

Simulation numérique de H_3^{++} et H_2^+ en champ laser intense

par

Jonathan Ruel

mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du grade de
maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 1997



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-40623-7

Le 5 mai 1998, le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Serge Lacelle
Département de chimie

Membre: M. Jacques Giguère
Département de chimie

Membre: M. André D. Bandrauk
Département de chimie

SOMMAIRE

Le but premier de ce projet de recherche était de déterminer le plus adéquatement possible les comportements des molécules H_2^+ et H_3^{++} soumises à un champ laser intense.

La première partie du travail a consisté en le calcul en deux dimensions de plusieurs paramètres tels l'ionisation et l'alignement pour la molécule H_2^+ . Les résultats obtenus en deux dimensions étant qualitativement très semblables à ceux connus préalablement en trois dimensions, l'étude a pu s'étendre à une plus grosse molécule, H_3^{++} , pour laquelle le comportement était inconnu. Les résultats obtenus permettent également de conclure que l'alignement de la molécule H_2^+ est possible pour des rayons interatomiques faibles, mais que l'ionisation l'emportait pour de plus grandes distances.

Il a été démontré que le taux d'ionisation de H_3^{++} était grandement affecté non seulement par le rayon internucléaire, mais également de façon très importante par l'angle d'ouverture de la molécule dans le cas triangulaire. L'explication par un modèle en champ statique a pu être obtenue, démontrant que la localisation des niveaux d'énergie de la molécule était parfaitement compatible avec les résultats obtenus.

Enfin, l'étude du couple ressenti par H_3^{++} a permis d'en arriver essentiellement aux mêmes conclusions que pour H_2^+ , à savoir que l'alignement était possible mais seulement pour de faibles distances internucléaires, et que cet alignement impliquerait tout de même deux directions privilégiées perpendiculaires.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Pr André Bandrauk pour son support au cours de ces deux années. Je me dois aussi de mentionner tout le soutien de Dr. Tao Zuo, ainsi que de Dr. Szczepan Chelkowski et de Dr. Hengtai Yu.

Mille remerciements au Dr Christian Foisy, du Centre d'Applications en Calcul Parallèle de l'Université de Sherbrooke (CACPUS), pour son support constant relié à l'aspect plus technique mais néanmoins essentiel pour la réalisation de l'ensemble de mes travaux. Nul doute que l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention de résultats auraient été beaucoup plus lourdes sans sa présence et son soutien.

Merci également à André Conjusteau et Claude Dion, dont les connaissances m'ont permis d'éviter les embûches posées par nombre de manuscrits complexes et peu adaptés aux étudiants nouvellement gradués.

En terminant, je veux souligner le support financier du Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche (Gouvernement du Québec).

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - Modèle des systèmes moléculaires	3
1.1 Atome d'hydrogène	3
1.2 Modèle de H_2^+	7
1.3 Modèle de H_3^{++}	19
CHAPITRE 2 - Méthodes numériques	22
2.1 Propagation de la fonction d'onde initiale	22
2.2 Détermination des valeurs propres de l'Hamiltonien	29

2.3	Détermination des fonctions propres	33
2.4	Considérations numériques	35
CHAPITRE 3 - Résultats numériques — H_2^+ et H_3^{++}		37
3.1	Paramètres et quantités observables	37
3.2	Valeurs observables calculées	40
3.3	Calculs d'ionisation — H_2^+	42
3.4	Dipôles électriques	59
3.5	Couple et orientation des molécules en champ laser — H_2^+	61
3.6	Couple et orientation en champ laser — H_3^{++}	83
3.7	Calculs d'ionisation — H_3^{++}	87
CHAPITRE 4 - Orbitales moléculaires — H_3^{++}		92
4.1	Théorie des groupes	92
4.2	H_3^{++} en champ statique	98
CONCLUSION		113
CHAPITRE A - Erreurs numériques		116

A.1 Erreurs sur les paramètres	116
A.2 Erreurs de troncation	117
BIBLIOGRAPHIE	119

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Taux d'ionisation de H_2^+ pour $c=1$	50
3.2	Taux d'ionisation de H_2^+ , en fonction de R et c . Les I_p donnés sont les potentiels d'ionisation, en unités atomiques, pour $R=10$ u.a.	57
3.3	Dipôles et couples ressentis par H_2^+	77
3.4	Ionisation de H_2^+	81
3.5	Dipôles et couples ressentis par H_3^{2+} linéaire	84
3.6	Ionisation de H_3^{++}	86
3.7	Taux d'ionisation pour H_3^{++} linéaire et triangulaire, en fonction de R	88
3.8	Taux d'ionisation pour H_3^{++} triangulaire, en fonction de l'angle de la molécule	91
4.1	Tableau de symétrie pour le groupe D_{3h}	93
4.2	Représentation réductible pour le groupe de symétrie D_{3h}	93

A.1 Résultats d'ionisation selon les paramètres choisis A- Paramètres utilisés pour l'ensemble des résultats (voir chapitre 3) B- Incréments en espace divisés par 2 C- Incrément en temps divisé par 2 D- Incréments en espace et en temps divisés par 2 E- Calcul A effectué en simple précision plutôt qu'en double 118

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma du modèle de la molécule H_2^+	8
1.2	Allure du potentiel pour $H_2^+(R=10)$	9
1.3	Intégrale de recouvrement pour la molécule H_2^+	15
1.4	Intégrale de Coulomb pour la molécule H_2^+	16
1.5	Intégrale d'échange pour la molécule H_2^+	17
1.6	Schéma du modèle de la molécule H_3^{++}	20
2.1	Potentiel pour H_3^{++} le long de l'axe x ($z=0$)	23
3.1	Fonction d'onde initiale pour $H_2^+(R=14 \text{ u.a.})$	47
3.2	Potentiels avec (ligne pointillée) et sans champ (ligne pleine) pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=10 \text{ u.a.}$, $c=0.5$	48
3.3	Norme de la fonction d'onde de $H_2^+(I = 8 \times 10^{13} W/cm^2, R = 14 \text{ u.a.}, c =$ $0.45)$	49
3.4	Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=1$, Taux H= $2.1 \times 10^{13} s^{-1}$	52
3.5	Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.50$, Taux H= $0.08 \times$ $10^{13} s^{-1}$	53

3.6	Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.45$, Taux H= $0.07 \times 10^{13} s^{-1}$	54
3.7	Taux d'ionisation pour hdeux, $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.40$, Taux H= $0.01 \times 10^{13} s^{-1}$	55
3.8	Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.30$, Taux H= $0.004 \times 10^{13} s^{-1}$	56
3.9	Potentiel Coulombien de H_2^+ pour $c=1.0$ (courbe du haut), $c=0.50$ (courbe du milieu) et $c=0.30$ (courbe du bas). $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=10$ u.a. . .	58
3.10	Dipôles en x et z pour H_2^+ en champ laser ($10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., ϕ =angle laser=0 (parallèle à x)), $c= 0.5$. Le dipôle en z vaut 0 partout et est confondu avec l'axe x.	63
3.11	Dipôle en x, H_2^+ en champ laser ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., ϕ =angle laser=45 degrés), $c= 0.5$	64
3.12	Dipôle en z, H_2^+ en champ laser ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., ϕ =angle laser=45 degrés), $c= 0.5$	65
3.13	couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=10 degrés), $c= 0.5$	67
3.14	couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=20 degrés), $c= 0.5$	68

3.15 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=30 \text{ degrés}), c=0.5$	69
3.16 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=40 \text{ degrés}), c=0.5$	70
3.17 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=45 \text{ degrés}), c=0.5$	71
3.18 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=50 \text{ degrés}), c=0.5$	72
3.19 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=60 \text{ degrés}), c=0.5$	73
3.20 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=70 \text{ degrés}), c=0.5$	74
3.21 couple ressenti par $H_2^+(I = 10^{14}W/cm^2, 1064 \text{ nm}, R=9.5 \text{ u.a.}, \text{ angle laser}=80 \text{ degrés}), c=0.5$	75
3.22 Taux d'ionisation pour $H_3^{++}, I = 8 \times 10^{13}W/cm^2$. Les spécifications de chaque courbe indiquent la géométrie et l'angle du laser par rapport à l'axe x.	89
4.1 Niveaux d'énergie de H_3^{++} dans un champ statique, $R=6.5 \text{ u.a.}, I = 8 \times 10^{13} W/cm^2 (2.455 \times 10^9 V/cm)$. L'angle de la molécule est 60 degrés et l'angle du laser de 90 degrés	99

4.2	Niveau d'énergie de H_3^{++} dans un champ statique, $R=6.5$ u.a., $I = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2 ($2.455 \times 10^9 V/cm$). L'angle de la molécule est 70 degrés et l'angle du laser de 90 degrés	100
4.3	Fonction d'onde correspondant au pic d'énergie à 0.98 u.a. de la figure 4.2.	102
4.4	Fonction d'onde correspondant au pic d'énergie à 0.76 u.a. de la figure 4.2.	103
4.5	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=60 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$	104
4.6	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=65 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$	105
4.7	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=70 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$	106
4.8	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=75 degrés, angle laser=90 degrés.	107
4.9	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=82.5 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$	108
4.10	Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=87.5 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$	109
4.11	Taux d'ionisation de H_3^{++} en fonction de l'angle d'ouverture de la molécule, dans un champ laser de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., champ laser en z ($\theta = 90$), $c=0.5$	110

4.12 Taux d'ionisation de H_3^{++} en fonction de l'angle d'ouverture de la molécule,
dans un champ laser de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=7.0$ u.a., champ laser en x
($\theta = 0$), $c=0.5$ 111

INTRODUCTION

Une des découvertes les plus importantes de ce siècle a certainement été celle du laser, qui a presque instantanément fondé de nombreux nouveaux espoirs. La technologie récente apparue dans les dix dernières années a été très utile non seulement pour le développement d'outils appliqués, mais également pour l'étude de la physique fondamentale. Il est effectivement maintenant possible d'obtenir une lumière monochromatique et cohérente tout en atteignant de très hautes intensités. Ces interactions qu'il est maintenant possible d'étudier avec précision ont également fait le bonheur du chimiste théoricien, qui à l'aide de la mécanique quantique est en mesure, dans la limite de la puissance de calcul disponible, d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement. Sans se contenter d'une explication qualitative, des résultats quantitatifs pourront même dans certains cas être obtenus.

Le grand avantage de l'interaction laser-matière est qu'elle génère un très grand nombre de phénomènes complexes, tout en étant à la base un phénomène très facile à décrire exactement par les équations de la mécanique quantique. Le problème qui se pose est évidemment la puissance de calcul nécessaire pour obtenir des résultats précis dans certains cas, et encore aujourd'hui de nombreuses approximations nous sont utiles pour étudier des phénomènes de plus en plus nombreux et complexes.

Le cas de H_2^+ illustre bien les problèmes rencontrés. Quoique soluble analytiquement sans champ électrique, l'imposition d'un champ laser à la molécule rend impensable toute étude analytique quantitative. Plusieurs travaux de simulation numérique ont donc été effectués dans les dernières années [1] [2] [3]. Cependant, tous ces travaux n'étaient dans l'ensemble que qualitativement concordants, et la nécessité de trouver un modèle non-lourd computationnellement mais compatible avec les calculs effectués en trois dimensions

(réputés les plus fiables) se faisait sentir.

C'est ainsi que dans ce travail, un modèle deux dimensions a été développé pour déterminer sa concordance avec les résultats obtenus précédemment en trois dimensions [4]. Les quantités obtenues se comparent très bien aux résultats 3D, allant même jusqu'à localiser les maximums d'ionisation à des positions très similaires.

Les études se sont ensuite portées vers H_3^{++} , molécule pour laquelle très peu de résultats avaient encore été obtenus pour les cas non-linéaires. L'objectif était ici de confirmer l'intuition selon laquelle la structure géométrique de la molécule avait une grande influence sur les propriétés telle l'ionisation.

CHAPITRE 1

Modèle des systèmes moléculaires

1.1 Atome d'hydrogène

Avant d'étudier des molécules plus complexes, il est absolument nécessaire de bien comprendre la théorie des systèmes plus simples. Dans notre cas, l'atome d'hydrogène nous intéresse particulièrement, non seulement parce qu'il représente la limite des grandes distances interatomiques dans les molécules simples à base d'hydrogène, mais également parce qu'il constitue l'élément de base de ces molécules. La première étape est donc de bien comprendre la base physique de ce système à deux particules.

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{r}\right)\phi(r) = E\phi(r) \quad (1.1)$$

Or, le potentiel est central; il ne dépend que de r , la distance proton-électron. Nous nous facilitons donc la tâche en utilisant les coordonnées sphériques, où Δ est donné par

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1.2)$$

Le but est de trouver les fonctions propres de l'Hamiltonien, $\psi(r, \theta, \phi)$. On peut réécrire

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(r) \quad (1.3)$$

où

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1.4)$$

La dépendance angulaire de l'Hamiltonien se trouve donc maintenant entièrement incluse dans l'opérateur L^2 .

Il reste à résoudre

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(r) \right) \phi(r, \theta, \phi) = E \phi(r, \theta, \phi) \quad (1.5)$$

Pour résoudre l'équation précédente, nous aurons besoin de 3 observables, c'est-à-dire de 3 opérateurs dont les valeurs propres correspondent à des quantités physiques mesurables expérimentalement. Nous avons déjà L^2 et \hat{H} , l'Hamiltonien. Nous devons trouver une troisième observable qui commute avec L^2 et \hat{H} . Nous choisissons L_z .

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.6)$$

Puisqu'à l'aide de ces 3 observables on peut constituer une base de l'espace des états, on peut imposer aux solutions $\phi(r, \theta, \phi)$ d'en être fonctions propres. On doit alors résoudre

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.7)$$

$$L^2\psi(r) = l(l+1)\hbar^2\psi(r) \quad (1.8)$$

$$L_z\psi(r) = m\hbar\psi(r) \quad (1.9)$$

On voit donc qu'on a réussi à séparer les termes angulaires du terme radial. L'application des trois opérateurs précédents n'influence en rien la partie radiale de l'équation d'onde, et donc la solution à l'équation (1.5) est nécessairement le produit d'une fonction de r seul, par l'harmonique sphérique correspondant aux valeurs propres l et m .

$$\phi(r) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.10)$$

Il reste donc à résoudre la partie radiale de l'équation. Cette tâche mathématiquement lourde sera mise de côté, mais donnons tout de même les quelques premières fonctions $R_{n,l}(r)$,

$$R_{n=1,l=0}(r) = 2a_0^{-3/2}e^{-r/a_0} \quad (1.11)$$

$$R_{n=2,l=0}(r) = 2(2a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (1.12)$$

$$R_{n=2,l=1}(r) = (2a_0)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \quad (1.13)$$

Les harmoniques sphériques bien connues Y_l^m sont quant à elles de la forme

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1.14)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \quad (1.15)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \quad (1.16)$$

Et les premières solutions complètes $\phi_{n,l,m}$ sont donc

$$\phi_{n=1,l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (1.17)$$

$$\phi_{n=2,l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (1.18)$$

$$\phi_{n=2,l=1,m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3} a_0} r e^{-r/2a_0} \sin(\theta) e^{-i\phi} \quad (1.19)$$

$$\phi_{n=2,l=1,m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3} a_0} r e^{-r/2a_0} \cos(\theta) \quad (1.20)$$

$$\phi_{n=2,l=1,m=-1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin(\theta) e^{i\phi} \quad (1.21)$$

Ces fonctions d'onde nous donnent vraiment toute l'information sur la révolution des électrons autour du noyau d'hydrogène. Appliquons maintenant ces résultats au cas qui nous intéresse et dont la base est celle que nous venons de voir, H_2^+ .

1.2 Modèle de H_2^+

La molécule H_2^+ est un exemple très intéressant à étudier, à la fois à cause de sa simplicité et de la richesse des phénomènes qui peuvent s'y produire. Pour modéliser adéquatement cette molécule, on pourrait tirer profit de sa symétrie sphérique; en effet, on pourrait représenter la molécule comme un cylindre, possédant un rayon et une longueur. Nous choisirons plutôt la vision cartésienne du problème. La figure 1.1 représente le schéma moléculaire.

Les deux paramètres importants ici sont R , la distance interatomique, et ϕ , l'angle que fait l'axe de propagation du laser avec l'axe x . Dans la limite où R est très grand, les protons sont très éloignés et on s'attend donc à retrouver les résultats de l'atome d'hydrogène. Ce test sera très utile pour confirmer certains résultats.

Par contre, si l'on approche suffisamment les deux protons, l'électron va pouvoir passer de un à l'autre, par exemple par effet tunnel. Or, l'énergie des états stationnaires du système électron-protons varie en fonction de la distance internucléaire. L'énergie du niveau fondamental passe par un minimum à une certaine distance critique, ce qui explique que la molécule H_2^+ est stable.

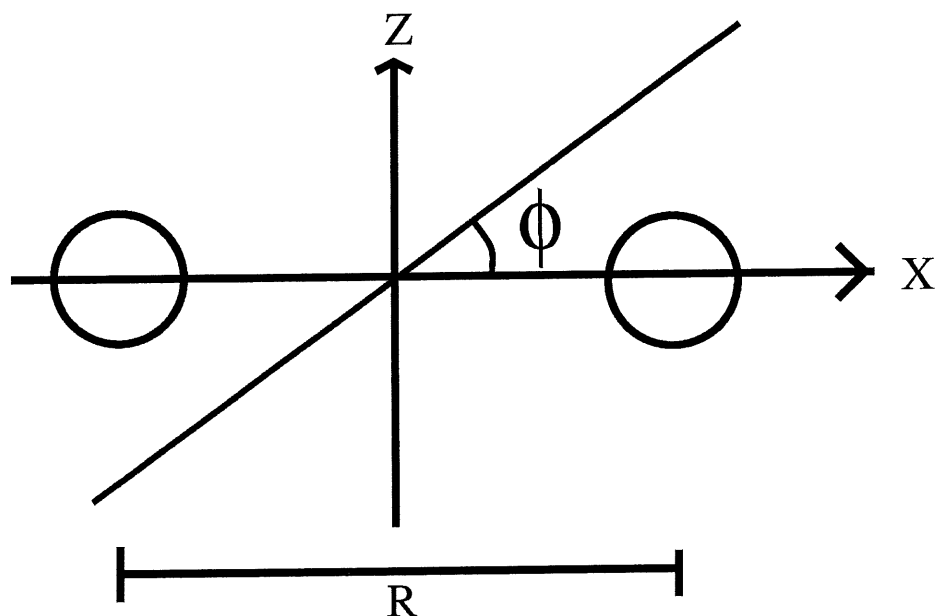


Figure 1.1: Schéma du modèle de la molécule H_2^+

Le mouvement de l'électron dans H_2^+ est beaucoup plus rapide que celui des protons. La simple équation de Newton nous indique que

$$a = \frac{f}{m} \tag{1.22}$$

et donc, la masse m d'un proton étant environ 1800 fois plus grande que celle de l'électron, l'accélération de ce dernier est tellement grande qu'elle permet de négliger celle du proton. En effet, Newton nous a aussi appris que la force que l'électron exerce sur le proton est scalairement exactement la même que celle que le proton exerce sur l'électron, ce qui permet de conclure que les forces s'exerçant sur ces particules sont les mêmes. Cette approximation, négliger le mouvement des noyaux, est l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle nous permet de fixer les noyaux dans l'espace, ce qui simplifie considérablement l'Hamiltonien en lui enlevant un degré de liberté qui rendrait la résolution de l'équation de Schrödinger beaucoup plus ardue. Il ne faut pas oublier, en effet, que malgré la rela-

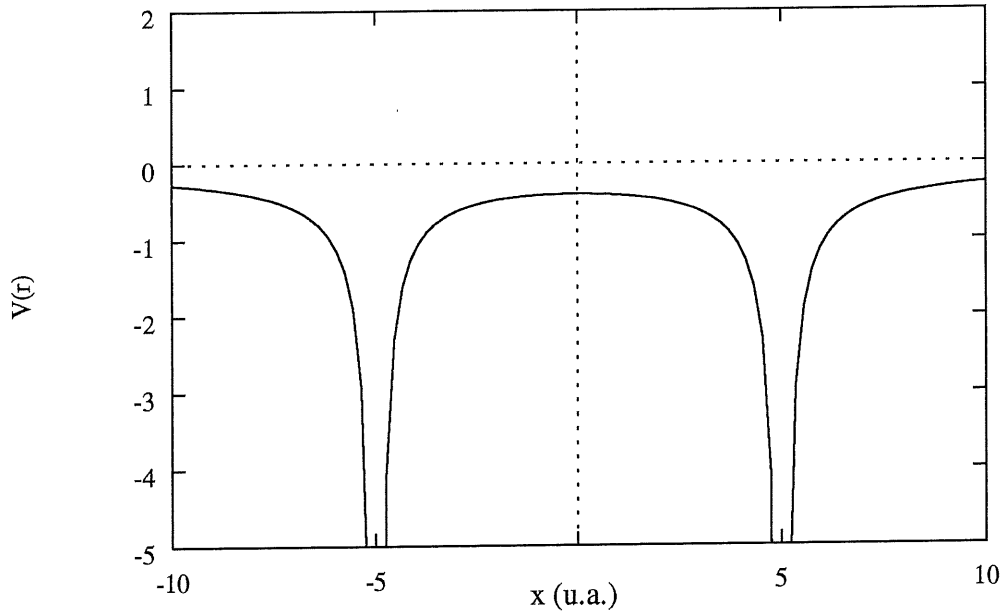


Figure 1.2: Allure du potentiel pour $H_2^+(R=10)$

tive facilité de résoudre exactement l'équation d'onde pour l'hydrogène, cette tâche est beaucoup plus laborieuse pour H_2^+ . Malgré le fait que cette molécule est la plus grosse qui peut être résolue exactement [5], il ne nous serait d'aucune utilité d'effectuer un tel traitement puisque notre but subséquent est de mettre la molécule sous un champ laser, ce qui ajoute des degrés de liberté additionnels et rend la résolution analytique impossible. Il vaut donc mieux effectuer les approximations pertinentes dès maintenant, pour avoir déjà en notre possession plus tard un modèle représentant adéquatement la réalité physique, tout en étant utilisable numériquement.

Si l'on définit r_1 et r_2 comme étant les distances entre l'électron et les protons 1 et 2, respectivement, l'équation de Schrödinger pour H_2^+ est

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \right) \phi(r) = E\phi(r) \quad (1.23)$$

L'allure des termes potentiel $-\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$ est donnée à la figure 1.2.

On peut utiliser, pour résoudre l'équation (1.23), la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans ce modèle, nous supposons qu'il existe deux états distincts: l'électron se trouve autour du proton 1, ou encore il se trouve autour du proton 2. Le modèle nous permet cependant de varier l'importance relative de ces deux états. Sachant que l'équation pour un électron révolutionnant autour d'un seul proton est

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad (1.24)$$

Nous pouvons choisir 2 kets $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$ tels que

$$\langle r|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_1/a_0} \quad (1.25)$$

et

$$\langle r|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_2/a_0} \quad (1.26)$$

(Il est à noter que ceux-ci ne sont pas orthogonaux) On considère la fonction d'onde réelle pour H_2^+ comme une combinaison linéaire de ces 2 kets:

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (1.27)$$

La méthode variationnelle [6] nous indique que

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.28)$$

Pour que chaque ket ϕ_i soit vecteur propre de l'Hamiltonien, il est nécessaire que

$$\langle \phi_i | H | \psi \rangle = E \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (1.29)$$

Ce qui implique que

$$\sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad (1.30)$$

équation mieux connue sous la forme

$$\sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle - E \sum_{j=1}^2 c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (1.31)$$

ou

$$|H - ES| = 0 \quad (1.32)$$

Dans l'équation (1.30), la sommation se rend seulement jusqu'à deux puisqu'on est en présence d'un système à deux niveaux, et donc deux vecteurs propres suffisent à le caractériser.

Définissons S_{ij} , les éléments de recouvrement, et H_{ij} , les éléments de matrice de l'Hamiltonien.

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (1.33)$$

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (1.34)$$

Le système d'équations à résoudre, pour $i=1$ et $i=2$ respectivement, est

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (1.35)$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (1.36)$$

Pour obtenir une solution non triviale [7], il est nécessaire que

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.37)$$

Puisque les kets sont normalisés, on sait que

$$S_{11} = S_{22} = 1 \quad (1.38)$$

Également,

$$S_{12} = S_{21} = S \quad (1.39)$$

Et

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int d^3r \phi_1(r) \phi_2(r) \quad (1.40)$$

où S n'est non nul qu'aux endroits de recouvrement.

Pour calculer cette intégrale, il est plus aisé de passer aux coordonnées elliptiques. On définit

$$f = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (1.41)$$

$$g = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (1.42)$$

et l'angle ρ détermine l'angle du plan électron-proton 1-proton 2 autour de l'axe proton 1-proton 2.

Pour trouver l'élément de volume d^3r , calculons le jacobien[8], donné par

$$J = \frac{1}{(r_1 r_2)^2} \begin{vmatrix} fx & fy & fz + gR/2 \\ -gx & -gy & -gz - gR/2 \\ -y/(x^2 + y^2) & x/(x^2 + y^2) & 0 \end{vmatrix} \quad (1.43)$$

On arrive à

$$J = \frac{8}{R^3(f^2 - g^2)} \quad (1.44)$$

et donc l'élément d'intégration

$$d^3r = \frac{R^3}{8}(f^2 - g^2)dfdgdp \quad (1.45)$$

et, de (1.40)

$$S = \int_1^{+\infty} df \int_{-1}^{+1} dg \int_0^{2\pi} d\rho \frac{e^{-r_1/a_0} e^{-r_2/a_0} R^3}{\sqrt{\pi a_0^3} \sqrt{\pi a_0^3}} \frac{R^3}{8} (f^2 - g^2) \quad (1.46)$$

$$= 2\pi \int_1^{+\infty} df \int_{-1}^{+1} dg \frac{e^{\frac{f+g}{2} \frac{R}{a_0}} e^{\frac{f-g}{2} \frac{R}{a_0}} R^3}{\sqrt{\pi a_0^3} \sqrt{\pi a_0^3}} \frac{R^3}{8} (f^2 - g^2) \quad (1.47)$$

On résout, pour obtenir

$$S = \left(\frac{R^2}{3a_0^2} + \frac{R}{a_0} + 1 \right) e^{-R/a_0}, \quad (1.48)$$

où S ne dépend plus que du rayon internucléaire. Le comportement de S est donné à la figure 1.3.

Maintenant, sachant que l'Hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} \quad (1.49)$$

où

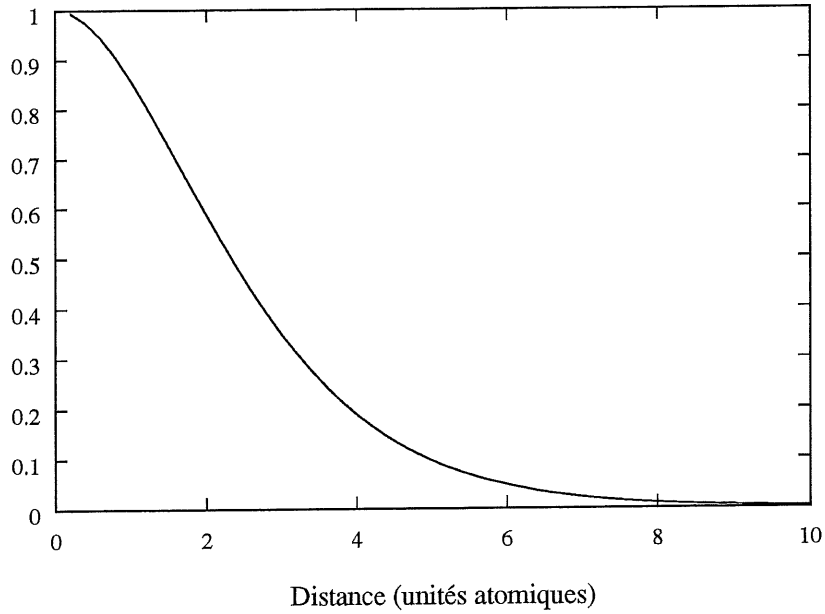


Figure 1.3: Intégrale de recouvrement pour la molécule H_2^+

$$\mathbf{P} = i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \quad (1.50)$$

On peut obtenir le premier élément de matrice, H_{11} ,

$$H_{11} = \langle \phi_1 | \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2} - \frac{e^2}{r_1} \right] | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \phi_1 \rangle + \frac{e^2}{R} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \quad (1.51)$$

On peut reconnaître plusieurs termes, notamment le premier, $-E_f$, l'énergie fondamentale de l'atome d'hydrogène. On a donc

$$H_{11} = -E_f + \frac{e^2}{R} - I_C \quad (1.52)$$

où I_C , l'intégrale de Coulomb (représentée à la figure 1.4), décrit l'interaction entre le

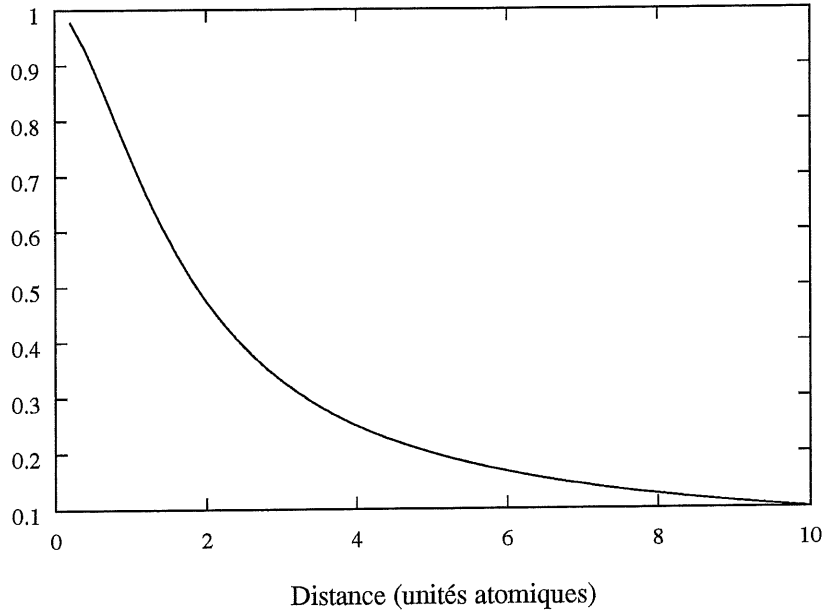


Figure 1.4: Intégrale de Coulomb pour la molécule H_2^+

proton P_2 et la densité électronique de l'électron autour du proton P_1 , dans l'état $1s$.

$$I_C = \langle \phi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \phi_1 \rangle = \int d^3r \frac{e^2}{r_2} [\phi_1(r)]^2 = \frac{2a_0 E_f}{R} (1 - e^{-2R/a_0} (1 + R/a_0)) \quad (1.53)$$

Dans l'équation (1.52), I_C modifie l'énergie d'interaction des 2 protons par effet d'écran de l'électron dans l'état $|\phi_1\rangle$ autour du proton P_1 . Dans la limite des grands R , le proton P_2 ne verrait en effet au loin qu'une charge nulle, somme de la charge position P_1 et de la charge négative de l'électron.

Calculons maintenant

$$H_{12} = H_{21} = \langle \phi_1 | \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2} - \frac{e^2}{r_2} \right] | \phi_2 \rangle + \frac{e^2}{R} \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{r_1} | \phi_2 \rangle \quad (1.54)$$

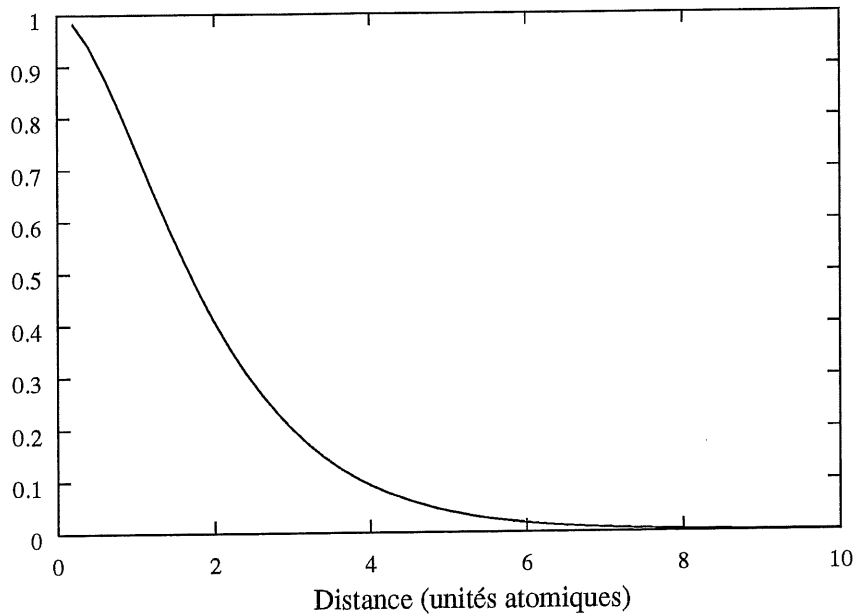


Figure 1.5: Intégrale d'échange pour la molécule H_2^+

Et d'après (1.40),

$$H_{12} = -E_f S + \frac{e^2}{R} S - I_e \quad (1.55)$$

où I_e est l'intégrale d'échange

$$I_e = 2E_f e^{-R/a_0} (1 + R/a_0) \quad (1.56)$$

dont l'allure est donnée par la figure 1.5.

