

Dynamique nucléaire ultrarapide par spectroscopie d'émission X

Étude de la molécule de chlorure d'hydrogène

Loïc Journal, Stéphane Carniato, Renaud Guillemin, Richard Taïeb
et Marc Simon

Résumé	Cet article présente les principaux résultats obtenus par spectroscopie de diffusion Raman résonante de rayons X sur la molécule de chlorure d'hydrogène. Cette technique repose sur l'analyse en énergie des photons émis après photoexcitation résonante de la molécule. La sensibilité de cette méthode aux effets de dynamique moléculaire induits lors de la photoexcitation sur une échelle de temps aussi courte que la femtoseconde est mise en évidence. Puis il est montré que la sensibilité de cette spectroscopie à l'environnement chimique peut être utilisée pour sonder les effets du champ moléculaire sur les niveaux atomiques.
Mots-clés	Dynamique sub-femtoseconde, émission X, dichroïsme, molécules isolées, champ moléculaire, rayonnement synchrotron.
Abstract	X-ray emission spectroscopy in HCl molecule: angular and dynamics properties This article outlines the main results obtained by resonant Raman X-ray spectroscopy on the hydrogen chloride molecule. The technique is based on the energy analysis of scattered photons after inner-shell photoexcitation of the molecule. This paper highlights the sensitivity of this method to molecular dynamics effects induced after photoexcitation within a timescale as short as a femtosecond. On the other hand, the sensitivity of this spectroscopy to the chemical environment is used to probe the molecular field effects on the atomic levels.
Keywords	Sub-femtosecond dynamics, X-ray emission, dichroism, free molecules, molecular field, synchrotron radiation.

L'étude des processus de recombinaison électronique et du mouvement corrélé des noyaux au sein de systèmes fortement excités a connu un essor important ces deux dernières décennies grâce aux travaux fondamentaux initiés par Ahmed Zewail (prix Nobel de chimie 1999). Ceux-ci portaient sur l'étude de la dynamique moléculaire à l'aide d'impulsion laser « femtoseconde » [1]. L'échelle de temps pertinente pour étudier la dynamique nucléaire au sein de la molécule (vibration ou/et dissociation moléculaire) est de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine de femtosecondes, beaucoup plus longue que le domaine temporel typique du mouvement des électrons dans les atomes et les molécules, avec des temps caractéristiques « sub-femtosecondes », voire même « attosecondes » (10^{-18} s).

Ces mouvements peuvent être observés aujourd'hui grâce aux nouvelles sources de génération d'harmoniques permettant de sonder directement ces dynamiques *via* des expériences pompe/sonde résolues en temps [2]. De telles sources peuvent par exemple servir à obtenir l'image d'une orbitale moléculaire [3]. Les spectroscopies de diffusion élastique ou inélastique résonante des rayons X – ou diffusion Raman résonante des rayons X, « resonant Raman X-ray scattering », RXS – offrent également la possibilité d'explorer, *a posteriori*, la dynamique nucléaire à l'échelle femtoseconde *via* des expériences résolues en énergie, comme l'ont montré récemment Simon *et coll.* [4]. La diffusion résonante est un phénomène d'interaction rayonnement/matière décrit comme un processus du second ordre dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps. Ce méca-

nisme consiste en l'excitation résonante d'un électron d'une couche interne vers un niveau inoccupé, suivie de la relaxation radiative de l'état intermédiaire par émission de photons X. Cette spectroscopie « photon in-photon out », qui repose sur l'analyse en énergie des photons diffusés [5], est une technique extrêmement précieuse pour étudier les propriétés électroniques d'un certain nombre de systèmes, aussi bien en phase solide qu'en phase liquide ou gazeuse. Il faut mentionner par ailleurs l'existence d'une autre voie de désexcitation, non radiative, en compétition avec l'émission X. Celle-ci mène à l'émission d'un électron Auger⁽¹⁾ et laisse la molécule dans un état de charge positif, contrairement au processus de diffusion Raman radiatif où l'état de charge est conservé.

La spectroscopie RXS

La spectroscopie de diffusion Raman résonante est extrêmement sensible aux aspects de dynamique moléculaire initiée lors la photoexcitation résonante. La durée de vie de l'état intermédiaire excité, jouant le rôle d'une « horloge interne », est utilisée comme temps caractéristique pour sonder le mouvement des noyaux [4].

