

Dynamique ultrarapide de molécules isolées excitées

Résumé L'avènement des synchrotrons de troisième génération et des lasers X à électrons libres (XFEL) permet de réaliser des expériences innovantes dans le domaine de l'étude de l'interaction entre une molécule isolée et un rayonnement X intense. Je commence par décrire les dispositifs expérimentaux développés par le groupe de recherche que j'anime. J'ai choisi d'illustrer les processus ultra-rapides mesurés dans le domaine des rayons X tendres (2-10 keV) par trois exemples : l'interaction post collisionnelle, la spectroscopie des états à double lacune en couche interne et les processus de recul ayant lieu à haute énergie de photons. Les XFEL sont des sources de rayons X permettant d'étudier des processus non-linéaires avec absorption multi-photonique et la réalisation d'expérience résolues en temps comme la photoémission à l'échelle de la femtoseconde.

Mots-clés **Synchrotrons de troisième génération, XFEL, interaction post collisionnelle, double lacunes en couche interne, processus de recul en photoémission.**

Abstract **Ultrafast dynamics of isolated core-excited molecules**

The advent of Synchrotrons Radiation facilities and X Free Electron Lasers (XFEL) allows to realize innovating experiments in the topic of interaction between an isolated molecule and an intense X-ray radiation. The experimental setups developed the research group I lead are described. In order to illustrate ultrafast dynamics occurring in the tender x-ray domain (2-10 keV), I choose the following topics: Post Collision Interaction (PCI), Double Core Hole states spectroscopy and recoil processes after photoemission of a fast electron. XFEL radiation sources allow to study non-linear processes with multi-photon absorption and time-resolved processes as photoemission in the femtosecond time scale.

Keywords **Third generation Synchrotron facilities, XFEL, Post Collision Interaction, Double Core Holes, Recoil processes in photoemission.**

L'excitation en couche interne d'une molécule isolée donne lieu à des dynamiques électroniques et nucléaires ayant lieu à l'échelle de temps de la femtoseconde voire sub-femtoseconde. Dans le cas de la couche 1s (seuil K), la durée de vie de la lacune électronique varie de 7 femtosecondes dans le cas de l'atome de carbone à 1 femtoseconde dans le cas d'un atome de chlore. L'avènement des synchrotrons depuis les années 1970-1980 a permis de réaliser ce type d'études. L'extraordinaire gain de 10 ordres de grandeur de la brillance (nombre de photons/ mm²/ mrad²/ 0,1 % bande passante) des synchrotrons depuis la première génération jusqu'à la troisième génération permet désormais d'utiliser la durée de vie très courte des lacunes en couches profondes (lacune 1s, seuil K) d'un atome de chlore comme horloge interne pour mesurer la dynamique nucléaire et/ou électronique à cette échelle de temps. Parmi les différents synchrotrons, le synchrotron SOLEIL est particulièrement bien équipé pour les études en phase diluée avec ses deux lignes de lumière X haute résolution PLÉIADES et GALAXIES, permettant de couvrir le domaine des rayons X mous (10-1000 eV pour PLÉIADES) et celle des rayons X tendres (2.3-13 keV pour GALAXIES).

D'autre part, depuis le milieu des années 2000, un nouveau type d'accélérateurs permet la production de rayons X, les lasers X à électrons libres (XFEL). Les XFEL sont de grands instruments produisant des impulsions de lumière (UV ou X) ultrabrèves caractérisées par une brillance de 9 ordres de grandeur plus élevée que les synchrotrons de troisième génération. De telles installations sont présentes en Allemagne, aux États-Unis, au Japon, en Italie, en Suisse, en Corée du Sud et bientôt en Chine. La brièveté (1-20 fs voire quelques centaines d'attoseconde depuis peu), l'intensité (10^{10} - 10^{12} photon/impulsions), la haute focalisation (0.1-20 μ m) des impulsions, ainsi que des gammes étendues

d'énergie de photon, allant des rayons XUV aux rayons X durs, permettent la réalisation d'expériences innovantes, jusqu'ici impossibles avec d'autres sources de rayonnement.

La plupart des instruments nécessaires à ce type de mesures n'étant pas commercialement disponibles lorsque nous avons commencé ces études, il a fallu développer des instruments performants nous permettant de réaliser des expériences inédites, d'attirer des collaborateurs et de former ainsi une communauté, en particulier dans le domaine des rayons X tendres où très peu d'études étaient réalisées quand je suis rentré au CNRS en 2003. Une description rapide des dispositifs expérimentaux du groupe que j'anime constitue la première partie de cet article. Pour les résultats scientifiques obtenus avec les synchrotrons, j'ai choisi d'illustrer la dynamique ultrarapide sur trois thématiques : la spectroscopie des états électroniques à double lacune en couche interne, l'effet post-collisionnel et le processus de recul par photoémission à haute énergie. Concernant les XFEL, j'ai choisi de présenter des résultats non-linéaires avec absorption de plusieurs photons X pendant la durée du pulse d'une dizaine de femtosecondes ainsi que des résultats en photoémission résolue en temps.

