



# **Dynamique de systèmes polyatomiques et polyélectroniques en champ laser intense**

**Thèse**

**François Dion**

**Doctorat en chimie**  
Philosophiæ doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© François Dion, 2018



# Résumé

Cette thèse porte sur la dynamique des molécules en champ laser intense dans la vision dite quasi statique. Deux types de dynamiques sont considérés soit la dynamique des mouvements nucléaires, les vibrations et la dissociation moléculaires, dans la première partie et la dynamique du mouvement électronique, excitation et ionisation d'une molécule à  $N$  électrons, dans la deuxième partie.

Dans la première partie, on s'intéresse en particulier à un mécanisme de piégeage vibrationnel, appelé effet DDQ (pour *Dynamical Dissociation Quenching*) dans le régime quasi statique, et deux objectifs ont été fixés : la généralisation du concept de changement de structure dynamique en champ intense à des molécules polyatomiques, et la recherche de conditions pour optimiser le contrôle de la synchronisation molécule/champ laser sous-jacente à l'effet DDQ. Des paramètres nouveaux ont été introduits à cette fin, soit une dérive de la fréquence et des paramètres d'une paire d'impulsions pompe-sonde fixés en faisant référence à la trajectoire moyenne du paquet d'ondes vibrationnelles de la molécule libre.

Dans la deuxième partie de la thèse, une méthodologie récemment développée dans notre laboratoire, pour le calcul de la fonction d'onde multi configurationnelle d'un système à  $N$  électrons dans une impulsion laser brève et intense a été utilisée pour décrire la dynamique d'excitation électronique et d'ionisation de la molécule linéaire  $CO_2$  sous une impulsion laser Infra-Rouge intense. L'accent est mis sur les effets multi électroniques et multi orbitales sur les spectres de vitesse du photoélectron et en particulier le spectre de diffraction de ce photoélectron (LIED pour *Laser Induced Electron Diffraction*), et leur robustesse vis-à-vis d'un défaut d'alignement molécule/champ.



# Abstract

This thesis deals with the dynamics of molecules in intense laser fields in the quasi-static picture. Two types of dynamics are considered, namely the dynamics of nuclear motions, i.e. vibrations and molecular dissociations, in the first part of the thesis, and the dynamics of electronic motions, excitations and ionization of a N-electron molecule, in the second part.

In the first part, we will be concerned particularly about a vibrational trapping mechanism called Dynamical Dissociation Quenching (DDQ), applicable in the quasi-static regime, and two objectives in this respect are set: The generalization of the concept for strong-field induced dynamical structural changes to polyatomic molecules, and the search for optimal conditions for the control of the molecule/field synchronization that underlies the DDQ effect. To this end, new parameters are explored, among them is a laser frequency chirp, and a set of parameters defining a proper pump-probe setting and deduced from properties of the mean trajectory of the field-free vibrational wavepacket.

In the second part of the thesis, a methodology recently developed for the computation of multiconfiguration wavefunctions describing a N-electron system interacting with an ultrashort, intense laser pulse, is used to describe the dynamics of electronic excitations and ionization of the linear molecule  $CO_2$  in an intense Infra-red laser pulse. Emphasis is placed on many-electron, many-orbital effects on momentum (velocity) distributions of the photoelectron, and more specifically, on the Laser-Induced Electron Diffraction (LIED) spectra, as well as on their robustness under molecule/field misalignment.



# Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	xi
Remerciements	xxiii
Avant-propos	xxv
Introduction	1
<b>2 Modèles quasi-statiques en dynamique moléculaire</b>	<b>11</b>
2.1 Aspect phénoménologique : Effet DDQ . . . . .	11
2.2 Aspect théorique : Champ de force dépendant du temps . . . . .	17
2.3 Molécules polyatomiques : cas école de $H_2O$ . . . . .	24
<b>3 Contrôle et optimisation de l'effet DDQ</b>	<b>41</b>
3.1 Problématique . . . . .	41
3.2 Dérive de fréquence et effet DDQ . . . . .	45
3.3 Optimisation de l'effet DDQ : Conditions de synchronisation optimale molécule/champ . . . . .	55
<b>4 Dynamique multiélectronique en champ intense</b>	<b>75</b>
4.1 Développements méthodologiques : MEDYS . . . . .	76
4.2 Illustration : cas école de $H_2$ dans un champ intense . . . . .	85
<b>5 Dynamique électronique de <math>CO_2</math> en champ intense : LIED</b>	<b>95</b>
5.1 Structure électronique . . . . .	96
5.2 Calculs de dynamique multiélectronique avec MEDYS . . . . .	98
<b>6 Dynamique électronique de <math>CO_2</math> en champ intense : Excitation-Ionisation</b>	<b>115</b>
6.1 Problématique et motivation . . . . .	115
6.2 Modèle et détails des calculs . . . . .	116
6.3 Résultats en TDCAS(2,2) . . . . .	117

6.4 Résultats : TDCAS(4,4) . . . . .	125
<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>139</b>

# Liste des tableaux

3.1	Différents paramètres laser possibles. . . . .	56
3.2	Paramètres d'un laser idéal comparé avec les paramètres expérimentalement disponibles. . . . .	57
3.3	Valeur de $\tau$ pour différentes valeurs des paramètres du laser selon la situation visée (cas liant ou dissociatif). . . . .	58
3.4	Contraste optimale $\Delta P_{lié}$ entre le cas lié et le cas dissociatif pour chaque longueur d'onde (fréquence) considérée. L'intensité où ce contraste est obtenu est $I_{max}$ , donnée à la deuxième colonne. . . . .	58
3.5	Maximum de différenciation du $P_{Liée}$ entre les cas dissociatif et liant pour différente intensité. . . . .	64
3.6	Intensité donnant lieu à la différenciation maximale du $P_{Liée}$ entre le cas liant et dissociatif pour chaque longueurs d'onde. . . . .	67
6.1	Produit direct $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$ où $\Gamma_1$ est la représentation irréductible (en $D_{2h}$ ) de l'orbitale $\varphi_1 = \text{HOMO}-n$ , $n=0-3$ , présentée à la première colonne et $\Gamma_2$ est celle de l'orbitale $\varphi_2 = \text{LUMO}+n'$ , présentée à la première rangée du tableau. On a un couplage entre $\varphi_i$ , $i = 1, 2$ seulement si ce produit est $A_g$ . . . . .	117
6.2	La composition des 20 CSF, $ I \rangle$ , $I = 1 - 20$ , de l'espace Q, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales dans chaque CSF. La notation $H_{-n}$ désigne l'orbitale HOMO-n, et $L_{+n'}$ la LUMO+n'. . . . .	126
6.3	La composition des 20 CSF, $ J+, \kappa \rangle$ , de l'espace P, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales et de l'orbitale symbolique $\chi_\kappa$ représentant le continuum,dans chaque CSF. La notation $H_{-n}$ désigne l'orbitale HOMO-n, et $L_{+n'}$ la LUMO+n'. . . . .	126
6.4	Population maximale, $P_{max}$ , des CSF liés $ I \rangle$ durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seuls les états pour lesquels $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-5}$ sont listées. . . . .	127
6.5	Population maximale, $P_{max}$ , sur les voies ioniques $ J^+ \rangle$ durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seules les voies pour lesquelles $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-4}$ sont listées. . . . .	129



# Liste des figures

1.1	Courbes d'énergie potentielle des deux premiers états moléculaires, $\sigma_g$ (désigné g) et $\sigma_u$ (u), de $H_2^+$ habillés par des photons d'un champ de longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Chaque état quantique de base de la molécule habillée est identifié par un nombre $n + \nu$ de photons, $\nu$ allant de $-3$ à $+2$ , $n$ étant un nombre de photons moyen. Les courbes en pointillées s'obtiennent par diagonalisation de la matrice de couplage entre ces états de base. . . . .	2
1.2	Potentiel de Coulomb de $H_2^+$ soumis à un champ laser d'intensité $I = 0$ (panneau du haut) et $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , ( $E = 0.06 \text{ u.a.}$ , panneau du bas). La pénétration de la barrière d'énergie potentielle créée par le champ donne lieu à l'ionisation par effet tunnel, encore appelée ionisation en champ fort. . . . .	3
2.1	Champ électrique (en rouge) décrivant un laser CW d'intensité maximale $E_0 = 0,0534 \text{ u.a.}$ , de fréquence $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , tracé en fonction du temps pour $\delta = 0$ dans eq.(2.1). Deux pulses XUV (en bleu) montrent deux temps d'ionisation possible ( $\tau_1$ et $\tau_2$ ). Deux autres temps caractéristiques de la dynamique sont identifiés par $\tau_3$ et $\tau_4$ . . . . .	12
2.2	Évolution temporelle de la probabilité que $H_2^+$ reste dans un état vibrationnel lié sous l'action d'un champ laser CW à $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , d'intensité $I = 1 \times 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Le tracé en bleu est pour $\delta = \pi/2$ , correspondant à la préparation du système au temps $\tau_2$ de la figure 2.1, celui en vert pour $\delta = 0$ , correspondant à la préparation du système au temps $\tau_1$ . . . . .	13
2.3	Champ électrique pendant deux cycles optiques d'un laser CW de fréquence de $943 \text{ cm}^{-1}$ et d'intensité de $5 \times 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (a). La déformation de la courbe d'énergie potentielle de l'état $\sigma_g$ de $H_2^+$ au temps représentés par les cinq points de couleurs en (a) est présentée en trait continu avec la couleur correspondante en (b) et celle de l'état $\sigma_u$ est présentée en trait pointillé. . . . .	14
2.4	Paquet d'ondes $\chi_g(R, t)$ (en rouge) au temps initial $t_i$ , (panneau de gauche) et final $t_f = t_i + T_L/4$ (panneau de droite), positionné par rapport aux potentiels des états adiabatiques $\sigma_-$ (courbe bleue en trait plein) et $\sigma_+$ (courbe bleue en pointillé) à ces temps. Pour les panneaux en haut, $t_i = \tau_2 \leftrightarrow \delta = \pi/2$ , tandis que $t_i = \tau_1 \leftrightarrow \delta = 0$ aux panneaux du bas. . . . .	15
2.5	Champ électrique (en rouge) tel que décrit à la figure 2.1 et valeur moyenne de la déformation de la distance internucléaire par rapport à celle d'équilibre ( $R - R_{eq}$ ). . . . .	16

2.6	Diagramme de corrélation illustrant le schéma LCfiAO pour le cas de la molécule $H_2O$ dans un champ laser polarisé anti-parallèlement (panneau de gauche) et parallèlement (panneau de droite) au moment dipolaire de la molécule. Les traits en pointillé indiquent les niveaux d'énergie des orbitales (atomiques et/ou moléculaires) sans champ. . . . .	25
2.7	Surface d'isoamplitude, au niveau d'une valeur de $\pm 0,02$ , de l'orbitale $ 3a_1\rangle$ (la HOMO) de $H_2O$ à $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$ , (a) en l'absence du champ, et (b) avec un champ de $F_z = 0.05 \text{ u.a.}$ orienté anti-parallèlement au moment dipolaire permanent de la molécule. . . . .	27
2.8	Surface d'isoamplitude, au niveau d'une valeur de $\pm 0,02$ , des orbitales HOMO et LUMO de $H_2O$ à $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$ , avec un champ de $F_z = -0.05 \text{ u.a.}$ . . . . .	27
2.9	Cartes de contours d'isoamplitude de l'orbitale moléculaire $1b_2$ de $H_2O$ dans un champ statique (a) $F_z = +0.5 \text{ u.a.}$ (c) $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$ et (e) $F_z = 0.0 \text{ u.a.}$ . Les cartes de différence $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$ pour la même orbitales $1b_2$ sont montrées en (b) pour $F_z = +0.5 \text{ u.a.}$ et en (d) pour $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$ . Sur toutes les cartes, le point rouge représente la position de l'oxygène et les points blancs celles des hydrogènes. . . . .	28
2.10	Carte de différence $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$ pour les orbitales $2a_1$ et $3a_1$ de $H_2O$ pour $F_z = \pm 0.5 \text{ u.a.}$ . . . . .	29
2.11	Surface d'énergie potentielle pour la molécule $H_2O$ en fonction de l'angle de liaison (HOH) et de la distance $R_{OH}$ entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène pour un champ (a) $F_z = +0.18 \text{ u.a.}$ , c.-à-d. anti-parallèle ou (b) $F_z = -0.18 \text{ u.a.}$ , c.-à-d. parallèle au moment dipolaire permanent de la molécule. . . . .	32
2.12	Surface d'énergie potentielle pour la molécule $H_2O$ en l'absence du champ, en fonction de l'angle de liaison (HOH) et de la distance $R_{OH}$ entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène. . . . .	33
2.13	Géométrie moléculaire représentant une coordonnée $\vec{q}_1, \vec{q}_2$ donnant lieu à une géométrie moléculaire physiquement possible (en vert) ou impossible (en rouge). . . . .	36
2.14	Surface d'énergie potentielle pour la molécule $H_2O$ en fonction des variables de Jacobi (R est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène, r est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ nul. . . . .	37
2.15	Surface d'énergie potentielle pour la molécule $H_2O$ en fonction des variables de Jacobi (R est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène, r est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ d'intensité de $0.18 \text{ u.a.}$ parrallèle un moment dipolaire de la molécule. . . . .	38
2.16	Courbe d'énergie potentielle pour l'état fondamental de $H_2O$ calculée, en base aug-CC-pvDZ, avec diverses méthodes quantochimiques (voir texte) avec l'angle $H - O - H$ fixé à $102.9879^\circ$ . . . . .	39
2.17	Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental de $H_2O$ calculées, en base aug-CC-pvDZ, au niveau MCSCF, pour des valeurs diverses de l'angle $H - O - H$ . (a) $\angle(H - O - H) = 10 - 25^\circ$ , (b) $\angle(H - O - H) = 130 - 175^\circ$ , (c) $\angle(H - O - H) = 30 - 90^\circ$ . . . . .	40
3.1	Schéma de discrétisation temporelle d'un cycle optique. Le champ de force est considéré constant à l'intérieur d'une tranche de temps. . . . .	44

3.2	Évolution temporelle de la probabilité $P_{Liée}(t)$ que l'ion moléculaire $H_2^+$ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega = 943 \text{ cm}^{-1}$ , sans dérive de fréquence ( $\beta = 0$ ), et de phase absolue $\delta = \pi$ , (courbe en noir), $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en rouge) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en vert). . . . .	46
3.3	Fonction de dérive de fréquence, $\omega(t)$ , (eq.(3.10)), utilisée pour les expériences numériques avec un champ laser continu de fréquence centrale $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ . Le graphe en rouge est pour $\beta = 0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ , celui en vert pour $\beta = 0$ , et celui en bleu pour $\beta = -0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ . . . . .	46
3.4	Évolution temporelle de la probabilité $P_{Liée}(t)$ que l'ion moléculaire $H_2^+$ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ , avec une dérive de fréquence négative ( $\beta = -0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ ), et de phase absolue $\delta = \pi$ , (courbe en bleu), $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en jaune) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en brun). . . . .	47
3.5	Évolution temporelle de la probabilité $P_{lie}$ que l'ion moléculaire $H_2^+$ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ , avec une dérive de fréquence positive ( $\beta = 0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ ), et de phase absolue $\delta = \pi$ , (courbe en noir), $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en violet) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en bleu clair). . . . .	48
3.6	Exemple d'un pulse avec une fréquence du champ porteur $\omega = 400 \text{ nm}$ et une fréquence de répétition du pulse de $\Omega_0 = 635 \text{ cm}^{-1}$ (cette fréquence étant non modulée). . . . .	49
3.7	Fonction de modulation de la fréquence de répétition du pulse ( $\Omega(t)$ ) utilisée pour les expériences numériques d'un champ laser pulsé (vert $\beta = 8 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ , rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = -8 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ ) . . . . .	50
3.8	Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié ( $P_{liée}$ ) pour l'ion moléculaire $H_2^+$ soumis à un champ pulsé ( $\Omega_0 = 635 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega = 400 \text{ nm}$ ) avec modulation la fréquence de répétition du pulse (vert $\beta = 8 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ , rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = -8 \frac{\text{cm}^{-1}}{f_s}$ ). . . . .	51
3.9	Fonction de modulation de fréquence de la fréquence du champ porteur ( $\omega(t)$ ) utilisée pour les expériences numériques d'un champs laser pulsé (vert $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ , rouge $\beta = 0$ et noir $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ ) . . . . .	52
3.10	Surface d'énergie potentielle pour l'état fondamental et le premier état excité habillés par $n$ photons, et celle du premier état excité habillé par $n - 1$ photons, ainsi que l'effet de la modulation de fréquence sur le croisement à 1 photons . . . . .	52
3.11	Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié ( $P_{liée}$ ) pour l'ion moléculaire $H_2^+$ soumis à un champ pulsé ( $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_0 = 400 \text{ nm}$ ) avec modulation la fréquence du champ porteur (noir $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ , rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ ). . . . .	53
3.12	Valeur moyenne de la distance internucléaire de $H_2^+$ pendant une dynamique sans champ sur la surface d'énergie potentiel fondamental. La figure insérée montre la dynamique sur une échelle de temps plus grande. . . . .	56
3.13	$\Delta P_{Liée}$ comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ , $N = 1$ (bleu foncé), $N = 2$ (vert), $N = 3$ , (rouge) et $N = 5$ (bleu clair). . . . .	59

3.14	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = 2T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.13 . . . . .	60
3.15	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.13 . . . . .	60
3.16	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = 2T_{Vib}/3$ présenté dans la figure 3.13 . . . . .	61
3.17	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = 2T_{Vib}/5$ présenté dans la figure 3.13 . . . . .	61
3.18	Valeur moyenne de R pour la propagation sans champs lors de la récurrence. L'image inséré montre cette valeur pour une plus grande grille temporelle. . . . .	62
3.19	$\Delta P_{Liée}$ comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ , $N = 1$ (bleu foncé), $N = 2$ (vert), $N = 3$ , (rouge) et $N = 5$ (bleu clair) pour la synchronisation au premier point de rebroussement. . . . .	63
3.20	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant l'impulsion laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = 2T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.19 . . . . .	64
3.21	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant l'impulsion laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.19 . . . . .	65
3.22	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant l'impulsion laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = \frac{2}{3}T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.19 . . . . .	65
3.23	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant l'impulsion laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = \frac{2}{5}T_{Vib}$ présenté dans la figure 3.19 . . . . .	66
3.24	$\Delta P_{Liée}$ comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ , $N = 1$ (bleu foncé), $N = 2$ (vert), $N = 3$ , (rouge) et $N = 5$ (bleu clair) pour la synchronisation au deuxième point de rebroussement. . . . .	67
3.25	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = 2T_{Vib}$ de la figure 3.24 . . . . .	68
3.26	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = T_{Vib}$ de la figure 3.24 . . . . .	69
3.27	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = \frac{2}{3}T_{Vib}$ de la figure 3.24 . . . . .	69
3.28	Évolution temporelle de $P_{Liée}$ (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale $I_{max}$ du cas $T_L = \frac{2}{5}T_{Vib}$ de la figure 3.24 . . . . .	70
3.29	Impulsion laser de durée équivalente à six cycles optiques d'un champ porteur de $924,03 \text{ cm}^{-1}$ . La phase entre l'onde porteuse et l'impulsion est de $0 \text{ rad}$ (en vert) ou $\frac{\pi}{2}$ (en bleu). . . . .	71

4.1	Évolution temporelle de (a) la population du CSF $ 1 \rangle$ (bleu), $ 2 \rangle$ (vert, en pointillé) et $ 3 \rangle$ (vert), de $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie $\sigma_g^+$ (bleu) $\sigma_u^+$ (rouge) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée à $R = 1.4$ u.a., soumise à une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Le panneau supérieur de (a) montre cette impulsion. . . . .	88
4.2	Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique $\sigma_g^+$ (a) et t $\sigma_u^+$ (b), de $H_2$ sous une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . . . . .	88
4.3	Évolution temporelle de (a) la population du CSF $ 1 \rangle$ (bleu), $ 2 \rangle$ (orange) et $ 3 \rangle$ (vert), de $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie $\sigma_g^+$ (bleu) $\sigma_u^+$ (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à $R = 4.0$ u.a., soumise à une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Cette impulsion est montré sur chaque figure en trait pointillé rouge. . . . .	89
4.4	Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique $\sigma_g^+$ (a) et t $\sigma_u^+$ (b), de $H_2$ étirée à $R = 4$ . <i>a.au</i> sous une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . . . . .	89
4.5	Évolution temporelle de (a) la population du CSF $ 1 \rangle$ (bleu), $ 2 \rangle$ (vert, en pointillé) et $ 3 \rangle$ (vert), de $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie $\sigma_g^+$ (bleu) $\sigma_u^+$ (rouge) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée à $R = 1.4$ u.a., soumise à une impulsion laser $\lambda = 800$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Le panneau supérieur de (a) montre cette impulsion. . . . .	91
4.6	Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique $\sigma_g^+$ (a) et $\sigma_u^+$ (b), de $H_2$ sous une impulsion laser $\lambda = 800$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . . . . .	92
4.7	Évolution temporelle de (a) la population du CSF $ 1 \rangle$ (bleu), $ 2 \rangle$ (orange) et $ 3 \rangle$ (vert), de $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie $\sigma_g^+$ (bleu) $\sigma_u^+$ (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à $R = 4.0$ u.a., soumise à une impulsion laser $\lambda = 800$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Cette impulsion est montré sur chaque figure en trait pointillé rouge. . . . .	92
4.8	Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique $\sigma_g^+$ (a) et $\sigma_u^+$ (b), de $H_2$ étirée à $R = 4.0$ u.a sous une impulsion laser $\lambda = 800$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . . . . .	93
5.1	Orbitales moléculaires calculées, en base 6 – 31G**, pour $CO_2$ , à $R_{CO} = 2.19$ u.a.. Le panneau de droite montre les orbitales de coeur, celui de gauche les orbitales de valence. . . . .	97
5.2	Courbe d'énergie potentielle de $CO_2$ en fonction de $R_{CO}$ . La figure insérée montre la valeur absolue au carrée du plus grand coefficient CI. . . . .	98
5.3	Variations dans le temps de l'impulsion laser, (représentée par la valeur du champ électrique $E(t)$ , à $\lambda = 2100$ nm, $I = 1.0 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2}$ ), au panneau supérieur et, au panneau inférieur celle de la population du CSF $ 1 \rangle$ de l'espace Q, en fonction de $\theta$ . $\theta = 0$ (bleu), $\theta = 0.1$ (vert), $\theta = 0.2$ (rouge), $\theta = 0.3$ (cyan), $\theta = 0.4$ (violet) et $\theta = 0.5$ (noir). La molécule $CO_2$ est considérée à $R_{OH} = 2.19$ u.a. . . . .	101
5.4	Profil d'ionisation sur la voie $ 1^+ \rangle$ (panneau de gauche) et sur la voie $ 4^+ \rangle$ (panneau de droite), en fonction de $\theta$ : $\theta = 0$ (bleu), $\theta = 0.1$ (vert), $\theta = 0.2$ (rouge), $\theta = 0.3$ (cyan), $\theta = 0.4$ (violet) et $\theta = 0.5$ (noir). . . . .	101

5.5	Spectre d'impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $ 1^+ \rangle$ , correspondant à l'ionisation de $CO_2$ à partir de la HOMO. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire. . . . .	103
5.6	Spectre d'impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $ 4^+ \rangle$ , correspondant à l'ionisation de $CO_2$ à partir de la HOMO-1. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire. . . . .	104
5.7	Spectre d'impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $ 3^+ \rangle$ , correspondant à l'ionisation de $CO_2$ à partir de la HOMO-2. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire. . . . .	105
5.8	Profil de $S_{log}(k_z)$ sur les voies $ J^+ \rangle$ correspondant à l'ionisation à partir d'une orbitale de valence HOMO-n. La situation d'alignement correspond à $\theta = \pi/2$ partout. . . . .	106
5.9	. . . . .	108
5.10	Spectre photoélectronique sur la voie $ 4+\rangle$ pour $0 \leq \theta \leq 0.5 \pi$ . . . . .	109
5.11	Spectre photoélectronique sur la voie $ 4+\rangle$ pour $0 \leq \theta \leq 0.05$ . . . . .	111
5.12	Spectre photoélectronique sur la voie $ 4+\rangle$ pour $\theta = 0.5$ avec diverses géométries moléculaires . . . . .	112
5.13	$S_{log}$ de la voie ionique $ 4+ \rangle$ de $CO_2$ à $R_{CO} = 1.5 \text{ u.a.}$ , $R_{CO} = R_{eq.}$ et $R_{CO} = 3.0 \text{ u.a.}$ . . . . .	113
6.1	Profils d'excitation et d'ionisation avec l'espace actif 1. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF $ 1 \rangle$ au panneau du centre, celles des CSF $ 2 \rangle$ (courbe en trait bleu) et $ 3 \rangle$ (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l'état ionique $ 1+ \rangle$ est montrée en trait bleu. . . . .	118
6.2	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique $ 1+ \rangle$ (ionisation à partir de la HOMO), à gauche, et sur la voie ionique $ 2+ \rangle$ (ionisation à partir de la LUMO+3), à droite. Cas du champ pulsé à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	119
6.3	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique $ 1+ \rangle$ (ionisation à partir de la HOMO) en champ CW à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	120
6.4	Profils d'excitation et d'ionisation avec l'espace actif 2. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF $ 1 \rangle$ au panneau du centre, celles des CSF $ 2 \rangle$ (courbe en trait bleu) et $ 3 \rangle$ (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l'état ionique $ 1+ \rangle$ est montrée en trait bleu. . . . .	121
6.5	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique $ 1+ \rangle$ (ionisation à partir de la HOMO-1), à gauche, et sur la voie ionique $ 2+ \rangle$ (ionisation à partir de la LUMO+2), à droite. Cas du champ pulsé à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	122
6.6	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique $ 1+ \rangle$ (ionisation à partir de la HOMO-1) en champ CW à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . . . . .	122

6.7	Population des états liés $ 1\rangle$ (deuxième rangée) et $ 2\rangle$ (troisième rangée) des espaces actifs 1 (lignes en trait gras) et 2 (lignes en trait mince), sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée.	123
6.8	Spectre photoélectronique en échelle linéaire sur la voie ionique $ 1+\rangle$ , correspondant à l'ionisation à partir de la HOMO-1 de l'espace actif 2 (première rangée) ou à partir de la HOMO de l'espace actif 1 (deuxième rangée). Le champ à $I = 9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ est pulsé à gauche et CW à droite.	124
6.9	Population des états liés $ 1\rangle$ (deuxième rangée) et $ 2\rangle$ (troisième rangée) de l'espace actif 2, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée. Dans tous les panneaux les courbes en traits rouges correspondent à $I = 9. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , celles en traits bleus à $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .	125
6.10	Population des états liés $ 1\rangle$ (deuxième rangée), $ 3\rangle$ (troisième rangée en rouge) et $ 7\rangle$ (troisième rangée en bleu) de l'espace actif TDCAS(4,4) sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) de $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ dont le profil est montré à la première rangée.	128
6.11	Population du CSF $ 10\rangle$ de l'espace actif 4, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) d'intensité $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , dont le profil est montré à la première rangée.	129
6.12	Profil d'ionisation, obtenu dans le présent calcul TDCAS(4,4), sur la voie $ 1+\rangle$ , correspondant à l'ionisation à partir de la HOMO (courbe en trait épais bleu), et $ 2+\rangle$ , correspondant à l'ionisation à partir de la HOMO-1 (courbe en trait épais rouge). La population du même état ionique atteint dans les calculs TDCAS(2,2) est tracée en trait plus fin de même couleur. Le champ, montré aus panneaux supérieurs, est pulsé à gauche et CW à droite.	130
6.13	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique $ 1+\rangle$ (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et $ 2+\rangle$ (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$	131
6.14	Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique $ 4+\rangle$ (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et $ 5+\rangle$ (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$	132



*À Monique Bédard*



La science est une chose  
merveilleuse . . . tant qu'il ne faut  
pas en vivre !

