

La spectroscopie d'absorption X résolue en temps

Christian Bressler et Majed Chergui

- Résumé** Les changements électroniques sous-tendent les modifications structurales dans les processus photochimiques et photobiologiques, et ont lieu à des échelles de temps ultracourtes (femto-picoseconde). Afin de les sonder, une approche originale basée sur la méthode pompe sonde combinant des lasers à impulsions ultrabrèves et des impulsions X d'un synchrotron a été développée. La détection est basée sur la spectroscopie d'absorption X, dont l'un des aspects intéressants est la possibilité de travailler en milieux désordonnés, en particulier les liquides, ce qui est important en chimie et en biologie. Les résultats obtenus sur des complexes de chimie de coordination sont présentés.
- Mots-clés** **Spectroscopie X, phénomènes ultrarapides, molécules en solution, structure électronique et moléculaire.**
- Abstract** **Time-resolved X-ray absorption spectroscopy**
Changes in electronic structure are the source of structural modifications in photochemical and photobiological processes, occurring at ultrafast time scales (between femto- and picosecond times). An original method to probe these changes based upon a pump probe method combining ultrafast lasers and pulsed X rays from a synchrotron light source has been developed. Detection of electronic changes is based upon X ray absorption spectroscopy. One of the interesting aspects of this spectroscopy lies in the possibility of studying disordered media such as liquids, an essential point in chemistry and biology. Results on coordination chemistry complexes showing the advantages of this approach are presented.
- Keywords** **X-ray spectroscopy, ultrafast phenomena, molecules in liquids, electronic and molecular structure.**

En photochimie et en photobiologie, la redistribution photoinduite de charges dans les orbitales de valence est à l'origine de la rupture, la formation ou la transformation des liaisons chimiques. Par conséquent, afin de comprendre le détail de la réactivité chimique et de la fonction biologique, il est souhaitable de disposer d'une méthode idéale permettant de visualiser les changements de structure géométrique des molécules en « temps réel », mais aussi les réarrangements électroniques qui les sous-tendent.

Si la détermination de la structure statique des molécules est connue depuis un siècle grâce aux techniques de diffraction de rayons X, d'électrons, et plus tard de neutrons, ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'il est devenu possible de suivre les mouvements moléculaires en « temps réel », avec le développement de lasers délivrant des impulsions femtosecondes. Cette observation se fait par le biais de la spectroscopie optique (ultraviolette, visible ou infrarouge). Or les longueurs d'onde dans le domaine optique sont de l'ordre de la centaine à plusieurs centaines de nm ; ce type de rayonnement électromagnétique ne permet donc pas de déterminer des structures moléculaires, sauf dans de rares cas, comme les molécules diatomiques. Par conséquent et dès l'avènement de la spectroscopie ultrarapide, l'intérêt a été ressenti de remplacer le pulse-sonde optique par un pulse-sonde ultrabref d'électron ou de rayons X, et un certain nombre de groupes se sont attelés à cette tâche dès la fin des années 1980. Notre approche est basée sur la spectroscopie d'absorption X résolue temporellement.

La spectroscopie d'absorption X

Un spectre d'absorption X est constitué de transitions, depuis les orbitales de cœur vers les orbitales de valence entièrement ou partiellement inoccupées (qui se trouvent en

dessous de la limite d'ionisation), et vers le continuum juste au-dessus de ce dernier. Il est ainsi caractérisé par une série de seuils d'absorption atomiques – dénommés K, L, M, N, etc. – en fonction de la couche d'où la transition émane. Ces seuils sont superposés sur un continuum dû à la diffusion Thompson des rayons X avec les électrons. Si l'on se concentre sur un des seuils (*figure 1*, droite), on constate qu'il a une structure fine. La région dite XANES (« X-ray absorption near edge structure ») proche du seuil contient des informations sur la structure électronique et géométrique. Les résonances juste en dessous de la limite d'ionisation représentent les transitions entre des niveaux de cœur et des orbitales de valence. Or pouvoir sonder ces dernières est un avantage majeur de la spectroscopie X, car ce sont elles qui forment les liaisons chimiques et sont à l'origine de la réactivité. On peut ainsi visualiser la redistribution de charges dans ces orbitales, et même détecter l'état d'oxydation de l'atome. Par exemple, on peut détecter le changement dans l'état d'oxydation d'un atome par le déplacement de son énergie de seuil, puisque le travail d'extraction d'un électron de cœur change si on augmente ou diminue le nombre d'électrons.