Un chapitre de livre [1] et un article récent de revue [2] de notre groupe décrivent l'état des connaissances dans le domaine des rayons X tendres (1 keV-10 keV).

Dispositifs expérimentaux

Depuis 2003, notre groupe a développé cinq dispositifs expérimentaux originaux, dont certains développements sont en cours, nous permettant d'utiliser leurs complémentarités pour mieux aborder nos thématiques de recherches.

HAXPES en phase gazeuse

La photoémission dans le domaine des rayons X tendres (HARd X-ray PhotoEmission Spectroscopy, HAXPES) n'est possible que depuis une quinzaine d'années grâce à la brillance des synchrotrons de troisième génération et au développement des spectromètres d'électrons de géométrie hémisphérique permettant désormais l'obtention de résolution de 50 meV pour des électrons jusqu'à une quinzaine de keV avec des lentilles électrostatiques ayant des fortes ouvertures angulaires (jusqu'à +/- 30°). Notre groupe est le premier à avoir développé ce type de spectroscopie en phase gazeuse à partir de 2012 [2]. J'ai été porteur du projet ANR HAXPES de SOLEIL en collaboration avec Jean-Pascal Rueff (SOLEIL) pour développer une des deux stations permanentes de la ligne de lumière GALAXIES auquel nous avons un accès privilégié via une convention signée avec SOLEIL. L'attractivité de ce dispositif nous a permis d'attirer un grand nombre d'équipes internationales. Notre équipe et en particulier Tatiana Marchenko (médaillon de bronze CNRS 2018) développe des recherches sur l'influence de l'environnement chimique sur des processus ultra-rapides, notamment en phase solide et liquide grâce au développement par Denis Céolin (SOLEIL) d'HAXPES en phase liquide.

Nous collaborons avec une équipe américaine et une équipe japonaise pour le développement de ce type de mesures à encore plus haute énergie de photon inaccessible à SOLEIL, dans le domaine des rayons X durs (jusqu'à 35 keV).

Corrélation vectorielle des moments cinétiques des électrons et ions en coïncidence CELIMENE

Notre groupe, et en particulier Renaud GUILLEMIN, a développé CELIMENE constitué d'un double tube de temps de vol avec détection sensible en position [2]. Grâce à un champ électrostatique régnant au centre du dispositif, les électrons d'un côté et les ions de l'autre sont extraits vers un des 2 tubes de vol. Les électrons et les ions sont mesurés en coïncidence. La mesure du temps de vol et de la position du point d'impact sur le détecteur permettent la détermination de leurs vecteurs moments. Un jet supersonique permet l'injection de molécules refroidies pour une meilleure résolution. Notre spectromètre CELIMENE est optimisé pour la mesure d'électrons jusqu'à 40 eV d'énergie cinétique avec 4π d'acceptance angulaire et pour les ions énergétiques multiplement chargés créés après le processus Auger en cascade le rendant unique dans le domaine des rayons X tendres (2-10 keV). CELIMENE est un dispositif mobile que nous développons au LCPMR et que nous amenons à SOLEIL sur les lignes de lumière GALAXIES ou PLÉIADES à chaque fois que nous avons du temps de faisceau.

Émission X MOSARIX

Grâce à un financement par le labex Plas@Par obtenu en 2013, notre groupe, en particulier Iyas ISMAIL, a développé le spectromètre d'émission X, MOSARIX, de géométrie von HAMOS avec 9 grands cristaux en graphite (HAPG) et un détecteur 2D avec 100 % d'efficacité permettant des mesures haute-résolution avec une efficacité record (deux ordres de grandeur plus élevée) et un pouvoir résolvant à l'état de l'art de 4000. La particularité de MOSARIX est la possibilité de couvrir le domaine d'énergie de 2 à 5 keV, très peu couvert car il nécessite l'utilisation de cristaux particuliers (HAPG dans notre cas). Ce domaine d'énergie est important car il permet d'étudier l'émission X d'une lacune en couche K du phosphore

au Calcium ainsi que celle en couche L des éléments de transition 4d. MOSARIX fonctionne parfaitement dans la gamme d'énergie (2-15 keV) en utilisant la diffraction aux ordres supérieurs. Le commissioning a été réalisé avec succès en 2021-2022, de nombreux résultats ont déjà été obtenus et de nouvelles collaborations voient le jour. La description du prototype de MOSARIX avec un seul cristal a été publiée [3]. Les performances de MOSARIX ont amené à une nouvelle convention signée avec SOLEIL en 2023. MOSARIX devient ainsi une station permanente de la ligne GALAXIES de SOLEIL, nous permettant un accès privilégié. MOSARIX permet d'étudier des gaz, liquides et solides.