---

Albert Einstein



# Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon superviseur, le professeur Thanh Tung Nguyen Dang. Au cours des années, il a su m'enseigner la rigueur requise pour étudier la science. Cette rigueur demande de sérieux investissements, mais l'achèvement en vaut la peine. En plus des connaissances théoriques qu'il a su me transmettre, l'amitié qui a découlé de notre collaboration m'a fait connaître une personne qui mixte l'art et la science, laissant déteindre la beauté artistique sur son travail scientifique.

Je tiens aussi à remercier Dr Osman Atabek. Le support qu'il m'a offert au cours de mes années d'études a été extrêmement apprécié. De plus, il a su m'intéresser à l'une de ses passions les plus chères, soit la science de la nature. Suite aux nombreuses discussions sur ce sujet, j'ai pu mieux apprécier l'environnement qu'offre le Québec avec sa nature généreuse.

De plus, je voudrais remercier tous ceux que j'ai côtoyés au cours de mes études : Hakima Abou-Rachid, Man Mohan, Jeffrey Moses, Catherine Lefebvre, Jérémy Viau-Trudel, Michel Peters, Mathieu Leblanc, Étienne Couture-Bienvenue, Evgueni Sinelnikov, Sen-Ming Wang, Salima Hennani, Jean-Nicolas Vigneau et Nicolas Mireault. La collaboration scientifique avec ces personnes a toujours été plaisante et enrichissante.

Cette recherche a été grandement facilitée par l'utilisation des superordinateurs du consortium de Calcul Canada. Je remercie ce support ainsi que l'aide obtenue de leur part. Je voudrais spécialement remercier l'équipe d'administration du superordinateur Colosse de l'université Laval. La majeure partie des calculs de cette thèse a été effectuée sur ce superordinateur. Je voudrais également remercier le support financier de RDDC-Valcartier.

Ma famille a toujours été un support et un encouragement incroyable au cours de mon parcours. Je voudrais remercier mon père Claude Dion, sa conjointe Lyne Shaienks et mes deux frères, Stéphane et Christian.

Finalement, je voudrais remercier Marie-Eve, Mia-Kelly et Gabriel, pour les merveilleux moments qu'ils ont partagés avec moi ainsi que le support qu'ils m'ont offert au cours des dernières années.



# Avant-propos

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués, au fil des ans, au sein du laboratoire de Chimie Théorique du Département de Chimie de l'Université Laval. Les travaux de la première partie, portant sur l'effet DDQ, ont été effectués en utilisant un programme précédemment développé par François Châteauneuf [34]. Les résultats présentés dans la section 3.2 ont été effectués sur un ordinateur SGI ORIGIN 3000 du département de bio-informatique utilisant ce programme modifié pour inclure la dérive de fréquence et traduit du langage FORTRAN 77 vers FORTRAN 90.

Les calculs de la section 2.3 ont été effectués par moi-même en utilisant le logiciel Gaussian [80]. Ce travail avait été initialement amorcé par Nicolas Mireault. Les résultats de la section 3.3 ont été obtenus en utilisant une version parallélisée de ce programme avec la librairie MPI. Le calcul de nouvelles observables ainsi que la généralisation du champ laser applicable ont été ajoutés. Ces calculs ont été effectués sur le superordinateur Colosse du consortium Calcul Québec. Pour les travaux sur l'effet d'une dérive de fréquence sur le mécanisme DDQ, section 3.2, chapitre 3, j'ai pu profiter de discussions avec le professeur Man Mohan, Delhi University, qui était en visite dans notre Laboratoire. L'effet DDQ constitue aussi le thème des discussions que j'ai eu avec Dr. O. Atabek de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISMO), de l'Université de Paris-sud XI, dans le cadre d'une co-opération France-Québec de longue date, et d'une co-tutelle entre les deux parties. Dr. Atabek m'a dirigé vers la solution du problème DDQ présentée au chapitre 3, section 3.3. Dr. Jeffrey Moses, du département de physique, Cornell University, qui collaborait avec nous sur l'effet DDQ, m'a guidé aussi dans des considérations de la forme d'impulsions laser réelles.

Les calculs présentés dans la seconde partie de cette thèse ont été effectués en utilisant le programme développé dans notre laboratoire nommé MEDYS. Ce programme est le fruit d'un travail collaboratif de plusieurs membres du laboratoire. L'idée originale et le développement théorique sont principalement le fruit des profondes réflexions scientifiques du professeur Thanh-Tung Nguyen Dang. Historiquement, les premiers efforts ont été déployés par moi-même et Dr. Sen-Ming Wang pour inclure cette méthodologie au sein même de la suite de programmes de Chimie Quantique COLUMBUS [92]. L'implémentation de l'algorithme de calcul décrit au chapitre 4 dans COLUMBUS représente une modification assez complexe dans

ce programme volumineux, et a été une tâche ardue. Cette tâche a été complexe, à cause des contraintes de forme imposées par le choix des développeurs de COLUMBUS, utilisant une technique très avancée de gestion de la mémoire, qui était nécessaire dans un programme écrit en FORTRAN 77. Cette technique, bien que très astucieuse, est maintenant désuète par le développement de l'allocation de mémoire permise dans le langage FORTRAN 90 ou plus récent.

En gardant toujours une hiérarchie historique aux développements de MEDYS, les premiers résultats probants de l'application de l'algorithme ont été obtenus par Jérémie Viau-Trudel qui a implémenté cet algorithme dans un programme utilisant le langage MATHEMATICA [70].

À la suite de cette exploration avec des résultats bien vérifiés au niveau de leur exactitude, un programme maison a été développé. Il utilise comme données initiales les résultats d'un calcul quanto-chimique préparatoire sur COLUMBUS . Ce programme écrit en FORTRAN 90 a été développé par moi-même, Thanh-Tung Nguyen Dang, Amaury Sainjon, Jérémie Viau-Trudel, Michel Peters et Étienne Couture-Bienvenue. Ma contribution était très significative pour la mise en oeuvre de ce programme.

La majorité des figures présentées dans cette thèse ont été créées par moi-même en utilisant le langage Python et la librairie Matplotlib.

# Introduction

Depuis plusieurs années, on a porté un intérêt particulier à la dynamique de systèmes moléculaires en champ laser intense[1],[2]. Cet intérêt, toujours croissant, a été provoqué par la progression constante dans le développement des nouvelles sources laser [3]. Vers le milieu des années 1990, l'apparition de sources laser dont la durée est de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15}$  sec)[4] a permis de suivre les mouvements nucléaires[5],[6],[7], puisque les vibrations moléculaires se produisent sur cette échelle de temps. On voyait alors naître la chimie et la spectroscopie femtosecondes[5],[6]. Les deux dernières décennies ont été marquées par l'avènement des impulsions laser attosecondes ( $10^{-18}$  sec)[8] qui, à leur tour, permettent de suivre et de contrôler les mouvements électroniques[9]. On parle de nos jours de physique ou de science attoseconde[10], un domaine porteur de grandes découvertes et d'avancées technologiques.

De nombreux phénomènes nouveaux peuvent se produire dans la dynamique des atomes et des molécules en champ intense. Ce sont des effets non linéaires de l'interaction rayonnement-matière dont la description demande une vision des choses dépassant celle de transitions prédites par la théorie des perturbations. Parmi les premiers processus non linéaires à être découverts, on peut citer par exemple l'ionisation et la dissociation au dessus du seuil, ATI, pour *Above Threshold Ionization*[11] et ATD, pour *Above Threshold Dissociation*[12],[13],[14],[15] respectivement. Il s'agit de la possibilité, en champ intense, de voir un atome ou une molécule absorber un nombre de photons au delà du nombre minimal pour donner lieu à une ionisation (on parle alors de ATI) ou une dissociation (on parle alors de ATD) moléculaire. ATI et ATD sont des effets dits multiphotoniques, et sont rattachés à une vision de la dynamique non-linéaire du système en terme d'habillage d'états atomiques ou moléculaires par des photons, et en terme de l'interaction forte entre ces états habillés.

L'image de la molécule habillée peut s'exprimer de deux façons. Dans une description où le champ est considéré quantifié[16], et comme un degré de liberté interne du système molécule+champ, cet habillage consiste à joindre à l'état (ou à l'énergie) moléculaire un état (ou énergie) du champ, spécifié par un nombre de photons donné[17],[18],[12],[19]. Dans une description dite *semi-classique* où le champ est externe et décrit par une fonction périodique du temps, l'image de la molécule habillée s'appuie sur une théorie appelée théorie de Floquet[19],[20],[21],[22],[23],[24],[25]. En effet, dans ce cas, l'opérateur Hamiltonien est péri-

dique dans le temps, et l'équation de Schrödinger dépendante du temps possède des solutions dites quasi-stationnaires. Les composantes de Fourier de ces solutions se développent sur des états propres de la molécule et du champ pour donner lieu, dans le cas de l'ion moléculaire simple comme  $H_2^+$ , à la même image de courbes d'énergie potentielle moléculaire déplacées par des multiples entiers de l'énergie d'un photon que dans la théorie du champ quantifié.

La figure 1.1 illustre cette image pour le cas des deux premiers états moléculaires de  $H_2^+$  habillés par des photons d'un champ de longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Dans ce réseau de courbes d'énergie potentielle moléculaire « habillée », on trouve un nombre de croisements où l'interaction induite par le laser génère des barrières d'énergie potentielle, à travers desquelles peut se produire la dissociation assistée par le laser. Plus le champ est intense, plus l'abaissement de la barrière d'énergie potentielle à un croisement évité est importante. Ce phénomène est appelé relâchement de liaison (Bond Softening[1],[14],[15],[22]-[25]).

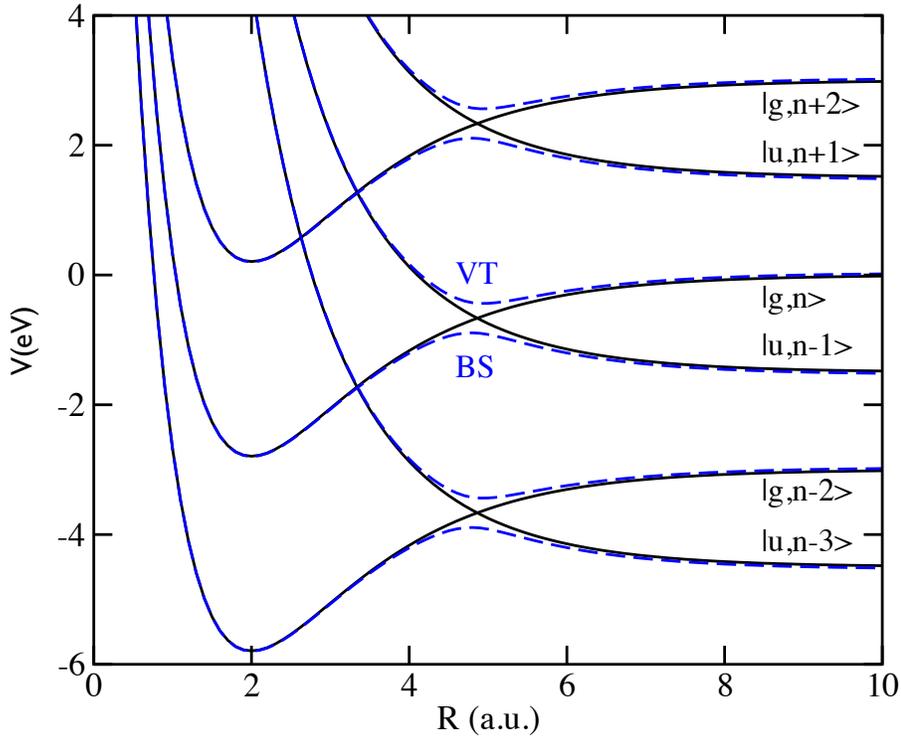


FIGURE 1.1 – Courbes d'énergie potentielle des deux premiers états moléculaires,  $\sigma_g$  (désigné  $g$ ) et  $\sigma_u$  ( $u$ ), de  $H_2^+$  habillés par des photons d'un champ de longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Chaque état quantique de base de la molécule habillée est identifié par un nombre  $n + \nu$  de photons,  $\nu$  allant de  $-3$  à  $+2$ ,  $n$  étant un nombre de photons moyen. Les courbes en pointillées s'obtiennent par diagonalisation de la matrice de couplage entre ces états de base.

C'est donc au sein de cette vision que se retrouvent les concepts de relâchement de liaisons,

(BS, pour Bond Softening), et de piégeage vibrationnel (VT, pour Vibrational Trapping), les deux se manifestant dans les spectres ATD de molécules simples[22]-[25]. Le jeu de ces deux effets est exploité dans certains schémas de contrôle de la dynamique vibrationnelle de molécules diatomiques, dont le schéma de refroidissement vibrationnel via des résonances de largeur nulle[26].

Une vision complémentaire à la vision multiphotonique est celle de la dynamique électronique ou moléculaire se produisant sous l'effet du potentiel de Coulomb déformé instantanément par le champ (électrique), comme illustré au panneau du bas de la figure 1.2, pour le cas de la dynamique électronique. Dans le cas de la dynamique moléculaire (dynamique des noyaux

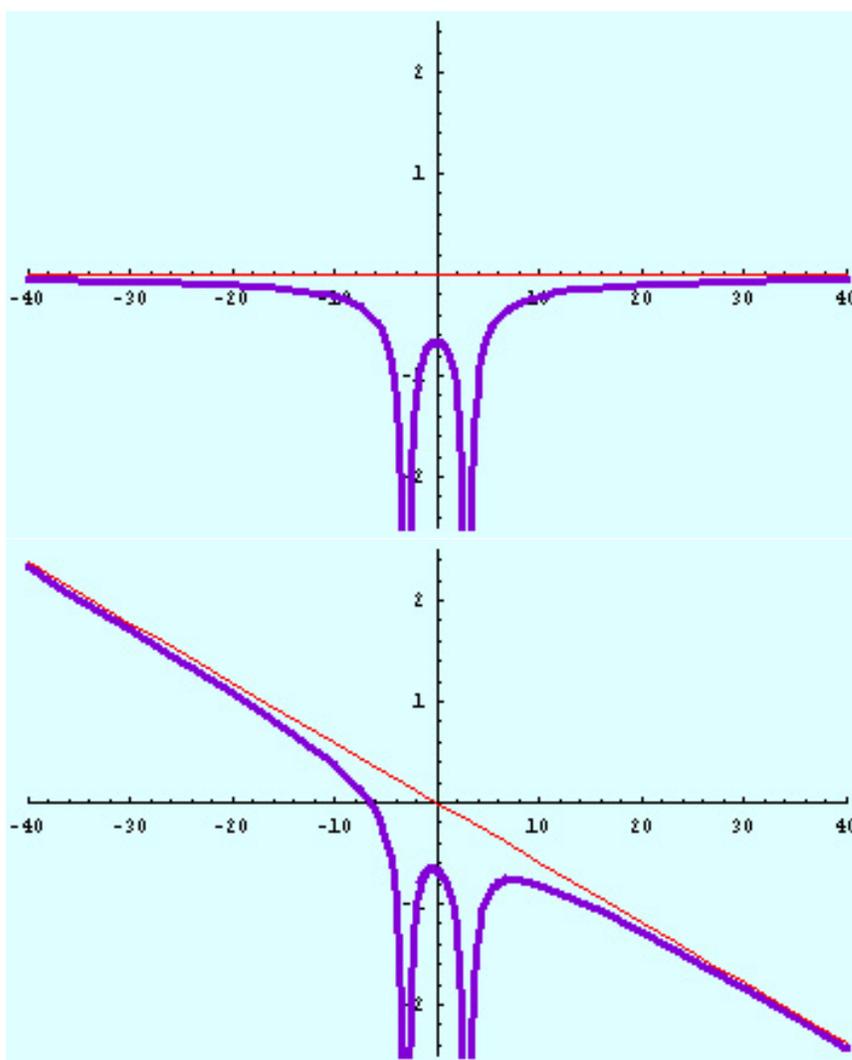


FIGURE 1.2 – Potentiel de Coulomb de  $H_2^+$  soumis à un champ laser d'intensité  $I = 0$  (panneau du haut) et  $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , ( $E = 0.06 \text{ u.a.}$ , panneau du bas). La pénétration de la barrière d'énergie potentielle créée par le champ donne lieu à l'ionisation par effet tunnel, encore appelée ionisation en champ fort.

dans un champ de force moyen engendré par le mouvement rapide des électrons), ce seront des surfaces d'énergie potentielle déformées instantanément par l'interaction avec le champ qui gouverneront les excitations vibrationnelles, la dissociation de la molécule. La figure 2.3 du chapitre suivant montre les deux surfaces d'énergie potentielle de  $H_2^+$  (dans le modèle à deux états mentionné ci-haut) déformées au cours des oscillations d'un champ d'intensité maximale  $I_M = 5.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . On verra comment ces champs de forces instantanés peuvent contrôler la dissociation ou le piégeage de la molécule. La vision qu'on est en train de décrire est une vision quasi-statique. Elle suppose que les fluctuations, voire même les mouvements à grande distance des charges, correspondant à l'ionisation ou la dissociation, sont bien plus rapides que les oscillations du champ. Le système réagit rapidement au champ, qui apporte une modification instantanée à sa structure, (une « photographie »), ce qui se traduit par une valeur différente de l'énergie potentielle sentie par le système en un endroit donné, à des temps différents. On parle d'adiabaticité de ces mouvements. Mathématiquement, dans ce régime, on remplace l'équation de Schrödinger dépendante du temps par l'équation aux valeurs propres associée à la forme de l'Hamiltonien prise intantanément au temps  $t$ , qui devient un paramètre. L'ionisation ou la dissociation se produit alors par effet tunnel, c'est à dire par la traversée d'une barrière de potentiel produite par l'ajout de l'interaction des charges avec le champ aux forces de Coulomb.

En dynamique électronique, le modèle quasi-statique est sous-jacent à toutes les discussions, plus récentes, d'effets découlant de l'ionisation à champ fort[27], dont le phénomène d'exaltation de l'ionisation par résonance de charge (CREI, pour *Charge Resonance Enhanced Ionization*)[28], la génération d'harmoniques d'ordres élevés (HOHG, pour High-Order Harmonic Generation)[29],[30, 29], et la diffraction électronique photoinduite, (LIED, pour Laser-Induced Electron Diffraction)[31],[32]. Notons que les deux derniers phénomènes sont des processus post-ionisation, accompagnant une recollision[33] de l'électron avec le cation restant, lors du retour de l'électron vers la région des forces de Coulomb, sous l'effet des oscillations du champ. En dynamique moléculaire, le modèle quasistatique sous-tend un mécanisme de piégeage vibrationnel, appelé arrêt dynamique de la dissociation, (DDQ, pour Dynamical Dissociation Quenching)[34],[35],[36],[37],[38], Cet effet est relativement peu discuté dans la littérature récente, en dépit d'une confirmation expérimentale [39], et une pertinence évidente à la question de recollision de fragments de dissociation[40] quand ceux-ci sont retournés par le champ oscillant l'un vers l'autre.

Le présent ouvrage porte sur des phénomènes se rattachant à la vision quasi-statique de la dynamique moléculaire en champ intense. Il s'organise en deux parties. La première partie porte sur cette vision quasi-statique appliquée aux mouvements nucléaires, les vibrations et la dissociation moléculaires, dans un champ intense. Il s'agirait donc de l'effet DDQ mentionné ci-haut. Une revue sera d'abord donnée, au chapitre 2, de ce qui constitue l'essence de cet effet non linéaire : l'idée d'une synchronisation entre mouvements moléculaires et le champ

de force qui les anime et qui fluctue dans le temps en suivant les oscillations du champ. À cette occasion, la généralisation de l'image quasi-statique de la déformation de la structure électronique, de la structure dynamique, dira-t-on, d'une molécule polyatomique sera revue. Au niveau orbitalaire, c.-à- d. d'un électron, cette déformation dynamique se décrit bien par un schéma LCAO adapté, appelé schéma LCfAO (pour *Linear combination of Field-induced Atomic Orbitals*)[41]. Au niveau des états à N électrons, nous montrerons les courbes ou surfaces d'énergie potentielle dépendantes du temps calculées par une approche Quanto-chimique incluant un champ statique. Systématiquement, le champ quasi-statique déforme le potentiel moléculaire de façon asymétrique dans le temps et y ouvre une barrière à la dissociation qui s'abaissent avec l'amplitude croissante du champ. Cette dernière observation rejoint les conclusions de travaux assez lointains[42], sur l'habillage du champ de force moléculaire par un champ quantifié de basse fréquence, et celles de travaux plus récents sur l'effet de tels champs, en particulier de sa phase absolue, sur une barrière réactionnelle[43].

Depuis sa découverte[34],[35], l'effet DDQ a été relativement peu approfondi. La publication originale[34] traite du système  $H_2^+$  dans un champ laser de fréquence de  $943,3 \text{ cm}^{-1}$ . La dynamique de systèmes diatomiques hétéronucléaires ( $HD^+$  et  $HCl^+$ ) a ensuite été étudiée [36], explorant l'effet d'un moment dipolaire permanent sur le mécanisme. L'effet des rotations moléculaires a aussi été étudié[44]. La compréhension de ce phénomène a ensuite été étendue à des champs pulsés, mixant les phénomènes adiabatiques de l'enveloppe IR avec le caractère multiphotonique du l'onde porteuse UV-VIS [37]. Cette étude a été analysée en utilisant la théorie Floquet[38]. Malgré ces efforts, plusieurs paramètres pouvant gouverner cette synchronisation restent à être explorés et quantifiés. Au chapitre 3, on explorera deux de ces paramètres de contrôle de l'effet DDQ, la variation de la fréquence, plus spécifiquement celle des paramètres d'une dérive de fréquence, et la variation du délai entre l'impulsion de préparation du paquet d'ondes nucléaire et l'impulsion Infra-rouge. L'idée d'utiliser une dérive de fréquence a été évoquée dans des travaux portant sur le contrôle des excitations vibrationnelles d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent[45],[46],[47]. Celle du délai entre une impulsion XUV ionisante et une impulsion IR intense apparait dans des travaux portant sur la spectroscopie pompe sonde attoseconde, et vise par exemple un objectif de spectroscopie[48],[49] ou de contrôle de la localisation électronique[50]. Ici, les mêmes idées seront utilisées mais en vue de mieux comprendre les conditions dynamiques assurant un bon contraste entre une synchronisation piégeante du type DDQ, et une synchronisation propice à la dissociation. Un objectif de contrôle actif de l'effet DDQ est donc visé ici.

La deuxième partie porte sur la dynamique électronique dans le régime quasi-statique. Spécifiquement, on s'intéressera à un phénomène post-ionisation d'une molécule à plusieurs électrons dans une impulsion laser brève et intense, la diffusion de l'électron ionisé par effet tunnel, qui aurait été retourné par le champ vers le cation[33], pour donner ce qu'on appelle spectres LIED (pour *Laser-Induced Electron Diffraction*[31],[32]. Ce phénomène a été perçu comme méthode

d'imagerie moléculaire non seulement au niveau de sa géométrie[32],[51],[52], mais aussi au niveau de la reconstruction orbitale[53],[54] la mettant en compétition avec la tomographie orbitale basée sur l'inversion des spectres HOHG[55],[56],[57]. Voilà, après le thème "contrôle", le deuxième thème d'application importante de la dynamique en champ intense, l'imagerie moléculaire dynamique[58]. De fait, la thèse aborde dans la deuxième partie des questions théoriques importantes non seulement en imagerie LIED, mais aussi en ce qui est appelé holographie électronique ultra-rapide[59],[60],[61], dans la mesure où il sera question de patrons d'interférences fines dans le spectre de vitesse du photoélectron, identifiés comme la partie holographique de ce spectre.

Les explorations théoriques précédentes entrepris par les deux groupes de l'équipe Franco-Québécoise (à Université de Paris-sud XI, et Université Laval) portent plus spécifiquement sur LIED[51],[53],[54],[62] et utilisent un modèle à un seul électron actif (Single active electron, SAE) dans un potentiel moyen, modèle empirique par construction, et en 2D, et utilise un programme développé par M. Peters[63] à la fois à Paris et à Québec. Les calculs présentés ici complètent ces explorations et utilisent un modèle *ab-initio* et tridimensionnel pour une des molécules considérées précédemment, la molécule  $CO_2$ , tenant compte des effets multi-électroniques et multiorbitales.