De plus, en excitant juste au-dessus de la limite d'ionisation, un photoélectron de faible énergie cinétique est généré. Ces photoélectrons ont des sections efficaces de diffusion sur les atomes environnants très élevées, ce qui implique qu'un tel photoélectron diffusera sur plusieurs atomes avoisinants à la fois. Ce schéma de diffusion donne lieu à des interférences, qui se manifestent comme des résonances dans la structure XANES. L'analyse de ces structures fournit des informations sur la longueur et l'angle des liaisons chimiques autour de l'atome étudié.

Bien au-dessus du seuil (typiquement 50 eV), se trouve la région EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure »),

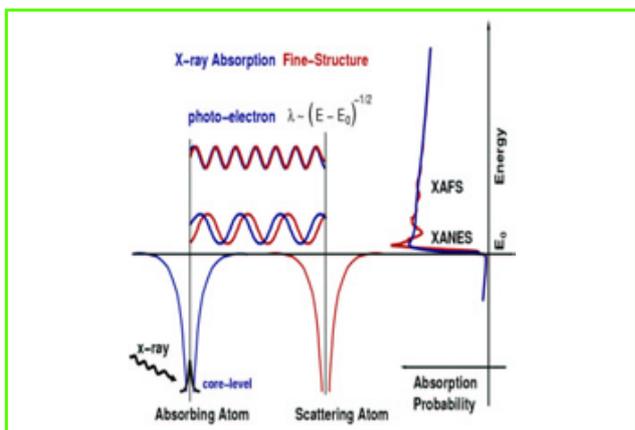


Figure 1 - Origine de la structure fine des spectres d'absorption X. L'excitation d'une orbitale de cœur d'un atome isolé donne lieu à un saut du coefficient d'absorption (dénommé seuil) à l'énergie d'ionisation (trace rouge à droite). En présence d'atomes voisins, l'onde photoélectronique sera rétrodiffusée. L'interférence entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée donne lieu aux modulations XANES et EXAFS du spectre.

qui est caractérisée par de faibles modulations du spectre (figure 1). Dans ce cas, les photoélectrons ont une énergie cinétique élevée et leur section efficace de diffusion sur les atomes environnants est faible. Cela donne lieu à des phénomènes de diffusion unique, et c'est l'interférence entre l'onde photoélectronique éjectée et celle rétrodiffusée sur les atomes avoisinants qui donne lieu aux modulations EXAFS. L'analyse de la région EXAFS est mathématiquement simple et fournit le nombre et la distance des proches voisins autour de l'atome étudié.

En résumé, la spectroscopie d'absorption X présente les avantages suivants : a) elle est sélective de l'élément chimique étudié ; b) elle contient des informations sur la structure électronique des orbitales de valence de l'atome étudié ; c) elle fournit des informations précises sur la coordination de l'atome étudié, c'est-à-dire sur le nombre et la nature de ces proches voisins ; d) elle peut être utilisée dans n'importe quel milieu (liquide, solide, gazeux, désordonné, etc.) ; e) enfin, en ce qui concerne les processus ultrarapides, les échelles de temps ultrabrèves correspondent aux échelles de distance ultracourtes, celles-là même qui sont sondées par la spectroscopie d'absorption X.