La durée de vie du processus de diffusion Raman dépend principalement de deux facteurs :

- la durée de vie finie Γ de la lacune créée en couche interne lors de l'excitation résonante,
- le désaccord $\Omega = \omega - \omega_0$ entre l'énergie des photons incidents (ω) et l'énergie de la résonance (ω_0). La durée effective τ_{eff} du processus de diffusion s'exprime, dans le

cadre du formalisme RIXS, comme $\tau_{\text{eff.}} = [\Omega^2 + \Gamma^2]^{-1/2}$ (en unité atomique) [6-7].

Dans certains cas de figure (état final avec un trou de valence par exemple), on peut s'affranchir de certaines limitations (élargissement dû à la largeur naturelle) des spectroscopies X plus traditionnelles. En effet, la largeur spectrale est déterminée en partie par la durée de vie de l'état final du système. Dans le cas de l'absorption X, la résolution est par exemple limitée par la courte durée de vie du trou de cœur dans l'état final. La présence d'un trou en couche de valence dans l'état final à l'issue du processus RXS (le trou de cœur est présent uniquement dans l'état intermédiaire) conduit à observer une largeur spectrale inférieure à Γ et fonction principalement de la résolution instrumentale du spectromètre.

Si l'observation expérimentale du processus de diffusion Raman des rayons X est rendue possible grâce au développement des nouvelles sources de rayonnement synchrotron de troisième génération, la description théorique de la dynamique ultrarapide est permise grâce aux outils et méthodes de simulations numériques permettant d'une part la modélisation précise de la topologie des surfaces de potentiel des différents états impliqués dans le processus de diffusion, et d'autre part la description de la propagation du paquet d'ondes le long de la surface d'énergie potentielle à l'aide du concept de durée effective du processus de diffusion [6, 8].

Étude de la molécule HCl

À titre d'exemple, nous avons étudié la molécule simple de chlorure d'hydrogène ($\Gamma_{1s} \sim 1$ fs). Le processus de photoexcitation résonante correspondant à l'excitation d'un électron d'un niveau de cœur vers un état vide se manifeste dans la molécule HCl par la promotion d'un électron de la couche 1s du chlore vers l'orbitale moléculaire antiliante (LUMO) $6\sigma^*$. L'état électronique ainsi atteint présente un caractère dissociatif. Deux canaux de recombinaison électronique par voie radiative sont alors ouverts. La première voie est la diffusion élastique au cours de laquelle

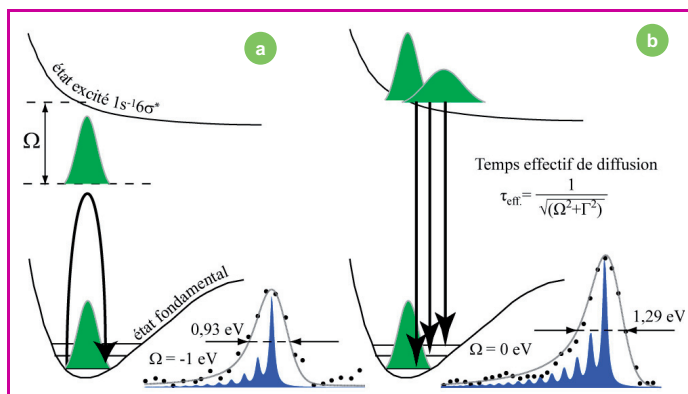


Figure 1 - Courbes d'énergie potentielle (état fondamental et premier état excité en couche interne $1s^{-1}6\sigma^*$), calculées *ab initio* par la méthode des fonctionnelles de la densité (DFT), impliquées dans le processus de diffusion élastique pour deux valeurs différentes de Ω .

Lorsque $\Omega = 0$, la durée du processus de diffusion est maximum et égale à $1/\Gamma$ (~ 1 fs) et le paquet d'ondes a le temps de se propager le long de la courbe de potentiel de l'état intermédiaire. Si $\Omega < 0$, le temps effectif du processus est alors plus court et le paquet d'ondes n'a plus le temps de se propager dans l'état intermédiaire. Dans ce dernier cas, moins d'états vibrationnels de l'état électronique fondamental sont peuplés comme on peut le voir sur les résultats expérimentaux. Les simulations, en bleu (non convoluées à la fonction instrumentale) et en trait gris (après convolution) reproduisent très bien les données expérimentales.