Ouvrant la deuxième partie de la thèse, le chapitre 4 rappelle, dans les grandes lignes, la méthodologie de calcul utilisée ici. Sommairement, c'est une méthode multi configurationnelle dépendante du temps, avec une partition de Feshbach[64] de l'espace des états multi-électroniques pour permettre l'utilisation de différents niveaux de traitement de la corrélation électronique pour les électrons liés et les électrons ionisés. Cette partition de Feshbach, entre l'espace d'états liés et celui des états ionisées, rejoint les idées de la théorie dite de la matrice R (*R-matrix theory*)[65],[66], où cette partition se fait dans l'espace réelle, celle de la position électronique plutôt que dans l'espace de Hilbert.

Le développement de la méthodologie présente s'inscrit dans un effort déployé depuis une dizaine d'années dans notre laboratoire[67],[68],[69],[70],[71] pour s'équiper d'un outil performant et abordable pour calculer la dynamique résolue en temps d'un système à N électrons. Il était souhaité que la méthodologie développée soit à un niveau comparable à celui des méthodes *ab-initio* de la Chimie Quantique, et utilise le plus que possible des outils très bien éprouvés de ces méthodes. L'approche multi configurationnelle dépendante du temps finalement proposée[70],[71] s'apparente en esprit à la méthode communément désignée par l'acronyme MCTDHF[72], pour *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock*, elle même adaptée de la méthode MCTDH [73] (*Multiconfiguration Time-Dependent Hartree*), pour traiter d'un système d'électrons, des fermions indiscernables. Cette adaptation a été entreprise la première fois par le groupe de Vienne[72], et ce, spécifiquement pour traiter de la dynamique électronique en champ intense. Elle a été suivie par les travaux de deux groupes au Japon[74],[75], toujours en dynamique en champ intense. L'approche a été récemment rebaptisée en remplaçant

Hartree-Fock par «Hartree Fermions »[76]. La principale distinction entre l'approche multi configurationnelle utilisée dans les travaux récents de notre laboratoire, et dans la deuxième partie du présent ouvrage, et celle de la MCTDHF (ou MCTDH), réside dans le fait que nous résolvons directement l'équation de Schrödinger dépendante du temps, au lieu de passer par un principe variationnel comme le principe de Frenkel-Dirac utilisé en MCTDHF.

Les chapitres 5 et 6 présentent ensuite les calculs sur le vrai système d'intérêt,  $CO_2$ , dans un champ laser dans l'Infra-Rouge (IR) à haute intensité. Ils font ressortir une dynamique de transitions orbitales non triviale induite par l'action du champ laser, et pouvant affecter la lecture des spectres LIED. Seule la simple ionisation sur des états (voies) ioniques spécifiques, voies qui sont couplées radiativement aussi bien que par l'interaction entre les électrons, est considérée au chapitre 5. Élargissant ce qui est appelé espace actif pour inclure des états excités de la molécule mère, nous étudions, au chapitre 6, les excitations de celle-ci et leur effet sur les spectres de vitesse du photoélectron qui accompagne la formation du cation  $CO_2^+$  dans différents états ioniques.



# Première partie



## Chapitre 2

# Modèles quasi-statiques en dynamique moléculaire

### 2.1 Aspect phénoménologique : Effet DDQ

Dans le régime quasi-statique, il est possible de contrôler la dynamique moléculaire en synchronisant le mouvement du paquet d'ondes la décrivant avec la variation temporelle du champ de force qui régit ce mouvement. Ce champ de force est le résultat de l'interaction entre le système moléculaire et un champ laser oscillant. Cette synchronisation peut être obtenue en variant, par exemple, la phase absolue d'un laser continu (Continuous Wave, CW), c.-à-d. non pulsé, strictement périodique dans le temps. Aux fins d'illustration des idées, dans cette section, on considérera que la composante électrique  $\vec{E}(t)$  d'un champ CW est décrite par

$$\vec{E}(t) = -\vec{\epsilon}E_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.1)$$

où  $\vec{E}(t)$  est le champ électrique,  $\vec{\epsilon}$  est la polarisation,  $E_0$  est l'intensité maximale du champ électrique,  $\omega$  est la fréquence du champ ( $T_L = \frac{2\pi}{\omega}$  est sa période) et  $\delta$  est la phase absolue en question.

Pour voir ce que peut représenter  $\delta$  dans un contexte expérimental, on peut imaginer une impulsion XUV (Extreme Ultra-Violet, Ultra-violet extrême) qui agit très rapidement, à l'échelle de l'attoseconde par exemple, pour ioniser une molécule comme  $H_2$ . Considérant cette ionisation bien plus rapide que les mouvements nucléaires, on peut la décrire comme une transition de Franck-Condon (de l'état fondamental de  $H_2$  à celui de  $H_2^+$ ).

La figure 2.1 décrit le champ électrique d'un laser CW avec  $E_0 = 0,0534$  u.a. (correspondant à une intensité de  $1 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2}$ ), et de fréquence  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , (longueur d'onde  $\lambda = 10,6 \mu$ ). Les oscillations du champ y sont montrées en fonction du temps relatif  $\tau = t - t_0$  où  $t_0 = -\delta/\omega$ . Deux instants d'ionisation possibles y sont indiqués sur cette échelle de temps relatif par des impulsions ultra-brèves représentés en bleu. Si l'on convient que l'ionisation marque toujours

le début de la dynamique dans le champ IR, (l'origine de l'échelle de  $t$  est le temps d'ionisation, donc  $0 = \tau_{XUV} + t_0$ ), alors chaque position de l'impulsion XUV correspond à une valeur de  $\delta$  :  $\delta = 0$  pour  $\tau_1 = 0$ ,  $\delta = \pi/2$  pour  $\tau_2 = T_L/4$ .

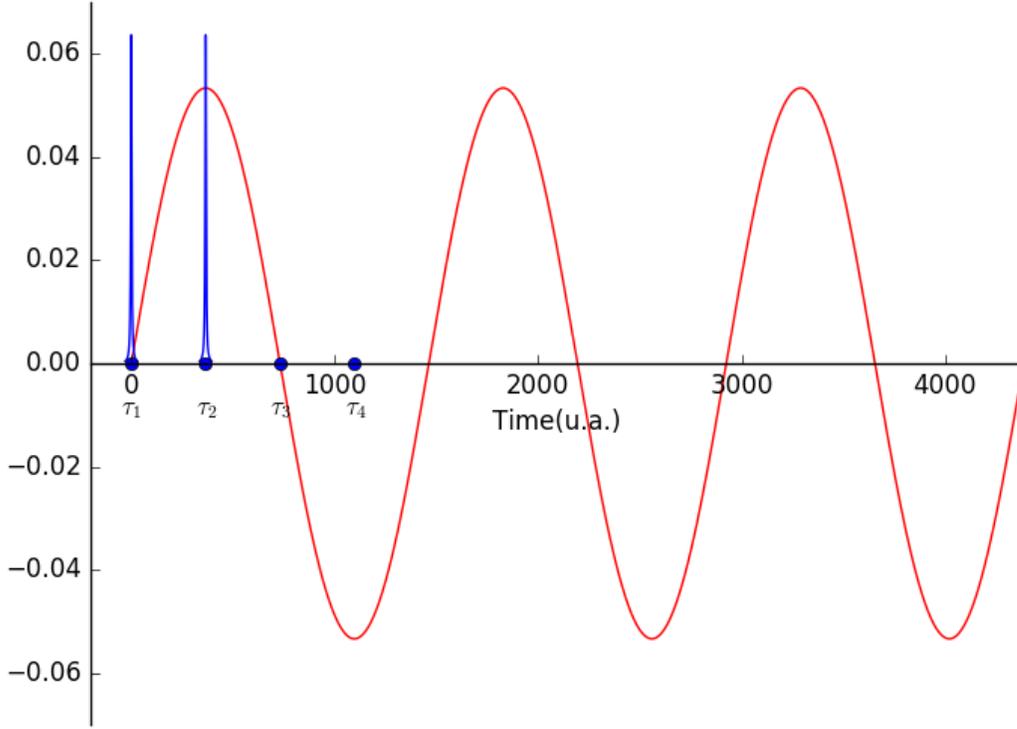


FIGURE 2.1 – Champ électrique (en rouge) décrivant un laser CW d'intensité maximale  $E_0 = 0,0534$  u.a., de fréquence  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , tracé en fonction du temps pour  $\delta = 0$  dans eq.(2.1). Deux pulses XUV (en bleu) montrent deux temps d'ionisation possible ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). Deux autres temps caractéristiques de la dynamique sont identifiés par  $\tau_3$  et  $\tau_4$ .

On a trouvé que si l'ion  $H_2^+$  est préparé initialement à un temps  $\tau_1$  (ou si la phase absolue du champ CW était  $\delta = 0$ ) ou  $\tau_3$  ( $\delta = \pi$ ) correspondant à un noeud du champ électrique, alors la dissociation est forte, tandis que si  $\tau_{XUV} = \tau_2$ , ( $\delta = \pi/2$ ) correspondant à un maximum du champ, la dissociation est empêchée dans une grande mesure. La figure 2.2, illustre cet effet, en montrant la probabilité que le système se trouve dans un état vibrationnel quelconque - c'est à dire qu'il reste non dissocié (lié) - en fonction du temps. Le tracé en bleu est pour  $\delta = \pi/2$ , celui en vert pour  $\delta = 0$

On peut facilement voir que cet effet de la phase absolue du laser continu<sup>1</sup> peut s'expliquer

1. À priori, sans se référer à la préparation de l'ion, c.à.d. en faisant abstraction du pulse XUV, c'est un effet étonnant, car la phase absolue ne jouait aucun rôle en spectroscopie traditionnelle, classique, dans le

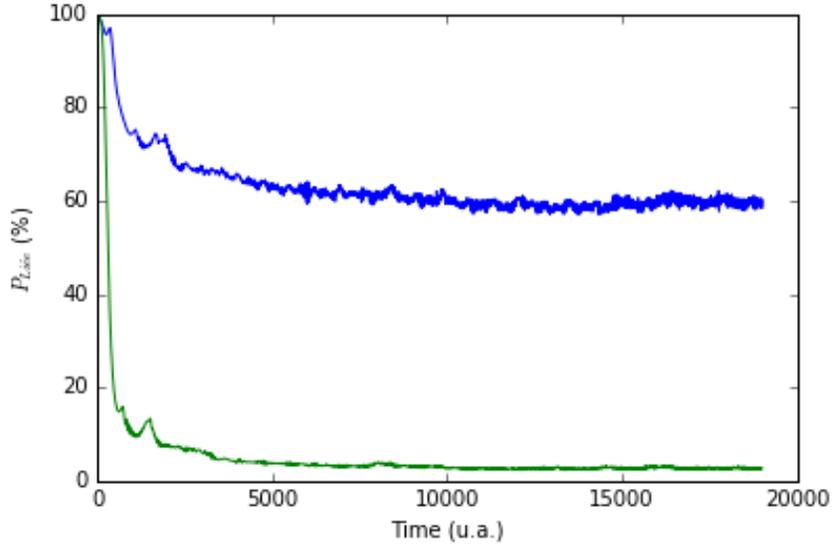


FIGURE 2.2 – Évolution temporelle de la probabilité que  $H_2^+$  reste dans un état vibrationnel lié sous l’action d’un champ laser CW à  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , d’intensité  $I = 1 \times 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Le tracé en bleu est pour  $\delta = \pi/2$ , correspondant à la préparation du système au temps  $\tau_2$  de la figure 2.1, celui en vert pour  $\delta = 0$ , correspondant à la préparation du système au temps  $\tau_1$ .

par la synchronisation entre le mouvement nucléaire et le mouvement des surfaces d’énergie potentielle déformées par le champ laser intense, tel qu’illustré à la figure 2.3, pour  $H_2^+$  dans un modèle à deux états électroniques. Cet effet est donc fondamentalement relié à l’image quasi-statique.

Lorsque la phase absolue du laser correspond à la préparation de l’ion en  $\tau_2$ , l’ionisation a lieu alors que l’intensité du champ est à son maximum. L’état initial et le potentiel à ce temps est présenté à la figure 2.4a. Le paquet d’ondes arrivera à une porte de sortie vers la dissociation au moment où le champ laser est nul tel qu’illustré à la figure 2.4b. La barrière à la dissociation qui s’y trouve (la porte de sortie) sera fermée, et une très grande partie du paquet d’ondes se retrouve piégée dans le puit d’énergie potentielle de l’état fondamental. Ensuite, pendant que cette barrière s’ouvre, la majeure partie du paquet d’onde retourne à de faibles distances internucléaires, rendant impossible la dissociation. Ce phénomène a été appelé arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, pour *Dynamical Dissociation Quenching*)[34].

Lorsque la phase absolue du laser correspond à la préparation de l’ion en  $\tau_1$ , l’ionisation a lieu alors que l’intensité du champ est nulle, tel qu’illustré à la figure 2.4c. La dynamique amènera le paquet d’onde à la porte de sortie alors que l’intensité du laser est à son maximum, tel qu’illustré à la figure 2.4d, et une dissociation forte se produira.

On peut plus clairement voir la différence entre les deux cas, en complétant l’information

---

régime perturbatif

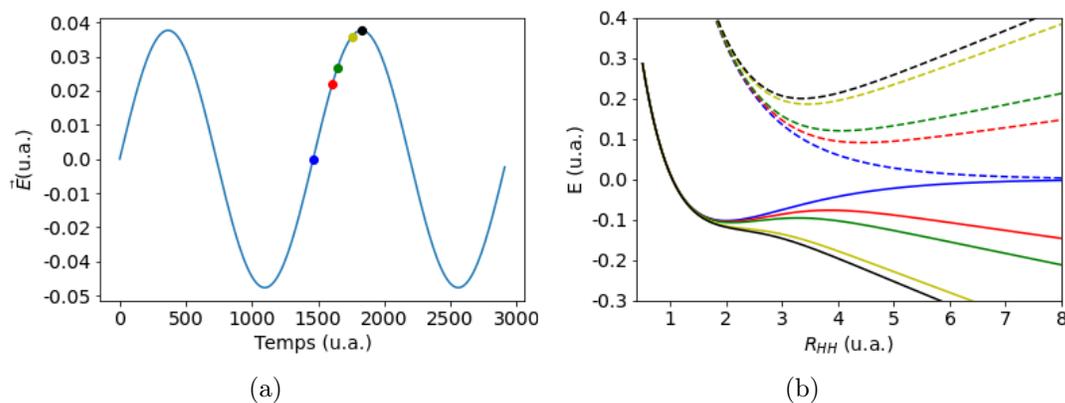


FIGURE 2.3 – Champ électrique pendant deux cycles optiques d’un laser CW de fréquence de  $943 \text{ cm}^{-1}$  et d’intensité de  $5 \times 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  (a). La déformation de la courbe d’énergie potentielle de l’état  $\sigma_g$  de  $H_2^+$  au temps représentés par les cinq points de couleurs en (a) est présentée en trait continue avec la couleur correspondante en (b) et celle de l’état  $\sigma_u$  est présentée en trait pointillé.

véhiculée dans la figure 2.1 par celle portant sur l’évolution de la position moyenne du paquet d’ondes vibrationnelles, c.à d. de la l’élongation moyenne de la liaison  $H - H$  par rapport à sa longueur à l’équilibre,  $(R - R_{eq})$ . Ceci est montré à la figure 2.5, où l’on a superposé sur les oscillations du champ la trajectoire de  $\langle (R - R_{eq}) \rangle (t)$  calculée dans les deux cas précédents. La trajectoire en vert est celle pour le cas  $\delta = 0$  et dénote une situation clairement dissociative, tandis que celle en bleu, pour  $\delta = \pi/2$ , amène la molécule à une élongation plus grande qu’à l’équilibre, mais sans dépasser  $5 \text{ u.a.} \simeq 2,5 \text{ \AA}$ .

Plusieurs paramètres du laser peuvent contrôler ce phénomène. Il y a des paramètres du champ de force intrinsèque de la molécule, comme les paramètres de la géométrie d’équilibre, les fréquences de vibration, les anharmonicités, en d’autres termes, les surfaces d’énergie potentielle de la molécule neutre et/ou de son cation, si l’on pense à une généralisation de ce qui est dit ci-haut, pour l’ionisation dissociative de  $H_2$ , à une molécule polyatomique quelconque. Puis il y a des paramètres du champ laser : son intensité détermine le degré maximal de déformation de la surface d’énergie potentielle de la molécule, sa fréquence détermine d’abord dans lequel des deux régimes de dynamiques, multiphotonique ou quasi-statique, l’on sera, puis dans le cas quasi-statique, elle détermine la période des déformations pertinentes du champ de force moléculaire. On peut penser aussi à la phase du champ, phase absolue en correspondance avec le temps d’ionisation comme expliqué et illustré ci-haut, à des phases relatives entre différentes composantes du champ, dans le cas d’un champ non-monochromatique. Dans la mesure où la (ou les) fréquence(s) du champ le justifie, un champ IR par exemple, on doit s’adresser d’abord à un nombre de questions fondamentales : comment le champ de force (la (ou les) surface(s) d’énergie potentielle) moléculaire se déforme dans le champ? est-ce que cette déformation donne lieu à des barrières d’énergie potentielle? à quoi correspondrait le passage

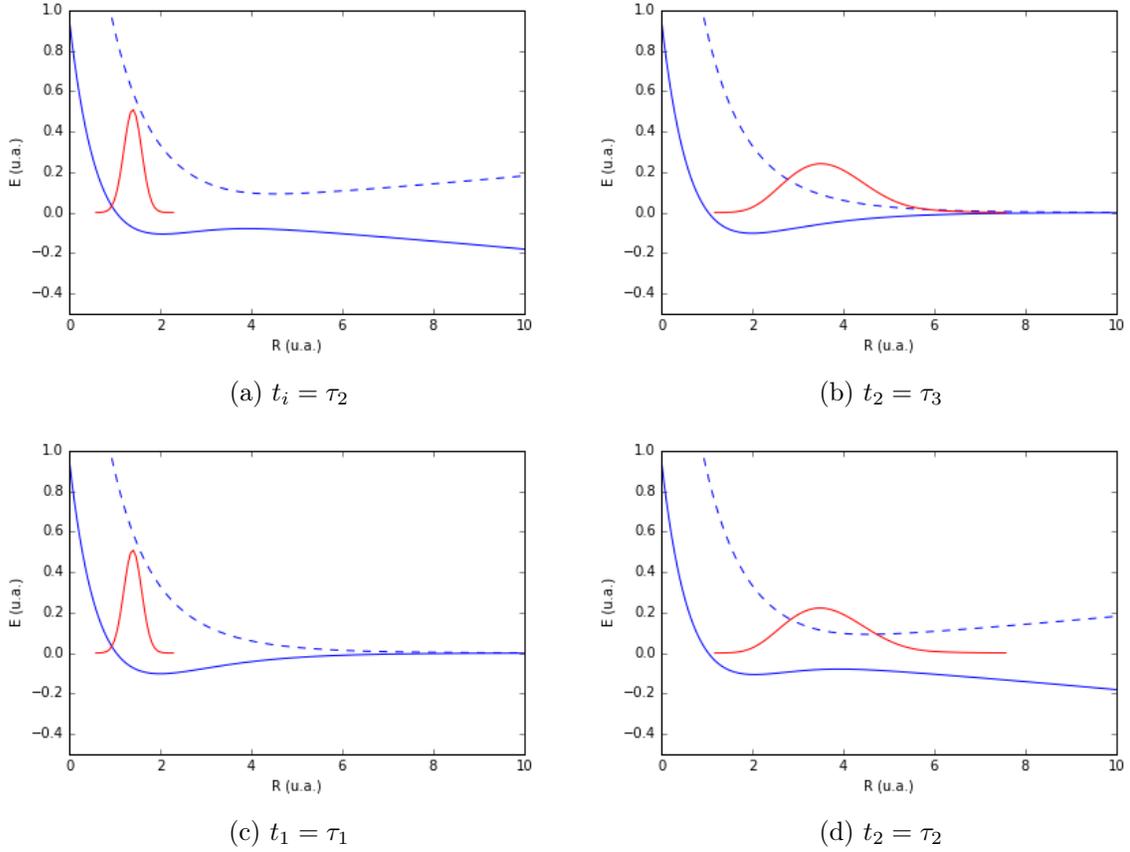


FIGURE 2.4 – Paquet d’ondes  $\chi_g(R, t)$  (en rouge) au temps initial  $t_i$ , (panneau de gauche) et final  $t_f = t_i + T_L/4$  (panneau de droite), positionné par rapport aux potentiels des états adiabatiques  $\sigma_-$  (courbe bleue en trait plein) et  $\sigma_+$  (courbe bleue en pointillé) à ces temps. Pour les panneaux en haut,  $t_i = \tau_2 \leftrightarrow \delta = \pi/2$ , tandis que  $t_i = \tau_1 \leftrightarrow \delta = 0$  aux panneaux du bas.

à travers une telle barrière? On peut finalement s’intéresser à la question du contrôle de ce passage, qui constituerait la généralisation de l’effet DDQ.

La section suivante porte sur ces questions préliminaires à l’étude de la généralisation de l’effet DDQ, examinant comment les déformations des surfaces d’énergie potentielle moléculaire d’une molécule polyatomique découlent de la déformation des orbitales moléculaires par le champ, déformations dépendantes du temps que l’on peut considérer comme définissant une structure moléculaire dynamique.

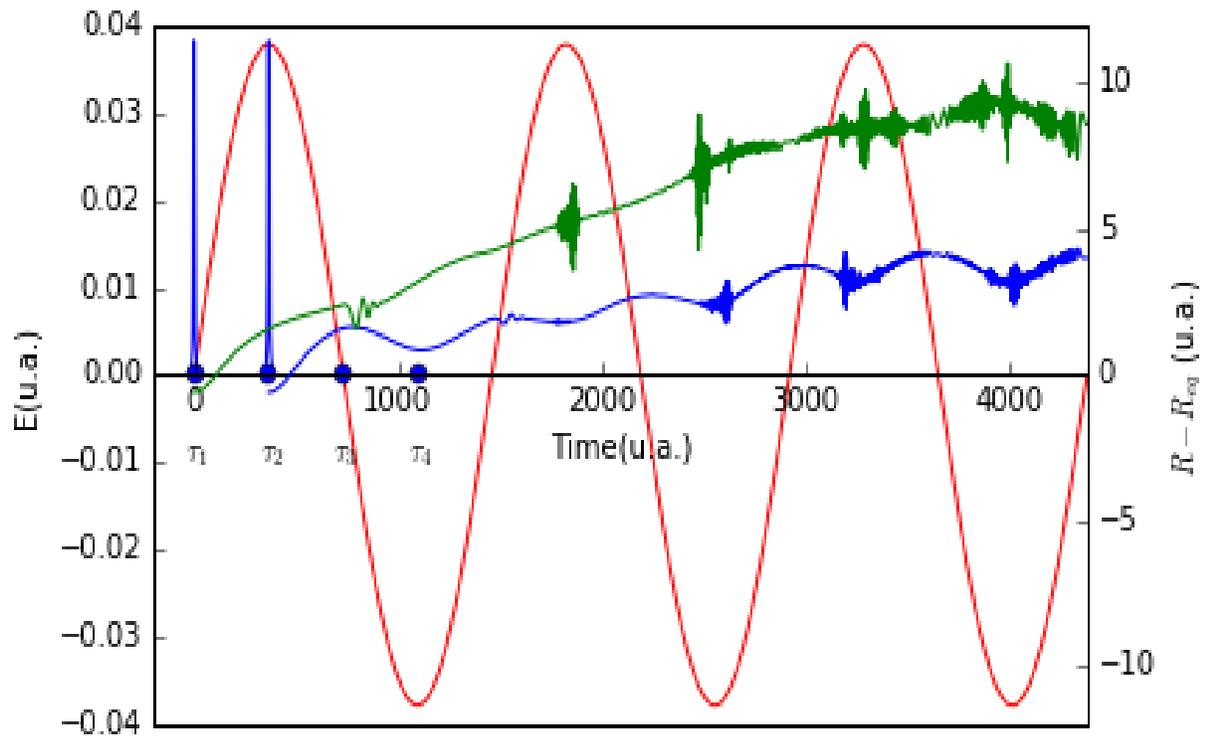


FIGURE 2.5 – Champ électrique (en rouge) tel que décrit à la figure 2.1 et valeur moyenne de la déformation de la distance internucléaire par rapport à celle d'équilibre ( $R - R_{eq}$ ).

