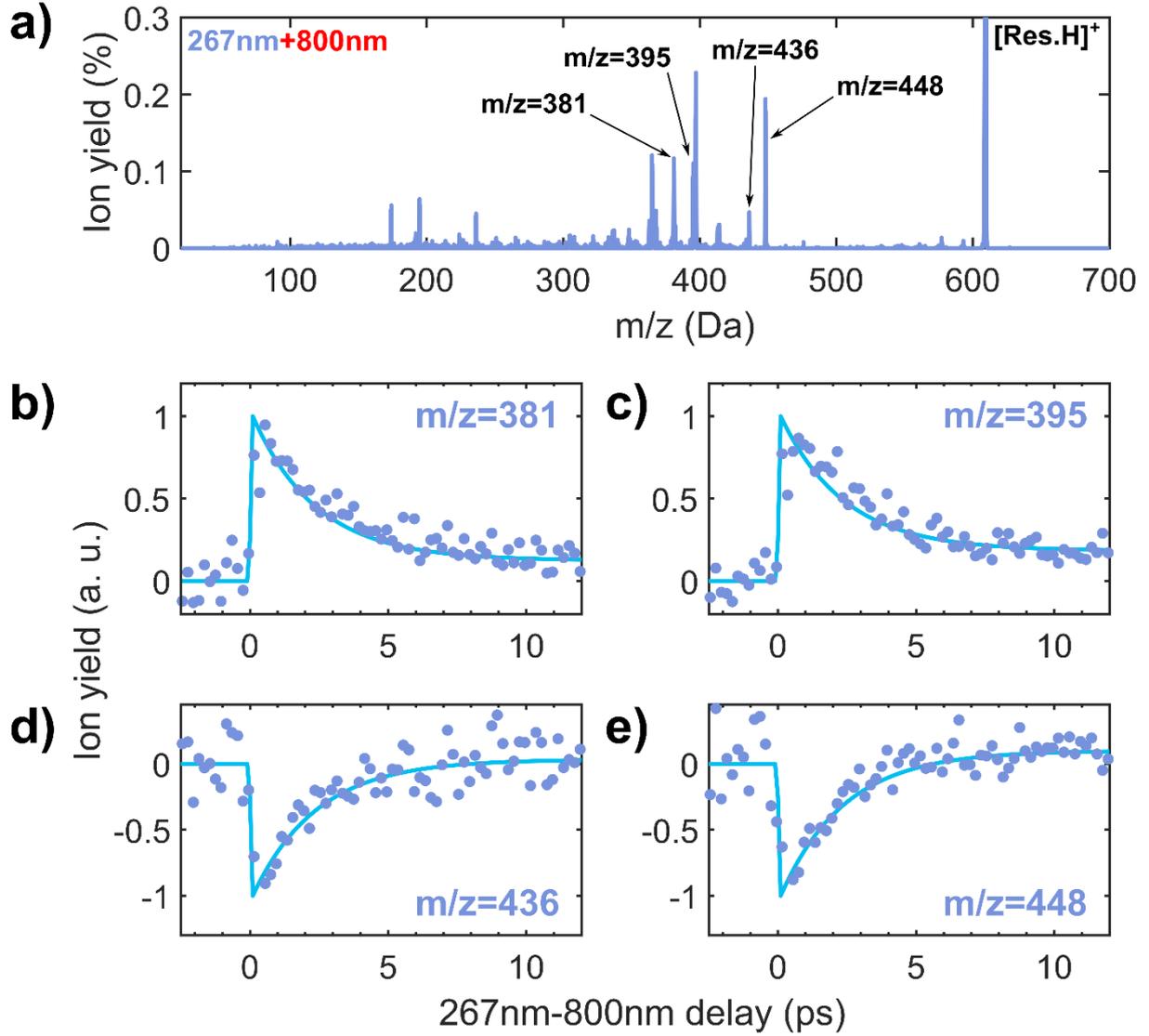


Figure 13. Étude résolue en temps de $[\text{Res.H}]^+$ pour une impulsion pompe à 267 nm. a) Spectre de masse obtenu après irradiation par les impulsions à 267 nm (d'une énergie de 5 μJ) et 800 nm (d'une énergie de 840 μJ), lorsqu'elles sont superposées temporellement. Le taux de photofragmentation est alors représenté en fonction du délai pompe-sonde, après normalisation sur le maximum du signal, pour les masses 381 (b), 395 (c), 436 (d) et 448 (e). Pour chaque masse, le taux de photofragmentation (points gris) est ajusté par une fonction de corrélation croisée, décrite par l'équation 4, donnant une durée de vie commune de 3.6 ± 0.9 ps (courbe bleu clair).

La variation du délai UV-IR induit alors des changements de taux de fragmentation pour un grand nombre de masses. Il a été choisi ici de ne représenter que quatre photofragments, représentatifs de l'évolution générale : $m/z=381$ (figure 13.b), 395 (figure 13.c), 436 (figure 13.d) et 448 (figure 13.e). Pour les fragments 381 et 395, le taux de photofragmentation augmente soudainement au délai 0, puis diminue exponentiellement sur une échelle de temps picoseconde, jusqu'à atteindre un plateau asymptotique. À l'inverse, les fragments de plus grande taille, 436 et 448, subissent une déplétion au délai 0, suivie d'un recouvrement du taux de fragmentation initial, sur une échelle de temps similaire. On peut alors ajuster ces signaux par une fonction de déclin exponentiel :

$$\Delta S(t) = \theta(t - t_0) \cdot \left[A_{decay} \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) + A_{step} \right] \quad (4)$$

où τ représente le temps de déclin exponentiel mesuré, A_{decay} l'amplitude du déclin (pouvant être négative pour les fragments 436 et 448), et A_{step} la différence de valeur asymptotique. L'évolution temporelle observée a lieu sur plusieurs picosecondes, ce qui est nettement supérieur à la résolution

temporelle expérimentale, dont les expériences avec une impulsion pompe à 400 nm ont montré qu'elle était d'environ 100 fs. Aucune convolution par une fonction de corrélation croisée n'a donc été prise en compte ici. À nouveau, un ajustement multidimensionnel a été choisi, imposant un temps de vie τ commun pour tous les signaux expérimentaux. On peut alors voir en figure 13.b-e que l'accord avec les données expérimentales est très bon, et permet d'en déduire un temps de vie de 3.6 ± 0.9 ps. Par ailleurs, un ajustement avec des temps de vie indépendants pour chaque fragment donne un résultat sensiblement similaire. Ce temps de vie ne change également pas avec l'intensité de sonde IR, et la valeur donnée ici représente une moyenne sur un ensemble de 6 mesures indépendantes, à différentes intensités.

Ces différents résultats permettent ainsi de comprendre plus en détail la photophysique de la réserpine protonée. Lorsqu'une impulsion pompe à 400 nm est utilisée, les seules dynamiques pouvant être mesurées ici seraient inférieures à la résolution temporelle du dispositif, soit 100 fs environ. Étant donné qu'une durée de vie plus longue est observée après une excitation à plus haute énergie (à 267 nm), on peut donc supposer qu'aucun état n'est excité par un photon à 400 nm. En effet, un état plus bas en énergie aurait, en première approximation, une dynamique plus lente. Le signal dépendant du temps observé dans l'étude 400nm-800nm est donc expliqué par le schéma de la figure 14.a. Lorsque les deux impulsions arrivent à des instants différents sur l'ion, seul le rayonnement à 800 nm induit de l'ionisation multiphotonique, l'impulsion à 400 nm n'étant elle pas absorbée, et son intensité n'est également pas suffisante pour ioniser la molécule. Lorsque les deux impulsions sont superposées temporellement, l'intensité de photons (à 800 nm et 400 nm) pouvant être cumulés pour ioniser la molécule augmente : l'absorption instantanée de photons à 800 nm et 400 nm est possible, augmentant la probabilité d'ioniser le système moléculaire. Ainsi, une augmentation du taux de dication $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$ et des fragments associés est observée, en parallèle avec une déplétion de l'ion parent $[\text{Res.H}]^+$. La présence d'une différence asymptotique entre les délais négatifs et positifs peut alors s'expliquer par l'absorption de photons à 400 nm par le dication ainsi créé.

Le temps de déclin observé après excitation à 267 nm représente quant à lui la durée de vie d'états excités à cette longueur d'onde. Des mesures en phase aqueuse indiquent la présence de deux bandes d'absorption dans cette gamme d'énergie, à 270 nm et 295 nm (de largeur égale à 20 et 10 nm respectivement) [56]. Ainsi, on peut assumer que l'impulsion pompe à 267 nm va peupler la deuxième bande à 270 nm, correspondant au deuxième état excité de la molécule S_2 , et ce malgré le passage en phase gaz et l'attachement d'un proton. La dynamique de relaxation de ces bandes n'est cependant pas connue, que ce soit en phase gaz ou bien en solution. Ici, les fragments statistiques mesurés suite à l'excitation UV permettent de conclure que l'état excité S_2 relaxe en partie par conversion interne vers l'état fondamental, transférant l'énergie électronique aux vibrations. Cette conversion interne peut par ailleurs impliquer un premier transfert vers l'état S_1 de plus basse énergie, duquel a lieu un second transfert vers l'état fondamental, ou bien être direct vers S_0 , comme schématisé sur la figure 14.b. On peut également voir que l'absorption de la sonde IR par la population excitée dans S_2 ne crée pas de nouveaux fragments, mais change simplement l'intensité relative des fragments statistiques. Ainsi, la sonde correspond à l'absorption de la population dans S_2 vers des états supérieurs S_n , comme indiqué sur la figure 14.b, où l'énergie acquise par cette seconde étape d'absorption est à nouveau transmise à l'état fondamental pour induire de la dissociation statistique. On comprend alors pourquoi le signal dépendant du temps est observé en déplétion pour certaines masses, correspondant à des tailles plus grandes, c'est-à-dire des pertes de fragments plus petits, et en augmentation pour d'autres, correspondant à des pertes plus grandes. En effet, tant que la population reste dans S_2 , l'absorption de la sonde implique une augmentation de l'énergie totale acquise par la molécule, qui sera ensuite utilisée pour fragmenter, ce qui implique une probabilité plus importante de perte de fragments de grande taille. À l'inverse, la population excitée dans S_2 , aboutissant normalement à la perte de fragments de plus petite taille de par la plus faible énergie acquise, sera diminuée par absorption de l'impulsion sonde.

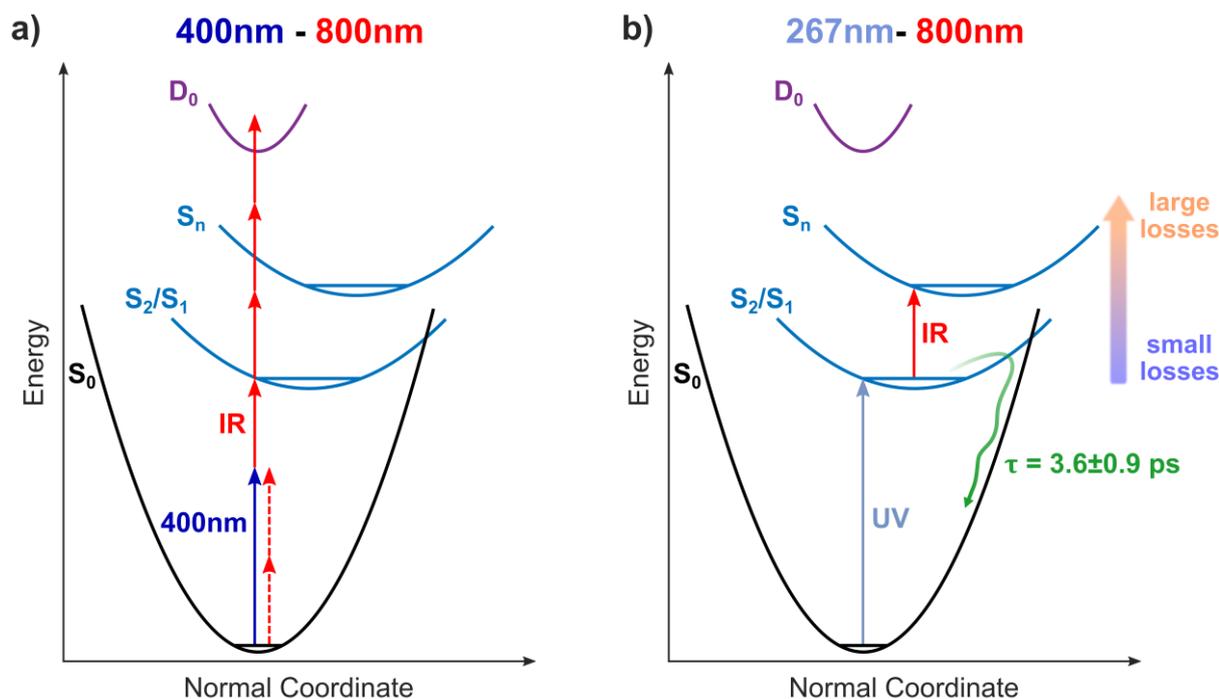


Figure 14. Schéma résumant les mécanismes photo-induits observés pour la réserpine protonée. a) Illustration du mécanisme d'ionisation multiphotonique dans $[\text{Res.H}]^+$, incluant l'utilisation d'une impulsion pompe non-résonante à 400 nm. S_0 et D_0 représentent l'état fondamental de l'ion parent $[\text{Res.H}]^+$ et du dication $[\text{Res.H}]^{2+}$ respectivement. b) Mécanisme de conversion interne des premiers états excités : l'impulsion UV à 267 nm est résonante avec le deuxième état excité de la molécule, S_2 , relaxant par conversion interne vers l'état fondamental (flèche verte), donnant par la suite lieu à de la fragmentation statistique. La population de cet état peut être sondée par absorption de l'impulsion sonde IR vers un état excité supérieur S_n , dont l'énergie plus grande va permettre une fragmentation plus importante, conduisant à la détection de masses plus faibles.

Le signal dynamique ainsi observé peut donc correspondre à la relaxation de l'état S_2 vers les états de plus basse énergie (S_1 et S_0) par conversion interne, sur une échelle de temps de 3.6 ps. Pour comprendre plus précisément cette dynamique, il est intéressant de décrire plus en profondeur la nature des états excités de la molécule. Comme indiqué sur la figure 6.a de la partie précédente, la réserpine est composée de deux chromophores pouvant absorber dans l'UV, le groupement 6-méthoxyindole et le groupement TMB (triméthoxybenzoyl). En phase aqueuse, le spectre d'absorption est dominé par celui du groupement TMB, de plus grand coefficient d'absorption que le groupement indole [57]. Par ailleurs, le site de protonation de la réserpine se situe sur le pont entre les deux chromophores. La charge ainsi rajoutée, nécessaire à la production par électrospray, devrait peu influencer les deux chromophores et leur absorption en phase gaz par rapport à la phase aqueuse. Ainsi, dans notre expérience, l'état S_2 peuplé à 267 nm est également localisé sur le groupement TMB. On peut donc se demander si ce groupement peut se comporter ici comme s'il était isolé du reste de la molécule, c'est-à-dire si le pont ester n'a qu'un faible rôle. Bien que la dynamique après absorption UV du TMB isolé n'ait jamais été étudiée, plusieurs études ont été menées concernant la dynamique en phase gaz des premiers états excités des systèmes de la famille des benzènes substitués, dont fait partie le TMB. Notamment, ces études ont montré l'existence d'un canal de conversion interne vers l'état fondamental, à partir des deux premiers états excités, dont le temps caractéristique varie de quelques dizaines de femtosecondes à environ 15 ps [58–61]. Les cas du benzaldéhyde et de l'acétophénone, molécules particulièrement similaires au groupement TMB, ont par exemple révélé qu'une excitation proche de 267 nm peuple le premier état excité de nature $\pi\pi^*$ (c'est-à-dire localisé sur le cycle benzène), dont la population décline en plusieurs centaines de femtosecondes [58], en transitant par un état de nature $n\pi^*$ (localisé sur la double liaison $C=O$). On peut donc supposer que le même mécanisme est en jeu pour la réserpine, après excitation du groupement TMB par l'impulsion UV. Le temps de déclin mesuré, de plus longue durée que pour le benzaldéhyde ou l'acétophénone, peut alors s'expliquer par l'effet des différents substituants

additionnels (groupements méthoxy, fonction ester et non aldéhyde), qui diminuent l'efficacité des couplages impliqués dans les intersections coniques.

Ainsi, l'excitation à 267 nm de la réserpine protonée peuple principalement un état localisé sur le groupement TMB, relaxant rapidement par conversion interne. Cette observation peut être rapprochée de la fluorescence de la réserpine en solution. En effet, le rendement quantique de fluorescence de la réserpine est faible (de 0.09 pour une excitation à 300 nm dans l'éthanol par exemple), malgré la présence du groupement indole, connu pour avoir un rendement de fluorescence important [57]. L'explication proposée relève de la compétition à l'absorption entre les groupements méthoxyindole et TMB : comme l'absorption est dominée par le groupement TMB, seule une faible partie des photons va exciter l'indole, et donc mener à la fluorescence. Cette justification nécessite cependant que le groupement TMB ne fluoresce pas, que ce soit de lui-même ou bien après transfert de sa population au groupement indole, fluoresçant par la suite. L'étude menée ici montre qu'un canal de conversion interne existe après excitation du TMB. Ce canal représente par ailleurs une voie de désexcitation efficace, de par l'échelle de temps picoseconde, et localisée, évitant ainsi un transfert de population vers les états excités de l'indole. Malgré l'excitation à une longueur d'onde différente (267 nm au lieu de 300 nm), ces résultats semblent donc confirmer l'origine du faible rendement de fluorescence : l'absorption est dominée par le groupement TMB, duquel la relaxation non radiative est majoritaire. On peut également déduire de ces expériences en phase gaz que le solvant ne semble pas jouer de rôle majeur sur le rendement de fluorescence : les propriétés intrinsèques du système, mesurées ici, pourraient expliquer en grande partie les observations en phase aqueuse.

Ces résultats illustrent ainsi l'intérêt de l'approche phénoménologique pour l'étude des propriétés dynamiques des systèmes complexes de grande taille. Le couplage entre source électrospray et dispositif pompe-sonde a permis, dans le cas de la réserpine protonée, d'en apprendre plus sur les propriétés photophysiques de la molécule. En particulier, ce type d'expérience permet d'apporter de nouveaux éléments sur des propriétés comme la fluorescence, qui représente une propriété dynamique utilisée à des fins de détection, que ce soit pour la réserpine [62] ou, plus généralement, dans les milieux biologiques [63]. Le développement de ce couplage à partir de spectromètres de masse commerciaux est également un avantage pour la compréhension des phénomènes observés, de par le couplage avec d'autres méthodes analytiques de caractérisation. Dans le cas présent, la comparaison avec les mesures CID ont permis l'identification rapide d'un mécanisme de conversion interne dans les premiers états excités, dont le temps de vie est ensuite mesuré par spectroscopie pompe-sonde. Cette approche est d'autant plus intéressante pour les systèmes moléculaires de grande taille où les calculs théoriques de dynamique, généralement utilisés pour comprendre les mécanismes temporels de relaxation, sont actuellement encore limités.

II. Contrôle de la Dynamique Photo-induite par Couplage $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$ et Transfert de Charge dans les Peptides

1. Contexte de l'étude

La partie précédente a montré que le couplage développé ici rendait possible l'étude de systèmes variés et complexes, tout en gardant un contrôle fin de la structure des systèmes étudiés, via le micro-environnement par exemple. Ces outils permettent d'envisager l'étude de biomolécules complexes, dont les processus photophysiques dépendent grandement de l'environnement biologique. Notamment, les processus de transferts de charge ultrarapides jouent un rôle majeur dans des milieux biologiques, comme par exemple dans les chaînes respiratoires [64] ou bien la photosynthèse [65]. Dans les protéines impliquées, c'est la localisation relative des différents acides aminés réactifs ainsi que leur interaction avec le solvant et les composés environnants qui vont déterminer l'échelle de temps et l'efficacité des transferts de charge et de transport d'énergie [66]. La compréhension de ces mécanismes en fonction de l'environnement représente donc un sujet de recherche actif, auquel des études de peptides chargés en phase gaz ont déjà apporté des éléments.

Parmi les acides aminés impliqués dans ces processus, le tryptophane représente un composé élémentaire essentiel dans les transferts d'électrons. Comme représenté sur la figure 15.a, il s'agit d'un acide aminé dont la chaîne latérale est un groupement indole (représenté en rouge sur la géométrie). En 2005, des premières expériences ont mis en évidence la présence d'un canal de relaxation ultrarapide après excitation dans l'UV, de l'ordre de 400 fs, lorsque cette molécule est protonée et en phase gaz (où le proton se fixe sur le groupement amine, représenté en bleu sur la figure 15.a) [11,12]. Cette voie de désexcitation femtoseconde est significative, car cet acide aminé est généralement connu pour ses durées de fluorescence longues, et donc ses temps de vie d'états excités longs, raison pour laquelle il est largement utilisé comme sonde locale dans les protéines [67,68]. Ces études montrent que l'environnement et la présence de charges modulent drastiquement les propriétés dynamiques des biomolécules. Elles ont été suivies par des expériences menées sur des peptides protonés, dont la chaîne contient un résidu tryptophane, montrant qu'il s'agissait d'un effet global dû à la protonation [13,69,70]. L'interprétation initialement proposée pour ce canal de relaxation consiste en un transfert de charge très efficace suite à l'excitation des premiers états excités $\pi\pi^*$ [11,12]. Plusieurs expériences menées par la suite ont montré que la relaxation en jeu était plus complexe, impliquant la contribution d'autres processus [71–73]. Afin de simplifier la discussion des résultats de cette partie, nous avons cependant considéré que la contribution de transfert de charge est dominante par la suite. Nous avons ainsi voulu poursuivre la compréhension de ces phénomènes, en étudiant ce processus en fonction du micro-environnement de l'acide aminé. À travers ces mesures, l'objectif est de discerner les facteurs généraux régissant le transfert de charge, pouvant être utilisés dans d'autres environnements.

2. Transfert de charge dans les peptides sodiatés

Afin de mener cette étude, nous avons utilisé le dispositif pompe-sonde UV-IR développé dans la partie I. L'expérience consiste ici également à exciter les ions à 267 nm, puis à mesurer la dynamique induite par variation des taux de photofragmentation. En premier lieu, nous avons reproduit les résultats obtenus dans la littérature [11,12], afin de constituer une première étape de validation de la démarche. La figure 15.b-c montre le résultat des mesures résolues en temps pour le tryptophane protoné, noté TrpH^+ par la suite. Sur la figure 15.b, le spectre de masse obtenu après irradiation à 267 nm est montré (spectre bleu), en comparaison avec le spectre sans irradiation laser (spectre jaune). Sans irradiation laser, un grand nombre de fragments sont présents, résultants de la fragmentation résiduelle dans la cellule de collision. Le tryptophane protoné est en effet plus fragile que des molécules comme la réserpine de par sa plus petite taille, et peut donc plus facilement fragmenter par collision. Néanmoins, l'irradiation laser donne lieu à la création de nouveaux fragments n'existant pas en CID, en particulier à $m/z=115$, 130 ou 132.

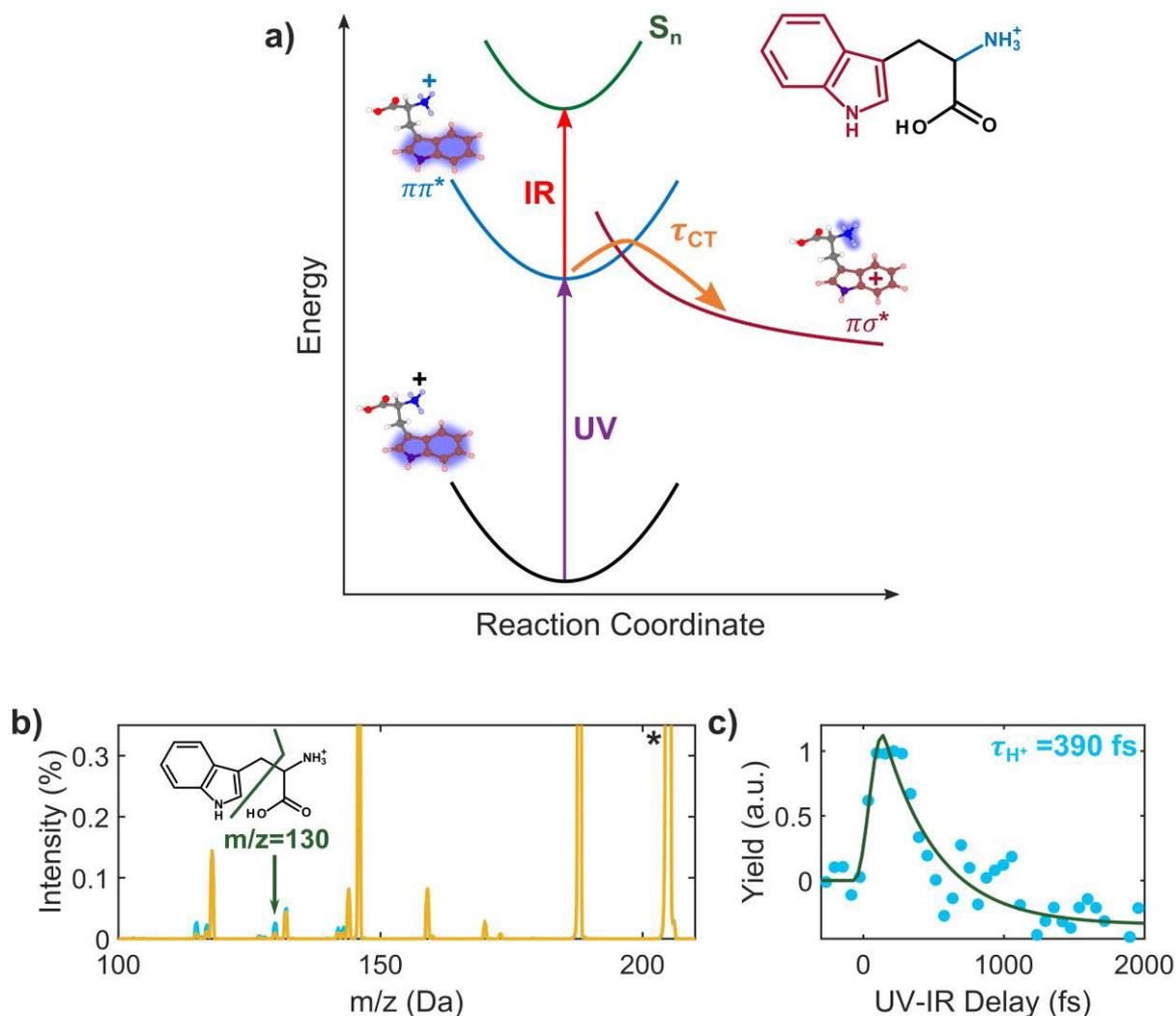


Figure 15. a) Schéma résumant la dynamique observée dans le cas de TrpH^+ , dont la structure géométrique est représentée : l'excitation UV peuple l'état $\pi\pi^*$ (en bleu), dont la densité électronique, représentée schématiquement en bleu, est localisée sur le groupement indole (groupement rouge sur la structure géométrique) comme dans l'état fondamental. Cet état est couplé à l'état $\pi\sigma^*$ (en rouge), dont la densité électronique est localisée sur le groupement NH_3 (groupement bleu sur la structure géométrique). L'état $\pi\sigma^*$ est alors dissociatif selon la liaison N-H. La dynamique de transfert de charge est sondée par absorption de la population de l'état $\pi\pi^*$ vers des états excités de plus haute énergie, schématisés comme S_n . b) Spectre de masse obtenu pour TrpH^+ avec irradiation par des photons UV (en bleu), auquel est superposé le spectre de masse obtenu sans irradiation laser (en jaune). Le parent ($m/z=205$) est indiqué par une étoile, et le fragment $m/z=130$ indiqué correspond au clivage $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ représenté en vert. c) Taux du photofragment $m/z=130$ en fonction du délai pompe-sonde (points bleus), ajusté par un déclin exponentiel, suivant la fonction 4 convoluée avec une fonction de corrélation croisée (courbe verte), donnant un temps de vie de 390 ± 100 fs.