H_{12} non-nul représente le couplage entre les 2 états $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$. L'électron peut passer d'un à l'autre, classiquement, ou quantiquement se retrouver à la fois sur l'un et l'autre via ce couplage.

On peut réécrire (1.35) et (1.36) à l'aide de (1.38), (1.39) et (1.52)

$$c_1(H_{11} - ES) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (1.57)$$

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{11} - ES_{11}) = 0 \quad (1.58)$$

En posant égales (1.57) et (1.58), et en réarrangeant, on obtient

$$(H_{11} - E - H_{12} + ES)c_1 = (H_{11} - E - H_{12} + ES)c_2 \quad (1.59)$$

ou encore, en effectuant la même opération avec -(1.57) et (1.58),

$$(-H_{11} + E + H_{12} - ES)c_1 = (H_{11} - E - H_{12} + ES)c_2 \quad (1.60)$$

(1.59) et (1.60) impliquent que

$$c_1 = \pm c_2 \quad (1.61)$$

Et donc, l'état fondamental et le premier état excité sont des combinaisons linéaires symétrique et anti-symétrique, respectivement, de $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$. Comme ces derniers ne sont pas orthogonaux, la condition de normalisation pour $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$ impose une constante dépendant de S. On obtient le résultat final,

$$|\psi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle) \quad (1.62)$$

$$|\psi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle) \quad (1.63)$$

Et les énergies, E_{+} et E_{-} ,

$$E_{+} = E_f \left(-1 + \frac{2a_0}{R} + \frac{(2e^{-R/a_0})(1 + R/a_0) - \frac{2a_0}{R}(1 - e^{-2R/a_0}(1 + R/a_0))}{1 - \left(\frac{R^2}{3a_0^2} + \frac{R}{a_0} + 1\right) e^{-R/a_0}} \right) \quad (1.64)$$

$$E_{-} = E_f \left(-1 + \frac{2a_0}{R} - \frac{(2e^{-R/a_0})(1 + R/a_0) + \frac{2a_0}{R}(1 - e^{-2R/a_0}(1 + R/a_0))}{1 + \left(\frac{R^2}{3a_0^2} + \frac{R}{a_0} + 1\right) e^{-R/a_0}} \right) \quad (1.65)$$

Ces résultats seront essentiels pour les calculs numériques sur H_2^{+} .

1.3 Modèle de H_3^{++}

La molécule H_3^{++} peut facilement être préparée expérimentalement par photoionisation de H_3^{+} . L'importance de cette dernière molécule est très grande [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15], notamment en astrophysique; découverte originalement en 1911 par J. J. Thomson, il a depuis été démontré qu'il en existe sur Jupiter [16] [17] [18] [19] [20].

Le modèle utilisé pour H_3^{++} est essentiellement le même, au potentiel $V(x,z)$ près, que celui utilisé pour H_2^{+} . Par contre, les calculs analytiques pour cette molécule sont beaucoup

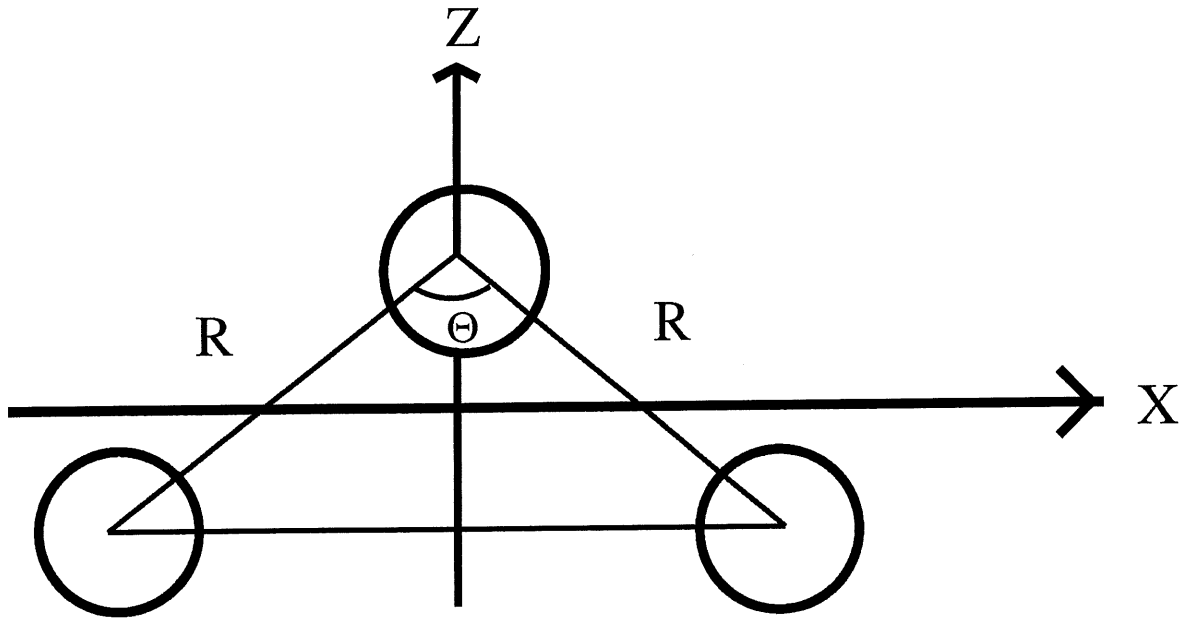


Figure 1.6: Schéma du modèle de la molécule H_3^{++}

plus complexes puisque l'on a trois protons. Des degrés de liberté supplémentaires doivent être pris en compte, et donc les analyses que nous ferons sur H_3^{++} porteront sur des résultats numériques. Examinons le schéma de la molécule, figure 1.6.

L'Hamiltonien pour H_3^{++} en deux dimensions est

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, z) \quad (1.66)$$

où

$$V(x, z) = -\frac{1}{\sqrt{c + x^2 + \left(z - \frac{r \cos \frac{\theta}{2}}{2}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{c + \left(x + r \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 + \left(z + \frac{r \cos \frac{\theta}{2}}{2}\right)^2}} \quad (1.67)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{c + \left(x - r \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 + \left(z + \frac{r \cos \frac{\theta}{2}}{2}\right)^2}} - \mathcal{E}_0 x \cos(\phi) - \mathcal{E}_0 z \sin(\phi)$$

θ est l'angle d'ouverture de la molécule. H_3^{++} démontre certains phénomènes inattendus lorsqu'on mesure certaines propriétés en fonction de cet angle.

ϕ est l'angle entre la direction de propagation du champ E et l'axe x . \mathcal{E}_0 est l'intensité du champ laser et c un paramètre pour traiter la discontinuité du potentiel à l'origine.

Ce paramètre c est absolument nécessaire, car à partir de l'équation 1.67 on voit clairement que par exemple, dans le premier terme, si $c = 0$, $x \sim 0$ et $z \sim \frac{r \cos \frac{\theta}{2}}{2}$, $V \rightarrow -\infty$. Cette façon de procéder est très utilisée, entre autres en physique des plasmas et dans plusieurs autres types de simulations numériques [21] [22] [23].

Le choix du paramètre c est généralement fait de manière à obtenir les quantités fondamentales reliées à l'espèce étudiée, par exemple pour obtenir une énergie d'ionisation similaire à celle obtenue expérimentalement. On effectue ensuite les calculs de nouveaux paramètres à l'aide de cette constante. Dans le cas des simulations en deux dimensions qui seront discutées plus loin, on peut interpréter c comme le carré de la distance moyenne d'un électron dans la troisième dimension, celle qui n'est pas prise en compte dans le calcul.

CHAPITRE 2

Méthodes numériques

2.1 Propagation de la fonction d'onde initiale

L'information qui nous intéresse en dynamique moléculaire concerne principalement l'évolution temporelle de la fonction d'onde. Une fois celle-ci connue, tous les paramètres utiles peuvent être calculés. Il est donc très important de choisir une méthode précise, au cours de laquelle aucune approximation numérique importante n'est faite, de façon à garantir l'exactitude des résultats obtenus après une longue période de simulation.

La méthode qui a été utilisée en est une relativement récente, publiée par Feit, Fleck et Steiger [24] en 1982. Nous donnons les principales étapes du développement de cette méthode, à ceci près qu'elles ont été modifiées pour le cas précis de la molécule qui nous intéresse, H_3^{++} .

La méthode de Fleck, contrairement à d'autres méthodes, ne se base pas sur la diagonalisation de l'Hamiltonien. On sait qu'en mécanique quantique, la résolution d'un problème stationnaire (non dépendant du temps) se ramène souvent à la diagonalisation de l'Hamiltonien, puisqu'ensuite sont directement obtenus les valeurs propres et les vecteurs propres correspondant. Cependant, cette méthode ne s'applique bien qu'aux systèmes très simples. La méthode de Fleck, quant à elle, intègre numériquement l'équation de Schrödinger, de sorte que si le nombre de degrés de liberté est suffisamment restreint, n'importe quel système peut être traité et les solutions obtenues sont très précises si l'on choisit des pas d'intégration suffisamment petits, à la fois dans le temps

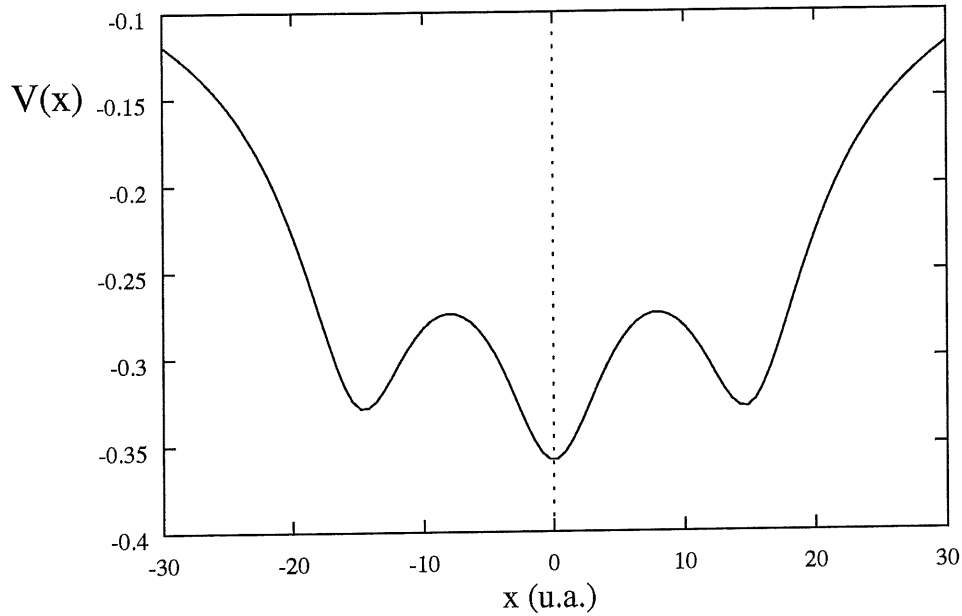


Figure 2.1: Potentiel pour H_3^{++} le long de l'axe x ($z=0$)

et dans l'espace. De plus, il est très intéressant de noter qu'elle s'applique également aux problèmes non stationnaires.

La molécule H_3^{++} étant simple, on peut faire l'approximation de la traiter en 2 dimensions pour diminuer considérablement le temps de calcul. L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, z) \psi \quad (2.1)$$

où le potentiel $V(x, z)$, donné à l'équation 1.67 est indépendant du temps et est représenté à la figure 2.1 pour l'axe $z=0$ (voir figure 1.6). On constate que des trois minimums de potentiel, deux sont de valeur identique et le troisième se situe plus bas. Les deux premiers, situés à -15 u.a. et à $+15$ u.a., correspondent à un électron situé à l'extrémité de la molécule, ressentant donc principalement l'attraction du proton situé à proximité

et du proton central. Par contre, à $x = 0$, on obtient un potentiel plus bas puisqu'en plus du proton situé sur l'axe $x = 0$, on se trouve à proximité des deux autres protons. La position $x = 0$ est donc la plus favorable sur l'axe $z = 0$.

On peut choisir une base quelconque de l'espace de Hilbert pour représenter ψ :

$$\psi = \sum_i c_i(t)\phi_i \quad (2.2)$$

où

$$c_i(t) = \langle \phi_i | \psi(t) \rangle \quad (2.3)$$

En utilisant l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.4)$$

et en y appliquant $\langle \phi_i |$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi_i | \psi(t) \rangle = \langle \phi_i | \hat{H} | \psi(t) \rangle \quad (2.5)$$

Comme \hat{H} est hermitique, $H = H^T$ et donc

$$\langle \phi_i | \hat{H} = E_i \langle \phi_i | \quad (2.6)$$

On peut donc écrire

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_i(t) = E_i c_i(t) \quad (2.7)$$

Et

$$\int i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_i(t) = \int E_i c_i(t) \quad (2.8)$$

Ce qui donne

$$c_i(t) = c_i(t_0) e^{-iE_i(t-t_0)/\hbar} \quad (2.9)$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t_0) e^{-iE_i(t-t_0)/\hbar} |\phi_i\rangle \quad (2.10)$$

Ce qui est équivalent au propagateur

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i(t-t_0)\hat{H}/\hbar} |\psi_0\rangle \quad (2.11)$$

Dans le cas de H_3^{++} , \hbar valant 1 en unités atomiques, la fonction d'onde évolue comme:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\Delta t V(x,z)} e^{i\Delta t \nabla^2} |\psi(t_0)\rangle + O(\delta t^3) \quad (2.12)$$

où les termes cinétiques et potentiels ont été séparés, $V(x,z)$ a été défini précédemment et

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.13)$$

La précision du propagateur 2.12 dépend beaucoup du spectre de l'Hamiltonien [25] et des résolutions en temps et énergie. Il faut cependant noter que ∇^2 et V ne commutent pas, i.e.

$$[\nabla^2, V] \neq 0 \quad (2.14)$$

Numériquement, comme $\Delta t \neq 0$, il est plus exact d'utiliser le propagateur suivant:

$$|\psi(t)\rangle = e^{\frac{i\Delta t}{2}\nabla^2} e^{-i\Delta t V(x,z)} e^{\frac{i\Delta t}{2}\nabla^2} |\psi(t_0)\rangle + O(\Delta t^3) \quad (2.15)$$

On effectue la moitié de la propagation cinétique avant d'appliquer l'opérateur potentiel, et la seconde moitié après. Cette séparation de l'opérateur cinétique en 2 parties permet de limiter les erreurs de commutation à des erreurs de l'ordre de Δt^3 [25].

On a l'opérateur cinétique

$$e^{\frac{i\Delta t}{2}\nabla^2} = \sum \frac{1}{n!} \left(\frac{i\Delta t}{2} \nabla^2 \right)^n \quad (2.16)$$

N'appliquer que l'opérateur cinétique revient à solutionner l'équation de Schrödinger pour

une particule libre (pour laquelle $V(x,z)=0$),

$$-\frac{1}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (2.17)$$

dont la solution est

$$\psi(x, z, t) = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N \psi_{mn}(t) e^{\frac{2\pi i}{L_0}((m-N/2)x+(n-N/2)z)} \quad (2.18)$$

où

$$\psi_{mn}(t) = \psi_{mn}(t_0) e^{\left(\frac{-i\Delta t}{2}\right) \left(\frac{2\pi}{L_0}\right)^2 (m^2+n^2)} \quad (2.19)$$

L_0 correspond à la longueur de la grille numérique utilisée pour la simulation. Grâce à la puissance de calcul des ordinateurs modernes et à la relative facilité à paralléliser cet algorithme, cette méthode appelée Fast Fourier Transform [26] est aujourd'hui la plus convenable pour résoudre des équations différentielles partielles telle l'équation de Schrödinger. Il faut cependant s'assurer que la grandeur de la boîte est suffisante; par exemple, l'ionisation des molécules en champ laser intense peut poser des problèmes pour le calcul des autres propriétés extensives du système, puisque la densité électronique qui sort de la boîte est perdue et diminue artificiellement la valeur réelle de ces paramètres. Pour prévenir la perte brutale de normalisation de ψ , on utilise un absorbeur de la forme $\cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{x-x_{min}}{x_{max}-x_{min}}\right)$ sur chacun des côtés de la boîte. x_{min} et x_{max} représentent alors la valeur à partir de laquelle l'absorbeur est appliqué et la distance jusqu'où la boîte s'étend, respectivement. En deux dimensions, quatre absorbeurs sont donc appliqués à chaque itération, c'est-à-dire un à chacune des deux extrémités selon chacun des deux

axes. Le facteur multiplicatif de l'absorbeur est appliqué directement sur la fonction d'onde.

La résolution en énergie, $(\hbar^2 k^2 / 2m)$, dépend de la résolution en k ,

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L_0} \Delta m \quad (2.20)$$

est influencée par la résolution spatiale Δm et la longueur totale de la boîte, L_0 . Il est donc essentiel d'adapter ces 2 paramètres aux besoins précis de chaque simulation. La fréquence critique de Nyquist [27], $f_c = \frac{1}{2\Delta}$, est fixée en fonction de 2 points par cycle pour une fonction sinus. Si notre fonction est limitée en grandeur par cette fréquence critique f_c , alors elle est complètement déterminée par sa transformée de Fourier discrète. S'assurer de respecter ce critère est donc essentiel.

On définit que le nombre de points discrétisés sur la grille de simulation est suffisant quand les résultats ne varient pas de façon appréciable lorsqu'il est augmenté.

Il faut également tenir compte de la dispersion des valeurs d'énergie du système. Plus la résolution en temps est bonne, plus des valeurs élevées d'énergie pourront être prises en compte de manière précise. On définit généralement que

$$\Delta E = \pi / \Delta t \quad (2.21)$$

Il faut donc choisir Δt de façon à ce que le spectre en entier soit contenu à l'intérieur des limites fixées par ΔE .

Pour obtenir de très bons résultats, on choisit [24]

$$\Delta t < \pi/3\Delta V_{max} \quad (2.22)$$

où ΔV_{max} représente la plus haute valeur d'énergie accessible par un état propre du système. En effet, la propagation s'effectuant selon $e^{-iV\Delta t/\hbar}$, nous désirons que le terme $V_{max}\Delta t$ soit de beaucoup inférieur à 2π , de manière à obtenir un échantillonnage de plusieurs points par cycle. En choisissant 6 points par cycle, nous obtenons

$$V_{max}\Delta t \sim \frac{2\pi}{6} \quad (2.23)$$

ce qui correspond à l'équation 2.22.

L'importance du temps total de simulation est également très grande. En effet, plus la simulation est effectuée sur un temps long, plus la résolution finale en énergie sera bonne. La résolution en énergie est, si la fonction d'onde est générée sur un temps total T ,

$$\Delta E_{min} = \pi/T \quad (2.24)$$

2.2 Détermination des valeurs propres de l'Hamiltonien

La mécanique quantique simplifie les problèmes de détermination de l'énergie des molécules en fixant des niveaux d'énergie discrets (stationnaires). Les systèmes possédant des valeurs d'énergie intermédiaires sont simplement des combinaisons linéaires d'états correspondant à des niveaux d'énergie de base. Il est donc très utile de savoir localiser ces derniers très précisément. Cette tâche est très aisée dans le cas sans champ

électromagnétique; elle a été effectuée dans le premier chapitre. Cependant, lorsqu'on étudie le comportement de molécules en champ laser, les niveaux d'énergie étant déplacés par le champ, il est nécessaire d'utiliser de nouvelles méthodes afin de les déterminer. La méthode de Fleck utilisée pour la propagation de la fonction d'onde peut alors être utilisée pour déterminer ces niveaux d'énergie non stationnaires.

Si nous solutionnons l'équation de Schrödinger pour l'électron dans le potentiel $V(x,z)$ donné plus haut, nous obtenons une série de fonctions d'onde $\phi_i(x,z)$, correspondant aux solutions de

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(x,z) + V(x,z)\phi_i(x,z) = E_i\phi_i(x,z) \quad (2.25)$$

Or, on sait que l'ensemble des fonctions propres d'un Hamiltonien constitue une base complète de l'espace des états pour ce système, dans ce cas-ci pour un électron de H_3^{++} dans un champ laser. On peut donc représenter n'importe quelle fonction $\psi(x,z,t)$ à l'aide d'une combinaison linéaire des solutions $\phi_i(x,z)$.

$$\psi(x,z,t) = \sum_i A_i\phi_i(x,z)e^{-iE_it} \quad (2.26)$$

Le fait que l'ensemble des $\phi_i(x,z)$ constitue une base de l'espace des états de la particule implique aussi que les fonctions sont orthogonales entre elles.

$$\int \int \phi_i(x,z)\phi_j(x,z)dx dz = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

Où δ_{ij} est la fonction delta de Kronecker,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.28)$$

L'étape importante pour déterminer les valeurs propres de l'Hamiltonien est de définir une fonction de corrélation, $\mathcal{P}(t)$,

$$\mathcal{P}(t) = \langle \psi(x, z, 0) | \psi(x, z, t) \rangle = \int \int \psi^*(x, z, 0) \psi(x, z, t) dx dz \quad (2.29)$$

Cette expression correspond au recouvrement entre la fonction d'onde au temps t et la fonction d'onde initiale. On peut donc l'interpréter comme la composante de $\psi(x, z, t)$ selon $\psi(x, z, 0)$, ou, pour se faire une image, comme une mesure d'à quel point la fonction d'onde au temps t "ressemble" à la fonction d'onde initiale.

On peut maintenant déterminer $\mathcal{P}(t)$ à l'aide des équations (2.26) et (2.29),

$$\mathcal{P}(t) = \int \int \sum_i A_i^* \phi_i^*(x, z, t) e^{(+iE_i t)} \sum_j A_j \phi_j(x, z) e^{(-iE_j t)} dx dz \quad (2.30)$$

$$= \sum_i \sum_j \int \int A_i^* \phi_i^*(x, z) A_j \phi_j(x, z) e^{(-iE_j t)} dx dz \quad (2.31)$$

$$= \sum_i \sum_j e^{-iE_j t} \int \int A_i^* \phi_i^*(x, z) A_j \phi_j(x, z) dx dz \quad (2.32)$$

$$= \sum_i \sum_j e^{-iE_j t} A_i^* A_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (2.33)$$

$$= \sum_i A_i^* A_i e^{-iE_i t} \quad (2.34)$$

$$= \sum_i |A_i|^2 e^{-iE_i t} \quad (2.35)$$

En supposant un temps de simulation infini, la transformée de Fourier de l'équation précédente nous donne

$$\mathcal{P}(E) = \sum_i |A_i|^2 \delta(E - E_i) \quad (2.36)$$

Cependant, puisqu'il est rare que des temps infinis sont disponibles, on applique une fonction d'écran $e(t)$ à notre équation pour obtenir par transformée de Fourier des pics plus étroits. Sans celle-ci, on obtiendrait des pics diffus et larges qui pourraient être confondus les uns avec les autres. La fonction $e(t)$ utilisée est de la forme:

$$e(t) = \begin{cases} 1 - \cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) & \text{si } 0 \leq t \leq T \\ 0 & \text{si } t > T \end{cases} \quad (2.37)$$

On utilise cette fonction puisqu'elle accorde une importance plus grande aux valeurs centrales, c'est-à-dire lorsque $t = T/2$, puisqu'alors $1 - \cos(2\pi t/T) = 2$. On s'attend en effet à un maximum d'intensité aux positions centrales des pics d'énergie. Les valeurs environnantes sont symétriquement amenuisées, jusqu'à 0 aux extrémités.

La transformée de Fourier donne maintenant

$$\mathcal{P}(E) = \sum_i A_i \mathcal{L}(E - E_i) \quad (2.38)$$

où

$$\mathcal{L}(E - E_i) = \frac{1}{T} \int_0^T e^{i(E-E_i)t} e(t) dt \quad (2.39)$$

En observant le graphique de transformée de Fourier obtenu, on peut immédiatement identifier les valeurs propres et même avoir une idée de leur importance relative dans le paquet d'onde initial. On voit donc qu'il est important lorsque l'on utilise cette méthode de choisir une fonction d'onde initiale dans laquelle tous les états d'intérêt pour nous sont correctement représentés. La valeur propre d'une fonction dont le poids est peu important dans la fonction initiale sera très difficile à localiser précisément.

2.3 Détermination des fonctions propres

Une dernière étape intéressante consiste à obtenir les fonctions propres de l'Hamiltonien. Cette étape aide à faire le parallèle entre les divers résultats obtenus et nos connaissances préalables des allures des orbitales atomiques et moléculaires. Les fonctions propres de l'Hamiltonien pour un électron sans champ laser devraient nous donner les combinaisons linéaires des orbitales S correspondant aux noyaux en présence, pour les niveaux fondamentaux. On peut également observer graphiquement l'évolution de la fonction d'onde lors du calcul en champ laser, nous représentant fidèlement la distribution électronique en fonction du temps. Cependant, le calcul des fonctions propres ne peut être effectué qu'une fois les valeurs propres connues; il faut donc effectuer une deuxième opération, ce qui demande du temps de calcul supplémentaire.

La procédure est la suivante. On commence par appliquer $\frac{e(t)}{T}e^{iEt}$ à l'équation (2.26).

$$\psi(x, z, E) = \frac{1}{T} \int_0^T \psi(x, z, t) e(t) e^{iEt} dt \quad (2.40)$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i A_i \phi_i(x, z) e^{-iE_i t} e(t) e^{iEt} dt \quad (2.41)$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T e(t) \sum_i A_i \phi_i(x, z) e^{i(E-E_i)t} dt \quad (2.42)$$

$$= \frac{\sum_i A_i \phi_i(x, z)}{T} \int_0^T e(t) e^{-i(E-E_i)t} dt \quad (2.43)$$

$$= \sum_i A_i \phi_i(x, z) \mathcal{L}(E - E_i) \quad (2.44)$$

Pour chaque valeur propre E_i , la fonction $\psi(x, z, E)$ va montrer un maximum. Il est très important de noter ici que cette procédure s'applique uniquement aux calculs sans champ. Pour les calculs en champ laser, les bandes sont élargies en énergie de sorte que les termes $e^{-iE_i t}$ deviennent $e^{-iE_i t} e^{-\Gamma_i t}$. Cette élargissement de bande correspond dans notre cas au taux d'ionisation, puisqu'alors

$$|\phi_i(t)|^2 = |\phi_i(0)|^2 e^{-2\Gamma_i t} \quad (2.45)$$

Pour la suite, la tâche est simplifiée si l'on n'a pas de fonctions dégénérées. Le fait que chaque énergie ne corresponde qu'à une seule fonction d'onde permet de conclure que

$$\phi_i(x, z) = K \int_0^T \psi(x, z, t) e(t) e^{iE_i t} dt \quad (2.46)$$

Où K ,

$$K = \int_0^T |\psi(x, z, t)|^2 e^2(t) dt \sim |\phi(0)|^2 e^{-\Gamma t} \quad (2.47)$$

nous permet de calculer aisément le taux d'ionisation Γ .

Numériquement, la technique montrée dans la section 1 permet d'obtenir $\psi(x, z, t)$ à partir de $\psi(x, z, 0)$. Après avoir appliqué la méthode montrée dans la section 2, on connaît également les valeurs d'énergie E_i représentées dans le paquet d'onde initial. La fonction d'écran est quant à elle très facile à calculer numériquement. Il reste donc à additionner les valeurs $\int_0^T \psi(x, z, t) e(t) e^{iE_i t} dt$ du produit obtenues à chaque incrément de temps Δt , ce qui correspond à la version discrétisée de l'équation (2.47), et de la normaliser ensuite. La fonction obtenue est, très précisément, celle qui correspond à la valeur propre.

2.4 Considérations numériques

Il est tout d'abord bon de noter que les transformées de Fourier sont effectuées par la méthode FFT (Fast Fourier Transform), officiellement découverte par J.W. Cooley, J.W. Tukey et R.L. Garwin dans les années 1960. Sans cette méthode, le temps de calcul va comme $O(N^2)$ [26], alors que par FFT on obtient plutôt $O(N \log_2 N)$. Pour un grand nombre de points, ceci permet de calculer en 1 minute ce qui autrement nécessiterait plusieurs semaines de temps de calcul.

La procédure expliquée dans les sections précédentes possède plusieurs avantages. Tout d'abord, elle est suffisamment générale pour s'appliquer à toute une gamme de problèmes (stationnaires et non stationnaires). Lorsque des résultats intéressants sont obtenus, il est très facile de modifier le programme pour obtenir des résultats sur des cas analogues mais différents. La méthode numérique étant toujours la même, il ne reste qu'à redéfinir le potentiel.

Ensuite, cette méthode basée essentiellement sur la transformée de Fourier génère des résultats en des temps relativement courts. Le temps de calcul varie comme $\sim NL^d \ln L$, où N est le nombre d'incrémentes dans le temps, L le nombre de points de la grille sur un seul axe et d est la dimensionnalité du problème [24]. Comme $d=2$ dans le cas qui nous intéresse, doubler la résolution de la boîte demanderait un temps de calcul plus de 4 fois plus élevé, mais doubler la résolution temporelle ne demande que 2 fois plus d'opérations. Il faut noter que la grandeur de la boîte peut souvent être restreinte à des valeurs computationnellement peu exigeantes, tandis que la variation linéaire du temps de calcul avec à la fois le temps de calcul total et la résolution temporelle permet d'obtenir suffisamment de précision pour effectuer des calculs presque exacts en des temps finis.

La méthode dont ce chapitre fait l'objet est en fait si efficace que c'est celle qui fut utilisée pour l'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire.

CHAPITRE 3

Résultats numériques – H_2^+ et H_3^{++}

3.1 Paramètres et quantités observables

Pour les deux molécules étudiées, H_2^+ et H_3^{++} , la fonction d'onde est connue à tout instant (dans la limite de la résolution temporelle choisie); nous pouvons donc suivre l'évolution de différentes valeurs observables dans le temps. Toutes les simulations ont été effectuées avec les paramètres suivants:

→ Grille carrée de 192 unités atomiques de longueur

→ Chaque unité atomique est discrétisée en 4 valeurs complexes en mémoire, une pour chaque 0.25 unité atomique

→ Fréquence constante de 1064 nm

→ Le Δt utilisé est de 0.033582826 unités atomiques, soit la valeur nécessaire pour simuler exactement 30 cycles à 1064 nm en 131072 pas (131072 correspond à 2^{17} , valeur choisie pour sa facilité d'utilisation avec les algorithmes de calcul basés sur des machines binaires)

Le choix du faisceau à 1064 nm., correspondant au laser YAG, a été effectué en raison de la facilité à l'obtenir expérimentalement, et parallèlement en raison du grand nombre de résultats déjà disponibles pour cette fréquence.

Il est à noter que l'intensité du champ laser passe linéairement de 0 à sa valeur maximum entre $t=0$ et $t=5$ cycles. Ceci permet de simuler plus adéquatement un laser réel, dont la montée n'est pas instantanée. Le temps de simulation de 30 cycles nous garantit d'obtenir les résultats souhaités, puisque par expérience des temps de 10 à 15 cycles sont suffisants pour obtenir un certain équilibre pour l'ionisation et les autres paramètres calculés. D'ailleurs, pour ces raisons, les simulations ont dans certains cas été arrêtées avant d'atteindre 20 cycles.

Il faut maintenant s'assurer que ces choix respectent les critères numériques permettant d'obtenir des résultats valides. Tout d'abord, on sait que

$$\Delta x \Delta p \sim \hbar = 1 \quad (3.1)$$

puisque l'on travaille en unités atomiques. Donc,

$$p_{max} = \Delta p \sim \frac{1}{\Delta x} = \frac{1}{0.25} = 4 \text{ u.a.} \quad (3.2)$$

On peut donc déterminer

$$E_{max} = E_k = \sqrt{\frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{4^2}{2}} = 8 \text{ u.a.} \sim 217.6 \text{ ev} \quad (3.3)$$

La simulation nous permettra donc d'atteindre des valeurs d'énergie de l'ordre de 8 u.a. Or, on sait que le système atteindra des valeurs maximales de l'ordre de

$$E_{max}(\text{système}) \simeq I_p + 3U_p \quad (3.4)$$

pour un électron qui retourne au noyau [28], où U_p est l'énergie pondéromotrice,

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2} = \frac{E_0^2}{4\omega^2} = \frac{I}{4\omega^2} \quad (3.5)$$

qui correspond à l'énergie oscillatoire acquise par l'électron pendant sa propagation dans le champ électromagnétique. Elle dépend du rapport entre le champ électrique maximal et la fréquence du faisceau laser. Plus l'intensité du champ électrique est grande, plus l'énergie acquise par l'électron est grande. Par contre, lorsque la fréquence augmente, l'énergie acquise par l'électron diminue car l'oscillation est de trop courte durée pour permettre un transfert efficace d'énergie.

Et donc, pour $I = 10^{13} \text{W/cm}^2$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$,

$$U_p = \frac{1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2 / (3.51 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} / \text{u.a.})}{4((2\pi \times 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} / 1064 \times 10^{-9} \text{ m}) / (4.13416 * 10^{16} \text{ s}^{-1} / \text{u.a.}))^2} = 0.388 \text{ u.a.} \quad (3.6)$$

et I_p est le potentiel d'ionisation de H_2^+ , qui se situe autour de 1 u.a. On obtient donc

$$E_{max}(\text{système}) \simeq 1 \text{ u.a.} + 3 * 0.388 \text{ u.a.} = 2.164 \text{ u.a.} \quad (3.7)$$

Cette valeur est bel et bien inférieure à 8 u.a., la valeur limite d'énergie que la méthode numérique peut supporter dans les conditions de la simulation. En principe, on pourrait

aller jusqu'à environ $20 U_p$.

