

Femtochimie : de la molécule isolée à la phase liquide

Thomas Gustavsson* chargé de recherche CNRS, **Michel Mons*** chercheur CEA, **Jean-Paul Visticot*** chercheur CEA

Summary : *Femtochemistry : from the isolated molecule to the liquid phase*

Femtochemistry at Laboratoire Francis Perrin, CEA/Saclay, is the continuation of a long tradition of fundamental research at CEA aiming at the elucidation of primary photoprocesses in chemical physics. This activity spans different scientific areas, ranging from the gas phase, over molecular clusters to the condensed phase. This article illustrates recent work of three different teams of Laboratoire Francis Perrin : in the gas phase - the pre-reactive evolution of photoexcited alkenes, on clusters - the influence of a solvent molecule on molecular dissociation, and finally in the liquid phase - the influence of the solvent on the conformational relaxation of a solute molecule.

Mot-clés : *Femtochimie, spectroscopie laser femtoseconde, dynamique réactionnelle.*

Key-words : *Femtochemistry, femtosecond laser spectroscopy, reaction dynamics.*

Le Laboratoire Francis Perrin (LFP), nouvellement créé à Saclay, a pour vocation l'étude des processus physico-chimiques impliqués dans l'interaction de la lumière avec des édifices moléculaires, phénomènes dont la compréhension est très importante dans de nombreuses branches de la chimie et de la biologie.

Le laboratoire, qui utilise entre autres la source LUCA (laser ultra court accordable) du CEA à Saclay, regroupe des équipes travaillant dans le domaine dit de la « femtochimie » par des approches variées allant de la molécule isolée en phase gazeuse à la molécule solvatée, en passant par les agrégats. La « femtochimie », qui consiste à étudier un processus physico-chimique élémentaire à l'aide d'impulsions laser à l'échelle femtoseconde, a été récemment mise à l'honneur par l'attribution du prix Nobel de chimie à A.H. Zewail, précurseur de ce domaine [1].

L'absorption d'un photon par une molécule provoque instantanément une accumulation importante d'énergie qui peut même être supérieure à son énergie de liaison. Le système est alors porté brutalement hors d'équilibre et

nos études portent sur la dynamique réactionnelle de ces systèmes excités et, plus particulièrement, sur la question de la redistribution de l'énergie, initialement déposée par le photon, vers les différents degrés de liberté disponibles pouvant, éventuellement, conduire à une fragmentation.

Le présent article illustre quelques travaux récents effectués par trois équipes du LFP, certains en collaboration avec des équipes d'autres laboratoires : sur la molécule isolée, l'évolution préréactionnelle d'alcènes photoexcités ; pour les agrégats en phase gazeuse, l'effet d'une molécule de solvant sur la dissociation moléculaire, enfin, en phase liquide, l'effet du solvant sur la relaxation conformationnelle intramoléculaire. Ces travaux illustrent les grandes potentialités de la femtochimie pour la mise en évidence des phénomènes physico-chimiques ultrarapides, dont l'interprétation précise n'est possible que grâce à un rapprochement des méthodes expérimentales et théoriques.

CEA à Saclay. Basée sur la technologie Ti:S, munie d'une amplification à la cadence de 20 Hz, cette source a une vocation multivoies, multi-utilisateurs, couvrant une large gamme spectrale et d'énergie d'impulsion. En effet, deux voies sub-100 fs à 800 nm sont disponibles, l'une à 2 mJ, l'autre à 100 mJ d'énergie par impulsion, offrant la possibilité de doublement, triplement et quadruplement de fréquence. Sur la voie basse énergie, un continuum blanc est généré et amplifié dans une chaîne de colorants. Sur la voie haute énergie, la génération des harmoniques dans des gaz rares permet l'utilisation des impulsions femtoseconde avec des photons très énergétiques de plusieurs dizaines d'eV. Il en résulte toute une gamme d'énergies (du microjoule à la centaine de millijoules par impulsion) et d'accordabilité (du proche infrarouge à l'ultraviolet sous vide).