Afin d'étudier des processus photoinduits par spectroscopie X, il est intéressant d'utiliser une configuration pompe-sonde, dans laquelle le pulse pompe est un pulse optique qui démarre le processus au temps $t = 0$, et où l'impulsion « sonde » est un pulse ultrabref de rayons X. À l'heure actuelle, les synchrotrons sont les seules sources de rayons X pulsés, accordables en énergie et intenses. Toutefois, la largeur temporelle d'un pulse synchrotron est de 50 à 100 ps. Nous donnons ci-après deux exemples de résultats que nous avons récemment obtenus sur des complexes métalliques de chimie de coordination.

Exemples : application aux complexes de coordination de métaux de transition

Comme premier exemple, nous discuterons du cas des complexes polypyridine de ruthénium, ici le tris-bipyridine de ruthénium, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, qui représente le système modèle de la chimie de coordination et qui est très étudié en raison des applications potentielles dans les recherches sur la

conversion photochimique de l'énergie solaire. Le photocycle du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est donné en figure 2. L'absorption de lumière UV-visible atteint les états singulets excités de transfert de charge du métal au ligand ($^1\text{MLCT}$), qui conduisent par conversion intersystème ultrarapide aux états triplets MLCT et à une relaxation d'énergie dans ces derniers. L'état triplet $^3\text{MLCT}$ le plus bas se dépeuple avec une durée de vie d'environ 500 ns par phosphorescence vers l'état fondamental ^1GS (figure 2, flèche rouge). L'excitation optique induit ainsi plusieurs changements : une oxydation de l'atome de métal, qui devient trivalent ; un changement de spin ; un changement de la symétrie du système (au moins du point de vue des orbitales électroniques) qui passe de trigonale (D_3) à axiale (C_2).

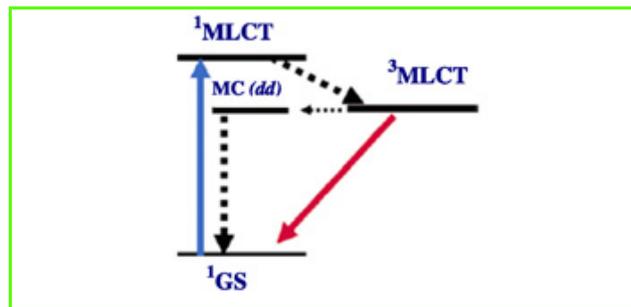


Figure 2 - Photocycle du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ suite à une excitation à 400 nm (flèche bleue) des états singulets de transfert de charge MLCT .

GS : « ground state » ; MLCT : « metal-to-ligand charge transfer » ; MC : « metal centred ».

La figure 3 montre le spectre d'absorption X du complexe dans la région des seuils L_3 ($2p_{3/2}-4d$), ainsi que celui du photoproduit $^3\text{MLCT}$, obtenu 50 ps après l'excitation laser. On constate qu'en effet, il y a un déplacement vers le bleu de la bande principale, reflétant le fait que nous avons oxydé l'atome de ruthénium. Par ailleurs, une nouvelle bande apparaît sur le côté rouge de la bande principale, due à ce que l'orbitale $t_{2g}(4d^6)$, résultant du champ des ligands, perd un électron et que par conséquent, il y a un trou qui peut être rempli par une excitation des orbitales de cœur $2p$. Ces spectres nous ont aussi permis d'observer le seuil d'ionisation des orbitales de cœur $2p$ (voir figure 3) ; il en ressort qu'en raison de l'oxydation de l'atome, même les orbitales de cœur subissant une réorganisation énergétique (les électrons sont en effet fortement corrélés) d'environ 2 eV. Cette énergie est faible par rapport aux énergies absolues des orbitales de cœur, mais elle est importante par rapport à celles de valence. Elle joue aussi un rôle important dans l'estimation de l'excès d'énergie du photoélectron au-dessus du seuil, et cette grandeur est très importante pour la restitution de l'information structurale (figure 1). Finalement, à plus grande énergie, on observe un déplacement bleu des modulations EXAFS, ce qui implique une contraction des liaisons Ru-N dans l'état excité.