On veut également s'assurer que la résolution en temps est suffisante, c'est-à-dire, d'après le principe d'incertitude,

$$\Delta t < \frac{\pi}{3\Delta E_{max}} = \frac{\pi}{3 \times 8} = 0.131 \quad (3.8)$$

Or, $\Delta t \sim 0.03$. Les critères numériques sont donc respectés et la résolution obtenue permet suffisamment de précision.

3.2 Valeurs observables calculées

Une valeur observable de base est la norme de la fonction d'onde, qui nous indique quelle fraction de celle-ci se trouve toujours dans la boîte de simulation. Certains résultats auront aussi besoin d'être renormalisés, notamment ceux représentant des propriétés extensives.

Le calcul de la norme est le suivant:

$$\mathcal{N}(t) = \sum_{i=-N/2}^{N/2} \sum_{j=-N/2}^{N/2} |\psi(i, j, t)|^2 (\Delta m)^2 \quad (3.9)$$

où Δm représente la distance entre chaque point de la grille.

Cette équation est le pendant discret de l'équation bien connue

$$\mathcal{N}(t) = \int |\Psi(x, z, t)|^2 dx dz \quad (3.10)$$

Le taux d'ionisation, Γ , est calculé à partir de la baisse logarithmique de la norme.

$$\ln \mathcal{N}(t) = -\Gamma t \quad (3.11)$$

puisque $\psi(t) = \psi(0)e^{-iEt}e^{-\Gamma t/2}$.

Un calcul de moindres carrés nous donne la valeur de Γ .

Il est également intéressant de connaître la population de l'état fondamental. La fonction d'onde de départ étant toujours celle de l'état fondamental, on peut calculer sa population à tout temps ultérieur par la propagation

$$P_f(t) = |\langle \psi(x, z, 0) | \psi(x, z, t) \rangle|^2 \quad (3.12)$$

où $\langle \psi(x, z, 0) | \psi(x, z, t) \rangle$ représente la fonction de corrélation.

La version numérique

$$P_f(t) = \sum_{i=-N/2}^{N/2} \sum_{j=-N/2}^{N/2} |\psi^*(i, j, 0) \psi(i, j, t) (\Delta m)|^2 \quad (3.13)$$

On peut également calculer le dipôle électrique de la molécule. Les quantités quantiques observables pour le dipôle sont

$$\hat{D}_x = x \quad (3.14)$$

$$\hat{D}_z = z \quad (3.15)$$

Et donc on obtient les expressions suivantes pour les dipôles, d_x et d_z ,

$$d_x = \langle \psi(x, z, t) | x | \psi(x, z, t) \rangle = \sum_{i=-N/2}^{N/2} \sum_{j=-N/2}^{N/2} \psi^*(i, j, t) x_i \psi(i, j, t) (\Delta m)^2 \quad (3.16)$$

$$d_z = \langle \psi(x, z, t) | z | \psi(x, z, t) \rangle = \sum_{i=-N/2}^{N/2} \sum_{j=-N/2}^{N/2} \psi^*(i, j, t) z_j \psi(i, j, t) (\Delta m)^2 \quad (3.17)$$

Ces quantités sont définies comme opérateurs plutôt que de la façon traditionnelle, $D_x = qx$, puisque cette dernière suppose une position bien définie pour l'électron alors qu'en mécanique quantique, l'électron est représenté comme une onde de densité variable. La valeur du dipôle dans une direction correspond donc à la moyenne pondérée de toutes les positions accessibles à l'électron.

3.3 Calculs d'ionisation — \mathbf{H}_2^+

Un des phénomènes d'interaction laser-matière les plus étudiés est celui de l'ionisation des molécules [29]. Ce phénomène est maintenant bien compris, notamment dans le domaine des hautes intensités et basses fréquences [30] [31] [2] [32] [33]. Le paramètre bien connu

$$\gamma = \frac{\omega\sqrt{2I_p}}{E_0} \quad (3.18)$$

est appelé paramètre de Keldysh (voir théorie de Keldysh-Faisal-Reiss [34][35][36][37]). I_p représente le potentiel d'ionisation, et ω et E_0 la fréquence et l'intensité maximale du laser, respectivement. On considère que l'on se trouve dans le domaine d'ionisation par effet tunnel lorsque

$$\gamma < 1 \quad (3.19)$$

Les niveaux d'énergie ont des durées de vie limitées lorsque mis en présence d'un champ intense. Ceci a pour conséquence d'élargir ces niveaux d'énergie. C'est lorsque cet élargissement devient très près de l'énergie d'un seul photon du champ que $\gamma \sim 1$. La condition $\gamma < 1$ implique donc que plusieurs photons sont requis pour permettre des transitions, et nous sommes alors en régime perturbatif.

Dans notre cas, on détermine d'abord ω en s^{-1} et E_0 en V/cm. Pour le laser YAG, 1064 nm,

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{2\pi \times 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}}{1064 \times 10^{-9}\text{m}} = 1.77 \times 10^{15} \text{s}^{-1} \quad (3.20)$$

Comme

$$E_0(\text{V/cm}) = 27.4\sqrt{I(\text{W/cm}^2)}, \quad (3.21)$$

on obtient à une intensité de $8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$

$$E_0(\text{V/cm}) = 27.4\sqrt{8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2} = 2.45 \times 10^8 \text{V/cm} \quad (3.22)$$

Et on calcule le paramètre de Keldysh, en unités atomiques.

$$\gamma = \frac{1.77 \times 10^{15} \text{s}^{-1} / (4.13416 \times 10^{16} \text{s}^{-1} / \text{u.a.}) \sqrt{2 \times 1 \text{ u.a.}}}{2.45 \times 10^8 \text{V/cm} / (5.14221 \times 10^9 (\text{V/cm}) / \text{u.a.})} = 1.27 \quad (3.23)$$

Cette valeur de 1.27 est tout de même suffisamment basse (près de 1) pour que l'on considère être en régime d'intense ionisation.

Les premiers calculs effectués ont donc été ceux de l'ionisation de H_2^+ . Tout d'abord, il a fallu en déterminer la fonction d'onde, pour l'état fondamental. Celui-ci étant approximativement la combinaison linéaire de 2 orbitales S, nous avons tout d'abord déterminé de façon très précise la fonction d'onde d'un atome d'hydrogène. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Fleck décrite au chapitre 2, en débutant avec une fonction d'onde Gaussienne représentant approximativement une orbitale S. Une fois l'énergie de la fonction obtenue, nous avons repropagé la fonction d'onde initiale approximative en temps imaginaire avec cette énergie, pour obtenir un état fondamental très précis. Une combinaison linéaire de 2 telles fonctions nous donne l'état initial de H_2^+ , présenté à la figure 3.1.

Le principe de la propagation en temps imaginaire est le suivant. Considérons tout d'abord la propagation

$$e^{-iHt}\psi = e^{-iHt} \sum_n C_n \psi_n \quad (3.24)$$

Que l'on peut réécrire comme

$$\sum_n C_n e^{-iE_n t} \psi_n \quad (3.25)$$

En propageant à l'énergie du niveau fondamental E_1 , nous obtenons

$$e^{-iE_1 t} \left(\sum_{n=2} C_n e^{-i(E_n - E_1)t} \psi_n + C_1 \psi_1 \right) \quad (3.26)$$

En posant maintenant $t' = it$, nous obtenons

$$e^{-iE_1 t} \left(\sum_{n=2} C_n e^{-(E_n - E_1)t'} \psi_n + C_1 \psi_1 \right) \quad (3.27)$$

Or, $(E_n - E_1)$ étant toujours positif, puisque E_1 représente l'état fondamental, lors d'une propagation suffisamment longue, t devient important et l'exponentielle s'approche suffisamment de zéro pour que sa contribution soit négligeable. Il nous reste alors le terme $C_1 \psi_1$, qui correspond à la fonction d'onde recherchée.

On s'attend à ce qu'une molécule comme H_2^+ placée en champ laser intense (intensité supérieure à $10^{12} W/cm^2$) s'ionise rapidement [3]. En effet, le potentiel Coulombien de la molécule est alors déformé par le champ laser de telle façon que les électrons peuvent facilement s'échapper (voir figure 3.2). À ces intensités, ce phénomène d'ionisation est beaucoup plus rapide que la dissociation de la molécule. Ceci nous permet d'étudier

l'ionisation en maintenant la distance fixe entre les protons. Évidemment, l'ionisation variera selon la distance proton-proton [3] [38] et donc plusieurs simulations seront faites, à différentes valeurs de R .

Pour déterminer le taux d'ionisation \mathcal{T} de la molécule, il faut s'intéresser à la variation de la norme en fonction du temps. Celle-ci est présentée à la figure 3.3, pour $I = 8 \times 10^{13}$ W/cm² et $R = 14$ u.a. L'équation 3.11 nous indique que

$$\mathcal{T} = -\frac{\ln \mathcal{N}(t_2) - \ln \mathcal{N}(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (3.28)$$

Cette quantité est très facile à évaluer numériquement. Regardons les résultats de taux d'ionisation pour H_2^+ en champ laser pour $I=8 \times 10^{13}$ W/cm² et $c=1$, en fonction de R . Ceux-ci sont présentés au tableau 3.1.

Ces résultats sont présentés sur la figure 3.4. On constate tout d'abord que le taux d'ionisation augmente au départ de façon quasi-linéaire, pour ensuite atteindre un maximum et diminuer à nouveau. Des taux d'ionisation aussi élevés ont déjà été obtenus [39] [40]. Avant d'étudier la signification de ces résultats, il est important de nous demander à quel point la valeur de c utilisée peut influencer les résultats. Les figures 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8 représentent le même calcul, effectué cette fois pour $c=0.50$, $c=0.45$, $c=0.40$ et $c=0.30$.

La tendance est la même partout. Le taux maximum d'ionisation est toujours situé autour de 6-8 u.a., mais on a 2 exceptions. D'abord, pour $c=0.30$, le taux d'ionisation maximum se situe plutôt autour de 10 u.a. Par contre, à $c=0.50$, on se trouve en présence de 2 maximums; l'un situé à 6.5 u.a. et l'autre à 11 u.a. Le comportement qualitatif est donc dans ce cas différent, et comme on ne peut se permettre d'avoir des résultats qui

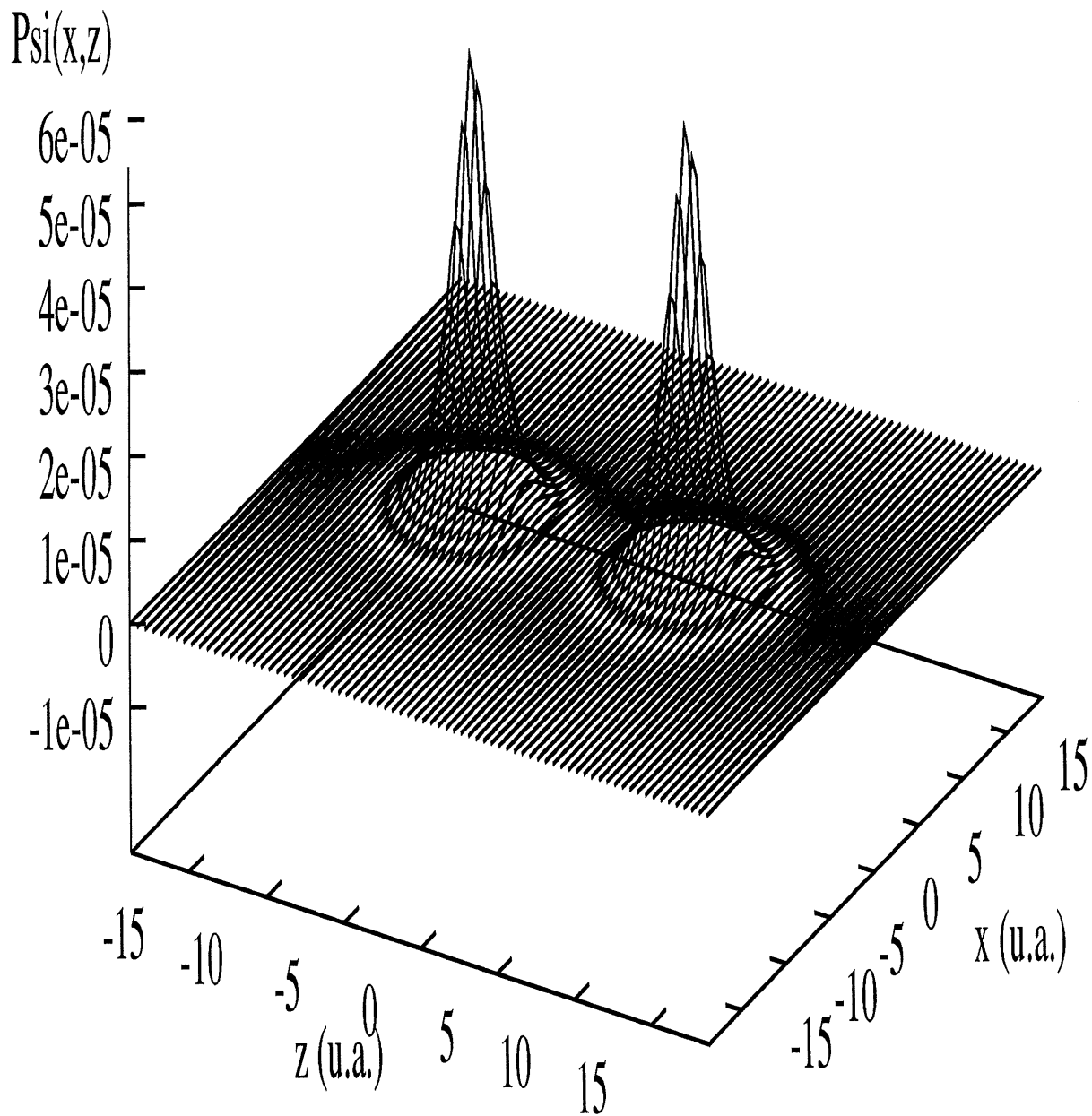


Figure 3.1: Fonction d'onde initiale pour H_2^+ ($R=14$ u.a.)

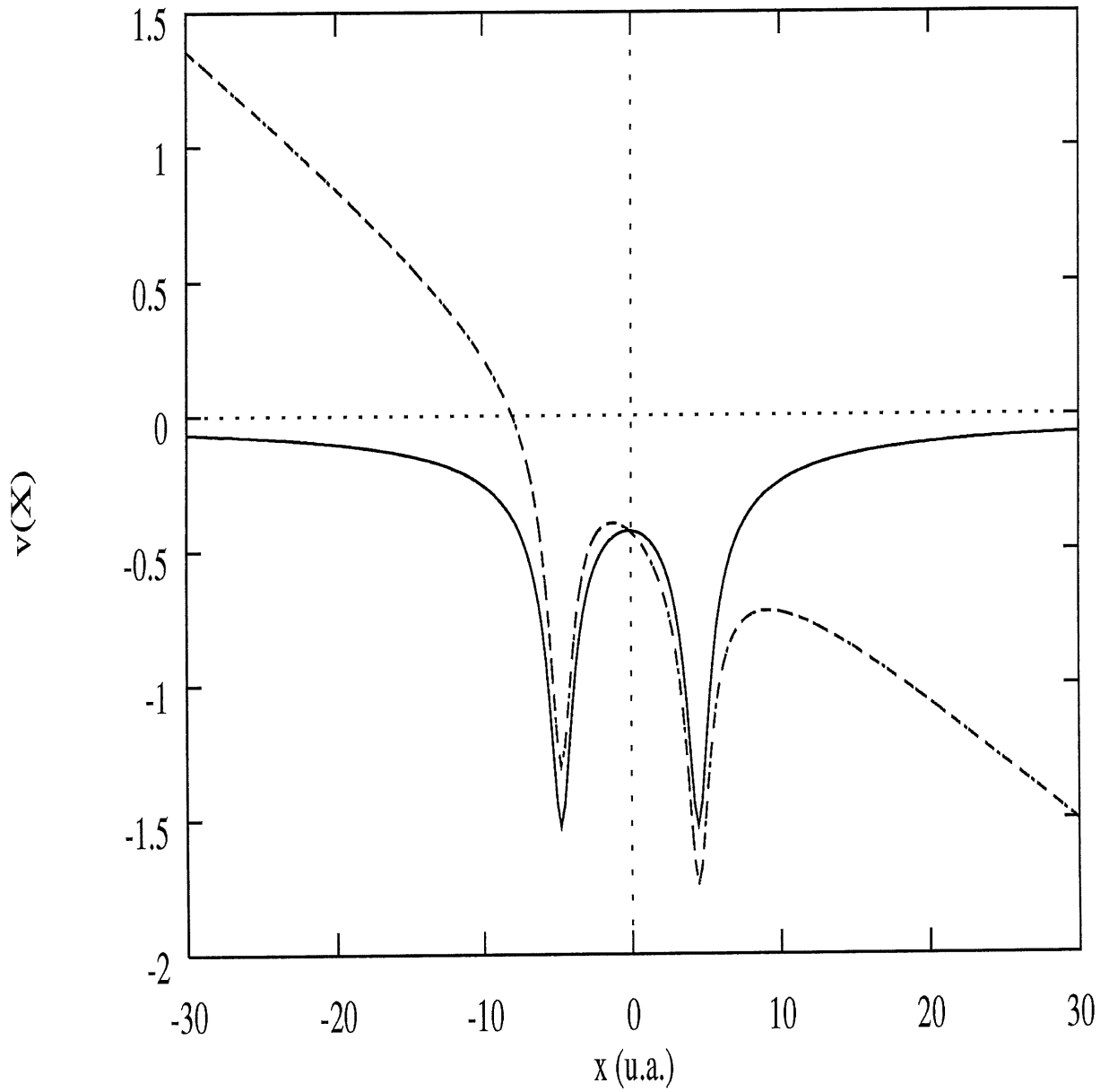


Figure 3.2: Potentiels avec (ligne pointillée) et sans champ (ligne pleine) pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=10$ u.a., $c=0.5$

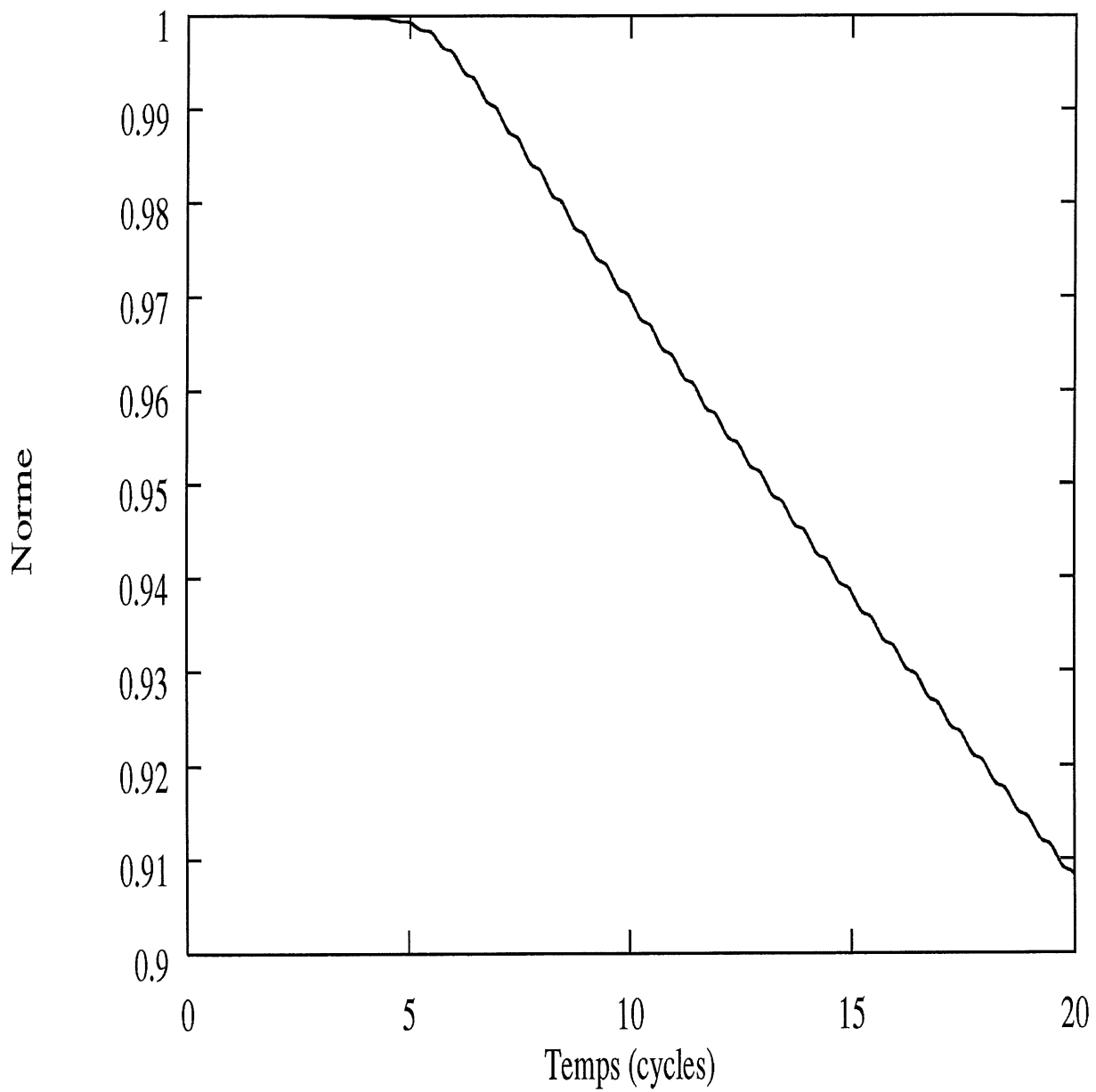


Figure 3.3: Norme de la fonction d'onde de H_2^+ ($I = 8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, $R = 14 \text{ u.a.}$, $c = 0.45$)

Tableau 3.1: Taux d'ionisation de H_2^+ pour $c=1$

Ionisation de H_2^+	
1064 nm, 2D, $I=8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, $I_p = 0.535$	
R	Taux d'ionisation
(u.a.)	$10^{13}(\text{s}^{-1})$
3	0.015
5	6.341
6	9.772
7	16.251
8	16.082
9	14.990
10	10.937
11	8.969
12	7.644
14	6.182
20	4.036

dépendent de c , un terme arbitraire, il faut tout d'abord déterminer quelle valeur de c nous rapproche le plus de la réalité.

Pour ce faire, observons le tableau 3.2. On y trouve l'ensemble des résultats présentés sur les figures 3.4 à 3.5, en plus du taux d'ionisation calculé en 3 dimensions par Bandrauk et al [4]. On s'aperçoit qu'en 3 dimensions, on trouve 2 maximums, situés autour de 7 u.a. et de 10 u.a. Les résultats 2 dimensions se rapprochant le plus qualitativement des résultats 3 dimensions sont donc ceux effectués à $c=0.50$. C'est donc cette valeur de c qui sera utilisée pour les calculs subséquents.

On s'attend à ce que plus la valeur de c augmente, moins le potentiel soit attractif puisqu'une augmentation de c correspond à une augmentation artificielle de la distance électron-proton. Sur la figure 3.9, on remarque en effet que pour $c=1.0$, l'ionisation est très importante, mais qu'elle diminue pour $c=0.50$ et $c=0.30$. Les électrons étant plus libres à des valeurs de c plus élevées, puisqu'ils sont moins fortement retenus par le noyau, on s'attend à ce que le taux d'ionisation augmente avec c . C'est effectivement ce qu'on peut constater au tableau 3.2. Les potentiels d'ionisation sont donnés pour chaque valeur de c , pour une distance internucléaire de 10 u.a.

Il nous faut maintenant expliquer l'augmentation de l'ionisation entre les valeurs $R \sim 6$ et $R \sim 12$. Des travaux précédents [4] [41] [42] tendent à démontrer la présence d'un phénomène appelé "ionisation augmentée par résonance de charge". Ce phénomène est causé par 2 facteurs. Tout d'abord, aux valeurs de R où l'ionisation est élevée, il existe une paire d'état en résonance de charge, qui sont couplés très fortement au champ électromagnétique. L'excitation par le laser permet à la population de l'état fondamental d'atteindre ces niveaux formés par le champ, de façon non-adiabatique. En effet, le signe du champ électrique du laser change constamment, ce qui fait varier les positions des niveaux $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ décrits par Mulliken [1] à une fréquence égale à celle du laser. Les

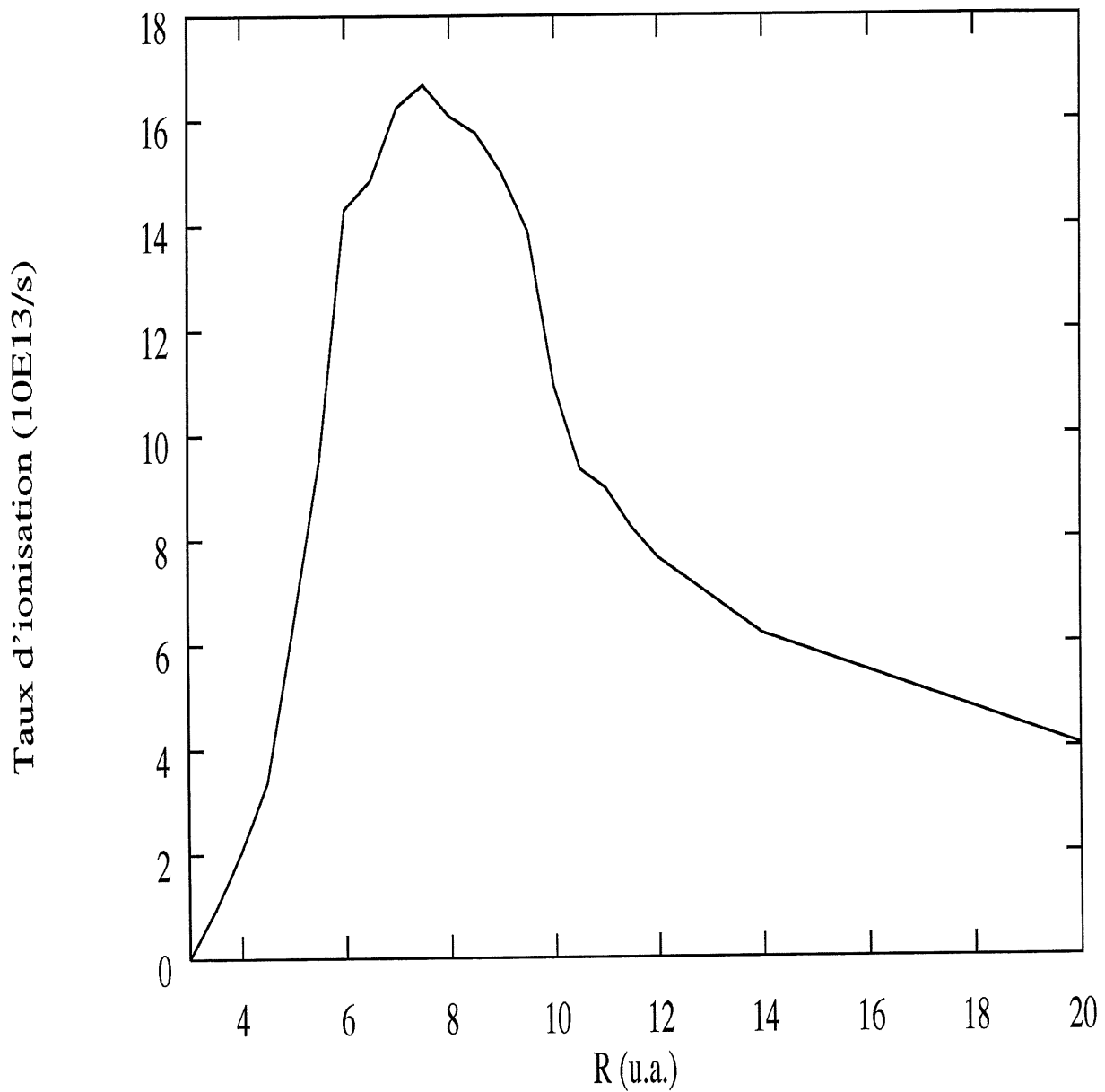


Figure 3.4: Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=1$, Taux H = $2.1 \times 10^{13} s^{-1}$

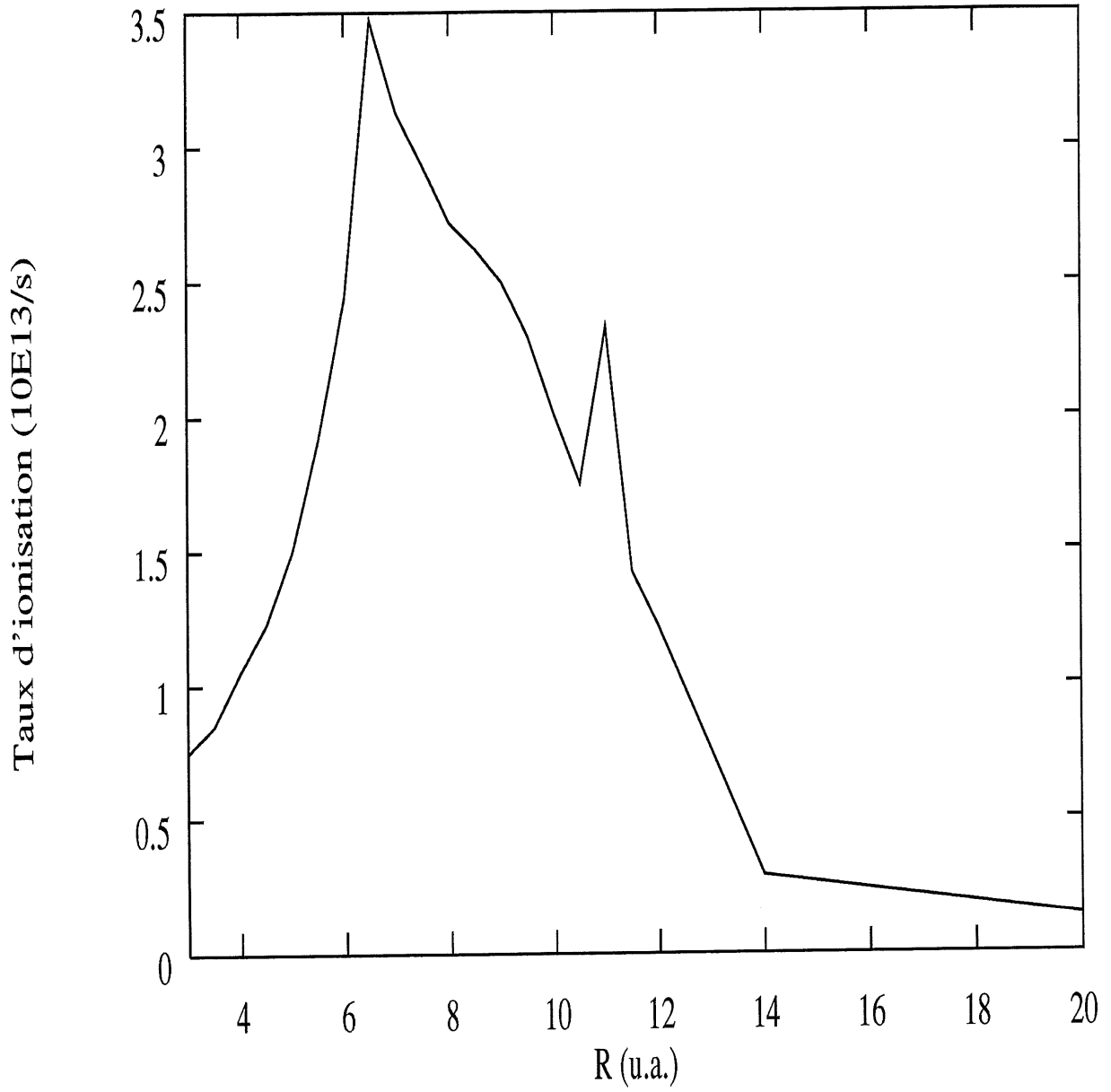


Figure 3.5: Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.50$, Taux H= $0.08 \times 10^{13} s^{-1}$