Dispositif de coïncidence entre électron Auger et les ions, MUSTACHE

Ce dispositif combine un analyseur électrostatique permettant de mesurer des électrons jusqu'à 5 keV d'énergie cinétique avec un analyseur d'électron hémisphérique haute résolution couplé à un tube de temps de vol des ions avec détection sensible en position. La détection d'un électron déclenche un champ d'extraction électrostatique pulsé. Ce développement n'a pu être possible que grâce à Edwin Kukk (Turku, Finlande) qui a été professeur invité dans notre groupe pendant neuf mois pendant la période 2022-2023. Avec mes quatre premiers étudiants en thèse (Catalin Miron, Renaud Guillemain, Karine Le Guen et Denis Céolin), j'avais développé le spectromètre EPICEA pendant les années 1990 pour réaliser des coïncidences entre des électrons Auger et des ions dans le domaine des rayons X mous. Le spectromètre EPICEA est une station permanente de la ligne de lumière PLÉIADES. Le commissioning de MUSTACHE a été réalisé avec succès en 2023. Oksana Travnikova (médaillon de bronze CNRS 2019), porte le projet MUSTACHE utilisé au synchrotron.

Photoémission résolue en temps TRÉSOR

En partenariat avec John Bozek (SOLEIL), nous développons un projet de photoémission résolue en temps qui sera installé de manière permanente à European XFEL à Hambourg. Le spectromètre est constitué d'un analyseur hémisphérique avec détection par des galettes micro-canaux et une anode à ligne à retard permettant une correction pulse à pulse pour tenir compte des variations inhérentes au mode SASE de fonctionnement de European XFEL. Le commissioning à SOLEIL de TRÉSOR aura lieu sur la ligne PLÉIADES en avril 2024 et les premières mesures à European XFEL sont prévues en 2025.

L'interaction post-collisionnelle (PCI)

L'interaction post-collisionnelle (Post Collision Interaction PCI) provient de l'interaction Coulombienne entre trois particules chargées : le photoélectron provenant d'une couche interne, l'électron Auger et l'ion doublement chargé ainsi créé. Cette interaction est maximale lorsque le photoélectron est émis à basse énergie cinétique, c'est-à-dire à une énergie de photon proche du seuil d'ionisation en couche interne. La PCI peut être schématisée par la séquence suivante : un photoélectron commence à quitter un ion simplement chargé. Après un temps correspondant à la durée de vie de la lacune interne créée, un électron Auger rapide est émis, commence à quitter un ion doublement chargé et « double » le photoélectron. Le photoélectron est alors soumis au champ Coulombien d'un ion doublement chargé et non-plus

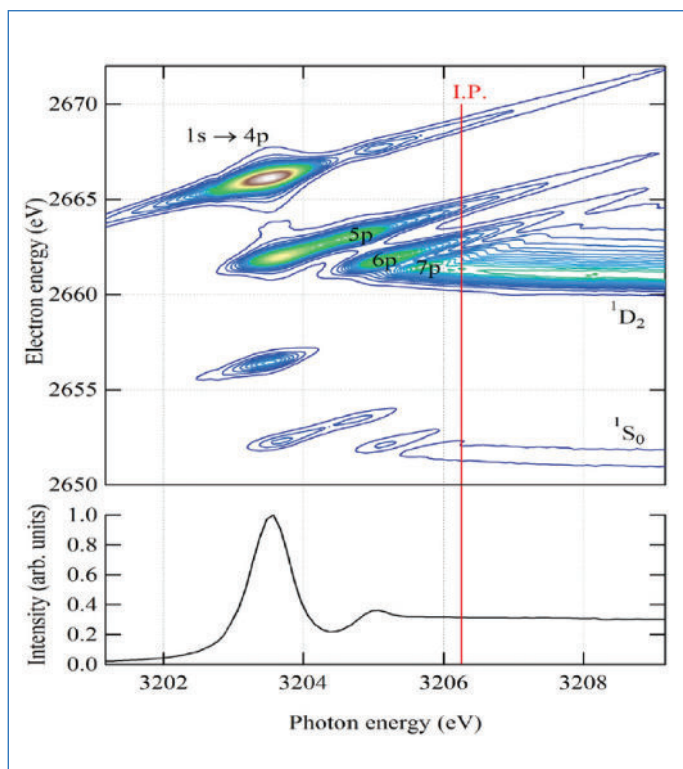


Figure 1 - 2D map du spectre Auger KLL de l'argon autour du seuil K de l'argon montrant l'évolution du spectre Auger en fonction de l'énergie du photon incident révélant la recapture du photoélectron et le déplacement en énergie du spectre Auger proche du seuil K. Le spectre d'absorption est montré en bas de la figure.