## 2.2 Aspect théorique : Champ de force dépendant du temps

### 2.2.1 Considérations générales

La dynamique d'un système polyatomique en interaction avec un champ laser intense dans le régime quasi-statique est régie par le champ de force induit instantanément par le laser. Il s'agit de la généralisation des courbes d'énergie potentielle de la figure 2.3 pour  $H_2^+$ , en particulier de celle de l'état fondamental,  $\epsilon(R, t)$ , dont les fluctuations dans le temps sont essentielles au mécanisme DDQ. Rappelons que ces courbes d'énergie potentielle étaient obtenues en diagonalisant la matrice

$$\mathbb{V}(R, t) = \begin{bmatrix} \epsilon_g(R) & \mu_{gu}(R)\vec{E}(t) \\ \mu_{ug}(R)\vec{E}(t) & \epsilon_u(R) \end{bmatrix}$$

en chaque  $R$  et à chaque temps  $t$  donné. Cette matrice représente l'Hamiltonien électronique de  $H_2^+$  limité à la base des deux états  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  (les deux premières orbitales du cation), dits états de résonance de charge. Dans le cas d'une molécule générale à plusieurs électrons, on doit, de la même façon, diagonaliser l'Hamiltonien électronique instantané, tel que défini par l'interaction des électrons avec le champ, et calculer l'énergie électronique du système, du moins pour son état fondamental, à toutes les géométries nucléaires couvertes par la dynamique multidimensionnelle, et ce, à toutes les valeurs du champ laser nécessaires pour bien le représenter dans une discrétisation de la dimension temporelle. C'est donc le problème de décrire la structure électronique de la molécule dans le champ instantané, définie par l'équation aux valeurs propres

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t)\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t) = E_I(\{\vec{R}_\alpha\}, t)\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t) \quad (2.2)$$

paramétrée à la fois par le temps  $t$  et la géométrie moléculaire, représentée par les vecteurs de position  $\{\vec{R}_\alpha\}$  des noyaux, qu'il faut résoudre,  $E_I(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  étant le champ de forces dynamique recherché. L'Hamiltonien électronique dépendant du temps est

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \hat{H}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}) + V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}, t) \quad (2.3)$$

où  $\hat{H}_{el}^0$  est l'Hamiltonien électronique sans champ, indépendant du temps. C'est la somme d'une partie monoélectronique, communément appelé Hamiltonien de coeur, et du potentiel  $V_{ee}$  décrivant la répulsion électronique ( $V_{ee} = \sum \sum_{i < j} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$ ) :

$$\hat{H}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) + V_{ee} \quad (2.4)$$

Dans l'approximation dipolaire, et en jauge dite «longueur»[1] ou «du champ électrique»[77], le terme d'interaction radiative est donné par

$$V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}, t) = -e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \quad (2.5)$$

Notons que le champ électrique du laser est ici désigné  $\vec{F}$  plutôt que  $\vec{E}$ , comme  $E$  est réservé pour désigner une énergie (valeur propre d'un Hamiltonien).

Dans la résolution de ce problème, de la description des champs de forces dynamiques, on distingue, au niveau conceptuel et au niveau calculatoire, deux approches :

La première est de considérer directement la construction, soit comme un seul déterminant de Slater (au niveau SCF-HF), ou une combinaison de telles fonctions, (à des niveaux dits post-SCF), de la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  à partir d'orbitales moléculaires dépendantes du temps, définies par

$$\left[ \hat{h}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) - e\vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \right] \phi_j(\vec{r}_i|\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \epsilon_j(\{\vec{R}_\alpha\}, t) \phi_j(\vec{r}_i|\{\vec{R}_\alpha\}, t). \quad (2.6)$$

Ceci découle d'une réécriture de l'Hamiltonien électronique total  $\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  sous la forme équivalente :

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{h}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) - e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \right\} + V_{ee}. \quad (2.7)$$

Au niveau calculatoire, il s'agit d'inclure le champ électrique du laser comme un champ statique dans les calculs quanto-chimiques, ce qui est possible au sein de tout logiciel de calcul de structure électronique. Au niveau de chaque électron, inclure le champ comme un champ électrique statique a pour effet de déformer le potentiel d'attraction Coulombienne comme illustré à la figure 1.2 présentée dans l'introduction. Cette déformation implique celle des orbitales moléculaires, (OM), que l'on peut comprendre en faisant appel au principe gouvernant le développement, dit LCAO (pour *Linear Combination of Atomic Orbital*, CLOA en français), de celles-ci sur les orbitales atomiques (AO), en tenant compte du déplacement des puits de potentiel atomiques par l'interaction de l'électron avec le champ électrique. Ce schéma LCAO modifié par le champ sera revu à la section suivante.

Cette approche directe a donc le mérite d'être fort intuitive, car elle procède en parallèle avec cette image *LCAO* adaptée à une molécule forcée par un champ.

L'autre approche que l'on peut envisager pour décrire le champ de force dynamique consistera à considérer ce dernier comme le résultat de la diagonalisation du couplage radiatif entre les états stationnaires du système à  $N$  électrons (en l'absence du champ), c.à d. les états propres de l'Hamiltonien sans champ  $\hat{H}_{el}^0$  de eq.(2.4), supposés connus. Dans la version calculatoire de cette vision, on devrait effectuer des calculs quanto-chimiques d'un haut niveau, de préférence des calculs *post-SCF*, comme les calculs CI, MCSCF, utilisant une base étendue satisfaisante, pour la molécule *sans champ*, engendrant ainsi plusieurs états excités ainsi que l'état fondamental sur une grille spatiale multidimensionnelle suffisamment grande. On obtiendra alors les surfaces d'énergie potentielle ( $E_I(\{\vec{R}_\alpha\})$ ) pour les états calculés de la molécule sans champ, les orbitales moléculaires, la composition des états moléculaires, etc. L'inclusion subséquente

du champ introduira des couplages entre ces états, et on devra rediagonaliser la matrice Hamiltonienne une fois ces couplages inclus.

L'avantage de cette technique, tout à fait traditionnelle, est triple :

1. Les calculs quanto-chimiques nécessaires à chaque géométrie nucléaire n'ont à être conduits qu'une seule fois, soit à champ nul ;
2. le champ peut être inclut avec n'importe quelle orientation et polarisation relative à la molécule ;
3. le nombre d'états électroniques générés permet des calculs dynamiques sur plusieurs canaux (ou voies) dynamiques, c.à d. dépendant(es) paramétriquement du temps.

Par contre, cette méthode souffre du fait que les surfaces d'énergie potentielle ainsi générées ne sont pas analysables directement en terme de la modification des orbitales moléculaires par le champ. Aussi, dans la mesure où l'on s'intéresse à la synchronisation du mouvement de paquets d'ondes (multidimensionnelles) sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental dans le schéma quasi-statique, ou encore dans l'approximation d'évolution adiabatique[78], cette deuxième approche est moins efficace car elle demande le calcul d'états excités sans champ, calcul qui nécessite des méthodes de calcul quanto-chimiques de haut niveau.

## 2.2.2 Structure orbitale dynamique et schéma LCfAO

### Orbitales atomiques dans le champ quasi-statique

Le potentiel d'interaction radiative

$$V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}) = -e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \quad (2.8)$$

étant un opérateur mono-électronique, il cause essentiellement un mélange des OM de la molécule sans champ,  $\{\varphi_k\}$  pour donner les orbitales instantanées  $\phi_k$ , solutions de eq.(2.12), i.e

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_k D_k^m(t) \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Si, de plus, on exprime les OM  $\varphi_k$  sous forme de combinaisons d'OA  $\{\chi_j\}$ ,

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_j c_{kj} \chi_j(\vec{r}), \quad (2.10)$$

alors on peut écrire

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_k D_k^m(t) \varphi_k(\vec{r}) = \sum_k \sum_j D_k^m(t) c_{kj} \chi_j(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Ces OM induites par l'interaction radiative et qui suivent les oscillations du champ peuvent aussi être décomposées en une superposition du type LCAO, mais en termes d'orbitales atomiques  $\tilde{\chi}_j(\vec{r}, t)$ , (centrées en  $\vec{R}_{c[j]}$ ,  $c[j]$  désignant donc un noyau), qui ont déjà été conditionées par le champ, c.à d. qu'elles satisfont

$$\left[ \hat{h}_j^0(c[j]) - e\vec{r} \cdot \vec{F}(t) \right] \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t) = \tilde{\epsilon}_j(t) \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t), \quad (2.12)$$

ou encore :

$$\left[ \hat{h}_j^0(c[j]) - e(\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}) \cdot \vec{F}(t) - e\vec{R}_{c[j]} \cdot \vec{F}(t) \right] \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t) = \tilde{\epsilon}_j(t) \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t). \quad (2.13)$$

On remplacera alors eq.(2.11) par

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_j \tilde{c}_{mj} \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t), \quad (2.14)$$

avec coefficients LCAO  $\tilde{c}_{mj}$  directement dépendants du temps (comme paramètre). On appellera ce schéma LCAO employant des orbitales atomiques pré-conditionées par le champ, **schéma LCfAO** (fAO tient pour *field-induced Atomic Orbitals*)[41],[79].

Dans eqs.(2.12) et (2.13),  $\hat{h}_j^0(c[j])$  est l'Hamiltonien effectif (opérateur de Fock par exemple, ou un Hamiltonien mono-électronique avec un potentiel effectif représentant l'effet moyen de

la répulsion électronique), définissant les OA **sans champ**  $\chi_j(\vec{r})$  évoquées à eq.(2.6). Explicitement, on écrirait donc, en unités atomiques

$$\hat{h}_j^0(c[j]) = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z_{c[j]}}{|\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}|} + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Il est la forme limite de l'opérateur  $\hat{h}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, \vec{r})$  apparaissant dans eq.(2.12) quand  $\vec{r}$  tend vers  $\vec{R}_{c[j]}$ , c. à d. quand l'électron se trouve dans un certain voisinage du noyau  $c[j]$ ,  $v_{eff}$  regroupant l'effet des noyaux plus distants et de la répulsion moyenne exercée par les autres électrons.

Avec le vecteur de position  $\vec{r}$  de l'électron (défini dans le référentiel du centre de masse) réécrite sous la forme exacte  $\vec{r} = (\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}) + \vec{R}_{c[j]}$ , comme montrée dans eq.(2.13), l'effet du potentiel linéaire  $-e\vec{r} \cdot \vec{F}(t)$ , sur l'orbitale atomique  $\tilde{\chi}_j(\vec{r}, t)$  et son énergie  $\tilde{\epsilon}_j(t)$  est triple[41] :

1. En premier lieu, en déformant le potentiel de Coulomb  $-Z_{c[j]}/|\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}|$  centré en  $\vec{R}_{c[j]}$ , il transforme l'OA, (état lié d'un électron), en une OA de résonance, qui est dominée par l'orbitale sans champ et une combinaison de fonctions (orbitales) du continuum électronique, dont la présence correspond à une amplitude d'ionisation par effet tunnel, (à travers la barrière d'énergie potentielle créée par l'ajout du potentiel linéaire).
2. Cette dilution de l'état monoélectronique dans le continuum confère un caractère complexe à la valeur propre  $\tilde{\epsilon}_j(t)$ , dont la partie imaginaire est reliée à la probabilité d'ionisation à partir de cette OA, tandis que la partie réelle diffère de l'énergie orbitalaire sans champ par un déplacement de Stark. Cet effet Stark est dû au second terme dans l'opérateur Hamiltonien dépendant du temps figurant au premier membre de eq.(2.13).
3. À ce déplacement de Stark intrinsèque à l'atome  $c[j]$ , s'ajoute l'effet du dernier terme dans cet Hamiltonien dépendant du temps de eq.(2.13). C'est un déplacement,  $\delta_j(t) = -e\vec{R}_{c[j]} \cdot \vec{F}(t)$ , de l'OA sur l'échelle d'énergie, qui dépend fortement de la géométrie où se trouve la molécule. Et c'est ce déplacement géométrique qui importe le plus dans l'analyse de ce qui se passe au niveau LCAO quand l'on inclut le champ.

## Schéma LCfAO

Les principes (règles) habituels du développement LCAO s'appliquent directement au développement de l'OM dépendante du temps  $\phi_m$  en termes des OA conditionées par le champ, les *fAO* que l'on vient de définir. Rappelons ici, telles qu'on les invoque habituellement en chimie,

les règles LCAO :

1. Le mélange de  $n$  orbitales atomiques donne  $n$  orbitales moléculaires.
2. Deux orbitales atomiques ne se combinent (ne se mélangent) de façon appréciable que si
  - a) elles se recouvrent bien

b) elles sont proches en énergie

Plus ces deux facteurs sont importants, mieux se ferait le mélange

3. l'interaction orbitalaire (des OA) est transitive.
4. Une OM formée par LCAO de 2 OA situées à des niveaux énergie différents est dominée par l'OA qui lui est le plus proche en énergie.
5. le nombre de noeuds, abstraction faite des noeuds déjà présents dans les OA de base, d'une OM augmente avec son énergie.
6. La symétrie du système peut éventuellement imposer certaines formes de combinaisons linéaires des orbitales atomiques; ces combinaisons linéaires sont dites adaptées à la symétrie.

Ce sont surtout la règle 4 et la règle 2(b) qui interviennent dans le passage de la base  $OA$  à la base  $fiAO$ , vu le déplacement géométrique  $\delta_j = -e\vec{R}_{c[j]}\cdot\vec{F}(t)$  induit par le champ instantané  $F(t)$  dans le positionnement en énergie de l'OA de base centrée sur le noyau  $c[j]$ , qui est l'effet dominant du champ.

Prenons le cas de  $H_2$  ou  $H_2^+$  dans un champ polarisé le long de l'axe internucléaire. Les deux orbitales atomiques  $1s_A, 1s_B$ , qui ont la même énergie,  $-1/2$  u.a., en l'absence du champ, deviennent  $\tilde{1}s_A(t), \tilde{1}s_B(t)$  avec énergies  $\tilde{\epsilon}_{A(B)} = -1/2 \pm RF(t)/2$ , ( $1s_A$  centrée en  $+R/2$  est déplacée par  $+RF(t)/2$ ,  $1s_B$  centrée en  $-R/2$  est déplacée par  $-RF(t)/2$ ). Ces nouvelles OA sont couplées ensemble par les éléments de matrice de  $\hat{H}(t)$

$$\tilde{H}_{AB}(t) = \langle \tilde{1}s_A(t) | \hat{H}(t) | \tilde{1}s_B(t) \rangle = H_{AB} + (-e)\tilde{z}_{AB}F(t)$$

$$\tilde{H}_{AA(BB)}(t) = \langle \tilde{1}s_{A(B)}(t) | \hat{H}(t) | \tilde{1}s_{A(B)}(t) \rangle = H_{AA} \pm \frac{(-e)RF(t)}{2}$$

où

$$\tilde{z}_{AB} = \langle \tilde{1}s_A(t) | z | \tilde{1}s_B(t) \rangle \simeq \langle 1s_A | z | 1s_B \rangle \simeq RS_{AB}.$$

$H_{AA}(R) \simeq -1/2$  u.a.,  $H_{AB}(R)$ , et  $S_{AB}(R)$  sont les intégrales dites de coeur, de Coulomb et de recouvrement que l'on connaît bien du traitement de la molécule sans champ à la géométrie désignée par  $R$ , respectivement. Rappelons ici l'expression des valeurs propres de  $\hat{H}^0$  dans ce traitement, associées aux OM  $\sigma_{g(u)} : \epsilon_{g(u)} = (H_{AA} \pm H_{AB})/(1 \pm S_{AB}) \simeq H_{AA} \pm H_{AB}$ .

Diagonalisant la matrice  $\tilde{H}(t)$ , on obtient, négligant des termes contenant  $S_{AB}$  explicitement :

$$\epsilon_{\pm}(t) = H_{AA} \pm \sqrt{H_{AB}^2 + \left(\frac{RF}{2}\right)^2} = \frac{\epsilon_g + \epsilon_u}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{[\epsilon_g - \epsilon_u]^2 + [RF(t)]^2}. \quad (2.16)$$

On obtient la même expression de ces valeurs propres de  $\hat{H}(t)$ , en la diagonalisant dans la base des OM sans champ  $\{\sigma_g, \sigma_u\}$ . Ce sont ces valeurs propres, vues comme fonctions de  $R$ , qui, sommées à l'énergie de répulsion des 2 noyaux  $+1/R$ , donnent les deux courbes d'énergie potentielle qui respirent dans le temps (ou avec l'intensité instantanée du champ) comme illustré

à la figure 2.3, et qui représentent le champ de force dynamique avec lequel le mouvement du paquet d'ondes nucléaire devrait être synchronisé pour obtenir l'effet DDQ.

On voit ici que, pour une intensité fixée ou un instant donné des oscillations du champ, l'abaissement à grand  $R$  de l'énergie de l'OM de plus basse énergie vient du déplacement  $(-R|F(t)|/2)$  de l'énergie de l'orbitale  $1s$  situé du même côté que la direction instantanée du vecteur champ électrique  $\vec{F}$ . (Car cette OM sera toujours dominée par l'OA qui est de plus basse énergie à ce temps là. ).

Le schéma LCAO est habituellement représenté par un diagramme dit de corrélation (OA  $\longleftrightarrow$  OM). On peut le faire aussi avec le schéma LCfiAO, bien entendu. On illustrera l'utilité de ce diagramme dans l'exemple qui suit sur le cas école de  $H_2O$ .

## 2.3 Molécules polyatomiques : cas école de $H_2O$

Appliquons maintenant les idées des sections précédentes à l'étude et au calcul du champ de force dynamique au sein d'une molécule quelconque, typiquement polyatomique et multi-électronique. La molécule de  $H_2O$  constitue un cas-école intéressant, avec 3 noyaux dans une géométrie non-linéaire assez symétrique, et 10 électrons occupant des orbitales de différents caractères de symétrie. On l'imaginera soumise à un champ de basse fréquence polarisé linéairement le long de l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule, de sorte à conserver en tout temps sa symétrie  $C_{2v}$ .

Commençons tout d'abord avec la structure orbitalaire dynamique de la molécule.

### 2.3.1 Structure orbitalaire dynamique et schéma LCfAO

#### Schéma LCfAO

Il convient de prendre le plan moléculaire comme étant le plan  $(y, z)$  avec l'axe  $z$  définissant l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule. L'atome d'oxygène se trouve sur cet axe avec  $z_O > 0$  et les atomes d'hydrogène dans le plan  $zy$  ont une composante  $z$  négative. Le moment dipolaire de la molécule est donc orienté anti-parallèlement à l'axe  $z$ .

#### Cas $F_z > 0$

Dans ce référentiel, un champ statique orienté vers des  $z$  positifs (parallèle à cet axe) donnera lieu à un abaissement des niveaux d'énergie des OA de l'oxygène, ici, les orbitales de valence  $2s_O$  de symétrie  $a_1$ ,  $2p_{z,O}$  de symétrie  $a_1$ ,  $2p_{x,O}$  de symétrie  $b_1$  et  $2p_{y,O}$  de symétrie  $b_2$ . Un tel champ fait aussi monter le niveau d'énergie des orbitales  $1s_H$ , dégénérés dans leur combinaison symétrique ( $1s_{H_A} + 1s_{H_B}$ , de symétrie  $a_1$  en  $C_{2v}$ ), et antisymétrique ( $1s_{H_A} - 1s_{H_B}$ , de symétrie  $b_2$ ). Le déplacement des orbitales portées par O devrait être plus faible que celui des  $1s_H$ , vue que l'oxygène est plus proche du centre de masse que les deux hydrogènes.

L'interaction des orbitales atomiques de symétrie  $a_1$  donne trois orbitales moléculaires de cette symétrie. Avec le déplacement des OA par un tel champ,  $F_z > 0$ , la première de ces OM  $a_1$ ,  $|2a_1\rangle$  serait poussée vers le bas sur l'échelle d'énergie et devrait être fortement polarisée au profit des orbitales de l'oxygène tandis que la 3<sup>e</sup> OM,  $|4a_1\rangle$ , le serait vers la paire des atomes H. La  $|3a_1\rangle$ , ordinairement non-liante à la géométrie d'équilibre, devrait être stabilisée par un apport accru des orbitales de symétrie  $a_1$  de l'oxygène.

Les deux OA de symétrie  $b_2$  donnent 2 OM de même symétrie. Dans un champ avec  $F_z > 0$ , la première,  $|1b_2\rangle$  serait poussée vers le bas et polarisée vers l'oxygène, c'est-à-dire qu'elle devrait avoir une contribution plus forte de  $2p_{y,O}$  que comparativement à la situation sans champ. La 2<sup>e</sup> OM de symétrie  $b_2$ , la  $|2b_2\rangle$  devrait être polarisée vers les H, avec une augmentation du poids de la fonction ( $1s_{H_a} - 1s_{H_B}$ ).

L'orbitale  $2p_{x,O}$  de symétrie  $b_1$  reste une orbitale atomique de O, (non-liante), comme dans le cas sans champ. Son énergie va suivre le déplacement des niveaux de O vers le bas, mais elle reste non-liante.

Typiquement, le diagramme de corrélation pour ce cas devrait avoir la forme montrée au panneau de gauche de la figure 2.6, ( $F_z$  y est désigné par  $E$ ).

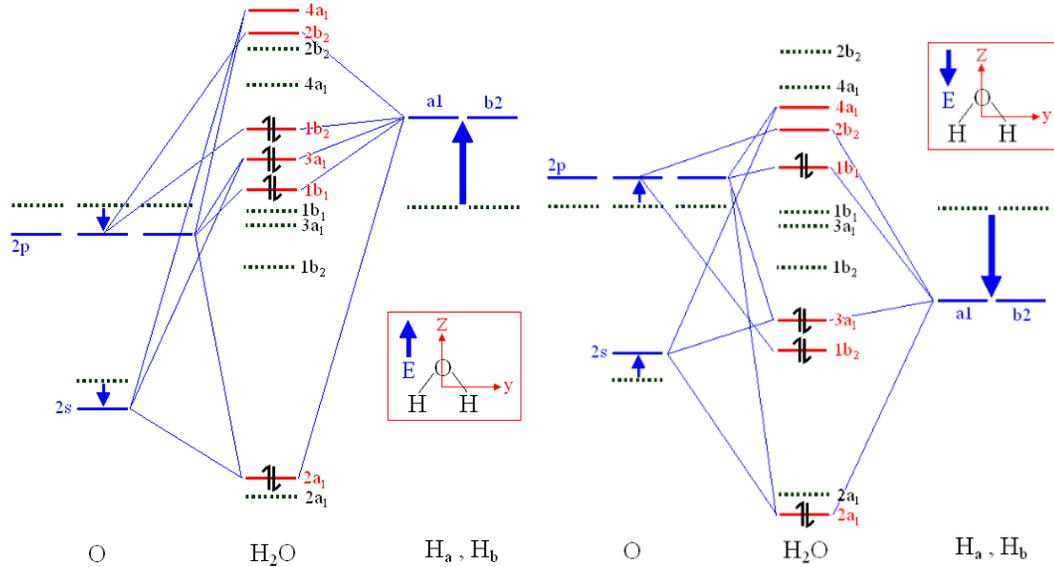


FIGURE 2.6 – Diagramme de corrélation illustrant le schéma LCfAO pour le cas de la molécule  $H_2O$  dans un champ laser polarisé anti-parallèlement (panneau de gauche) et parallèlement (panneau de droite) au moment dipolaire de la molécule. Les traits en pointillé indiquent les niveaux d'énergie des orbitales (atomiques et/ou moléculaires) sans champ.

### Cas $F_z < 0$

Avec  $F_z < 0$ , ce sera les niveaux des  $1s_H$  qui seront fortement abaissés, tandis que ceux des orbitales portées par l'oxygène seront déplacées vers le haut, toujours par un déplacement plus faible que celui des  $1s_H$ . Les orbitales  $|2a_1\rangle$  et  $|3a_1\rangle$  s'enrichiront donc dans la composante  $1s_{H_A} + 1s_{H_B}$ , et seront ainsi stabilisées. L'orbitale antiliante  $|4a_1\rangle$  devrait elle s'enrichir en composantes O.

L'orbitale  $|1b_2\rangle$  serait stabilisée en recevant un apport plus important de la combinaison antisymétrique  $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$ . La  $|2b_2\rangle$  elle devrait être polarisée vers l'oxygène, avec une augmentation du poids des orbitales portées par ce noyau.

Le diagramme de corrélation pour ce cas  $F_z < 0$  est montré au panneau de droite de la figure 2.6.

En résumé, une analyse qualitative de la déformation des orbitales par le champ peut se faire par le schéma appelé LCfAO. Il s'agit du schéma LCAO traditionnel dans lequel chaque orbi-

tales atomiques de base est déplacée par le champ (sur l'échelle énergétique), par une quantité d'énergie proportionnelle à l'intensité du champ et à la distance séparant le centre de masse de la molécule du noyau qui supporte cette orbitale atomique. À cause de ce déplacement, les orbitales moléculaires formées par le principe LCAO se trouvent fortement polarisées et peuvent conduire à des produits de dissociation ionique. Dans la limite d'un champ très intense, où quand  $R_{OH} \rightarrow \infty$ , le cas  $F_z > 0$ , soit d'un champ anti-parallèle au moment dipolaire de la molécule, les produits de la dissociation moléculaire seront des ions  $O^{2-}$  et  $2H^+$ . Inversement, lorsque le champ est parallèle au moment dipolaire de la molécule, c'est-à-dire dans le cas  $F_z < 0$  les produits de la dissociation seront  $O^{2+}$  et  $2H^-$ .

### Vérifications numériques

Pour illustrer et vérifier les prédictions de ce schéma, des calculs quanto-chimiques au niveau SCF-HF, et en base 6-31G\*\*, ont été effectués en utilisant le programme Gaussian 09 [80]. La molécule est considérée d'abord dans une géométrie où  $R_{OH}$  est largement étirée, jusqu'à 5,0 Å, tout en maintenant l'angle  $HOH$  à sa valeur d'équilibre. La lecture des coefficients LCAO des quatre premières OM occupées de la molécule montre qu'à ce  $R$ , en l'absence du champ, les huit premiers électrons vont sur l'atome  $O$  (la molécule est déjà comme dissociée en  $O + H_2$ ). de sorte que la HOMO est l'orbitale  $|3a_1\rangle$ , correspondant à  $\sigma_g$  de  $H_2$ , et la LUMO, la  $|1b_2\rangle$ , correspondant à  $\sigma_u$  de  $H_2$ . La figure 2.7 montre, au panneau (a), la structure de la HOMO sans champ, via une surface (contour 3D) d'amplitude égale (portant un signe, positif en bleu, négatif en rouge) de la MO concernée. La déformation de cette structure (cette surface) pour un champ  $F_z = +0.05$  u.a. est montrée au panneau (b). On voit qu'en présence du champ dans cette orientation, la HOMO, qui reste  $|3a_1\rangle$  se stabilise en s'enrichissant dans sa composante  $2p_{z,O}$ , (celle-ci est abaissée en énergie, son apport est stabilisant). Comme la HOMO est doublement occupée, sa polarisation vers  $O$  correspond à un transfert d'électrons de  $H_2$  à  $O$ . La LUMO ne semble pas beaucoup changer au niveau de sa forme, étant toujours dominée par  $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$ , comme elle l'était déjà en l'absence du champ, à cette géométrie étirée de la molécule. On observe une augmentation de son énergie, ce qui va dans le sens prédit par le schéma LCfAO.