Les photofragments observés sont similaires à ceux de la littérature [11]. Plus particulièrement, le fragment 130 correspond au clivage de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ indiqué sur la figure 15.b, soit la rupture de la liaison entre le groupement indole et l'acide aminé, donnant le fragment $[\text{Ind-CH}_2]^+$ [74]. Cependant, dans la molécule TrpH^+ non excitée, la charge est portée par le groupement NH_3^+ , qui est le site de protonation du tryptophane (figure 15.a). Suite à l'irradiation UV, le clivage $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ indique alors que la charge s'est relocalisée sur le cycle indole, de par la détection du fragment $m/z=130$. Ce fragment en particulier démontre donc l'existence d'un mécanisme de transfert de la charge positive induit par l'impulsion UV, qui a fait l'objet des différentes études évoquées. Il a ainsi été identifié que ce processus s'expliquait par un couplage non-adiabatique entre deux états de nature électronique différente. Comme résumé sur la figure 15.a, l'absorption de photons UV se fait tout d'abord de façon localisée sur l'indole : la densité électronique de l'état fondamental est y localisée, et l'état excité, appelé $\pi\pi^*$, est lui aussi

localisé sur l'indole [75]. Cet état est ensuite couplé à un état, appelé $\pi\sigma^*$, dont la densité électronique est majoritairement sur le groupement NH_3 . Dans cet état, la localisation de la densité électronique sur le groupement NH_3 neutralise donc la charge initiale du groupement NH_3^+ , qui est donc transférée au cycle indole, correspondant ainsi au phénomène de transfert de charge. Par ailleurs, le couplage non-adiabatique impliqué se fait selon le mode de vibration N-H du groupement NH_3 . En effet, l'état $\pi\sigma^*$ est dissociatif selon cette liaison, ce qui va induire un croisement entre cet état et l'état $\pi\pi^*$ [71,76]. Le scénario présenté ici est par ailleurs validé par l'observation de la perte d'hydrogène, créant un tryptophane radicalaire $\text{Trp}^{\bullet+}$ [74]. Ce canal de dissociation n'est cependant pas observé dans notre expérience de par le gaz résiduel de collision : les radicaux $\text{Trp}^{\bullet+}$ sont très instables et re-fragmentent rapidement, pour donner le fragment 130 observé ici. D'autres mécanismes de production du fragment 130 à partir de la population de l'état $\pi\sigma^*$ ont par ailleurs été proposés, impliquant par exemple la rupture de la liaison C- NH_3 avant la perte d'hydrogène [73]. Ces mécanismes jouent également un rôle dans la dynamique de relaxation. Dans tous les cas, l'observation du fragment 130 est associée à la population de l'état $\pi\sigma^*$, et indique donc que le transfert de charge a eu lieu.

L'échelle de temps de ce mécanisme peut alors être mesurée par spectroscopie pompe-sonde, et la figure 15.c présente le taux de photofragmentation du fragment 130 en fonction du délai UV-IR. On peut alors voir que le taux de fragmentation augmente initialement au délai 0, puis décroît exponentiellement. Ce comportement est similaire à ce qui a été observé dans [12], et un ajustement avec une fonction exponentielle du même type que l'équation 4 permet d'extraire une durée de vie de 390 ± 100 fs, en accord avec la littérature (380 ± 50 fs). Ici l'ajustement inclut également la convolution avec une fonction de corrélation croisée, car celle-ci (d'environ 100 fs) devient non négligeable par rapport au temps de vie mesuré. Ce temps de vie correspond alors au temps de transfert de charge, c'est-à-dire au transfert de population entre l'état $\pi\pi^*$ et l'état $\pi\sigma^*$. Ici, la sonde permet l'absorption depuis l'état $\pi\pi^*$ vers des états excités supérieurs, ce qui induit une modification des ratios des différents photofragments. En l'occurrence, une augmentation du fragment 130 est ici observée, témoignant probablement d'un mécanisme de dissociation similaire dans les états excités supérieurs.

Cette échelle de temps mesurée dans le tryptophane protoné est d'environ 5 ordres de grandeur plus courte que les temps de déclin mesurés pour le tryptophane neutre, de l'ordre de 10 ns [77], et interroge donc sur le rôle joué par le proton, et plus généralement le micro-environnement de la molécule. Pour approfondir la compréhension de cette influence, nous avons étudié l'effet d'un remplacement du proton par un ion Na^+ sur ce chromophore. Des mesures résolues en temps ont ainsi été entreprises sur le tryptophane sodiaté, TrpNa^+ , dont les résultats sont présentés sur la figure 16. Tout d'abord, le spectre de masse obtenu après irradiation UV (figure 16.a) présente à nouveau le fragment 130 comme fragment majoritaire, et quasiment unique. La fragmentation résiduelle est par ailleurs plus faible que pour TrpH^+ , ce qui est dû à la plus grande stabilité de l'espèce sodiatée. Ainsi, l'observation du photofragment 130 majoritaire témoigne à nouveau d'un processus de transfert de charge, menant à une molécule de tryptophane radicalaire $\text{Trp}^{\bullet+}$, de laquelle a lieu la rupture de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$. On peut alors mesurer l'échelle de temps associée par une mesure pompe-sonde, dont le résultat est présenté sur la figure 16.b. On voit alors que, contrairement au cas de TrpH^+ , le rendement du fragment 130 chute au délai 0, puis réaugmente jusqu'à atteindre un plateau. Cette réaugmentation est cependant beaucoup plus lente que pour l'espèce protonée, et a lieu sur une échelle de temps picoseconde. Un ajustement exponentiel permet alors d'extraire un temps de relaxation de 13 ± 3 ps. Afin d'explorer plus en détail la dynamique mesurée, des mesures ont également été prises spécifiquement à une échelle de temps femtoseconde, similaire à celle du temps de relaxation mesuré pour l'ion TrpH^+ . La figure 16.c en montre alors le résultat. Une chute rapide du signal est observée au délai 0, menant cependant à un plateau sur l'échelle de temps femtoseconde. Ce plateau correspond aux premiers instants de la relaxation picoseconde mesurée, et confirme donc l'absence de dynamique aux temps courts pour TrpNa^+ .

Les mesures effectuées aux deux échelles de temps femtoseconde et picoseconde sont essentielles à l'interprétation des données. En effet, les études menées sur le tryptophane protoné ont montré

l'existence d'un deuxième temps de relaxation, de 15 ps, attribuée à un mécanisme de conversion interne de l'état $\pi\pi^*$ vers l'état fondamental, via un transfert de proton dans l'état excité [71]. Les deux mécanismes, de transfert de charge et de conversion interne, sont ainsi en compétition dans l'ion TrpH^+ . Dans le cas de TrpNa^+ , les mesures à l'échelle femtoseconde ont confirmé l'existence d'un seul temps de relaxation, et la mesure du fragment 130 témoigne d'un transfert de charge : le temps de relaxation mesuré correspond donc au transfert de population de l'état $\pi\pi^*$ vers l'état $\pi\sigma^*$ pour TrpNa^+ aussi. L'échelle de temps de ce phénomène passe alors de 390 fs à 13 ps en changeant uniquement l'atome porteur de charge de H^+ à Na^+ , ce qui représente une augmentation d'un facteur 30 environ. Par ailleurs, le fait que ce temps de vie soit sondé par une déplétion du taux de fragmentation dans le cas du tryptophane sodiaté provient certainement de l'existence d'un autre mécanisme de dissociation que la création d'un fragment 130 dans les états excités S_n peuplés par la sonde, comme par exemple la perte de l'atome Na^+ . Ces fragments ne semblent cependant pas être détectés dans notre expérience.

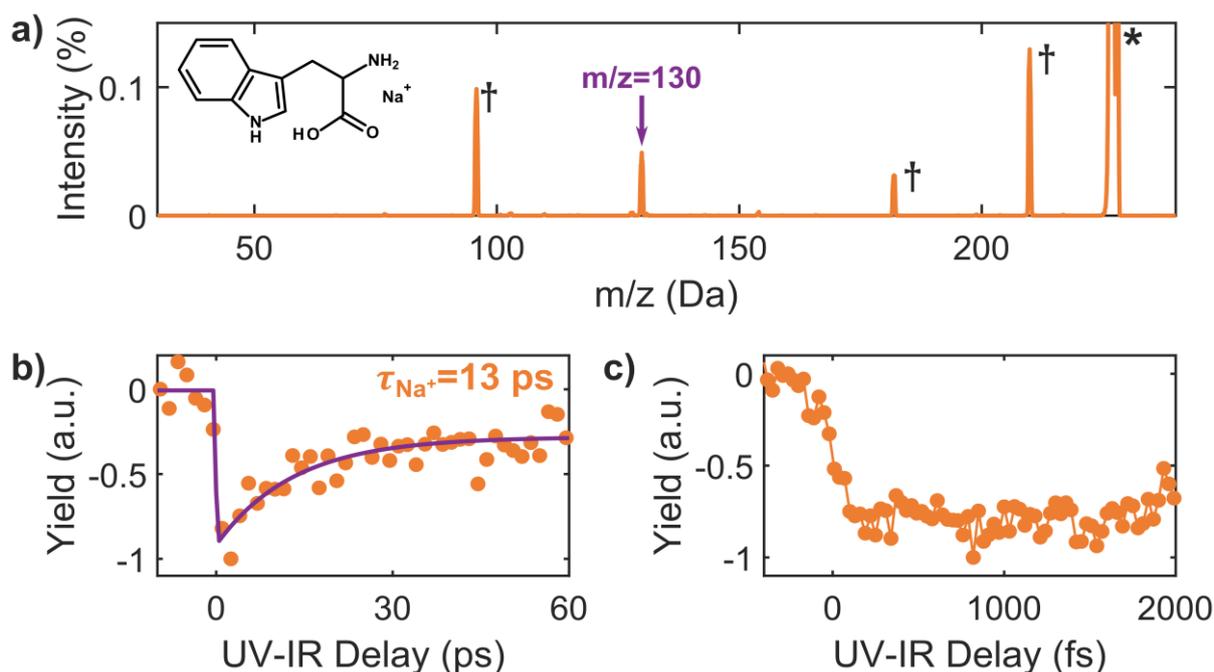
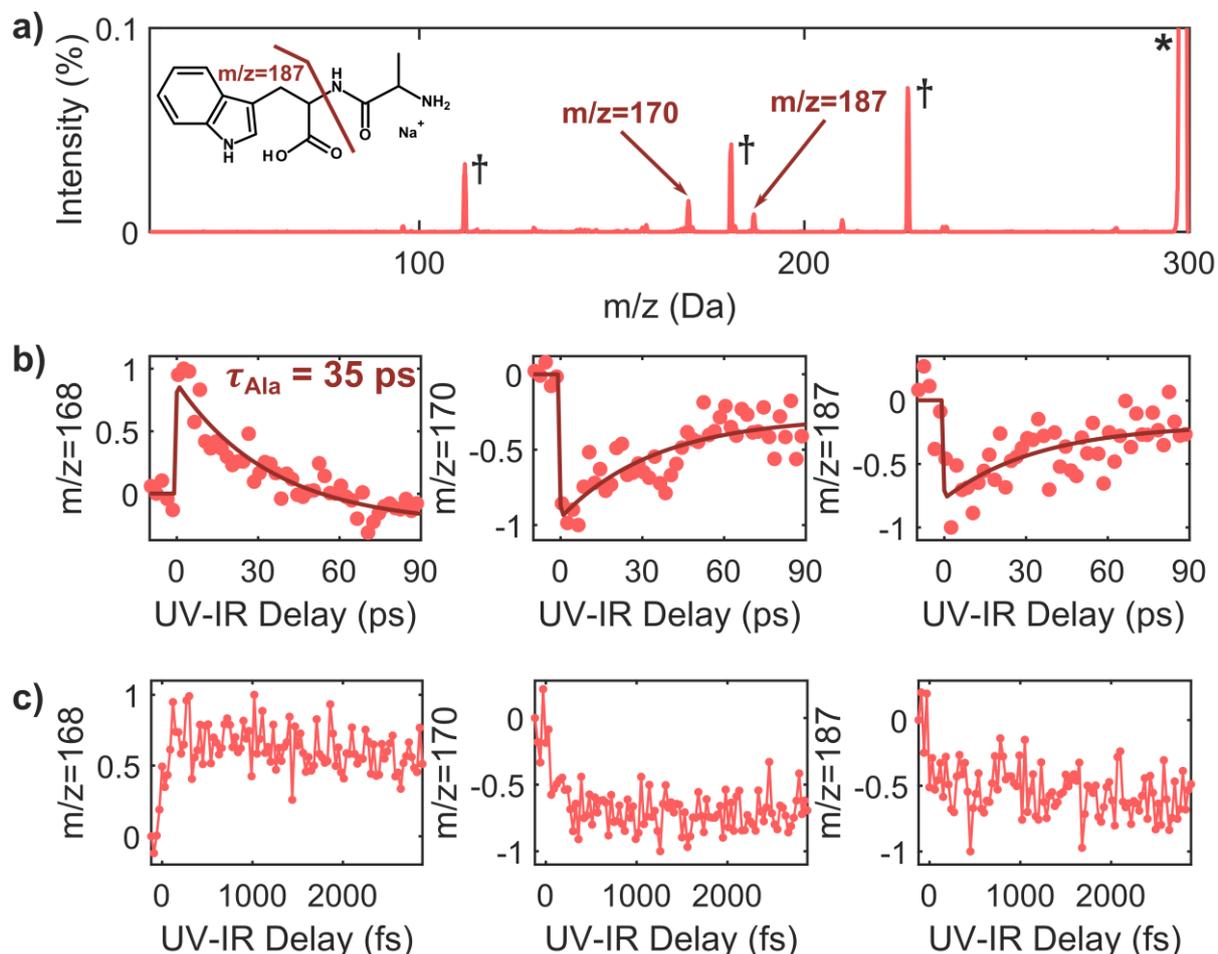


Figure 16. Étude résolue en temps de l'ion TrpNa^+ . a) Spectre de masse obtenu après irradiation UV de TrpNa^+ , dont la structure est indiquée. Le marqueur * indique le pic de l'ion parent ($m/z=227$), et les marqueurs † les fragments résiduels, obtenus sans irradiation laser. Le principal photofragment est alors le fragment 130. b) Évolution du taux de photofragmentation du fragment 130 en fonction du délai pompe-sonde, entre -5 ps et 60 ps (points oranges). Cette évolution est ajustée avec un déclin exponentiel (courbe violette), selon l'équation 4, donnant un temps de vie de 13 ± 3 ps. c) Même évolution que sur la figure b, mais correspondant à une mesure effectuée entre -500 fs et 2000 fs.

L'augmentation de temps de transfert de charge semble donc marquer un effet clair de l'environnement sur l'évolution temporelle des états excités du tryptophane. Nous avons continué l'analyse de cet effet par l'étude d'un dipeptide sodiaté, contenant une unité tryptophane : l'alanyl-tryptophane sodiaté, AlaTrpNa^+ . Dans ce cas, l'atome porteur de charge ne change pas (Na^+), mais l'environnement du tryptophane est modifié par la présence du résidu alanyl. Le résultat des études dynamiques est présenté sur la figure 17. Contrairement au cas des espèces TrpX^+ , l'absorption de photons à 267 nm n'induit ici pas de production de fragment 130 : les photofragments majoritaires sont ici $m/z=168$, 170 et 187 (figure 17.a). Dans cette molécule, l'adduit Na^+ est localisé à proximité de l'extrémité N-terminale, qui est l'unité alanine. Le fragment 187 correspond alors à la perte de l'ensemble AlaNa neutre, c'est-à-dire au clivage de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-NH}$ de l'unité de tryptophane, accompagné d'un transfert d'hydrogène, et est donc noté $[\text{M-AlaNa}]^+$. Ce fragment permet alors d'identifier que le mécanisme de transfert de charge est toujours présent dans ce dipeptide : après excitation, la charge s'est à nouveau relocalisée sur le

groupement indole. Le fragment 170 peut être attribué à une perte supplémentaire de groupement OH depuis le fragment $[M-AlaNa]^+$. Enfin, le fragment 168 correspond quant à lui au clivage de la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}$ du tryptophane, mais avec la charge toujours portée par l'adduit Na^+ .



La dynamique temporelle du transfert de charge pour AlaTrpNa⁺ a ensuite été sondée en suivant le même protocole que pour TrpNa⁺ : deux études complémentaires aux échelles de temps picoseconde et femtoseconde ont été réalisées, présentées en figure 17.b-c. Dans le cas d'AlaTrpNa⁺, on observe à nouveau un temps de relaxation picoseconde uniquement, correspondant à un signal en augmentation pour le fragment 168, et en déplétion pour les fragments 170 et 187. L'ajustement multidimensionnel, imposant un temps de déclin similaire pour les trois fragments, donne alors un bon accord (courbe marron sur la figure 17.b), et résulte en un temps de relaxation de 35 ± 8 ps. Ces mesures permettent également d'affiner la compréhension du rôle de la sonde. Ici, on peut voir que l'absorption des photons IR diminue le rendement des photofragments associés au transfert de charge (170 et 187), pour augmenter celui du fragment 168. Une des possibilités expliquant l'origine du fragment 168 peut être la dissociation depuis des états de plus haute énergie selon de nouveaux canaux de fragmentation. Cette voie de dissociation entre alors en compétition avec la production des fragments par transfert de charge, changeant ainsi les ratios des différents fragments par absorption de l'énergie des photons IR.

On voit alors que pour un même adduit Na^+ l'échelle de temps du processus de transfert de charge est à nouveau modifiée par la modification de l'environnement du tryptophane, qui est ici le chromophore UV. Ces trois mesures, incluant différents porteurs de charge et différentes chaînes d'acides aminés, montrent donc que le micro-environnement en général joue un rôle subtil sur le processus de transfert de charge après excitation d'une unité tryptophane. Pour comprendre cette influence, des calculs théoriques sont nécessaires pour extraire les paramètres de contrôle du processus.

3. Calculs *ab initio* de la structure électronique des peptides sodiés

Nous avons vu précédemment que le processus de transfert de charge observé pouvait être compris essentiellement par la présence de deux états électroniques proches en énergie, $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$, qui se croisent et induisent un transfert de population. Nous avons donc entrepris des calculs de structure électronique et de courbes d'énergie potentielle pour les molécules étudiées expérimentalement. Ces calculs ont été menés par Abdul-Rahman Allouche (iLM).

Premièrement, les géométries ont été optimisées par DFT, en utilisant la fonctionnelle B3LYP dans une base 6-311+G(d,p). Pour chaque ion, le conformère de plus basse énergie a été choisi pour la suite des calculs. Les géométries correspondantes sont représentées sur la figure 18. Pour le tryptophane protoné, on peut voir que le proton est en effet attaché au groupement NH_2 , induisant un repliement du groupe NH_3^+ dans la direction du cycle indole. Dans le cas de TrpNa^+ , l'adduit Na^+ est complexé par les différents sites de la molécule : le cycle indole, le groupement NH_2 et l'oxygène de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Il est ainsi moins proche de l'amine, mais reste à proximité de l'indole. Cette situation est également observée pour le dipeptide AlaTrpNa^+ , à la différence que ce sont cette fois-ci les groupements NH_2 et $\text{C}=\text{O}$ de l'alanyl qui participent au complexe, parce qu'ils correspondent à l'extrémité N-terminale libre.

Les états électroniques de ces trois géométries d'équilibre ont ensuite été calculés par TDDFT/CAM-B3LYP, et les quatre états excités de plus basse énergie sont représentés sur la figure 18. Entre 4.8 eV et 5.4 eV, on peut alors attribuer à chaque état un caractère électronique, en fonction de la localisation de la densité électronique. Dans le cas de TrpH^+ , on peut voir que l'état fondamental est effectivement localisé sur le groupement indole, comme attendu. Le premier état excité correspond alors à un état $\pi\sigma^*$, car on peut voir que la densité électronique comporte une partie antiliante (de caractère σ^*) sur la liaison N-H. Une partie de la densité électronique est également localisée sur la liaison $\text{C}=\text{O}$, ce qui est dû à une mauvaise prise en compte de cette contribution par la méthode TDDFT utilisée ici. Cette contribution ne va néanmoins pas changer l'interprétation tirée de ces calculs, comme montré dans d'autres études [78]. Les deux états suivants sont alors tous deux de nature $\pi\pi^*$, car leur densité électronique reste localisée sur l'indole. Enfin, vers 5.3 eV, un état de nature $\pi\pi_{\text{CO}}^*$ est présent, correspondant lui à une localisation de la densité électronique sur la liaison $\text{C}=\text{O}$ uniquement, avec un caractère antiliant. Ces différents états calculés sont plus hauts en énergie que l'énergie des photons UV (de 4.65 eV), ce qui est dû à un décalage en énergie dans la méthode de calcul utilisée. Cependant, parmi ces états, les états $\pi\pi^*$ ont la plus grande force d'oscillateur, d'environ 5 fois celle de l'état $\pi\sigma^*$ par exemple. Ce sont donc ces états qui sont initialement peuplés par absorption UV, comme confirmé par des mesures de spectroscopie d'action [75]. Il a par ailleurs été montré que l'ordre relatif des états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ était sensible aux faibles variations géométriques de la molécule [79], et l'ordre obtenu ici est similaire à celui calculé dans d'autres travaux [78], confirmant les calculs menés ici.

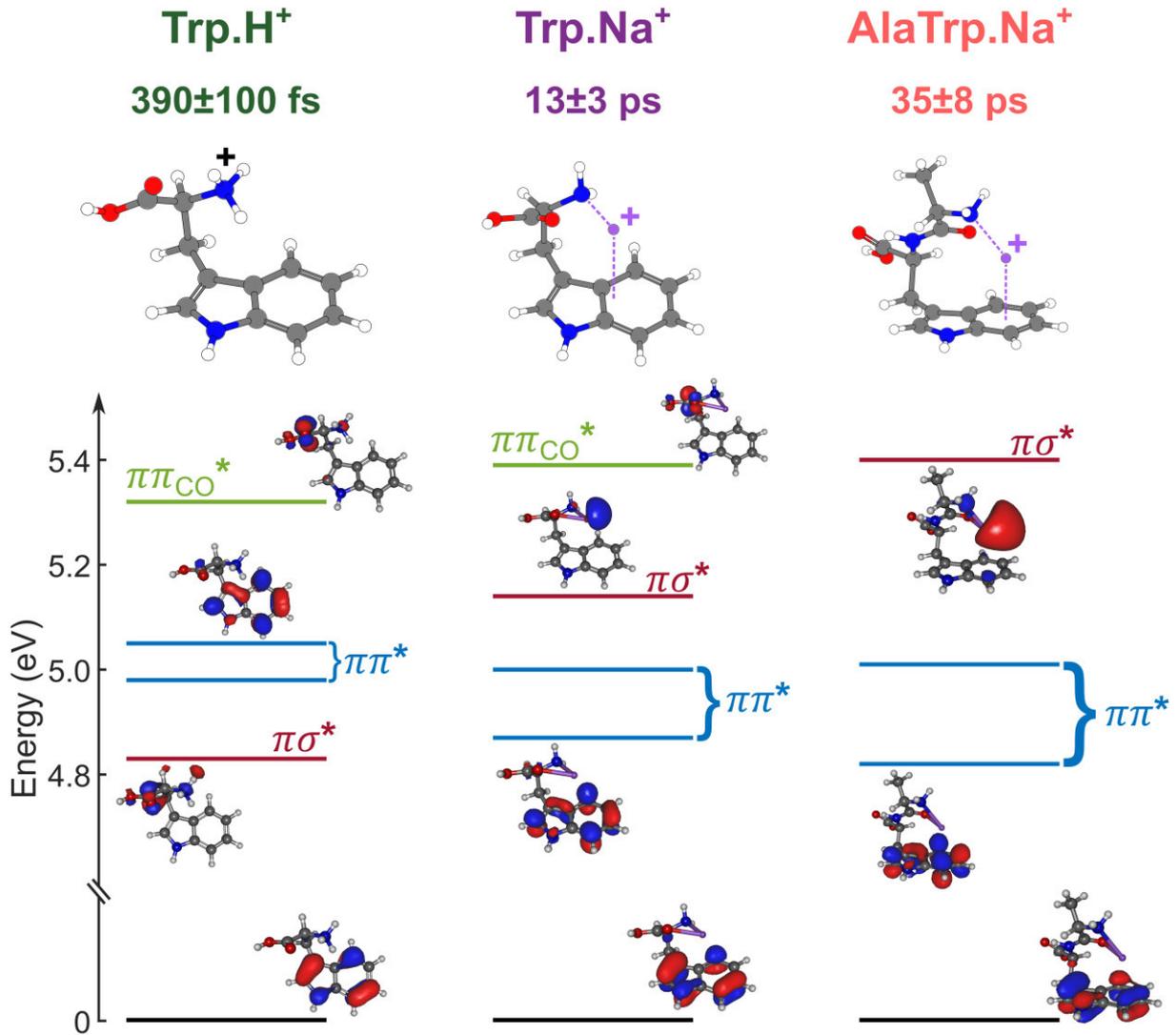


Figure 18. Géométrie et structure électronique des différents ions étudiés ici, obtenues par les calculs théoriques : TrpH⁺, TrpNa⁺ et AlaTrpNa⁺. Pour chaque molécule, le temps de transfert de charge expérimental est rappelé, la géométrie d'équilibre du conformère de plus basse énergie est représentée, et les états excités calculés sont représentés. L'orbitale ayant la plus grande contribution est également représentée, et permet d'identifier le caractère de l'état, ππ*, πσ* ou ππCO*, indiqué pour chaque état. Dans le cas d'AlaTrpNa⁺, aucun état de caractère ππCO* n'existe dans les calculs à une énergie inférieure à 6 eV.