simplement chargé, ce qui a pour effet de le ralentir, voire de le recapturer comme illustré *figure 1*. Le photoélectron doublé écrante alors la charge de l'ion doublement chargé. L'électron Auger n'est alors plus soumis qu'à l'attraction d'un ion simplement chargé au lieu de doublement chargé, ce qui a pour effet de l'accélérer. Les rayons X tendres ou durs donnent lieu à une interaction post-collisionnelle particulièrement importante [4] car les durées de vie sont très courtes (< 1 femtoseconde), les électrons Auger sont très rapides (plusieurs keV d'énergie cinétique) et des ions très multiplement chargés par effet Auger en cascade sont formés.

Notre groupe a également fait la première observation [5] – et nous avons expliqué et modélisé [6] – qu'un transfert de moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger avait lieu. Ce transfert de moment angulaire s'observe par la comparaison des distributions angulaires des photoélectrons ayant subi ou n'ayant pas subi l'effet PCI (voir *figure 2*).

En collaboration avec le groupe de Masaki Oura (Riken, Japon), nous avons comparé l'effet PCI sur un atome de krypton ionisé en couche 2p avec celui d'un atome de krypton ionisé en couche 1s qui subit une émission $X K\alpha$. Entre les deux mesures, seul varie le retard de 180 attosecondes dans l'émission des électrons Auger dont le rôle est donc ainsi mis en évidence [7]. Nous étudions, et en particulier Tatiana Marchenko (Médaille de bronze CNRS 2018), depuis peu l'influence de la phase condensée sur cette interaction post collisionnelle. En étudiant l'effet PCI sur les polythiophènes au seuil K du soufre, nous avons observé et modélisé [8] qu'il faut alors tenir compte de la diffusion inélastique du photoélectron et de l'écrantage de la charge par le milieu pour bien rendre compte de l'augmentation de l'effet PCI entre la molécule de thiophène et les polythiophènes.

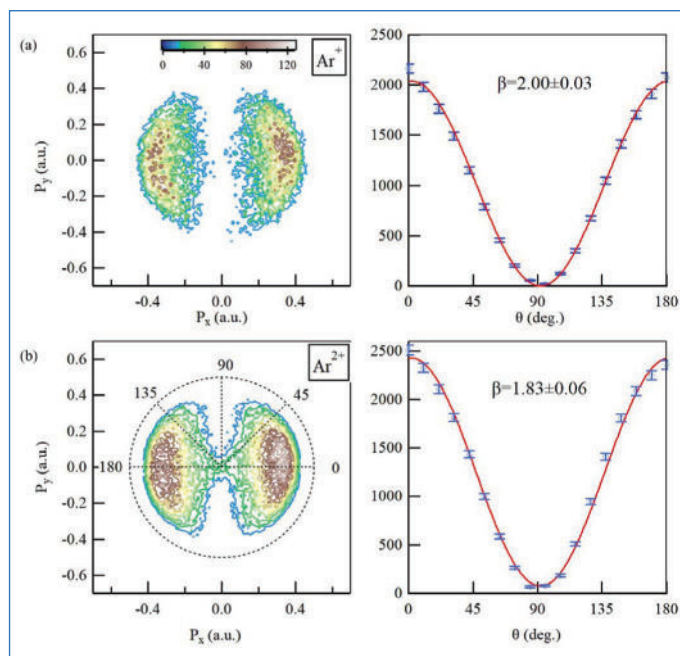


Figure 2 - Distributions angulaires du photoélectron 1s de l'argon en coïncidence avec les ions Ar^+ et Ar^{2+} .

Dynamique ultrarapide des états électroniques à double lacune en couche interne

L'absorption mono-photonique d'un rayon X peut conduire à des états à double lacune en couche interne (Double Core Hole DCH). Ces états sont particulièrement intéressants car, d'une part, un beaucoup plus grand déplacement chimique que par ESCA classique est observé et, d'autre part, car les états DCH sont extrêmement dissociatifs. Pour donner une idée de l'ordre de grandeur, nous avons mesuré un gradient de la surface de potentiel de 25 eV/Å dans la zone Franck-Condon de la molécule HCl, donnant lieu à une propagation du paquet d'onde vibrationnel ultrarapide, c'est-à-dire dans la même échelle de temps que la durée de vie de cette double lacune en couche interne (femtoseconde ou moins) comme illustré *figure 3*.