Avec le champ orienté dans le sens opposé ( $F_z = -0.05$  u.a.), les résultats sont plus difficiles à analyser : Les trois premières OM occupées sont encore une fois des orbitales pures de  $O$ . La quatrième est la  $|3a_1\rangle$  qui, dans ce cas est constituée majoritairement de composantes  $a_1$  portées par  $O$ , mais avec un faible apport de  $(1s_{H_A} + 1s_{H_B})$  qui devrait contribuer une certaine stabilisation de cette OM. Par opposition, la prochaine OM de symétrie  $a_1$  est majoritairement  $(1s_{H_A} + 1s_{H_B})$  avec une toute petite contribution antiliante des composantes  $a_1$  de  $O$ . Et cette orbitale (qui corrèle mieux avec la  $\sigma_g$  de  $H_2$ ) est poussée vers le haut pour devenir la LUMO, tandis que la HOMO est la combinaison  $(1s_{H_A} - 1s_{H_B} \leftrightarrow \sigma_u)$  des orbitales de H pures. Tout ceci peut se voir dans la figure 2.8. Dans ce cas, ce serait l'enrichissement de la HOMO-1  $|3a_1\rangle$

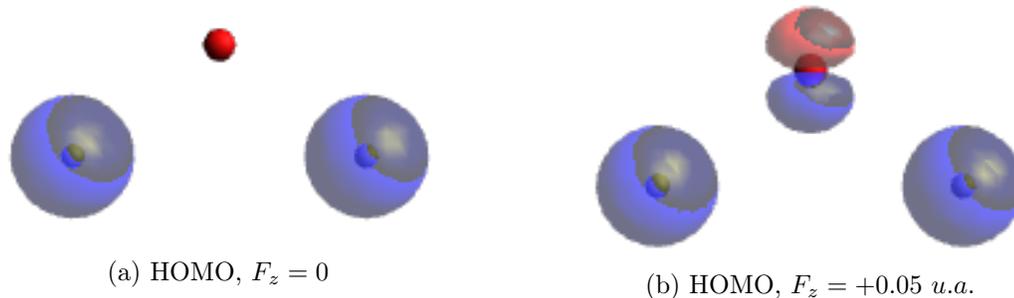


FIGURE 2.7 – Surface d’isoamplitude, au niveau d’une valeur de  $\pm 0,02$ , de l’orbitale  $|3a_1\rangle$  (la HOMO) de  $H_2O$  à  $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$ , (a) en l’absence du champ, et (b) avec un champ de  $F_z = 0.05 \text{ u.a.}$  orienté anti-parallèlement au moment dipolaire permanent de la molécule.

en composantes  $1s_H$  qui correspondrait à un transfert d’électron de  $O$  à  $H$ . Ce transfert est très faible cependant.

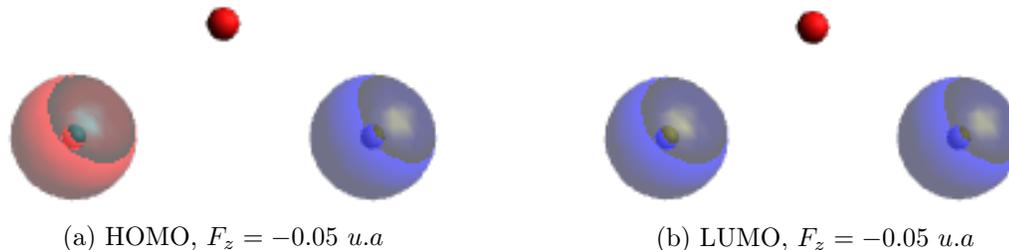


FIGURE 2.8 – Surface d’isoamplitude, au niveau d’une valeur de  $\pm 0,02$ , des orbitales HOMO et LUMO de  $H_2O$  à  $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$ , avec un champ de  $F_z = -0.05 \text{ u.a.}$ .

À la géométrie d’équilibre, le contraste entre le cas avec champ et celui sans est plus difficile à voir à l’oeil nu directement sur la représentation des OM en contours d’isodensité tel qu’utilisée dans les figures 2.7-2.8. Ce contraste apparait mieux sur une carte montrant, pour une orbitale donnée, la différence des amplitudes de densité orbitalaire entre le cas avec champ et celui sans champ. La figure 2.9 montre, dans le plan de la molécule, la carte d’amplitude de probabilité de l’orbitale  $1b_2$  sans champ en (e). Le panneau (a) montre la même orbitale dans un champ de  $F_z = 0.5 \text{ u.a.}$ . La différence entre cette distribution avec celle du panneau (e) est montrée au panneau (b). La même orbitale moléculaire dans un champ  $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$  est montrée en (c), et sa différence avec l’OM sans champ est montrée en (d). On voit qu’avec  $F_z > 0$ , (panneaux (a) et (b)), la contribution de  $2p_{y,O}$  augmente tandis que celle de  $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$  diminue, c’est-à-dire que la densité électronique dans cette orbitale est polarisée vers l’oxygène. Le contraire se produit dans le cas  $F_z < 0$ , (panneaux (c) et (d)).

La figure 2.10 montre la carte de différences d’amplitudes de probabilité pour les orbitales  $2a_1$  et  $3a_1$  dans un champ  $F_z = \pm 0.5 \text{ a.u.}$ . On voit clairement que un champ avec  $F_z > 0$  polarise fortement l’orbitale liante  $2a_1$  vers l’oxygène, tandis qu’un champ  $F_z < 0$  polarise la densité de probabilité dans le sens contraire, c.à.d. vers les atomes  $H$ . Le cas de l’orbitale non liante est

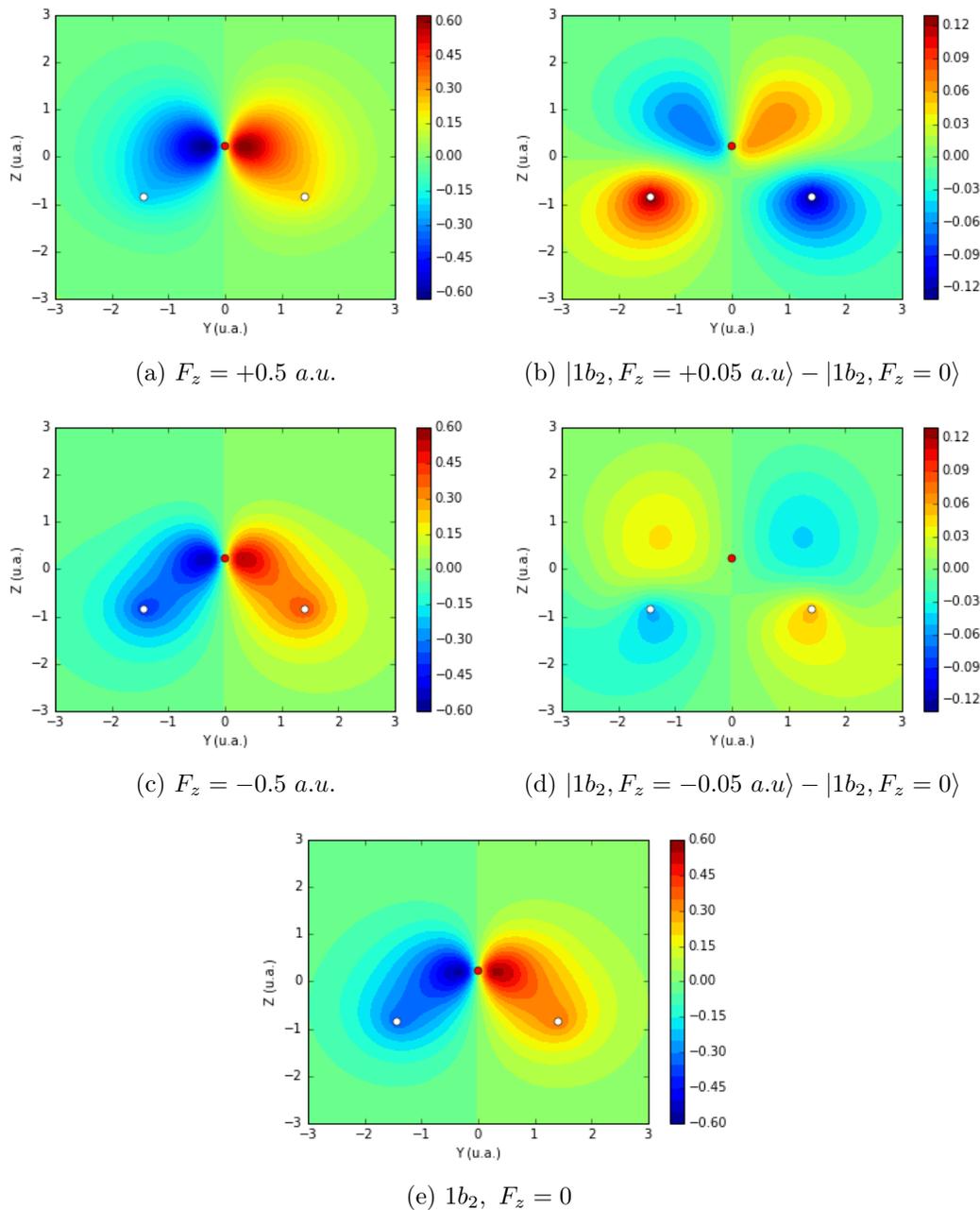


FIGURE 2.9 – Cartes de contours d’isoamplitude de l’orbitale moléculaire  $1b_2$  de  $H_2O$  dans un champ statique (a)  $F_z = +0.5 \text{ u.a.}$ , (c)  $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$  et (e)  $F_z = 0.0 \text{ u.a.}$ . Les cartes de différence  $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$  pour la même orbitales  $1b_2$  sont montrées en (b) pour  $F_z = +0.5 \text{ a.u.}$  et en (d) pour  $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$ . Sur toutes les cartes, le point rouge représente la position de l’oxygène et les points blancs celles des hydrogènes.

moins clair : Dans le cas  $F_z > 0$ , on voit une concentration de la densité électronique orbitale dans un voisinage très petit de l’oxygène, au détriment de la région externe allant jusqu’aux deux  $H$ , et ce, de façon assez uniforme. C’est un mouvement contraire de la distribution de

l'électron dans cette OM que l'on voit dans le cas  $F_z < 0$ , le tout en toute conformité avec les prédictions du schéma LCfIAO.

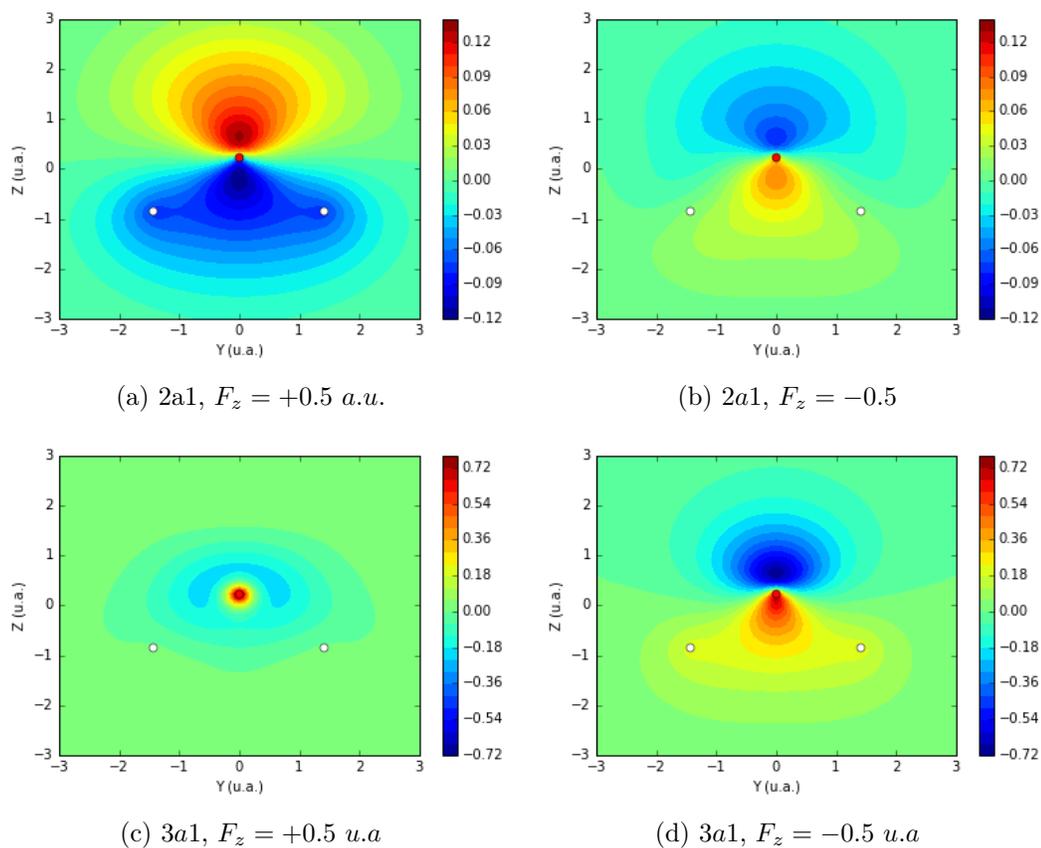


FIGURE 2.10 – Carte de différence  $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$  pour les orbitales  $2a_1$  et  $3a_1$  de  $H_2O$  pour  $F_z = \pm 0.5 \text{ a.u.}$ .

### 2.3.2 Champ de force dynamique : Surfaces d'énergie potentielle

$$E(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$$

On se tourne maintenant vers le calcul des surfaces d'énergie potentielle dépendantes du temps qui découlent de l'interaction entre les  $N$  électrons de la molécule et le champ laser, et qui dépendent du cumul de l'effet du champ sur les orbitales occupées, dont on s'est donné une idée avec l'analyse LCfAO de la section précédente.

L'étude de ce champ de force est nécessaire avant que l'on puisse savoir si, en fonction de l'orientation du champ par rapport à la molécule (ou en fonction de l'alignement de la molécule par rapport au champ), on peut contrôler les produits d'une dissociation moléculaire par exemple. Il est sûr que, pour vraiment vérifier si un contrôle du type DDQ est possible, il faut éventuellement recourir à des calculs de paquet d'ondes multidimensionnelles dans une simulation détaillée de la dynamique moléculaire. Mais avant tout, il nous faudrait d'abord obtenir ce champ de force dépendant du temps qui régit cette dynamique.

Des calculs quanto-chimiques préliminaires ont été effectués au niveau de la méthode du champ autocohérent de hartree-Fock [81, 41, 79] (SCF-HF, *SCF*, pour *Self Consistent Field*) avec le champ laser instantané inclus comme un champ statique dans la matrice de Fock. Il est à noter que les volumes de programmes de calcul de structure électronique en circulation, qu'ils soient commerciaux comme Gaussian, ou non, comme Gamess ou Columbus, viennent tous avec une option permettant l'ajout d'un champ statique, produisant une interaction dipolaire électrique dans une direction définie par l'utilisateur, dans le référentiel du centre de masse de la molécule. Avec Gaussian cette option est appelée Field. Les calculs au niveau SCF-HF ont été surtout utiles dans l'analyse de la déformation des orbitales moléculaires induite par le champ selon le principe LCfAO, comme il a été démontré à la section précédente. Ils confirment les prédictions du diagramme de corrélation montré à la figure 2.6 et, en particulier, ils démontrent clairement l'existence d'une antisymétrie temporelle dans les fluctuations dans le temps de la surface d'énergie potentielle associée à l'état fondamental dans le régime quasi-statique. Malheureusement, ces calculs ne sont pas assez précis pour générer une surface d'énergie potentielle d'une qualité suffisante pour être utilisée dans la simulation détaillée de la dynamique vibrationnelle par propagation de paquet d'ondes nucléaires, en particulier pour explorer et délimiter de façon quantitative les conditions de synchronisation pour un effet du type DDQ.

Nous avons donc répété les calculs, mais à un niveau *Post-SCF* pour inclure plus complètement la corrélation électronique, soit avec les méthodes CISD (Configuration Interaction Single-Double, interaction de configurations avec excitations simples et doubles) QCISD (Quadratic Configuration Interaction Single-Double), MP3 (Théorie de perturbations, jusqu'au 3e ordre, de Moller-Plesset). On a aussi utilisé des bases incluant des fonctions de polarisation diffuses, pour avoir une bonne surface à des distances internucléaires assez grandes.

Les calculs, avec un champ non nul, donnant des surfaces d'énergie potentielle les plus lisses sont ceux obtenus avec la méthode CISD avec une base 6-31G\*\*. Les résultats de calculs pour un champ d'amplitude de 0.18 u.a., correspondant à une intensité de  $6.3 \times 10^{15} \frac{W}{cm^2}$  sont montrés à la figure 2.11, pour le cas où le champ instantané est orienté dans la même direction que le moment dipolaire permanent de la molécule isolée, et à la figure 2.11b pour le cas où ce champ est anti-parallèle à ce dipôle, en fonctions de l'angle de liaison (HOH) et de la distance  $R_{OH}$  entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène

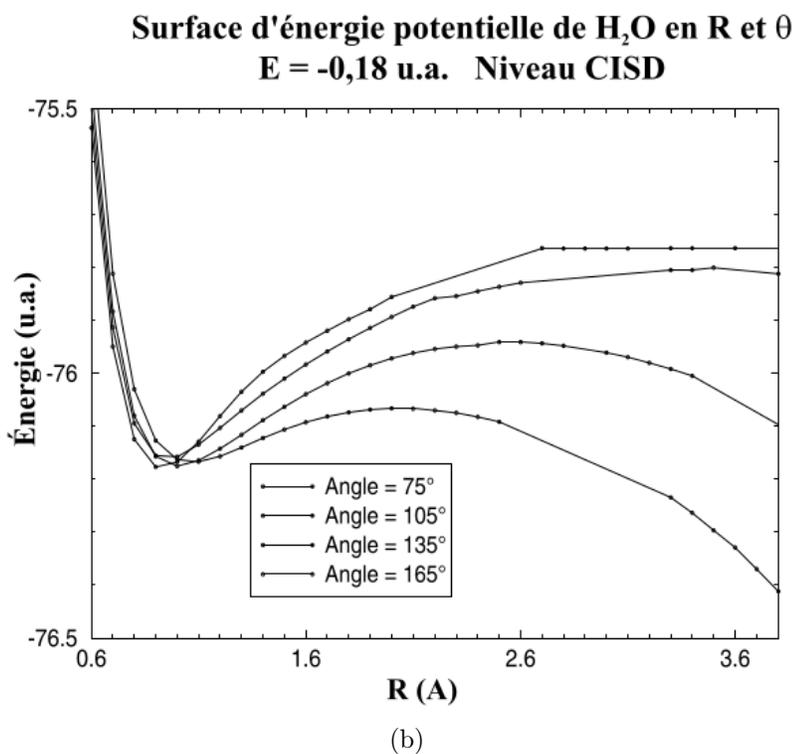
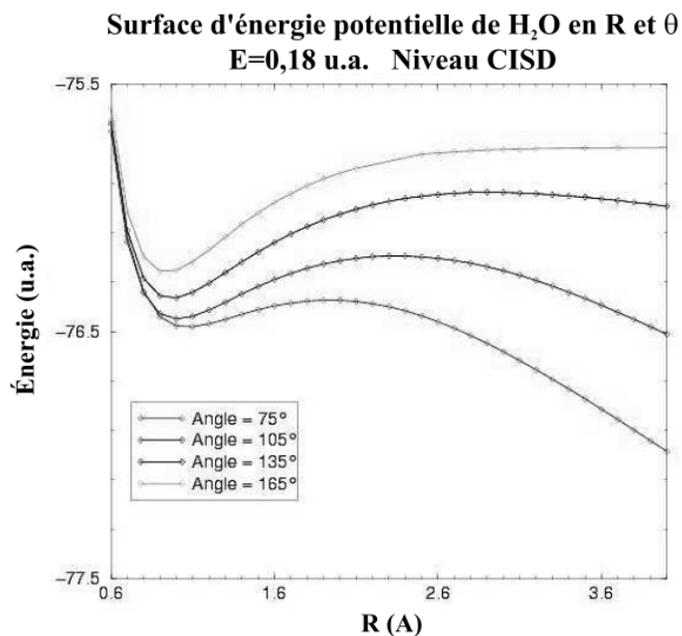


FIGURE 2.11 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule  $H_2O$  en fonction de l'angle de liaison (HOH) et de la distance  $R_{OH}$  entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène pour un champ (a)  $F_z = +0.18 \text{ u.a.}$ , c.-à-d. anti-parallèle ou (b)  $F_z = -0.18 \text{ u.a.}$ , c.-à-d. parallèle au moment dipolaire permanent de la molécule.

À champ nul, c'est à dire pour la molécule libre, non excitée, les calculs au niveau CISD dans la même base rencontrent quelques problèmes de convergence, se traduisant par des discontinuités évoquant un saut de surfaces, dans une région intermédiaire entre la géométrie d'équilibre et la limite de dissociation des deux liaisons  $OH$ , ( $R_{OH} = 2.0 - 2.8 \text{ \AA}$ ), et ce, aux différentes valeurs de l'angle  $HOH$  qu'on a considérées. Cela se voit sur la figure 2.12

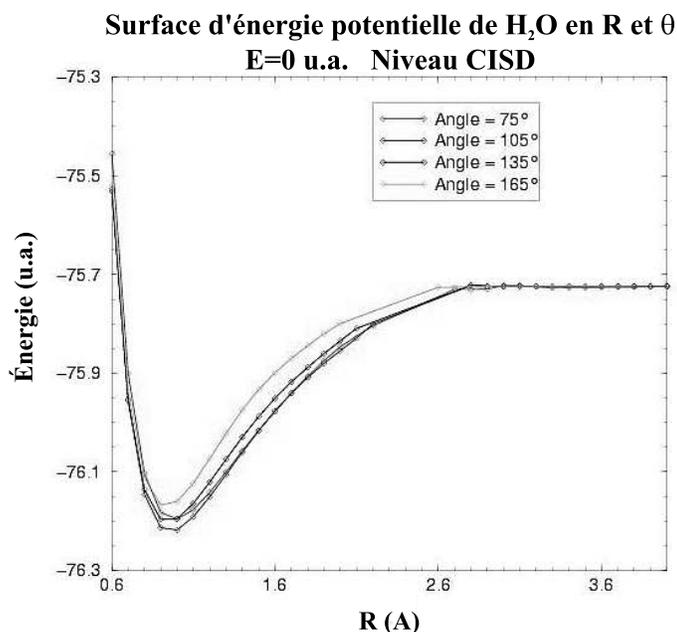


FIGURE 2.12 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule  $H_2O$  en l'absence du champ, en fonction de l'angle de liaison ( $HOH$ ) et de la distance  $R_{OH}$  entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène.

Cette difficulté, attribuable à un effet fort de la corrélation électronique, ne se rencontre qu'à champ nul, comme si l'interaction avec le champ intense l'emporte sur cet effet dans le cas où  $F_z \neq 0$ . Faisant abstraction de ces problèmes de convergence en champ nul, problèmes somme toute localisés dans une petite région de l'espace des configurations nucléaires, on peut faire quelques observations en comparant les courbes de potentiel de la figure 2.11b, par exemple (le champ  $y$  est parallèle au moment dipolaire de la molécule,  $F_z < 0$ ), avec celles de la figure 2.12.

1. La plus importante est que le champ déforme le potentiel, c'est-à-dire le champ de force intrinsèque, de la molécule, pour donner lieu à une barrière d'énergie potentielle pour la dissociation de la molécule en  $H_2 + O$ .
2. La deuxième observation est que cette barrière est d'autant plus basse et moins épaisse,

que l'angle  $\angle HOH = \theta$  est faible. Ceci est relié au fait que les déplacements des niveaux orbitaux des trois atomes varient comme  $R_{OH} \cos \theta$ , de sorte que ces déplacements sont plus forts pour une fermeture d'angle de liaison plutôt que pour une ouverture de cet angle.

3. Cela veut dire que le mode de déformation  $q_2$  (de symétrie  $A_1$  en  $C_{2v}$ ) devient plus anharmonique avec que sans le champ. En même temps, le mode d'élongation symétrique (aussi de symétrie  $A_1$ ) est fortement couplé au mode  $q_2$ , puisque le potentiel le long de  $R_{OH}$  devient aussi plus anharmonique au point de s'abaisser suffisamment pour donner une barrière, et ce plus  $\theta$  est faible.
4. Tous ces effets sont accentués par un champ  $F_z$  (désigné  $E$  dans les figures) plus intense, ou encore quand le champ continue à augmenter dans le demi-cycle optique où il se trouve à être parallèle avec le dipôle moléculaire.

Dans l'ensemble, toutes ces observations rejoignent les conclusions de [42] et [43], sur l'effet d'un champ intense de basse fréquence sur les barrières réactionnelles. Quand l'on regarde les courbes d'énergie potentielle en fonction de  $(R_{OH}, \theta)$  pour un champ orienté dans la direction opposée, figure 2.11b, elles s'abaissent à un moindre degré, à un angle  $HOH$  fixé, et ces anharmonicités dans  $q_1, q_2$  induites par l'interaction avec le champ sont moins fortes, et moins fortement couplées. On voit clairement dans la figure 2.11, qu'une asymétrie temporelle existe, au sein d'un cycle optique, dans le champ de force dynamique de l'état fondamental de la molécule. Un contrôle du type DDQ devrait donc être possible, pour la dissociation symétrique des 2 liaisons  $OH$ , et/ou, pour les excitations vibrationnelles des deux modes  $q_1$  et  $q_2$ .

Il sera donc d'un grand intérêt de pouvoir étudier la dynamique de paquet d'ondes nucléaires exprimés en termes des coordonnées généralisées associées à ces deux modes, dans ce champ de force dynamique. Par contre, l'étude du contrôle du type DDQ de la photodissociation  $H_2O \rightarrow H_2 + O$  se fera mieux en termes de  $(R_{OH}, \theta)$ , ou encore en termes de coordonnées de Jacobi. Peu importe le choix de coordonnées, une étude détaillée, quantitative, de la dynamique nucléaire demande d'abord qu'on soit en possession d'une représentation complète de la surface d'énergie potentielle sur une grille spatio-temporelle suffisamment fine.