L'expérience la plus courante pour les études de femtochimie utilise la technique « pompe-sonde » avec des impulsions laser femtoseconde. L'idée de base est d'utiliser deux impulsions femtoseconde issues de la même source et par conséquent parfaitement synchronisées entre elles. La première impulsion, dite de pompe, va initier un phénomène réactif et définira le temps zéro de la réaction. La seconde impulsion,

Technique

La source LUCA est une source laser femtoseconde qui dessert plusieurs expériences de recherche au

* Laboratoire Francis Perrin (CNRS FRE 2298), CEA/Saclay, DRECAM/SPAM, 91191 Gif-sur-Yvette.
Tél. : 01.69.08.93.09. Fax : 01.69.08.87.07.
E-mail : thomas@droopy.saclay.cea.fr

dite de sonde, décalée temporellement de la première, va interagir avec la molécule excitée. Le signal qui en résulte est mesuré en fonction du retard entre les deux impulsions pour déterminer l'avancement de la réaction. Pour contrôler le retard entre les deux impulsions, on joue sur un chemin optique variable en faisant passer l'une des deux dans un rétroreflecteur mobile. Un déplacement de 1 μm conduit à une variation de retard de 6,6 fs, ce qui permet d'avoir une précision suffisante pour les mesures, compte tenu de la largeur temporelle des impulsions laser qui est typiquement de 100 fs dans les expériences décrites ici.

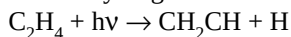
Une variante de la technique pompe-sonde, précédemment décrite, consiste non pas à sonder l'absorption des espèces photo-induites, mais plutôt leur fluorescence. Nous avons dans cet objectif développé une méthode qui permet l'acquisition d'émission spontanée résolue en temps : celle de génération de somme de fréquences (« fluorescence up-conversion ») [2]. La fluorescence est collectée et mélangée avec l'impulsion laser sonde dans un cristal optique non linéaire, produisant ainsi de la lumière ultraviolette (dont la fréquence est donnée par la somme des fréquences de la fluorescence et de l'impulsion sonde). En détectant l'intensité du signal UV en fonction du délai entre les deux impulsions, pompe et sonde, on peut suivre l'évolution temporelle de la fluorescence avec une résolution temporelle définie par la largeur de l'impulsion laser.

Comment l'énergie d'excitation voyage à l'intérieur d'une molécule ?

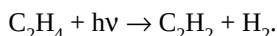
Dans ce premier travail, qui a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le LFP et B. Soep et M. Elhanine du Laboratoire de photophysique moléculaire à Orsay, nous nous sommes intéressés à l'évolution de molécules d'alcènes, isolées en phase gazeuse, après leur excitation (transition $\pi \rightarrow \pi^*$).

Les molécules sont excitées par des impulsions ultracourtes à la longueur d'onde de 200 nm [3], soit une énergie de photon de près de 6 eV

(≈ 600 kJ/mole). L'absorption de ces photons est connue pour conduire à la fragmentation moléculaire [4]. Par exemple, dans le cas de l'éthylène, deux voies de fragmentation ont été observées, avec émission d'hydrogène atomique ou de dihydrogène moléculaire :



ou



Une étude récente en jet moléculaire a montré que ce phénomène n'était pas direct mais, au contraire, un phénomène lent « d'évaporation » qui se produisait en plusieurs nanosecondes à partir d'une molécule d'éthylène dans son état électronique fondamental mais très chaude vibrationnellement [5]. L'étude en jet a consisté à analyser finement les produits de la dissociation et était bien adaptée aux temps longs de la réaction lorsque les produits finaux se forment. L'utilisation d'impulsions courtes à l'échelle de la femtoseconde vise à apporter l'information manquante sur les étapes intermédiaires par lesquelles le système initialement excité électroniquement transforme cette excitation en « chaleur ».

L'expérience utilise la technique pompe-sonde avec des impulsions laser femtoseconde, décrite ci-dessus. En pratique dans notre expérience [3], la première impulsion de pompe utilise la 4^e harmonique du laser titane-saphir à 200 nm et excite l'alcène. La seconde impulsion de sonde utilise la 3^e har-

monique à 267 nm pour ioniser les molécules excitées, qui sont ensuite détectées par spectrométrie de masse pour conduire au signal ionique que l'on mesure. L'expérience a été effectuée sur l'éthylène et sur un certain nombre de dérivés des alcènes de formule brute C_6H_{12} . Un exemple de résultat pompe-sonde pour la molécule 3,3-diméthyl but-1-ène est présenté sur la *figure 1*, où est indiquée l'évolution temporelle du signal ionique.