Notre groupe a également pu montrer que cet état électronique DCH extrêmement répulsif donnant lieu à la fragmentation ultrarapide de la liaison chimique HCl et qu'on mesurait ainsi le spectre Auger d'un atome de chlore isolé [9]. La spectroscopie d'électron haute résolution HAXPES (HARD X-ray PhotoElectron Spectroscopy) en phase gaz s'avère particulièrement efficace pour mesurer cette dynamique. Depuis peu, notre groupe étudie la dynamique ultrarapide de ces états électroniques à double lacune en couche interne créés par absorption bi-photonique en utilisant un XFEL [10]. Ce type d'études sera réalisé à haute résolution avec le spectromètre TRÉSOR. Grâce au spectromètre MUSTACHE, la mesure en coïncidence des électrons Auger de la cascade Auger avec les ions devraient être possibles.

Nous avons réalisé des mesures sur l'émission X du soufre natif avec deux lacunes en couche 1s grâce à la grande luminosité du spectromètre MOSARIX. D'autre part, en collaboration avec l'équipe de Bernd Winter (FHI Berlin), nous avons mesuré les spectres hypersatellites de l'eau liquide mettant ainsi en évidence le rôle joué par les liaisons hydrogène. En collaboration avec Jean-Marie Tarascon (Collège de France) et Marie-Liesse Doublet (Montpellier), les spectres d'émission X de

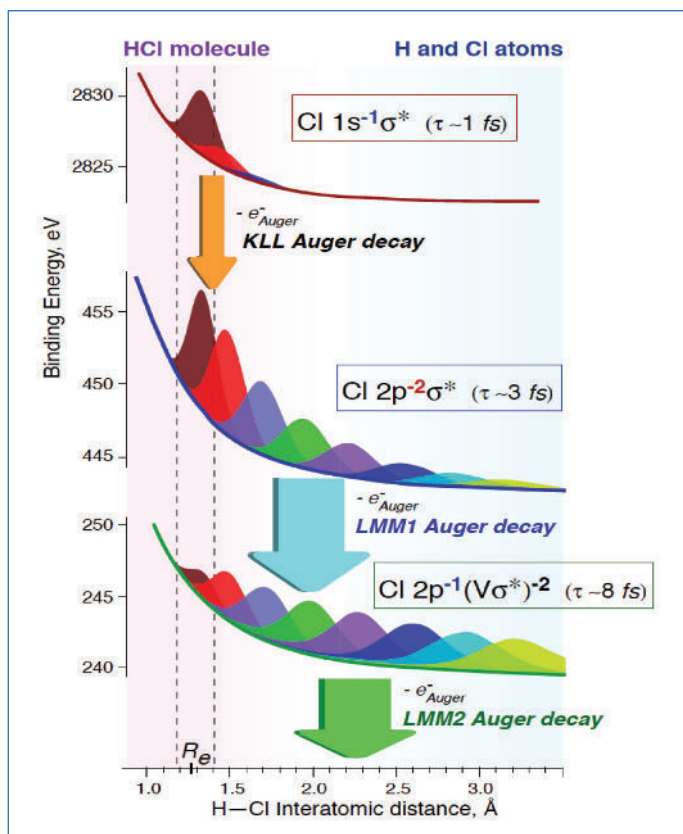


Figure 3 - Évolution du paquet d'onde nucléaire le long de l'état électronique à double lacune en couche interne ($2p^{-2}$) et menant à la fragmentation ultrarapide avec émission d'un électron par un atome de chlore isolé [9].

composés soufrés utiles pour des recherches dans le domaine des batteries ont été mesurés.

Processus de recul par photoionisation à haute énergie

La grande énergie cinétique du photoélectron produit après irradiation d'un atome ou d'une molécule par des rayons X durs induit un processus de recul important. Le recul translationnel, dû à la conservation de la quantité de mouvement, est si fort que nous avons pu mesurer l'effet Doppler Auger [11] à partir d'un ion Ne^+ en mouvement comme illustré figure 4.