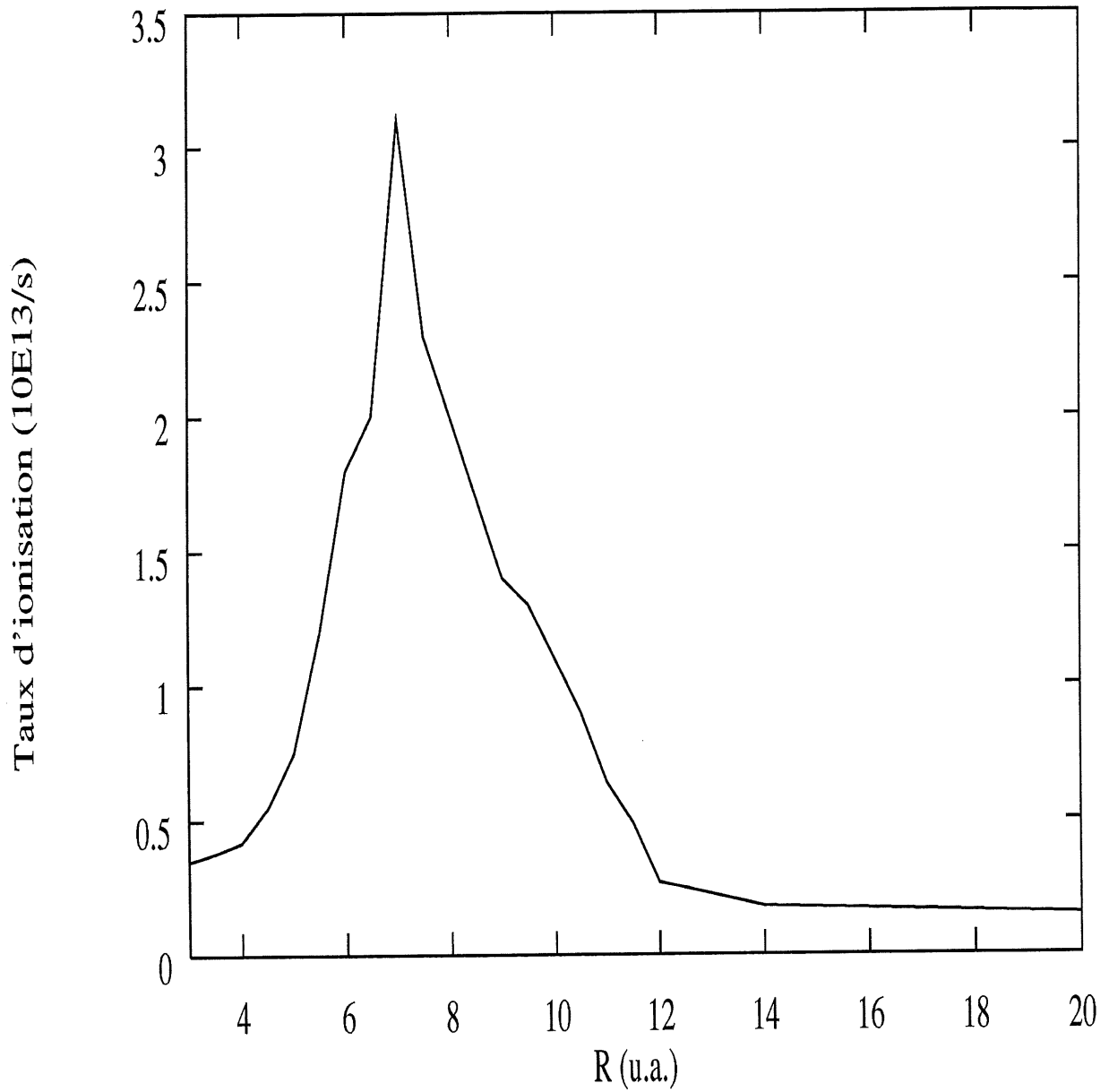


Figure 3.6: Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.45$, Taux H= $0.07 \times 10^{13} s^{-1}$

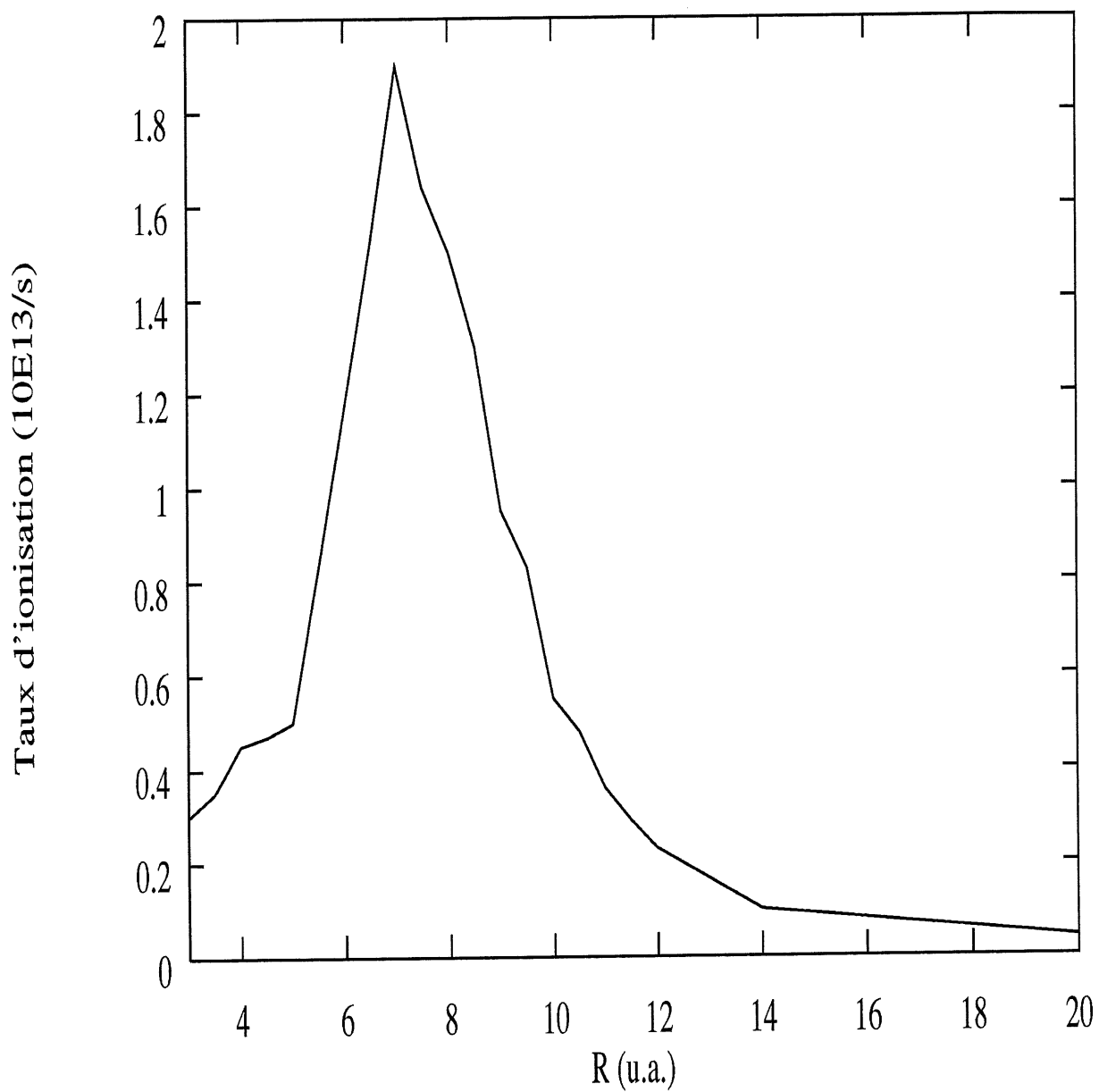


Figure 3.7: Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $c=0.40$, Taux H= $0.01 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$

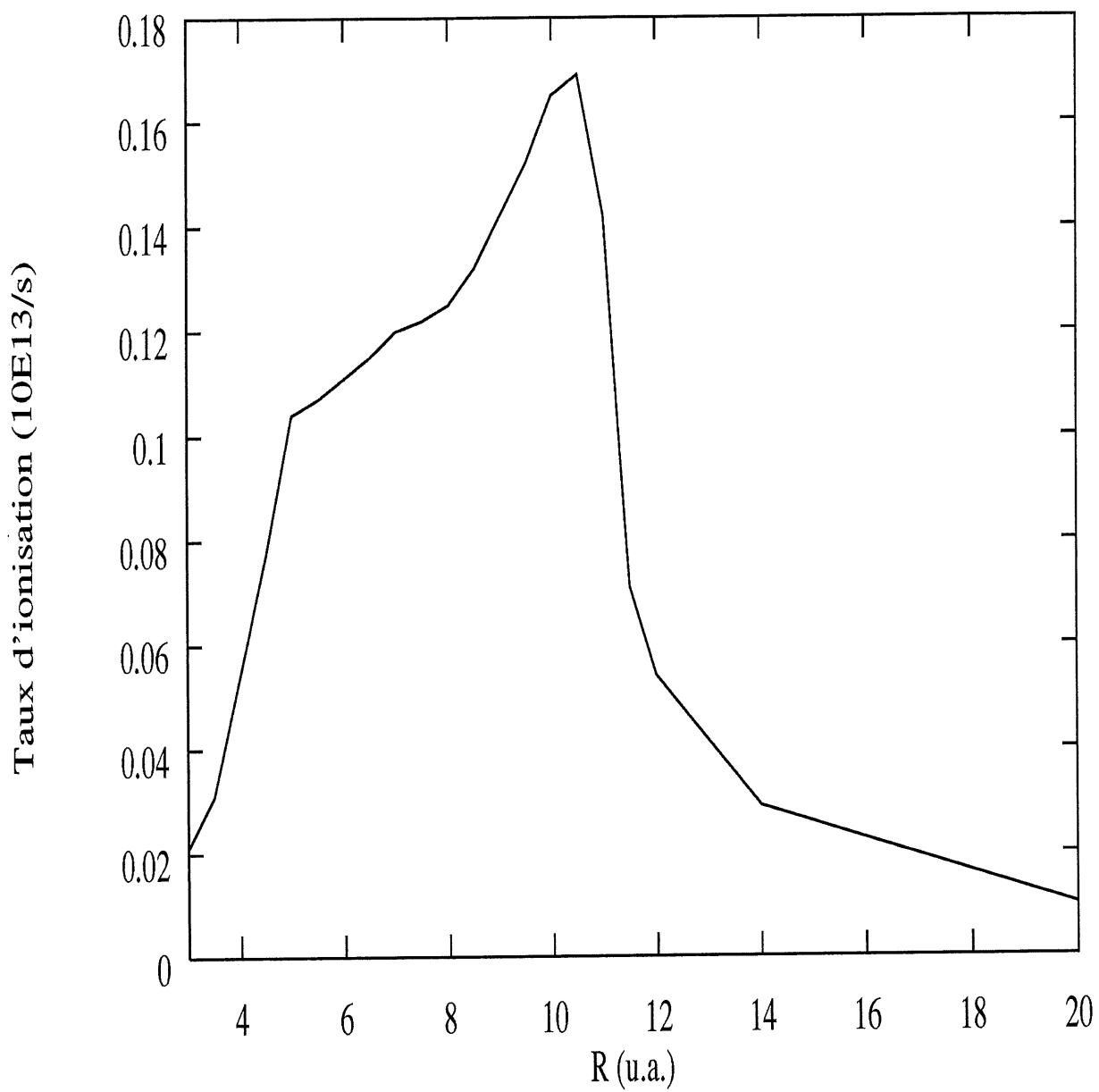


Figure 3.8: Taux d'ionisation pour H_2^+ , $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $c=0.30$, Taux H= $0.004 \times 10^{13} s^{-1}$

Tableau 3.2: Taux d'ionisation de H_2^+ , en fonction de R et c . Les I_p donnés sont les potentiels d'ionisation, en unités atomiques, pour $R=10$ u.a.

Valeurs de taux d'ionisation simulés						
1064 nm, 2D: $8 * 10^{13}(W/cm^2)$, 3D : $10^{14}(W/cm^2)$						
Rayon (U.A.)	Taux 2D $10^{13}s^{-1}$ $c=1$ $I_p = 0.535$	Taux 2D $10^{13}s^{-1}$ $c=0.50$ $I_p = 0.636$	Taux 2D $10^{13}s^{-1}$ $c=0.45$ $I_p = 0.654$	Taux 2D $10^{13}s^{-1}$ $c=0.40$ $I_p = 1.112$	Taux 2D $10^{13}s^{-1}$ $c=0.30$ $I_p = 0.675$	Taux 3D $10^{13}s^{-1}$ $c=0$ $I_p = 0.724$
3	0.015	0.75	0.35	0.30	0.021	
3.5	0.953	0.85	0.38	0.35	0.031	
4	2.055	1.05	0.42	0.45	0.054	0.187
4.5	3.371	1.23	0.55	0.47	0.077	
5	6.341	1.507	0.75	0.50	0.104	0.328
5.5	9.479	1.921	1.2	0.83	0.107	
6	14.309	2.44	1.8	1.17	0.111	0.488
6.5	14.857	3.472	2.0	1.51	0.115	0.485
7	16.251	3.03	3.10	1.9	0.120	0.617
7.5	16.677	2.93	2.3	1.64	0.122	0.425
8	16.082	2.72	2.0	1.5	0.125	0.382
8.5	15.758	2.62	1.7	1.3	0.129	
9	14.990	2.50	1.4	0.95	0.142	0.554
9.5	13.870	2.3	1.3	0.83	0.152	
10	10.937	2.01	1.1	0.55	0.165	0.768
10.5	9.344	1.75	0.9	0.48	0.169	
11	8.969	2.33	0.64	0.36	0.142	0.625
11.5	8.208	1.42	0.49	0.29	0.071	
12	7.644	1.32	0.27	0.23	0.054	0.357
14	6.182	0.29	0.18	0.10	0.029	0.186
20	4.036	0.14	0.15	0.04	0.010	

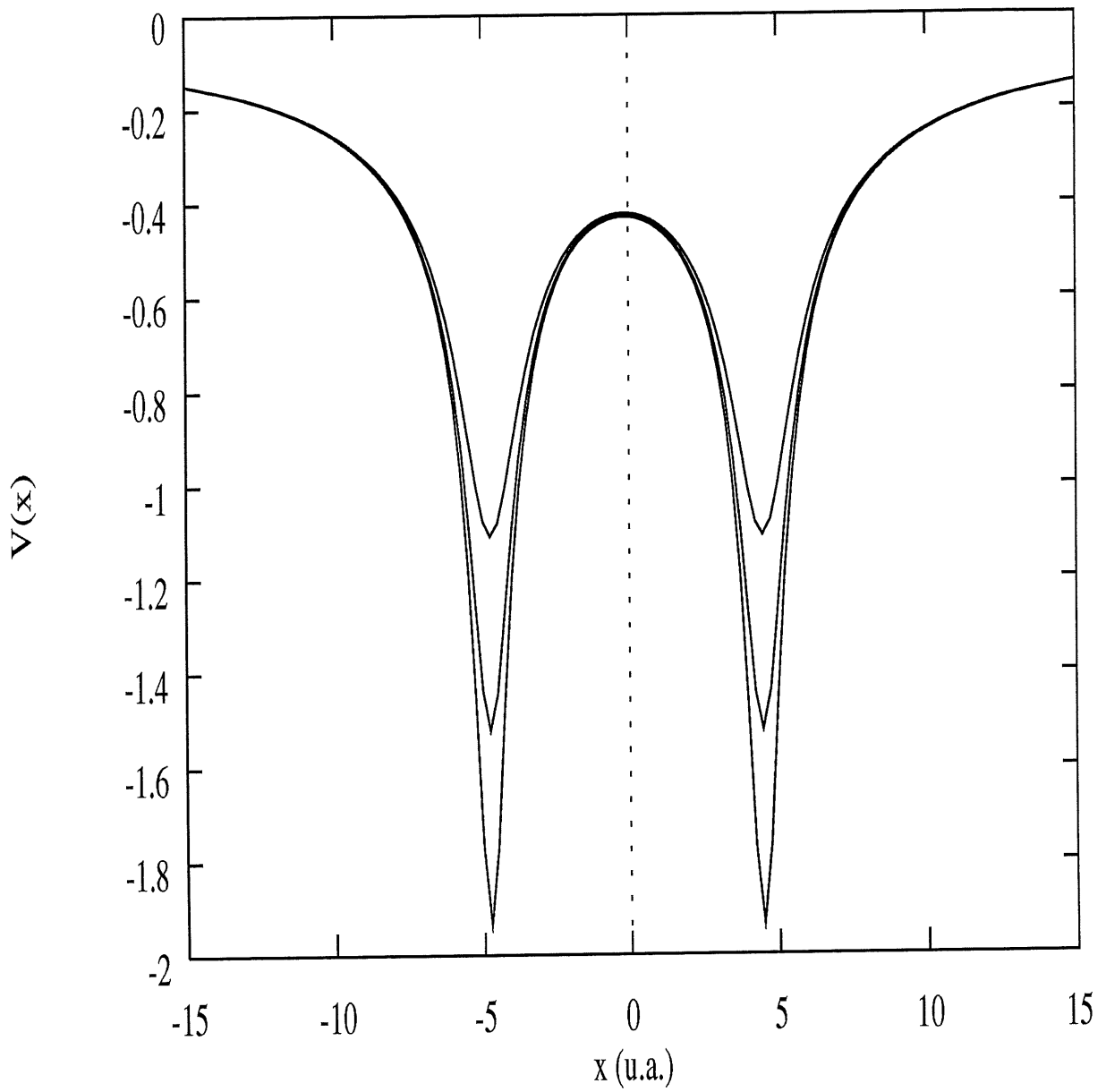


Figure 3.9: Potentiel Coulombien de H_2^+ pour $c=1.0$ (courbe du haut), $c=0.50$ (courbe du milieu) et $c=0.30$ (courbe du bas). $I = 8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=10$ u.a.

changements ainsi induits sont en partie responsables de l'augmentation de l'ionisation.

Également, le potentiel Coulombien global résultant de l'attraction des 2 noyaux est modifié par le champ laser, ce qui lui permet de libérer plus facilement les électrons, encore plus facilement que dans le cas d'un atome d'hydrogène.

3.4 Dipôles électriques

Observons maintenant de quelle façon varient les dipôles électriques de la molécule. On peut définir 2 tels dipôles, perpendiculaires, telles que donnés en 3.16 et 3.17. On s'attend tout d'abord à ce que le champ laser, modifiant la forme du potentiel de H_2^+ tel que montré dans la section précédente, fasse osciller l'électron entre les 2 noyaux. En effet, le champ électrique passe alternativement du signe positif au signe négatif, ce qui cause une attraction de l'électron dans une direction, puis dans l'autre. Des mesures successives et rapprochées dans le temps du dipôle de la molécule devraient donc nous donner un dipôle se déplaçant dans un sens et dans l'autre, à une fréquence correspondant à celle du champ laser lui-même. Observons tout d'abord le cas de H_2^+ plongé dans un champ laser parallèle à l'axe x (figure 3.10).

On observe tout d'abord que le dipôle en x est 0 pour $t=0$, puisque la distribution électronique est symétrique par rapport à z. Le dipôle se met alors à varier faiblement pendant la montée de l'intensité du pulse, qui atteint sa valeur maximale à 5 cycles. Nous avons en effet déterminé que le champ électrique passait linéairement de 0 à son intensité maximale sur une période de 5 cycles. À partir de ce moment, le comportement devient stable et on constate que la fréquence du changement de signe du dipôle correspond exactement à celle du champ laser, tel qu'attendu. On peut également constater que la position moyenne des électrons varie en gros entre $x=-1.5$ et $x=1.5$ (valeurs

minimale et maximale du dipôle, respectivement), soit un intervalle de 3 u.a. pour une distance internucléaire de 9.5 u.a. La zone la plus stable du potentiel est donc bien celle située exactement entre les 2 noyaux, ce à quoi on s'attend pour un potentiel diatomique symétrique. Une autre constatation est celle que les valeurs absolues des minimums et maximums pour le dipôle ont tendance à diminuer à mesure que le temps avance. Ceci est simplement dû au fait que les valeurs observables d_x et d_z ne sont pas normalisées, et donc que l'ionisation graduelle de la molécule ($\langle \psi | \psi \rangle$ diminue constamment) diminue artificiellement la valeur des propriétés extensives telles le dipôle.

Sur la figure 3.10, on constate également que le dipôle en z est nul, dû au fait que le champ laser ne possède aucune composante selon z .

On peut alors se demander ce qui se passerait si l'on modifiait l'angle du laser par rapport à la molécule. Prenant un champ situé à 45 degrés par rapport à x et z , nous obtenons les résultats montrés aux figures 3.11 et 3.12, pour les dipôles selon x et z , respectivement.

On constate tout d'abord sur la figure 3.11 que le comportement qualitatif est le même que pour le cas à 0 degrés. Une augmentation graduelle du dipôle résulte, après 5 cycles, en une variation périodique de celui-ci, à la fréquence du champ laser. L'intensité est évidemment plus faible pour le cas à 45 degrés, puisque la composante du champ selon x est plus faible. On peut maintenant se douter que le dipôle $d \sim I^2$, puisque les intensités maximales à 0 et 45 degrés sont respectivement 1.6 et 0.75, ce qui donne un rapport

$$\frac{d_{x,45^\circ}}{d_{x,0^\circ}} \sim \frac{0.75}{1.6} = 0.47 \sim \cos^2 45^\circ \quad (3.29)$$

où $\cos 45^\circ$ correspond au rapport des intensités du champ en x pour 45 et 0 degrés, puisque $I_x = I \cos \theta$.

On remarque également que le dipôle est plus élevé en x qu'en z , ce qui s'explique par le fait que la densité électronique est plus facile à polariser le long de l'axe internucléaire.

On constate aussi qu'en x , le dipôle n'est pas symétrique sur les 5 premiers cycles, malgré la symétrie de la molécule. Ceci est dû au fait qu'au départ, l'électron est localisé également sur les deux noyaux, c'est-à-dire qu'il est autant présent sur l'un que sur l'autre. Le champ électrique amène d'abord l'électron sur le noyau situé en x positifs, ce qui est relativement facile étant donné l'égale attraction ressentie par l'électron pour chacun des deux noyaux. Par la suite, l'électron est majoritairement situé sur le noyau en x positifs, et le champ électrique en montée n'est pas assez fort, sur les 5 premiers cycles, pour relocaliser l'électron sur l'autre noyau.

3.5 Couple et orientation des molécules en champ laser – H_2^+

Une application intéressante des champs laser intenses est de permettre d'orienter les molécules [43] [44] [45]. En effet, un champ laser exerce une force sur une molécule en déplaçant ses électrons, ce qui peut permettre à celle-ci de se déplacer, si le champ est suffisamment fort. Comme on s'intéresse ici à l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres, et non à leur position absolue, tentons de voir comment le laser peut nous permettre d'y parvenir.

Tout d'abord, considérons H_2^+ dans un champ laser parallèle à l'axe de la molécule. Les électrons sont déplacés vers l'un ou l'autre des protons, mais toujours dans l'axe internucléaire. Si les protons devaient se déplacer pour stabiliser la molécule, ils le feraient dans la direction des électrons, soit également selon l'axe H-H. On n'aurait donc aucun mouvement de rotation.

Par contre, si le champ laser possède une composante perpendiculaire à l'axe de la molécule, les protons auraient tendance eux aussi à se déplacer selon cet axe pour se rapprocher des électrons. La force exercée sur chaque proton ne serait alors la même que si le déplacement électronique se faisait de façon symétrique par rapport à chaque noyau d'hydrogène, ce qui correspond au cas où le laser est orienté à 90 degrés par rapport à l'axe moléculaire. Dans tous les autres cas où l'angle laser-molécule est différent de 0 et de 90 degrés, on possède une composante perpendiculaire non-symétrique, et donc on aura un mouvement relatif des protons selon cette axe. Ce phénomène constitue la rotation moléculaire, et il est très intéressant de calculer jusqu'à quel point les forces en jeu sont suffisantes pour créer en pratique un tel mouvement.

Le dipôle, \vec{d} , est défini par

$$\vec{d} = \alpha_x E_x \vec{i} + \alpha_z E_z \vec{j} \quad (3.30)$$

où \vec{i} et \vec{j} correspondent aux vecteurs unitaires en x et z, respectivement.

Classiquement, le couple peut être défini par [46]

$$\vec{N} = \frac{\partial \vec{L}}{\partial t} = \vec{d} \times \vec{E} \quad (3.31)$$

\vec{L} étant le moment angulaire. On peut réécrire \vec{N} sous la forme matricielle,

$$\vec{N} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ d_x & d_z & 0 \\ E_x & E_z & 0 \end{vmatrix} \quad (3.32)$$

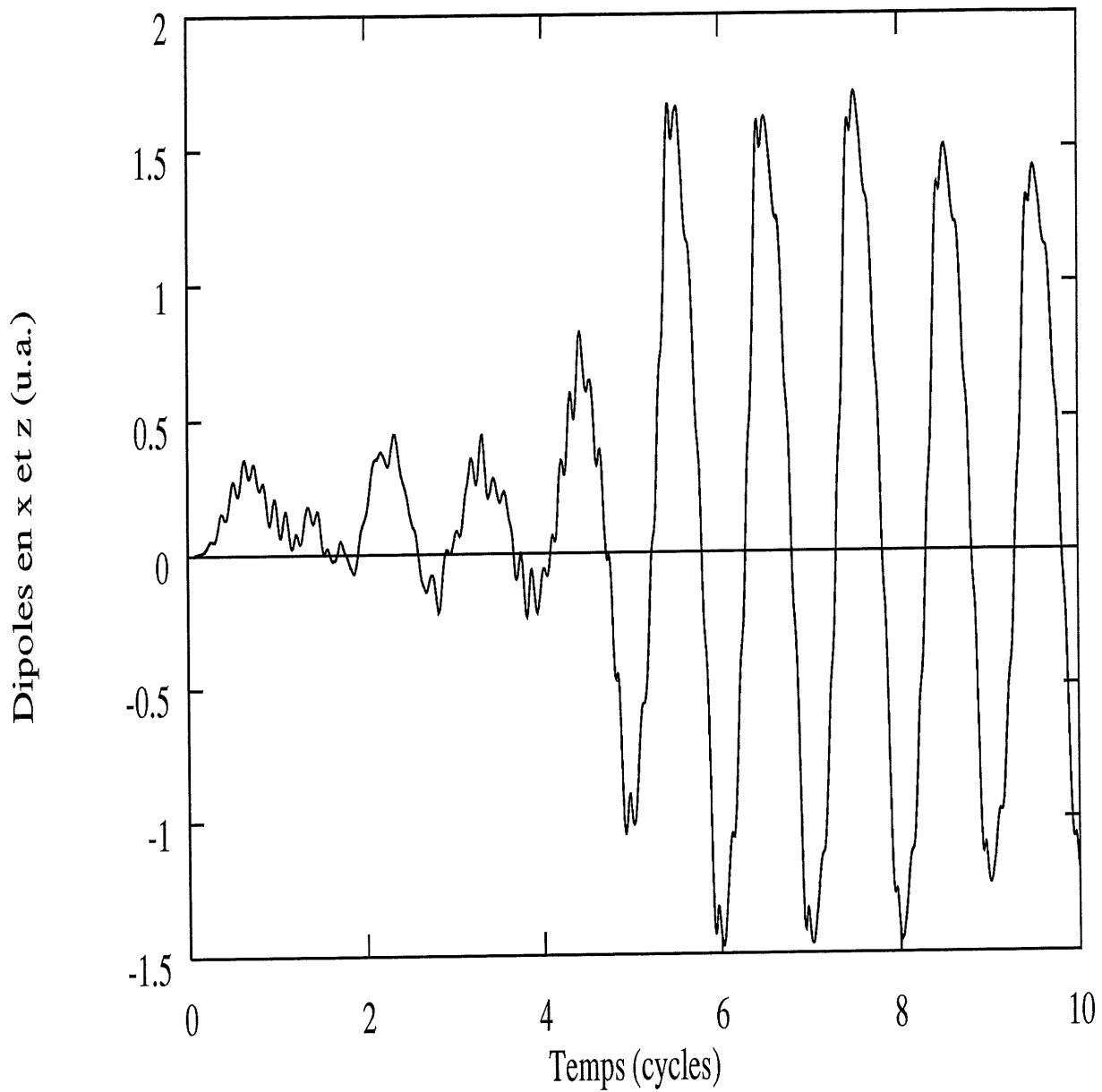


Figure 3.10: Dipôles en x et z pour H_2^+ en champ laser ($10^{14}W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., $\phi = \text{angle laser} = 0$ (parallèle à x)), $c = 0.5$. Le dipôle en z vaut 0 partout et est confondu avec l'axe x.

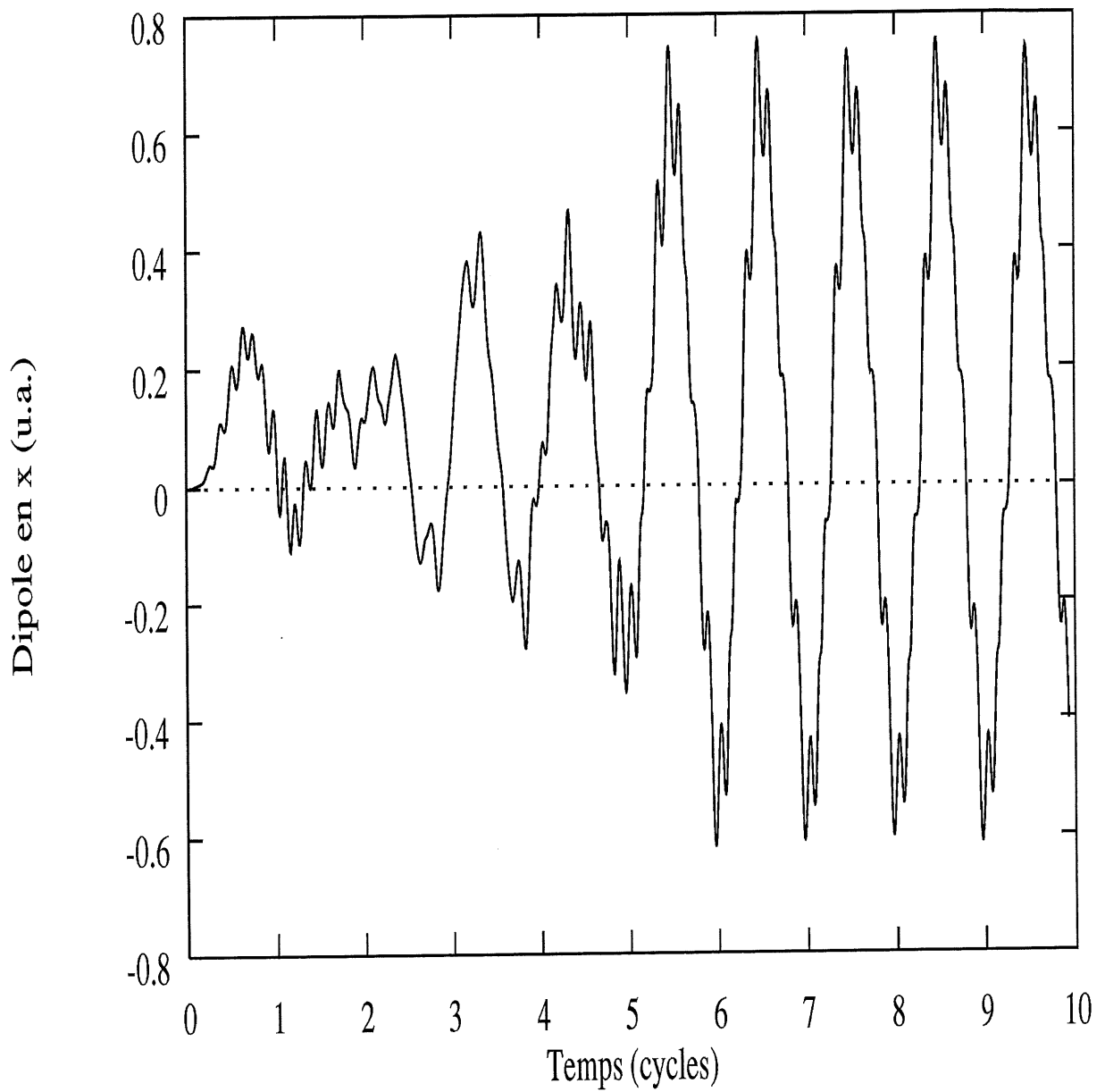


Figure 3.11: Dipôle en x , H_2^+ en champ laser ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., $\phi = \text{angle laser} = 45$ degrés), $c = 0.5$.