Pour des retards négatifs, *i.e.* la sonde est envoyée avant la pompe, on ne détecte pas d'ions. Le signal ionique apparaît seulement lorsque les impulsions se recouvrent, puis décroît pour des retards croissants. Le signal montré sur la *figure 1* est caractéristique de la présence d'espèces transitoires formées par la première impulsion et détectées par la seconde. L'analyse fine du transitoire montre une évolution en deux étapes, une première décroissance rapide en quelques dizaines de femtosecondes, suivie par une décroissance plus lente dans le domaine de la picoseconde. L'échelle de temps explorée ici est de quelques picosecondes, bien inférieure aux nanosecondes nécessaires pour l'apparition des fragments de la dissociation de la molécule, et correspond aux toutes premières étapes de l'évolution de l'état excité.

Afin d'interpréter plus avant les résultats, des comparaisons avec des prédictions théoriques sont indispen-

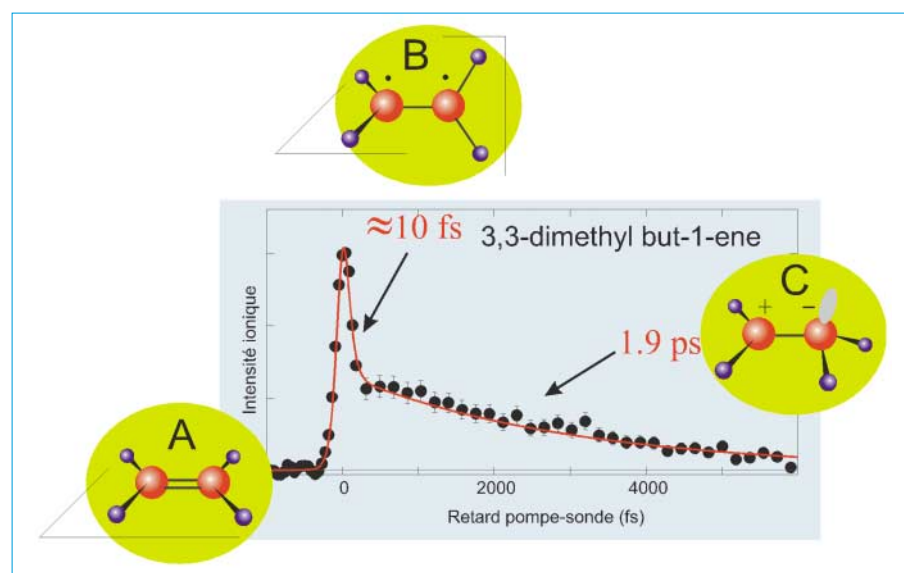


Figure 1 - Résultat de l'expérience pompe-sonde sur le 3,3-diméthyl but-1-ène : signal d'ions en fonction du retard entre l'impulsion de pompe à 200 nm et l'impulsion de sonde à 267 nm. Notez que le temps rapide indiqué de 10 fs n'est qu'indicatif, car très élargi par la durée de 80 fs des impulsions laser utilisées. Les schémas (A-C) indiquent, pour la molécule « générique » éthylène, les configurations correspondantes aux différentes évolutions évoquées dans le texte.

sables à ce stade. Les calculs *ab initio* ont ainsi permis de proposer le scénario suivant pour l'évolution du système excité [6-7].