Pour une molécule, l'émission du photoélectron très énergétique provoque un recul translationnel, vibrationnel et rotationnel [12]. Si le photoélectron, provenant d'une couche interne localisée, est émis le long d'une liaison chimique, ce recul provoque l'excitation importante de niveaux vibrationnels, excitation très différente de celle obtenue par le principe de Franck Condon. Si le photoélectron est émis perpendiculairement à une liaison chimique, le recul provoque la population de niveaux rotationnels très élevés. Nous avons montré que pour la photoionisation à 12 keV d'énergie de photon d'une molécule de CO [13], la rotation est si importante que la période de rotation de l'ion moléculaire est plus courte que la durée de vie de la lacune (< 5 femtosecondes dans le cas étudié) ! Notre groupe a récemment participé au commissioning du monochromateur haute résolution de la ligne GALAXIES de SOLEIL qui nous a permis de réaliser des mesures de photoélectrons avec un pouvoir résolvant ($E/\Delta E$) d'environ 100 000 dans la gamme 4-13 keV. Ce type de performance est absolument unique au monde et ouvre d'importantes perspectives

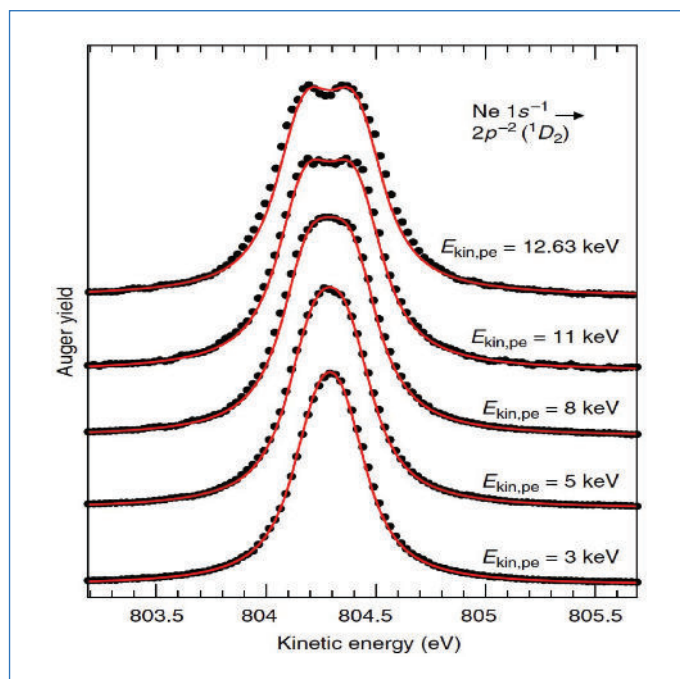


Figure 4 - Évolution du spectre Auger du néon ($2p^{-2} \ ^1D_2$) avec l'énergie du photoélectron. Le spectre mesuré 12.6 keV au-dessus du seuil K du néon révèle l'effet Doppler dû à l'émission d'un électron Auger par un ion Ne^+ en mouvement [11].

que nous commençons à explorer dans le domaine d'étude du recul vibrationnel et rotationnel. Pendant le commissioning, nous avons réalisé des mesures haute résolution dans un large domaine d'énergie (de 5 à 12 keV) du recul vibrationnel et rotationnel sur la molécule N_2O ionisée en couche 1s de l'azote terminal ou de l'azote central discernés grâce au déplacement chimique de 4 eV entre l'ionisation en couche 1s des 2 atomes d'azote de cette molécule. Les deux spectres présentent des différences prononcées (manuscrit en cours).

Dynamiques ultrarapides étudiées par XFEL

J'ai eu la chance de pouvoir participer à la première campagne de mesures sur le XFEL LCLS de Stanford durant l'automne 2009. Les XFEL ou lasers à électrons libres sont de grands instruments produisant des impulsions de lumière (UV ou X) ultrabrèves caractérisées par une brillance de 9 ordres de grandeur plus élevée que les synchrotrons de troisième génération. De telles installations sont présentes en Allemagne, aux États-Unis, au Japon, en Italie, en Suisse, en Corée du Sud et bientôt en Chine. La brièveté (1-20 fs, voire centaine d'attosecondes depuis peu), l'intensité (10^{10} - 10^{12} photon/impulsions), la haute focalisation (0.1-20 μm) des impulsions, ainsi que des gammes étendues d'énergie de photon, allant des XUV aux X durs, permettent la réalisation d'expériences innovantes, jusqu'ici impossibles avec d'autres sources de rayonnement.