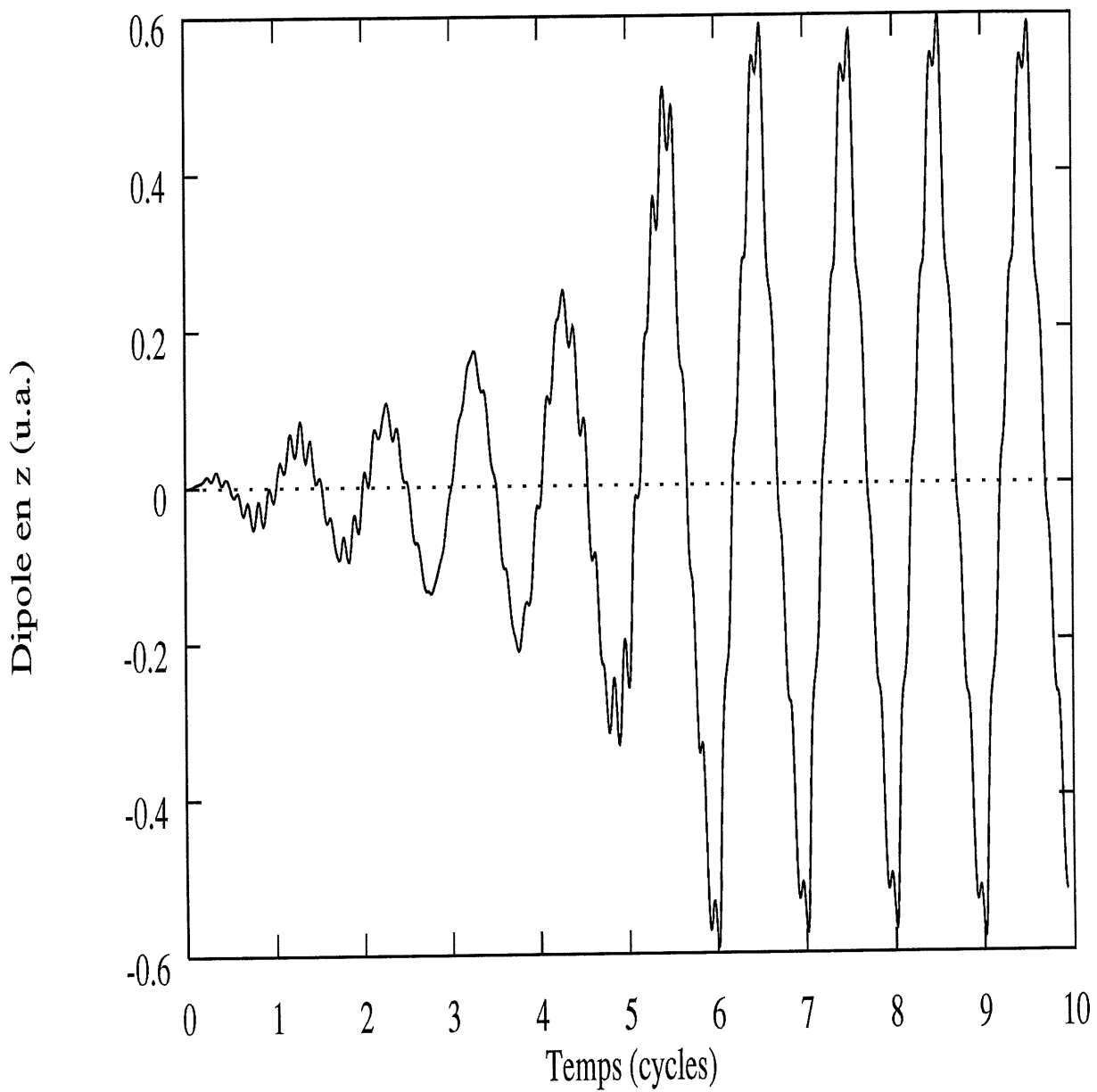


Figure 3.12: Dipôle en z , H_2^+ en champ laser ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., $\phi = \text{angle laser} = 45$ degrés), $c = 0.5$.

Ce qui nous donne ainsi

$$N = d_x E_z - d_z E_x \quad (3.33)$$

Comme le champ oscille, tous les paramètres dépendent du temps et nous calculerons donc

$$N(t) = d_x(t) E_z(t) - d_z(t) E_x(t) \quad (3.34)$$

Les résultats obtenus se retrouvent aux figures 3.13 à 3.21. Les figures pour 0 et 90 degrés n'ont pas été incluse puisque les couples obtenus sont nulles.

Tout d'abord qu'à 0 et 90 degrés, le couple est donc nul en tout temps. Dans le cas $\theta=0$ degrés, le champ laser est parallèle à la molécule, et donc $E_z = 0$ et $d_z=0$, puisque le champ ne possède aucune composante selon cet axe. Le terme $N = d_x E_z - d_z E_x$ est donc nécessairement nul. Dans le cas perpendiculaire, ce sont E_x et d_x qui sont nuls, et donc le couple est mathématiquement nul aussi. L'interprétation physique de ce résultat a été discutée au début de cette section.

Pour toutes les valeurs d'angles excluant 0 et 90 degrés, on remarque un comportement similaire. Le couple oscille tout d'abord entre des valeurs positives et négatives, puisque les dipôles ne sont pas encore définis étant donné la montée graduelle du pulse laser. L'oscillation est donc due au fait que l'électron est localisé tour à tour sur l'un et l'autre électron. Le couple étant étroitement lié à la valeur des dipôles, il suit en gros la variation de ceux-ci. Il dépend donc de la montée et de la baisse du champ électrique. À partir de 5 cycles, moment à partir duquel l'intensité laser maximale demeure constante, le couple

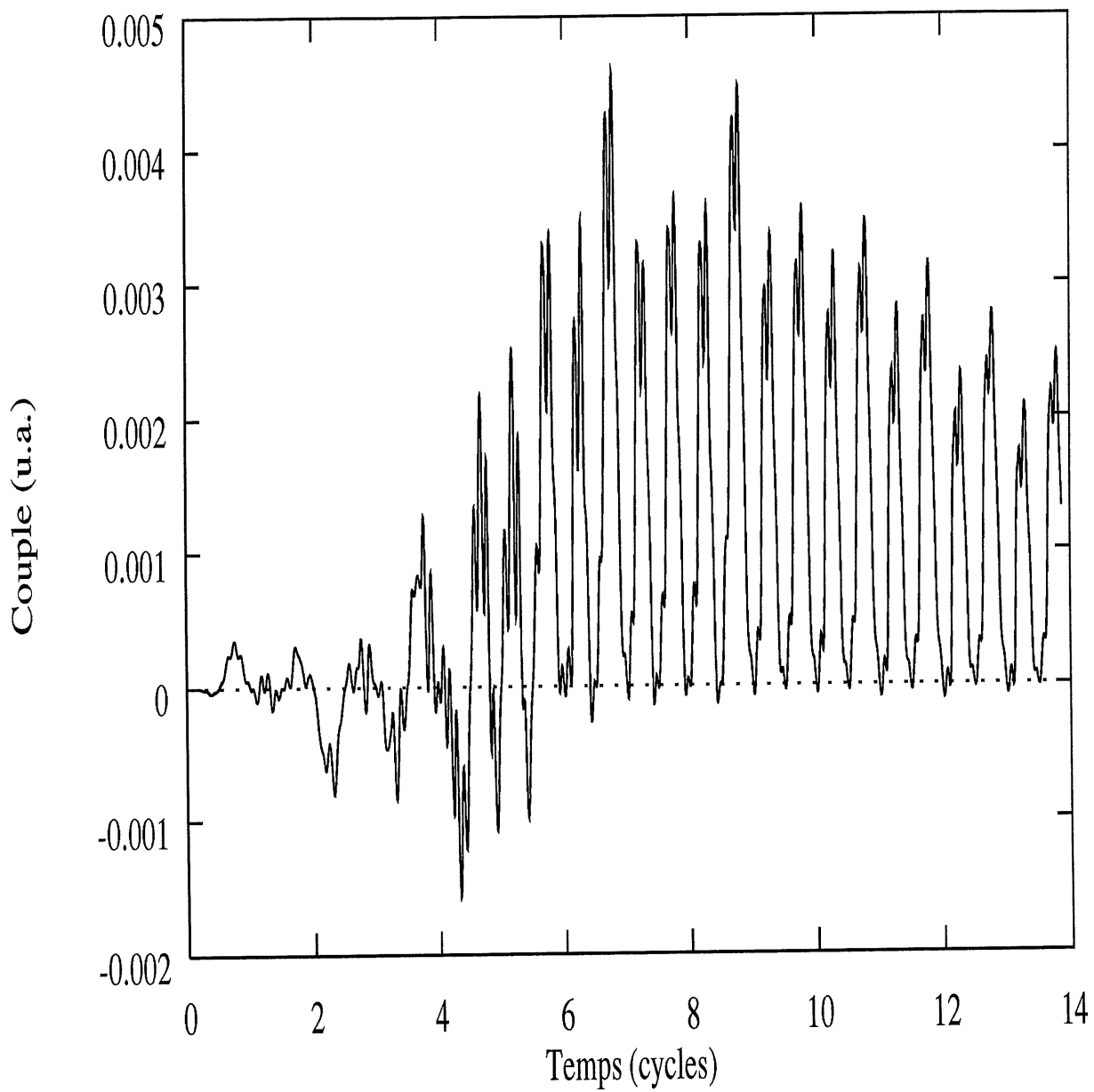


Figure 3.13: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=10 degrés), $c = 0.5$

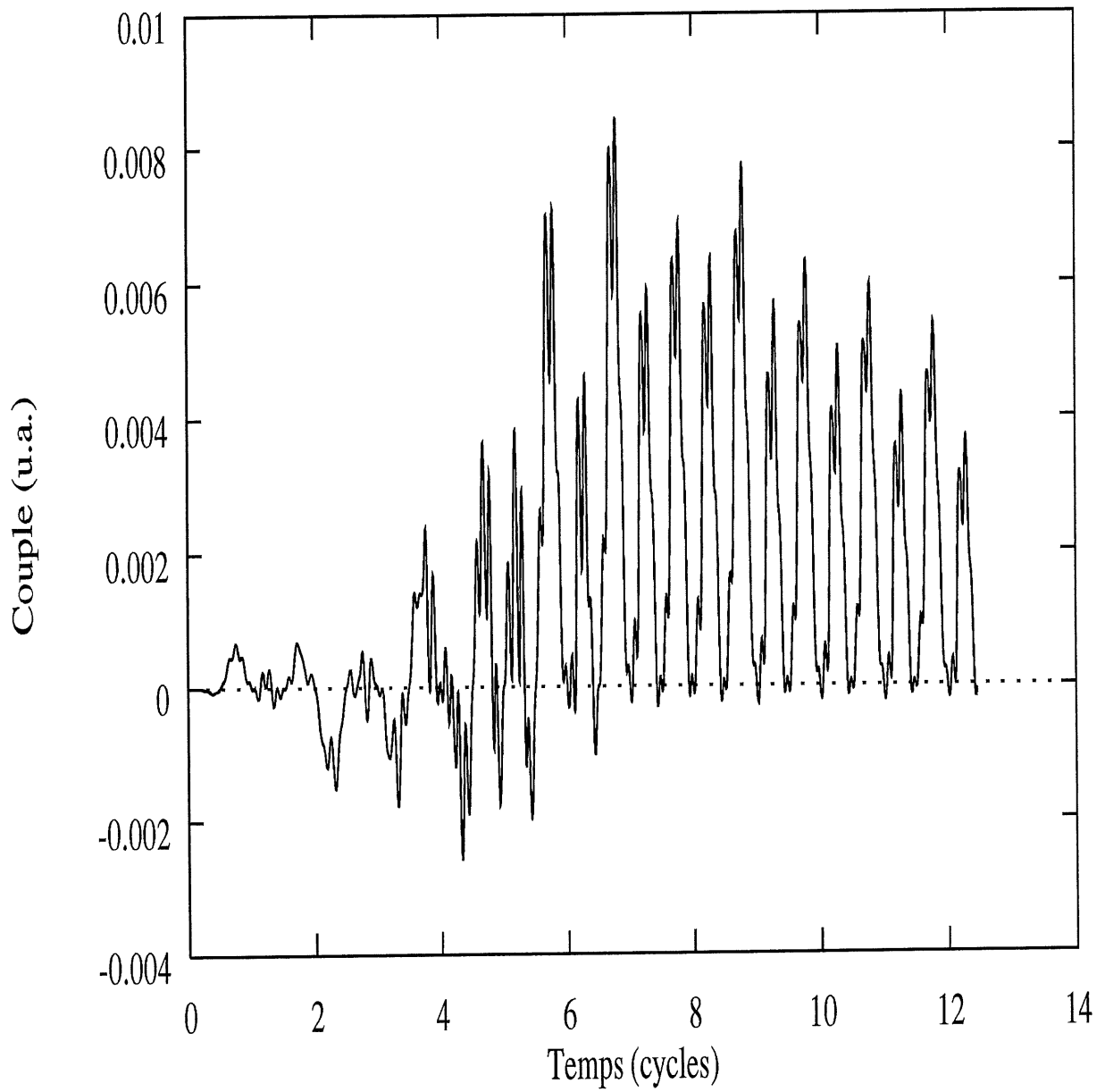


Figure 3.14: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=20 degrés), $c=0.5$

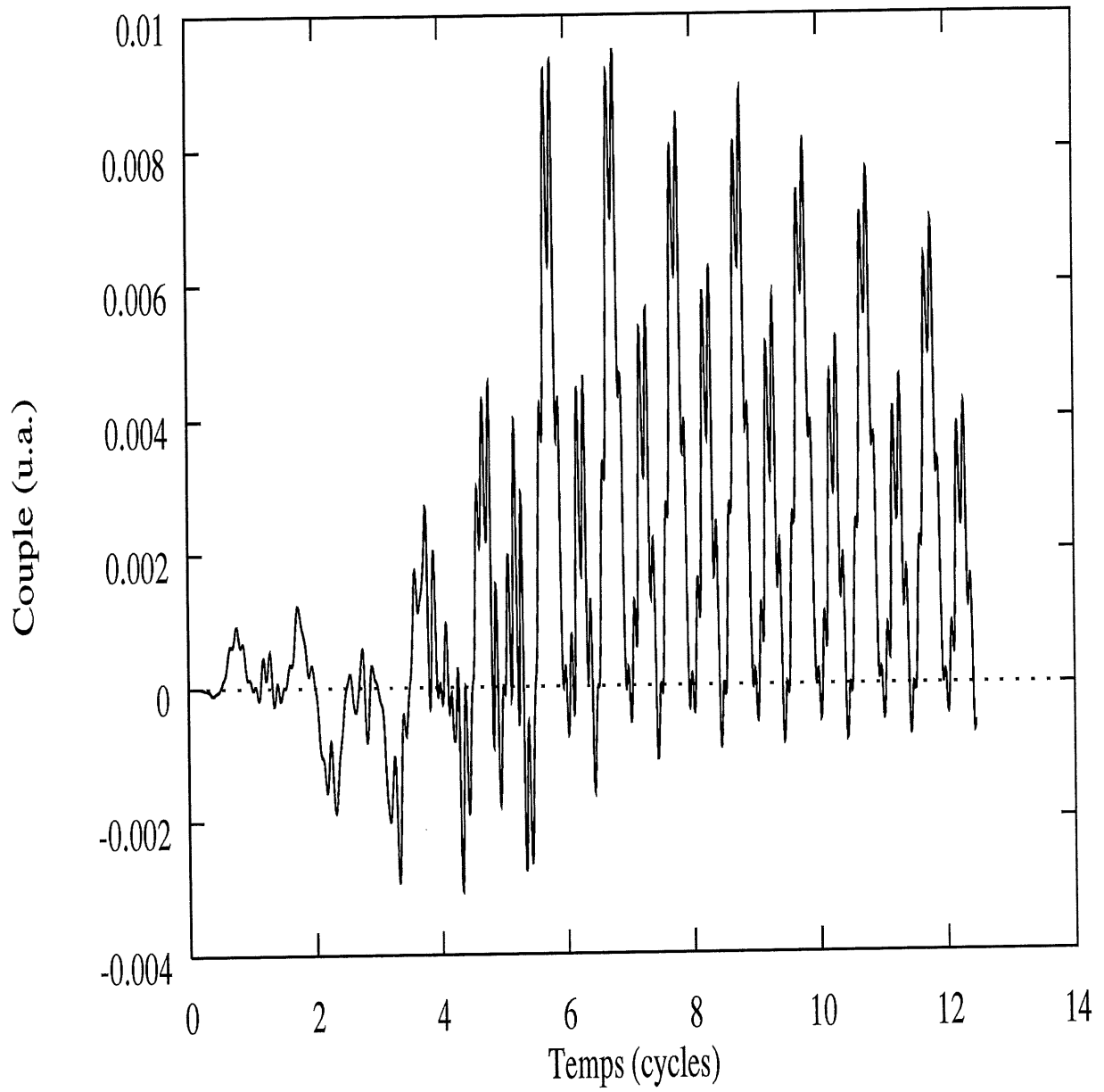


Figure 3.15: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=30 degrés), $c=0.5$

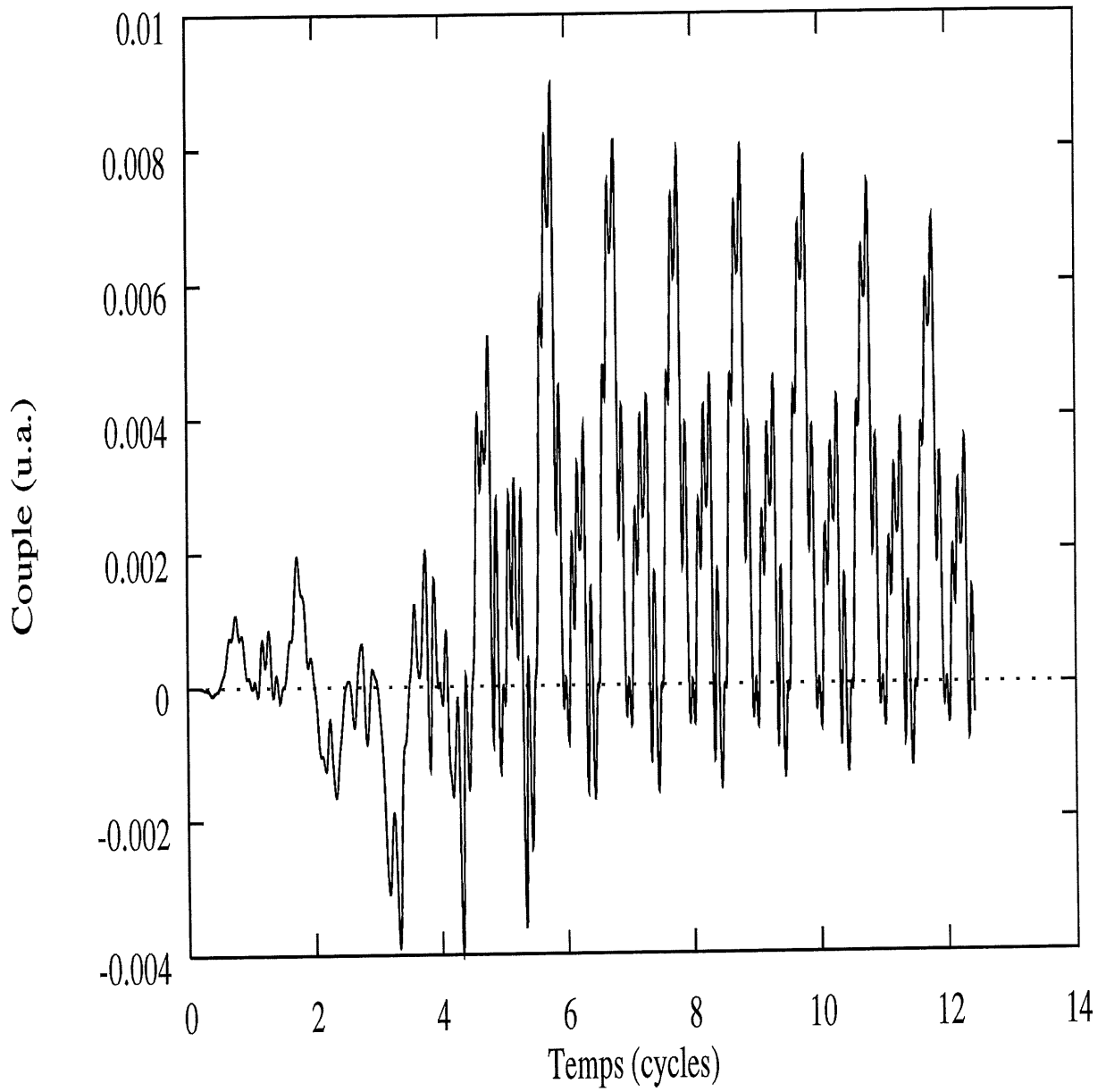


Figure 3.16: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=40 degrés), $c=0.5$

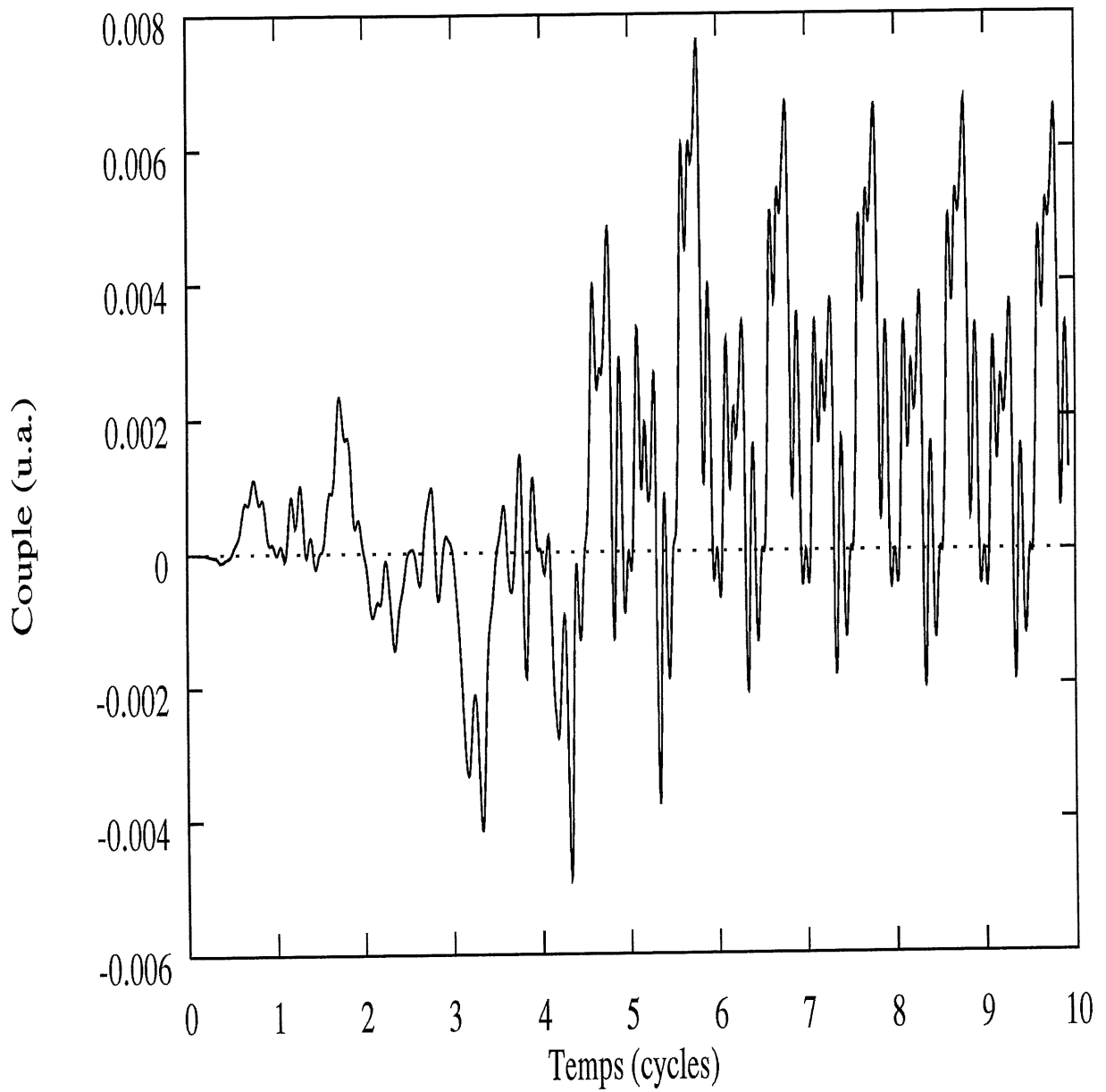


Figure 3.17: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=45 degrés), $c=0.5$

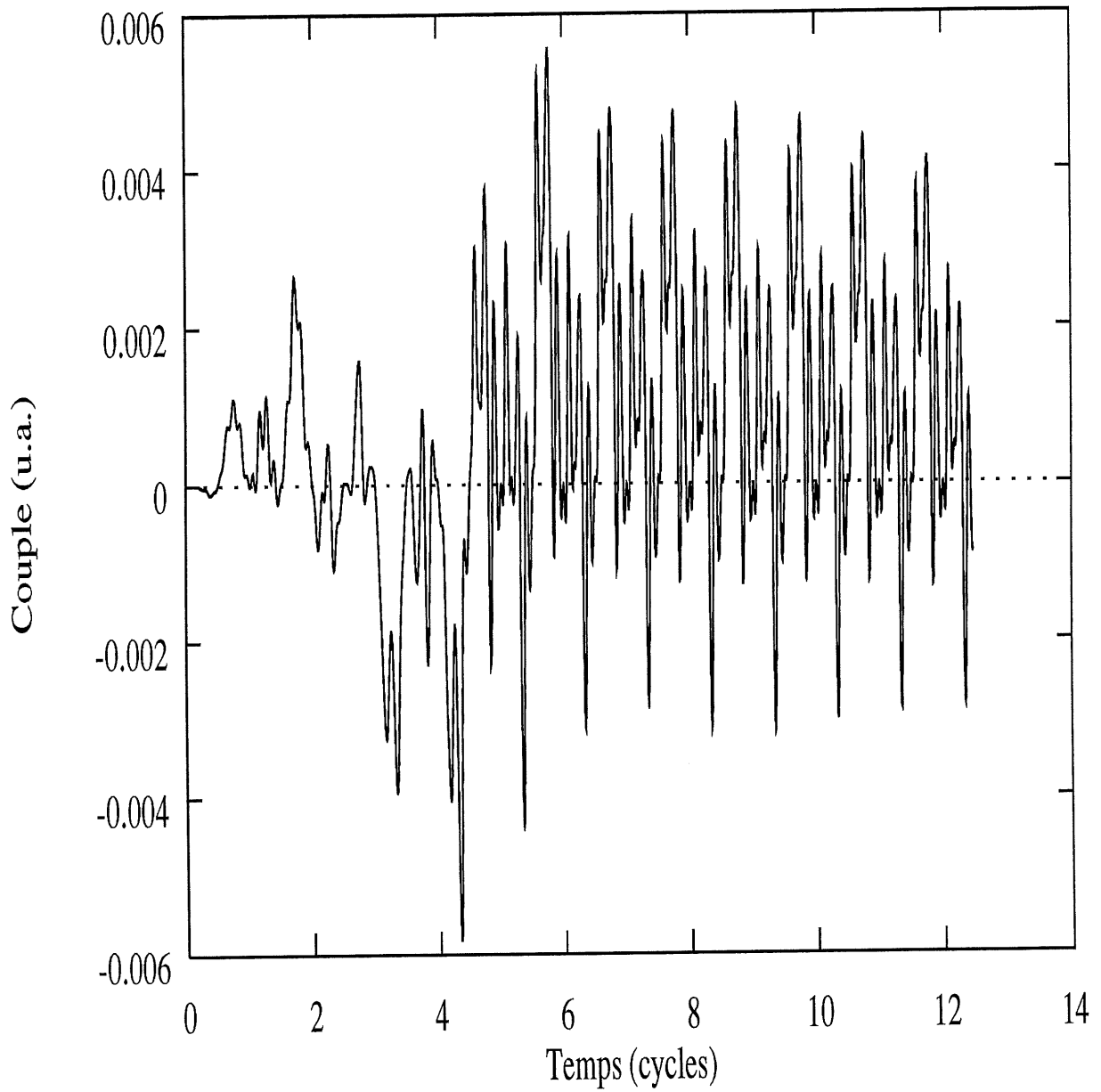


Figure 3.18: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=50 degrés), $c = 0.5$

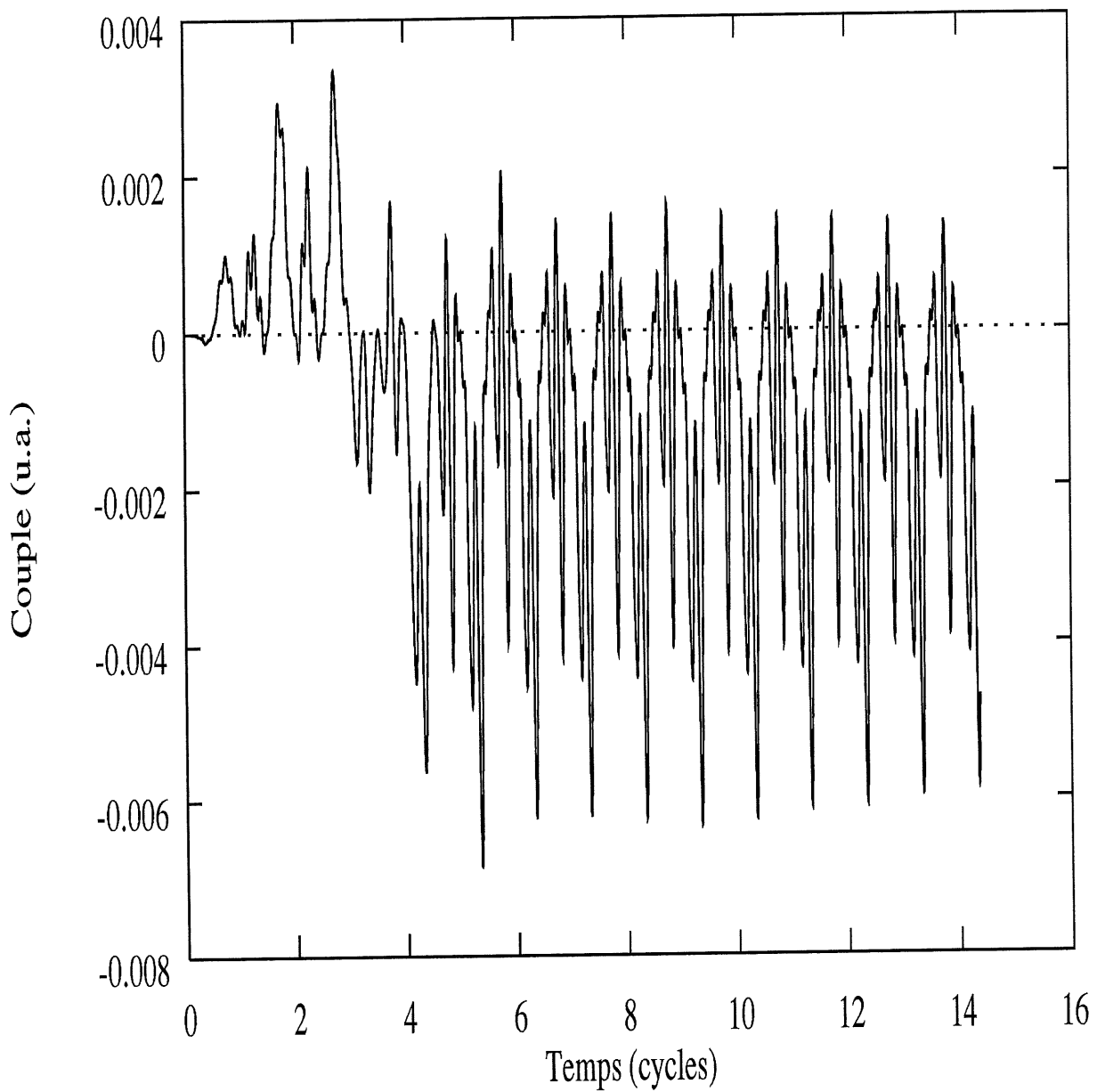


Figure 3.19: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=60 degrés), $c = 0.5$

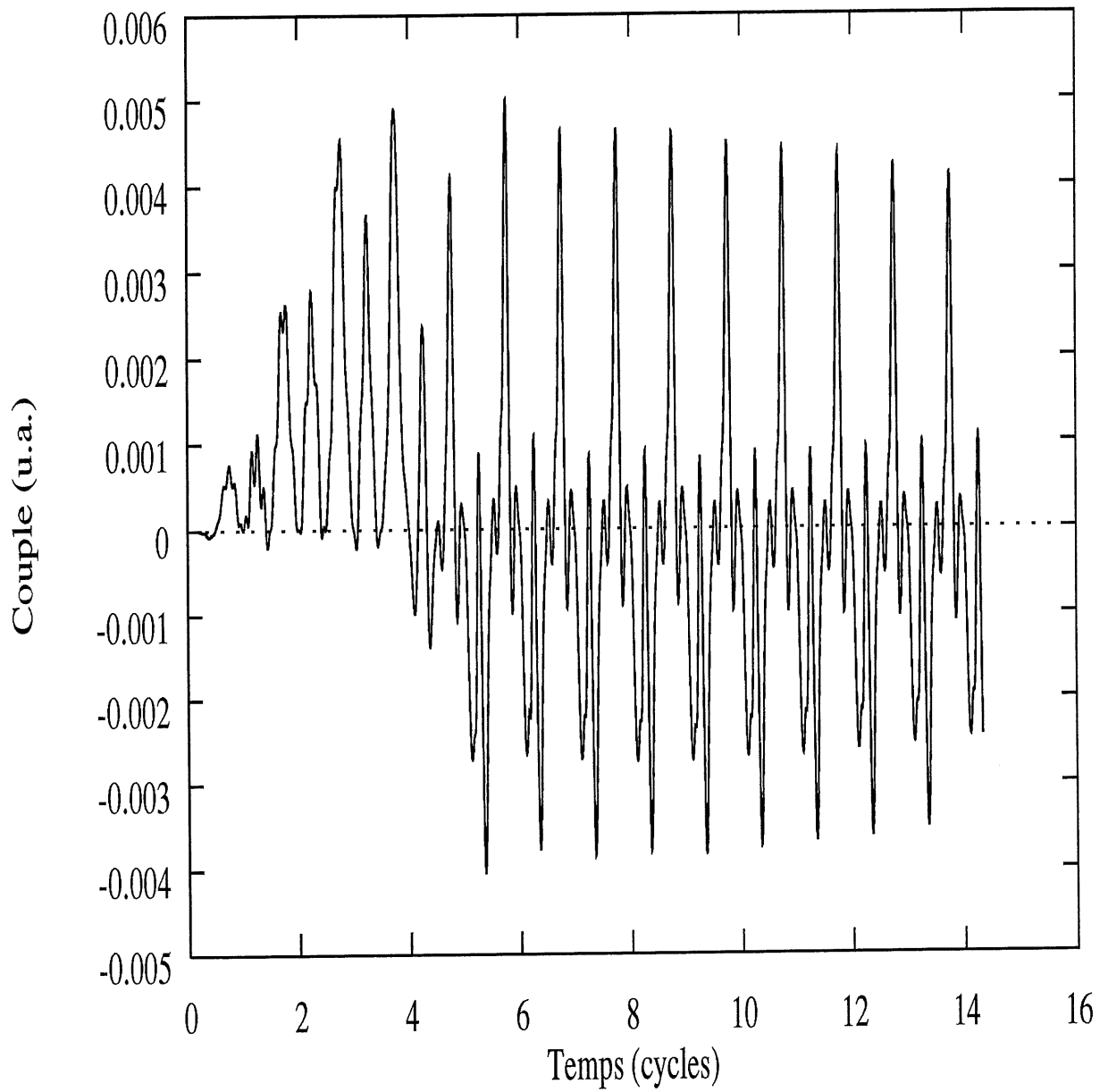


Figure 3.20: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=70 degrés), $c = 0.5$