La même analyse peut alors être menée pour TrpNa⁺. Pour cet ion, on voit que l'ordre relatif entre les états ππ* et πσ* est inversé par rapport à TrpH⁺ : l'énergie de l'état πσ* a augmenté, alors que celle des états ππ* a légèrement diminué. Par ailleurs, l'état πσ* présente désormais un caractère antiliant fort selon la liaison N-Na, et non plus N-H. Enfin, un état ππCO* est toujours présent à haute énergie. Pour le dipeptide AlaTrpNa⁺, la tendance se poursuit à nouveau : l'énergie de l'état πσ* continue d'augmenter, et l'énergie moyenne des deux états ππ* varie peu en parallèle. Aucun état ππCO* n'a ici été trouvé à une énergie inférieure à 6 eV pour AlaTrpNa⁺. Les états ππCO* sont cependant connus pour ne pas intervenir dans la dynamique de transfert de charge après excitation des états ππ*, de par leur énergie élevée [79]. Pour les deux espèces sodiées, les forces d'oscillateurs permettent à nouveau de conclure que ce sont bien les états ππ* qui sont peuplés initialement. Ainsi, une augmentation du gap en énergie entre états ππ* et πσ* est observée de TrpH⁺ à TrpNa⁺, puis AlaTrpNa⁺. Ce gap joue un rôle majeur dans la dynamique de transfert de charge [12] : un gap important implique des états de plus en plus séparés en énergie, et donc, de façon générale, un couplage non-adiabatique entre eux de plus en plus faible [80]. Les calculs théoriques menés ici permettent donc de conclure que la tendance expérimentale, d'augmentation du temps de transfert de charge de TrpH⁺ à TrpNa⁺ puis AlaTrpNa⁺, s'explique par une augmentation du gap énergétique ππ*-πσ*.

Cependant, pour pouvoir réellement comparer ces différentes espèces, il est nécessaire de s'assurer que le mécanisme de transfert reste le même. En effet, nous avons vu que le caractère dissociatif de l'état $\pi\sigma^*$ est nécessaire au transfert de population pour TrpH^+ . Pour TrpNa^+ , cet état est bien dissociatif selon la liaison N-H, mais son équivalent pour TrpNa^+ semble indiquer un caractère antiliant selon la liaison N-Na, et non N-H. Il est donc important de vérifier l'implication de ce caractère sur la dynamique proposée. Pour cela, nous avons conduit une analyse des surfaces d'énergie potentielle (SEPs) pour les molécules sodiées. Ces surfaces ont été construites le long des coordonnées N-X (X=H ou Na) du groupement NH_2Na , de par leur implication dans le transfert de charge. Leur construction s'est faite par calcul des états excités en étirant les liaisons N-X, sans optimisation supplémentaire du reste de la molécule.

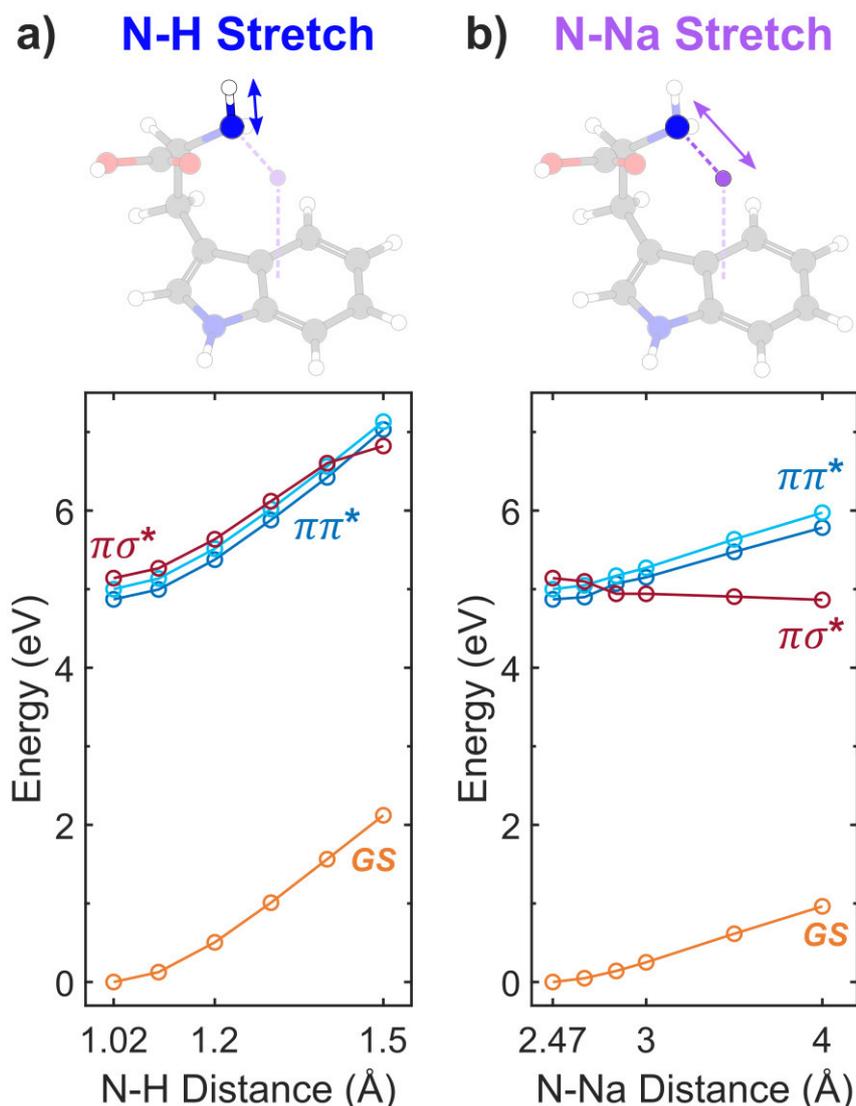


Figure 19. Surfaces d'énergie potentielle pour TrpNa^+ , selon les coordonnées N-H (a) et N-Na (b). Dans chaque cas, la coordonnée correspondante est indiquée par la géométrie. Chaque point représente alors un calcul d'états excités à une longueur de liaison donnée, donnant l'énergie des états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$. GS représente l'état fondamental, et l'état $\pi\pi\sigma^*$ n'a pas été représenté ici car il n'est pas impliqué dans le processus.

La figure 19 présente alors le résultat pour TrpNa^+ . En étirant une des deux liaisons N-H (figure 19.a), on peut alors voir que l'énergie de l'état fondamental et des états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ augmente de façon similaire, suivant ainsi un potentiel harmonique : les états excités sont donc liés selon la coordonnée N-H, contrairement au cas de TrpH^+ . Ainsi le croisement des deux états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ ne peut se faire selon cette

coordonnée de réaction. Le résultat est par ailleurs similaire selon la deuxième liaison N-H du groupement NH_2Na . La situation change cependant selon la coordonnée N-Na (figure 19.b). Selon la liaison N-Na, les états $\pi\pi^*$ restent liés, et suivent la SEP de l'état fondamental. À l'inverse, l'état $\pi\sigma^*$ chute en énergie lorsque la liaison N-Na est étirée, ce qui correspond donc à un caractère dissociatif. Un croisement des états est alors observé selon la coordonnée de réaction N-Na, et va donc être responsable du transfert de charge pour l'ion TrpNa^+ . Ainsi, malgré le changement de mode de vibration responsable du couplage, le mécanisme de transfert de charge reste le même entre TrpH^+ et TrpNa^+ : les états $\pi\pi^*$ sont initialement peuplés, et un transfert de population vers l'état $\pi\sigma^*$ a lieu à cause de son caractère dissociatif, selon une liaison N-H ou N-Na. Dans le cas de TrpNa^+ , la dissociation va ensuite mener à la perte d'un atome de sodium neutre, créant à nouveau une espèce radicalaire, $\text{Trp}^{\bullet+}$.

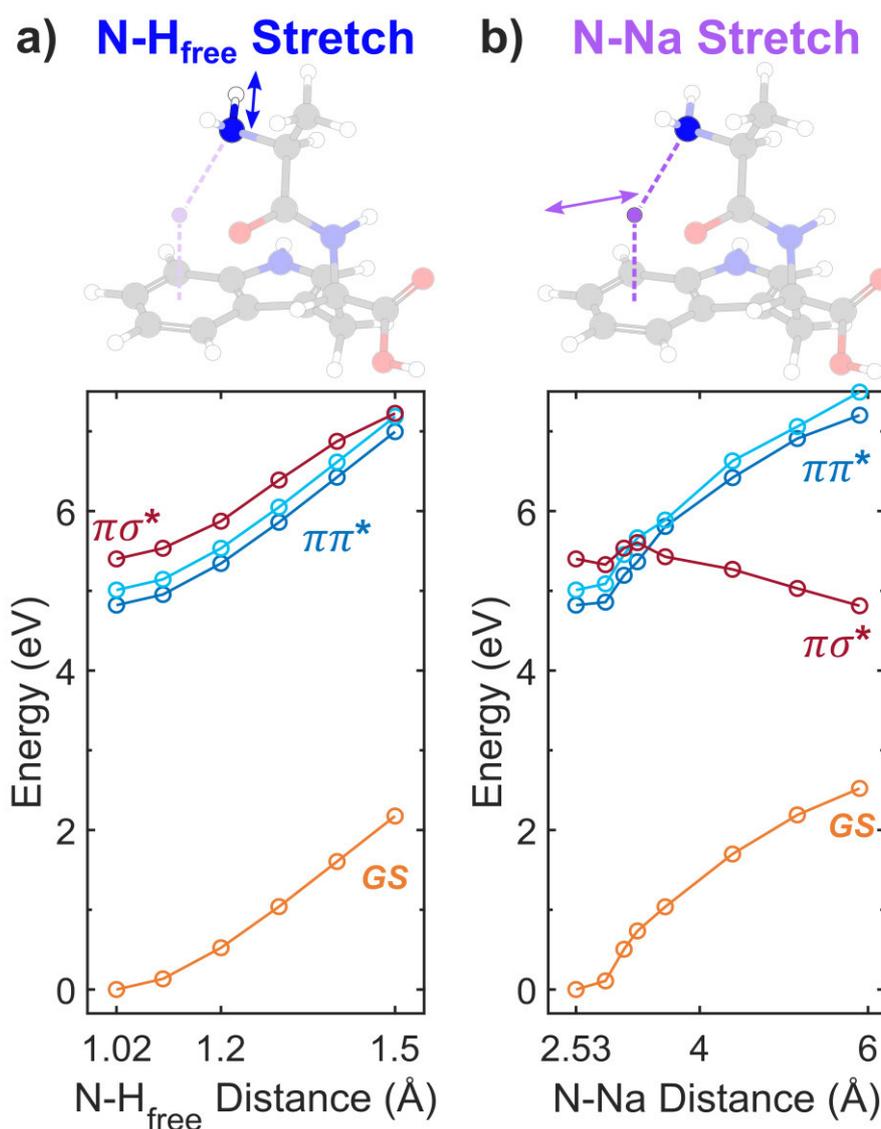


Figure 20. Surfaces d'énergie potentielle pour AlaTrpNa^+ , selon les coordonnées N-H_{free} (a) et N-Na (b). Dans chaque cas, la coordonnée correspondante est indiquée par la géométrie. Dans le cas de la coordonnée N-Na , la distance N-Na a été étirée tout en maintenant l'atome de sodium parallèle au groupe indole.

Ce mécanisme a été également vérifié pour le dipeptide AlaTrpNa^+ . La figure 20 présente les SEPs obtenues par étirement des distances N-H et N-Na . Dans ce cas, la distance N-H choisie correspond à l'atome d'hydrogène « libre », car l'autre atome d'hydrogène est impliqué dans une liaison hydrogène avec le groupement C=O de l'alanyl. La plus grande flexibilité de ce dipeptide a par ailleurs pour

conséquence que la liaison N-Na est dirigée vers le cycle indole. La SEP selon la coordonnée N-Na correspond donc à une translation de l'atome de sodium à partir du groupement NH_2 , en restant parallèle au plan de l'indole. Les SEPs selon ces deux coordonnées révèlent ainsi un comportement similaire à TrpNa^+ : les états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ sont liés selon la coordonnée N-H (figure 20.a), et l'état $\pi\sigma^*$ est dissociatif selon la coordonnée N-Na (figure 20.b). À la différence de TrpNa^+ , une faible barrière, d'environ 0.2 eV, doit être dépassée dans l'état $\pi\sigma^*$ pour mener à la perte de Na. Des calculs plus poussés de SEPs permettraient alors un approfondissement du rôle de cette barrière. Néanmoins, le mécanisme de transfert est à nouveau confirmé pour le dipeptide sodié.

Les calculs *ab initio* permettent donc globalement d'expliquer la tendance observée expérimentalement. Le mécanisme de transfert de charge est similaire pour les trois espèces, et est dû au caractère dissociatif de l'état $\pi\sigma^*$, comme indiqué par les calculs de SEPs menés ici, qui pourront être renforcés pour une description plus précise du mécanisme. En conséquence, l'évolution du temps de transfert de charge est principalement attribuable au changement du gap énergétique $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$, qui augmente de TrpH^+ à AlaTrpNa^+ . Cet effet de gap est très intéressant, et nous avons voulu comprendre plus en détail les paramètres physico-chimiques régissant ce gap à travers le développement d'un modèle.

4. Séparation des effets de stabilisation dans le transfert de charge des peptides chargés

Comme mentionné auparavant, les deux états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ impliqués dans le transfert de charge correspondent à une localisation différente de la densité électronique, sur l'indole et sur le groupement NH_2X respectivement. Les calculs *ab initio* ont montré que ce transfert de charge est fortement déterminé par le gap énergétique entre ces deux états, c'est-à-dire leur position énergétique relative. Étant donné que l'énergie de chaque état dépend de la stabilisation de la densité électronique sur son site de localisation, le gap énergétique va être gouverné par la différence de stabilisation de la densité électronique entre l'indole et le groupement NH_2X . Nous avons donc proposé un modèle pour comprendre l'influence d'un changement de porteur de charge ou de chaîne peptidique sur le gap énergétique, fondé sur la séparation des effets de stabilisation des deux états impliqués.

Pour cela, il est intéressant de revenir à la description du transfert de charge photo-induit. D'un point de vue classique, le processus de transfert de charge photo-induit est décrit, dans une molécule, comme le mouvement d'une charge positive d'un côté de la molécule à un autre, après absorption de lumière. En termes de mouvement électronique, cela correspond à l'excitation de la densité électronique localisée sur un site donneur d'électrons, qui est ensuite attirée par la charge positive d'un site accepteur d'électrons, de par les forces coulombiennes : l'électron excité suit exactement le mouvement inverse de la charge positive. Ainsi, ce processus peut être détaillé en deux étapes : l'excitation initiale, localisée sur le site donneur, puis le mouvement de charge à proprement parler. Avant absorption, la densité électronique, dans l'état fondamental de la molécule, est localisée sur le site donneur. L'étape d'excitation va ainsi exciter cette densité, qui reste toutefois localisée sur le groupe donneur. Dans la deuxième étape, la densité électronique transite du groupe donneur vers le site accepteur. Le transfert complet de la densité électronique marque alors la fin du processus.

Pour comprendre la stabilité relative des états électroniques impliqués dans le transfert de charge en fonction de l'ajout d'un adduit, il faut donc comprendre l'effet que cet adduit a sur les différents sites de la molécule. Dans le cas présent, le système donneur-accepteur est le tryptophane neutre. L'état $\pi\pi^*$ initialement excité est localisé sur le groupe indole, qui est donc le site donneur d'électrons de la molécule. Comme précisé dans le paragraphe précédent, la densité électronique dans cet état est similaire à celle de l'état fondamental. À partir du tryptophane neutre, l'énergie gagnée par l'état fondamental suite à l'ajout d'un adduit X^+ à la molécule correspond précisément à l'affinité du tryptophane pour X^+ , nommée XA . Comme la densité électronique reste localisée sur le groupe indole pour l'état fondamental et l'état $\pi\pi^*$, l'état $\pi\pi^*$ va donc également être stabilisé en énergie d'une quantité égale à XA lorsque

l'on ajoute un adduit au tryptophane neutre. Cette stabilisation est illustrée en bleu sur la figure 21. Les considérations évoquées ici supposent toutefois que l'énergie de la transition entre l'état fondamental et l'état $\pi\pi^*$ reste fixe avec l'ajout d'un adduit. Cette hypothèse est effectuée ici, mais des corrections à celle-ci peuvent être introduites par la suite.

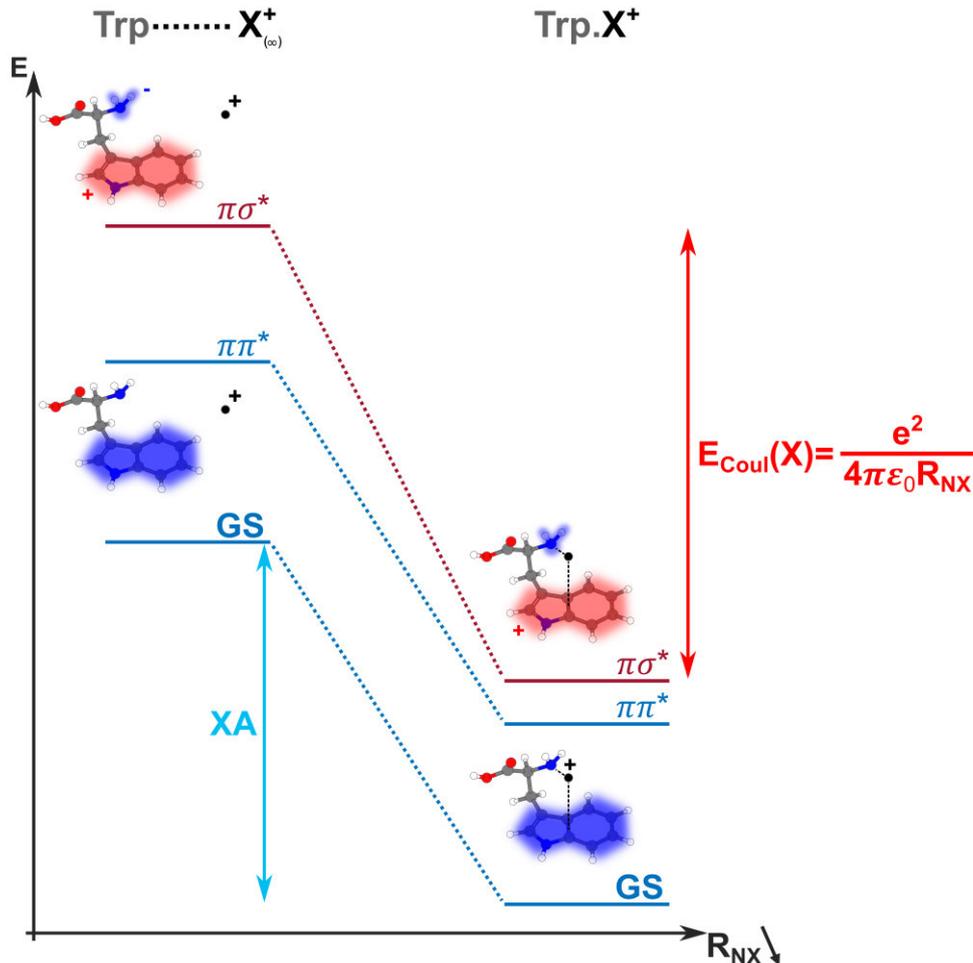


Figure 21. Diagramme énergétique représentant les différents éléments du modèle de séparation de la stabilisation du donneur et de l'accepteur. Sur la gauche, les états fondamental et excités du tryptophane neutre sont représentés de façon schématique, où la densité électronique est représentée en bleu, et la densité en trou chargé positivement en rouge. Lorsqu'une charge X^+ est rapprochée de la molécule (partie à droite), l'énergie des différents états change, et est stabilisée par l'affinité XA pour l'état fondamental (GS) et l'état donneur $\pi\pi^*$, et par interaction de Coulomb, $E_{\text{Coul}}(X)$, pour l'état accepteur $\pi\sigma^*$. R_{NX} est alors la distance entre l'atome d'azote du groupement NH_2 et l'adduit X^+ .

Dans le cas de l'état $\pi\sigma^*$, déterminer les facteurs influençant sa stabilité nécessite de connaître l'état correspondant dans le tryptophane neutre, ce qui n'est pas le cas. Nous avons donc choisi de considérer comme état équivalent un état fictif, où la densité électronique de cet état est bien localisée sur le groupement NH_2 , devenant ainsi chargé négativement. En conséquence, une lacune positive est présente sur l'indole dans cet état du tryptophane neutre. Cet état fictif a été choisi car le rapprochement d'un adduit X^+ permet alors de mimer l'état $\pi\sigma^*$ des molécules $\text{Trp}X^+$: la charge positive apportée par l'adduit compense la charge négative choisie sur le groupe NH_2^- . En première approximation, on peut alors considérer que l'attachement de l'adduit X^+ stabilise l'état $\pi\sigma^*$ par interaction de Coulomb entre l'adduit X^+ (avec une charge +1) et le groupe NH_2^- (avec une charge -1). La stabilisation électrostatique est donc considérée ici comme la contribution énergétique principale pour l'état $\pi\sigma^*$, comme illustré en rouge sur la figure 21. Cette stabilisation est alors différente de celle de l'état $\pi\pi^*$, car la localisation des densités électroniques diffère. La différence de stabilisation explique alors que la position énergétique

relative de ces deux états va changer, d'un adduit à l'autre par exemple : les contributions de l'adduit à l'affinité et à l'interaction électrostatique vont différer.

Grâce à ces éléments, on comprend alors que l'état $\pi\pi^*$ d'une molécule TrpX^+ quelconque est stabilisée par les effets globaux de l'adduit sur la molécule (traduit par l'affinité en X^+ du tryptophane), alors que l'énergie de l'état $\pi\sigma^*$ est principalement impactée par des effets locaux autour du groupe NH_2 , c'est-à-dire principalement par la distance R_{NX} de l'adduit X^+ via l'interaction de Coulomb. En conséquence, le gap énergétique entre ces deux états, $\varepsilon_g = (E_{\pi\sigma^*} - E_{\pi\pi^*})$, va varier lorsque l'on change l'adduit X^+ de X_1 à X_2 . Cette variation est alors donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_g(X_1 \rightarrow X_2) &= \varepsilon_g(X_2) - \varepsilon_g(X_1) = \Delta XA - \Delta E_{\text{Coul}} \\ &= [XA(X_2) - XA(X_1)] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{1}{R_{\text{NX}_2}} - \frac{1}{R_{\text{NX}_1}} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

où $\delta\varepsilon_g(X_1 \rightarrow X_2)$ est la variation du gap énergétique lorsque l'on change l'adduit de X_1 à X_2 . Cette variation contient donc la variation en énergie de l'état $\pi\pi^*$ (ΔXA) et celle de l'état $\pi\sigma^*$ (ΔE_{Coul}). Plus généralement, cette formule peut être élargie à la comparaison de deux environnements différents, en admettant que la notation X_1 et X_2 adoptée ici concerne les deux environnements à comparer, ce qui permet une compréhension plus large de l'évolution du gap $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$.

On peut alors évaluer le gap énergétique prédit par ce modèle pour les espèces étudiées ici. Pour cela, les affinités de proton et de sodium du tryptophane et de l'alanyl-tryptophane mesurées expérimentalement ont été utilisées [81,82], et la partie électrostatique a été évaluée en utilisant les distances N-X d'équilibre issues des calculs *ab initio* de la partie précédente. Le résultat est alors présenté dans le tableau 2, et peut être directement comparé avec le gap obtenu par les calculs de structure électronique (colonne *ab initio* dans le tableau 2).

Molécule	XA (kJ.mol ⁻¹)	R _{NX} (Å)	$\varepsilon_g(X)$ <i>ab initio</i>	$\delta\varepsilon_g$ <i>ab initio</i>	$\delta\varepsilon_g$ <i>modèle</i>
TrpH⁺	949	1.04	-150 meV	-	-
TrpNa⁺	210	2.47	270 meV	$\delta\varepsilon_g(\text{TrpH}^+ \rightarrow \text{TrpNa}^+) = 420 \text{ meV}$	395 meV
AlaTrpNa⁺	228	2.53	580 meV	$\delta\varepsilon_g(\text{TrpNa}^+ \rightarrow \text{AlaTrpNa}^+) = 310 \text{ meV}$	326 meV

Tableau 2. Évolution du gap ε_g entre les états $\pi\pi^*$ et $\pi\sigma^*$ obtenue à partir des calculs *ab initio*, en prenant l'état $\pi\pi^*$ le plus bas en énergie des deux états $\pi\pi^*$. Les différences de gap sont alors calculées, entre TrpH⁺ et TrpNa⁺, et entre TrpNa⁺ et AlaTrpNa⁺, et sont comparées aux valeurs extraites du modèle. Les affinités XA (extraites de [81,82]) et les distances R_{NX} utilisées pour le modèle sont également données pour les trois molécules.

