

Photodissociation et photodétachement : cas des anions de la famille du méta nitrophénolate

Satchin Soorkia^{1*}, Franco L. Molina^{1,2}, Michel Broquier¹ et G. Grégoire¹

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

² Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, Denmark

L'anion méta-nitrophénolate (mNP⁻) est un système modèle de photodonneur du radical NO après excitation électronique dans le domaine visible, présentant une bande origine S₀→S₁ située à 625 nm (2,0 eV). Nous avons étudié l'effet sur l'absorption électronique de l'ajout de substituants électrodonneurs (groupement méthyl, -CH₃, et groupement amino, -NH₂) en position ortho du groupement nitro (-NO₂). Tous les composés substitués présentent un spectre d'absorption élargi, signature d'un changement structural important entre l'état fondamental et le premier état excité.[1]

Si la méthylation induit un déplacement de l'absorption dans le bleu, la substitution amino provoque d'importants déplacements vers le rouge (voir Figure 1). Pour le 4NH₂mNP⁻, l'absorption débute en dessous de 800 nm, la libération de NO demeurant la voie de fragmentation principale. Ces déplacements sont analysés par des calculs *coupled cluster* (CC2/aug-cc-pVDZ) qui mettent en évidence la compétition entre les effets stériques et électrostatiques des groupements donneurs en ortho du groupement -NO₂.

Nous avons également étudié le photodétachement de ces systèmes. Dans le cas du mNP⁻, nous avons mis en évidence l'existence d'un état excité de l'anion de type état lié par dipôle (DBS, Dipole Bound State ou Anion Dipolaire), où l'électron est stabilisé par une interaction charge-dipôle avec une énergie de liaison d'environ 150 cm⁻¹. La présence d'états excités au voisinage du seuil de photodétachement induit une compétition entre le photodétachement et la photodissociation, un phénomène notamment observé pour l'anion 2CH₃mNP⁻.

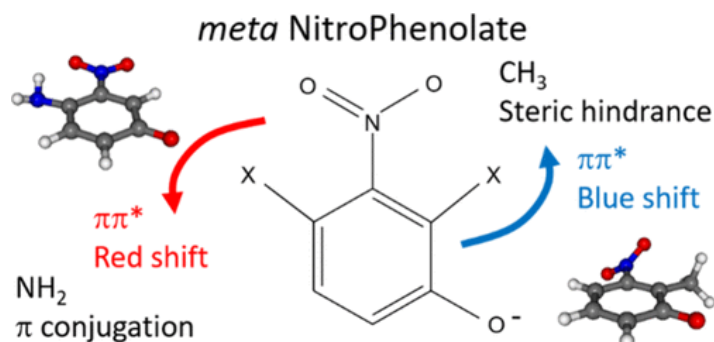


Figure 1 : Effets stériques et électrostatiques des substituants sur l'absorption du méta-nitrophénolate.

[1] Molina, F. et al. *J. Phys. Chem. A*, **129**, p. 10437 (2025).

* correspondant : satchin.soorkia@universite-paris-saclay.fr