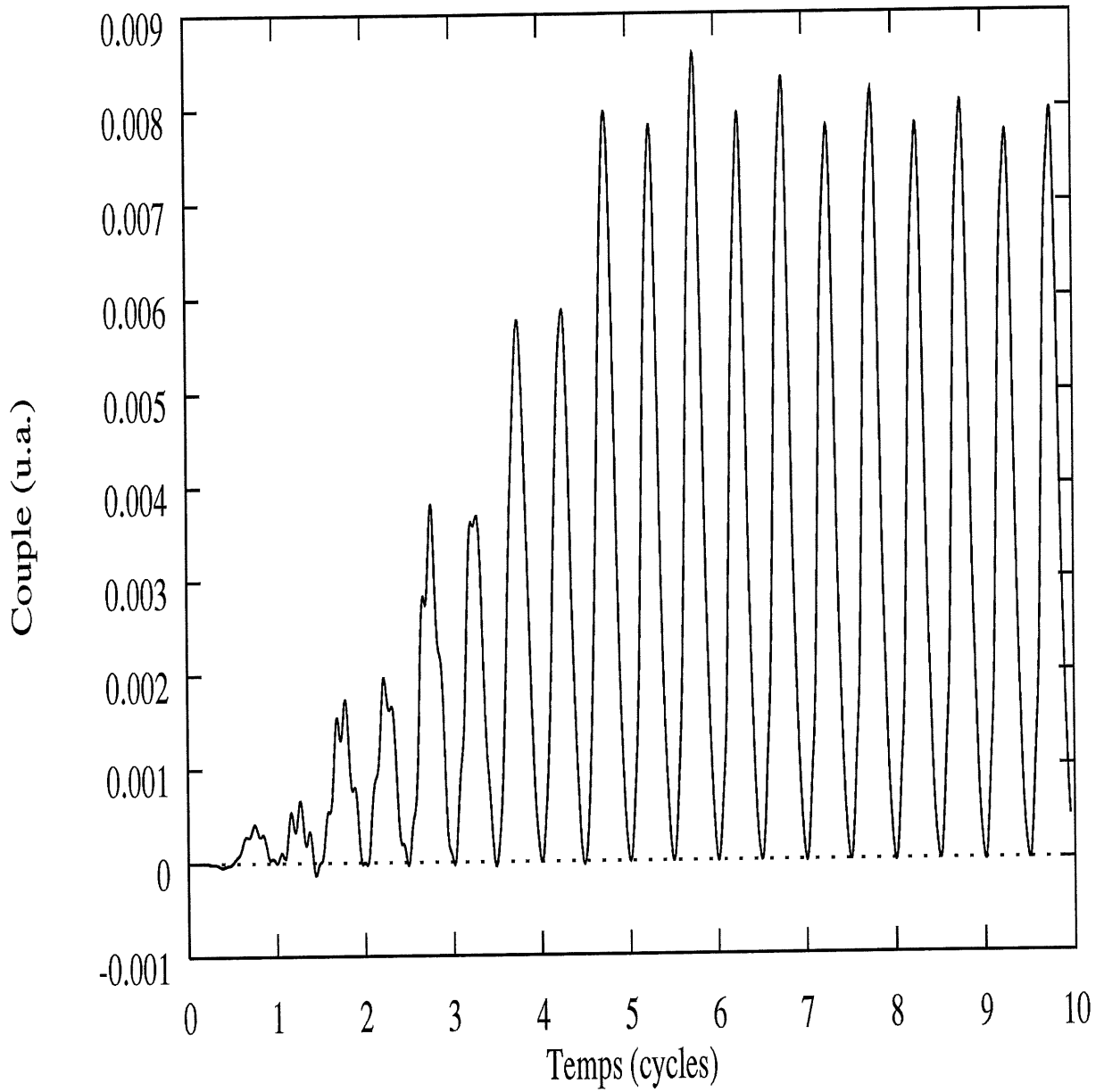


Figure 3.21: couple ressenti par H_2^+ ($I = 10^{14} W/cm^2$, 1064 nm, $R=9.5$ u.a., angle laser=80 degrés), $c=0.5$

se met à osciller entre 0 et une valeur dépendant de l'angle. À 50 degrés, on observe que le couple oscille entre des valeurs positives et négatives environ du même ordre. Il n'est donc pas clair que l'alignement pourrait avoir lieu; le temps requis serait de toute façon plus grand, puisque 2 forces de rotation opposées sont successivement ressenties. À partir de 60 degrés et jusqu'à environ 75 degrés, le couple change de signe et est la majorité du temps négative. Ceci implique une rotation en sens opposé, qui pourrait aller à l'encontre de l'alignement. Cependant, l'énergie de rotation déjà acquise par les molécules qui atteignent un angle de 60 degrés avec le laser pourrait être suffisante pour franchir la barrière relativement mince se trouvant entre 60 et 75 degrés.

Il est à noter que l'intensité diminue graduellement après 5 cycles à cause du phénomène d'ionisation, qui diminue peu à peu la norme de la fonction d'onde. Comme les valeurs de dipôles ne sont pas normalisées, elles diminuent avec le temps, diminuant ainsi la valeur du torque.

On constate également que dans plusieurs cas, la valeur du torque est différente au début et au milieu du cycle. Ceci est causé par le fait que l'électron est plus localisé sur un noyau que sur l'autre, et donc les dipôles sont plus élevés dans un cas que dans l'autre. Il nous reste maintenant à trouver une façon de décrire le couple en fonction de l'angle laser. Puisque celle-ci dépend du temps, il nous faut choisir soit la moyenne du couple pour l'ensemble de la simulation (à partir de 5 cycles), soit la valeur approximative correspondant au maximum de l'ensemble des pics. Pour fins de comparaisons seulement, nous choisirons la dernière méthode. Les résultats sont présentés au tableau 3.3, pour $R=7.0$ et $R=9.5$ u.a.

On remarque d'abord que le couple est plus élevée pour $R=7$ u.a. que pour $R=9.5$ u.a. Ceci est clairement dû au fait que les dipôles sont, dans la limite des grands R , plus importants lorsque la distance entre les protons est plus faible puisque l'attraction

Tableau 3.3: Dipôles et couples ressentis par H_2^+

Simulation 2D, $\lambda=1064$ nm, $I=10^{14}$ (W/cm ²), $c=0.50$									
		R=3			r=7			R=9.5	
	Dx	Dz	Couple	Dx	Dz	Couple	Dx	Dz	Couple
(Degrés)	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.
0	0.80	0	-0.004	3.8	0	0	1.5	0	0
10	0.78	0.03	-0.030	3.0	0.3	0.004	1.5	0.3	0.0035
20	0.75	0.06	-0.020	1.8	0.5	0.012	1.4	0.5	0.006
30	0.70	0.10	-0.0006	1.0	0.6	0.013	1.1	0.6	0.008
40	0.61	0.13	0.0007	1.5	0.5	-0.020	0.95	0.6	0.0075
45	0.60	0.15	0.0011	1.5	0.5	-0.025	0.77	0.6	0.006
50	0.57	0.17	0.0021	1.5	0.4	-0.029	0.57	0.42	0.0045
60	0.41	0.18	0.0036	1.0	0.3	-0.020	0.4	0.3	-0.006
70	0.29	0.19	0.0048	0.9	0.3	0.04	0.3	0.23	+/- 0.004
80	0.14	0.21	0.0059	1.1	0.4	0.045	0.3	0.2	0.008
90	0	0.21	0.0069	0	0.4	0	0	0.3	0

électron-proton est plus élevée et le mouvements des électrons est de cette façon facilité.

Dans les 2 cas, on observe une montée graduelle du couple jusqu'à un maximum, puis l'importance de la force diminue à mesure que l'on se rapproche du cas perpendiculaire. Il est intéressant de noter que les maximums ne se trouvent pas au même endroit; pour $R=7.0$ le maximum se trouve à 50 degrés, soit plus haut que le maximum à 30 degrés pour $R=9.5$. Les version expérimentales de ces simulations devraient donc tenir compte de la vibration moléculaire pour interpréter d'éventuels résultats.

Déterminons maintenant le temps approximatif requis pour aligner la molécule. Pour ce faire, nous devons considérer la définition du torque

$$T = I \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \quad (3.35)$$

où I , le moment d'inertie, est donné pour une molécule diatomique par [47]

$$I = \frac{m_a m_b}{m} R^2 \quad (3.36)$$

où m_a et m_b représentent la masse de chaque proton et m représente la masse totale de la molécule.

Déterminons donc θ en fonction du temps.

$$\int_0^{\Delta t} \frac{T}{I} dt = \int_0^{\Delta t} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} dt \quad (3.37)$$

Donc

$$\frac{1}{I} \int_0^{\Delta t} T dt = \int_0^{\Delta t} \frac{\partial \theta}{\partial t} dt \quad (3.38)$$

Et, pour I constant,

$$\theta = \frac{T \Delta t^2}{2I} + \theta_0 \quad (3.39)$$

Supposant qu'en moyenne les molécules sont à mi-chemin entre les 2 positions d'alignement, $\theta_0 = \pi/4$. La position que l'on désire atteindre est $\theta = \pi/2$, et donc

$$\Delta t^a = \sqrt{\left(\frac{\pi}{4}\right) \left(\frac{2I}{T}\right)} \quad (3.40)$$

Déterminons maintenant le moment d'inertie pour H_2^+ , sachant que $m_a = m_b \sim 1800$ u.a. et $m = 2 * 1800$ u.a. Pour $R = 9.5$,

$$I = \frac{1800 * 1800}{2 * 1800} 9.5^2 = 8.1 \times 10^4 \quad (3.41)$$

Pour $R = 7$,

$$I = \frac{1800 * 1800}{2 * 1800} 7^2 = 4.4 \times 10^4 \quad (3.42)$$

et pour $R = 3$,

$$I = \frac{1800 * 1800}{2 * 1800} 3^2 = 3.2 \times 10^3 \quad (3.43)$$

Et donc, prenant en considération le couple ressenti dans chaque cas pour $\theta = \pi/4$,

$$\Delta t_{R=9.5}^a = \sqrt{\frac{3.142 * 8.1 \times 10^4}{4 * 0.006}} = 4600 \text{ u.a.} = 112 \text{ fs.} \quad (3.44)$$

$$\Delta t_{R=7}^a = \sqrt{\frac{3.142 * 4.4 \times 10^4}{4 * 0.025}} = 1660 \text{ u.a.} = 40.2 \text{ fs.} \quad (3.45)$$

$$\Delta t_{R=3}^a = \sqrt{\frac{3.142 * 3.2 \times 10^3}{4 * 0.0011}} = 2137 \text{ u.a.} = 52 \text{ fs.} \quad (3.46)$$

L'ordre de grandeur est donc d'environ 100 fs, et comme on s'y attendait, le temps d'alignement d'une molécule plus grosse est plus important.

Il nous reste maintenant à déterminer si l'échelle de temps du processus d'alignement est compatible avec les autres processus moléculaires tels l'ionisation. Pour ce faire, il a fallu déterminer les taux d'ionisation correspondant aux mêmes simulations que celles que nous venons d'étudier.

On observe donc sur le tableau 3.4 les taux d'ionisation de H_2^+ dans les mêmes conditions.

D'après 3.11,

$$\mathcal{N}(t) = e^{-\Gamma t} \quad (3.47)$$

Tableau 3.4: Ionisation de H_2^+

Simulation 2D, $\lambda=1064$ nm, $I=10^{14}$ (W/cm ²), $c=0.50$			
	R=3	R=7	R=9.5
	Taux d'ionisation	Taux d'ionisation	Taux d'ionisation
(Degrés)	$10^{13}s^{-1}$	$10^{13}s^{-1}$	$10^{13}s^{-1}$
0	0.00688	4.8	2.3
10	0.00838	4.7	2.2
20	0.00935	3.5	2.1
30	0.00780	2.3	1.7
40	0.00683	1.2	1.3
45	0.00702	0.76	1.0
50	0.00725	0.49	1.0
60	0.00981	0.19	0.78
70	0.00990	0.14	0.38
80	0.00998	0.14	0.23
90	0.0122	0.10	0.20

ou

$$t = -\frac{\ln(\mathcal{N}(t))}{\Gamma} \quad (3.48)$$

Pour H_2^+ à $R=9.5$ u.a., le taux maximal d'ionisation est de $2.7 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$. Le temps requis pour ioniser 50% de la molécule est donc

$$\Delta t_{R=9.5}^i = -\frac{\ln 0.5}{2.7 \times 10^{13} \text{s}^{-1}} = 26 \times 10^{-15} \text{ s.} = 26 \text{ fs} \quad (3.49)$$

Dans le cas $R=7$ u.a., le taux maximal d'ionisation se trouve à $4.8 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, ce qui nous donne un temps d'ionisation de l'ordre de

$$\Delta t_{R=7}^i = -\frac{\ln 0.5}{4.8 \times 10^{13} \text{s}^{-1}} = 14 \times 10^{-15} \text{ s.} = 14 \text{ fs} \quad (3.50)$$

Les temps d'ionisation sont donc de moins de 100 femtosecondes, ce qui rend le processus d'alignement trop lent et donc impossible à effectuer dans ces conditions. On peut cependant constater qu'à $R=3$ u.a., le taux d'ionisation diminue de façon considérable, et nous pouvons donc avoir bon espoir de pouvoir réaliser l'alignement dans ces conditions.

À $R=3$ u.a., on trouve que le taux maximal d'ionisation est d'environ $0.012 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, et donc

$$\Delta t_{R=3}^i = -\frac{\ln 0.5}{0.012 \times 10^{13} \text{s}^{-1}} = 5.776 \times 10^{-12} \text{ s.} = 5.776 \text{ ps} = 5776 \text{ fs} \quad (3.51)$$

On voit ici que le temps nécessaire pour ioniser 50% de la molécule est environ 110 fois plus long que celui nécessaire pour l'aligner. Un pulse suffisamment court permettra donc d'aligner la molécule sans l'ioniser.

Ceci démontre que l'alignement est possible, mais seulement dans le cas des faibles distances interatomiques. À température ambiante, la distance interatomique de H_2^+ se situe aux alentours de 1 u.a., ce qui permet d'avoir de très bons espoirs d'obtenir un excellent taux d'alignement.

3.6 Couple et orientation en champ laser — H_3^{++}

La molécule H_3^{++} linéaire peut être obtenue facilement par ionisation de H_3^+ . Une fois ce processus effectué, l'étape d'alignement peut être envisagée. Nous devons toutefois, comme pour la molécule H_2^+ , vérifier la possibilité d'effectuer un tel traitement. Sachant que les faibles distances internucléaires favorisent l'alignement par rapport à l'ionisation, nous observerons ce qui arrive pour $R=1.65$ u.a. et $R=6$ u.a., R étant la distance entre deux protons côte-à-côte. Le tableau 3.5 résume les dipôles et couples obtenus.

Déterminons d'abord le temps d'alignement de H_3^{++} . Le moment d'inertie pour une molécule triatomique linéaire est donné par [47]

$$I = m_a R^2 + m_c R'^2 - \frac{(m_a R - m_c R')^2}{m} \quad (3.52)$$

Comme dans notre cas, $m_a = m_b$ et $R = R'$,

$$I = 2m_a R^2 \quad (3.53)$$

Tableau 3.5: Dipôles et couples ressentis par H_3^{2+} linéaire

1064 nm, 2D , $8 * 10^{13}(\text{W}/\text{cm}^2)$ $c=0.50$						
		R=6			R=1.65	
	Dx	Dz	Couple	Dx	Dz	Couple
(Degrés)	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.	u.a.
0	2.2	0	0	0.30	0	0
10	2.0	0.1	0.005	0.20	0.03	0.0020
20	1.9	0.14	0.010	0.25	0.05	0.0030
30	1.8	0.2	0.012	0.28	0.11	0.0045
40	2.6	1.0	0.050	0.23	0.15	0.0055
50	2.5	2.0	0.025	0.20	0.17	0.0060
60	2.0	1.0	0.035	0.15	0.15	0.0043
70	2.0	0.7	0.050	0.10	0.15	0.003
80	1.9	0.4	0.060	0.05	0.17	0.0020
90	0	0.15	0	0	0.18	0

Et

$$I_{R=1.65} = 2 * 1800 * 1.65^2 = 9800 \text{ u.a.} \quad (3.54)$$

$$I_{R=6} = 2 * 1800 * 6^2 = 1.30 \times 10^5 \quad (3.55)$$

En employant l'équation 3.40, on obtient

$$\Delta t_{R=1.65}^a = \sqrt{\frac{3.142 * 9800}{4 * 0.025}} = 1660 \text{ u.a.} = 40.2 \text{ fs.} \quad (3.56)$$

$$\Delta t_{R=9.5}^a = \sqrt{\frac{3.142 * 8.1 \times 10^4}{4 * 0.006}} = 4600 \text{ u.a.} = 112 \text{ fs.} \quad (3.57)$$

Comparons maintenant ces valeurs avec les temps d'ionisation. Pour ce faire, nous avons besoin des taux d'ionisation donnés au tableau 3.6.

D'après 3.48,

$$\Delta t_{R=1.65}^i = -\frac{\ln 0.50}{0.070 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 990 \times 10^{-15} \text{ s.} = 990 \text{ fs} \quad (3.58)$$

$$\Delta t_{R=6}^i = -\frac{\ln 0.50}{0.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}} = 924 \times 10^{-15} \text{ s.} = 924 \text{ fs} \quad (3.59)$$

On constate que les taux d'ionisation sont très faibles pour ces valeurs de R, permettant

Tableau 3.6: Ionisation de H_3^{2+}

Ionisation de H_3^{2+}		
1064 nm, 2D, $8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, $c = 0.50$		
	R=1.65	R=6
	Taux d'ionisation	Taux d'ionisation
(Degrés)	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$
0	0.046	6.0
10	0.045	0.80
20	0.043	0.040
30	0.050	0.038
40	0.070	0.075
45	0.069	0.072
50	0.064	0.070
60	0.046	0.040
70	0.044	0.025
80	0.044	0.014
90	0.026	0.006

d'obtenir des temps d'alignement de beaucoup inférieurs aux temps d'ionisation. En choisissant un pulse suffisamment court, il est donc tout à fait réalisable d'aligner la molécule H_3^{++} . Il ne faut pas oublier toutefois que cet alignement se fera, dans un modèle deux dimensions, selon les deux axes, où la force nette sur la molécule est nulle. Il y aura donc deux orientations privilégiées perpendiculaires pour la molécule.

3.7 Calculs d'ionisation — H_3^{++}

Jusqu'à présent, nous nous sommes contentés d'observer les taux d'ionisation pour des molécules linéaires. Les différents géométries possibles pour de telles molécules ne dépendent alors que de la distance entre les protons. L'ionisation de la molécule H_3^{++} triangulaire est donc d'un très grand intérêt, puisqu'ici nous pouvons observer l'effet non seulement de la distance entre les protons, mais également de l'angle entre ceux-ci.

Il serait intéressant, mais en pratique beaucoup trop long, de faire l'étude de l'ionisation à la fois en fonction de R et de θ . Nous étudierons donc tout d'abord l'ionisation pour la molécule formant un triangle équilatéral, où tous les angles sont de 60 degrés. Nous choisirons ensuite la valeur de R où le processus d'ionisation est le plus intéressant, c'est-à-dire la valeur correspondant au maximum d'ionisation. Nous pourrons ensuite nous concentrer sur l'importance des différents angles de la molécule, pour cette valeur de R . Un schéma de H_3^{++} se trouve à la figure 1.6.

Le tableau 3.7 présente les résultats pour le triangle équilatéral en fonction de R .

Sur la figure 3.22, on constate que le taux d'ionisation est en moyenne plus élevé dans le cas linéaire. Ceci s'explique par le fait qu'il est beaucoup plus facile de polariser la molécule, et donc d'éloigner les électrons du centre, le long de l'axe internucléaire.

Tableau 3.7: Taux d'ionisation pour H_3^+ linéaire et triangulaire, en fonction de R

Valeurs de taux d'ionisation simulés			
H_3^+ , 1064 nm, 2D, $8 * 10^{13}(\text{W}/\text{cm}^2)$, $c=0.50$			
Rayon	Taux	Taux	Taux
	linéaire	Triangulaire	Triangulaire
(u.a.)	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$
	$10^{13}_s^{-1}$	$10^{13}_s^{-1}$	$10^{13}_s^{-1}$
1.9	0.002	0.282	0.291
2.1	0.004	0.125	0.102
2.3	0.007	0.160	0.150
2.6	0.10	0.231	0.148
3.5	0.24	0.201	0.136
4.6	1.12	0.182	0.080
5.0	3.3	0.302	0.097
5.8	8.6	0.701	0.112
6.75	5.5	1.72	0.248
6.9	5.3	2.18	0.232
7.25	3.8	8.11	0.225
7.5	3.7	4.32	0.212
8.1	3.5	3.69	0.199
8.7	3.2	3.34	0.172
9.2	3.0	2.65	0.147
10	2.0	2.12	0.128
11.5	1.7	1.09	0.119
17.3	0.81	0.200	0.048
23.1	0.18	0.129	0.016

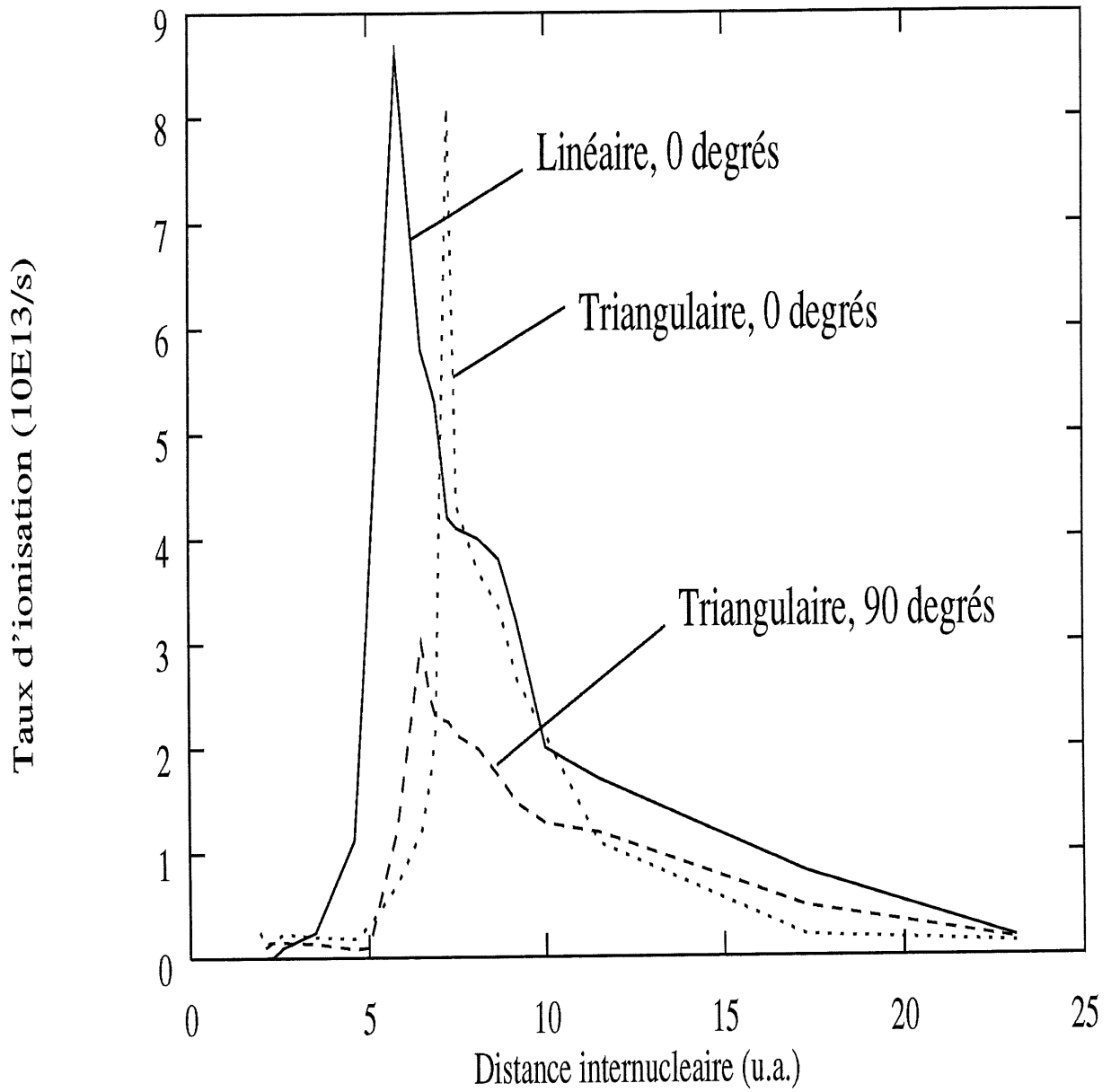


Figure 3.22: Taux d'ionisation pour H_3^{++} , $I = 8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$. Les spécifications de chaque courbe indiquent la géométrie et l'angle du laser par rapport à l'axe x.

L'attraction des noyaux latéraux permet de déplacer plus facilement la densité électronique.

Dans le cas triangulaire, on observe également une ionisation plus importante dans le cas où le champ laser est parallèle à l'axe x . Cet axe étant parallèle à l'axe de deux noyaux, la polarisation selon cet celui-ci est facilité par rapport au cas perpendiculaire où la densité électronique de deux noyaux se trouve déplacée vers un seul.

Nous pouvons donc maintenant nous intéresser au cas dépendant de l'angle. Nous considérerons deux cas, celui du laser parallèle à x et celui du laser parallèle à z . Dans chaque cas, nous prendrons le maximum d'ionisation, situé aux alentours de 7.0 u.a. et de 6.5 u.a., respectivement. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.8.

On constate tout d'abord, encore une fois et toujours pour les raisons énoncées précédemment, que le taux d'ionisation est beaucoup plus grand pour $\theta = 0$. Cependant, la courbe régulière à laquelle on aurait pu s'attendre, la molécule tendant de plus en plus vers le cas linéaire, ne se produit pas. On observe bel et bien un maximum d'ionisation, situé aux alentours de 100 degrés pour $\theta = 0$, et vers 77.5 degrés pour le cas $\theta = 90$.

À première vue, ces résultats sont difficiles à expliquer. Le changement de la forme triangulaire, vers la forme linéaire à mesure que l'angle s'ouvre, se fait de façon constante et sans changement abrupt, et on ne peut donc invoquer une quelconque conformation particulière pour expliquer les variations des résultats.

Ces résultats, puisqu'ils divergeaient des chiffres attendus, furent le sujet d'une étude intense et approfondie dont l'essentiel est l'objet du prochain chapitre.

Tableau 3.8: Taux d'ionisation pour H_3^{++} triangulaire, en fonction de l'angle de la molécule

Ionisation de H_3^{2+}		
1064 nm, 2D , $8 \times 10^{13}(\text{W}/\text{cm}^2)$ $c=0.50$		
	R=7, $\theta = 0$	R=6.5, $\theta = 90$
	Taux	Taux
(Degrés)	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$
60	2.7	0.017
65	2.3	0.011
70	1.7	0.021
72.5	1.9	0.78
77.5	2.2	0.86
80	2.5	0.85
82.5	2.7	0.84
87.5	3.2	0.35
90	3.4	0.27
92.5	3.7	0.24
97.5	4.0	0.14
100	4.2	0.09
110	3.4	0.06
120	3.4	0.03
130	3.6	0.02
140	3.5	0.02
150	3.6	0.03
160	4.0	0.03
170	4.1	0.02
180	4.1	0.02

CHAPITRE 4

Orbitales moléculaires — H_3^{++}

4.1 Théorie des groupes

Pour expliquer les résultats obtenus au chapitre précédent au sujet de l'ionisation, nous nous servirons de la très utile théorie des groupes, qui nous permettra de comprendre la composition du paquet d'onde. À l'aide de l'information relative à la géométrie de notre système, nous pourrons ensuite effectuer différents calculs nous permettant de tirer des conclusions.

La molécule H_3^{++} possède plusieurs éléments de symétrie. Outre l'élément évident E , elle possède deux rotations C_3 et deux rotations S_3 selon l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, trois rotations C_2 dans le plan de la molécule, ainsi que 4 plans de symétrie, $3\sigma_v$ ainsi que σ_h , ce dernier parallèle au plan de la molécule.

H_3^{++} fait donc partie du groupe de symétrie D_{3h} , dont les éléments sont donnés au tableau 4.1 [48]. Une représentation réductible est donné au tableau 4.2, construite comme la combinaison linéaire de A'_2 et E' .

Nous voulons maintenant décomposer notre représentation en représentations irréductibles. Ceci revient à diagonaliser les matrices de la représentation (diagonaliser par blocs). On peut cependant atteindre le même objectif, car les caractères associés à la représentation réductible doivent évaluer la somme des caractères des blocs en lesquels on les décompose.

Tableau 4.1: Tableau de symétrie pour le groupe D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) $x^2 - y^2, xy$
A'_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A'_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E'	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) xz, yz

Tableau 4.2: Représentation réductible pour le groupe de symétrie D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	-1	-3	0	1

$$\mathcal{X}(R) = \sum_i a_i \mathcal{X}_i(R) \quad (4.1)$$

Ici, $\mathcal{X}_i(R)$ représente la trace (somme de la diagonale) de la représentation irréductible i pour l'opération R . a_i est un coefficient entier qui correspond au nombre de fois que la représentation irréductible i est contenue dans la représentation réductible.

On peut calculer

$$\sum_R \mathcal{X}(R) \mathcal{X}_j^*(R) = \sum_R \sum_i a_i \mathcal{X}_i(R) \mathcal{X}_j^*(R) \quad (4.2)$$

et par le théorème d'orthogonalité, on obtient

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \mathcal{X}_j^*(R) \mathcal{X}(R) \quad (4.3)$$

où h représente le nombre d'opérations dans le groupe.

Déterminons maintenant ces coefficients pour le cas D_{3h} .

$$a_{A'_1} = \frac{1}{12} [3 - 1(3) - 3(1) + 3(1)] = 0 \quad (4.4)$$

$$a_{A'_2} = \frac{1}{12} [3 - 1(3)(-1) - 3(1) + 1(3)(-1)] = 0 \quad (4.5)$$

$$a_{A_1''} = \frac{1}{12}(3 - 3 + 3 - 3) = 0 \quad (4.6)$$

$$a_{E'} = 0 \quad (4.7)$$

$$a_{A_2''} = \frac{1}{12}(3 + 3 + 3 + 3) = 1 \quad (4.8)$$

$$a_{E''} = \frac{1}{12}(6 + 6) = 1 \quad (4.9)$$

Appliquons maintenant sur les symétries valables, donc avec un coefficient non-nul, l'opérateur de projection

$$P = \frac{l}{h} \sum_R \mathcal{X}_j^*(R)R \quad (4.10)$$

où l est la dimension de la représentation irréductible.