L'absorption du photon à 200 nm provoque une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ conduisant au diradical $\text{CH}_2^{\cdot} - \text{CH}_2^{\cdot}$, dont la structure d'équilibre est caractérisée par deux plans CH_2 perpendiculaires (forme B au milieu de la *figure 1*). La molécule initialement plane (forme A à gauche de la *figure 1*) est alors portée dans une géométrie hors d'équilibre. Il s'en suit un mouvement de torsion autour de l'axe C-C qui correspond à la première décroissance pendant les premières dizaines de femtosecondes. En l'absence de couplages électroniques, le système devrait continuer à effectuer son mouvement de torsion périodique. Le signal observé ne montre pas de telles oscillations. Des calculs approfondis prévoient que, dans une géométrie non plane, un autre état excité de la molécule est fortement couplé à l'état de valence. L'état en question est de type zwitterionique correspondant à un transfert de charge d'un carbone à l'autre pour former une paire d'ions $\text{CH}_2^+ - \text{CH}_2^-$. La rupture de pente observée expérimentalement est la signature d'un transfert très efficace vers ce nouvel état.

Le passage du système excité par l'intermédiaire de la structure $\text{CH}_2^+ - \text{CH}_2^-$ permet aussi de comprendre intuitivement d'où provient la très forte excitation interne de la molécule. En effet, l'hybridation du carbone, initialement sp^2 , devient alors sp^3 , ce qui va induire des mouvements de déformation de la molécule hors du plan, c'est-à-dire, des mouvements de pyramidalisation (forme C à droite de la *figure 1*) pour se rapprocher de la structure tétraédrique, permettant la migration d'un hydrogène ou d'un groupement méthyle d'un carbone à l'autre. Cette évolution complexe dure quelques picosecondes avant que le système ne trouve une autre zone de couplage avec l'état fondamental. Il en résulte une molécule extrêmement déformée, de très forte énergie interne, qui se fragmente en quelques nanosecondes.

Dans cet exemple, on montre qu'avec des résolutions temporelles de l'ordre de la femtoseconde, on peut atteindre l'échelle de temps correspondant aux mouvements moléculaires. On

est également capable de mettre directement en évidence des transitions très rapides entre états moléculaires excités. A ce titre, ces résultats constituent une contrepartie expérimentale aux interrogations actuelles des théoriciens sur la problématique de la migration de l'énergie entre états électroniques d'une molécule complexe et la question des intersections coniques, concept quantique nouvellement redécouvert [8].

Mouvements moléculaires et redistribution de l'énergie

Un second thème développé au LFP concerne la redistribution de l'énergie au sein d'un système moléculaire lors d'un processus physicochimique élémentaire. Cette expérience, également menée en collaboration avec l'équipe de C. Juvet du Laboratoire de photophysique moléculaire d'Orsay, adopte une approche originale, développée dans ce même laboratoire [9]. L'exemple traité ici a pour thème la collision « bimoléculaire » entre un atome de césium et une molécule.

L'approche consiste à former un complexe de van der Waals constitué de deux molécules précurseurs des partenaires de la collision (dans le cas présent, l'iodure de césium et l'acétonitrile, CH_3CN). Le refroidissement performant dans un jet moléculaire assure alors une bonne définition de la géométrie relative des deux systèmes moléculaires. La *figure 2* montre la conformation du complexe calculée

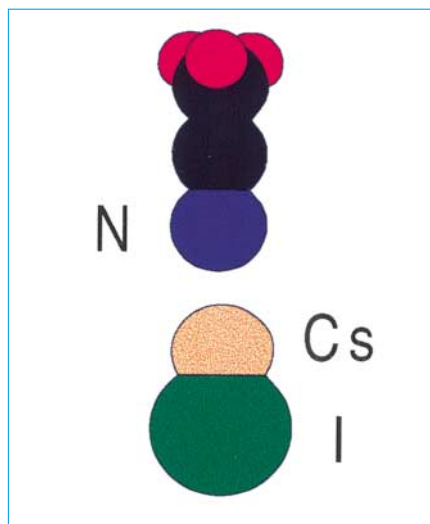


Figure 2 - La conformation d'un complexe $\text{CsI} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ calculée dans le cadre d'un modèle d'interaction semi-empirique.

dans le cadre d'un modèle d'interaction semi-empirique. La collision entre l'atome de césium et l'acétonitrile est alors photodéclenchée au sein du complexe de van der Waals. La molécule CsI , portée dans un état excité dissociatif, se fragmente en Cs et I. L'atome de césium vient heurter l'azote terminal de la molécule d'acétonitrile, tandis que l'atome d'iode s'éloigne peu à peu, ne jouant qu'un rôle de spectateur dans le processus. Dans une vision imagée de cette collision, le laser met le feu à la poudre du canon CsI braqué sur sa cible acétonitrile : le boulet tiré, le césium, vient heurter sa cible, alors que l'affût du canon, l'iode, subit le recul.

