

Migration de charge ultra-rapide survivant à la dynamique nucléaire : exemple de la molécule de benzène

V. Despré¹, A. Marciniak¹, C. Schouder¹, V. Loriot¹, M. C. E. Galbraith², A. Rouzée², M. J. J. Vrakking², A. I. Kuleff³, F. Lépine¹

¹ Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5306, 10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex, France

² Max-Born-Institut, Max Born Strasse 2A, D-12489 Berlin, Germany

³ Theoretische Chemie, PCI, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg, Germany
victor.despre@univ-lyon1.fr

Le mécanisme ultra-rapide dit de migration corrélée de charge est induit uniquement par la corrélation électronique [1]. Il se caractérise par une dynamique purement électronique intervenant à des échelles de temps plus courtes que celle du mouvement nucléaire. Bien que prédit depuis plus de quinze ans, par L. Cederbaum et al. [2], ce type de dynamique n'a jamais pu être observé expérimentalement malgré les avancées récentes réalisées dans le domaine de la physique attoseconde moléculaire [3]. Les difficultés liées à l'observation de ce mécanisme ne sont pas uniquement d'ordre technique mais également fondamentales. L'une des raisons principales rendant difficile la réalisation d'une expérience mettant en évidence ce phénomène est le fait que la dynamique nucléaire intervenant au sein de la molécule étudiée conduit à une perte de cohérence et à une destruction de la migration de charge. Il est donc nécessaire d'identifier un système modèle adapté à une étude expérimentale de ce mécanisme.

Dans ce cadre, nous avons examiné la molécule de benzène [4]. Cette molécule, se présentant sous la forme d'un unique conformer, est facilement utilisable au sein d'une expérience. Notre étude a montré que l'ionisation instantanée de l'orbitale $1a_{2u}$ de la molécule de benzène mène à une migration de charge d'une période proche d'une femtoseconde. Cette migration de charge est une dynamique de « respiration » entre le cycle de carbone et les atomes d'hydrogène. La Figure 1 présente l'évolution de la densité de trou lors de cette dynamique.

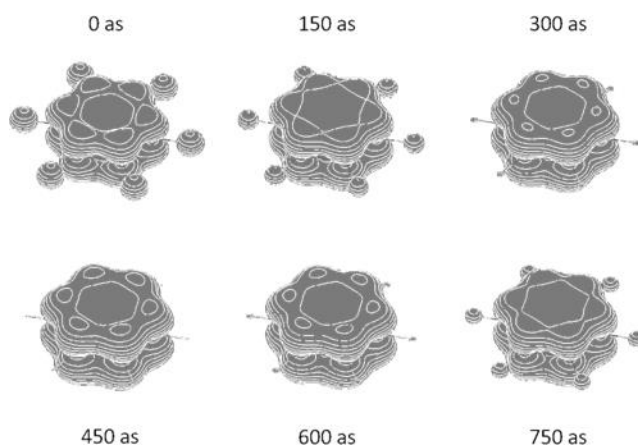


Figure 1: Évolution de la densité de trou résultant de l'ionisation instantanée de l'orbitale $1a_{2u}$ de la molécule de benzène.

Nous avons analysé l'impact de l'ensemble des modes propres de vibration de la molécule de benzène sur la migration de charge attoseconde présentée précédemment. Il est apparu que pour la grande majorité des modes propres de vibrations l'impact se limitait à une légère fluctuation de la période d'oscillation. Une moyenne réalisée pour un ensemble de géométrie a révélé que cette dynamique survivait au mouvement nucléaire pendant plusieurs oscillations rendant son observation expérimentale possible. Notre analyse a ainsi montré que la molécule de benzène constitue une molécule modèle idéale pour l'étude des migrations de charge.

Enfin, nous nous sommes intéressés au mécanisme de migration de charge au sein de différentes molécules présentant des cycles benzéniques afin de tester la résilience de cette dynamique. Une série d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) a été examinée. Nous avons observé des dynamiques proches de celles observées pour le benzène. Ces molécules ont été choisies pour leurs importances dans le domaine de l'astro-chimie [5]. Nous avons enfin étudié une molécule d'intérêt biologique, la phénylalanine. De nouveau, une dynamique semblable à celle observée pour la molécule de benzène a pu être identifiée. La possibilité d'identifier des dynamiques de migrations de charge semblables dans des molécules possédant une caractéristique commune est prometteuse quant à la possibilité d'utiliser les migrations de charge dans le développement de l'électronique moléculaire.

[1] Kuleff, A. I., Cederbaum, L. S.: Ultrafast Correlation-Driven Electron Dynamics. *J. Phys. B* 2014, 47, 1240021-12400212.

[2] Cederbaum, L. S., Zobeley, J.: Ultrafast Charge Migration by Electron Correlation. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 307, 205-210.

[3] Lépine, F., Ivanov, M. Y., Vrakking, M. J. J.: Attosecond Molecular Dynamics : Fact or Fiction? *Nature Photonics*, 8, 195-204 (2014).

[4] Despré, V., Marciniak, A., Lorient, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., Kuleff, A. I.: Attosecond Hole Migration in Benzene molecules Surviving Nuclear Motion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 426-431.

[5] Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M. C. E., Klei, J., Yang, C.-H., Smeenk, A. T. L., Lorient, V., Nagaprasad Reddy, S., Tielens, A. G. G. M., Mahapatra, S., Kuleff, A. I., Vrakking, M. J. J., Lépine, F.: XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Accepté pour publication dans Nature Communication.*