On voit que, dans les calculs *ab initio*, le gap ε_g augmente de 420 meV lorsque l'on change l'adduit de H⁺ à Na⁺, et la valeur extraite du modèle est de 395 meV. L'accord du modèle avec la théorie est donc très bon, et ce malgré le fait que ce changement d'adduit implique un grand changement des deux paramètres XA et R_{NX}. Ces deux paramètres traduisent en effet la différence d'interaction de la molécule avec un proton, qui reste très proche de l'extrémité N-terminale et définit ainsi l'affinité de la molécule, et avec un ion Na⁺, qui forme un complexe global avec les différents groupements de la molécule. Enfin, la transition de TrpNa⁺ vers AlaTrpNa⁺ est également très bien prise en compte par le modèle, avec une augmentation du gap de 326 meV, pour 310 meV donné par les calculs *ab initio*. Dans ce cas précis, la distance N-Na varie très peu, mais l'affinité pour le sodium est augmentée dans le dipeptide, de par sa

plus grande flexibilité, ou en d'autres termes sa plus grande capacité à complexer l'ion Na^+ . Ce changement d'affinité est donc majoritairement responsable de l'évolution observée.

Le modèle développé ici permet donc une interprétation des mesures expérimentales, et ce malgré les fortes hypothèses adoptées. Notamment, l'interaction exacte du groupe NH_2 avec l'adduit possède un caractère covalent non négligeable, qui est supposé ne pas intervenir dans ce modèle. Le calcul des charges partielles, dont les résultats sont donnés dans le tableau 3, montre par exemple que les charges de X^+ (+0.49) et N (-0.80) pour TrpH^+ sont diminuées par rapport au modèle (où elles sont fixées à +1 et -1 respectivement). Ceci est dû à l'échange covalent d'électrons, qui est par contre peu marqué lorsque l'adduit est l'ion Na^+ . De même, l'interaction électrostatique de l'adduit X^+ avec la charge positive de l'indole dans l'état $\pi\sigma^*$ fictif du tryptophane neutre n'est pas prise en compte dans le modèle, de par la dilution de cette charge sur le cycle indole complet et les distances plus grandes avec l'adduit X^+ . Les calculs de charge menés ici ont été fournis par Gilles Grégoire et Satchin Soorkia (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay), avec qui nous avons discuté à propos de ces résultats et de leur interprétation, mais également de ces possibilités d'amélioration du modèle.

Molécule	Charge sur l'indole (Ind-CH ₂ -)	Charge sur la glycine (-CHNH ₂ COOH)	Charge sur l'atome N	Charge sur l'atome X
TrpH⁺	0.10	0.39	-0.80	0.49
TrpNa⁺	0.06	-0.03	-0.96	0.97

Tableau 3. Charges partielles, calculées par la méthode NPA (méthode également utilisée pour les calculs de charge de la partie I.2) par Gilles Grégoire et Satchin Soorkia, pour TrpH^+ et TrpNa^+ . La charge sur l'indole et la glycine correspond à la charge totale des atomes constituant chaque groupe.

À travers ce modèle, l'approfondissement des facteurs physico-chimiques influençant le gap énergétique $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$, et donc le temps de transfert de charge, a été possible. La figure 22 résume alors, en général, le modèle proposé, séparant les effets de stabilisation des états donneur et accepteur. Pour un transfert de charge photo-induit de façon générale, l'état donneur d'électrons est initialement peuplé, duquel la population est transférée vers l'état accepteur. L'état donneur peut alors être modulé en énergie par des effets globaux sur la molécule, comme l'affinité en un adduit dans le cas présent du tryptophane, alors que l'état accepteur est sensible aux effets locaux, comme ici l'interaction coulombienne avec l'adduit. Cette stabilisation séparée du donneur et de l'accepteur induit donc des variations du gap énergétique entre les deux états, ce qui module l'échelle de temps du transfert de charge. On peut alors comprendre, comme effectué ici dans le cas du tryptophane, la contribution de chaque paramètre. Par la suite, ce modèle pourrait par ailleurs permettre une évaluation directe du temps de transfert associé, en décrivant le couplage non-adiabatique de façon explicite. L'accord entre les calculs *ab initio*, le modèle développé et les résultats expérimentaux permet également de conforter le rôle du processus de transfert de charge, parmi les processus possibles, dans la dynamique photo-induite des peptides chargés.

L'étude menée ici a donc permis d'apporter de nouveaux éléments pour rationaliser les dynamiques de transfert de charge dans les espèces contenant une unité tryptophane. Notamment, le rôle du micro-environnement du chromophore y est prépondérant, et peut être séparé en deux contributions, locale et globale. Dans la limite où un processus de transfert de charge photo-induit est présent, cette séparation peut être généralisée, et permet donc d'envisager de nouvelles expériences avec d'autres chromophores, mais également d'autres micro-environnements plus sophistiqués, comme d'autres ions alcalins (Li^+ , K^+ ...) ou non (Mg^{2+} ...) couplés à l'ajout ciblé de molécules de solvant [78], dont l'interaction avec des unités aromatiques comme le tryptophane est d'une importance particulière dans les milieux biologiques

comme les canaux ioniques [83,84]. Plus encore, même si le modèle développé n'a pas pour vocation à être quantitatif, il peut permettre de guider de nouvelles stratégies de contrôle des processus photo-induits par le micro-environnement, complémentaires à celles existantes utilisant par exemple l'ingénierie chimique [85] ou l'excitation de liaisons spécifiques dans l'infrarouge [86].

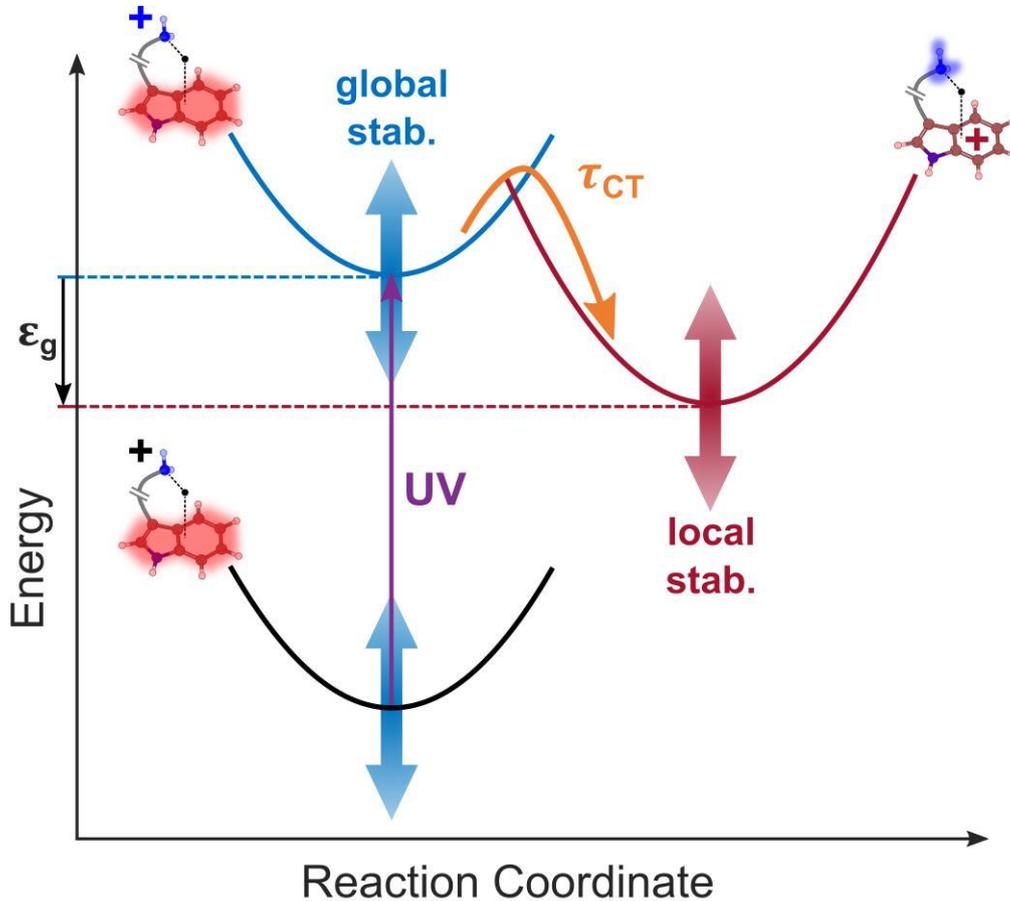


Figure 22. Schéma résumant le modèle de séparation des effets de stabilisation du donneur et de l'accepteur dans le transfert de charge. Après excitation UV vers l'état donneur d'électrons (en bleu), le processus de transfert de charge a lieu (τ_{CT}) vers l'état accepteur (en rouge). L'échelle de temps du transfert est alors contrôlée par le gap énergétique ϵ_g entre les deux états. La modulation en énergie de l'état donneur par des effets de stabilisation globale et de l'état accepteur par des effets de stabilisation locale permet alors de changer le gap énergétique, et donc de contrôler la dynamique du transfert. Le cas particulier du tryptophane est représenté, où la densité électronique transite de l'indole (états fondamental et donneur, où la densité électronique est représentée en rouge) vers le groupement NH_2X (état accepteur, où la densité électronique est représentée en bleu).

D'un point de vue technique, les outils expérimentaux développés jusqu'ici et leurs différentes illustrations ont montré que diverses questions pouvaient être abordées en utilisant le couplage développé, avec des degrés de contrôle inégalés dans des systèmes moléculaires neutres. Les exemples de dynamique électro-nucléaire abordés grâce à des impulsions UV-Visible sont déjà très intéressants, et concerne les transitions vers les états liés des ions étudiés. L'ouverture vers de nouveaux régimes d'excitation inexplorés, concernant notamment l'ionisation des molécules d'intérêt, nécessite l'association de ce dispositif aux technologies attosecondes XUV, afin d'induire des processus par absorption de rayonnement de haute énergie. Notamment les expériences de transfert de charge menées dans cette partie représentent une dynamique nucléaire, qui peut être complétée par des études à l'échelle attoseconde, où la dynamique de migration de charge post-ionisation, purement électronique, ouvre de nouvelles opportunités de contrôle de la réactivité [87,88].

III. Dynamique Induite par Rayonnement XUV dans les Ions Moléculaires

Dans cette dernière partie, nous avons étendu le couplage laser-ions à la spectroscopie XUV-IR résolue en temps. L'une des grandes difficultés expérimentales de ce couplage réside dans la très faible densité d'ions que produisent les sources électrospray (de typiquement 10^6 ions/cm³), avec lesquels doit interagir le rayonnement XUV généré par HHG, dont le flux de photons est très faible également, autour de 10^{8-9} photons/s. Nous avons donc entrepris de développer une ligne de lumière spécifique pour cette application, délivrant un flux de photons XUV le plus important possible, tout en restant adapté au système laser injecté. En effet, le dispositif XUV-IR utilisé dans le chapitre II répond principalement à des besoins de grande stabilité (à l'échelle attoseconde), aux dépens du flux XUV : le dispositif doit être compact pour être stable, et implique donc l'utilisation de lentilles de courtes distances focales pour la génération d'harmoniques, ce qui limite le flux de photons. Le développement d'une ligne de lumière de plus grande taille, d'une stabilité femtoseconde uniquement mais avec un flux de photons plus important, a donc été le compromis adopté pour des études résolues en temps sur les ions moléculaires. Ce dispositif sera donc présenté en premier lieu. Tout comme dans le domaine UV-Visible, une étude statique d'interaction avec les photons XUV ainsi produits a tout d'abord été conduite. Ici, l'ionisation et la fragmentation de la réserpine protonée, déjà étudiée suite à l'interaction avec divers rayonnements dans ce chapitre, sera présentée. Suite à ces premiers résultats démontrant le couplage entre la source XUV et le faisceau d'ions produit par électrospray, des résultats de spectroscopie femtoseconde XUV-IR sur ce même système seront introduits et discutés. Enfin, des résultats de mesures statiques d'interaction du rayonnement XUV avec des protéines seront exposés, ouvrant de nouvelles questions quant aux processus dynamiques à N-corps dans les systèmes de grande taille.

1. Dispositif à haut flux XUV pour l'étude d'ions moléculaires

Le dispositif développé pour répondre aux besoins en flux de photons XUV est représenté schématiquement sur la figure 23.a. De la même façon que dans les dispositifs précédents, il utilise comme source laser les impulsions IR de 25 fs à une énergie de 2 mJ et un taux de répétition de 5 kHz. Le faisceau est alors séparé en deux parties à l'aide d'un miroir comportant un trou de 3 mm en son centre. Étant donné le diamètre du faisceau initial (d'environ 8 mm à mi-hauteur), une majeure partie du faisceau est réfléchi (85% de l'énergie), formant un faisceau laser dont le profil possède un trou en son centre (faisceau dit « annulaire »). Cette partie du faisceau va être utilisée pour la génération du faisceau XUV par la suite. La partie transmise à travers le trou du miroir (15% de l'énergie) sert quant à elle d'impulsion sonde infrarouge pour le dispositif.

Le faisceau réfléchi par le miroir troué est ensuite focalisé sur une cellule de gaz de 4 mm de longueur, remplie de xénon, afin de générer des photons XUV par HHG, de la même façon que dans la partie II. La distance focale utilisée ici est de 1 m, ce qui permet d'augmenter la taille de la zone de génération des harmoniques par rapport à une distance focale plus courte, et donc le flux de photons XUV (le diamètre du faisceau focalisé dans cette configuration est de 130 μ m). Suite à la génération d'harmoniques, le faisceau annulaire IR divergent est majoritairement éliminé par un iris d'une ouverture de 3 mm, afin d'éviter d'éventuels dommages des composants optiques suivants, qui seraient causés par l'énergie infrarouge élevée. Les harmoniques générées sont quant à elles peu divergentes de par leur longueur d'onde courte, et passent donc à travers le trou de l'iris [89,90]. Dans ce dispositif, on voit donc que le miroir troué de séparation a un double rôle : il permet à la fois de séparer les impulsions pompe et sonde et de produire un faisceau annulaire pour générer l'impulsion XUV et faciliter l'élimination de l'infrarouge résiduel. Après l'iris, le faisceau passe alors à travers un filtre en aluminium de 200 nm, ce qui permet d'éliminer la dernière partie du faisceau infrarouge générateur ainsi que les harmoniques d'énergie en-dessous de 17 eV. Le faisceau XUV est ensuite focalisé par un miroir torique

au centre de la zone d'interaction du spectromètre de masse, et constituera l'impulsion pompe XUV pour les expériences de dynamique dans les ions moléculaires.

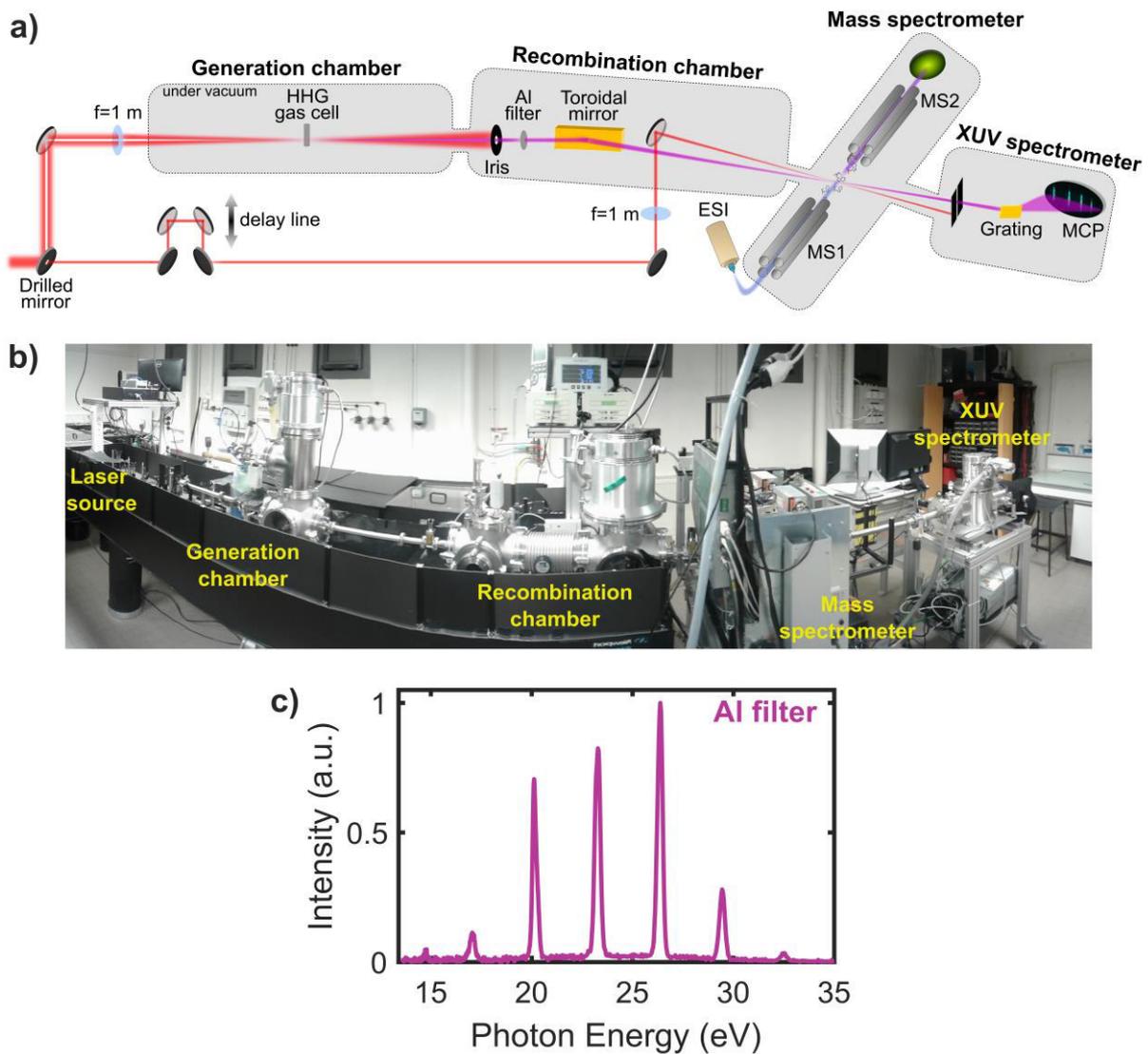


Figure 23. a) Schéma du dispositif pompe-sonde XUV-IR à haut flux de photons, détaillé dans le texte. La partie sur fond gris correspond aux différentes chambres sous vide, connectées entre elles. b) Photo du dispositif entier. c) Spectre XUV normalisé mesuré grâce au spectromètre XUV, sous injection de xénon à 11 mbar, avec un filtre en aluminium de 200 nm sur le trajet XUV.

L'impulsion sonde du dispositif correspond à la partie transmise à travers le trou du miroir troué. Une ligne à retard réflective permet de contrôler son délai par rapport à l'impulsion sonde. Le faisceau est ensuite recombinaison avec l'impulsion pompe XUV dans une configuration non colinéaire, et est focalisé sur la zone d'interaction à l'aide d'une lentille de distance focale égale à 1 m. Au sein de la zone d'interaction, l'énergie de l'impulsion est de 200 μJ , soit une intensité maximale de $1,5 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette intensité, relativement élevée, est nécessaire car elle implique un nombre élevé de photons par impulsion au sein de la zone d'interaction. Le flux de photons de l'impulsion sonde est en effet essentiel pour sonder les dynamiques dans les molécules étudiées et compenser la faible densité d'ions. Par ailleurs, étant donné la forte non-linéarité du processus HHG et l'absence de modification du profil temporel de l'impulsion sur le trajet du faisceau sonde, le dispositif global recombine deux impulsions d'une durée maximale de 25 fs, ce qui permet donc l'étude de dynamiques sur une échelle de temps caractéristique de cet ordre de grandeur. Nous allons voir par la suite que c'est effectivement le cas.

Enfin, un spectromètre XUV, constitué d'une fente d'entrée, d'un réseau concave et de galettes micro-canaux, a été disposé après la zone d'interaction avec les ions. Ce spectromètre permet de visualiser le spectre d'harmoniques généré ainsi que son profil spatial. La figure 23.c présente le spectre XUV typiquement obtenu pour ce dispositif, où le xénon est utilisé comme gaz de génération d'harmoniques. Le choix de ce gaz est en effet motivé par un rendement plus élevé dans le processus HHG comparé aux autres gaz utilisés dans le chapitre II, ce qui permet de maintenir un flux de photons le plus important possible. On peut alors voir que les photons produits par le dispositif s'étendent sur une énergie de 17 à environ 30 eV, la coupure basse étant imposée par le filtre en aluminium.

La ligne de lumière ainsi développée permet donc, de par l'utilisation de distances focales de génération plus grandes, d'obtenir un haut flux de photons XUV tout en restant compatible avec des critères de stabilité dans le temps, nécessaires pour des acquisitions longues sur les systèmes moléculaires complexes. On peut par ailleurs voir sur la figure 23.b que l'utilisation des différentes distances focales longues implique une étendue du dispositif sur plusieurs mètres, nécessitant ainsi une bonne stabilité du laser initial. Les études statiques et dynamiques présentées par la suite vont permettre d'illustrer les capacités du dispositif, ainsi que de présenter les premiers résultats apportés grâce à ce couplage.

2. Étude statique d'interaction de la réserpine protonée avec les impulsions XUV

Tout comme dans la partie I, la première preuve de principe du dispositif consiste à mesurer les produits de l'interaction entre les impulsions XUV générées et les ions produits par le spectromètre de masse. Nous avons vu dans le chapitre II que les sources XUV permettaient notamment l'absorption d'une quantité importante d'énergie, impliquant la plupart du temps l'ionisation du système moléculaire considéré. Afin de démontrer les capacités du dispositif à faire interagir les impulsions XUV avec des ions moléculaires, nous nous sommes intéressés à l'ionisation de la réserpine protonée induite par rayonnement XUV, ainsi qu'aux processus ayant lieu suite à celle-ci, induisant la fragmentation de la molécule. L'exploration de ces nouveaux régimes d'excitation à haute énergie de photon entre également en résonance avec l'exploration de nouvelles méthodes de fragmentation dans des buts analytiques. En effet, le rayonnement XUV, énergétique et ionisant, peut être utilisé pour induire des motifs de fragmentation non présents en CID, de la même façon que la méthode fs-LID présentée en partie I.3.a. Cette utilisation à des fins d'élucidation de structure a notamment été démontrée en utilisant le rayonnement synchrotron [91] ou encore des lampes XUV [92]. Le couplage développé ici permet de réaliser de telles expériences sans le besoin d'un synchrotron ou laser à électron libre, tout en envisageant des études résolues en temps par la suite.

Parmi la variété de systèmes moléculaires possibles, la réserpine protonée a été à nouveau choisie car elle constitue un système modèle. Notamment, les expériences d'ionisation multiphotonique menées dans la partie I.3 ont permis d'identifier les produits d'ionisation de cet ion, ce qui va permettre une comparaison avec l'irradiation XUV. Cependant, les photons XUV sont bien plus énergétiques que les seuils d'ionisation typiques des molécules complexes (d'environ 8-10 eV), permettant l'ionisation d'un nombre plus grand d'états électroniques de valence qu'en ionisation multiphotonique. Nous allons voir qu'ici le rayonnement XUV ionise et fragmente également la molécule, démontrant ainsi l'interaction à l'œuvre dans le dispositif.

Le résultat de l'interaction entre les photons générés par HHG et la réserpine protonée est présenté sur la figure 24. La figure 24.a présente le spectre de masse obtenu sans irradiation XUV, où les différents pics de fragmentation résiduelle sont à nouveau présents. Avec irradiation XUV, le spectre de la figure 24.b est obtenu. Les fragments supplémentaires générés par absorption de rayonnement sont alors de très faible intensité de par les faibles flux de photon et d'ion. Afin de les identifier, le spectre de masse différentiel, construit comme la différence entre les spectres de masse avec et sans irradiation XUV, est représenté sur la figure 24.c. Sur ce spectre différentiel, on peut voir que l'irradiation XUV génère des

fragments supplémentaires, dont l'intensité est positive. Notamment, les fragments aux masses $m/z=304.5$ et 414 sont produits par interaction avec les photons XUV. En supplément, on peut noter l'apparition de fragments de masse $m/z=365$, 381 ou encore 413 .