L'étude résolue en temps de la collision entre l'atome de césium et l'acétonitrile est réalisée par la technique pompe-sonde, évoquée plus haut. L'impulsion de pompe porte la molécule CsI dans son premier état excité. L'impulsion de sonde vient interroger à des instants successifs l'état de la paire collisionnelle $\text{Cs} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ en réalisant l'ionisation multiphotonique résonante du système. Les complexes ioniques ainsi formés, $\text{Cs}^+ \cdots \text{CH}_3\text{CN}$, sont détectés par spectrométrie de masse à temps de vol. Le signal d'ions mesuré en fonction du délai entre les deux impulsions laser présente des récurrences temporelles, faisant apparaître une quasi-périodicité d'environ 700 femtosecondes (*figure 3*). Déjà observé dans les molécules diatomiques ou pseudo-

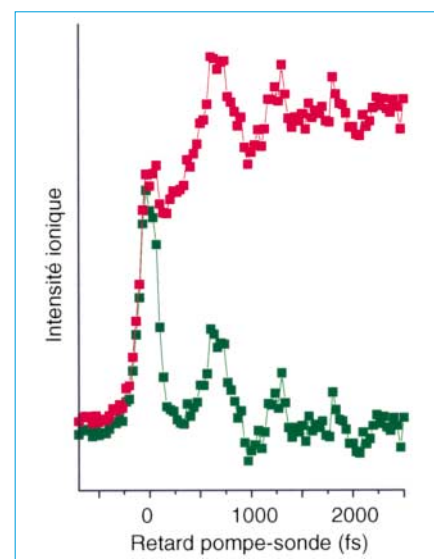


Figure 3 - Le signal d'ions du complexe $\text{CsI} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ détecté en fonction du délai entre les lasers de pompe et de sonde. En haut, le signal brut, et en bas, le signal dont on a soustrait les variations à long terme.

diatomiques [1], c'est la première fois que ce type de signaux est observé dans un système collisionnel de cette complexité. De façon générale, ces récurrences à l'échelle de temps picoseconde, suggèrent des oscillations vibrationnelles dans un puits de potentiel. Leur observation est conditionnée à une spécificité de la sonde qui doit dépendre de la géométrie du système. Dans le cas présent, l'origine de la sélectivité géométrique de la sonde a été mise en évidence par des considérations théoriques sur les niveaux électroniques du système combinées à des simulations de dynamique moléculaire [10]. L'étude détaillée de la spectroscopie électronique du complexe de van der Waals $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ a effectivement montré que, compte tenu de l'énergie des lasers utilisés (longueur d'onde 800 nm), l'ionisation n'est efficace que pour des distances interatomiques $\text{Cs}\cdots\text{N}$ (dans le complexe $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$) inférieures à 3,7 Å. Par ailleurs, la dynamique moléculaire montre que la distance interatomique $\text{Cs}-\text{N}$ oscille autour d'une valeur proche de la distance « critique » de 3,7 Å (figure 4). Ces oscillations se reflètent dans l'efficacité d'ionisation, d'où les récurrences expérimentalement observées. Lors de la dissociation de CsI , la répulsion interatomique importante confère une grande vitesse à l'atome de césium : après 100 femtosecondes, il vient percuter violemment l'atome d'azote dans une collision frontale (géométrie linéaire). Il rebondit ensuite jusqu'à des élongations très grandes, désormais accessibles grâce à l'excès d'énergie dans le système. Puis le système se contracte, mais on notera que la distance $\text{Cs}-\text{N}$ ne descend plus

aux valeurs de la collision frontale : les oscillations s'amortissent peu à peu dans le puits de potentiel $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$. Ainsi, ces oscillations s'effectuent autour d'une valeur moyenne qui décroît graduellement tout en restant cependant plus grande que la distance d'équilibre $\text{Cs}\cdots\text{N}$ dans le complexe $\text{Cs}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ (3,3 Å). Ces observations correspondent au passage très graduel de l'énergie du système depuis le mode de vibration initial d'étirement de la liaison de van der Waals ($\text{Cs}-\text{N}$) aux autres modes de vibration du système, auxquels il est couplé, notamment le mode de pliage de la liaison van der Waals et la vibration CN dans l'acétonitrile.