### 2.3.3 Surfaces d'énergie potentielle pour la propagation de paquets d'ondes

Comme signalé ci-haut, au moins deux choix se présentent pour les coordonnées en terme desquelles on peut décrire la dynamique de paquet d'ondes multidimensionnelle, multimode. Le premier choix consiste à prendre comme variables les deux modes normaux de vibration de symétrie  $A_1$  de la molécule dans sa géométrie  $C_{2v}$  (conservée à tout temps). L'avantage que présente l'utilisation de ces variable est que la partie « énergie cinétique » de l'Hamiltonien

est de forme dite séparable dans cette représentation, c'est-à-dire qu'il n'y pas de terme croisé dans cette partie, et que le facteur de masse est de 1 pour ces modes :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right\}$$

Un calcul des fréquences de vibrations de la molécule  $H_2O$  dans la base 6-31G\*\* a donné l'expression suivant des vecteurs dits unitaires ( $\underline{q}_1$  et  $\underline{q}_2$ ) définissant ces modes normaux en fonction des déplacements cartésiens des atomes (en Å).

$$\begin{aligned} \underline{q}_1 = 1 &\leftrightarrow \{ \Delta x_O = 0, \Delta y_O = 0, \Delta z_O = 0.07, \Delta x_{H_1} = 0, \Delta y_{H_1} = -0.43, \\ &\Delta z_{H_1} = -0.56, \Delta x_{H_2} = 0, \Delta y_{H_2} = 0.43, \Delta z_{H_2} = -0.56 \} \\ \underline{q}_2 = 1 &\leftrightarrow \{ \Delta x_O = 0, \Delta y_O = 0, \Delta z_O = 0.05, \Delta x_{H_1} = 0, \Delta y_{H_1} = 0.59, \\ &\Delta z_{H_1} = -0.4, \Delta x_{H_2} = 0, \Delta y_{H_2} = -0.59, \Delta z_{H_2} = -0.4 \} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ces vecteurs sont dits unitaires dans le sens qu'ils représentent le mouvement de chacun des atomes (en représentation des déplacements cartésiens), pour une valeur unitaire ( $q_k = 1$ ) de la variable dynamique (ou coordonnée généralisée)  $q_k$ . Toutes les géométries conservant la symétrie  $C_{2V}$  peut être exprimée comme une combinaison linéaire de ces vecteurs unitaires, utilisés comme des unités standardisés, des vecteurs de base en quelque sorte, ayant comme composante des valeurs quelconques (différentes de 1) de  $q_1$  et  $q_2$ . Un programme a été écrit pour générer les coordonnées cartésiennes des atomes en fonctions des valeurs de  $q_1$  et de  $q_2$ , nous permettant de créer les géométries moléculaires correspondants aux points de la grille spatiale (en  $q_1, q_2$ ), sur laquelle l'on voudrait propager les paquets d'ondes, et où l'on devrait donc calculer les points de la surface d'énergie potentielle, ou champ de force dynamique. Ce dernier calcul en soi ne présente aucune difficulté, ayant été illustré ci haut avec les courbes d'énergie potentielle dépendantes du temps et exprimées en  $(R_{OH}, \theta)$ , calculés au niveau CISD, en base 6-31G\*\*.

Cependant, il se trouve que la représentation en modes normaux de vibration donne lieu à une grille qui n'est pas rectangulaire. Plus précisément, si l'on se donne d'avance une discrétisation de chaque axe  $q_k$  pour constituer une grille de points uniforme par exemple, alors certains points (paires de valeurs de  $q_1, q_2$ ) peuvent correspondre à une situation non-physique, et devrait être exclus à posteriori. Par exemple, La figure 2.13 montre en rouge les coordonnées  $q_1$  et  $q_2$  représentant une géométrie non physique. Ces géométries correspondent à un angle  $HOH$  plus petit que 0 ou plus grand que  $\pi$  ou une longueur de liaison négative.

Il en découle que, dans une représentation du propagateur en exponentielles d'opérateurs factorisées, (formule Split-Operator), l'utilisation de l'algorithme FFT pour passer de la représentation des coordonnées à celle des impulsions, n'est plus possible, comme elle présuppose que l'on a une grille uniforme (dont la dimension est une puissance entière de 2).

C'est pour cette raison que l'on s'est tourné vers des variables de Jacobi qui, pour ce système triatomique dans sa géométrie  $C_{2V}$ , sont la distance entre l'atome d'oxygène et le centre de

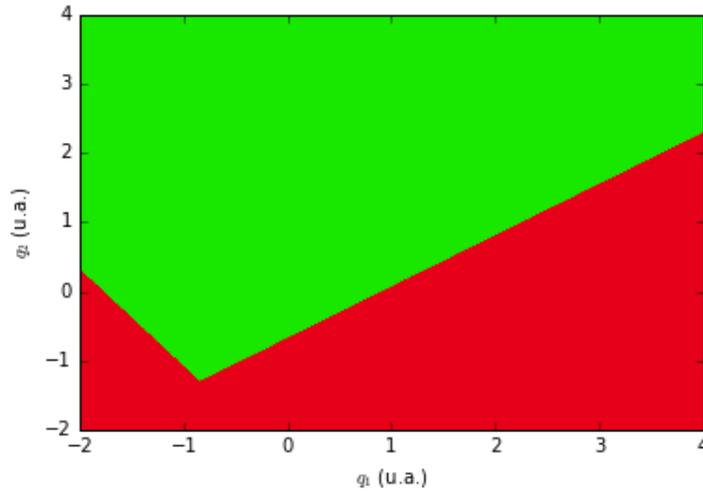


FIGURE 2.13 – Géométrie moléculaire représentant une coordonnée  $\vec{q}_1, \vec{q}_2$  donnant lieu à une géométrie moléculaire physiquement possible (en vert) ou impossible (en rouge).

masse des deux atomes d'hydrogène ( $R_{O-H_2}$ ) et la distance entre ces deux atomes ( $R_{H-H}$ ). Le bris de la géométrie  $C_{2V}$  demanderait éventuellement l'ajout d'un angle parmi les variables dynamiques, ce qui introduirait certaines difficultés, au niveau de l'énergie cinétique angulaire. Tant que l'on se limite à des géométries préservant la symétrie  $C_{2V}$ , ce problème ne se présenterait pas, et l'utilisation des coordonnées de Jacobi serait justifiée. Ce fût donc notre choix final et les surfaces d'énergie potentielle ont été obtenues au niveau CISD sur une grille de 512 points, soit 32 pour la dimension  $R_{O-H_2}$ , amenant à une séparation maximale de 7.7 Å, et de 16 points pour la dimension  $R_{HH}$ , l'ouverture d'angle  $HOH$  maximale étant de 156°. Cette grille n'est pas assez fine pour effectuer une propagation de paquets d'ondes, mais avait été créée dans le but d'ajuster, par morceaux (« *piecewise fitting* »), la fonction énergie potentielle dynamique à des fonctions analytiques. Pour la dimension temporelle, on a divisé le cycle optique en tranches égales correspondant à une discrétisation de la variation totale de l'amplitude du champ en 200 valeurs allant de -0.18 u.a. à 0.18 u.a. Un exemple de surface d'énergie potentielle bidimensionnelle (en fonction des variables de Jacobi) est présenté à la figure 2.14 pour un champ nul et à la figure 2.15 pour un champ de 0.18 u.a. orienté parallèlement au moment dipolaire permanent de la molécule.

Les points manquants sur ces surfaces indiquent soit des instabilités numériques que nous avons rencontrées ou la non-convergence des calculs quanto-chimiques. On remarque que c'est surtout à champ nul et/ou à champ faible que ces deux types de problèmes sont rencontrés et sont localisés soit à la sortie du puit de potentiel associé à la géométrie d'équilibre, soit à de très grandes distances internucléaires. Ces problèmes semblent indiquer des sauts de surfaces, ce qui suggère que certaines interactions opèrent entre les états électroniques de la molécule libre à ces distances, soit dues à un bris de l'approximation de Born-Oppenheimer ou à des

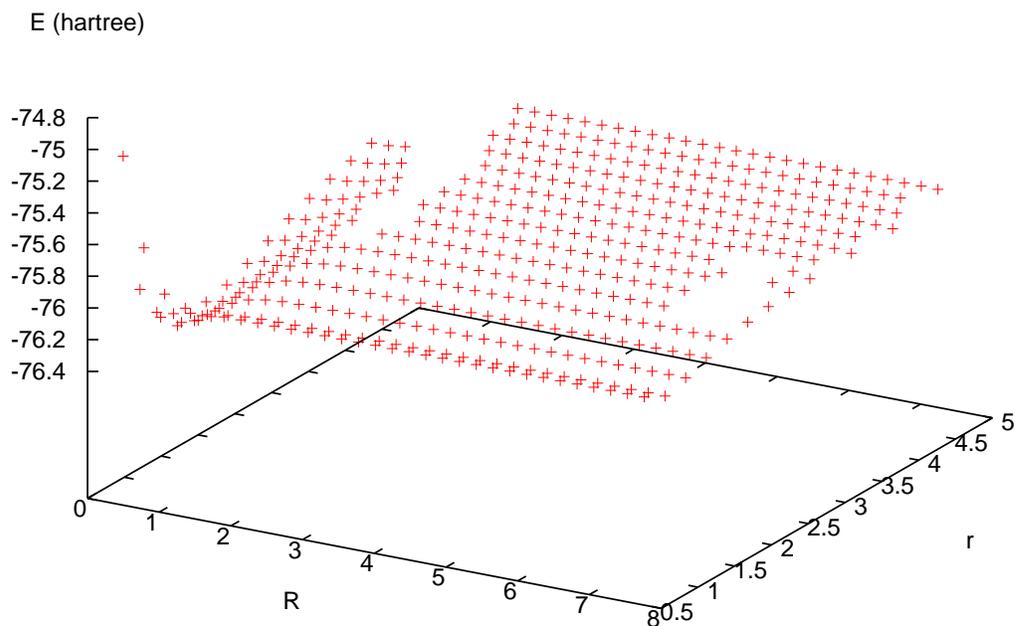


FIGURE 2.14 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule  $H_2O$  en fonction des variables de Jacobi ( $R$  est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène,  $r$  est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ nul.

effets de corrélation électroniques que la méthode CISD n'a pas pu complètement inclure.

Par contre, la surface d'énergie potentielle à champ fort s'avère très bonne et est dépourvue d'instabilités du type décrit ci-haut. On peut comprendre ceci par le fait que le champ modifie fortement la structure électronique de la molécule, levant les situations de quasi-dégénérescence entre les états électroniques (ou orbitales moléculaires), et atténuant ainsi les interactions non-adiabatiques ainsi que les effets de corrélation électronique forte.

La génération de surfaces d'énergie potentielle utilisant la méthode décrite ci-haut, qui consiste à inclure explicitement et directement le champ dans les calculs de structure électronique, est fastidieuse. De plus cette technique ne génère que la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule forcée par le champ. Les problèmes rencontrés à champ faible ou nul nous laisse croire qu'il sera inévitable d'effectuer des calcul d'une très grande qualité, dépassant le niveau présentement atteint (CISD), et employant par exemple une méthode

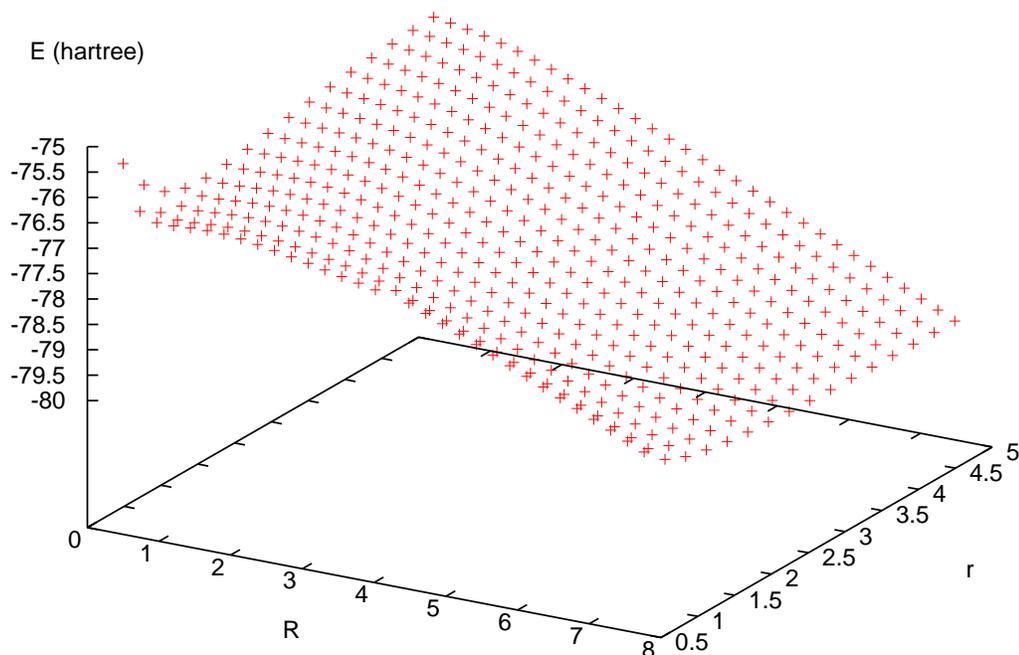


FIGURE 2.15 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule  $H_2O$  en fonction des variables de Jacobi ( $R$  est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène,  $r$  est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ d'intensité de 0.18 u.a. parallèle un moment dipolaire de la molécule.

d'interaction de configurations partant de plusieurs configurations de références (MRCI pour *MultiReference Configuration Interaction*), du moins à champ faible ou nul. Comme une telle méthode aura permis d'accéder aussi à des états excités, il s'avère plus avantageux d'aborder le problème de la molécule en interaction avec le champ par l'approche conventionnelle, qui consiste à considérer l'interaction induite par le champ entre les états électroniques de la molécule libre, une fois ceux-ci bien caractérisés.

Retournons aux problèmes rencontrés à champ nul. Employant une base plus étendue, la base aug-CC-pvDZ qui comprend, pour  $H_2O$ , 41 fonctions de bases (OA), on a refait le calcul de la surface d'énergie potentielle de  $H_2O$  sans champ, à l'état fondamental, en utilisant des méthodes quantochimiques diverses. Celles-ci vont du niveau HF-SCF au niveau MCSCF (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*, en passant par des calculs en théorie de perturbation de Moller-Plesset d'ordre 2 et 3 (MP2 et MP3) et des calculs du type CI (*Configuration*

*Interaction*, interaction de configurations) et du type CC (*Coupled-Clusters*, interaction de configurations mais non variationnelle), incluant des excitations simples et doubles, (CISD ou CCSD), à partir de la configuration de l'état fondamental définie en HF-SCF. Des calculs ont aussi été effectués en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*), avec la fonctionnelle B3LYP.

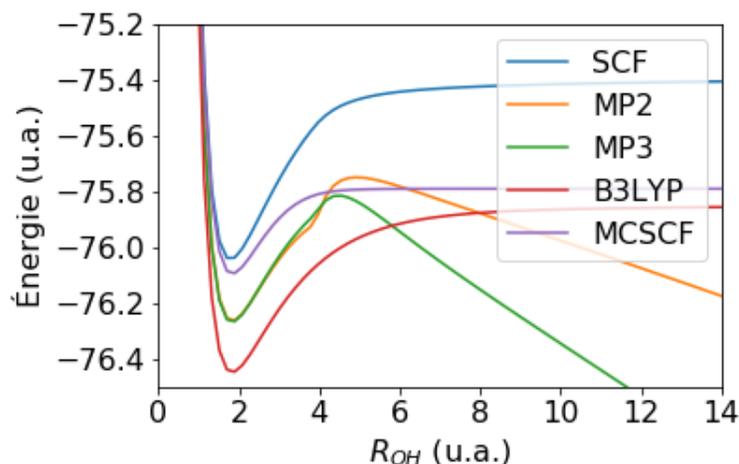


FIGURE 2.16 – Courbe d'énergie potentielle pour l'état fondamental de  $H_2O$  calculée, en base aug-CC-pvDZ, avec diverses méthodes quantochimiques (voir texte) avec l'angle  $H-O-H$  fixé à  $102.9879^\circ$ .

Les premiers résultats de ces calculs sont présentés à la figure 2.16 qui montre la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental en fonction de  $R = R_{OH}$ , en fixant l'angle  $H-O-H$  à  $102.9879^\circ$ . Les méthodes CISD (*Configuration Interaction Singles and Doubles*) et CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) ne convergent pas alors que les méthodes MP2 et MP3 (théorie de perturbation de Moller-Plesset d'ordres 2 et 3) échouent pour les plus grandes distances internucléaires. La méthode retenue est la méthode MCSCF. La courbe d'énergie potentielle en MCSCF a été obtenue en retenant dans l'espace actif les 3 orbitales de valences occupées HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 ainsi que deux orbitales virtuelles. Cet espace actif comprend donc 6 électrons. La figure 2.17 montre les courbes d'énergie potentielle obtenues pour divers angles  $H-O-H$ . On remarque que ces courbes sont relativement lisses, sauf pour la région  $4.0 < R_{OH} < 7.0 \text{ \AA}$  lorsque l'angle  $H-O-H$  est de  $35^\circ$ , où une discontinuité apparaît, évoquant une intersection conique, où l'approximation de Born-Oppenheimer ne tient plus, et la dynamique nucléaire devrait être considérée sur au moins deux surfaces d'énergie potentielle couplées.

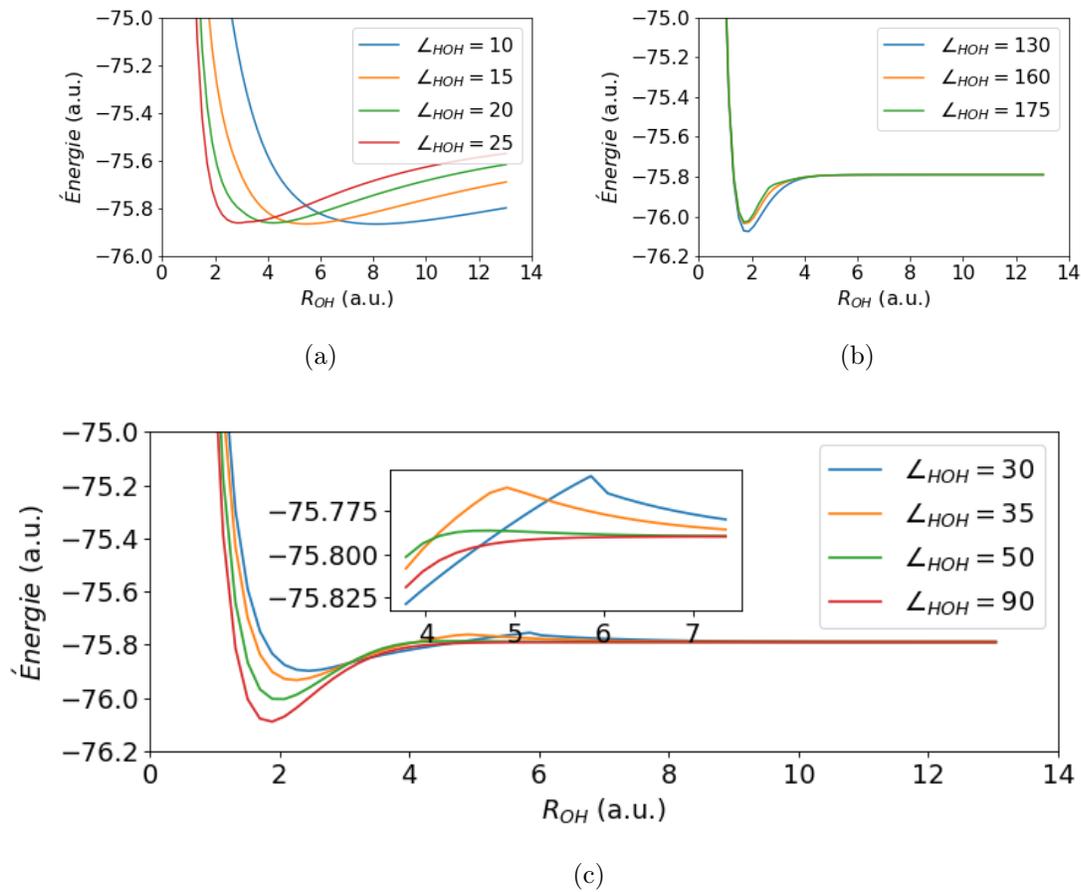


FIGURE 2.17 – Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental de  $H_2O$  calculées, en base aug-CC-pvDZ, au niveau MCSCF, pour des valeurs diverses de l'angle  $H - O - H$ . (a)  $\angle(H - O - H) = 10 - 25^\circ$ , (b)  $\angle(H - O - H) = 130 - 175^\circ$ , (c)  $\angle(H - O - H) = 30 - 90^\circ$

## Chapitre 3

# Contrôle et optimisation de l'effet DDQ

### 3.1 Problématique

#### Contrôle actif de l'effet DDQ

Le mécanisme sous-jacent à l'effet DDQ est séduisant et quand il était proposé[82], assez révolutionnaire : On ne pensait pas encore à une dynamique qui suit de près les oscillations du champ, de sorte à permettre un contrôle de cette dynamique en cherchant à la synchroniser d'une certaine manière avec le champ de force induit par le laser. Ce mécanisme DDQ suivait le modèle d'ionisation/recollision à trois étapes[33], qui en dynamique électronique est probablement le premier à proposer l'idée d'une particule quantique suivant de près les oscillations dans le temps du champ incident. Il mettait de l'avance même le rôle d'un paramètre du champ que aucun ne croirait important au début des années 90, la phase absolue, plus tard reconnu fondamentale dans le cadre de champ pulsé, sous la forme de phase CEP (pour *Carrier Enveloppe Phase*)[83]. À cet égard, il est intéressant de noter que la phase absolue a aussi été identifiée, (plus récemment que les années 90 toujours), comme paramètre de contrôle de barrières réactionnelles déformées, et/ou de chemins réactionnels ouverts par un champ IR intense[43].

Parmi les paramètres susceptibles de permettre un contrôle actif de l'effet DDQ, ou plutôt de son efficacité, on peut penser à l'intensité du champ, la forme, la durée de l'impulsion, la fréquence du champ. Les travaux précédents du groupe[37]-[38] n'ont pas manqué de souligner cela. Mais ils sont plus de nature à chercher à approfondir la compréhension au niveau de la dynamique qu'à accomplir un objectif de contrôle en soi. Les premières explorations faisant suite à la proposition originale de l'effet DDQ ont ainsi porté sur la généralité des idées DDQ par rapport à des paramètres moléculaires, dont l'effet d'un moment dipolaire permanent[36], des rotations moléculaires[44]. L'étude des champs de force dynamique des molécules polyato-

miques repris au chapitre précédent s'inscrit dans cette optique. Il ne s'agissait donc pas de contrôle actif de l'effet DDQ. Par contre, les travaux portant sur l'extension de cet effet dans le domaine du rayonnement Ultra-violet et visible (UV-Vis) [37],[38], avec la synchronisation du paquet d'ondes avec une porte à la dissociation exercée via la forme et la durée de l'impulsion UV-Vis, va plus dans le sens d'un tel contrôle actif. On y parle de mécanismes antagonistes dont l'exploitation vise ce contrôle actif de l'effet DDQ, quoique dans un contexte de champ UV-vis plutôt que dans celui d'un champ IR.

L'idée de contrôle actif de l'effet DDQ sous-tend les explorations du présent chapitre. Par ce "contrôle actif", on entend une action visant à faire augmenter ou diminuer selon notre volonté le contraste entre les deux situations antagonistes provenant de la synchronisation paquet d'ondes/champ de force, le piégeage vibrationnel et la dissociation, dans le cas école de  $H_2^+$ . La première question posée et abordée est à savoir si une modulation de la fréquence dans l'IR, ou plus exactement, une dérive de fréquence (frequency chirp en anglais) peut servir à cette fin de contrôle actif. La possibilité de contrôler par une dérive de fréquence des excitations vibrationnelles d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent est bien connue[45],[46],[47]. Pour une molécule apolaire comme des diatomiques homonucléaires, comment cette dérive de fréquence opère, et est-elle si utile, sont des questions ouvertes, importantes pour l'optimisation de l'effet DDQ.

Revenant à la base de toute la physique de l'effet DDQ, on cherche à définir des conditions optimales de piégeage et/ou de dissociation en prenant appui sur un élément du modèle moléculaire jamais considéré auparavant, des paramètres caractérisant la trajectoire du paquet d'ondes vibrationnels tel qu'elle se présenterait dans l'évolution de la molécule libre, c'est-à-dire sans champ : période de vibration effective, temps de récurrence, entre autres. Le concept de récurrence de paquet d'ondes est bien connu au niveau des rotations, et est couramment utilisé dans le contrôle de l'alignement moléculaire en champ intense[84]. La récurrence du paquet d'ondes vibrationnelles tel que celui de  $H_2^+$  préparé par une impulsion pompe XUV ionisante précédant une impulsion sonde IR qui causerait la dissociation moléculaire, le laser dans l'expérience DDQ, n'est presque jamais évoquée. Elle jouera un rôle important dans la dernière section de ce chapitre. On verra que le délai entre l'impulsion XUV ionisante et l'impulsion IR comme on le définit dans des expériences de spectroscopie pompe-sonde[48],[49],[50], nous permettra de sonder cette structure de récurrence vibrationnelle.

## Simulations numériques : modèle et méthodologie

Pour évaluer le potentiel de tel ou tel paramètre dans l'objectif de contrôle actif de l'effet DDQ, des simulations numériques utilisant la même technique de propagation de paquets d'ondes nucléaires sur les courbes d'énergie potentielle dépendantes du temps de la figure 2.3, donc utilisant le même modèle de  $H_2^+$ , ou plutôt de l'ionisation dissociative de  $H_2$ , que dans les travaux précédents, ont été conduites.