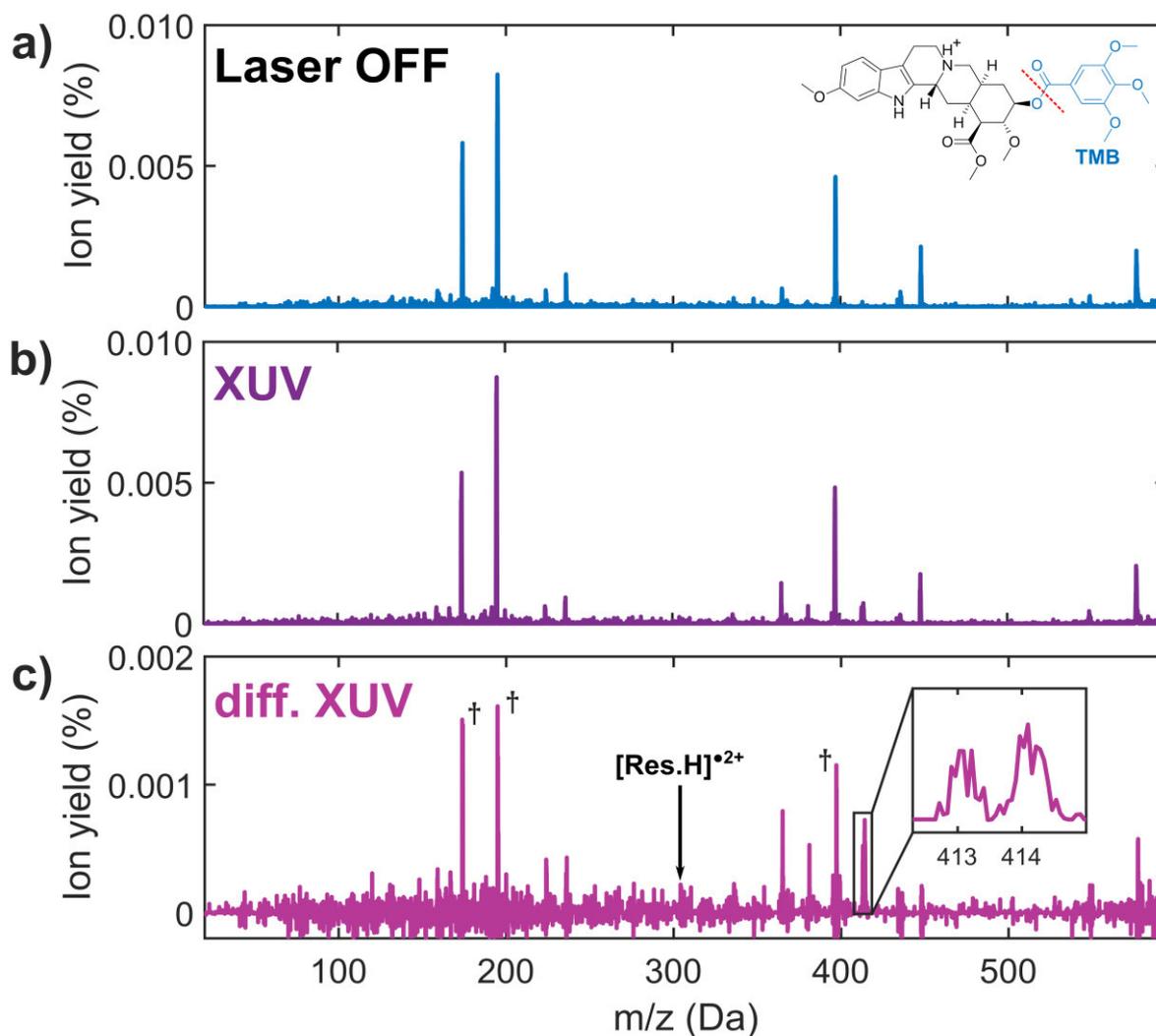


Figure 24. Spectres de masses résultant de l'interaction de $[\text{Res.H}]^+$ avec le faisceau XUV. a) spectre de masse obtenu en l'absence d'irradiation laser. Les différents fragments observés correspondent à la fragmentation résiduelle de la molécule. La structure de la réserpine protonée est rappelée, avec le clivage responsable de la production du fragment 414 . b) spectre de masse obtenu lors de l'irradiation par des photons XUV. c) spectre de masse différentiel, pris comme la différence entre le spectre de masse avec interaction XUV et sans interaction. La position du dication ($[\text{Res.H}]^{2+}$) est indiquée, et l'encart montre la présence des fragments $m/z=413$ et $m/z=414$, résultant de la fragmentation du dication. Sur ce spectre, les marqueurs † indiquent des pics issus des fluctuations de la fragmentation résiduelle, qui ne sont donc pas dus à l'interaction avec le faisceau XUV, et qui impliquent l'apparition de pics artificiels. L'ion parent ($m/z=609$) n'est ici pas inclus, car les fluctuations du pic associé sont importantes, mais son intensité est utilisée pour normaliser les différents spectres.

L'observation des fragments de masse $m/z=304.5$ et 414 est essentielle ici. Le pic de masse $m/z=304.5$ correspond en effet à l'ionisation de la réserpine (créant l'ion $[\text{Res.H}]^{2+}$), comme observée en ionisation multiphotonique, ce qui témoigne ainsi de l'interaction avec les photons XUV énergétiques. De même, le fragment 414 a été identifié comme résultant de la fragmentation suite à l'ionisation de la molécule. Ces deux fragments représentent donc ici des produits issus de l'interaction ionisante avec les photons XUV, validant le couplage proposé.

À la différence des résultats obtenus en ionisation multiphotonique, le rendement d'ion relatif entre le dication $[\text{Res.H}]^{2+}$ et les fragments 413 et 414 semble cependant très faible : le quantité de dication

stable est très peu importante. Ce rapport indique donc que l'absorption de photons XUV semble conduire à une fragmentation plus importante après ionisation que l'absorption multiphotonique dans l'infrarouge. Il suggère donc que le rayonnement XUV peuple des états du dication plus excités, dont l'énergie est suffisamment importante pour induire des ruptures de liaisons par la suite. Cette différence entre les deux interactions ionisantes (XUV ou multiphotonique) s'explique par le fait que l'ionisation multiphotonique conduit généralement à l'ionisation des premiers niveaux de valence externe (HOMO, HOMO-1...), car l'ionisation de niveaux de valence plus profonds nécessite l'absorption d'un nombre plus important de photons. En conséquence, le dication résultant est principalement dans son état fondamental ou dans les premiers états excités, induisant ainsi une fragmentation limitée. À l'inverse, l'irradiation XUV conduit à l'ionisation des différents niveaux de valence permis énergétiquement, avec une probabilité d'absorption qui ne dépend que leur section efficace d'absorption XUV, menant donc à un dication dans des niveaux énergétiques allant de l'état fondamental aux niveaux très excités. On comprend ainsi qu'une part plus importante de l'excitation XUV mène à la population d'états excités du dication $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$ par rapport à l'ionisation multiphotonique, conduisant donc à un apport d'énergie plus important et par conséquent à une fragmentation plus abondante par rapport à la formation d'un dication stable.

Il est cependant intéressant de voir que les fragments majoritaires restent similaires pour les deux méthodes d'ionisation : le clivage homolytique de la liaison C-O de l'ester, proposé comme responsable de la production du fragment 414, reste la voie principale de dissociation suite à l'ionisation, à différentes énergies d'excitation. Un mécanisme conduisant à ce clivage semble donc intervenir globalement dans les états excités de la réserpine protonée suite à l'ionisation. Ces premiers résultats concluants permettent donc tout d'abord d'apporter les premières observations d'interaction entre une source de rayonnement XUV ultracourt par génération d'harmoniques et un faisceau d'ions. Plus encore, ils soulèvent des questionnements autour des mécanismes de fragmentation en jeu, auxquels nous avons souhaité apporter de nouveaux éléments dans le cadre d'expériences de spectroscopie résolues en temps.

3. Dynamique de charge femtoseconde dans la réserpine protonée après ionisation XUV

Dans cette partie, nous avons poussé les capacités du dispositif utilisé jusqu'ici afin de mener des expériences résolues en temps suite à l'ionisation XUV d'ions moléculaires, à travers l'exemple de la réserpine protonée. L'étude statique d'interaction XUV a en effet montré que l'irradiation de cette molécule par des photons XUV conduisait à l'ionisation (création d'un ion doublement chargé $[\text{Res.H}]^{\bullet 2+}$) ainsi que, majoritairement, au clivage spécifique du pont ester entre le groupe triméthoxybenzyle (TMB) et le reste de la molécule suite à l'éjection de l'électron (figure 24). Ce clivage, également observé en ionisation multiphotonique, semble donc être un processus dominant dans le radical doublement chargé, dans les deux interactions ionisantes considérées. Dans le mécanisme de dissociation que nous avons proposé en ionisation multiphotonique, la création d'une charge supplémentaire, additionnelle à celle naturelle de l'ion initialement protoné, était responsable du motif de fragmentation observé (figure 9). De par la répulsion coulombienne entre les deux charges, la lacune créée se localise principalement sur le groupement TMB, qui est le groupe le plus éloigné du site de protonation. La liaison entre ce groupement et l'autre moitié de la molécule se rompt alors, à cause des deux charges positives présentes de chaque côté. Ainsi, l'ionisation de la réserpine protonée induit des processus dynamiques intrinsèques aux mouvements de charge pour conduire à la fragmentation. Nous avons donc souhaité explorer plus en détail ces processus grâce au dispositif pompe-sonde XUV-IR.

Dans le cadre de cette étude, les ions de réserpine protonée sont initialement excités par l'impulsion XUV, de la même façon que pour la partie précédente. Les dynamiques induites dans le dication ainsi créé sont alors sondées par l'impulsion sonde IR retardée, comme représenté schématiquement sur la figure 25.a. De par leur caractère prépondérant dans les spectres d'interaction avec l'impulsion XUV

seule, nous nous sommes intéressés à l'évolution du rendement des fragments 413 et 414 en fonction du délai pompe-sonde.

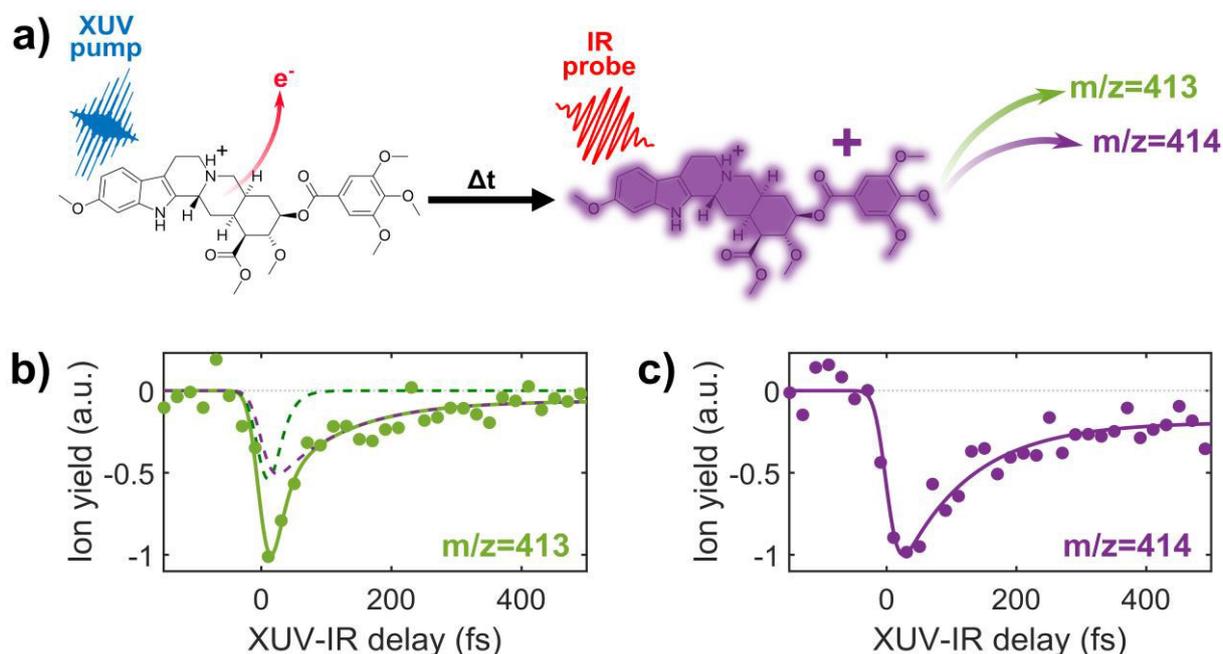


Figure 25. a) Principe de l'expérience pompe-sonde XUV-IR sur la réserpine protonée. L'ion moléculaire est ionisé par l'impulsion XUV (centrée autour de 25 eV), créant un dication excité. Cette excitation mène principalement à la dissociation de l'ion pour créer les fragments 413 et 414, majoritaires. L'impulsion IR vient alors sonder la dynamique induite dans le dication. b) et c) Taux de photofragmentation dépendant du délai XUV-IR pour les fragments 413 (b) et 414 (c). Pour les deux fragments, le signal expérimental, correspondant aux points, est normalisé sur son minimum. Les signaux expérimentaux sont ajustés par les fonctions des équations 7 pour le fragment 413 (courbe pleine verte, les deux contributions exponentielles sont indiquées en tirets vert foncé pour la contribution aux temps courts, et en tirets violets pour la contribution aux temps longs), et 6 pour le fragment 414 (courbe pleine violette). L'ajustement donne alors une évolution aux temps courts plus rapide la résolution expérimentale (d'environ 35 fs), et une évolution aux temps longs avec un temps caractéristique de 108 ± 26 fs.

La figure 25.b-c présente alors l'évolution du taux d'ion de ces fragments en fonction du délai entre les deux impulsions pompe XUV et sonde IR. Pour ces deux fragments, on peut voir une évolution similaire : autour du délai 0, une déplétion abrupte du taux de fragmentation est observée, suivie d'un réaugmentation sur plusieurs centaines de femtosecondes, avant d'atteindre une valeur asymptotique. Dans le cas du fragment 414 (figure 25.c), la réaugmentation est progressive et monotone. Le signal expérimental a donc été ajusté avec une évolution exponentielle, convoluée avec une fonction de réponse temporelle du dispositif :

$$\Delta S_{414}(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{Xco}}\right)^2\right) \otimes \left[\theta(t - t_0) \cdot \left(A_{long} \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{long}}\right) + A_{step} \right) \right] \quad (6)$$

où les différents paramètres ont le même rôle que pour les précédentes parties. L'évolution pour le fragment 413 comprend quant à elle deux parties : une réaugmentation initiale rapide, suivie d'une évolution plus lente, sur une échelle de temps similaire à celle du fragment 414. L'ajustement choisi a donc été une fonction bi-exponentielle, avec une des échelles de temps commune au fragment 414 :

$$\Delta S_{413}(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{XCO}}\right)^2\right) \otimes \left[\theta(t - t_0) \cdot \left(A_{short} \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{short}}\right) + A_{long} \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{long}}\right) + A_{step} \right) \right] \quad (7)$$

Le résultat de la procédure d'ajustement (courbes pleines sur la figure 25.b-c) est alors en bon accord avec les données expérimentales. Aux temps longs, une échelle de temps de $\tau_{long}=108\pm 26$ fs est ainsi extraite. Aux temps courts, l'ajustement pour le fragment 413 indique la présence d'une dynamique plus courte que la résolution expérimentale du dispositif (ajustée à 35 fs), qui ne peut donc pas être explicitement résolue grâce au dispositif actuel, mais reste nécessaire à un bon ajustement des données expérimentales.

Ces résultats indiquent donc la présence de processus femtosecondes dans cet ion moléculaire, suite à l'ionisation par l'impulsion XUV. En particulier, la présence d'une dynamique sur une échelle de temps d'environ 100 fs, associée aux fragments majoritaires post-ionisation, est très intéressante. Afin de comprendre plus en détail l'origine de ce temps, il est instructif d'interpréter ici le rôle de la sonde et des différents états pouvant être peuplés, en comparaison avec les expériences d'ionisation multiphotonique. Dans un premier temps, on peut voir que la dynamique sondée implique une déplétion transitoire des deux fragments. Ainsi, la dynamique observée est celle d'états du dication menant normalement à ces voies de dissociation : sans absorption de photons IR, l'impulsion XUV peuple des états menant normalement à ces canaux de fragmentation. Comme l'ionisation multiphotonique de la réserpine protonée induit également majoritairement la production des fragments 413 et 414, on peut donc supposer que les états en question appartiennent aux premiers états excités du dication, de par la sélectivité de l'ionisation multiphotonique pour les orbitales de valence externe. L'observation dans les spectres du pic de masse associé au dication stable ($m/z=304.5$) permet également de supposer que la population sondée ici n'est pas dans l'état fondamental D_0 du dication, car celui-ci est stable et ne fragmente pas.

Ces simples considérations permettent donc d'attribuer les dynamiques observées ici à des états excités du dication, d'énergie plutôt basse. Pour aller plus loin, il est intéressant de considérer la structure électronique des différents états du dication. Les états obtenus après ionisation de l'ion $[\text{Res.H}]^+$ vont principalement différer par la localisation de la charge positive additionnelle créée. Comme représenté sur la figure 26.a, on peut supposer que la lacune créée par ionisation vers l'état fondamental du dication (ionisation de la HOMO de $[\text{Res.H}]^+$) se localise sur le groupement TMB, car il s'agit du groupement le plus éloigné de la charge imposée par le site de protonation, impliquant donc la plus grande stabilité possible du dication. Cependant, l'ionisation de niveaux de valence plus profonds, localisés cette fois-ci sur l'autre moitié de la molécule, va peupler des états excités du dication où la lacune créée ne se situe pas sur le groupement TMB (états D_1/D_2 sur la figure 26.a). Par ailleurs, le groupement TMB ne représentant qu'un tiers de la taille totale de la molécule, l'ionisation de niveaux de valence de plus en plus profonds, possible avec le rayonnement XUV, va nécessairement conduire à la création d'une lacune hors de ce groupement. On comprend alors que ces états sont instables : la lacune positive se situe à trop grande proximité du site de protonation de la molécule, déstabilisant ainsi la molécule par répulsion coulombienne des deux charges.

Ainsi, les états sondés mènent à la production des fragments 413 et 414, tout en correspondant à une lacune positive localisée à proximité du site de protonation. En conséquence, il est nécessaire que la lacune créée par ionisation, initialement localisée hors du groupe TMB, se relocalise sur celui-ci. Ce mouvement de charge, imposé par la répulsion avec le site de protonation, est donc intrinsèque au motif de fragmentation observé, car il conduit à une séparation spatiale des deux charges positives, puis à la dissociation. Nous proposons donc que la durée de vie de 108 fs mesurée expérimentalement, qui est attribuée à ces états, est celle de ce mouvement de charge.

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'œuvre dans ce mouvement de charge. Il peut s'agir d'une dynamique purement électronique, similaire par exemple à la migration de charge observée après ionisation dans plusieurs acides aminés [87,93], où l'interaction entre les charges impliquerait un mouvement de densité électronique uniquement. Ici, étant donné la durée de vie expérimentale d'une centaine de femtosecondes, il est peu probable que ce mécanisme intervienne sans impliquer de mouvement nucléaire. Ainsi, la dynamique observée correspond certainement plutôt à un transfert de charge, où les couplages vibroniques induisent la relocalisation de la lacune électronique. Ce transfert s'effectue alors via un couplage non-adiabatique avec des états où la lacune se situe sur le groupement TMB (comme par exemple l'état en bleu sur la figure 26.b). De ces états pourrait ensuite avoir lieu le clivage de la liaison C-O, produisant le fragment 414. Des calculs théoriques seraient ici nécessaires pour une compréhension plus en détail des dynamiques de charge associées à ces observations, afin de confirmer leur attribution à un processus électro-nucléaire dans ce type d'états du dication.

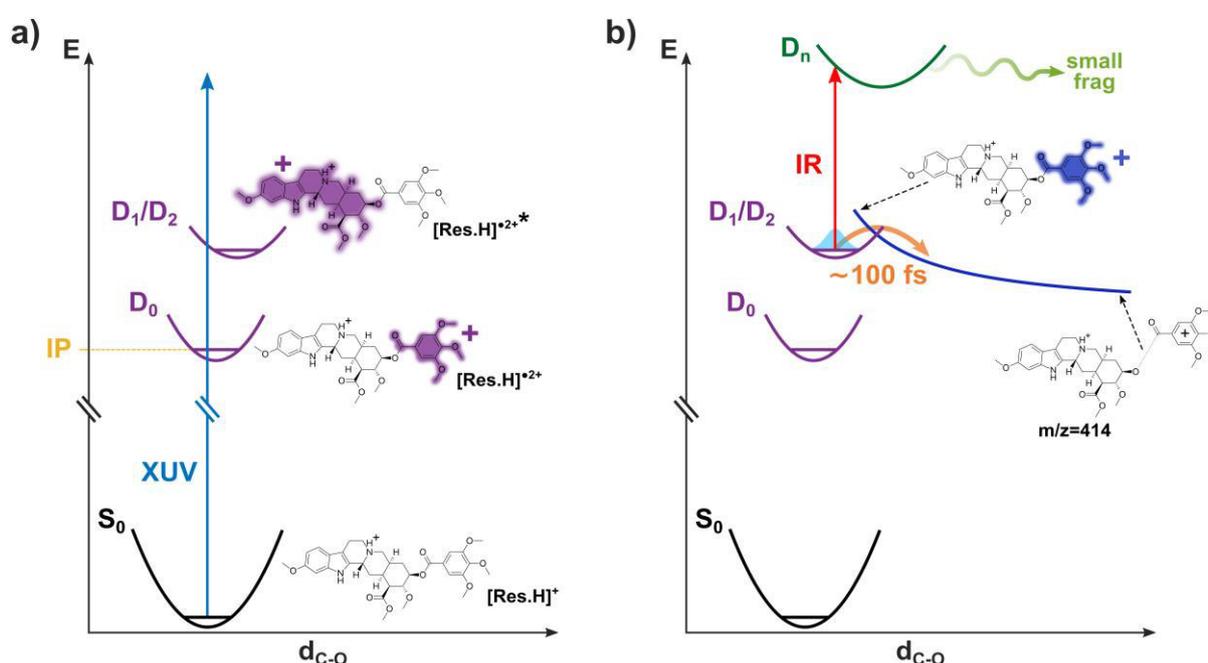


Figure 26. Proposition d'interprétation de la dynamique de charge dans [Res.H]⁺. a) L'impulsion XUV ionise la molécule, peuplant ainsi les différents états du dication [Res.H]^{2+*}. Ces états diffèrent par la localisation de la lacune positive créée par ionisation (représentée en violet) : l'état fondamental du dication D₀ correspond à un dication stable, avec une lacune localisée sur le groupement TMB, alors que les états excités suivants, D₁/D₂, possèdent une lacune localisée sur l'autre moitié de la molécule. b) Dans ces premiers états excités, la fragmentation menant aux fragments 413 et 414 implique un mouvement de la lacune positive vers le groupe TMB, avant d'amorcer la dissociation. Il est proposé que cette dynamique implique un transfert de charge vers un état dissociatif, par couplage non-adiabatique, dont l'échelle de temps est mesurée expérimentalement. Le transfert est sondé par absorption de l'impulsion IR vers des états D_n de plus haute énergie, dépeuplant le canal de dissociation menant aux fragments 413 et 414 pour ouvrir des voies de dissociation vers des fragments de plus petite taille.

La figure 26 résume le mécanisme proposé pour la dynamique observée expérimentalement. Suite à l'ionisation de l'ion [Res.H]⁺, les premiers états excités D₁/D₂ du dication sont, entre autres, peuplés, et présentent une lacune positive proche du site de protonation (figure 26.a). Un transfert de charge a alors lieu, transférant la lacune sur le groupement TMB, sur une échelle de temps d'environ 100 fs (figure 26.b). La dynamique associée est sondée par absorption de l'impulsion IR vers des états plus excités, D_n, desquels des motifs de fragmentation plus complexes peuvent avoir lieu, produisant des fragments de plus en plus petits. De futures études permettraient alors l'observation de cette dynamique dans le rendement de ces fragments, dont la contribution est très faible expérimentalement, et diluée sur beaucoup de masses différentes. Enfin, l'observation expérimentale d'une échelle de temps encore plus

courte (inférieure à 35 fs) suggère également l'existence d'un mécanisme supplémentaire, spécifique à la formation du fragment 413.

Ces résultats de dynamique induite par rayonnement XUV dans la réserpine protonée ont ainsi permis de mettre en évidence un processus ultrarapide de mouvement de charge suite à l'ionisation de cet ion complexe modèle. Ce processus a lieu sur une échelle de temps ultracourte (d'environ 100 fs), et conduit à un clivage des deux parties de la molécule. Le caractère majoritaire de ce clivage dans le motif de fragmentation post-ionisation suggère ainsi que la dynamique de charge observée dans les premiers états excités est une voie de désexcitation très efficace. Le mouvement de charge présenté ici est par ailleurs intrinsèque à l'ionisation de molécules protonées. En effet, la charge positive initiale de la molécule joue un rôle essentiel dans cette dynamique, car elle dirige le mouvement de la lacune créée par l'ionisation. Ce type de processus montre donc que la réponse de molécules chargées à l'ionisation peut être drastiquement différente de celles de molécules neutres, simplement par l'ajout d'un groupement chargé. Les mesures présentées ici, rendues possibles grâce à ce nouveau dispositif, illustrent ainsi l'importance de prendre en compte l'état de charge naturel de la molécule, mais aussi plus généralement son environnement, pour comprendre sa réactivité suite au rayonnement XUV, et plus généralement les mécanismes apparaissant dans la chimie à l'échelle attoseconde [88]. Par ailleurs, ces résultats apportent également de nouveaux éléments concernant l'élucidation des mécanismes à l'œuvre dans la méthode de fs-LID, par des mesures en temps réel des dynamiques responsables des motifs de fragmentation, complémentaires à l'étude menée dans la partie I.3.a.

Ces premières expériences intéressantes permettent d'envisager l'étude de nouveaux systèmes sous irradiation XUV. Afin d'illustrer les possibilités ouvertes par ces mesures, une étude approfondie de l'interaction d'une protéine, le cytochrome c, avec le rayonnement XUV généré par le dispositif a été réalisée, mettant en avant des processus dynamiques impliquant intrinsèquement des effets multiélectroniques et non-adiabatiques. Il s'agit ici, par une étude statique d'interaction XUV, similaire à celle menée pour la réserpine protonée, d'aborder de nouvelles problématiques auxquelles le dispositif pourra apporter la dimension temporelle.