L'énorme intensité provoque une forte non-linéarité du processus d'absorption avec absorption multi-photonique. À 8 keV d'énergie de photon et avec des pulses de 10 femtosecondes, il a été ainsi possible [14] d'arracher 49 électrons à un atome de xénon et même 53 électrons à une molécule d'iodure de méthyle (CH_3I). Cette différence peut s'expliquer par le fait que c'est principalement l'atome d'iode qui est ionisé en couche profonde à cette énergie de photon et que le radical méthyle sert de réservoir d'électrons qui sont transférés aux ions I^{q+} très multiplement chargés. Une

expérience pompe UV – sonde X sur la molécule CH₃I a montré que les électrons du radical méthyle pouvait être transférés jusqu'à une distance de 20 Å vers les ions multiples chargés I⁹⁺. La comparaison de l'irradiation de la molécule CH₃I avec l'atome de xénon à très haute intensité à 8 keV d'énergie de photon a montré que cette molécule pouvait perdre jusqu'à 53 électrons pendant le pulse X d'une durée de 10 femtosecondes alors que l'atome de xénon n'en perdait « que » 49 ! Cette différence a été expliquée et modélisée par le fait que le radical méthyle agissait comme réservoir d'électrons qui sont transférés vers les ions multiples chargés I⁹⁺. Un des intérêts des expériences de photoémission résolues en temps qu'il sera possible de réaliser avec TRÉSOR à European XFEL sera de pouvoir étudier ce transfert d'électrons. D'autre part, une expérience pompe UV – sonde X a été réalisée sur la molécule CH₃I [15]. La liaison C–I de la molécule est dissociée et l'atome d'iode est multiplement ionisé en couche interne. Les résultats prouvent qu'un transfert d'électron entre le radical méthyl (CH₃) et l'ion I⁹⁺ multiplement chargé peut avoir lieu jusqu'à des distances de 20 Angströms.

J'ai participé à deux campagnes de mesures importantes pour la radiolyse de l'eau [16–18]. Pendant la première campagne de mesures, nous avons pu mesurer, pour la première fois, la durée de vie de l'ion H₂O⁺ en solution de 48 fs par la mesure résolue en temps du spectre d'absorption X du radical OH formé après transfert d'un proton de l'ion H₂O⁺ vers une molécule d'eau environnante en profitant du fait que les résonances du radical OH apparaissent à une énergie de photon où l'eau liquide n'absorbe pas. Il était connu que l'ion H₂O⁺, formé par ionisation par un laser optique intense et bref, était très instable et échangeait un proton avec une molécule d'eau avoisinante pour former H₃O⁺ et le radical OH avec éjection d'un électron solvaté mais la durée de vie n'avait jamais pu être mesurée. Les dernières mesures ont montré qu'il était également possible d'étudier la dynamique de la cavité formée autour de l'électron solvaté par absorption transitoire résolue en temps.

Depuis 2017, notre équipe a pris la responsabilité de temps de faisceau concernant la photoémission résolue en temps. Pour cela, des mesures Pompe – Sonde ont été réalisées. Un photon UV délivré par un laser excite la molécule étudiée et le résultat est sondé par photoémission. La résolution temporelle (100 fs à FERMI) et des simulations théoriques ont permis l'étude dynamique du passage d'un état électronique à l'autre dans l'acétylacétone et le cyclohexadiène [19] et du rôle joué par les états électroniques hauts en énergie. Par ailleurs, nous avons étudié avec le XFEL FLASH (Hambourg) la variation du déplacement chimique de la couche interne 4d de l'iode de la molécule CH₃I pendant le processus de rupture d'une liaison chimique. C'est à ma connaissance, la première fois que ce type d'expérience était réalisée. Ce résultat important ouvre la porte à des mesures à bien meilleure résolution temporelle et spectrale qui seront réalisées avec le spectromètre TRÉSOR à European XFEL.

Vers des expériences inédites

Il est clair que notre groupe profite du développement rapide concomitant des sources de rayons X (Synchrotrons et XFEL) et des spectromètres, pour pouvoir mener des recherches originales sur la dynamique ultrarapide de l'interaction rayons X – Matière. L'upgrade du synchrotron SOLEIL, décidé en 2023,

donnant lieu à une augmentation importante de la brillance dans le domaine des rayons X durs nous permet d'envisager de nouvelles expériences. L'arrivée récente du spectromètre d'émission X MOSARIX, couvrant le domaine d'énergie 2-5 keV permet de réaliser des expériences dans le domaine des batteries en particulier celles qui contiendraient du soufre, du potassium ou du calcium. Le spectromètre MUSTACHE permettra de mieux comprendre la fragmentation ultrarapide de la molécule HCl et de contribuer au domaine du dommage au rayonnement. La complémentarité entre les spectromètres HAXPES, MOSARIX, MUSTACHE et CELIMENE permet la réalisation d'expériences complexes et de mieux appréhender l'influence de l'environnement d'une molécule excitée en couche interne en particulier en phase diluée, solide ou liquide. Les développements en cours (pulses attosecondes à European XFEL et seeding au XFEL FLASH, Hambourg) nous permettent d'envisager des expériences inédites de photoémission résolues en temps avec nos deux spectromètres TRÉSOR et MUSTACHE installés à ces deux XFELS respectivement.