L'exemple du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ résume l'ensemble des effets électroniques et structuraux que l'on peut observer sur un complexe moléculaire. Ici toutefois, les changements de structures sont faibles (nous avons estimé la contraction de la liaison Ru-N de 20-40 mÅ). Un cas où les changements structuraux sont beaucoup plus dramatiques est celui du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Les complexes moléculaires du fer divalent (Fe^{II}) jouent un rôle très important en chimie et en biologie, et font l'objet d'études détaillées en raison de leurs propriétés magnétiques. La particularité de ces complexes tient à leur capacité

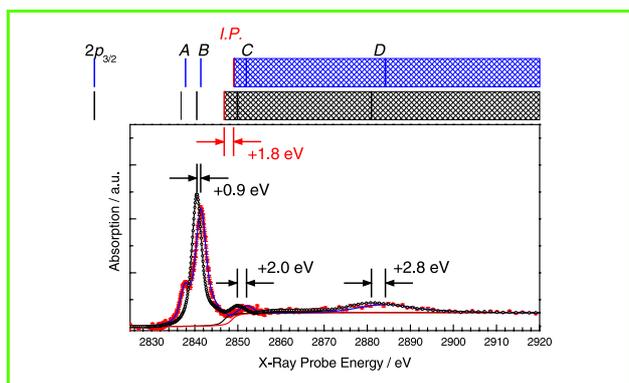


Figure 3 - Comparaison du spectre d'absorption X autour du seuil L_3 du ruthénium dans $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à l'état fondamental (points noirs) et dans l'état excité ${}^3\text{MLCT}$ (points rouges). Le seuil d'ionisation est ajusté par une fonction escalier dans chaque cas.

de passer d'un état de bas spin (singulet) à un état de spin élevé (quintet) par effet de température, de pression ou sous rayonnement. Dans cette famille (dite de complexes « spin-cross-over » ou SCO), le complexe tris-bipyridine de fer $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ représente un exemple où la transition singulet-quintet ne peut être induite que sous rayonnement. L'excitation UV du système atteint les états singulets de transfert de charge ${}^1\text{MLCT}$, à partir desquels une relaxation ultrarapide (< 1 ps) amène le système vers l'état excité le plus bas, de caractère quintet, qui se dépeuple vers l'état fondamental avec une durée de vie de 0,6 ns à température ambiante. La spectroscopie d'absorption X picoseconde est la seule capable de détecter la structure de l'état quintet, à cause de sa courte durée de vie. C'est ce que nous avons réussi à la ligne de lumière MicroXas du synchrotron Swiss Light Source à Villigen (Suisse). Nous avons excité la molécule de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 400 nm, avec une impulsion laser ultrabrève, générant ainsi une population de l'état quintet, et nous avons sondé la structure de l'état excité pendant la durée de vie de ce dernier (0,6 ns) à l'aide d'une impulsion X du synchrotron qui sonde le système autour du seuil d'absorption K du fer. Ceci est idéal puisque nous sommes essentiellement intéressés à la mesure de la distance Fe-N dans le complexe.

La figure 4a montre le spectre d'absorption au voisinage du seuil K du fer du système dans son état fondamental. On y distingue clairement une structure fine XANES proche du seuil, ainsi que des modulations dues à la structure EXAFS aux énergies au-dessus du seuil. La figure 4b montre le spectre différence, enregistré 50 ps après l'excitation laser. Ce spectre reflète clairement les changements de structure entre les états fondamental et excité quintet. Ceci est confirmé par la dépendance temporelle des spectres de différence X (figure 4b) qui reflètent ceux mesurés dans le domaine optique et qui détectent la repopulation de l'état fondamental à partir de l'état quintet.