Par exemple, pour A_2'' , on obtient

$$P^{A_2''} = \frac{1}{12}(E + C_3 + C_3^2 - c_2^{(1)} - C_2^{(2)} - c_2^{(3)} - \sigma_h - S_3 - S_3^2 + \sigma_v^{(1)} + \sigma_v^{(2)} + \sigma_v^{(3)}) \quad (4.11)$$

On peut appliquer cet opérateur à n'importe quel orbitale atomique de H_3^{++} , par exemple ϕ_1 pour donner

$$\begin{aligned}\psi_1 = P^{A_2''} \phi_1 &= \frac{1}{12}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2) \quad (4.12) \\ &= \frac{1}{3}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)\end{aligned}$$

De la même façon,

$$P^{E''} \phi_1 = \frac{2}{12}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) = \frac{1}{3}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \quad (4.13)$$

Il nous faut maintenant générer la deuxième composante de la représentation e'' . Pour ce faire, nous tirerons profit du fait que l'application d'une opération de symétrie sur une composante d'une représentation irréductible donne nécessairement une combinaison linéaire de ces composantes. Si nous normalisons la fonction 4.13, nous obtenons

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \quad (4.14)$$

Si nous appliquons maintenant l'opération C_3 à ϕ_1 , nous obtenons

$$C_3\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) \quad (4.15)$$

puisque l'on inverse simplement les positions des fonctions ϕ . L'intégrale de recouvrement de ψ_2 avec $C_3\psi_2$ est simplement

$$\langle \psi_2 | C_3\psi_2 \rangle = \int \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) dr \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}
&= \int \frac{1}{6} \int (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) dr \\
&= \frac{1}{6} \int (4\phi_1\phi_2 - 2\phi_1\phi_3 - 2\phi_1^2 - 2\phi_2^2 + \phi_2\phi_3 + \phi_2\phi_1 - 2\phi_3\phi_2 + \phi_3^2 + \phi_3\phi_1) dr
\end{aligned}$$

ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 étant orthonormales, on obtient

$$\begin{aligned}
\langle \psi_2 | C_3 \psi_2 \rangle &= \frac{1}{6} \int (-2\phi_1^2 - 2\phi_2^2 + \phi_3^2) dr & (4.17) \\
&= -\frac{2}{6} \int \phi_1^2 dr - \frac{2}{6} \int \phi_2^2 dr + \frac{1}{6} \int \phi_3^2 dr \\
&= -\frac{2}{6} - \frac{2}{6} + \frac{1}{6} = -\frac{1}{2}
\end{aligned}$$

En soustrayant ce résultat de l'équation 4.15, on obtient

$$C_3 \psi_2 + \frac{1}{2} \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) \quad (4.18)$$

Cette fonction d'onde est de même énergie que ψ_2 , et donc nous l'appellerons ψ_2' .

$$\psi_2' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) \quad (4.19)$$

Il est important ici de noter que nous avons deux énergies distinctes, dont la deuxième est dégénérée. La fonction fondamentale, ψ_1 , est suivie des fonctions ψ_2 et ψ_2' , qui sont toutes deux de même énergie. Cependant, lorsque l'on passe au cas non-équilatéral, où l'angle θ est différent de 60 degrés, on passe à la configuration C_{2v} et les deux niveaux ψ_2 et ψ_2' ne sont plus de même énergie; la dégénérescence est levée.

4.2 H_3^{++} en champ statique

Pour déterminer les causes des taux d'ionisation plus élevés à certains angles pour H_3^{++} , nous déterminerons donc la composition du paquet d'ondes. Pour ce faire, les simulations précédentes seront effectuées à nouveau, cette fois en champ statique, pour obtenir des pics mieux résolus.

La méthode décrite au chapitre 2 s'applique ici. La transformée de Fourier de la fonction de corrélation nous donne les diagrammes d'énergie. Les résultats seront présentés pour le cas $R = 6.5$ u.a., où le laser était polarisé selon l'axe z . Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus pour le cas selon l'axe x .

Observons d'abord le diagramme d'énergie obtenu pour un champ statique de $8 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, présenté à la figure 4.1. Notant tout d'abord que les énergies données sont en fait négatives (donc les pics de moindre énergie se retrouvent à droite), on constate que l'on a un seul pic, correspondant à la fonction parfaitement symétrique ψ_1 , c'est-à-dire $+++$ ($\phi_1 + \phi_2 + \phi_3$).

Si nous regardons maintenant le résultat pour un angle moléculaire de 70 degrés (figure 4.2), on constate tout d'abord que l'état fondamental s'est déplacé à un niveau d'énergie inférieur et qu'un nouveau pic, correspondant à un état excité, est apparu à 0.76 u.a. Nous sommes confiants que le pic à 0.98 correspond à la fonction d'onde $(+,+,+)$, mais celui à 0.76 u.a. peut correspondre soit à $(2+,-,-)$ où encore à $(0,+,-)$. Nous devons donc propager à nouveau la fonction d'onde initiale, avec un opérateur d'évolution contenant ces deux énergies, une à la fois.

Les résultats de la nouvelle propagation aux énergies obtenus sur la figure 4.2 sont présentés aux figures 4.3 et 4.4. Sur la figure 4.3, la fonction d'onde initiale a été propagée

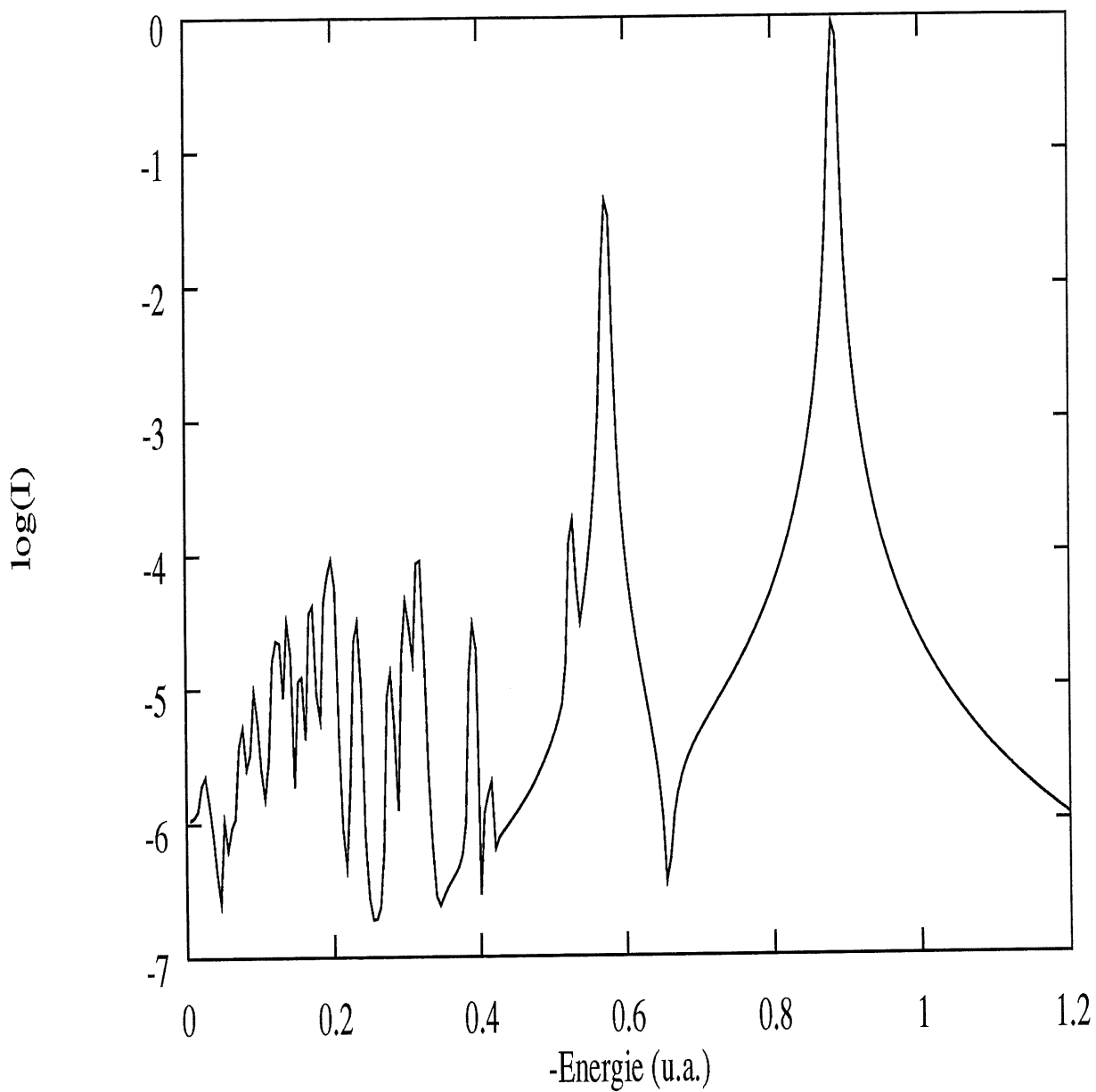


Figure 4.1: Niveaux d'énergie de H_3^{++} dans un champ statique, $R=6.5$ u.a., $I = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2 ($2.455 \times 10^9 V/cm$). L'angle de la molécule est 60 degrés et l'angle du laser de 90 degrés

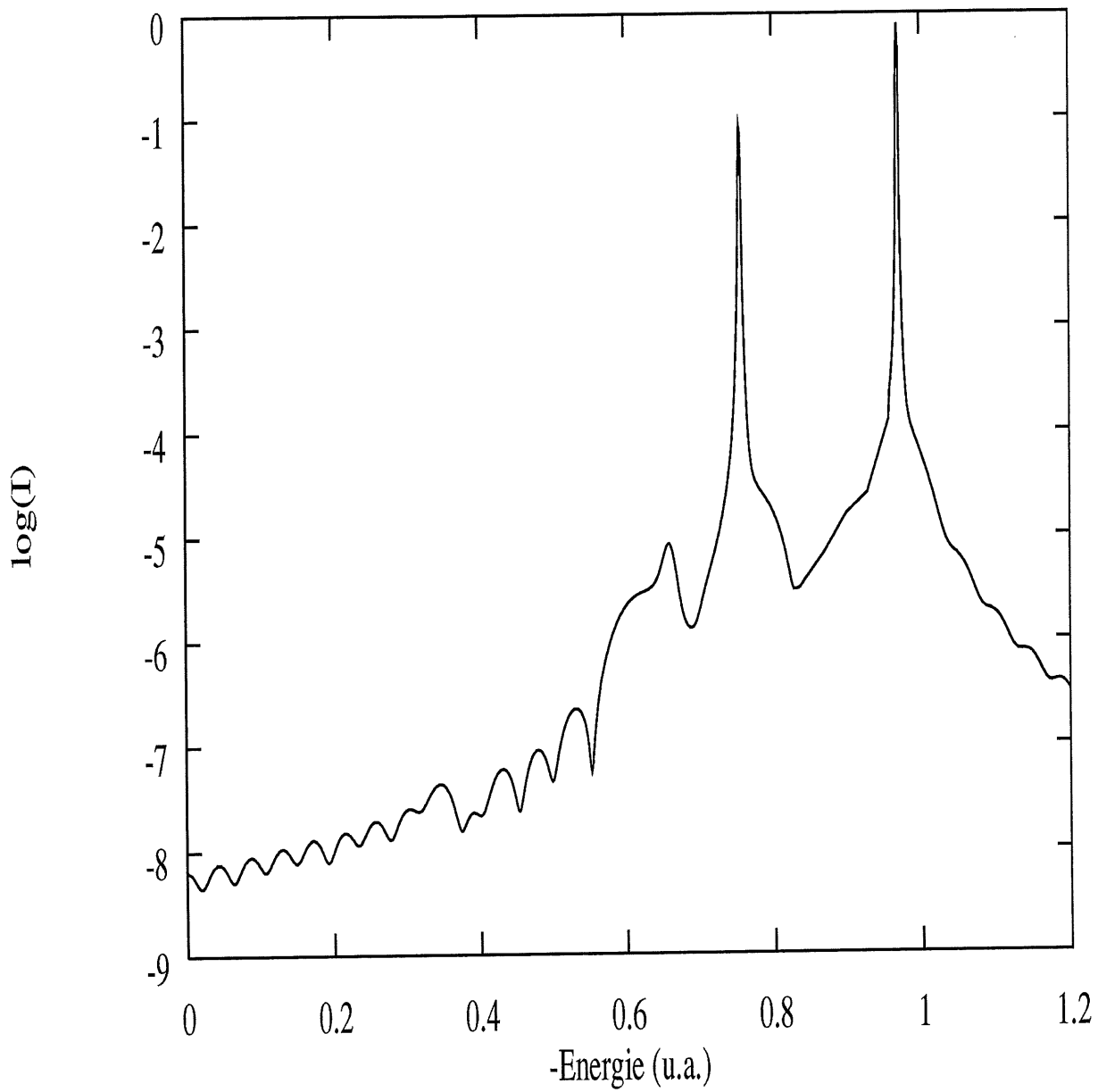


Figure 4.2: Niveau d'énergie de H_3^{++} dans un champ statique, $R=6.5$ u.a., $I = 8 \times 10^{13}$ W/cm^2 ($2.455 \times 10^9 \text{V}/\text{cm}$). L'angle de la molécule est 70 degrés et l'angle du laser de 90 degrés

à une énergie de 0.98 u.a. et sur la figure 4.4, à une énergie de 0.76 u.a.

Nous constatons que la figure 4.3 correspond bien à l'état $(+,+,+)$, soit l'état fondamental. L'état excité correspond quant à lui, selon la figure 4.4, à la fonction d'onde $(2+,-,-)$. Nos fonctions d'onde étant identifiées de façon conforme à nos prédictions, nous pouvons nous fier à ces deux pics pour déterminer l'énergie du système. L'idéal pour expliquer les hauts taux d'ionisation consiste à tracer le potentiel Coulombien de la molécule et du laser combinés, selon l'axe de polarisation du laser, et à y ajouter des lignes horizontales correspondant aux valeurs d'énergies que nous avons trouvées. Ceci sera fait pour toutes les valeurs d'angles moléculaires qui nous intéressent, soit principalement celles situées entre 70 et 90 degrés. Les résultats sont présentés aux figures 4.5 à 4.10.

On s'aperçoit d'abord sur la figure 4.5 que le niveau d'énergie le plus élevé est situé nettement au-dessus de la barrière, permettant une forte ionisation à 60 degrés. Par contre, aussitôt passés à 65 degrés (figure 4.6), ce même niveau d'énergie tombe sous la barrière de potentiel. Ceci implique que l'ionisation devrait être restreinte, tels que l'indiquent les résultats du tableau 3.8, représentés sur la figure 4.11. Par contre, à 70 degrés, on constate que le niveau d'énergie supérieur passe au-dessus de la barrière, rendant beaucoup plus facile l'ionisation (l'effet tunnel n'est plus nécessaire). Le niveau de plus grand énergie descend ensuite graduellement de la figure 4.7 à 4.9, pour finalement tomber sous la barrière à un angle de 87.5 (figure 4.10). C'est justement à cette ouverture que le taux d'ionisation de la molécule chute de $0.84 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ à $0.35 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$.

Nous avons donc pu démontrer que les résultats obtenus des niveaux d'énergie en champ statique corroborent les résultats obtenus pour l'ionisation de H_3^{++} , et confirment le fait que les forts taux obtenus pour certains angles critiques sont dûs au déplacement des niveaux d'énergie dans le champ par rapport au potentiel Coulombien, différent dans chaque cas.

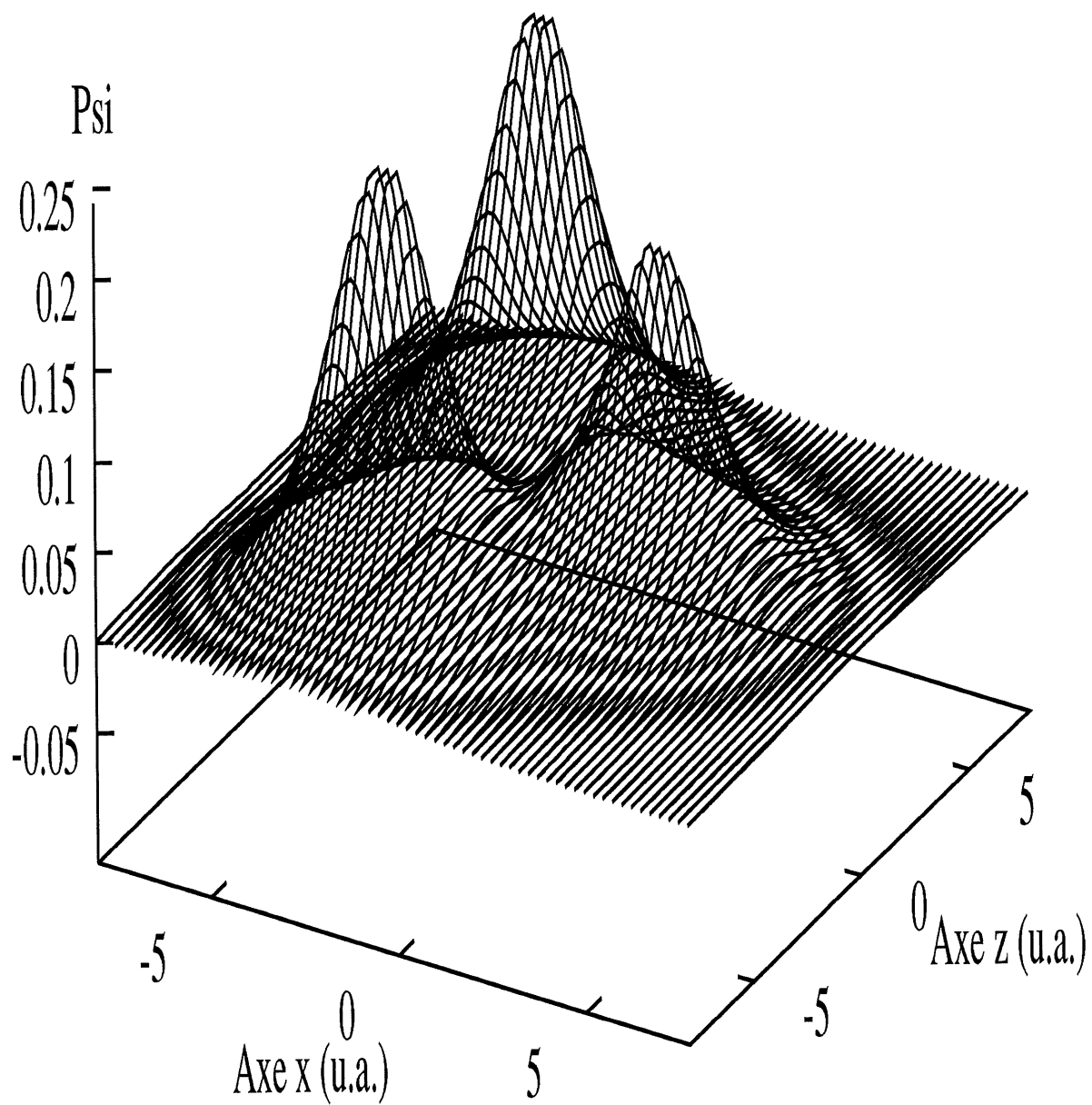


Figure 4.3: Fonction d'onde correspondant au pic d'énergie à 0.98 u.a. de la figure 4.2.

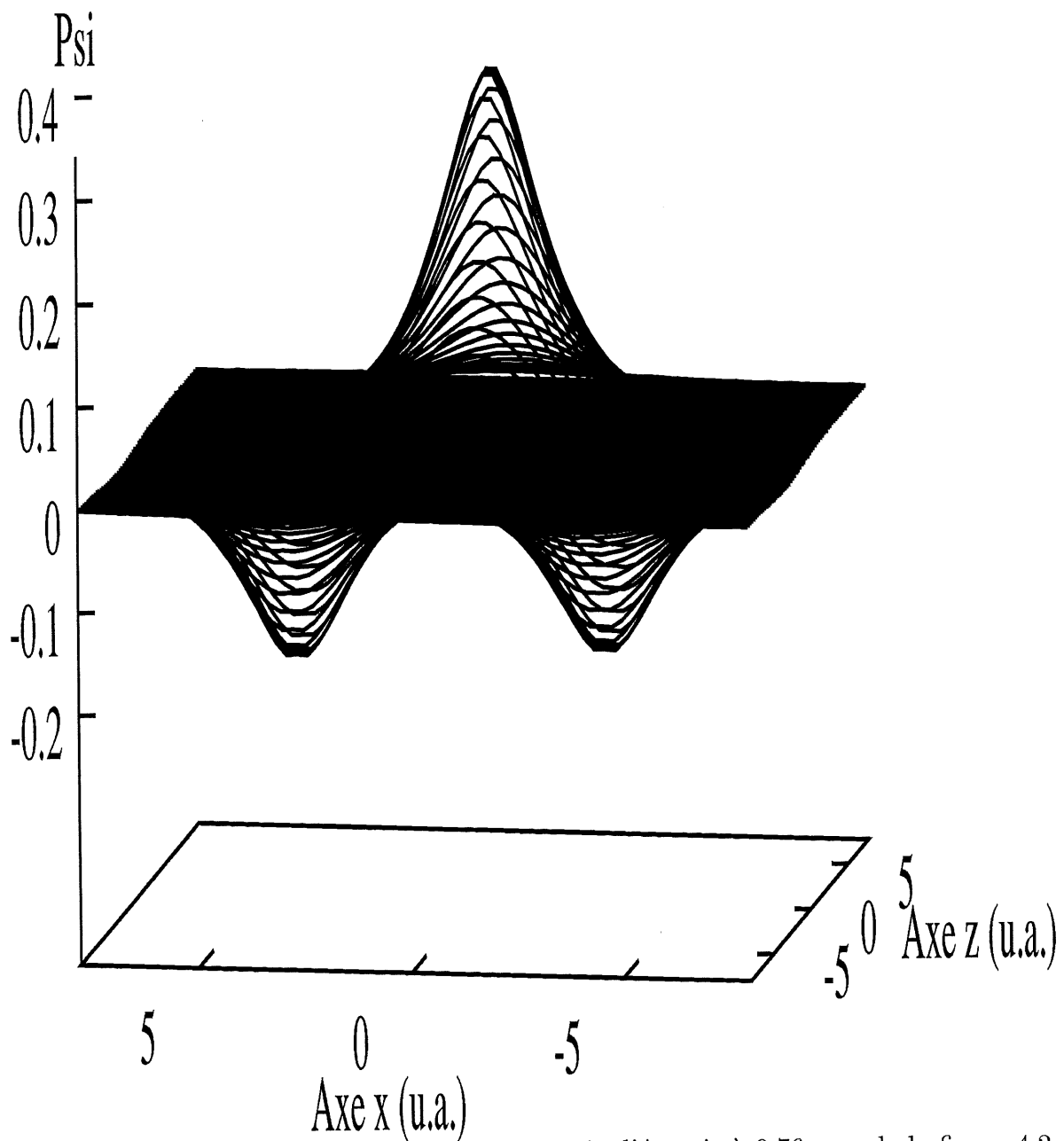


Figure 4.4: Fonction d'onde correspondant au pic d'énergie à 0.76 u.a. de la figure 4.2.

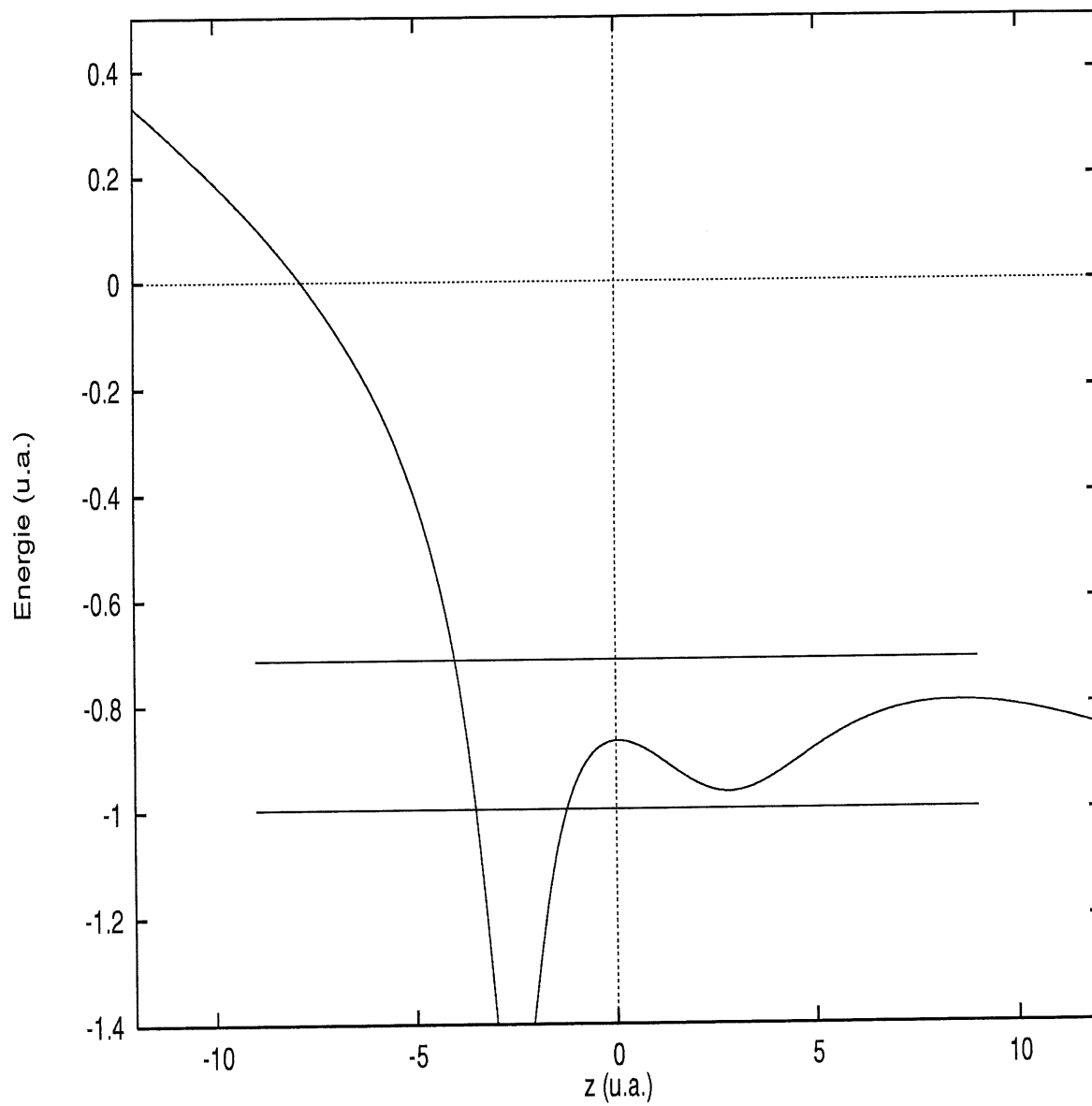


Figure 4.5: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=60 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$.

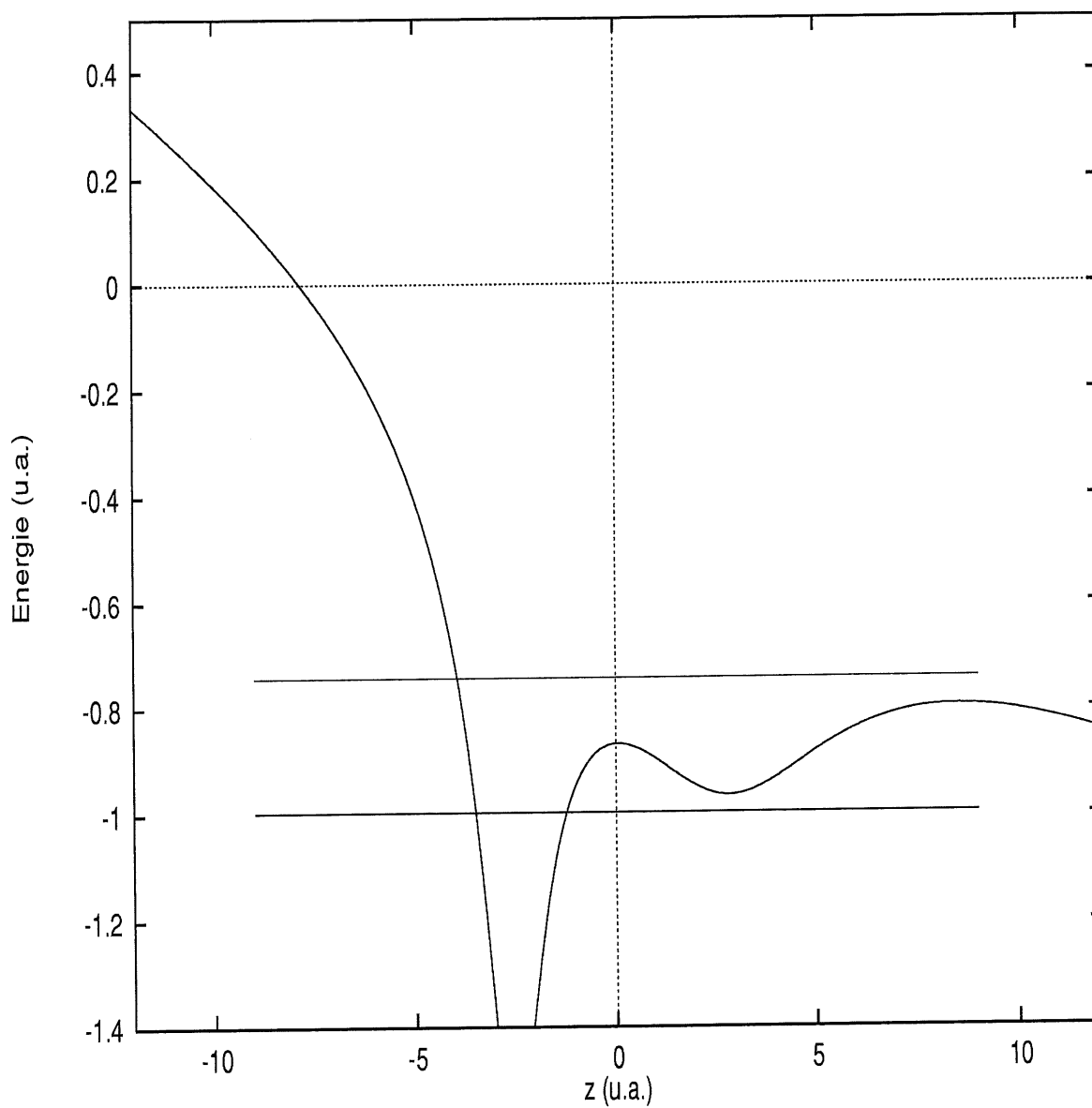


Figure 4.6: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=65 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$.

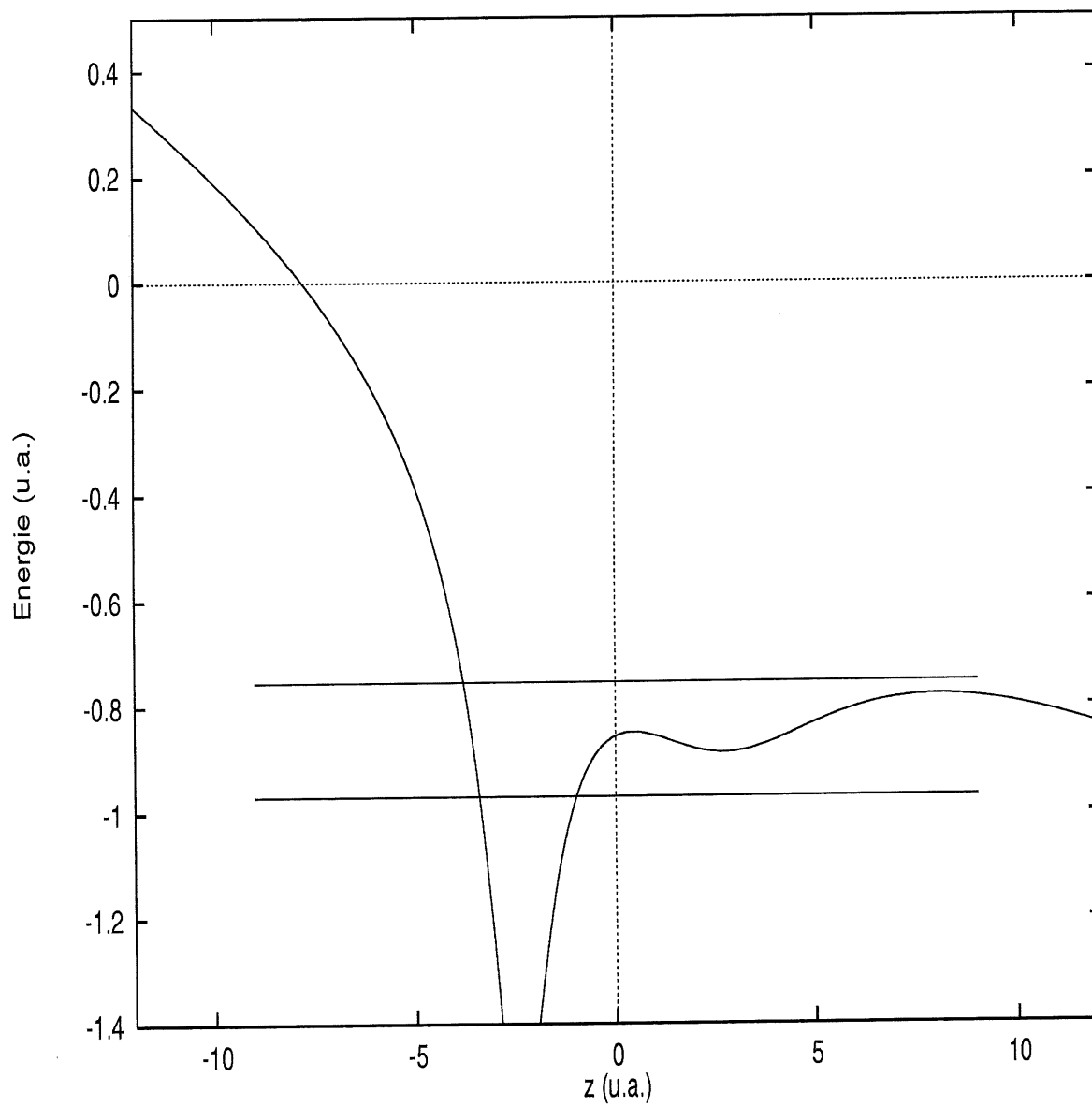


Figure 4.7: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=70 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$.