En définitive, on peut dire qu'on est capable d'observer pour la première fois directement, grâce à l'expérience pompe-sonde, les toutes premières vibrations de la paire collisionnelle $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{Cs}$. Ce type d'expériences est crucial pour la connaissance de l'échelle de temps des phénomènes de relaxation vibrationnelle, car il permet d'apprécier la vitesse à laquelle l'énergie initiale de collision est finalement redistribuée dans les autres degrés de liberté vibrationnels du système, inter-ou intramoléculaires.

Solvation et relaxation géométrique

Nous avons vu dans les deux exemples précédents que la femtochimie en phase gazeuse permet une caractérisation très détaillée d'un processus physico-chimique. En phase liquide, le solvant joue évidemment un rôle déterminant pour l'évolution du système

excité. Les études en phase condensée cherchent à comprendre ces effets, sans perdre de vue la question clé : comment le solvant influence-t-il la réactivité ? L'échelle de temps des processus impliquant le solvant tombe dans le domaine femtoseconde et leur étude, domaine en plein essor, nécessite le recours aux lasers ultrarapides.

Une situation particulièrement intéressante se présente quand un processus de relaxation intramoléculaire implique un changement de géométrie couplé à un réarrangement du solvant. On peut représenter ce couplage dans un modèle bidimensionnel, *i.e.* une surface d'énergie en fonction de deux coordonnées, l'une correspondant à l'interaction entre la molécule et le solvant, et la seconde représentant la géométrie interne de la molécule (figure 5). Après photoexcitation, la molécule se trouve hors équilibre pour les deux coordonnées, molécule-solvant et coordonnée interne, et différents processus (figure 5) interviennent alors dans la désactivation de la molécule. Dans un premier temps, il suit un réarrangement du solvant autour de la molécule (A) et un changement de géométrie de la molécule (B). La coordonnée de réaction dépend fortement des vitesses relatives de ces deux processus de relaxation, et peut passer de l'une à l'autre au cours de la réaction [12]. Le long du chemin réactionnel suivi par le système, l'état excité se stabilise et l'émission correspondante se trouve déplacée vers le rouge. La particularité du cas présent est que la relaxa-

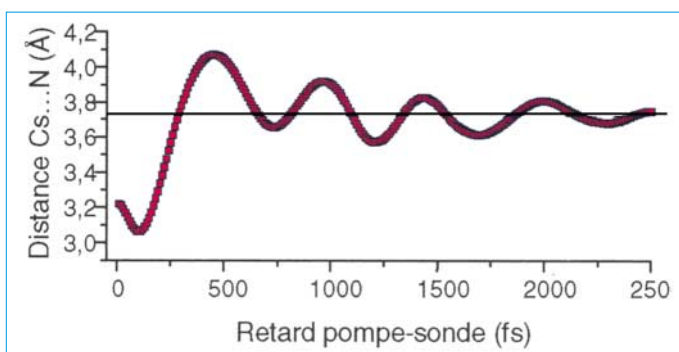


Figure 4 - Moyenne des distances $\text{Cs}-\text{N}$ sur 100 trajectoires de dynamique moléculaire. Le temps $t = 0$ correspond à la distance interatomique $\text{Cs}-\text{N}$ dans le complexe de van der Waals $\text{CsI}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$.