Nous avons analysé autant la partie XANES que la partie EXAFS et obtenu des résultats concordant en ce qui concerne la structure dans l'état quintet. La partie XANES a été ajustée par une simulation de la diffusion multiple des photoélectrons sur les proches voisins (code MXAN : « full multiple scattering »), avec l'accord visible en figure 4b. Pour la partie EXAFS, nous utilisons une analyse de Fourier des spectres après traitement standard des données (soustraction du fond atomique continu, conversion dans l'espace k , et transformée de Fourier). Ces deux analyses montrent que la liaison Fe-N augmente de 0,2 Å dans l'état

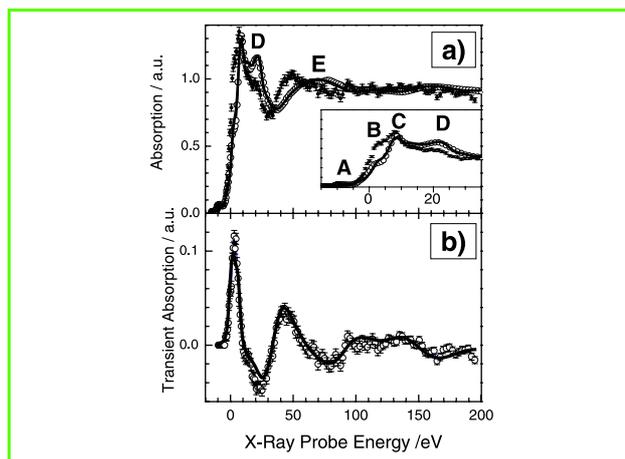


Figure 4 - a) Spectre d'absorption X de l'état fondamental (trace pleine) et quintet (points) du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'encadré montre la structure fine au seuil (XANES). b) Spectre de différence entre l'échantillon non excité et l'échantillon 50 ps après excitation et ajustement théorique (trace pleine). Le zéro de l'abscisse correspond à une énergie de 7 122,5 eV.

quintet. Cette augmentation est due au fait que le système se trouve sur une orbitale antiliante d de l'atome de fer.

La démonstration que la spectroscopie X résolue en temps peut capturer « en vol » la structure d'intermédiaires de réactions photochimiques en phase condensée a aussi été utilisée dans notre groupe sur des composés subissant un transfert de charge intermoléculaire. Nous avons ainsi observé pour la première fois le changement de structure de la couche de solvation dans le cas d'espèces atomiques en solutions électriquement excitées.

Le développement de la méthode du découpage laser (« femtosecond slicing ») permet depuis peu d'extraire des impulsions X femtosecondes du synchrotron. Nous l'avons récemment utilisé pour sonder la dynamique de relaxation vers l'état quintet du fer tris-bipyridine $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, et obtenu des résultats qui sont impossibles à extraire par méthodes optiques, faute d'observables spectroscopiques adéquats. Ce résultat est le premier du genre et démontre la capacité de la spectroscopie X femtoseconde à observer en « temps réel » le mouvement moléculaire en phase liquide.

Pour en savoir plus

- Schoenlein R.W., Chong H.H.W., Glover T.E., Heimann P.A., Leemans W.P., Padmore H.A., Shank C.V., Zholents A.A., Zolotov M.S., Corlett J.S., Femtosecond X-rays from relativistic electrons: new tools for probing structural dynamics, *C.R. Acad. Sci. Paris, série IV*, **2001**, 2, p. 1373.
- Bressler C., Chergui M., Ultrafast X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 1781.
- Gawelda W., Pham V.T., Benfatto M., Zaushytsin Y., Kaiser M., Grolimund D., Johnson S., Abela R., Hauser A., Bressler C., Chergui M., Structural determination of a short-lived iron(II) complex by picosecond X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Letters*, **2007**, 98, p. 057401.



C. Bressler

Christian Bressler et Majed Chergui sont professeurs au Laboratoire de spectroscopie ultrarapide de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.



M. Chergui

* École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de spectroscopie ultrarapide, ISIC, Faculté des Sciences de Base, BSP, CH-1015 Lausanne-Dorigny (Suisse).
Courriels : christian.bressler@epfl.ch, majed.chergui@epfl.ch