4. Mécanismes de fragmentation et d'ionisation suite à l'interaction de protéines avec le rayonnement XUV

Dans cette dernière partie, l'étude de l'irradiation XUV d'une protéine, le cytochrome c, a été entreprise. Les sources électrospray ont en effet été développées initialement pour permettre le transfert en phase gaz de molécules de très grande taille comme les protéines, et sont donc un outil de choix pour leur étude. Le cytochrome c a été choisi ici car il constitue une protéine très largement étudiée en spectrométrie de masse, et sa structure est donc bien référencée. Dans le cas du cytochrome c bovin (dont la structure en trois dimensions est représentée sur la figure 27.a), il s'agit d'une protéine de 104 acides aminés, qui contient un hème, c'est-à-dire une porphyrine liée de façon covalente à la chaîne peptidique, au centre de laquelle est complexé un cation de fer. La masse totale de la protéine est d'environ 12 kDa, et elle est donc observée sous une forme multiprotonée dans le spectromètre de masse, qui est limité à des rapports m/z de 2 kDa. Cette protéine a notamment fait l'objet de plusieurs études d'interaction en phase gaz avec des photons VUV (< 20 eV) [94–98] et des rayons X mous (> 280 eV) [99,100], permettant par exemple la mesure de son potentiel d'ionisation en phase gaz [97] grâce au rayonnement synchrotron. La gamme de photons intermédiaire, dans le domaine XUV donc, n'a cependant jamais été étudiée, et seules quelques études sur des systèmes ioniques similaires (autres protéines, polypeptides de grande taille) s'y sont intéressées [101–103]. Nous avons donc utilisé notre nouveau dispositif pour en apprendre plus sur l'irradiation XUV de cette protéine, et des systèmes de cette taille en général.

La figure 27.a présente le spectre de masse obtenu en CID pour le cytochrome c protoné 15 fois, [Cyt c.15H]¹⁵⁺. Différents fragments y sont observés, correspondant principalement à la dissociation de

certaines acides aminés ou petits groupes de la protéine (pics de ratio $m/z < 200$) ou à des clivages de la chaîne peptidique (pics distribués autour du parent) [104,105]. L'identification de ces fragments reste cependant complexe, car elle nécessite une résolution en masse supérieure à celle d'un instrument à triple quadripôle : l'état de charge important de la protéine ne permet en effet pas une identification masse par masse, et peut provoquer également la superposition à un même ratio m/z de plusieurs fragments de masse et état de charge différents. Ce spectre, dont on peut comprendre l'origine globale des fragments observés, va néanmoins pouvoir être utilisé comme référence dans la comparaison avec l'absorption de photons XUV.

Tout comme pour la réserpine protonée, le spectre de masse différentiel suite à l'interaction avec le faisceau XUV a été construit. Ce spectre de masse est représenté sur la figure 27.b. On peut alors observer l'apparition de plusieurs masses, notamment entre $m/z=700$ et $m/z=770$. Malgré l'observation de clivages de la chaîne peptidique dans cette région en CID, les pics principaux y sont ceux de l'ionisation de la molécule, avec en pic principal l'ion $[\text{Cyt c.15H}]^{16+}$ ($m/z=765$), résultant de la perte d'un électron par la protéine. Le potentiel d'ionisation du cytochrome c a par ailleurs été mesuré avec précision grâce au rayonnement synchrotron, et est de 14 eV pour la molécule protonée 15 fois [97], ce qui reste inférieur à l'énergie des photons XUV généré ici. Plusieurs fragments sont également proches en masse de ce pic d'ionisation, et la figure 27.c présente un agrandissement du spectre de masse dans cette région. On peut ainsi voir que plusieurs fragments sont observés à des rapports m/z légèrement inférieurs à celui de l'ion $[\text{Cyt c.15H}]^{16+}$. Ceux-ci correspondent à des pertes de fragments neutres de la molécule ionisée. Les principales pertes sont indiquées sur le spectre de masse, et correspondent majoritairement à des pertes de la chaîne latérale des acides aminés constituant la protéine, ainsi qu'à des pertes des extrémités terminales de la chaîne peptidique.

Ici à nouveau, la charge (16+) est trop importante pour identifier précisément les fragments associés, mais plusieurs groupes sont distinguables, pouvant être attribués à la perte de CO_2 ou de groupement acétyle (perte en masse de 44 Da), de la chaîne latérale des acides glutamiques (perte de 73 Da), de la chaîne latérale des tyrosines (perte de 107 Da) ou encore de la chaîne latérale du résidu tryptophane ou de l'extrémité C-terminale (perte de 130 Da). Ces pertes sont généralement observées lors de l'ionisation de protéines [100,101], et la perte de CO_2 avait par ailleurs déjà été observée pour le cytochrome c dans les gammes d'énergies mentionnées précédemment [94,99]. Les fragments mesurés ici indiquent que les photons XUV ne permettent pas seulement l'ionisation de la protéine, créant un ion stable, mais induisent également un dépôt d'énergie non négligeable, menant à la fragmentation.

La fragmentation observée reflète par ailleurs la composition en acides aminés de la protéine : le troisième acide aminé majoritaire (après la lysine, servant principalement de site de protonation, et la glycine, ne portant qu'un hydrogène en tant que chaîne latérale) est l'acide glutamique, porteur d'un groupement COOH . Globalement, le taux d'ionisation et de fragmentation induit par le rayonnement XUV est aussi beaucoup plus élevé ici que pour la réserpine protonée, ce qui est dû à l'augmentation drastique de la taille du système considéré.

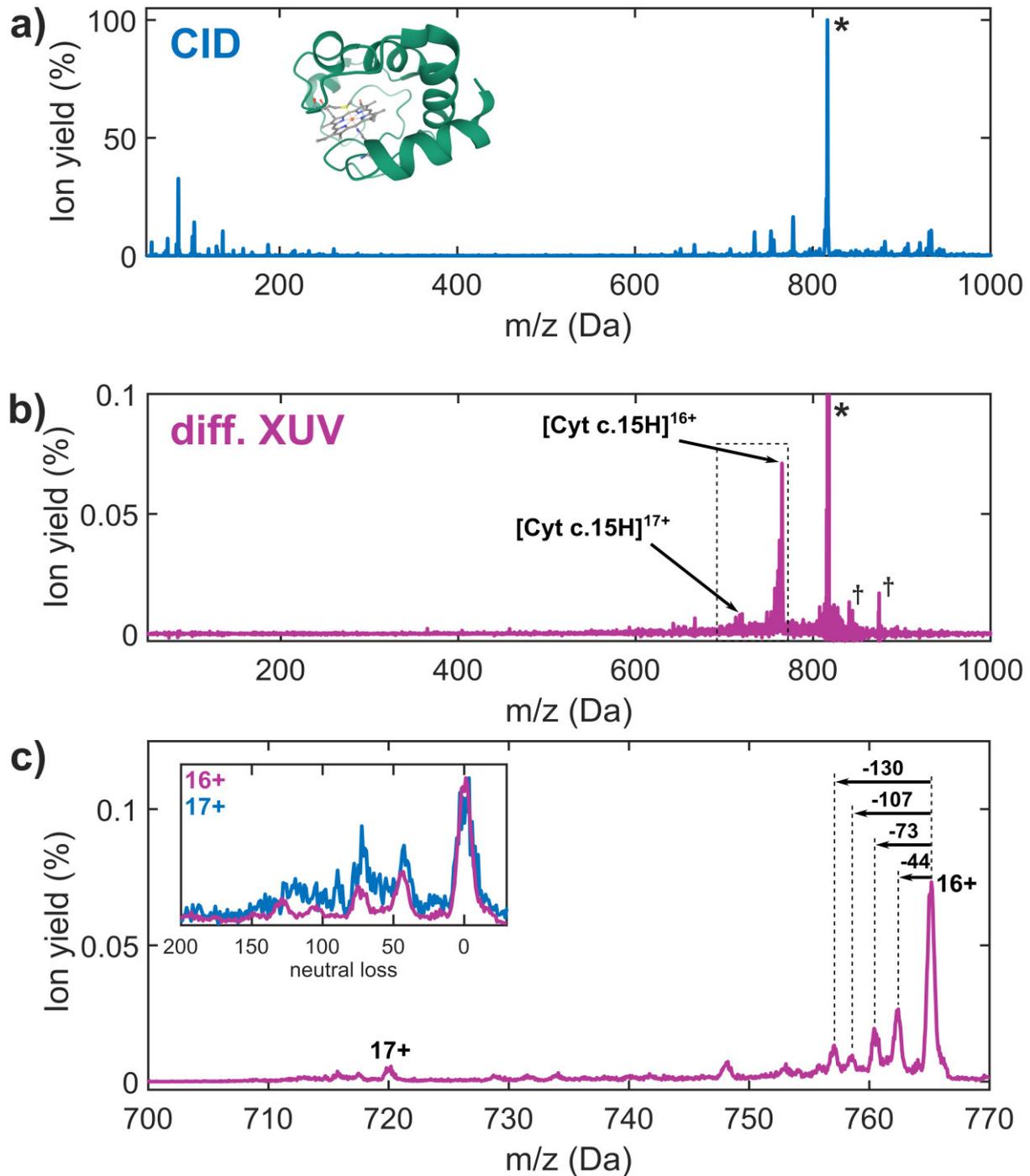


Figure 27. a) Spectre de masse obtenu en CID ($E_{\text{ColI}}=22$ V) pour l'ion $[\text{Cyt c.15H}]^{15+}$ ($m/z=816$). La structure de la protéine dans son état natif est représentée, où seule la structure moléculaire de l'hème est montrée, la chaîne peptidique étant représentée en ruban (structure provenant de la *Protein Data Bank*, PDB 2B4Z). b) Spectre de masse différentiel de $[\text{Cyt c.15H}]^{15+}$ après interaction avec l'impulsion XUV, construit selon le même principe que pour la réserpine protonée. Les marqueurs † indiquent des pics issus des fluctuations de la fragmentation résiduelle (tout comme le parent), n'étant donc pas dus à l'interaction avec le faisceau XUV. Sur les spectres (a) et (b), le parent est indiqué par l'étoile. La position des ions issus de l'ionisation simple ($[\text{Cyt c.15H}]^{16+}$, $m/z=765$) et double ($[\text{Cyt c.15H}]^{17+}$, $m/z=720$) est également indiquée sur le spectre (b). c) Zoom du spectre de masse précédent dans la région de l'ionisation simple et double de l'ion parent, $m/z=700-770$, représentée en pointillés sur la figure (b). Les différents fragments y sont alors identifiés par leur perte en masse par rapport à l'ion $[\text{Cyt c.15H}]^{16+}$. L'encart représente la comparaison de la perte en masse des fragments suivants les pics d'ionisation simple (en violet) et double (en bleu), normalisée sur le pic d'ionisation respectif.

Dans le cas d'un système de cette taille, on peut s'attendre à ce que l'ionisation n'ait pas lieu de façon délocalisée sur toute la protéine : ses états électroniques restent en effet localisés sur les différents acides aminés la constituant (voire sur des groupes de 2 ou 3 acides aminés tout au plus), ce qui crée une lacune

également localisée après ionisation. Cette affirmation est d'autant plus vraie que le cytochrome c est connu pour être dénaturé et fortement déplié dans l'état de charge 15+ [97], à l'inverse de sa forme native globulaire représentée sur la figure 27.a. Ainsi, chaque acide aminé de la chaîne peptidique n'est en interaction qu'avec ses proches voisins, et très peu avec le reste de la chaîne. La création d'une charge localisée permet alors de comprendre le motif de fragmentation post-ionisation observé : les pertes majoritaires des chaînes latérales sont dues à la fragmentation suite à la création d'une lacune localement sur un acide aminé, le déstabilisant donc. Ce comportement explique également la prédominance de pertes issues des acides aminés majoritaires : tous les acides aminés peuvent être ionisés et perdre leur chaîne latérale (si elle est neutre), et, en première approche, ce sont donc les résidus les plus représentés ou les plus absorbants (c'est-à-dire ceux de plus grande taille quand il s'agit d'ionisation par rayonnement XUV) qui induisent le plus de fragmentation.

Cependant, le motif de fragmentation ainsi obtenu est très différent de celui observé en CID, notamment par l'absence de perte d'acides aminés solitaires et de ruptures de la chaîne peptidique. Dans le cas de la CID, la fragmentation est induite par augmentation progressive de l'énergie du système, et ce de façon délocalisée sur toute la molécule, ce qui permet d'induire ce type de clivage. À l'inverse, l'ionisation XUV a lieu de manière locale, et le motif de fragmentation, local également, permet de conclure que l'énergie n'est pas redistribuée au reste de la protéine après ionisation. Ceci semble dû au fait que la protéine soit de très grande taille, et que les différents acides aminés interagissent finalement peu entre eux (ils ont seulement deux liaisons en commun avec leurs voisins). Ils se comportent alors chacun comme un ensemble statistique quasi-indépendant, duquel peut avoir lieu la fragmentation sur une échelle de temps plus rapide que celle du couplage avec les résidus avoisinants.

Enfin, une des observations marquantes de la figure 27.b-c est la présence de l'ion [Cyt c.15H]¹⁷⁺ ($m/z=720$), correspondant à la double ionisation de la protéine. Ainsi, l'absorption d'un seul photon XUV, d'énergie suffisante, permet l'éjection de deux électrons. Ce phénomène est largement observé pour des molécules de plus petite taille (comme en témoigne le chapitre II), mais n'a été mis en évidence que dans des cas spécifiques pour des systèmes de grande taille comme les protéines, soit pour des multi-anions, dont la charge négative diminue les potentiels d'ionisation [98,106], soit pour une excitation à des niveaux de cœur, où le processus Auger intervient majoritairement [99,100], ou bien encore autour de 100 eV [102], bien au-dessus des énergies de photons de cette étude. Les résultats ci-présents démontrent que la double ionisation de protéines protonées peut également avoir lieu en-dessous de 30 eV, c'est-à-dire à environ deux fois le potentiel d'ionisation du cytochrome c 15+, et suite à l'absorption d'un seul photon, ce qui est garanti par la configuration sans piège d'ions de l'instrument. L'encart de la figure 27.c montre par ailleurs que l'ionisation double est à nouveau accompagnée de pertes de chaînes latérales, dont l'intensité relative au pic d'ionisation est supérieure à celle obtenue après simple ionisation.

L'éjection de deux électrons suite à l'absorption d'un seul photon est un processus faisant intrinsèquement intervenir les effets multiélectroniques. L'étude de l'ionisation simple a montré que l'absorption avait lieu de façon locale, ce qui est donc le cas pour l'ionisation double également. Plusieurs mécanismes peuvent alors intervenir afin de mener à l'éjection de deux électrons. Dans le cas de molécules complexes isolées comme les acides aminés, l'un des mécanismes d'éjection de deux électrons autour de 30 eV passe par l'ionisation de niveaux de valence interne, éjectant un premier électron, et créant un cation dans un état excité supérieur à son potentiel d'ionisation. Celui-ci va donc s'autoioniser, grâce au couplage multiélectronique entre ces états excités et le continuum d'ionisation, pour conduire à un dication. Dans le cas du cytochrome c, ce mécanisme conduirait à la création d'un acide aminé doublement chargé localement. On peut alors s'attendre à ce que cet acide aminé doublement chargé soit très instable, et fragmente très rapidement par répulsion coulombienne, entraînant la perte d'une charge. Ce résultat semble donc en opposition avec l'observation d'une protéine doublement ionisée stable.

L'une des raisons possibles de cette contradiction réside dans le fait que les acides aminés d'une protéine ne sont pas isolés mais liés les uns aux autres. Dans les états excités, ils peuvent ainsi interagir entre eux suite à l'ionisation locale d'un résidu. Notamment, l'un des mécanismes de double ionisation très efficace pour deux atomes ou molécules proches l'un de l'autre est le processus d'*Interatomic Coulombic Decay* (ICD) [107]. Ce processus a été décrit et observé principalement pour des dimères A-B d'atomes ou de molécules faiblement liés (et donc espacés de quelques angströms, A et B étant les deux espèces du dimère) [108,109] : suite à l'ionisation de valence interne d'un monomère A par rayonnement XUV, un trou est créé localement, donnant un dimère A^+-B . Ce trou peut être complété par un électron de valence externe du même monomère (de la HOMO ou HOMO-1 par exemple), et l'excès d'énergie ainsi libéré est transmis, par corrélation électronique, à un électron du monomère B, qui est alors ionisé. À la fin du processus, dont l'échelle de temps typique est de 1-100 fs [110], le dimère est doublement ionisé (A^+-B^+), et va la plupart du temps se dissocier par explosion coulombienne. Pour que ce processus ait lieu, il faut cependant que le transfert d'énergie soit possible énergétiquement, ce qui dépend de la position des différents états électroniques ainsi que des potentiels d'ionisation des deux espèces. De façon générale, le transfert est possible si les potentiels d'ionisation des deux espèces sont proches, car cela implique que l'éjection du deuxième électron sera possible. De même, la distance entre les deux monomères est importante, car elle régit la force du couplage et donc la probabilité de transfert.

Dans une protéine comme le cytochrome c, les acides aminés sont tous séparés de 3 à 4 Å, de par la longueur standard de leur structure générique. Leur potentiel d'ionisation est également très similaire d'un résidu à l'autre, et se situe autour de 8 à 10 eV [111,112]. Ainsi, même si les liaisons entre résidus successifs sont plus fortes que dans un dimère faiblement lié, les différentes conditions pour que le processus d'ICD ait lieu sont présentes, comme indiqué sur la figure 28.a. La figure 28.b schématise alors le processus ayant lieu : l'ionisation locale de valence interne d'un acide aminé AA_i par les photons XUV peut entraîner l'éjection par ICD d'un deuxième électron depuis un acide aminé voisin AA_{i+1} . Ce processus crée alors deux charges, localisées ici sur deux acides aminés différents, minimisant ainsi la répulsion coulombienne, et conduisant donc à une protéine doublement chargée stable. De la même façon que lors de l'ionisation simple, la fragmentation observée est alors due à la fragmentation statistique locale sur chacun des résidus simplement chargés. Le fait que deux résidus soient ainsi ionisés explique que l'intensité relative des pertes de chaîne latérale est plus importante que pour l'ionisation simple, comme observé sur l'encart de la figure 27.c.

Le rôle du mécanisme d'ICD ainsi proposé dans l'ionisation des protéines est très intéressant. En effet, la plupart des observations et prédictions d'ICD sur des dimères ou clusters conduisaient à la fragmentation du système en question par répulsion coulombienne. Ce mécanisme a donc été suggéré comme générateur de dommages dans le vivant [113,114], d'autant plus qu'il produit des électrons secondaires de faible énergie, qui sont également très impliqués dans le dommage radiatif des milieux biologiques [3]. Dans le cas présent des protéines, le processus d'ICD permet, suite à l'ionisation d'un acide aminé de la chaîne, de répartir les charges créées sur des distances supérieures à celle de l'acide aminé initial, et ce à des échelles de temps ultracourtes. On peut donc imaginer que ce processus joue un rôle dans la répartition de l'énergie après interaction avec un rayonnement ionisant, permettant cette fois-ci de réduire la fragmentation induite en dispersant spatialement l'énergie et la charge.

À travers ces résultats, une étude de la réponse d'une protéine à un rayonnement ionisant a été menée, mettant en avant le caractère local de l'excitation dans un système de grande taille comme celui-ci. Ce caractère local, visible dans le motif de fragmentation, permet de suggérer que des processus à N-corps comme l'ICD jouent un rôle important dans la réponse à l'ionisation d'un système aussi imposant qu'une protéine. Ainsi, malgré la complexité de telles espèces, on peut voir que la prise en compte d'effets quantiques, tels qu'ici la corrélation électronique, est nécessaire pour une description plus poussée.

De nouvelles questions sur le rôle des effets multiélectroniques dans la description moléculaire des systèmes biologiques sont donc apportées ici concernant les protéines, famille élémentaire de biomolécules. Les mesures résolues en temps utilisant le dispositif développé dans cette partie pourront

ainsi y répondre par la suite. Les premières mesures conduites sur la réserpine protonée ont d'ores et déjà mis en évidence un processus de dynamique de charge intrinsèque à l'ionisation des molécules chargées, impliquant les couplages vibroniques. Elles permettent d'amorcer de nouvelles études reliant les processus fondamentaux aux biomolécules en général, en lien par exemple avec le dommage radiatif en milieu naturel.

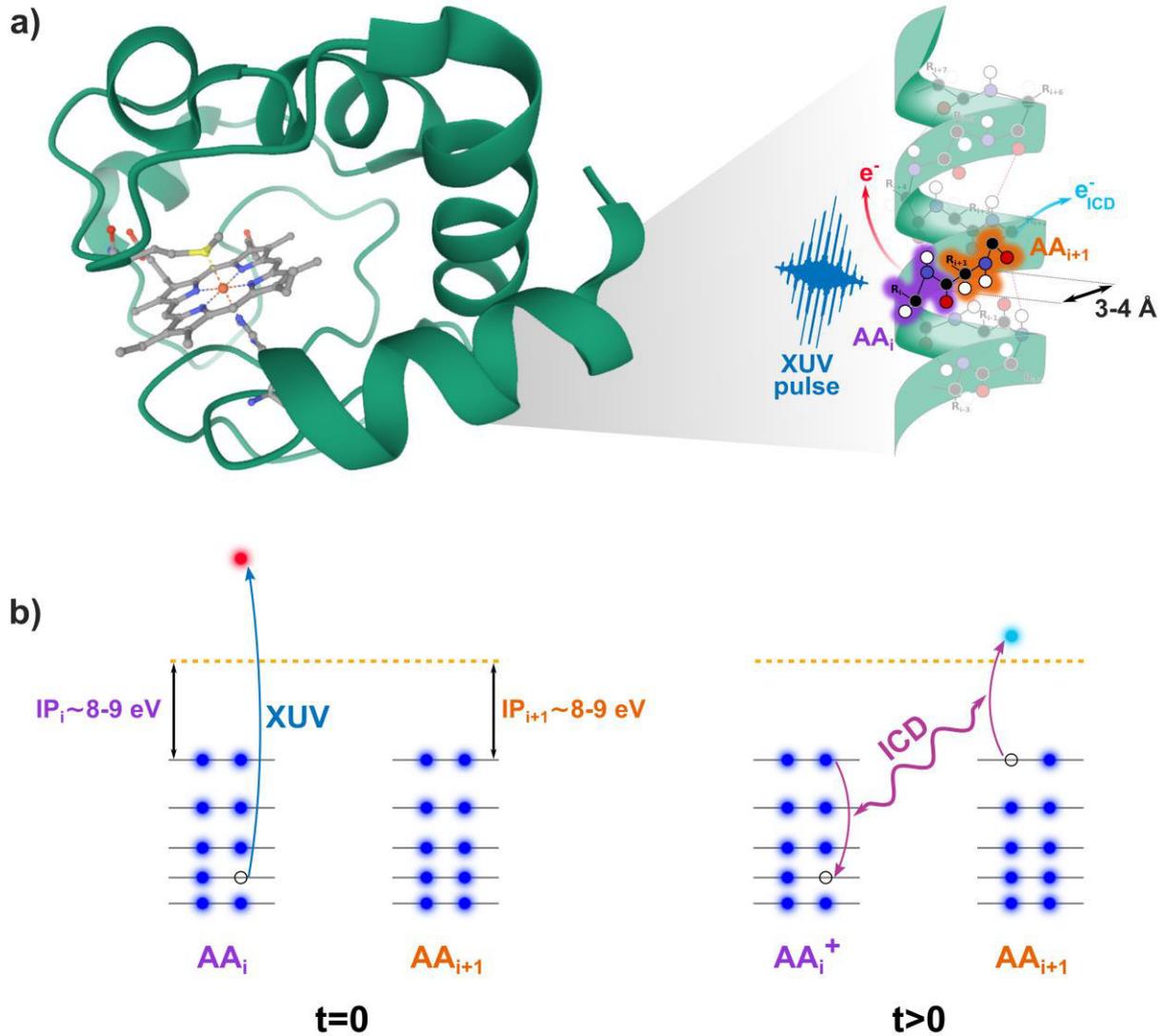


Figure 28. Mécanisme de double ionisation par ICD dans les protéines. a) Agrandissement d'une partie de la chaîne peptidique du cytochrome c, illustrant le processus d'interaction avec le rayonnement XUV par ICD. Les photons de l'impulsion XUV ionisent localement un acide aminé AA_i , séparé des résidus voisins (comme AA_{i+1} par exemple) par une distance de 3-4 Å. Les résidus voisins peuvent alors émettre un électron secondaire, dit « électron ICD ». b) Structure électronique schématique des deux acides aminés successifs, AA_i et AA_{i+1} , dont les potentiels d'ionisation sont similaires, au cours du processus d'ICD. Un niveau de valence interne de l'acide aminé AA_i est ionisé pendant l'interaction avec l'impulsion XUV (à $t=0$, partie gauche de la figure). Par la suite, le trou créé est complété par un électron de valence externe du même acide aminé (partie droite de la figure). Par le processus d'ICD, un électron est émis simultanément depuis une orbitale de valence externe de l'acide aminé voisin AA_{i+1} . Suite à l'émission du deuxième électron, les deux acides aminés voisins sont tous les deux simplement chargés.

IV. Conclusions et Perspectives sur le Couplage entre Impulsions XUV et Outils de Chimie Analytique

Dans ce chapitre, les différentes études menées ont porté sur l'interaction d'ions moléculaires en phase gaz avec différents types de rayonnement, dans le but de développer un couplage efficace et unique entre une source d'impulsions XUV femtosecondes de laboratoire et une source d'ions complexes issue de la chimie analytique, pour des études de dynamique ultrarapide dans des gammes d'excitation inexplorées. Il s'agissait ainsi d'adapter un instrument commercial (spectromètre de masse de type triple quadripôle), sur lequel aucun couplage avec un laser n'avait été réalisé auparavant, pour réaliser des expériences de dynamique résolue en temps, induite par un rayonnement XUV. Le choix d'un spectromètre de masse sans piège d'ions, guidé par l'évolution des technologies laser modernes, a été combiné à l'implémentation de plusieurs sources laser femtosecondes, répondant aux besoins des expériences visées. Ainsi, le dispositif développé a permis de mener des études de spectroscopie d'absorption dans le domaine visible, d'ionisation multiphotonique en lien avec des méthodes de séquençage de biomolécules, de dynamique de charge ultrarapide suite à l'absorption de photons UV-Visible, et enfin suite à l'absorption de photons XUV. Ces différentes étapes, nécessaires au développement global du dispositif pompe-sonde XUV-IR sur les ions, permettent également d'illustrer la variété de problématiques, mais également de systèmes moléculaires, pouvant être abordées par ce couplage : colorants impliqués dans le domaine de la photonique moléculaire, biomolécules allant des alcaloïdes aux peptides et protéines, en lien avec les problématiques de dommage radiatif... Dans ces différentes expériences, le dispositif développé a permis d'accéder aux propriétés intrinsèques des systèmes, avec une résolution temporelle allant jusqu'à la dizaine de femtosecondes, permettant ainsi le lien entre description fondamentale des molécules (incluant les effets quantiques liés par exemple à la corrélation électronique et aux couplages non-adiabatiques) et autres domaines de recherche. Cette ouverture permet donc d'élargir les possibilités de l'atmosphère moléculaire, en connectant l'utilisation d'impulsions XUV ultracourtes à de nouvelles thématiques.