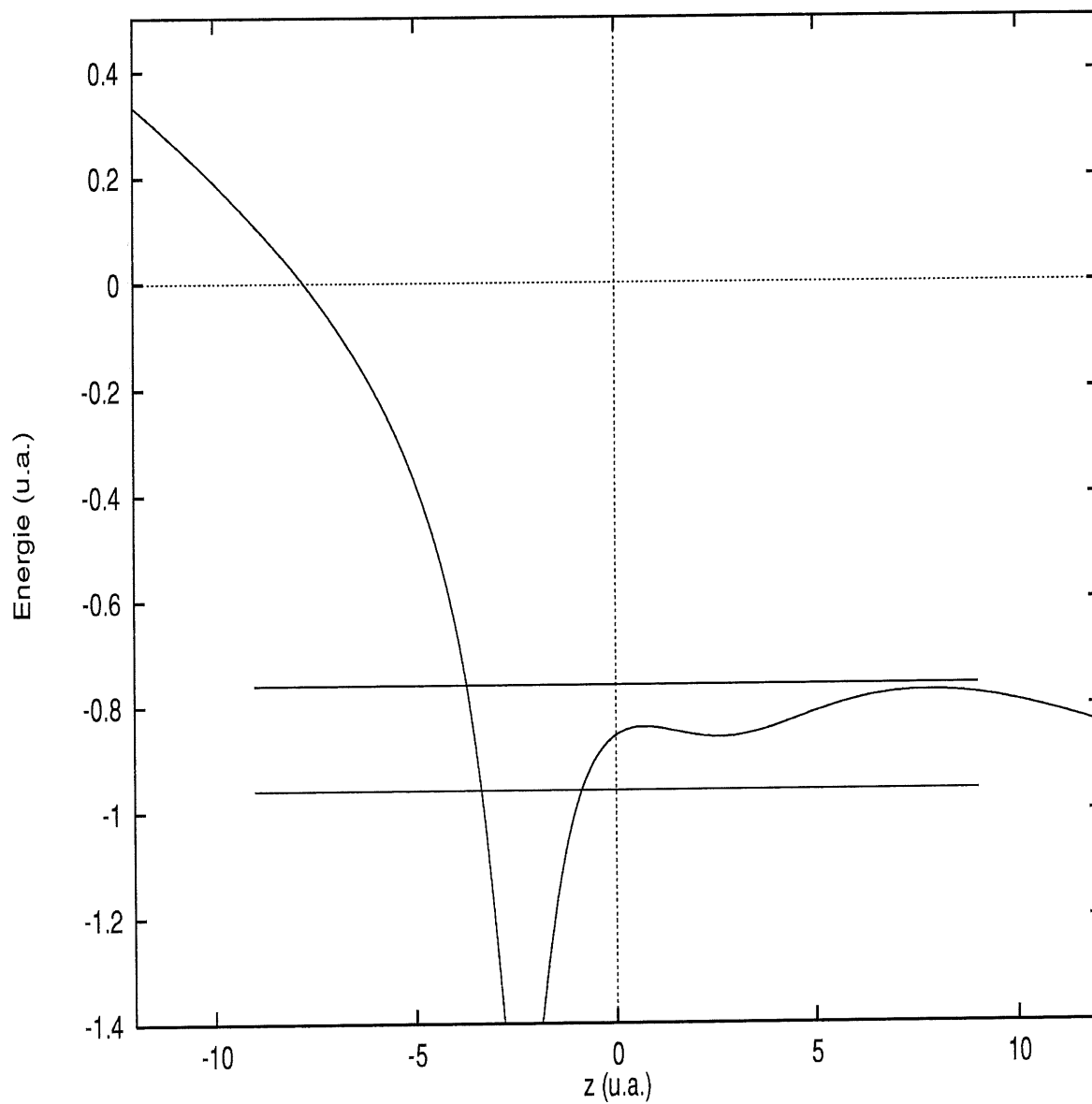


Figure 4.8: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=75 degrés, angle laser=90 degrés.

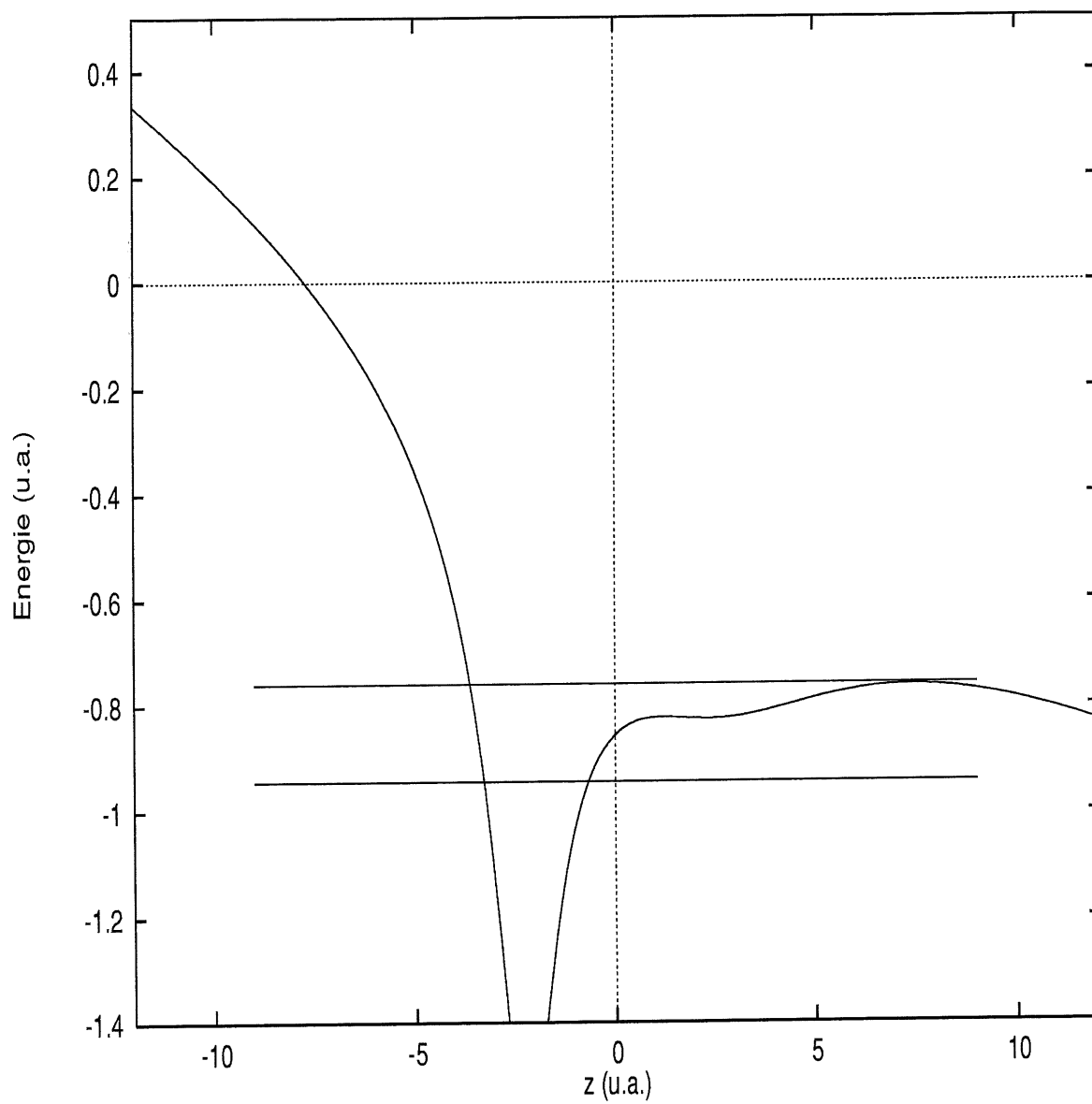


Figure 4.9: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=82.5 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$.

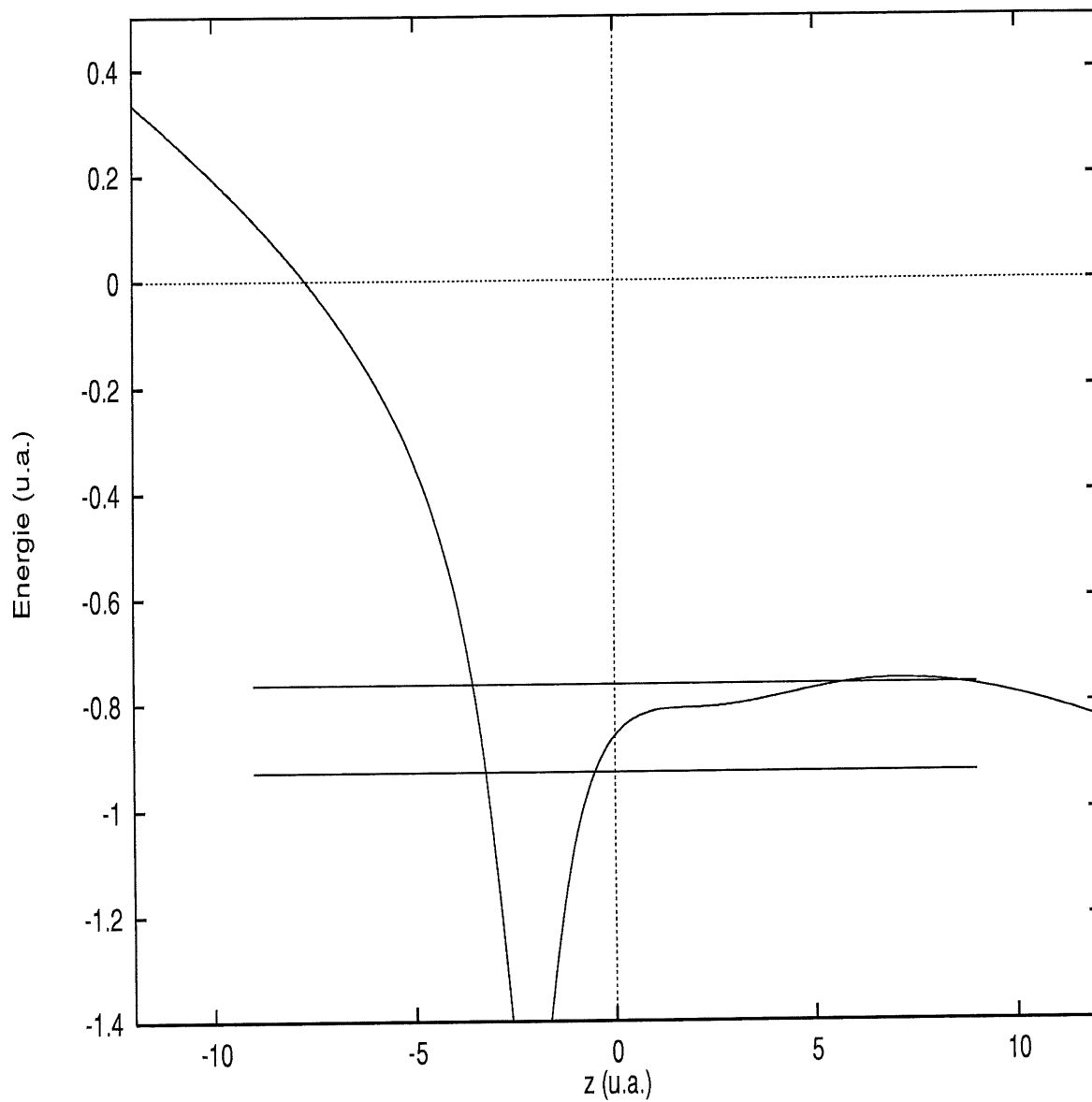


Figure 4.10: Niveaux d'énergie dans un champ statique de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., angle molécule=87.5 degrés, angle laser=90 degrés, $c=0.5$.

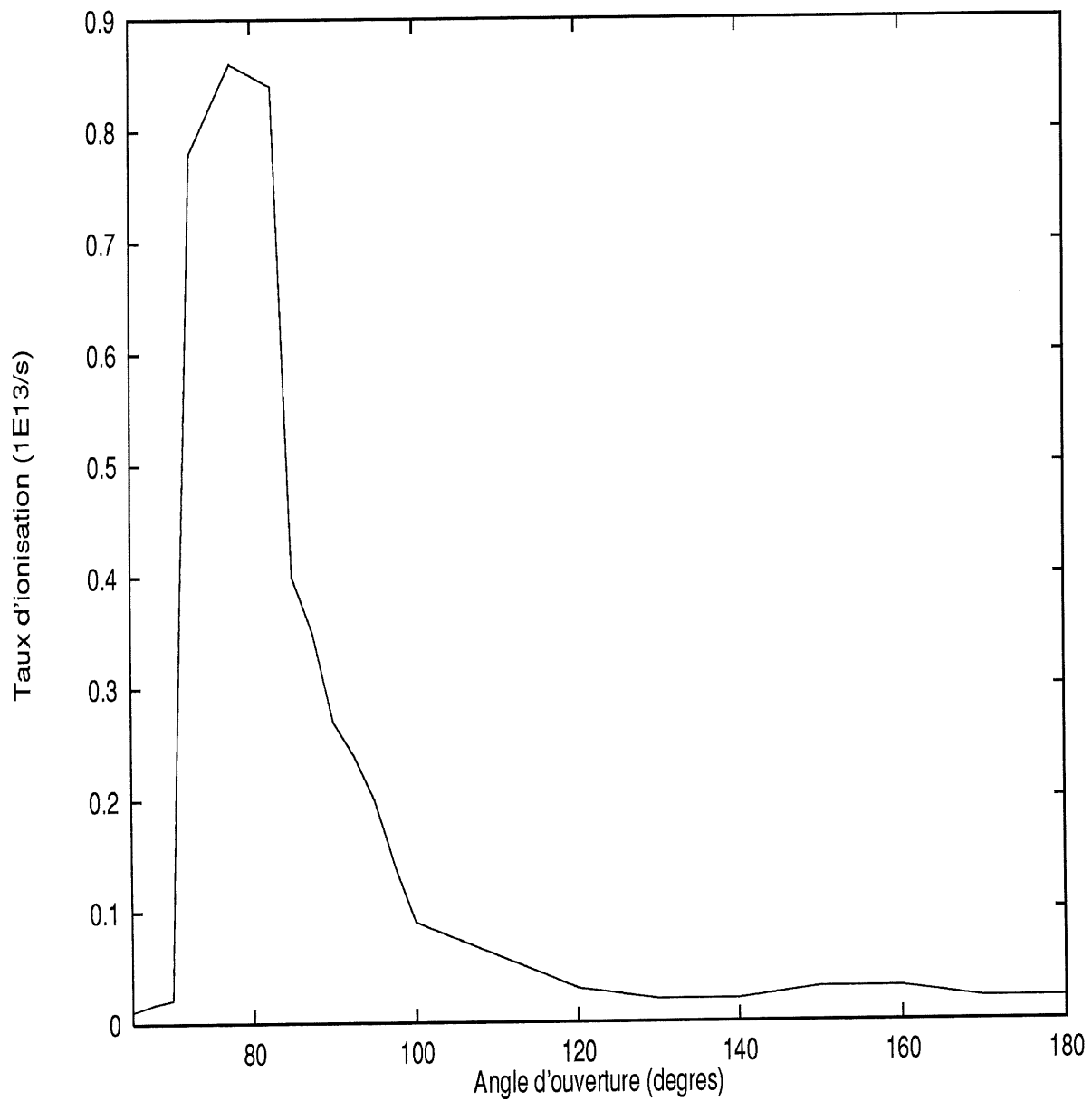


Figure 4.11: Taux d'ionisation de H_3^{++} en fonction de l'angle d'ouverture de la molécule, dans un champ laser de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=6.5$ u.a., champ laser en z ($\theta = 90$), $c=0.5$.

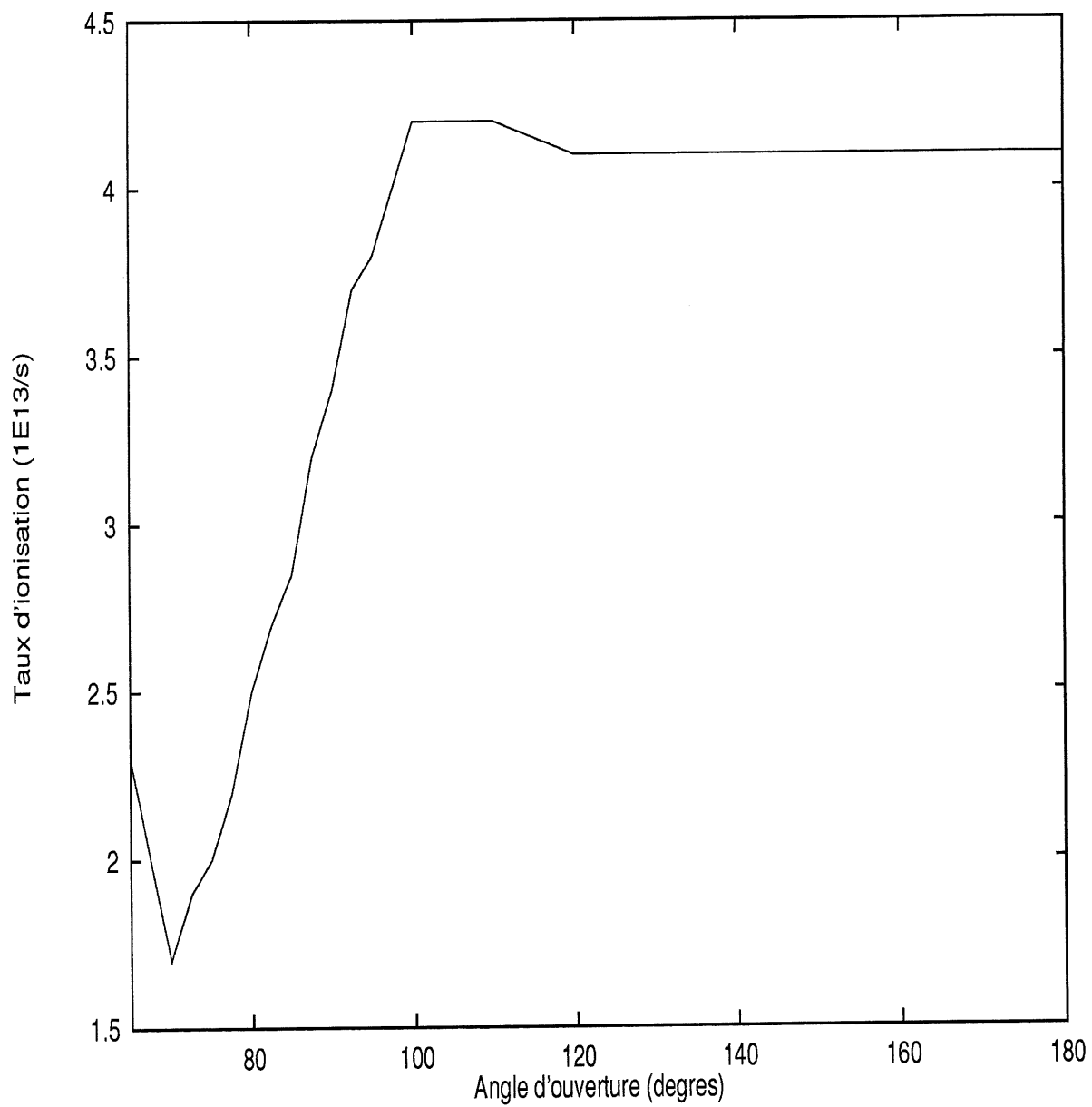


Figure 4.12: Taux d'ionisation de H_3^{++} en fonction de l'angle d'ouverture de la molécule, dans un champ laser de $8 \times 10^{13} W/cm^2$, $R=7.0$ u.a., champ laser en x ($\theta = 0$), $c=0.5$.

Les taux d'ionisation correspondant au tableau 3.8 pour le cas du laser à 0 degrés sont présentés à la figure 4.12. Ceux-ci tendent très rapidement vers la valeur d'ionisation à 180 degrés, sans maximum d'ionisation précis à un angle intermédiaire.

CONCLUSION

Au chapitre 1, nous avons développé la théorie de l'atome d'hydrogène, à la base des systèmes moléculaires étudiés dans les présents travaux. L'utilisation de la méthode numérique présentée au chapitre 2 a permis l'obtention de nombreux résultats par simulation.

Tout d'abord, les taux d'ionisation de H_2^+ ont été obtenus en deux dimensions, et l'on a pu constater qu'ils sont beaucoup plus élevés que ceux de l'atome d'hydrogène. L'étude de différentes valeurs du paramètre c décrivant la dureté du potentiel, inévitable dans le cadre d'un modèle en deux dimensions, a permis de déterminer les conditions optimales de calcul pour l'obtention de résultats très proches de ceux obtenus en trois dimensions. Nous avons donc pu confirmer l'exactitude de modéliser des molécules simples avec peu d'interactions tridimensionnelles, à l'aide d'un modèle 2D.

L'hypothèse de l'alignement de H_2^+ en champ laser a été vérifiée, à ceci près que des limites expérimentales sont imposées, notamment quant à la puissance du champ laser utilisé (pour éviter l'ionisation) et à la valeur de la distance entre les deux protons. La simulation démontre qu'aux valeurs de rayon semblables à celle pour H_2^+ à la température ambiante, l'alignement est définitivement possible. Le seul inconvénient à un tel alignement est que deux orientations sont possibles, soit l'orientation parallèle au champ et celle qui lui est perpendiculaire. Dans les deux cas, la force nette perpendiculaire à l'axe de la molécule est nulle.

L'étude des processus impliquant la molécule H_3^{++} a également été concluante. Il a pu être confirmé que la géométrie de la molécule est d'une importance capitale dans le domaine perturbatif. L'ionisation en fonction de l'angle de la molécule montre de nombreuses

variations, et l'étude de la localisation des niveaux d'énergie a permis de déterminer dans quels cas ceux-ci se retrouvaient au-dessus de la barrière de potentiel. Ces calculs, effectués en champ statiques, sont arrivés par eux-mêmes aux mêmes conclusions que les travaux d'ionisation quant aux angles correspondant aux maximums et minimums d'ionisation. Une explication a alors pu être proposée pour cette variation spectaculaire du taux d'ionisation en fonction de la géométrie. La variation de la géométrie de la molécule déplace en effet les puits de potentiel de façon importante et non-négligeable par rapport à la variation de l'énergie des niveaux pour le même changement d'angle. Nous avons donc pu identifier que le déplacement des niveaux d'énergie n'était pas le seul facteur à considérer.

Des travaux subséquents devront déterminer comment s'assurer d'une seule orientation lors de l'alignement des petites molécules linéaires, plutôt que deux orientations perpendiculaires comme c'est actuellement le cas. L'utilisation de deux sources laser devra être envisagée.

L'alignement de H_3^{++} pose aussi des défis intéressants pour les cas non-linéaires. Il reste à définir une notion d'alignement pour cette molécule, mais il est déjà clair que l'alignement de H_3^{++} triangulaire sera beaucoup plus difficile à obtenir que pour la molécule linéaire.

Il sera également intéressant d'étudier l'ion H_3^+ , présent en importantes quantités dans plusieurs régions de l'univers [13] et ainsi d'une grande importance en astrophysique. Diverses techniques de simulations à deux électrons devront alors être envisagées pour obtenir des résultats semblables à l'expérience. L'avantage d'une telle étude serait d'obtenir des résultats pour différentes structures, qui pourraient être corroborées par les études spectroscopiques déjà effectuées.

L'identification des divers modes de vibration des ions H_2^+ et H_3^{++} permettrait également de

faire des études en fonction des quantas de vibration, plutôt qu'à distance interatomique fixe. Ceci permettrait sans doute d'obtenir des résultats d'ionisation d'un même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux.

Finalement, l'étude pourrait être généralisée à des systèmes non-hydrogéniques, tels les molécules à base d'hélium. L'étude de systèmes plus lourds permettrait en effet de déterminer à quel point les approches numériques actuelles et les connaissances accumulées peuvent s'étendre à des système plus gros, ce qui est finalement le but à long terme visé par tout bon chimiste théoricien.

ANNEXE A

Erreurs numériques

Les critères énoncés au chapitre 2 et vérifiés au chapitre 3 constituent des garanties que si la précision des calculs individuels (addition, multiplication) est infinie, les résultats seront d'une grande précision numérique. Cependant, les ordinateurs dont nous disposons ne possèdent évidemment pas une mémoire infinie et une vitesse de calcul assez élevée pour que nous puissions traiter un nombre très élevé de chiffres significatifs. Nous avons donc dû nous limiter aux paramètres suivants, tout de même très satisfaisants pour notre type d'applications.

La précision des nombres à point flottants utilisés est celle permise par 8 octets. Les valeurs minimales et maximales possibles sont dans ce cas respectivement de $2.225074 \times 10^{-308}$ et 1.797693×10^{308} avec une précision approximative de 15 chiffres significatifs.

Nous distinguons donc deux types d'erreur; d'une part, les erreurs dues aux choix des paramètres de discrétisation, et d'autre part, les erreurs dues aux approximations faites numériquement lors des opérations de base.

A.1 Erreurs sur les paramètres

Évidemment, l'idéal lorsque l'on effectue une simulation telle que celles qui nous intéressent serait d'avoir des incréments nuls dans le temps et dans l'espace, et un espace infini dans toutes les directions. Les temps de calcul correspondant seraient alors infini, ce qu'on ne

peut de toute évidence pas se permettre. Puisque nous avons déjà démontré analytiquement que nos choix de paramètres étaient acceptables physiquement et numériquement, il ne nous reste qu'à en acquérir la certitude par simulation avec différents paramètres.

Les résultats de ces nouvelles simulations sont présentés au tableau A.1, accompagnés des résultats obtenus avec les paramètres utilisés et présentés au chapitre 3. On constate tout d'abord que diminuer l'incrément spatial (colonne B) par un facteur 2 change les résultats initiaux (colonne A) autour du cinquième chiffre significatif. L'effet d'une diminution d'un facteur 2 de l'incrément temporel (colonne C) a sensiblement le même effet. Les 2 effets combinés (colonne D) font varier les résultats au quatrième chiffre.

Comme le taux d'ionisation varie beaucoup d'un état du système à l'autre, par exemple en fonction de R ou de l'angle d'ouverture de la molécule, les incertitudes que l'on vient de déterminer par simulation sont négligeables. Comme le fait d'augmenter la précision d'un facteur 2 pour chaque axe nous mène, en 2 dimensions, à un calcul 4 fois plus long, et qu'augmenter d'autant la précision sur le temps augmente le temps de calcul d'un facteur 2, le coût est trop élevé pour les avantages qu'on en retire.

A.2 Erreurs de troncation

Les calculs effectués lors de la simulation l'ont été en double précision, nous permettant, tel que mentionné plus haut, d'obtenir environ 15 chiffres significatifs. Si ce nombre de chiffres significatifs était insuffisant, nous obtiendrions nécessairement des résultats différents en utilisant encore moins de chiffres significatifs, puisque les résultats auraient des dépendances jusqu'à la quinzième décimale. Nous avons donc effectué à nouveau certains calculs, cette fois en simple précision. Les résultats sont présentés au tableau A.1, colonne E.

Tableau A.1: Résultats d'ionisation selon les paramètres choisis A- Paramètres utilisés pour l'ensemble des résultats (voir chapitre 3) B- Incréments en espace divisés par 2 C- Incrément en temps divisé par 2 D- Incréments en espace et en temps divisés par 2 E- Calcul A effectué en simple précision plutôt qu'en double

Ionisation de H_3^{2+} 1064 nm, 2D , $8 \times 10^{13}(W/cm^2)$ $c=0.5$					
	A	B ($\frac{\Delta x}{2}$)	C ($\frac{\Delta t}{2}$)	D ($\frac{\Delta x}{2}, \frac{\Delta t}{2}$)	E (simple)
	Taux	Taux	Taux	Taux	Taux
(Degrés)	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$	$10^{13} s^{-1}$
60	2.7123145	2.7124569	2.7123055	2.7128723	2.7042885
90	3.4423548	3.4424684	3.4424007	3.4441301	3.4634827
180	4.0876627	4.0878101	4.0876718	4.0879172	4.1197641

On constate que l'effet de la diminution de la précision des valeurs numériques se trouvant en mémoire est également faible lors du passage de 15 chiffres significatifs à 7 chiffres significatifs. Cependant, elle est tout de même suffisamment importante pour que le temps de calcul supplémentaire en vaille la peine. Il est à noter que sur les machines sur lesquelles tous les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus, le calcul et l'emmagasinage des informations en double précision prend approximativement le même temps que pour simple précision, justifiant d'autant plus la décision de prendre double précision par défaut.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 20 (1939).
- [2] Y. L. S.L. Chin and, J. Decker, F. Ilkov et M. Ammosov, *J. Phys. B* **25**, 249 (1992).
- [3] S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek et A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52**, 2977 (1995).
- [4] T. Zuo et A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **52**, 2511 (1995).
- [5] O. Burrau, *Mat. fys. Medd.* **7**, 14 (1927).
- [6] G. C. Schatz et M. A. Ratner, *Quantum Mechanics In Chemistry* (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1993), pp. 6–7.
- [7] R. Courant et D. Hilbert, *Methods Of Mathematical Physics* (Wiley-Interscience, New York, 1989).
- [8] D. Zwillanger, *Handbook Of Integration* (Jones and Bartlett, Boston, 1992).
- [9] A. Dalgarno, M. Oppenheimer et R. S. Berry, *Astrophys. J.* **183**, 21 (1973).
- [10] S. Miller et J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 183 (1987).
- [11] E. Pollak et C. Schlier, *Acc. Chem. Res.* **22**, 223 (1989).
- [12] S. Miller et J. Tennyson, *Chem. Soc. Reviews* **21**, 281 (1992).
- [13] J. Tennyson, S. Miller et J. R. Henderson, *Methods in Computational Chemistry* **4**, 91 (1992).
- [14] A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **32**, 57 (1994).
- [15] I. R. McNab, *Adv. Chem. Phys.* **89**, 1 (1995).

- [16] J.-P. Maillard, P. Drossart, J. K. G. Watson, S. J. Kim et J. Caldwell, *Astrophys. J.* **363**, 37 (1990).
- [17] S. Miller, R. D. Joseph et J. Tennyson, *Astrophys. J.* **360**, 55 (1990).
- [18] R. Prangé, *Astron. Asprophys.* **251**, 15 (1991).
- [19] T. Oka, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1141 (1992).
- [20] P. Dossart, J.-P. Maillard, J. Caldwell et J. Rosenqvist, *Astrophys. J.* **402**, 25 (1993).
- [21] H. Yu, T. Zuo et A. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **54**, 3290 (1996).
- [22] T. Seideman, M. Y. Ivanov et P. Corkum, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 181 (1996).
- [23] T. Zuo et A. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **54**, 3254 (1996).
- [24] M. D. Feit, J. A. Fleck et A. Steiger, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 412 (1982).
- [25] A. D. Bandrauk et H. Shen, *J. Chem. Phys.* **99**, 1185 (1983).
- [26] S. T. W. Press, B. Flannery et W. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986), pp. 390–391.
- [27] S. T. W. Press, B. Flannery et W. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986), p. 386.
- [28] P. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [29] M. Gavrila, *Atoms in Laser Fields* (Academic Press, New York, 1992).
- [30] P. Corkum, N. Burnett et F. Brunel, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1259 (1989).
- [31] A. D. BANDRAUK, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [32] K. Codling, L. Frasinsky et P. Hartherly, *J. Phys. B* **22**, 321 (1989).

- [33] K. Codling, L. Frasinisky et P. Hartherly, *J. Phys. B* **26**, 783 (1993).
- [34] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [35] F. H. M. Faisal, *J. Phys. B* **6**, 89 (1973).
- [36] H. R. Reiss, *Phys. Rev. A* **22**, 1786 (1980).
- [37] M. V. Ammosov, N. B. Delone et V. P. Krainov, *Sov. Phys. JETP* **64**, 1191 (1986).
- [38] S. Chelkowski, T. Zuo et A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **46**, 5342 (1992).
- [39] T. Zuo, S. Chelkowski et A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **48**, 3837 (1993).
- [40] T. Zuo, S. Chelkowski et A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **49**, 3943 (1994).
- [41] S. Chelkowski et A. D. Bandrauk, *J. Phys. B* **28**, 723 (1995).
- [42] M. Schmidt, D. Normand et C. Cornaggia, *Phys. Rev. A* **50**, 5037 (1994).
- [43] D. T. Strick, Y. Beaudoin, P. Dietrich et P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2755 (1992).
- [44] L. J. Frasinisky, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I. Ross et W. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2424 (1987).
- [45] P. A. Hatherly, L. J. Frasiniski, K. Codling, A. J. Langley et W. Chaikh, *J. Phys. B* **23**, 291 (1990).
- [46] E. Lifchitz et L. Pitayevski, *Théorie Quantique Relativiste* (Éditions de Moscou, Moscou, 1973).
- [47] P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (W. H. Freeman and Company, New York, 1990), p. 472.

[48] D. C. Harris et M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1978).