Rappelons d'abord ce modèle : Le système que l'on a étudié est l'ion moléculaire  $H_2^+$ , qui est un intermédiaire dans l'explosion de Coulomb de  $H_2$ [85]. On considère, comme dans les travaux précédents, que la molécule ( $H_2^+$ ) est alignée dans la direction de la polarisation du laser. Son ionisation tunnel, sous l'action d'une impulsion XUV de durée très courte (impulsion attoseconde) placée relativement au champ IR comme montrée à la figure 2.5, est très rapide relativement aux mouvements nucléaires. Techniquement, ceci se traduit par une transition de Franck-Condon, c'est-à-dire par une simple projection de l'état vibrationnel fondamental de la molécule neutre sur les états vibrationnels du cation à l'instant initial ( $t = 0$ ). On considère dans le modèle de  $H_2^+$  juste deux états électroniques, l'état fondamental ( ${}^2\Sigma_g = |\sigma_g\rangle$ ) et le premier état excité ( ${}^2\Sigma_u = |\sigma_u\rangle$ ).

L'hamiltonien dépendant du temps décrivant le système dans ce modèle est donc

$$\hat{H} = \hat{T}_R \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \underline{V}(R, t) \quad (3.1)$$

où

$$\hat{T}_R = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dR^2}$$

est l'opérateur énergie cinétique radiale, et

$$\underline{V}(R, t) = \begin{pmatrix} \epsilon_g(R) & 0 \\ 0 & \epsilon_u(R) \end{pmatrix} + \mu_{12}(R)E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

est la matrice énergie potentielle du système à deux états électroniques. À la diagonale de celle-ci,  $\epsilon_{g(u)}(R)$  est l'énergie potentielle associée à l'état électronique  $\sigma_{g(u)}$  et définie dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans la partie non-diagonale de  $\underline{V}(R, t)$ ,  $\mu_{12}(R) = \mu_{21}(R) = \langle \sigma_u | z | \sigma_g \rangle$  est le moment de transition entre les deux états électroniques. Les expressions de  $\epsilon_{g(u)}$  et de  $\mu_{12}$  comme fonctions analytiques de  $R$  utilisées dans les calculs numériques sont celles de Bunkin et Tugov[86]. Le champ est orienté le long de l'axe internucléaire de la molécule (c.-à-d. que l'on considèrerait la molécule préalignée avec le champ). Les calculs utilisent la forme suivante de  $E(t)$  :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (3.3)$$

L'algorithme utilisée pour ces calculs emploie une méthode 'stroboscopique' qui consiste à diviser le temps de propagation total en tranches de temps très courtes, tel qu'illustré à la figure 3.1, (pour une période d'un champ en  $-\sin(\omega t)$ ). Pendant chaque intervalle de temps infinitésimal, on considère l'hamiltonien du système comme indépendant du temps, donc que  $\hat{H}(t + \delta t) \simeq \hat{H}(t)$ . À l'intérieur d'une tranche de temps donnée, on définit le propagateur

$$\hat{U}(t + \delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \delta t} \quad (3.4)$$

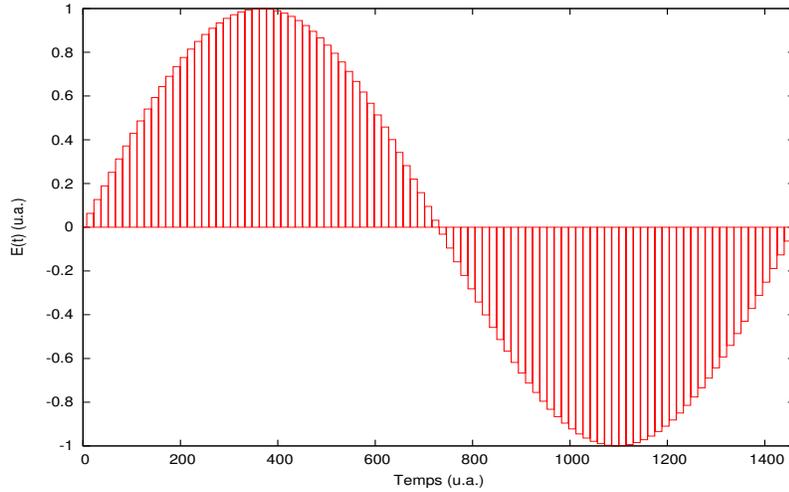


FIGURE 3.1 – Schéma de discrétisation temporelle d'un cycle optique. Le champ de force est considéré constant à l'intérieur d'une tranche de temps.

et l'utilise pour y propager la fonction d'onde à deux composantes,

$$\underline{\Psi} = \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} \longleftrightarrow |\Psi\rangle = \chi_g(R, t)|\sigma_g\rangle + \chi_u(R, t)|\sigma_u\rangle,$$

selon

$$\underline{\Psi}(R, t + \delta t) = \hat{U}(t + \delta t)\underline{\Psi}(R, t) \quad (3.5)$$

Comme  $\hat{T}_R$  et  $\underline{V}(R, t)$  sont des opérateurs (matrices d'opérateurs) non commutatifs, on utilise une technique de factorisation de l'opérateur d'évolution temporelle appelée formule *Split-Operator*[87].

$$\hat{U}(t + \delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\underline{1}\hat{T}_R(t)\delta t + \underline{V}(R, t)\delta t)} = e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{V}(R, t)\frac{\delta t}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{1}\hat{T}_R\delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{V}(R, t)\frac{\delta t}{2}} + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (3.6)$$

L'opérateur exponentiel contenant l'énergie potentielle s'applique directement en représentation des coordonnées, tandis que celui contenant l'énergie cinétique s'applique directement en représentation des impulsions, moyennant une transformée de Fourier sur le paquet d'ondes.

Finalement, lorsque le paquet d'ondes arrive à des distances internucléaires assez grandes, où l'on peut considérer le potentiel linéaire, on projète ce paquet d'ondes sur des états de Volkov[88], qui sont ensuite propagés analytiquement.

L'état initial du paquet d'ondes est

$$\underline{\Psi}(R, 0) = \begin{pmatrix} \chi_g(R, 0) = \psi_0(R) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

où  $\psi_0$  est l'état vibrationnel fondamental de  $H_2$ , et peut être représenté approximativement par une fonction Gaussienne

$$\psi_0(R) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha(R-R_{eq})^2} \quad (3.8)$$

avec  $\alpha = 13.019 (a.u.)^{-2}$  et  $R_{eq} = 1.3989 a.u.$ . Cette fonction apparaît en rouge sur la figure 2.4c.

L'observable étudiée lors de la dynamique moléculaire dans ces expériences numériques est la probabilité que le système reste dans un état lié au cours du temps

$$P_{Liée}(t) = \sum_v |\langle v | \chi_g(R, t) \rangle|^2 \quad (3.9)$$

$|v\rangle$  est le  $v$ -ième état vibrationnel supporté par l'état  ${}^2\Sigma_g$  du cation. Dans le cadre de ce projet, 19 états ont été utilisés pour calculer  $P_{Liée}(t)$ .

### 3.2 Dérive de fréquence et effet DDQ

Dans cette section, une nouvelle classe de paramètres de contrôle de l'effet DDQ est explorée. Il s'agit d'une dérive de fréquence (en anglais : frequency chirp). Cette fréquence peut être celle de l'onde porteuse du champ laser ou une fréquence entrant dans la représentation de l'enveloppe temporelle de l'impulsion. Dans le cas de la dérive de la fréquence de l'onde porteuse, on considère une variation linéaire de celle-ci à partir d'une valeur centrale  $\omega_0$ , de forme

$$\omega(t) = \omega_0 + \beta t \quad (3.10)$$

Comme la fréquence du laser est un des paramètres de contrôle important de l'effet DDQ, on s'attend à ce qu'il en soit de même pour la dérive de cette fréquence, c'est-à-dire qu'elle peut affecter la synchronisation entre le mouvement des paquets d'ondes et le champ de force dynamique sous-jacente à l'effet DDQ.

#### Résultats : Dérive de fréquence IR de l'onde porteuse

On a d'abord effectué des calculs pour un champ continu de fréquence centrale  $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ , et d'intensité  $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . La figure 3.2 rappelle la dépendance de la dynamique moléculaire, reflétée par la variation de  $P_{Liée}(t)$  avec le temps, sur la phase absolue du laser pour le cas où la fréquence n'est pas modulée, soit avec  $\beta = 0$  dans eq.(3.10)).

Deux valeurs de  $\beta$ , correspondant à une dérive de fréquence dans les deux sens, spécifiquement  $\beta = \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}/fs$ , ont ensuite été considérées, donnant, d'après eq.(3.10), soit un accroissement ou une diminution linéaire de la fréquence du champ dans le temps, figure 3.3.

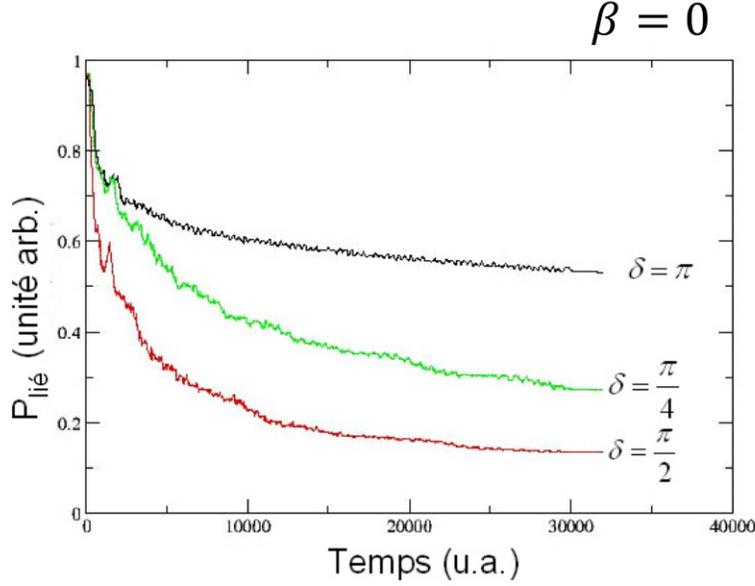


FIGURE 3.2 – Évolution temporelle de la probabilité  $P_{Liée}(t)$  que l'ion moléculaire  $H_2^+$  reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à  $\omega = 943 \text{ cm}^{-1}$ , sans dérive de fréquence ( $\beta = 0$ ), et de phase absolue  $\delta = \pi$ , (courbe en noir),  $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en rouge) et  $\delta = \frac{\pi}{4}$  (courbe en vert).

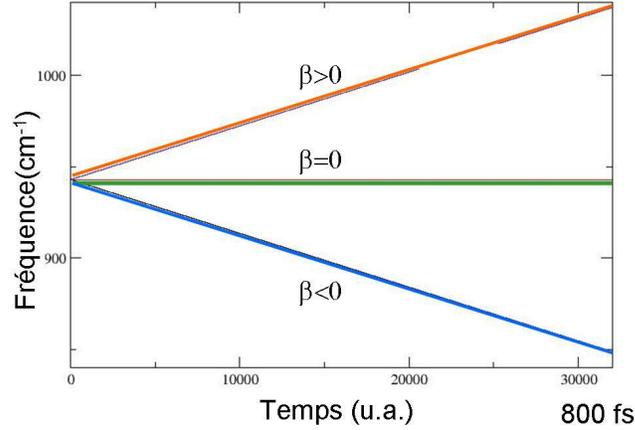


FIGURE 3.3 – Fonction de dérive de fréquence,  $\omega(t)$ , (eq.(3.10)), utilisée pour les expériences numériques avec un champ laser continu de fréquence centrale  $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ . Le graphe en rouge est pour  $\beta = 0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ , celui en vert pour  $\beta = 0$ , et celui en bleu pour  $\beta = -0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ .

La figure 3.4 montre les résultats pour le cas d'une dérive de fréquence négative ( $\beta = -0.2 \text{ cm}^{-1}/\text{fs}$ ). L'observation principale est que, à cette intensité, le système se dissocie bien plus dans ce cas,

$$\beta = -0.2 \text{ cm}^{-1} / \text{fs}$$

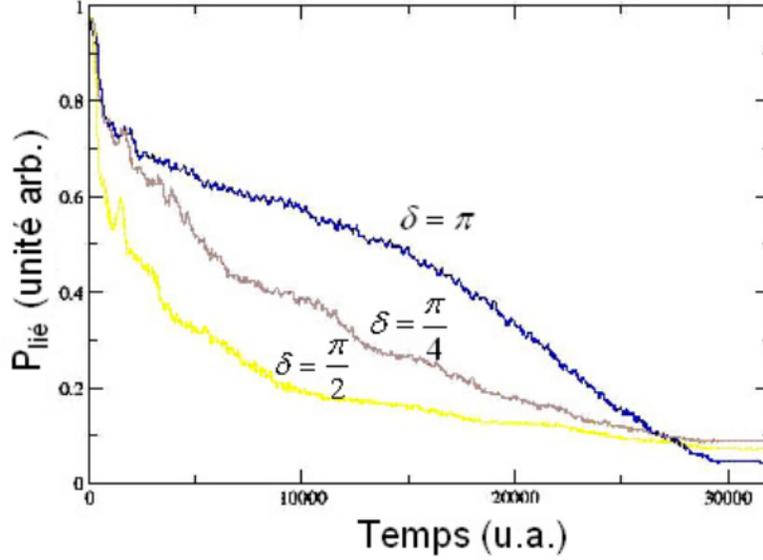


FIGURE 3.4 – Évolution temporelle de la probabilité  $P_{\text{Liée}}(t)$  que l'ion moléculaire  $H_2^+$  reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à  $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ , avec une dérive de fréquence négative ( $\beta = -0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ ), et de phase absolue  $\delta = \pi$ , (courbe en bleu),  $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en jaune) et  $\delta = \frac{\pi}{4}$  (courbe en brun).

peu importe la valeur de la phase absolue ( $\delta$ ) du champ laser.

Par contre, dans le cas où la fréquence du laser est modulée positivement ( $\beta = 0.2 \text{ cm}^{-1} / \text{fs}$ , cf. figure 3.5), seule une faible augmentation du piégeage par effet DDQ est observée. Plus précisément, dans le cas  $\delta = 0$ , la valeur de  $P_{\text{Liée}}(t_f)$  se stabilise plus vite, vers  $t = 10000 \text{ u.a.}$ , pour donner un plateau net à  $\simeq 62 \%$ . Avec  $\beta = 0$ , figure 3.2  $P_{\text{Liée}}(t_f)$  décroît continûment et graduellement jusqu'à la valeur finale  $\simeq 57 \%$  à  $t_f (= 30000 \text{ u.a.})$ . Dans le cas dissociatif,  $\delta = \pi/2$ ,  $P_{\text{Liée}}(t_f)$  se stabilise plus vite avec  $\beta > 0$  aussi, pour donner un plateau net à  $\simeq 19 \%$ , légèrement plus élevé que la valeur finale pour le même cas mais avec  $\beta = 0$ .

Les résultats pour  $\beta = -0.2 \text{ cm}^{-1} / \text{fs}$ , figure 3.4 peuvent s'expliquer par le ralentissement du mouvement des deux surfaces d'énergie potentielle (voir la figure 2.3) quand  $\omega$  est ainsi modulée. Si l'on suppose que l'effet DDQ, spécifiquement la tendance de contrer la dissociation dans le cas  $\delta = \pi$ , est dû à la synchronisation de la fermeture de la barrière (la porte) à la dissociation avec l'arrivée des composantes les plus rapides du paquet d'ondes, alors on comprendrait facilement pourquoi ce ralentissement cause une dissociation forte dans ce cas. La même hypothèse permet de comprendre pourquoi une dérive de fréquence positive,  $\beta = +0.2 \text{ cm}^{-1} / \text{fs}$ , cause un léger accroissement du piégeage : la fermeture plus tôt de la porte à la dissociation permet de piéger des composantes de vitesse plus élevées, qui se

trouveraient parmi les trentaines de % de population échappée normalement (c.à.d. à  $\omega = \omega_0$ ) dans ces conditions ( $\delta = \pi$ ).

En dépit de cette compréhension, qui peut nous apporter une satisfaction intellectuelle d'un certain degré, les résultats de cette première expérience avec les dérives de fréquence sont un peu décevants, quand l'on pense à un objectif de contrôle, car avec une dérive de fréquence dans un sens (figure 3.4), l'effet DDQ est défait complètement, le contraste piégeage/dissociation ayant disparu complètement, et dans l'autre sens on n'a qu'un gain modeste, presque insignifiant dans ce contraste. L'idée de modifier légèrement les conditions de synchronisation pour rendre le cas piégeant plus piégeant, le cas dissociatif plus dissociatif, ignore le fait qu'à long terme, la dynamique verra les paquets d'ondes s'élargir, et les cohérences fortement modifiées par rapport à celles existant dans le paquet d'ondes initial. Tout cela pourra conduire à une désynchronisation totale entre le mouvement moléculaire et le mouvement de ces surfaces engendrées par le champ. Notons que, avec  $\beta = \pm 0.2 \text{ cm}^{-1} / \text{fs}$ , la fréquence varie seulement de  $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$  sur un cycle optique de  $\omega_0$ , mais cette variation va jusqu'à  $\pm 70 \text{ cm}^{-1}$  sur le temps d'évolution totale considéré dans ces calculs, qui est de dix cycles optiques.

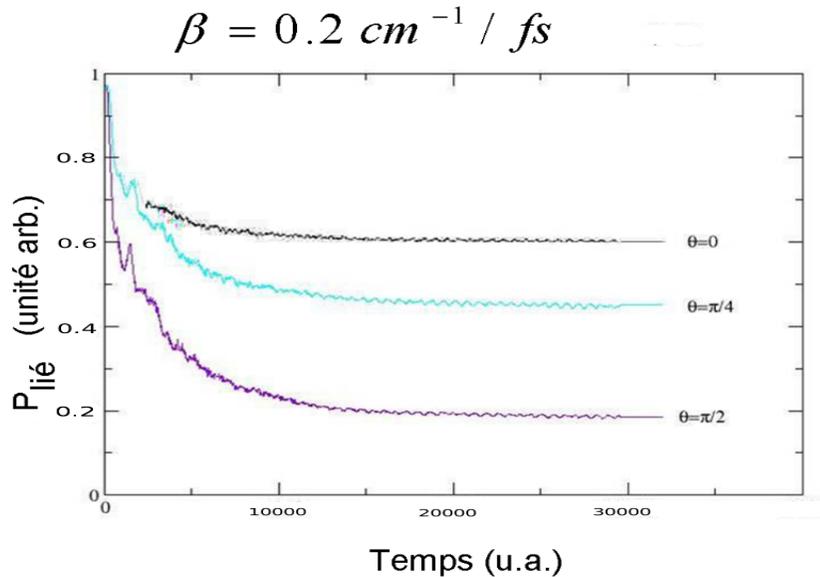


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle de la probabilité  $P_{lié}$  que l'ion moléculaire  $H_2^+$  reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à  $\omega_0 = 943 \text{ cm}^{-1}$ , avec une dérive de fréquence positive ( $\beta = 0.2 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ ), et de phase absolue  $\delta = \pi$ , (courbe en noir),  $\delta = \frac{\pi}{2}$ , (courbe en violet) et  $\delta = \frac{\pi}{4}$  (courbe en bleu clair).

## Résultats : Dérive de fréquence IR de l'enveloppe d'un champ UV-Visible

Réalisant que notre compréhension de l'effet DDQ est vraiment bonne seulement à temps court, nous avons voulu comprendre l'effet de la dérive de la fréquence sur le phénomène DDQ pour des temps de pulses de l'ordre de l'échelle de temps du mouvement vibrationnel de la molécule elle-même. Pour ce faire, nous avons utilisé un champ laser UV-Vis ( $\omega$ ) pulsé par une enveloppe qui, en principe, serait répétée périodiquement avec une fréquence ( $\Omega(t)$ ) dans l'infrarouge et qui est donc elle-même très courte (de l'ordre de 25 fs, cf. figure 3.6).

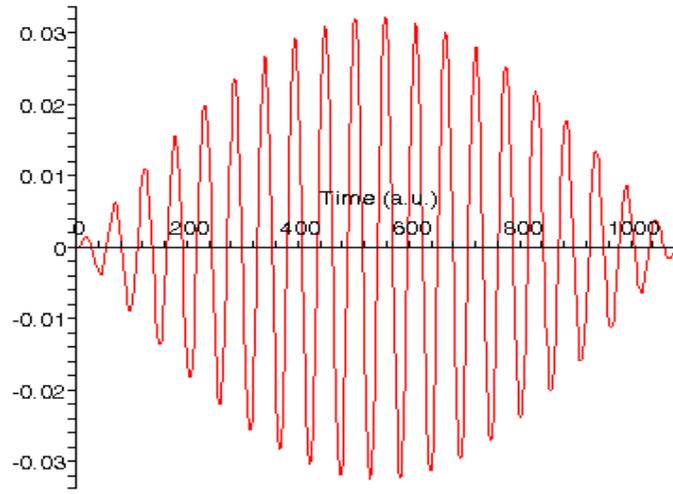


FIGURE 3.6 – Exemple d'un pulse avec une fréquence du champ porteur  $\omega = 400 \text{ nm}$  et une fréquence de répétition du pulse de  $\Omega_0 = 635 \text{ cm}^{-1}$  (cette fréquence étant non modulée).

$$E(t) = E_0 \cos(\Omega(t)t + \delta) \cos(\omega t) \quad (3.11)$$

On a, dans un premier temps, analysé l'effet de la modulation de la fréquence de l'enveloppe,  $\Omega(t)$ , maintenue dans l'infrarouge. Cette expérience numérique est basée sur l'idée suivante : supposons qu'avec  $\delta = \pi$ , un champ de fréquence  $\Omega = \Omega_0$  est synchronisé pour donner lieu à un piégeage optimal de la composante de vitesse  $\nu_{max}$  (ou d'impulsion) majeur (de plus grande probabilité) du paquet d'ondes initial. Des travaux de C. Lefebvre ont par exemple, établi  $\Omega_0$  à  $635 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\hbar\omega = 3 \text{ eV}$  ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Cette composante majeure arrivera à la barrière d'énergie potentielle au temps  $t_c = \frac{\pi}{2\Omega_0}$ . Alors, lorsqu'on introduit une modulation de fréquence selon l'équation 3.12 (cf. figure 3.7)

$$\Omega(t) = \Omega_0 + \beta(t - t_c) \quad (3.12)$$

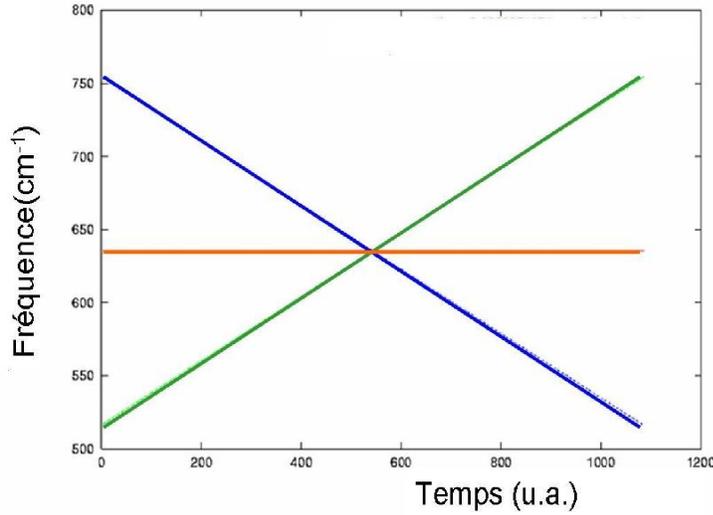


FIGURE 3.7 – Fonction de modulation de la fréquence de répétition du pulse ( $\Omega(t)$ ) utilisée pour les expériences numériques d'un champ laser pulsé (vert  $\beta = 8 \frac{cm^{-1}}{fs}$ , rouge  $\beta = 0$  et bleu  $\beta = -8 \frac{cm^{-1}}{fs}$ )

avec un paramètre  $\beta$  négatif ( $\beta = -0.2 \text{ cm}^{-1}/fs$ ), les parties du paquet d'ondes correspondant à des composantes de vitesses plus élevées arrivant plus tôt à la barrière d'énergie potentielle, verront celles-ci se fermer plus tôt aussi, c'est-à-dire qu'elles seraient synchronisées (pour un piégeage optimal) avec la partie de la droite  $\Omega(t)$  avec  $t < t_c$ , où  $\Omega(t < t_c) > \Omega_0$ . De même, les parties du paquet d'ondes ayant des composantes de vitesse plus lentes arrivent plus tard à la région de la barrière, et seront bien synchronisées avec la portion de la droite  $\Omega(t)$  avec  $t > t_c$ , où  $\Omega(t > t_c) < \Omega_0$ . Selon ce raisonnement une modulation de fréquence négative augmentera le piégeage, tandis que pour une modulation de fréquence positive, le contraire se produira, et la probabilité de dissociation augmentera.

La figure 3.8 montre les résultats des calculs de paquet d'ondes dans ce cas, (avec  $\hbar\omega = 3 \text{ eV}$  correspondant à  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\Omega_0$  à  $635 \text{ cm}^{-1}$ ,  $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), où l'on peut voir un peu cet effet de synchronisation fine. Sans dérive de  $\Omega$ , le piégeage est de 35%. Cette probabilité est montée de  $\simeq 1 \%$  avec une dérive positive ( $\beta = 8 \frac{cm^{-1}}{fs}$ ) de  $\Omega$ . Elle diminue par la même quantité avec une dérive négative,  $\beta = -8 \frac{cm^{-1}}{fs}$ .