L'auteur tient à remercier chaleureusement les membres du LCPMR : Renaud Guillemin, Thierry Marin, Tatiana Marchenko, Oksana Travnikova, Iyas Ismail, Maria Novella Piancastelli et Stéphane Carniato qui ont très largement contribué à ces recherches. John Bozek, Denis Céolin et Jean-Pascal Rueff de SOLEIL, Ralph Püttner (Berlin) et Edwin Kukk (Turku, Finlande) sont également remerciés pour leur participation à nos thématiques de recherche depuis plusieurs années. Je remercie, enfin, les différents collaborateurs.

- [1] M. Simon, M. N. Piancastelli et D. W. Lindle, Hard-x-ray photoemission from atoms and molecules, *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy*, éditeur Joseph Woicik, Springer Verlag, **2016**, p. 65-110.
- [2] M. N. Piancastelli *et al.*, Hard x-ray spectroscopy and dynamics of isolated atoms and molecules: a review, *Reports on Progress in Physics*, **2020**, *83*, 016401.
- [3] I. Ismail *et al.*, A von Hamos spectrometer based on highly annealed pyrolytic graphite crystal in tender x-ray domain, *Review of Scientific Instruments*, **2021**, *92*, 073104.
- [4] R. Guillemin *et al.*, Ultrafast Dynamics in Post Collision Interaction after Multiple Auger Decays in Argon 1s Photoionization, *Physical Review Letters*, **2012**, *109*, 013001.
- [5] R. Guillemin *et al.*, Photoelectron–Auger–electron angular-momentum transfer in core-ionized Ar: Beyond the standard post-collision-interaction model, *Physical Review A*, **2019**, *99*, 063409.
- [6] L. Gerchikov, R. Guillemin, M. Simon and S. Sheinerman, Angular-momentum transfer due to postcollision interaction in atomic inner ns²-shell photoionization, *Physical Review A*, **2017**, *95*, 063425.
- [7] S. Kosugi *et al.*, Fluorescence Time Delay in Multistep Auger Decay as an Internal Clock, *Physical Review Letters*, **2020**, *124*, 183001.
- [8] N. Velasquez *et al.*, Generalization of the post-collision interaction effect from gas-phase to solid-state systems demonstrated in thiophene and its polymers, *Physical Review Research*, **2023**, *5*, 013048.
- [9] O. Travnikova *et al.*, Subfemtosecond Control of Molecular Fragmentation by Hard X-Ray Photons, *Physical Review Letters*, **2017**, *118*, 213001.
- [10] I. Ismail *et al.*, Alternative pathway to double-core-hole states, *Physical Review Letters*, **2023**, *131*, 253201.
- [11] M. Simon *et al.*, Atomic Auger Doppler effects upon emission of fast photoelectrons, *Nature Communications*, **2014**, *5*, 4069.
- [12] E. Kukk *et al.*, Energy Transfer into Molecular Vibrations and Rotations by Recoil in Inner-Shell Photoemission, *Physical Review Letters*, **2018**, *121*, 073002.
- [13] D. Céolin *et al.*, Recoil-induced ultrafast molecular rotation probed by dynamical rotational Doppler effect, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2019**, *116*, 4877.
- [14] A. Rudenko *et al.*, Femtosecond response of polyatomic molecules to ultra-intense hard X-rays, *Nature*, **2017**, *546*, p. 129.
- [15] B. Erk *et al.*, Imaging Charge Transfer in Iodomethane upon X-Ray Photoabsorption, *Science*, **2014**, *345*, p. 288.
- [16] Z-H. Loh *et al.*, Observation of the fastest chemical processes in the radiolysis of water, *Science*, **2020**, *367*, p. 179.
- [17] L. Kjellsson *et al.*, Resonant Inelastic X-Ray Scattering Reveals Hidden Local Transitions of the Aqueous OH Radical, *Physical Review Letters*, **2020**, *124*, 236001.
- [18] A. Sopena Moros *et al.*, Tracking Cavity Formation in Electron Solvation: Insights from X-ray Spectroscopy and Theory, *Journal of the American Chemical Society*, **2024**, *5*, 3262.
- [19] O. Travnikova *et al.*, Photochemical Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene: Identifying the True Reactive State, *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, *144*, 21878.

Marc SIMON,

Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, Sorbonne Université, Paris.

*marc.simon@sorbonne-universite.fr