À travers les différents résultats obtenus dans ce chapitre, nous avons pu voir que le degré de contrôle des systèmes moléculaires peut être très fin, et ce malgré la fragilité des molécules en question. Les différentes études ont en effet montré que le micro-environnement joue un rôle important dans la réponse optique des molécules, que ce soit en termes de contre-cations comme pour l'absorption des cyanines, de complexation et de voisins proches pour le transfert de charge photo-induit dans les peptides ou la réponse à l'irradiation XUV de protéines, mais aussi simplement en termes de site de protonation, comme démontré pour la réserpine où celui-ci joue un rôle prépondérant dans la réactivité post-ionisation. Ces différentes études invitent donc à pousser vers des environnements de plus en plus complexes, comme par exemple l'inclusion d'un nombre contrôlé de molécules de solvant [78], ou encore l'insertion des chromophores UV dans les protéines. Les expériences de contrôle de transfert de charge par l'état de protonation/sodiation ainsi que par les acides aminés voisins ont en effet montré une grande sensibilité de la relaxation du tryptophane en fonction de la présence de sites de protonation ou sodiation proches. On peut alors envisager d'exploiter cette sensibilité comme un moyen de sonder précisément la proximité entre chromophores UV et sites chargés dans les protéines, afin d'apporter des éléments supplémentaires sur la nature des sites de protonation et sodiation de ces macromolécules en phase gaz, qui reste difficile d'accès expérimentalement.

De même, les résultats obtenus après irradiation XUV de la réserpine protonée ont permis de montrer que la dynamique post-ionisation dans les molécules chargées peut être fortement influencée par l'environnement immédiat du système considéré, ici la simple présence d'un proton. On comprend alors que la réactivité de ces espèces sous rayonnement ionisant est fortement modifiée en présence de charges. Il est ainsi intéressant de voir que le type de mécanisme proposé dans la réserpine, consistant en un mouvement de charge imposé par le site de protonation, va jouer un rôle important suite à l'ionisation de la plupart des systèmes chargés positivement, de par leur structure moléculaire

intrinsèque. Ces expériences ouvrent donc de nouvelles possibilités de réactivité dans les espèces chargées, en résonance avec les buts de l'atmosphère, et appellent donc à de futures mesures sur de nouvelles molécules chargées. Plus encore, on comprend que l'on peut aussi utiliser ces résultats à des fins de contrôle, éventuellement à l'échelle attoseconde, grâce au site de protonation des molécules complexes : de par des changements de localisation d'un proton, ou d'un groupement chargé en général, on peut envisager l'orientation préférentielle de certains canaux de fragmentation.

Enfin, nous avons également vu que les différentes mesures soulèvent des questions fondamentales quant au rôle des effets à N-corps sur la relaxation des molécules complexes suite à l'irradiation XUV. D'un côté, la dynamique de charge observée dans la réserpine protonée repose sur des processus de transfert de charge, dirigés par la répulsion coulombienne. De l'autre, nous avons vu que les résultats sur l'ionisation et la fragmentation des protéines suggèrent l'importance des effets multiélectroniques dans la relaxation post-ionisation, à travers la possibilité de mécanismes comme l'ICD. Ces exemples montrent donc l'importance de prendre en compte une description quantique avancée des molécules d'intérêt biologique en interaction avec le rayonnement XUV, et ce malgré leur complexité apparente. Les résultats obtenus entrent ainsi en résonance avec les études de dommage radiatif sur les biomolécules, visant à comprendre la réponse de biomolécules à un rayonnement ionisant. Les premières expériences d'interaction résolue en temps entre des photons XUV et des molécules d'intérêt biologique menées dans ce chapitre proposent donc d'explorer de nouveaux mécanismes fondamentaux, pouvant jouer un rôle dans la réponse suite à l'ionisation, aux échelles de temps femtosecondes. Tout comme il a été proposé que différents effets quantiques, tels que la propagation de paquets d'onde cohérents, pouvaient jouer un rôle dans la réponse ultrarapide de systèmes biologiques impliqués dans la photosynthèse [65] ou bien la vision [115], suggérant ainsi une « biologie quantique » [116], les résultats de ce chapitre apportent de nouveaux éléments sur l'intervention d'effets quantiques subtils dans la réponse au rayonnement ionisant. De prochaines études permettront ainsi d'aborder plus en détail ces questions.

Bibliographie

1. F. Maddalena, L. Tjahjana, A. Xie, Arramel, S. Zeng, H. Wang, P. Coquet, W. Drozdowski, C. Dujardin, C. Dang, and M. Birowosuto, "Inorganic, Organic, and Perovskite Halides with Nanotechnology for High-Light Yield X- and γ -ray Scintillators," *Crystals* **9**, 88 (2019).
2. M. Spothem-Maurizot, ed., *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences*, L'actualité Chimique Livres (EDP Sciences, 2008).
3. E. Alizadeh and L. Sanche, "Precursors of Solvated Electrons in Radiobiological Physics and Chemistry," *Chem. Rev.* **112**, 5578–5602 (2012).
4. G. Bort, F. Lux, S. Dufort, Y. Crémillieux, C. Verry, and O. Tillement, "EPR-Mediated Tumor Targeting Using Ultrasmall-Hybrid Nanoparticles: From Animal to Human with Theranostic AGuIX Nanoparticles," *Theranostics* **10**, 1319–1331 (2020).
5. J. B. Fenn, "Electrospray Wings for Molecular Elephants (Nobel Lecture)," *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3871–3894 (2003).
6. A. El-Aneed, A. Cohen, and J. Banoub, "Mass Spectrometry, Review of the Basics: Electrospray, MALDI, and Commonly Used Mass Analyzers," *Appl. Spectrosc. Rev.* **44**, 210–230 (2009).
7. J. H. Gross, *Mass Spectrometry: A Textbook* (Springer, 2004).
8. N. C. Polfer and P. Dugourd, eds., *Laser Photodissociation and Spectroscopy of Mass-Separated Biomolecular Ions*, Lecture Notes in Chemistry (Springer International Publishing, 2013), Vol. 83.
9. X.-B. Wang and L.-S. Wang, "Photoelectron Spectroscopy of Multiply Charged Anions," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 105–126 (2009).
10. H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, C. Charrière, G. Grégoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, M. Barat, and J. A. Fayeton, "Photoinduced Processes in Protonated Tryptamine," *J. Chem. Phys.* **122**, 084307 (2005).
11. H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat, and A. Fayeton, "Control of Bond-Cleaving Reactions of Free Protonated Tryptophan Ion by Femtosecond Laser Pulses," *J. Phys. Chem. A* **109**, 2417–2420 (2005).
12. H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat, and J. A. Fayeton, "Ultrafast Deactivation Mechanisms of Protonated Aromatic Amino Acids Following UV Excitation," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 394–398 (2005).
13. D. Nolting, T. Schultz, I. V. Hertel, and R. Weinkauff, "Excited State Dynamics and Fragmentation Channels of the Protonated Dipeptide H₂N-Leu-Trp-COOH," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5247 (2006).
14. O. T. Ehrler, J. P. Yang, C. Hättig, A.-N. Unterreiner, H. Hippler, and M. M. Kappes, "Femtosecond Pump/Probe Photoelectron Spectroscopy of Isolated C₆₀ Negative Ions," *J. Chem. Phys.* **125**, 074312 (2006).
15. L. Guyon, T. Tabarin, B. Thuillier, R. Antoine, M. Broyer, V. Boutou, J.-P. Wolf, and P. Dugourd, "Femtosecond Pump-Probe Experiments on Trapped Flavin: Optical Control of Dissociation," *J. Chem. Phys.* **128**, 075103 (2008).
16. J. R. R. Verlet, D. A. Horke, and A. S. Chatterley, "Excited States of Multiply-Charged Anions Probed by Photoelectron Imaging: Riding the Repulsive Coulomb Barrier," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 15043–15052 (2014).
17. D. Imanbaew, J. Lang, M. F. Gelin, S. Kaufhold, M. G. Pfeffer, S. Rau, and C. Riehn, "Pump-Probe Fragmentation Action Spectroscopy: A Powerful Tool to Unravel Light-Induced Processes in Molecular Photocatalysts," *Angew. Chem. Int. Ed.* **129**, 5563–5566 (2017).
18. A. Henley and H. H. Fielding, "Anion Photoelectron Spectroscopy of Protein Chromophores," *Int. Rev. Phys. Chem.* **38**, 1–34 (2019).
19. J. N. Bull, C. S. Anstöter, and J. R. R. Verlet, "Ultrafast Valence to Non-Valence Excited State Dynamics in a Common Anionic Chromophore," *Nat. Commun.* **10**, 5820 (2019).
20. S. V. Kruppa, F. Böppler, C. Holzer, W. Klopffer, R. Diller, and C. Riehn, "Vibrational Coherence Controls Molecular Fragmentation: Ultrafast Photodynamics of the [Ag₂Cl]⁺ Scaffold," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 804–810 (2018).
21. D. T. Reid, C. M. Heyl, R. R. Thomson, R. Trebino, G. Steinmeyer, H. H. Fielding, R. Holzwarth, Z. Zhang, P. Del'Haye, T. Südmeyer, G. Mourou, T. Tajima, D. Faccio, F. J. M. Harren, and G. Cerullo, "Roadmap on Ultrafast Optics," *J. Opt.* **18**, 093006 (2016).

22. L. Young, K. Ueda, M. Gühr, P. H. Bucksbaum, M. Simon, S. Mukamel, N. Rohringer, K. C. Prince, C. Masciovecchio, M. Meyer, A. Rudenko, D. Rolles, C. Bostedt, M. Fuchs, D. A. Reis, R. Santra, H. Kapteyn, M. Murnane, H. Ibrahim, F. Légaré, M. Vrakking, M. Isinger, D. Kroon, M. Gisselbrecht, A. L'Huillier, H. J. Wörner, and S. R. Leone, "Roadmap of Ultrafast X-Ray Atomic and Molecular Physics," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 032003 (2018).
23. R. E. March, "An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry," *J. Mass. Spectrom.* **32**, 351 (1997).
24. P. E. Miller and M. B. Denton, "The Quadrupole Mass Filter: Basic Operating Concepts," *J. Chem. Educ.* **63**, 617 (1986).
25. B. Bellina, Jeffery. M. Brown, J. Ujma, P. Murray, K. Giles, M. Morris, I. Compagnon, and Perdita. E. Barran, "UV Photodissociation of Trapped Ions Following Ion Mobility Separation in a Q-ToF Mass Spectrometer," *Analyst* **139**, 6348–6351 (2014).
26. S. K. Sagoo and R. A. Jockusch, "The Fluorescence Properties of Cationic Rhodamine B in the Gas Phase," *J. Photochem. Photobiol. A* **220**, 173–178 (2011).
27. R. Antoine and P. Dugourd, "Visible and Ultraviolet Spectroscopy of Gas Phase Protein Ions," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16494 (2011).
28. B. Schindler, L. Barnes, G. Renois, C. Gray, S. Chambert, S. Fort, S. Flitsch, C. Loison, A.-R. Allouche, and I. Compagnon, "Anomeric Memory of the Glycosidic Bond Upon Fragmentation and Its Consequences for Carbohydrate Sequencing," *Nat. Commun.* **8**, 973 (2017).
29. A. A. Ishchenko, "The Length of the Polymethine Chain and the Spectral-Luminescent Properties of Symmetrical Cyanine Dyes," *Russ. Chem. Bull.* **43**, 1161–1174 (1994).
30. S. Pascal, A. Haefele, C. Monnereau, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin, B. Le Guennic, C. Andraud, and O. Maury, "Expanding the Polymethine Paradigm: Evidence for the Contribution of a Bis-Dipolar Electronic Structure," *J. Phys. Chem. A* **118**, 4038–4047 (2014).
31. H. A. Shindy, "Fundamentals in the Chemistry of Cyanine Dyes: A Review," *Dyes Pigm.* **145**, 505–513 (2017).
32. W. Sun, S. Guo, C. Hu, J. Fan, and X. Peng, "Recent Development of Chemosensors Based on Cyanine Platforms," *Chem. Rev.* **116**, 7768–7817 (2016).
33. J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, and A. P. Demchenko, "Fluorescent J-Aggregates of Cyanine Dyes: Basic Research and Applications Review," *Methods Appl. Fluoresc.* **6**, 012001 (2017).
34. A. B. Descalzo and K. Rurack, "On the Signalling Pathways and Cu^{II}-Mediated Anion Indication of *N*-*meso*-Substituted Heptamethine Cyanine Dyes," *Chem. Eur. J.* **15**, 3173–3185 (2009).
35. M. Nairat, M. Webb, M. P. Esch, V. V. Lozovoy, B. G. Levine, and M. Dantus, "Time-Resolved Signatures Across the Intramolecular Response in Substituted Cyanine Dyes," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 14085–14095 (2017).
36. P.-A. Bouit, C. Aronica, L. Toupet, B. Le Guennic, C. Andraud, and O. Maury, "Continuous Symmetry Breaking Induced by Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4328–4335 (2010).
37. B. Le Guennic and D. Jacquemin, "Taking Up the Cyanine Challenge with Quantum Tools," *Acc. Chem. Res.* **48**, 530–537 (2015).
38. S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Bredas, and B. M. Pierce, "A Unified Description of Linear and Nonlinear Polarization in Organic Polymethine Dyes," *Science* **265**, 632–635 (1994).
39. N. A. Murugan, J. Kongsted, Z. Rinkevicius, and H. Agren, "Breakdown of the First Hyperpolarizability/Bond-Length Alternation Parameter Relationship," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **107**, 16453–16458 (2010).
40. R. L. Giesecking, C. Risko, and J.-L. Brédas, "Distinguishing the Effects of Bond-Length Alternation versus Bond-Order Alternation on the Nonlinear Optical Properties of π -Conjugated Chromophores," *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2158–2162 (2015).
41. T. O. Lopes, D. F. S. Machado, C. Risko, J.-L. Brédas, and H. C. B. de Oliveira, "Bond Ellipticity Alternation: An Accurate Descriptor of the Nonlinear Optical Properties of π -Conjugated Chromophores," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1377–1383 (2018).

42. M. Hervé, R. Brédy, G. Karras, B. Concina, J. Brown, A.-R. Allouche, F. Lépine, and I. Compagnon, "On-the-Fly Femtosecond Action Spectroscopy of Charged Cyanine Dyes: Electronic Structure versus Geometry," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2300–2305 (2019).
43. J. W. Hager, "Product Ion Spectral Simplification Using Time-Delayed Fragment Ion Capture with Tandem Linear Ion Traps," *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 1389–1398 (2003).
44. A. A. Shvartsburg and R. D. Smith, "Accelerated High-Resolution Differential Ion Mobility Separations Using Hydrogen," *Anal. Chem.* **83**, 9159–9166 (2011).
45. S. Bari, O. Gonzalez-Magaña, G. Reitsma, J. Werner, S. Schippers, R. Hoekstra, and T. Schlathöler, "Photodissociation of Protonated Leucine-Enkephalin in the VUV Range of 8–40 eV," *J. Chem. Phys.* **134**, 024314 (2011).
46. F. Canon, A. R. Milosavljević, L. Nahon, and A. Giuliani, "Action Spectroscopy of a Protonated Peptide in the Ultraviolet Range," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25725–25733 (2015).
47. S. Kumar, A. Singh, V. Bajpai, M. Srivastava, B. P. Singh, and B. Kumar, "Structural Characterization of Monoterpene Indole Alkaloids in Ethanolic Extracts of *Rauwolfia* Species by Liquid Chromatography with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry," *J. Pharm. Anal.* **6**, 363–373 (2016).
48. A. M. Palumbo, J. J. Tepe, and G. E. Reid, "Mechanistic Insights into the Multistage Gas-Phase Fragmentation Behavior of Phosphoserine- and Phosphothreonine-Containing Peptides," *J. Proteome Res.* **7**, 771–779 (2008).
49. L. Sleno and D. A. Volmer, "Ion Activation Methods for Tandem Mass Spectrometry," *J. Mass Spectrom.* **39**, 1091–1112 (2004).
50. C. L. Kalcic, T. C. Gunaratne, A. D. Jones, M. Dantus, and G. E. Reid, "Femtosecond Laser-Induced Ionization/Dissociation of Protonated Peptides," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 940–942 (2009).
51. M. Dantus and C. L. Kalcic, "Ultrafast Ionization and Fragmentation: From Small Molecules to Proteomic Analysis," in *Ultrafast Phenomena in Molecular Sciences*, R. de Nalda and L. Bañares, eds., Springer Series in Chemical Physics (Springer International Publishing, 2014), Vol. 107, pp. 171–203.
52. S. A. Smith, C. L. Kalcic, K. A. Safran, P. M. Stemmer, M. Dantus, and G. E. Reid, "Enhanced Characterization of Singly Protonated Phosphopeptide Ions by Femtosecond Laser-induced Ionization/Dissociation Tandem Mass Spectrometry (fs-LID-MS/MS)," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **21**, 2031–2040 (2010).
53. A. M. Palumbo, S. A. Smith, C. L. Kalcic, M. Dantus, P. M. Stemmer, and G. E. Reid, "Tandem Mass Spectrometry Strategies for Phosphoproteome Analysis," *Mass Spectrom. Rev.* **30**, 600–625 (2011).
54. G. Reitsma, O. Gonzalez-Magaña, O. Versolato, M. Door, R. Hoekstra, E. Suraud, B. Fischer, N. Camus, M. Kremer, R. Moshhammer, and T. Schlathöler, "Femtosecond Laser Induced Ionization and Dissociation of Gas-Phase Protonated Leucine Enkephalin," *Int. J. Mass Spectrom.* **365–366**, 365–371 (2014).
55. L. Zandee and R. B. Bernstein, "Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization and Fragmentation of Molecular Beams: NO, I₂, Benzene, and Butadiene," *J. Chem. Phys.* **71**, 1359–1371 (1979).
56. E. H. Sakal and E. J. Merrill, "Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Reserpine," *J. Am. Pharm. Assoc.* **43**, 709–715 (1954).
57. B. Savory and J. H. Turnbull, "Luminescence Spectra of Yohimbine, Reserpine and Related Alkaloids," *J. Photochem.* **23**, 171–181 (1983).
58. S.-H. Lee, K.-C. Tang, I.-C. Chen, M. Schmitt, J. P. Shaffer, T. Schultz, J. G. Underwood, M. Z. Zgierski, and A. Stolow, "Substituent Effects in Molecular Electronic Relaxation Dynamics via Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: $\pi\pi^*$ States in Benzenes," *J. Phys. Chem. A* **106**, 8979–8991 (2002).
59. D. S. N. Parker, R. S. Minns, T. J. Penfold, G. A. Worth, and H. H. Fielding, "Ultrafast Dynamics of the S1 Excited State of Benzene," *Chem. Phys. Lett.* **469**, 43–47 (2009).
60. Y. Liu, B. Tang, H. Shen, S. Zhang, and B. Zhang, "Probing Ultrafast Internal Conversion of o-Xylene via Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Imaging," *Opt. Express* **18**, 5791 (2010).
61. S. Adachi and T. Suzuki, "Methyl Substitution Effects on the Non-Adiabatic Dynamics of Benzene: Lifting Three-State Quasi-Degeneracy at Conical Intersections," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 2814–2818 (2020).

62. B. C. Ghosh, N. Deb, and A. K. Mukherjee, "Determination of Individual Proton Affinities of Reserpine from Its UV–Vis and Charge-Transfer Spectra," *J. Phys. Chem. A* **112**, 6929–6935 (2008).
63. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed (Springer, 2006).
64. C. C. Moser, T. A. Farid, S. E. Chobot, and P. L. Dutton, "Electron Tunneling Chains of Mitochondria," *Biochim. Biophys. Acta* **1757**, 1096–1109 (2006).
65. G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, "Evidence for Wavelike Energy Transfer Through Quantum Coherence in Photosynthetic Systems," *Nature* **446**, 782–786 (2007).
66. H. B. Gray and J. R. Winkler, "Long-Range Electron Transfer," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **102**, 3534–3539 (2005).
67. Y. Chen and M. D. Barkley, "Toward Understanding Tryptophan Fluorescence in Proteins," *Biochemistry* **37**, 9976–9982 (1998).
68. J. T. Vivian and P. R. Callis, "Mechanisms of Tryptophan Fluorescence Shifts in Proteins," *Biophys. J.* **80**, 2093–2109 (2001).
69. G. Grégoire, H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, C. Desfrancois, D. Onidas, V. Lepere, and J. A. Fayeton, "Statistical vs. Non-Statistical Deactivation Pathways in the UV Photo-Fragmentation of Protonated Tryptophan–Leucine Dipeptide," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 122–128 (2006).
70. G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, C. Desfrancois, and J. A. Fayeton, "Ultrafast Excited State Dynamics in Protonated GWG and GYG Tripeptides," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 78–82 (2007).
71. G. Grégoire, C. Jouvét, C. Dedonder, and A. L. Sobolewski, "*Ab initio* Study of the Excited-State Deactivation Pathways of Protonated Tryptophan and Tyrosine," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6223–6231 (2007).
72. G. Féraud, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvét, G. Grégoire, and S. Soorkia, "Excited State Dynamics of Protonated Phenylalanine and Tyrosine: Photo-Induced Reactions Following Electronic Excitation," *J. Phys. Chem. A* **119**, 5914–5924 (2015).
73. B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, M. Perot, C. Jouvét, G. Grégoire, and S. Brøndsted Nielsen, "Mechanisms of Photoinduced C α -C β Bond Breakage in Protonated Aromatic Amino Acids," *J. Chem. Phys.* **128**, 164302 (2008).
74. H. Kang, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat, and J. A. Fayeton, "Photo-Induced Dissociation of Protonated Tryptophan TrpH $^+$: A Direct Dissociation Channel in the Excited States Controls the Hydrogen Atom Loss," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2628–2632 (2004).
75. D. Nolting, C. Marian, and R. Weinkauff, "Protonation Effect on the Electronic Spectrum of Tryptophan in the Gas Phase," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2633 (2004).
76. U. Kadhane, J. U. Andersen, A. Ehlerding, P. Hvelplund, M.-B. S. Kirketerp, M. K. Lykkegaard, S. B. Nielsen, S. Panja, J. A. Wyer, and H. Zettergren, "Photodissociation of Protonated Tryptophan and Alteration of Dissociation Pathways by Complexation with Crown Ether," *J. Chem. Phys.* **129**, 184304 (2008).
77. L. A. Philips, S. P. Webb, S. J. Martinez, G. R. Fleming, and D. H. Levy, "Time-Resolved Spectroscopy of Tryptophan Conformers in a Supersonic Jet," *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1352–1355 (1988).
78. S. R. Mercier, O. V. Boyarkin, A. Kamariotis, M. Guglielmi, I. Tavernelli, M. Cascella, U. Rothlisberger, and T. R. Rizzo, "Microsolvation Effects on the Excited-State Dynamics of Protonated Tryptophan," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16938–16943 (2006).
79. G. Grégoire, C. Jouvét, C. Dedonder, and A. L. Sobolewski, "On the Role of Dissociative $\pi\sigma^*$ States in the Photochemistry of Protonated Tryptamine and Tryptophan: An *Ab initio* Study," *Chem. Phys.* **324**, 398–404 (2006).
80. W. Domcke and D. R. Yarkony, "Role of Conical Intersections in Molecular Spectroscopy and Photoinduced Chemical Dynamics," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 325–352 (2012).
81. M. M. Kish, G. Ohanessian, and C. Wesdemiotis, "The Na $^+$ Affinities of α -Amino Acids: Side-Chain Substituent Effects," *Int. J. Mass Spectrom.* **227**, 509–524 (2003).

