

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Chimie Physique, Chimie Théorique

Par

Lina FRANSEN

Dynamics simulations of photochemistry and attochemistry

Thèse présentée et soutenue à Nantes le 13/11/2025

Unité de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et Techniques, 2 Rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3

Rapporteurs avant soutenance :

Tom PENFOLD Professor, Newcastle University
Alicia PALACIOS Associate professor, Universidad Autónoma de Madrid

Composition du Jury :

Président : Martial BOGGIO-PASQUA Directeur de recherche CNRS, Université Toulouse III, LCPQ
Examineur : Lea-Maria IBELE Chargée de recherche CNRS, Aix Marseille Université, ICR
Dir. de thèse : Morgane VACHER Chargée de recherche CNRS, Nantes Université, CEISAM

Titre : Simulations dynamiques de photochimie et attochimie
Mots clés : Photochimie, attochimie, dynamique non-adiabatique

Résumé : Cette thèse présente des études théoriques sur la dynamique couplée électron-noyau induite par photo-excitation dans des molécules organiques. Elle aborde (i) la photochimie et la photophysique « traditionnelles », définies ici comme la dynamique déclenchée par l'excitation d'un seul état électronique par une impulsion laser femtoseconde, et (ii) l'attochimie, définie comme la dynamique déclenchée par l'excitation d'une superposition cohérente de plusieurs états électroniques par une impulsion attoseconde plus courte temporellement et plus large en énergie.

Tout d'abord, nous étudions la relaxation photophysique et l'ouverture du cycle photochimique du spiropyrane, un photocommutateur largement étudié. En utilisant des simulations de dynamique non adiabatique mixte quantique-classique et des calculs de spectroscopie aux rayons X, nous proposons une expérience femtoseconde avec pompe UV et sonde aux rayons X qui pourrait apporter un éclairage sur le mécanisme de relaxation photophysique à l'origine des faibles rendements quantiques de la commutation photo-induite.

Ensuite, je présente deux études sur la dynamique induite par l'ionisation et l'excitation de l'éthylène. Dans la première étude, nous étudions la photochimie du cation éthylène, qui implique la migration d'hydrogène et la dissociation de liaisons C-H, en utilisant des simulations de dynamique mixte quantique-classique.

Dans la deuxième, nous examinons la dynamique attochimique à court temps du cation éthylène en utilisant des simulations dynamiques entièrement quantiques. Nos calculs suggèrent que des cohérences électroniques de courte durée créées lors de l'ionisation peuvent laisser des traces plus durables sur le mouvement nucléaire, bien que l'effet semble être relativement faible.

La dernière étude présentée ici, qui est incomplète, vise à examiner la faisabilité du contrôle du transfert intramoléculaire de protons à l'état excité dans le 2-(2'-pyridyl)pyrrole par l'excitation de superpositions électroniques conçues sur mesure. Ce type de contrôle de la réactivité chimique représente l'objectif ultime et ambitieux de l'attochimie.

Title : Dynamics simulations of photochemistry and attochemistry
Keywords : Photochemistry, attochemistry, nonadiabatic dynamics

Abstract : This thesis presents theoretical studies of photoinduced coupled electron-nuclear dynamics in organic molecules. It addresses (i) "traditional" photochemistry and photophysics, defined here as the dynamics triggered by the excitation of a single electronic state using a femtosecond laser pulse, and (ii) attochemistry, defined as the dynamics triggered by the excitation of a coherent superposition of multiple electronic states using a shorter-in-time, broader-in-energy attosecond pulse.

First, we investigate the photophysical relaxation and photochemical ring-opening of spiropyran, an extensively studied photoswitch. Using mixed quantum-classical non-adiabatic dynamics simulations and X-ray spectroscopic calculations, we propose a femtosecond UV-pump/X-ray probe experiment that may provide insights into the photophysical relaxation mechanism responsible for the low yield of photoswitching.

Next, I present two studies on the dynamics induced by ionizing and exciting ethylene. In the first study, we shed light on the photochemistry of ethylene cation, which involves hydrogen migration and C-H bond dissociation, using mixed quantum-classical dynamics simulations.

In the second, we study the early-time attochemical dynamics of ethylene cation using fully quantum mechanical dynamics simulations. Our calculations suggest that short-lived electronic coherences created upon ionization can impart longer-lasting legacies on the nuclear motion, although the effect appears to be relatively small.

The final study presented herein, which is incomplete, sets out to investigate the feasibility of controlling the yield of excited-state intramolecular proton transfer in 2-(2'-pyridyl)pyrrole by exciting tailored electronic superpositions. This type of control of chemical reactivity represents the ambitious ultimate goal of attochemistry.