Dynamique atomique à l'échelle subpicoseconde : état de l'art

A. Rousse

*Laboratoire d'Optique Appliquée, ENSTA, UMR 7639 du CNRS, École Polytechnique,
Chemin de la Hunière, 91761 Palaiseau, France*

Résumé : Ces trois dernières années ont été déterminantes dans la course à la résolution temporelle subpicoseconde appliquée à l'étude de la dynamique de structures transitoires. Un état de l'art dans ce domaine est présenté à partir des récents résultats obtenus en diffraction X et en diffraction d'électrons ultrarapides.

1. INTRODUCTION

L'étude des structures transitoires subpicosecondes nécessitent d'explorer un domaine où les approximations usuelles de physique et de chimie ne sont plus valides. La simulation numérique est actuellement le seul recours à la compréhension microscopique de phénomènes qui ne sont pas accessibles directement par les expériences. Des efforts théoriques importants sont actuellement menés à travers le monde. Les informations transitoires obtenues avec une telle résolution temporelle sont inestimables pour la compréhension des propriétés physiques élémentaires de matériaux et des réactions biochimiques. Au cours de ces processus dynamiques ultra brefs (transition de phase, dissociation, isomérisation) [1-3], la technique de diffraction X « femtoseconde » permettrait de visualiser pour la première fois des déplacements atomiques ultrarapides avec une échelle de temps qui est celle de ces processus. Cet outil apparaît comme un moyen de diagnostic indispensable ouvrant la voie, dans plusieurs disciplines scientifiques, à de nouveaux axes de recherches. Au LOA, nous voulons développer les techniques expérimentales de physique permettant d'accéder à ces nouveaux régimes et appliquer cette technique en science des matériaux ainsi qu'en biologie, deux autres axes de recherche majeurs de notre laboratoire.

Les propriétés de diffusion des électrons et des rayons X sur de la matière totalement ordonnée (cristal) ou faiblement ordonnée (liquide et gaz) peuvent directement révéler sa structure à une résolution spatiale atomique. Le rayonnement X (keV) diffuse principalement avec les électrons internes des atomes. Les interférences entre les ondes électromagnétiques produites par l'ensemble de ces centres de diffusion – placés de manière périodique dans le cristal – produisent un diagramme de diffraction qui est très sensible à la structure atomique. Des avancées significatives ont été réalisées ces trois dernières années vers la résolution temporelle picoseconde et sub-picoseconde [4]. L'avènement des systèmes laser ultra brefs est bien sur l'élément moteur de cette petite révolution. En moins de 20 ans, la résolution temporelle a augmenté de plus de 5 ordres de grandeur, principalement grâce au développement des sources de rayonnement X produites par plasma laser. Cependant, nous allons montrer dans cet article que seules des structures très simples peuvent actuellement être analysées. Le challenge des années à venir est certainement d'étendre ces techniques à l'étude des systèmes complexes telles les protéines.

Au contraire du rayonnement X, les électrons interagissent directement avec le noyau de l'atome par diffusion élastique. Etant plus élevé de plusieurs ordres de grandeur que la diffusion du rayonnement X, ce processus est efficacement utilisé lors de l'analyse de structures en phase gazeuse. De même que la diffraction du rayonnement X, l'intérêt de la diffraction d'électrons en phase gazeuse a été très tôt admis pour l'analyse des structures moléculaires dans leur état fondamental [4, 5]. La première étude d'états excités transitoires a commencé il y a 25 ans avec un faisceau d'électrons accélérés à 10 keV dont la durée d'impulsion était égale à 1 μ s. Des résolutions temporelles beaucoup plus importantes sont devenues accessibles grâce au développement des sources d'électrons picosecondes produites à la surface de photocathodes par des impulsions lasers ultra brèves. La diffraction d'électrons est également très

utilisée pour caractériser la dynamique atomique à la surface d'échantillon solide. La profondeur de pénétration d'électrons de quelques centaines d'eV est limitée à 10 Å alors que des électrons de quelques dizaines de keV peuvent sonder plusieurs couches atomiques. Des expériences récentes ont été réalisées dans ce domaine avec une résolution temporelle de quelques picosecondes [4].