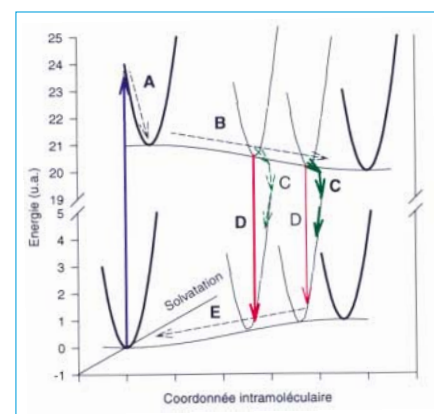


Figure 5 - Dynamique de relaxation d'un état en deux dimensions : réarrangement du solvant et relaxation géométrique en compétition. Les processus indiqués sur la figure sont la relaxation du solvant à l'état excité (A), la relaxation géométrique à l'état excité (B), la conversion interne (C), la fluorescence (D) et la relaxation géométrique à l'état fondamental (E).

excité. Le solvant modifie d'une façon statique les surfaces d'énergie potentielle (énergie d'activation...) et également l'évolution du système sur ces surfaces (friction hydrodynamique, friction diélectrique...) [11].

tion géométrique entraîne une augmentation importante de la probabilité de conversion interne (C), qui entre en compétition avec l'émission (D). Après retour vers l'état fondamental, le système se relaxe vibrationnellement et conformationnellement (E), ce qui constitue l'étape la plus lente.

Les sels de triarylpyrylium (illustrés sur la figure 6) constituent une famille de composés particulièrement intéressante pour étudier ce phénomène. Ils sont caractérisés par une géométrie non plane dans l'état fondamental : le groupement dialkylaminophényl forme un angle dièdre de 30° avec le groupement pyrylium à cause de l'encombrement stérique [13]. Le premier état singulet excité est caractérisé par un fort caractère de transfert de charge et une géométrie d'équilibre proche de la géométrie « perpendiculaire ».

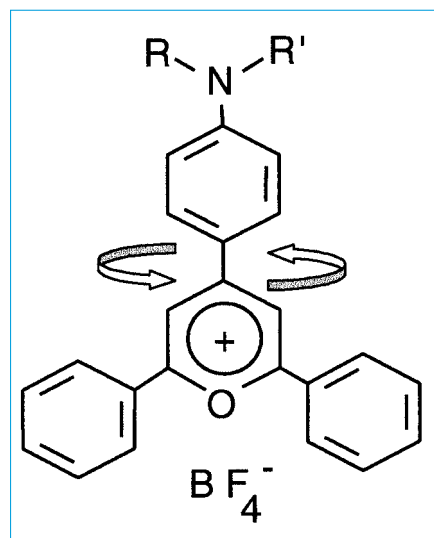


Figure 6 - Les composés étudiés : 2,6-diphényl-4-(4'-dialkylaminophényl) pyrylium tétrafluoroborates. P_{1-12}^{+} : $R=R'=CH_3$, P_{1-12}^{+} : $R=CH_3$, $R'=C_{12}H_{25}$, P_{12-12}^{+} : $R=R'=C_{12}H_{25}$.

Des expériences ont été effectuées en utilisant la technique de « fluorescence up-conversion », mentionnée ci-dessus, pour des dérivés portant des groupements alkyles de différentes tailles et dans des solvants de viscosités différentes, pour élucider l'importance du changement de conformation dans la relaxation [14]. Un exemple est donné sur la figure 7, où sont montrés les spectres de fluorescence résolus en temps du composé P_{1-12} dans l'hexanol. Sur cette figure, nous pouvons voir que la bande d'émission se déplace très rapidement vers le rouge, tandis que

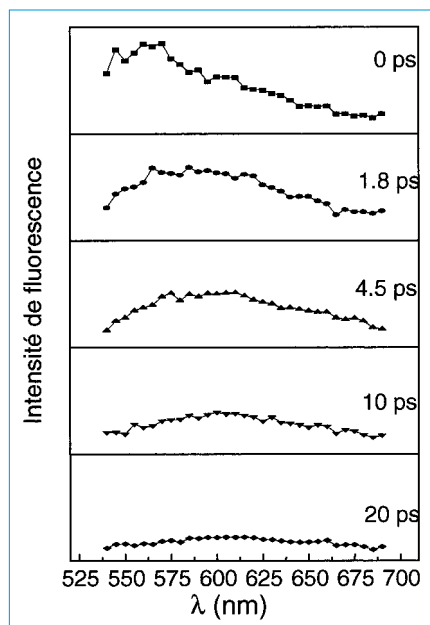


Figure 7 - Spectres de fluorescence résolus en temps du triarylpyrylium cationique P_{1-12} dans l'hexanol.