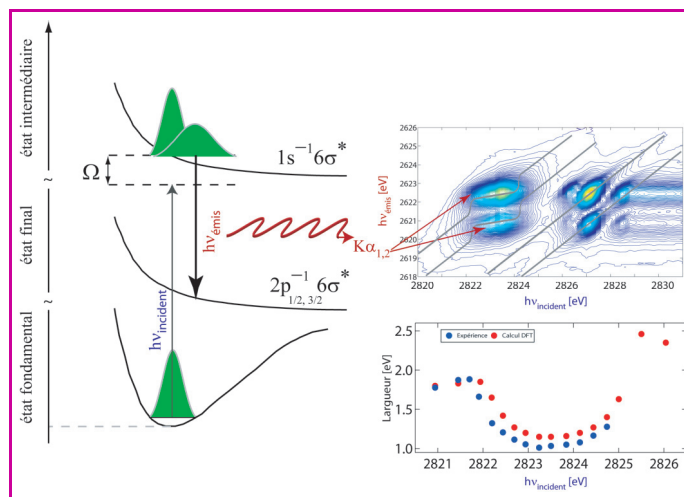


Figure 2 - À gauche : courbes d'énergie potentielle pour les trois principaux états mis en jeu dans le processus d'émission X résonante $K\alpha$ (transition $1s^{-1} \rightarrow 2p^{-1}$). À droite : spectre 2D de l'émission $K\alpha$ autour du seuil Cl K.

L'intensité est tracée en fonction de l'énergie des photons incidents (échelle du bas) et de l'énergie des photons diffusés (échelle de gauche). Les lignes grises sur le spectre 2D sont les courbes de dispersion pour les différents états intermédiaires impliqués dans le processus de diffusion montrant un comportement non linéaire pour le premier état excité. La largeur de la raie $K\alpha$ est tracée en dessous du spectre 2D en fonction de l'énergie incidente. Les points rouges résultent d'un calcul DFT *ab initio*, les points bleus sont les résultats expérimentaux.

l'électron localisé sur l'orbitale $6\sigma^*$ participe directement au comblement de la lacune créée en couche interne.

Dans ce cas, le caractère dissociatif de l'état excité intermédiaire conduit à l'allongement de la liaison H-Cl, illustré par le déplacement du paquet d'ondes (voir *figure 1*). Cette dynamique est contrôlée par la durée de vie effective du processus de diffusion $\tau_{\text{eff.}}$. La forme du pic élastique va ainsi dépendre du choix de Ω , permettant le contrôle de la durée du processus de diffusion *via* l'énergie d'excitation. Nous avons ainsi pu observer une dynamique moléculaire – avec une élévation de la liaison de 0,1 Å en 1 fs – démontrant la sensibilité de cette méthode à des dynamiques sur des échelles de temps aussi courtes.

Le second canal ouvert correspond à un processus de diffusion inélastique, où un électron de cœur de la couche 2p vient combler la lacune présente en couche 1s (également appelé raie d'émission $K\alpha$), laissant le système dans l'état final $2p^{-1}6\sigma^*$ en présence de deux électrons célibataires (un électron de cœur 2p et un électron de valence dans la LUMO $6\sigma^*$). Notons que dans ce processus, l'électron localisé sur l'orbitale $6\sigma^*$ est appelé « électron spectateur ».

La manifestation de la dynamique des noyaux est alors observée à travers l'analyse des spectres d'émission $K\alpha$ (voir *figure 2*). Cette dynamique se traduit notamment par une dispersion (écart entre l'énergie du photon émis et l'énergie du photon incident) non linéaire du profil spectral et un rétrécissement de la raie $K\alpha$ au sommet de la résonance. Dans ces conditions en effet, le temps effectif de diffusion est suffisamment long ($\tau_{\text{eff.}} \sim 1$ fs au seuil Cl K) pour que le mouvement nucléaire ait lieu avant le comblement de la lacune en couche interne 1s. Du fait de la loi de conservation, l'énergie potentielle est transformée sous forme d'énergie cinétique pendant l'allongement de la molécule, provoquant une diminution de l'énergie du photon diffusé et une déviation sensible à la linéarité de la courbe de dispersion. En outre, il est intéressant de souligner que la largeur à mi-hauteur des raies $K\alpha$ présente un minimum pour une énergie de photon

accordée sur l'énergie de résonance de la transition Cl $1s \rightarrow 6\sigma^*$. Ce phénomène a été interprété très simplement en considérant que les états $1s^{-1}6\sigma^*$ et $2p^{-1}6\sigma^*$ sont caractérisés par des surfaces de potentiel quasi-parallèles. Dans ces conditions, la transition entre les états $1s^{-1}6\sigma^* \rightarrow 2p^{-1}6\sigma^*$, à n'importe quelle distance internucléaire, a la même énergie et conduit à observer une raie $K\alpha$ de largeur Γ .