2. RESOLUTION TEMPORELLE ULTRABREVE

Pour atteindre la résolution temporelle sub-picoseconde, soit la source de rayonnement X (d'électrons) est ultra brève pour figer la matière à un instant de son évolution, soit le détecteur lui-même possède cette résolution temporelle. C'est le cas des caméras à balayage de fente dont le principe est le suivant. Sur une photocathode, le signal à analyser est converti en un faisceau d'électrons qui est accéléré à quelques dizaines de keV et dévié par un champ électrostatique généré par une rampe de tension. La résolution temporelle est principalement limitée par la dispersion initiale de l'énergie électronique à la photocathode (Δt_p), l'élargissement temporel du paquet d'électrons soumis à la répulsion coulombienne lors de sa propagation, le temps de transit dans les optiques de focalisation électronique et l'arrangement expérimental. Le tableau 1 rassemble les limites actuelles de cette technologie. Des champs d'extraction élevés des photoélectrons (27 kV/mm) peuvent limiter l'influence de Δt_p . Par contre, la résolution des équations de la dynamique d'un paquet d'électron soumis à la répulsion coulombienne montre qu'une résolution temporelle subpicoseconde ne sera possible qu'avec seulement quelques électrons dans le faisceau. Des détecteurs très sensibles comme les CCD doivent être utilisés dans ce cas. Une résolution temporelle de l'ordre de 300 fs -pour une seule acquisition- semble accessible dans les prochaines années. Cependant, le principal inconvénient de cette technique est la très faible efficacité du système (0.1 %). Le fait que les expériences de diffraction à très haute résolution temporelle soient à faible rapport signal/bruit, l'accumulation sur des centaines de tirs est nécessaire afin d'obtenir un signal exploitable. La synchronisation de cette caméra avec le reste de l'expérience (faisceau laser d'excitation de l'échantillon notamment) s'effectue avec un "jitter" temporel, entraînant une perte de résolution temporelle (typiquement autour de la picoseconde) [4, 6, 7]. Cette technique n'a, pour l'instant, pas permis de réaliser des expériences de diffraction X subpicoseconde.

Table 1 : Résolution temporelle actuelle des caméras à balayage de fente.

Problème	Limite actuelle
Dispersion d'énergie (Δt_p)	$\Delta T=5 \text{ eV} \rightarrow 260 \text{ fs}$ $\Delta T=0.5 \text{ eV} \rightarrow 55 \text{ fs}$
Effet de charge d'espace	0 fs
Temps de transit	$\Delta T=5 \text{ eV} \rightarrow 140 \text{ fs}$ $\Delta T=0.5 \text{ eV} \rightarrow 30 \text{ fs}$
Focalisation	263 fs
Résolution temporelle totale	$\Delta T=5 \text{ eV} \rightarrow 478 \text{ fs}$ $\Delta T=0.5 \text{ eV} \rightarrow 276 \text{ fs}$

3. DIFFRACTION ULTRARAPIDE AVEC LE RAYONNEMENT X

Plusieurs techniques sont développées actuellement à travers le monde. Les plasmas produits par l'interaction d'une impulsion laser intense de 100 fs avec une cible solide sont de bons candidats pour générer des sources de rayonnement X subpicosecondes [8-11]. Pour des puissances laser crêtes autour de 10^{17} W/cm^2 , le processus non-linéaire "d'absorption résonnante" accélère une partie des électrons du

plasma jusqu'à des énergies de 10 keV. Ces électrons sortent de la zone d'interaction et perdent leur énergie en ionisant les électrons des couches internes des atomes de la cible solide. Le retour à l'équilibre produit un rayonnement X - K_{α} intense et monochromatique. Grâce à une collaboration avec le laboratoire LULI, l'efficacité de cette source a maintenant atteint $7 \cdot 10^{-5}$ et 10^9 photons/str/tir à 7.12 Å [10, 11]. La durée du rayonnement X ainsi produit ne devrait pas être supérieure à 100 fs. L'Université de Californie à Irvine utilise une méthode analogue au principe de fonctionnement de la caméra à balayage de fente [12]. Un paquet de photoélectrons est produit sur une photocathode par un laser ultra bref. Ces électrons sont ensuite accélérés jusqu'à quelques dizaines de keV et focalisés sur une anode pour y produire du rayonnement K_{α} . Ce système permet actuellement de produire 10^4 photons/str en quelques picosecondes. La durée du flash de rayonnement X est limitée par les effets de charge d'espace lors du transport du faisceau d'électrons. De son côté, la technique associée au rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération ne va pas permettre d'atteindre des durées d'impulsions inférieures à quelques dizaines de picosecondes [4]. A l'ESRF, les flashes de rayonnement X collimatés de 50 ps contiennent actuellement 10^7 photons à 8 keV et 10^{11} photons dans la bande spectrale 7-11 keV. La diffusion Thomson d'une impulsion laser de 100 fs avec le faisceau d'électrons de ces instruments peut produire des flashes X beaucoup plus courts au détriment du rendement de conversion. A l'ALS, 10^5 photons collimatés à 30 keV sont produits dans une large temporelle de 300 fs [13].