son intensité baisse fortement. Ces deux caractéristiques de l'évolution temporelle du spectre de fluorescence sont observées pour tous les composés : (I) des déplacements spectraux rapides, ayant lieu avec des temps caractéristiques de 0,2-2 picosecondes selon le dérivé et le solvant ; (II) des déclin de l'intensité totale plus lents, avec des temps caractéristiques de 2-20 picosecondes selon le dérivé et le solvant. La nature du solvant (surtout sa viscosité) joue de façon indépendante sur ces deux phénomènes, ce qui plaide en faveur de deux processus distincts. Une comparaison détaillée avec la littérature permet d'attribuer le déplacement spectral rapide à la relaxation du solvant [15]. La décroissance plus lente de l'intensité est, elle, attribuée à la relaxation non radiative du premier état excité vers l'état fondamental. Le fait que cette désactivation continue bien après la fin du déplacement spectral montre que le processus responsable n'est pas lié au réarrangement du solvant. Cette conversion interne doit être facilitée par l'évolution vers un état excité « perpendiculaire » autour de la simple liaison entre le noyau pyrylium et le groupement dialkylaminophényl. Ce mouvement implique une réorientation de grande amplitude qui est très sensible à la friction due au solvant. Effectivement, les déclin observés ne dépendent pas fortement de la polarité du solvant, mais sont très sensibles à sa

viscosité et à la taille des groupements alkyles. Nous en concluons que la fluorescence vient de la configuration non tordue, et que la relaxation du solvant précède l'établissement d'une géométrie favorable à la conversion interne.

Conclusion

Nos études de femtochimie permettent d'établir une vision détaillée des processus physico-chimiques élémentaires. Le déroulement de la réaction chimique est suivi en « temps réel » : la dynamique intramoléculaire est distinguée de la dynamique intermoléculaire et des phénomènes de nature purement quantique, comme la dynamique du paquet d'onde créé par l'impulsion ultracourte, sont clairement mis en évidence. Ces premières expériences sont extrêmement prometteuses et beaucoup reste à faire dans les trois domaines traités, par exemple vers des molécules de complexité croissante, voire des systèmes moléculaires d'intérêt biologique, dites « biomimétiques ». C'est une des voies vers lesquelles nous nous orienterons dans les années à venir.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'équipe de LUCA, Olivier Gobert, Pierre Meynadier et Michel Perdrix, sans laquelle les travaux décrits ici n'auraient pas été possibles.

Références

- [1] Zewail A.H., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p. 5660.
- [2] Shah J., *IEEE J. Quant. Electr.*, **1988**, 24, p. 276.
- [3] Mestdagh J.M., Visticot J.P., Elhanine M., Soep B., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, p. 237.
- [4] Collins G.J., *Adv. Photochem.*, **1988**, 14, p. 135.
- [5] Balko B.A., Zhang J., Lee Y.T., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, p. 935.
- [6] Ohmine I., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, p. 2348.
- [7] Ben Nun M., Martinez T.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 298, p. 57.
- [8] Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A., *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, p. 321.
- [9] Juvet C., Soep B., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 96, p. 426.
- [10] Grégoire G., Mons M., Dimicoli I., Dedonder-Lardeux C., Juvet C., Martrenchard S., Solgadi D., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, p. 8794.

- [11] Fleming G.R., Wolynes P.G., *Physics Today*, mai **1990**, p. 36.
- [12] (a) Fonseca T., Kim H.J., Hynes J.T., *J. Molec. Liquids*, **1994**, 60, p. 161 ; (b) Fonseca T., Kim H.J., Hynes J.T., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, 82, p. 67 ; (c) Kim H.J., Hynes J.T., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 105, p. 337.
- [13] Markovitsi D., Sigal H., Ecoffet C., Millié P., Charra F., Fiorini C., Nunzi J.-M., Strzelecka H., Veber M., Jallabert C., *Chem. Phys.*, **1994**, 182, p. 69.
- [14] Gulbinas V., Markovitsi D., Gustavsson T., Karpicz R., Veber M., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p. 5181.
- [15] Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 17311.