82. P. Wang, C. Wesdemiotis, C. Kapota, and G. Ohanessian, "The Sodium Ion Affinities of Simple Di-, Tri-, and Tetrapeptides," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18**, 541–552 (2007).
83. J. C. Ma and D. A. Dougherty, "The Cation– π Interaction," *Chem. Rev.* **97**, 1303–1324 (1997).
84. D. A. Dougherty, "The Cation– π Interaction," *Acc. Chem. Res.* **46**, 885–893 (2013).
85. M. Gueye, M. Manathunga, D. Agathangelou, Y. Orozco, M. Paolino, S. Fusi, S. Haacke, M. Olivucci, and J. Léonard, "Engineering the Vibrational Coherence of Vision into a Synthetic Molecular Device," *Nat. Commun.* **9**, 313 (2018).
86. M. Delor, P. A. Scattergood, I. V. Sazanovich, A. W. Parker, G. M. Greetham, A. J. H. M. Meijer, M. Towrie, and J. A. Weinstein, "Toward Control of Electron Transfer in Donor-Acceptor Molecules by Bond-Specific Infrared Excitation," *Science* **346**, 1492–1495 (2014).
87. F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli, "Ultrafast Electron Dynamics in Phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses," *Science* **346**, 336–339 (2014).
88. F. Lépine, M. Y. Ivanov, and M. J. J. Vrakking, "Attosecond Molecular Dynamics: Fact or Fiction?," *Nat. Photonics* **8**, 195–204 (2014).
89. R. Klas, A. Kirsche, M. Tschernajew, J. Rothhardt, and J. Limpert, "Annular Beam Driven High Harmonic Generation for High Flux Coherent XUV and Soft X-Ray Radiation," *Opt. Express* **26**, 19318 (2018).
90. J. Peatross, J. L. Chaloupka, and D. D. Meyerhofer, "High-Order Harmonic Generation with an Annular Laser Beam," *Opt. Lett.* **19**, 942 (1994).
91. D. Ropartz, J. Lemoine, A. Giuliani, Y. Bittebière, Q. Enjalbert, R. Antoine, P. Dugourd, M.-C. Ralet, and H. Rogniaux, "Deciphering the Structure of Isomeric Oligosaccharides in a Complex Mixture by Tandem Mass Spectrometry: Photon Activation with Vacuum Ultra-Violet Brings Unique Information and Enables Definitive Structure Assignment," *Anal. Chim. Acta* **807**, 84–95 (2014).
92. A. Giuliani, J. P. Williams, and M. R. Green, "Extreme Ultraviolet Radiation: A Means of Ion Activation for Tandem Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **90**, 7176–7180 (2018).
93. M. Lara-Astiaso, M. Galli, A. Trabattoni, A. Palacios, D. Ayuso, F. Frassetto, L. Poletto, S. De Camillis, J. Greenwood, P. Decleva, I. Tavernelli, F. Calegari, M. Nisoli, and F. Martín, "Attosecond Pump–Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4570–4577 (2018).
94. A. R. Milosavljević, C. Nicolas, J. Lemaire, C. Dehon, R. Thissen, J.-M. Bizau, M. Réfrégiers, L. Nahon, and A. Giuliani, "Photoionization of a Protein Isolated in Vacuo," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15432 (2011).
95. A. R. Milosavljević, C. Nicolas, J.-F. Gil, F. Canon, M. Réfrégiers, L. Nahon, and A. Giuliani, "VUV Synchrotron Radiation: A New Activation Technique for Tandem Mass Spectrometry," *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 174–178 (2012).
96. A. R. Milosavljević, A. Giuliani, C. Nicolas, J.-F. Gil, J. Lemaire, M. Réfrégiers, and L. Nahon, "Gas-Phase Spectroscopy of a Protein," *J. Phys.: Conf. Ser.* **257**, 012006 (2010).
97. A. Giuliani, A. R. Milosavljević, K. Hinsén, F. Canon, C. Nicolas, M. Réfrégiers, and L. Nahon, "Structure and Charge-State Dependence of the Gas-Phase Ionization Energy of Proteins," *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 9552–9556 (2012).
98. R. Antoine, Q. Enjalbert, L. MacAleese, P. Dugourd, A. Giuliani, and L. Nahon, "Multiple Electron Ejection from Proteins Resulting from Single-Photon Excitation in the Valence Shell," *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1666–1671 (2014).
99. A. R. Milosavljević, F. Canon, C. Nicolas, C. Miron, L. Nahon, and A. Giuliani, "Gas-Phase Protein Inner-Shell Spectroscopy by Coupling an Ion Trap with a Soft X-ray Beamline," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1191–1196 (2012).
100. D. Egorov, L. Schwob, M. Lalande, R. Hoekstra, and T. Schlathölter, "Near Edge X-Ray Absorption Mass Spectrometry of Gas Phase Proteins: The Influence of Protein Size," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26213–26223 (2016).
101. L. Schwob, M. Lalande, D. Egorov, J. Rangama, R. Hoekstra, V. Vizcaino, T. Schlathölter, and J.-C. Pouilly, "Radical-Driven Processes Within a Peptidic Sequence of Type I Collagen Upon Single-Photon Ionisation in the Gas Phase," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22895–22904 (2017).

102. T. Schlathölter, G. Reitsma, D. Egorov, O. Gonzalez-Magaña, S. Bari, L. Boschman, E. Bodewits, K. Schnorr, G. Schmid, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and R. Hoekstra, "Multiple Ionization of Free Ubiquitin Molecular Ions in Extreme Ultraviolet Free-Electron Laser Pulses," *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 10741–10745 (2016).
103. D. Egorov, R. Hoekstra, and T. Schlathölter, "A Comparative VUV Absorption Mass-Spectroscopy Study on Protonated Peptides of Different Size," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 20608–20618 (2017).
104. Qinyuan. Wu, Steven. Van Orden, Xueheng. Cheng, Ray. Bakhtiar, and R. D. Smith, "Characterization of Cytochrome c Variants with High-Resolution FTICR Mass Spectrometry: Correlation of Fragmentation and Structure," *Anal. Chem.* **67**, 2498–2509 (1995).
105. B. J. Engel, P. Pan, G. E. Reid, J. M. Wells, and S. A. McLuckey, "Charge State Dependent Fragmentation of Gaseous Protein Ions in a Quadrupole Ion Trap: Bovine Ferri-, Ferro-, and Apo-Cytochrome c," *Int. J. Mass Spectrom.* **219**, 171–187 (2002).
106. C. Brunet, R. Antoine, P. Dugourd, D. Duflot, F. Canon, A. Giuliani, and L. Nahon, "Valence Shell Direct Double Photodetachment in Polyanions," *New J. Phys.* **15**, 063024 (2013).
107. L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, "Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters," *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778–4781 (1997).
108. T. Jahnke, "Interatomic and Intermolecular Coulombic Decay: The Coming of Age Story," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 082001 (2015).
109. V. Averbukh, Ph. V. Demekhin, P. Kolorenč, S. Scheit, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, S. Kopelke, N. Sisourat, and L. S. Cederbaum, "Interatomic Electronic Decay Processes in Singly and Multiply Ionized Clusters," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **183**, 36–47 (2011).
110. U. Frühling, F. Trinter, F. Karimi, J. B. Williams, and T. Jahnke, "Time-Resolved Studies of Interatomic Coulombic Decay," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 237–244 (2015).
111. H.-W. Jochims, M. Schwell, J.-L. Chotin, M. Clemeno, F. Dulieu, H. Baumgärtel, and S. Leach, "Photoion Mass Spectrometry of Five Amino Acids in the 6–22 eV Photon Energy Range," *Chem. Phys.* **298**, 279–297 (2004).
112. O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, M. Coreno, and K. C. Prince, "Valence Photoionization and Photofragmentation of Aromatic Amino Acids," *Mol. Phys.* **106**, 1143–1153 (2008).
113. S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, and L. S. Cederbaum, "Intermolecular Coulombic Decay in Small Biochemically Relevant Hydrogen-Bonded Systems," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6817–6824 (2011).
114. S. Xu, D. Guo, X. Ma, X. Zhu, W. Feng, S. Yan, D. Zhao, Y. Gao, S. Zhang, X. Ren, Y. Zhao, Z. Xu, A. Dorn, L. S. Cederbaum, and N. V. Kryzhevoi, "Damaging Intermolecular Energy and Proton Transfer Processes in Alpha-Particle-Irradiated Hydrogen-Bonded Systems," *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 17023–17027 (2018).
115. C. Schnedermann, X. Yang, M. Liebel, K. M. Spillane, J. Lugtenburg, I. Fernández, A. Valentini, I. Schapiro, M. Olivucci, P. Kukura, and R. A. Mathies, "Evidence for a Vibrational Phase-Dependent Isotope Effect on the Photochemistry of Vision," *Nat. Chem.* **10**, 449–455 (2018).
116. N. Lambert, Y.-N. Chen, Y.-C. Cheng, C.-M. Li, G.-Y. Chen, and F. Nori, "Quantum Biology," *Nat. Phys.* **9**, 10–18 (2013).

Conclusion et Perspectives Générales

Les résultats de cette thèse ont permis d'aborder plusieurs thématiques, dans l'objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des processus dynamiques induits par absorption de photons XUV. Il s'agissait en effet d'explorer en temps réel les phénomènes ayant lieu dans les molécules après irradiation XUV, avec une volonté d'étendre les études précédentes à des systèmes beaucoup plus complexes, et par conséquent de plus grande taille, tout en rationalisant les processus observés de façon globale. Les deux stratégies mises en place dans ces travaux ont ainsi pu répondre à ces différents éléments.

Dans un premier temps, des études systématiques de dynamique XUV-IR ont été entreprises dans les PAHs, molécules modèles neutres dont la taille peut être facilement modifiée tout en gardant des propriétés moléculaires similaires. Les études de systèmes de tailles inexplorées jusqu'ici, et selon différentes observables comme la spectrométrie de masse et l'imagerie de photoélectrons ou d'ions, ont permis d'obtenir une caractérisation de plus en plus précise des processus induits par l'absorption XUV dans ces molécules, mais également dans les molécules complexes en général. En effet, l'ionisation XUV implique le dépôt d'une quantité importante d'énergie dans les systèmes moléculaires, exaltant leur nature multiélectronique ainsi que la dynamique non-adiabatique dans leur relaxation. Les expériences menées ont alors montré que cette description quantique à N-corps était générale à toute molécule polyatomique d'une taille suffisante, et est due à l'existence de bandes de corrélation, intrinsèquement multiélectroniques. Ces bandes de corrélation sont en effet spécifiques à l'interaction entre rayonnement XUV et molécules isolées, et les sources XUV modernes ont ainsi permis d'explorer leur comportement dynamique, faisant le lien entre physique moléculaire à haute énergie et physique du solide. Ce phénomène a ainsi été exploré pour différents types de molécules, démontrant sa généralité.

Cette généralité implique également que ces bandes jouent un rôle important dans l'évolution des molécules, que ce soit sur des durées femtosecondes ou attosecondes ou bien sur des échelles de temps beaucoup plus grandes, où la fragmentation intervient. En effet, plusieurs expériences ont montré l'existence de cohérences aux échelles de temps courtes, associées à ces bandes [1–3], ouvrant de nouvelles possibilités de contrôle de la réactivité. En parallèle, les conséquences de ces bandes de corrélation sur l'évolution à long terme des molécules excitées ont également été abordées dans le chapitre II, et sont d'intérêt pour d'autres domaines de recherche comme l'astrochimie. Les études sur ces systèmes modèles neutres de grande taille ont donc permis de mettre en évidence ce nouveau processus fondamental dans la dynamique induite par rayonnement XUV ainsi que sa généralité et son importance pour les futures expériences.

Les résultats du chapitre II ont montré l'intérêt des expériences sur des systèmes modèles de grande taille, permettant de révéler des processus globaux. Afin d'explorer ce type d'approches sur des systèmes d'une complexité bien plus marquée, nous avons ensuite développé un couplage innovant entre les sources de rayonnement XUV ultracourt et un instrument de chimie analytique équipé d'une source ESI. Cette source quasi-universelle d'ions moléculaires a ainsi permis une évolution technologique vers des systèmes complexes. Afin de parvenir à cet objectif, un développement expérimental en plusieurs étapes a été présenté dans le chapitre III, allant de la spectroscopie statique en phase gaz de molécules comme les cyanines, aux études pompe-sonde XUV-IR dans des alcaloïdes ou des protéines, tout en effectuant également des expériences de femtochimie UV-Visible. À chaque étape, une démarche de compréhension fondamentale des phénomènes observés a été menée à divers degrés d'excitation, de

façon similaire à celle du chapitre II. Ces expériences ont notamment montré que la compréhension de l'absorption de molécules comme les cyanines, nécessaire dans le développement de la photonique moléculaire, dépendait en premier lieu de ses propriétés électroniques et non géométriques. La mise en évidence de ce résultat a été possible grâce à des expériences en phase gaz, non réalisées auparavant, et a permis d'extraire des paramètres clés dans la prédiction de l'absorption de ces systèmes photoniques. De même, les résultats de dynamique suite à l'absorption UV ont apporté de nouveaux éléments quant à la relaxation de biomolécules complexes (alcaloïdes, peptides) dans les premiers états excités. Notamment, l'étude des processus de couplage $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$ dans les peptides a abouti au développement d'un modèle permettant de rationaliser les processus de transfert de charge dans ces biomolécules, par séparation des effets d'environnement sur les différents sites moléculaires, permettant d'aborder de nouveaux systèmes par la suite. L'ensemble de ces développements ont conduit aux premières études XUV-IR sur des ions moléculaires complexes « non modèles », traitant de l'ionisation XUV d'un alcaloïde chargé. Cette étude, complétée par l'étude d'ionisation en champ laser intense, a notamment démontré que le comportement post-ionisation d'ions positifs pouvait être radicalement différent de celui de molécules neutres : les dynamiques de charge à l'œuvre après éjection d'un électron sont guidées par la charge naturelle de la molécule, dès lors que suffisamment d'énergie est déposée par l'irradiation. Ce type de comportement dynamique était resté jusqu'ici inexploré, de par la nécessité d'expériences adaptées. Enfin, les études menées sur des protéines, rendues possibles grâce à la source ESI, montrent également l'existence de mécanismes temporels liés à la corrélation électronique, impliquant des processus d'*Interatomic Coulombic Decay* (ICD) suite à une excitation XUV. Ces nouveaux processus fondamentaux dans des ions moléculaires complexes et de grande taille illustrent ainsi les résultats obtenus grâce à ce dispositif, et soulèvent de nouvelles problématiques quant à la dynamique XUV dans les molécules dont les tailles atteignent celle de protéines, alors que les premières expériences menées sur des molécules en 2010 concernaient les diatomiques. De même que pour les systèmes modèles neutres, de futures expériences permettront d'examiner l'extension de ces mécanismes à des catégories plus larges de molécules, par l'étude d'autres molécules chargées et de protéines.

Les travaux de ces chapitres ont ainsi abordé différents processus ultrarapides fondamentaux induits par rayonnement XUV, démontrant l'intérêt des sources XUV modernes pour la femtochimie à haute énergie d'excitation. L'une des spécificités de l'absorption XUV réside dans la nature multiélectronique de l'excitation. Nous avons pu voir ici que les effets multiélectroniques jouent un rôle dominant dans la réponse de molécules isolées, à travers la relaxation des bandes de corrélation, tandis que l'ICD, qui représente un effet multiélectronique marqué pour les molécules environnées, a été observé pour des ions moléculaires de grande taille comme les protéines. Ces différents résultats illustrent donc la nécessité d'une description théorique avancée des phénomènes fondamentaux intervenant dans les molécules, à divers degrés de complexité. Par la suite, il sera ainsi essentiel de comprendre l'interaction entre ces différents processus sur des ions moléculaires, notamment l'influence des bandes de corrélation dans les systèmes chargés. En effet, le chapitre III a montré qu'un degré de contrôle très fin des systèmes moléculaires produits par la source ESI était possible, via par exemple la modification du micro-environnement ou de l'état de charge. Ce contrôle des systèmes, inégalé dans les études XUV-IR de molécules neutres, permet ainsi d'envisager une compréhension plus poussée des mécanismes temporels, liés aux phénomènes multiélectroniques, afin de rationaliser l'effet de ces deux processus au sein d'une même molécule par exemple.

L'étude de systèmes de plus en plus complexes nécessite également de caractériser leur structure de la façon la plus précise possible. Les changements de micro-environnement utilisés dans le chapitre III se traduisaient par exemple par des variations subtiles de géométrie, et en conséquence une modification des dynamiques associées. Dans cette perspective, des premières expériences de caractérisation *in situ* de la structure des ions moléculaires ont également été entreprises. Il s'agit ici d'utiliser la spectroscopie infrarouge (ou spectroscopie IRPD, pour *InfraRed PhotoDissociation spectroscopy*) afin de caractériser la géométrie des ions, en couplant le spectromètre de masse avec un laser à haute répétition (300 kHz),

accordable dans l'infrarouge moyen (longueurs d'onde autour de 3 μm). Ce couplage représente l'outil principal de caractérisation structurale des polysaccharides dans l'équipe [4], et a donc été également réalisé pour le triple quadripôle. Les premiers spectres IRPD ainsi réalisés, présentés sur la figure 1, montrent alors la possibilité de résoudre la structure géométrique d'ions, ici une molécule de tryptophane protoné ayant perdu un groupement NH_3 , en accord avec la littérature [5]. Cette preuve de principe ouvre donc la voie à une mesure précise de la structure des ions moléculaires et de leur micro-environnement, permettant ainsi l'accès à une information géométrique fine, complémentaire des expériences résolues en temps : une fois le micro-environnement du système à l'étude caractérisé, une compréhension plus grande des processus dynamiques en jeu est possible. Cette complémentarité représente donc un futur outil de choix pour le dispositif actuel, et sera l'objet de prochains développements instrumentaux.

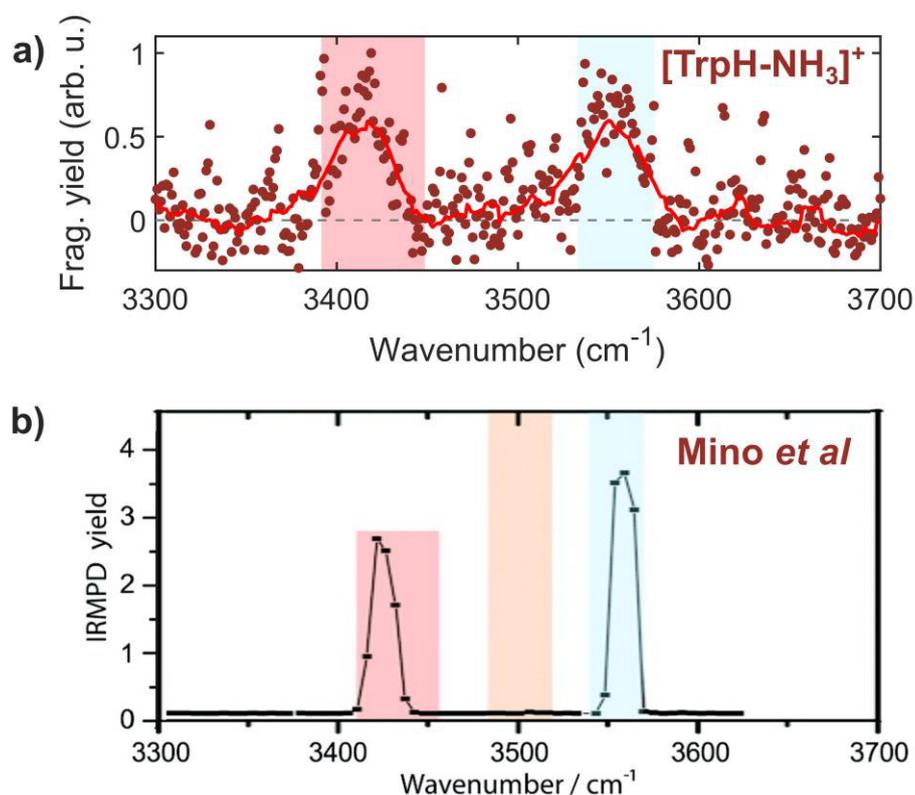


Figure 1. Preuve de principe de spectroscopie IRPD avec le triple quadripôle, sur un fragment du tryptophane protoné. a) Spectre IRPD de la molécule $[\text{TrpH-NH}_3]^+$, correspondant au taux de photofragmentation de l'ion en fonction du nombre d'onde du rayonnement laser, dans la gamme des liaisons OH et NH (3300-3700 cm^{-1}). Il est obtenu par couplage du spectromètre de masse avec un laser haute cadence, accordable sur cette gamme (Laser Firefly IR de la compagnie M Squared). La courbe rouge est une moyenne glissante sur 30 points des données expérimentales (points rouge foncé). Plusieurs bandes d'absorption apparaissent, en accord avec la littérature présentée sur la figure b, et adaptée de [5]. La bande rouge correspond à l'absorption de la liaison N-H de l'indole, et celle en bleu correspond à la liaison OH de l'acide carboxylique.

La compréhension de l'interaction des biomolécules avec leur environnement proche sous irradiation ionisante représente également un grand enjeu pour le domaine de recherche concernant les dommages radiatifs dans le monde du vivant. De par leur nature ionisante, les impulsions XUV ultracourtes utilisées dans cette thèse permettent d'apporter de nouveaux éléments quant à ces problématiques, comme l'ont démontré les mesures d'absorption XUV des protéines. Notamment, la dimension temporelle atteinte, femtoseconde mais également attoseconde, permet d'aborder de nouveaux processus fondamentaux en lien avec ces thématiques, grâce au couplage avec une production très variée et contrôlée de biomolécules. Par la suite, ce couplage permettra de questionner la réponse au rayonnement ionisant de nouvelles classes de biomolécules, comme les fragments d'ADN ou les polysaccharides.

Enfin, de par une compréhension plus approfondie des mécanismes femtosecondes liés à l'excitation XUV, l'ensemble de ces travaux ouvrent la voie à des études à l'échelle attoseconde, concernant les processus purement électroniques associés aux premiers instants de l'excitation. La nature multiélectronique de l'excitation peut en effet induire des phénomènes électroniques spécifiques, impliquant par exemple des effets collectifs tels que les résonances plasmon [6]. La présence intrinsèque de charges dans les ions moléculaires apporte alors de nouvelles dimensions à ces études, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Bibliographie

1. F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martín, and M. Nisoli, "Ultrafast Electron Dynamics in Phenylalanine Initiated by Attosecond Pulses," *Science* **346**, 336–339 (2014).
2. M. Lara-Astiaso, M. Galli, A. Trabattoni, A. Palacios, D. Ayuso, F. Frassetto, L. Poletto, S. De Camillis, J. Greenwood, P. Decleva, I. Tavernelli, F. Calegari, M. Nisoli, and F. Martín, "Attosecond Pump–Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4570–4577 (2018).
3. A. Marciniak, V. Despré, V. Loriot, G. Karras, M. Hervé, L. Quintard, F. Catoire, C. Joblin, E. Constant, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Electron Correlation Driven Non-Adiabatic Relaxation in Molecules Excited by an Ultrashort Extreme Ultraviolet Pulse," *Nat. Commun.* **10**, 337 (2019).
4. B. Schindler, L. Barnes, G. Renois, C. Gray, S. Chambert, S. Fort, S. Flitsch, C. Loison, A.-R. Allouche, and I. Compagnon, "Anomeric Memory of the Glycosidic Bond Upon Fragmentation and Its Consequences for Carbohydrate Sequencing," *Nat. Commun.* **8**, 973 (2017).
5. W. K. Mino, K. Gulyuz, D. Wang, C. N. Stedwell, and N. C. Polfer, "Gas-Phase Structure and Dissociation Chemistry of Protonated Tryptophan Elucidated by Infrared Multiple-Photon Dissociation Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 299–304 (2011).
6. T. Barillot, C. Cauchy, P.-A. Hervieux, M. Gisselbrecht, S. E. Canton, P. Johnsson, J. Laksman, E. P. Mansson, J. M. Dahlström, M. Magrakvelidze, G. Dixit, M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, E. Suraud, P. M. Dinh, P. Wopperer, K. Hansen, V. Loriot, C. Bordas, S. Sorensen, and F. Lépine, "Angular Asymmetry and Attosecond Time Delay from the Giant Plasmon Resonance in C60 Photoionization," *Phys. Rev. A* **91**, 033413 (2015).

Liste des Publications

1. A. Boyer, **M. Hervé**, V. Despré, P. Castellanos Nash, V. Lorient, A. Marciniak, A. G. G. M. Tielens, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Ultrafast Vibrational Relaxation Dynamics in XUV-excited PAHs," (soumis).
2. **M. Hervé**, A. Boyer, R. Brédy, I. Compagnon, A. R. Allouche, and F. Lépine, "Controlled Ultrafast $\pi\pi^*$ - $\pi\sigma^*$ Dynamics in Peptides with Tailored Micro-environment," (soumis).
3. **M. Hervé**, A. Boyer, R. Brédy, I. Compagnon, and F. Lépine, "Ultrafast Internal Conversion in Protonated Reserpine Studied by Pump-probe Spectroscopy of On-the-fly Complex Ions," (soumis).
4. R. Brédy, **M. Hervé**, A. Boyer, J. Brown, I. Compagnon, and F. Lépine, "Non-ergodic Fragmentation of Protonated Reserpine Using Femtosecond Multiphoton Ionization," (soumis).
5. **M. Hervé**, V. Despré, P. Castellanos Nash, V. Lorient, A. Boyer, A. Scognamiglio, G. Karras, R. Brédy, E. Constant, A. G. G. M. Tielens, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Ultrafast Dynamics of Correlation Bands Following XUV Molecular Photoionization," *Nat. Phys.* (2020).
6. V. Lorient, A. Marciniak, S. Nandi, G. Karras, **M. Hervé**, E. Constant, E. Plésiat, A. Palacios, F. Martín, and F. Lépine, "High Harmonic Generation- 2ω Attosecond Stereo-Photoionization Interferometry in N_2 ," *J. Phys. Photonics* **2**, 024003 (2020).
7. **M. Hervé**, R. Brédy, G. Karras, B. Concina, J. Brown, A.-R. Allouche, F. Lépine, and I. Compagnon, "On-the-Fly Femtosecond Action Spectroscopy of Charged Cyanine Dyes: Electronic Structure versus Geometry," *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2300–2305 (2019).
8. **M. Hervé**, P. Castellanos, G. Karras, V. Despré, A. Marciniak, E. Constant, V. Lorient, A. Kuleff, A. G. G. M. Tielens, and F. Lépine, "PAH under XUV Excitation: an Ultrafast XUV-Photochemistry Experiment for Astrophysics," *EPJ Web. Conf.* **205**, 06012 (2019).
9. A. Marciniak, V. Despré, V. Lorient, G. Karras, **M. Hervé**, L. Quintard, F. Catoire, C. Joblin, E. Constant, A. I. Kuleff, and F. Lépine, "Electron Correlation Driven Non-Adiabatic Relaxation in Molecules Excited by an Ultrashort Extreme Ultraviolet Pulse," *Nat. Commun.* **10**, 337 (2019).
10. A. Marciniak, K. Yamazaki, S. Maeda, M. Reduzzi, V. Despré, **M. Hervé**, M. Meziane, T. A. Niehaus, V. Lorient, A. I. Kuleff, B. Schindler, I. Compagnon, G. Sansone, and F. Lépine, "Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule," *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6927–6933 (2018).
11. V. Lorient, L. Quintard, G. Karras, A. Marciniak, F. Catoire, **M. Hervé**, I. Compagnon, G. Renois-Predelus, B. Schindler, B. Concina, G. Celep, R. Brédy, C. Bordas, F. Lépine, and E. Constant, "Time-Resolved and Spectrally Resolved Ionization with a Single Ultrashort XUV-IR Beamline," *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, A67 (2018).