Les premières expériences de diffraction X subpicosecondes et picosecondes ont été réalisées sur des échantillons solides simples, excités par une impulsion laser visible de 100 fs, et sondés par le 1^{er} ordre de diffraction X de Bragg. Le faisceau laser d'excitation et le flash X sont parfaitement synchronisés puisqu'ils sont produits par le même système laser. La durée de l'impulsion X donne la résolution temporelle à laquelle la dynamique atomique est analysée. La tableau 2 reporte les expériences réalisées avec les sources X subpicosecondes existantes. Elles ont été réalisées dans le cadre de l'étude du processus de fusion ultrarapide (< 1ps) non thermique de matériaux semiconducteurs [14].

Table 2 : Expériences de diffraction X ultrarapides.

	UCSD [15]	UCI [16]	BERKELEY [17]	LOA [18]
Source X	Laser-plasma	Diode X	Diffusion Thomson	Laser-plasma
Résolution temporelle	100 fs	few ps	300 fs	100 fs
Echantillon	GaAs (111)	Au (cristal)	InSb (111)	Langmuir-Blodgett
Processus observé	Phonon Dilatation du réseau	Phonon Dilatation du réseau	Phonon Dilatation du réseau Désordre ?	Répulsion électrostatique Désordre
Temps de réponse du processus observé	10 ps	50 ps	40 ps < qq ps ?	0.6 ps

Le dispositif expérimental du LOA est présenté sur la figure 1. Nous avons sondé un film organométallique de Langmuir-Blodgett soumis à une excitation laser ultra brève intense (entre 1.8 J/cm² et 26.7 J/cm²). Nous avons montré que lorsque l'échantillon est froid, l'intensité du signal de diffraction X est maximale. Le désordre induit dans la structure par l'excitation laser détruit le signal de diffraction X en un temps caractéristique de 600 fs à 4 ps pour le flux le plus faible du faisceau laser de perturbation. Cette baisse de l'intensité du rayonnement X diffracté est attribuée à un déplacement de quelques angströms des atomes de cadmium par rapport à leur position d'équilibre. Ce désordre induit dans la structure est observé bien avant que l'échantillon ne se dilate (expériences à UCSD, UCI, Berkeley) et ne se détruise suite au chauffage thermique du laser. L'expérience réalisée au LOA montre qu'une source de rayonnement X produite par l'interaction laser-plasma est capable de suivre l'évolution temporelle de processus atomiques simples ayant une durée de vie inférieure à la picoseconde.

Figure 1. Système expérimental pour l'expérience de diffraction X au LOA.

4. DIFFRACTION ULTRARAPIDE AVEC LES ELECTRONS

La production de paquets d'électrons subpicosecondes tire profit du développement important de la technologie des caméras à balayage de fente [19-23]. Ils sont produits à partir d'impulsions lasers ultra brèves focalisées sur des photocathodes polarisées négativement. Les photoélectrons éjectés sont collectés, accélérés jusqu'à des énergies de quelques dizaines de keV et focalisés sur l'échantillon. La figure 2 présente les résultats obtenus à CALTECH avec cette technologie. Un élargissement temporel de 3 ps est déjà généré pour 1000 électrons contenus dans le faisceau dû aux effets de charge d'espace [19]. Une résolution temporelle inférieure à la picoseconde peut être obtenue, mais le nombre d'électrons très faible rend l'analyse du signal transitoire délicate.

Les diagrammes de diffraction en phase gazeuse sont constitués d'anneaux concentriques dont l'analyse de Fourier des différents rayons permet la détermination des distances internucléaires des molécules en solution. A l'université de californie CALTECH, cette technique a permis pour la première fois de suivre l'évolution des distances internucléaires C-I et I-I lors de la photodissociation de la molécule CH_2I_2 par une impulsion laser visible ultra brève [19].

Figure 2 . Elargissement temporel du faisceau en fonction du nombre d'électrons (résultats CALTECH [19]).