Au contraire, loin de l'excitation résonante, le temps de diffusion devient court, limitant ainsi le mouvement nucléaire et conduisant de fait au rétablissement d'un comportement linéaire de la loi de dispersion de la raie d'émission $K\alpha$. Ces effets sont particulièrement visibles dans nos données sur HCl (voir figure 2), où la durée de vie du trou Cl K de 1 fs autorise l'observation de cette dynamique. Elle illustre bien les caractéristiques moléculaires des spectres d'émission X et leur forte corrélation avec les courbes d'énergie potentielle calculées *ab initio*, parallèles dans les états intermédiaires et finals. Un accord spectaculaire entre les données expérimentales et théoriques est notamment obtenu lorsque les effets d'interférences faisant suite à l'excitation cohérente des différents états électroniques sont explicitement pris en compte [7].

Sensibilité à l'environnement chimique

La spectroscopie RXS présente également une sélectivité chimique permettant d'obtenir des informations sur l'environnement de l'atome sondé dans le système moléculaire, en particulier à travers la mise en évidence des effets du champ moléculaire sur les niveaux de cœur. En effet, dans l'atome, l'ionisation du niveau de cœur Cl 2p conduit, pour des énergies de photons bien au-delà du seuil d'ionisation, à l'observation de deux composantes spin-orbite (SO), dénommées $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, avec un rapport statistique $R = 2:1$. L'origine de ce dédoublement est le couplage spin-orbite entre les moments angulaires et de spin de l'électron de cœur 2p. Dans le cas de la photoionisation moléculaire, l'environnement chimique de l'atome affecte la densité électronique (le bien connu « déplacement chimique ») et conduit à une modification sensible du rapport spin-orbite. Ces effets ont pu être mesurés grâce à l'analyse des spectres d'émission $K\alpha$ résolus en polarisation, comme illustré dans la figure 3, pour deux valeurs de l'angle θ entre les polarisations incidentes et diffusées. Les valeurs expérimentales mesurées ($R_{0^\circ} = 1,22$ et $R_{90^\circ} = 1,42$) indiquent une déviation significative par

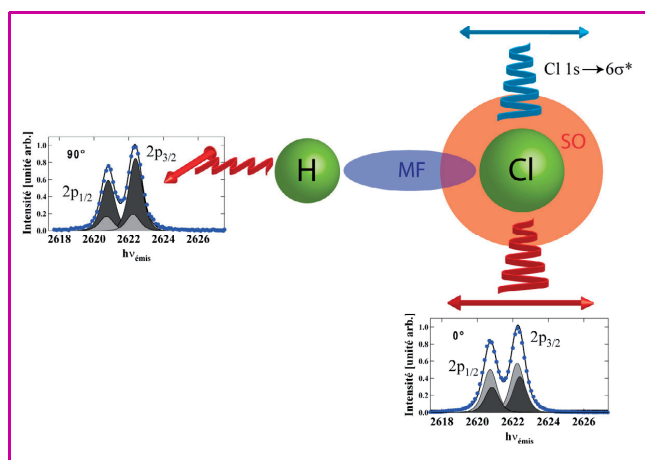


Figure 3 - Principe du dichroïsme linéaire en émission.

Les spectres d'émission X résonante $K\alpha$ sont enregistrés pour différentes valeurs θ de l'angle entre les polarisations incidentes (en bleu) et diffusées (en rouge). La variation du rapport entre les deux composantes spin-orbite varie de $R = 1,42$ à 0° jusque $R = 1,22$ à 90° suivant une loi en $\cos^2(\theta)^2$.

rapport à l'atome isolé (2:1). Une analyse théorique prenant en compte explicitement le couplage spin-orbite ainsi que les interactions coulombienne et d'échange entre électrons célibataires [9-10] a permis de montrer la levée de dégénérescence des niveaux spin-orbite $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ en deux sous-composantes, chacune incluant les états non relativistes $2p_z6\sigma^*$ et $2p_{x,y}6\sigma^*$. L'analyse en polarisation permet de déterminer aussi bien expérimentalement que théoriquement et avec précision les poids des sous-composantes $2p_z6\sigma^*$ et $2p_{x,y}6\sigma^*$ au sein des composantes SO $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, donnant des informations directes sur le rôle du champ moléculaire.