5. PERSPECTIVES

Le challenge important pour la diffraction d'électrons est de démontrer qu'il est possible d'utiliser expérimentalement des résolutions temporelles inférieures à la picoseconde. En ce qui concerne la diffraction X ultrarapide sur des cristaux, le flux X actuel des sources ultra brèves ne permet pas l'étude de matériaux constitués d'éléments légers. De plus, l'étude de structures complexes nécessite l'analyse de plusieurs centaines de réflexions de Bragg simultanément. L'utilisation potentielle des sources X produites par l'interaction d'un laser ultra bref et intense avec un plasma dans ce domaine est ainsi assujettie au développement de nouvelles géométries de diffraction X [24].

Références

- [1] J. L. Martin, A. Migus, G. A. Mourou, and A. H. Zewail, in *Series in Chemical Physics*, edited by H. K. V. Lotsch (Springer-Verlag, 1993), Vol. 55.
- [2] P. F. Barbara, J. G. Fujimoto, W. H. Knox, and W. Zinth, in *Springer series in chemical physics*, edited by F. P. Schäfer (Springer-Verlag, 1996), Vol. 62.
- [3] P. F. Barbara, W. H. Knox, G. A. Mourou, and A. H. Zewail, in *Springer series in chemical physics*, edited by F. P. Schäfer (Springer-Verlag, Berlin, 1994), Vol. 60.
- [4] J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis, *Time-resolved Diffraction* (Clarendon - Press, Oxford, 1997).
- [5] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pederson, Q. Liu, and A. H. Zewail, *Nature* **355**, 66 (1992).
- [6] J. Larsson, Z. Chang, E. Judd, P. J. Schuck, R. W. Falcone, P. A. Heimann, H. A. Padmore, H. C. Kapteyn, P. H. Bucksbaum, M. M. Murnane, R. W. Lee, A. Machacek, J. S. Wark, X. Liu, and B. Shan, *Optics Letters* **22**, 1012 (1997).
- [7] J. Larsson, P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, P. J. Schuck, P. H. Bucksbaum, R. W. Lee, H. A. Padmore, J. S. Wark, and R. W. Falcone, *Applied Physics A* **66**, 587 (1998).
- [8] J. C. Kieffer and et al, *Phys. Fluids B* **5**, 2676 (1993).
- [9] M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, M. D. Rosen, and R. W. Falcone, *Science* **251**, 531 (1991).
- [10] A. Rousse, P. Audebert, J. P. Geindre, F. Fallières, J. C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, and A. Antonetti, *Phys. Rev. E* **50**, 2200 (1994).
- [11] S. Bastiani, A. Rousse, J. P. Geindre, P. Audebert, C. Quoi, G. Hamoniaux, A. Antonetti, and J. C. Gauthier, *Phys. Rev. E* **56**, 7179 (1997).
- [12] I. V. Tomov, P. Chen, S. H. Lin, and P. M. Rentzepis, in *Time-resolved Diffraction*, edited by J. R. Helliwell and P. M. Rentzepis (Clarendon - Press, Oxford, 1997), Vol. 2, p. 1.
- [13] R. W. Schoenlein, *Science* **274**, 236 (1996).
- [14] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 454 (1983).
- [15] T. Guo, C. Rose-Petruck, R. Jimenez, F. Ràski, J. A. Squier, B. C. Walker, K. Wilson, and C. P. J. Barty, in *proceedings of the SPIE, San Diego, 1997*, edited by A. Kyrala and J. C. Gauthier, SPIE Vol. 3157, p. 84.
- [16] P. Chen, V. Tomov, and P. M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.* **104**, 1001 (1996).
- [17] A. H. Chin, R. W. Schoenlein, T. E. Glover, P. Balling, W. P. Leemans, and C. V. Shank, in *proceedings of the Ultrafast Phenomena XI, 1998*, edited by , Vol. , p. .
- [18] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P. A. Albouy, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, E. Foerster, J. L. Martin, and A. Antonetti, *Nature* **390**, 490 (1997).
- [19] J. C. Williamson, J. Cao, H. Ihee, and H. Z. Frey, A.H., *Nature* **386**, 159 (1997).
- [20] H. Niu and W. Sibbett, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1830 (1981).
- [21] V. A. Lobastov, J. D. Ewbank, L. Schäfer, and A. A. Ischenko, *Rewiew of scientific instruments* **69**, 2633 (1998).
- [22] M. Dantus, S. B. Kim, C. Williamson, and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **98**, 2782 (1994).
- [23] W. L. Faust, D. L. Monts, and L. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 550 (1988).
- [24] A. Rousse, C. Rischel, J. L. Martin, and J. C. Gauthier, *J. Phys. Chem.* **to be published** (1999).