Conclusion

Nous avons finalement montré que la spectroscopie RXS est un outil puissant pour suivre la dynamique nucléaire sur une échelle de temps sub-femtoseconde, conduisant, à l'aide de la théorie, à des informations sur les surfaces d'énergie potentielle des états impliqués dans le processus de diffusion. Cette technique permet de sonder également l'environnement chimique d'un atome donné au sein de l'édifice moléculaire. L'utilisation de cette technique couplée à un laser IR, pour préparer la molécule dans un état vibrationnel donné, permettra de réaliser des expériences pompe-sonde résolues en fréquence qui offriront un nouvel outil pour cartographier les surfaces d'énergie potentielle [11]. On peut également mentionner l'utilisation possible des nouvelles sources de rayons X ou XUV ultracourtes, telles que le laser X à électrons libres (XFEL) ou la génération d'harmoniques, pour effectuer des mesures de dynamique ultrarapide résolues en temps [12]. Cette étude a été étendue à des systèmes moléculaires plus complexes, en particulier à des molécules chlorées (CFC/HCFC) et soufrés (OCS, CS_2 , $H_2S...$).

Note et références

- (1) Pendant l'absorption d'un photon X, un électron d'une couche interne est promu vers une orbitale inoccupée ou éjecté dans le continuum. Deux processus de relaxation sont en compétition : la fluorescence X et l'effet Auger. Lors de l'effet Auger, deux électrons de couche moins profonde participent : un électron vient combler la lacune profonde et un autre électron est éjecté dans le continuum.
- [1] Zewail A., *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, p. 5660.
- [2] Scrinzi A., Yu Ivanov M., Kienberger R., Villeneuve D.M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2006**, *39*, p. R1-R37.
- [3] Itatani J., Levesque J., Zeidler D., Niikura H., Pépin H., Kieffer J., Corkum P., Villeneuve D.M., *Nature*, **2004**, *432*, p. 867.
- [4] Simon M., Journal L., Guillemin R., Stolte W.C., Minkov I., Gel'mukhanov F., Salek P., Agren H., Carniato S., Taïeb R., Hudson A.C., Lindle D.W., *Phys. Rev. A*, **2006**, *73*, p. 020706(R).
- [5] Journal L., El Khoury L., Marin T., Guillemin R., Carniato S., Avila A., Delaunay R., Hague C.F., Simon M., *Rev. Sci. Instrum.*, **2009**, *80*, p. 093105.
- [6] Gel'mukhanov F., Agren H., *Phys. Rep.*, **1999**, *312*, p. 87.
- [7] Kavčić M., Žitnik M., Bučar K., Mihelić A., Carniato S., Journal L., Guillemin R., Simon M., *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, p. 113004.
- [8] Gel'mukhanov F., Salek P., Privalov T., Agren H., *Phys. Rev. A*, **1999**, *59*, p. 380.
- [9] Guillemin R., Carniato S., Stolte W.C., Journal L., Taïeb R., Lindle D.W., Simon M., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, p. 133003.
- [10] Carniato S., Guillemin R., Stolte W.C., Journal L., Taïeb R., Lindle D.W., Simon M., *Phys. Rev. A*, **2009**, *80*, p. 032513.
- [11] Carniato S., Taïeb R., Guillemin R., Journal L., Simon M., Gel'mukhanov F., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *439*, p. 402.
- [12] Drescher M., Hentschel M., Kienberger R., Ulberacker M., Yakovlev V., Scrinzi A., Westerwalbesloh T.H., Kleineberg U., Heinzmann U., Krausz F., *Nature*, **2002**, *419*, p. 803.



L. Journal



S. Carniato



R. Guillemin



R. Taïeb



M. Simon

Loïc Journal est maître de conférences, Stéphane Carniato, professeur des universités, Renaud Guillemin, chargé de recherche, et Richard Taïeb et Marc Simon (auteur correspondant), directeurs de recherche, au Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie*.

* Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, UMR 7614 CNRS/UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05. Courriel : marc.simon@upmc.fr