Si on se rappelle que la seule confirmation expérimentale de l'effet DDQ [39] en est une dans ce régime (champ UV-Vis, à  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , synchronisation avec l'enveloppe du pulse plutôt), qui permet de penser qu'une situation de piégeage peut être réalisée expérimentalement en

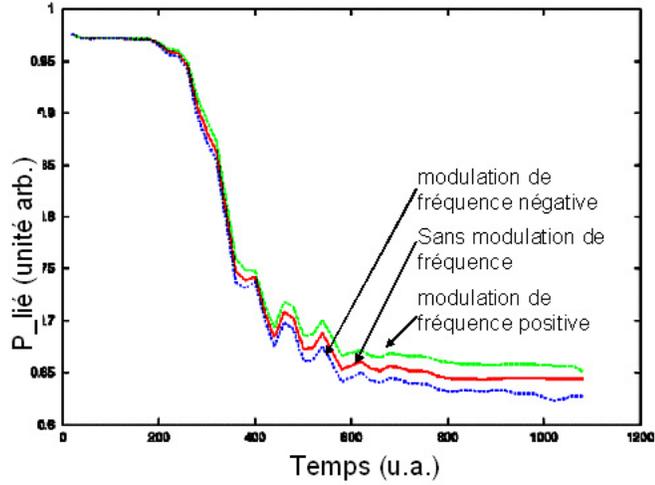


FIGURE 3.8 – Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié ( $P_{lié}$ ) pour l'ion moléculaire  $H_2^+$  soumis à un champ pulsé ( $\Omega_0 = 635 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega = 400 \text{ nm}$ ) avec modulation la fréquence de répétition du pulse (vert  $\beta = 8 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ , rouge  $\beta = 0$  et bleu  $\beta = -8 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{fs}}$ ).

opposition avec une de dissociation forte, ce résultat, modeste soit-il, est significatif, car il démontre que

1. la compréhension de la physique en terme de synchronisation paquet-d'ondes/champ est correcte
2. une optimisation du contraste (observable) de l'effet DDQ dans ce régime UV-Vis est possible avec une dérive de fréquence (de répétition théorique) de l'enveloppe du pulse.

Il reste à comprendre, (et cette compréhension en soi est fondamentalement intéressante), comment la dynamique serait affectée si la modulation dans le temps porte sur la fréquence de l'onde porteuse  $\omega$ , qui se trouve ici dans l'UV-Vis, c'est-à-dire si le champ plutôt est de la forme

$$E(t) = E_0 \cos(\Omega t) \cos(\omega(t)t + \delta) \quad (3.13)$$

avec le même type de fonction de dérive de fréquence qu'à l'équation 5.12f, c.à.d.

$$\omega(t) = \omega_0 + \beta t \quad (3.14)$$

Comme un champ UV-Vis est dans le régime des hautes fréquences, c'est l'image de la molécule habillée qui s'impose. La figure 3.10 présente les surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental et le premier état excité habillés par  $n$  et  $n - 1$  photons ( $\hbar\omega_0 = 3 \text{ eV}$ , soit  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) respectivement, c.à.d. dans un seul bloc Floquet. en fait, la figure montre, en vert, les deux courbes d'énergie potentielle des deux états déplacées par l'énergie d'un nombre

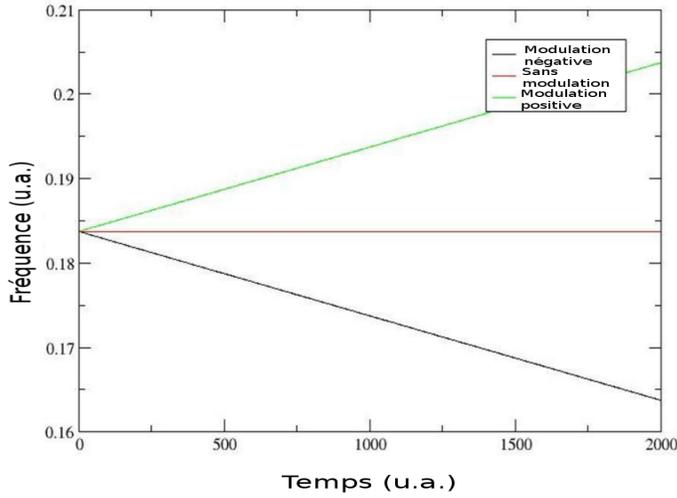


FIGURE 3.9 – Fonction de modulation de fréquence de la fréquence du champ porteur ( $\omega(t)$ ) utilisée pour les expériences numériques d'un champs laser pulsé (vert  $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ , rouge  $\beta = 0$  et noir  $\beta = 0.54 \frac{eV}{f_s}$ )

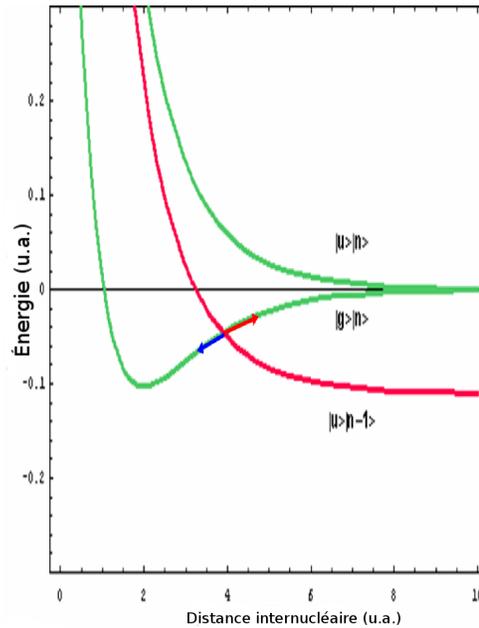


FIGURE 3.10 – Surface d'énergie potentielle pour l'état fondamental et le premier état excité habillés par  $n$  photons, et celle du premier état excité habillé par  $n - 1$  photons, ainsi que l'effet de la modulation de fréquence sur le croisement à 1 photons

$n$  quelconque de photons, et en rouge, celle de l'état excité habillé par  $n - 1$  photons. Le croisement entre cette surface (état excité ( $\Sigma_u$ ) habillé par  $n - 1$  photons) et la surface d'énergie potentielle fondamentale ( $\Sigma_g$ ) habillée par  $n$  photons est appelé croisement à 1 photon. On a

déjà expliqué que ce croisement est associé à la dissociation par relâchement de liaison (*Bond Softening*) de la molécule après absorption d'un photon. Tant que ce croisement ( $R_x$ ) est à droite de la géométrie d'équilibre ( $R_e$ ), cet effet de relâchement de liaison serait plus important plus  $R_x$  est proche de  $R_e$ , car la barrière d'énergie potentielle qui s'y ouvre, une fois le couplage entre ces états habillés est diagonalisé, s'offre alors plus aux états vibrationnels de plus basse énergie, qui domine la distribution Franck-Condon du paquet d'ondes initial.

Sur la figure 3.10, les flèches en rouge et en bleue indiquent le mouvement de ce croisement à 1 photon engendré par la modulation de la fréquence UV-Vis. On peut voir que  $R_x$  se déplace vers des distances internucléaires plus grandes lorsque la dérive de fréquence est négative. On s'attend donc à ce que l'effet de ce déplacement serait d'augmenter le piégeage vibrationnelle, car la probabilité de dissociation à travers ce croisement à 1 photon diminuera. Une dérive de fréquence positive aura l'effet exactement contraire, c'est-à-dire qu'elle déplacera  $R_x$  vers des distances internucléaires plus faibles, faisant augmenter la probabilité de dissociation. La figure 3.11 présente les résultats pour ce cas avec  $\hbar\omega_0 = 3 \text{ eV}$ , et  $\omega$  modulée selon l'équation (3.14).

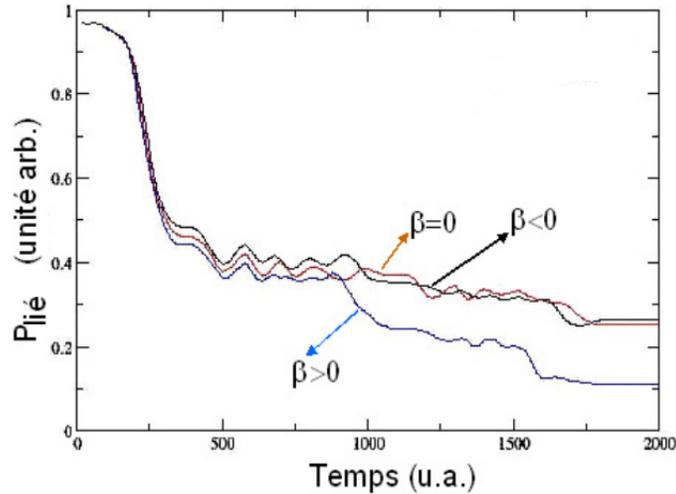


FIGURE 3.11 – Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié ( $P_{liée}$ ) pour l'ion moléculaire  $H_2^+$  soumis à un champ pulsé ( $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_0 = 400 \text{ nm}$ ) avec modulation la fréquence du champ porteur (noir  $\beta = 0.54 \frac{\text{eV}}{\text{fs}}$ , rouge  $\beta = 0$  et bleu  $\beta = 0.54 \frac{\text{eV}}{\text{fs}}$ ).

On voit que, en gros, la probabilité  $P_{liée}$  que le système reste lié en fonction du temps pour ce type de dérive de fréquence UV-Vis suit assez bien les tendances prédites sur la base du schéma de déplacement de  $R_x$  montré à la figure 3.10. Avec une dérive positive de  $\omega$ , on observe une bonne diminution de  $P_{liée}(t_f)$ , qui passe de 0.3 à 0.1 (de 30 à 10 %). Par contre, dans le cas

d'une dérive de fréquence négative, si une augmentation de  $P_{liée}(t_f)$  était trouvée, celle-ci est très faible. Avec le déplacement de  $R_x$  vers des valeurs plus grandes, le point de croisement est poussé à un niveau plus élevé sur l'échelle d'énergie, en effet. Mais, comme le moment de transition  $\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$  augmente avec  $R$ , l'ouverture en énergie au décroisement augmente aussi, de sorte à continuer à permettre la dissociation à partir des mêmes états vibrationnels pertinents du paquet d'ondes Franck-Condon. Le résultat net est que la dérive de fréquence négative ne produit pratiquement pas de changement dans  $P_{liée}(t_f)$ .

Il est à noter qu'en faisant varier la fréquence dans le temps selon eq.(3.14), avec  $\omega_0$  dans l'UV-Vis, on est en train de jouer sur le positionnement du croisement à un photon,  $R_x$ , et de l'ouverture (energy gap), ou la barrière, qui s'y crée, par rapport à la position des niveaux vibrationnels de la molécule sans champ. Il n'y est pas question d'une synchronisation quelconque dans le temps. C'était seulement au niveau de la dérive de la fréquence  $\Omega$  de l'enveloppe (considérée décrite par une fonction périodique) que cette idée de synchronisation apparaît.

### 3.3 Optimisation de l'effet DDQ : Conditions de synchronisation optimale molécule/champ

Pour le champ laser à  $\lambda = 10.6\mu$  considéré dans le travail original sur l'effet DDQ[34], la demi-période d'oscillation du champ laser est comparable à la période vibrationnelle  $T_{vib}^{H_2^+}$  de la molécule, ( $H_2^+$ ). Il est tentant d'identifier  $T_{vib}^{H_2^+}$ , du moins dans une estimation grossière de sa grandeur, avec la période d'oscillation de la molécule dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. C'est ce qui était implicitement fait dans les travaux précédents. Ceci est bon au voisinage du niveau vibrationnel fondamental.

Hors, lors de l'ionisation Franck-Condon, plusieurs états vibrationnels excités sont peuplés, et la période vibrationnelle effective ( $T_{vib}^{eff}$ ) devrait être déterminée de façon plus exacte, en tenant compte de cette excitation vibrationnelle initiale. La figure 3.12 montre comment se comporte, en fonction du temps, la valeur moyenne de la distance internucléaire  $R$ , évaluée avec un paquet d'ondes initialement défini par une transition Franck-Condon, ( $\psi_{FC}$ ), puis propagé en l'absence du champ sur le potentiel  $\epsilon_g(R)$  de l'état fondamental  $\sigma_g$ , ( $\hat{U}_g$  est le propagateur sur ce potentiel).<sup>1</sup>

$$\langle R \rangle = \langle \psi_{FC} | \hat{U}_g^{-1}(t, 0) R \hat{U}_g(t, 0) | \psi_{FC} \rangle \quad (3.15)$$

La période vibrationnelle effective mesurée sur cette trajectoire de  $\langle R \rangle (t)$  est

$$T_{Vib}^{eff} = (27.2 - 9.2) f.s. = 18 f.s. \quad (3.16)$$

Rappelons que pour avoir un effet DDQ fort, l'amplitude du champ laser doit être, en valeur absolue, à son maximum pour avoir une dissociation complète, (et nulle pour avoir un piégeage vibrationnel), alors que le paquet d'ondes arrive à un point de rebroussement à droite de la géométrie d'équilibre, correspondant à un maximum dans  $\langle R \rangle (t)$ . (Ce point de rebroussement sera désigné  $R_d$  dans ce qui suit. Notons qu'il varie avec l'énergie moyenne du paquet d'ondes).

#### 3.3.1 Synchronisation au premier point de rebroussement

##### Modèle et paramètres du champ laser IR

Considérons ce qui se passe dans une période  $T_{vib}$ , après la formation de  $H_2^+$  à  $t = 0$ . À  $t = T_{vib}/2$ , en l'absence du champ IR, le paquet d'ondes, ou plutôt son centre  $\langle R \rangle$  aurait atteint  $R_d$ . Si à ce moment là, le champ IR (qui est en fait en action) est à un maximum, démarrant avec une valeur nulle à  $t = 0$ , ce qui correspond à  $\delta = \pi/2$ , soit donc si le temps  $t$

---

1. Il est à noter que cette trajectoire est celle du paquet d'ondes dans l'évolution libre de l'ion moléculaire après sa formation. Elle est à être distinguée de la trajectoire montrée à la figure 2.5 du centre du paquet d'ondes forcé par le champ IR.

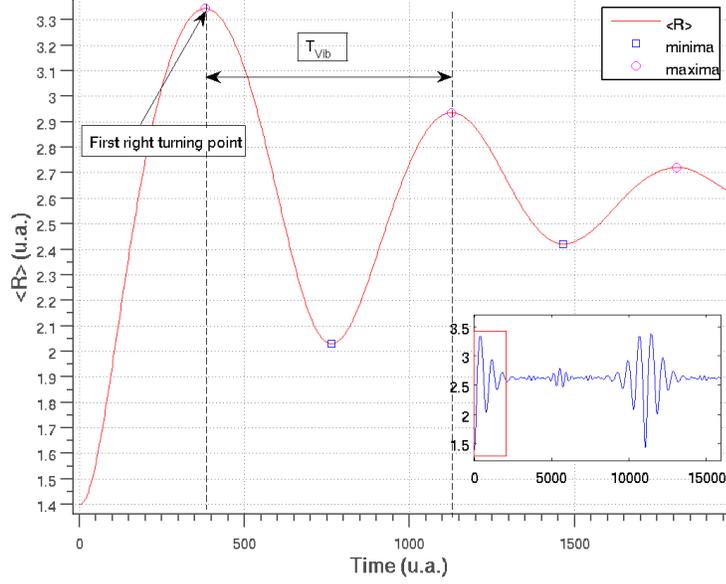


FIGURE 3.12 – Valeur moyenne de la distance internucléaire de  $H_2^+$  pendant une dynamique sans champ sur la surface d'énergie potentiel fondamentale. La figure insérée montre la dynamique sur une échelle de temps plus grande.

précité ( $t = T_{vib}/2$ ) est aussi égal à  $T_L/4, 3T_L/4, 5T_L/4, (2p + 1)T_L/4, p \in \mathbb{N}$ , alors on aurait une dissociation forte, puisque le paquet d'ondes verra la barrière à la dissociation s'ouvrir quand il y arrive. Dans le cas où la phase absolue du champ IR est  $\delta = n\pi, n = 0, 1, 2, \text{etc}$ , ce qui veut dire que le champ est à un maximum au temps initial, les mêmes conditions impliquent qu'à  $t = T_{vib}/2$ , la barrière est fermée, et il y aura piégeage vibrationnel.

On voit donc que le laser idéal pour donner un contraste optimal, entre une situation de piégeage et une de dissociation, devrait avoir une période de

$$T_L^{idéal} = \frac{2}{N} T_{vib}, \quad (3.17)$$

avec  $N = 1, 2, 3, 5$ . Ces paramètres de laser ne sont pas tous disponibles expérimentalement, cependant. Les paramètres des divers sources laser disponibles expérimentalement sont résumés dans le tableau 3.1. Les différences entre les valeurs idéales ( $\lambda^{idéal}$  et  $\omega_L^{idéal}$ ) et les valeurs expérimentalement accessibles sont données au tableau 3.2.

$\lambda = 10.6\mu$	$\lambda = 5.3\mu$	$\lambda = 3.2\mu$	$\lambda = 2.12\mu$
$\omega = 943\text{cm}^{-1}$	$\omega = 1887\text{cm}^{-1}$	$\omega = 2830\text{cm}^{-1}$	$\omega = 4717\text{cm}^{-1}$
$T = 35.4\text{fs}$	$T = 17.7\text{fs}$	$T = 11.8\text{fs}$	$T = 7.1\text{fs}$
$I = 5X10^{13} \frac{W}{\text{cm}^2}$	$I = 3X10^{13} \frac{W}{\text{cm}^2}$	N.A.	$I = 5X10^{14} \frac{W}{\text{cm}^2}$

TABLE 3.1 – Différents paramètres laser possibles.

N	$\lambda_L^{ideal}(\mu m)$	$\lambda_L^{exp}(\mu m)$	$\omega_L^{ideal}(cm^{-1})$	$\omega_L^{exp}(cm^{-1})$
1	10.82	10.60	924.03	943.40
2	5.41	5.30	1848.07	1886.79
3	3.61	3.20	2772.10	2830.19
5	2.16	2.12	4620.17	4716.98

TABLE 3.2 – Paramètres d’un laser idéal comparé avec les paramètres expérimentalement disponibles.

En plus du choix de la fréquence (de l’onde porteuse) du champ laser incident, via eq.(3.17), la considération de la trajectoire de  $\langle R \rangle$  peut aussi nous aider à choisir la valeur optimale du délai  $\tau$  entre l’impulsion XUV ionisante et le champ infrarouge, considéré maintenant pulsé. Au chapitre précédent, sur la figure 2.5 (ou la figure 2.1), le champ IR est strictement continu et le temps d’action de l’impulsion XUV est défini par rapport à la période de champ IR. Ici,  $\tau$  représentera un vrai délai entre deux impulsions de durées finies (celle de l’impulsion XUV est considérée infinitésimale). Remplaçant le champ CW de la figure par une impulsion rectangulaire, au sein de laquelle le champ IR se comporte comme un champ continu, et en considérant ce champ continu partout (donc il commence par zéro et s’annule à la fin de l’impulsion), on peut convenir que  $\tau$  est le temps séparant le pulse XUV du début de l’impulsion IR, et choisir la valeur de  $\tau$  selon les deux cas piégeant et dissociatif comme suit :

1. **Cas piégeant (liant)** : Si le paquet d’onde approchait la région de dissociation ( $\langle R \rangle$  atteignait  $R_d$ ) au temps  $t_1$ , lorsque l’intensité du champ est nul, alors la dissociation serait minimisée. Cette situation se produit lorsque

$$t_1 = \tau + \frac{T_L}{2} = \frac{T_{vib}}{2} \quad (3.18)$$

$$\tau = \frac{T_{vib}}{2} - \frac{T_L}{2} \quad (3.19)$$

2. **Cas dissociatif** : Si par contre, au temps  $t_1$  quand le paquet d’onde approchait la région de dissociation ( $\langle R \rangle$  atteignait  $R_d$ ), l’amplitude du champ est, en valeur absolue, à un maximum, alors la dissociation serait maximisée. Cette situation se produit lorsque

$$t_1 = \tau + \frac{T_L}{4} = \frac{T_{vib}}{2} \quad (3.20)$$

$$\tau = \frac{T_{vib}}{2} - \frac{T_L}{4} \quad (3.21)$$

De la figure 3.12, on lit  $t_1 = 380.9 a.u.$ . La valeur de  $\tau$  pour les deux situations, ou cas piégeant et dissociatif, est présentée au tableau 3.3, avec  $T_L$  déterminée par eq.(3.17),  $T_{vib}^{eff} = 18 fs$ ,  $N$  indiqué à la première colonne du tableau. On indique pour rappel, la valeur de la fréquence idéale  $\omega_L^{ideal} = 2\pi/T_L$  à la deuxième colonne.

$N$	$\omega_L^{ideal} (cm^{-1})$	cas	$\tau$ (fs)
1	924.03	liant	-8.8
1		dissociatif	0.19
2	1848.07	liant	0.19
2		dissociatif	4.7
3	2772.10	liant	3.2
3		dissociatif	6.2
5	4620.17	liant	5.6
5		dissociatif	7.4

TABLE 3.3 – Valeur de  $\tau$  pour différentes valeurs des paramètres du laser selon la situation visée (cas liant ou dissociatif).

Pour explorer l'efficacité de l'effet DDQ avec ces paramètres, on a repris le calcul de paquet d'ondes détaillé à la section précédente, avec cette fois-ci une propagation en champ nul jusqu'à  $t = \tau$ , suivie d'une propagation en présence d'une impulsion laser de fréquence  $\omega_L^{ideal}$  d'une durée égale à  $3 T_{vib}$ . En fait pour chaque couple  $(\omega_L, \tau)$ , une série de calculs à des intensités variées a été conduite, afin de trouver la condition optimisant cette efficacité, mesurée par le contraste entre le cas piégeant et le cas dissociatif, soit par

$$\Delta P_{Liée} = P_{Liée}(liant) - P_{Liée}(diss.),$$

la différence entre la valeur de la probabilité de retrouver la molécule dans un état lié, donc non dissociée,  $P_{Liée}$ , obtenue à la fin de la propagation dans le cas piégeant et celle obtenue dans le cas dissociatif.

## Résultats

La figure 3.13 montre, en fonction de l'intensité  $I$  du champ,  $\Delta P_{Liée}$  pour chaque cas.

On note que (1) le contraste piégeage/dissociation ne dépasse pas 30 %, et (2) il atteint un maximum à une intensité  $I_{max}$  donnée pour chaque valeur de  $\omega_L$  (ou de  $T_L$ ). Les résultats sur ce contraste à l'intensité optimale sont résumés au tableau 3.4 pour les fréquences considérées.

$T_L$	$\omega_L^{ideal} (cm^{-1})$	$I_{max} (W/cm^2)$	$\Delta P_{Liée}$
$2T_{vib}$	924.03	$7 \times 10^{13}$	0.28
$T_{vib}$	1848.07	$1.1 \times 10^{14}$	0.20
$\frac{2}{3}T_{vib}$	2772.10	$1.3 \times 10^{14}$	0.27
$\frac{2}{5}T_{vib}$	4620.17	$2.3 \times 10^{14}$	0.21

TABLE 3.4 – Contraste optimale  $\Delta P_{Liée}$  entre le cas lié et le cas dissociatif pour chaque longueur d'onde (fréquence) considérée. L'intensité où ce contraste est obtenu est  $I_{max}$ , donnée à la deuxième colonne.

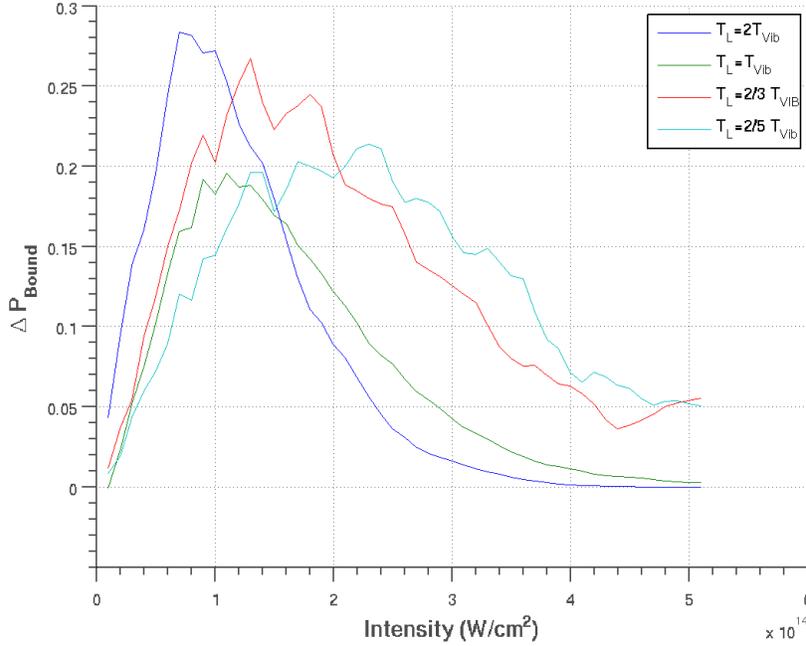


FIGURE 3.13 –  $\Delta P_{Liée}$  comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence  $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour  $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ ,  $N = 1$  (bleu foncé),  $N = 2$  (vert),  $N = 3$ , (rouge) et  $N = 5$  (bleu clair).

Regardons les résultats détaillés obtenus pour chaque cas, (spécifié par la valeur de  $N$  ou de  $\omega_L^{ideal}$ ), et à l'intensité optimale correspondante.

1.  $N = 1$ ,  $T_L = 2T_{Vib}$ ,  $\omega_L^{ideal} = 924.03 cm^{-1}$ ,  $I_{max} = 7 \times 10^{13} W/cm^2$

C'est le cas donnant lieu à la valeur la plus satisfaisante du contraste entre la situation dissociative, très efficace avec une probabilité de dissociation de 70 % ( $P_{diss} = 1 - P_{liée}$ ), à la fin du pulse à un cycle optique, et celle de piégeage, (probabilité de dissociation de 35 %). Notons que dans ce cas,  $\tau$  est négatif, et l'on a plutôt commencé la propagation du paquet d'ondes à  $t = 0$  sans la faire précéder d'une phase de propagation libre.

2.  $N = 2$ ,  $T_L = T_{Vib}$ ,  $\omega_L^{ideal} = 1848.07 cm^{-1}$ ,  $I_{max} = 1.11 \times 10^{14} W/cm^2$

$P_{diss} = 1 - P_{liée} \simeq 75\%$  dans le cas dissociatif vs.  $\simeq 55\%$  dans le cas piégeant, à la fin du pulse qui contient 3 demi de cycle optique.

3.  $N = 3$ ,  $T_L = 2/3T_{Vib}$ ,  $\omega_L^{ideal} = 2772.10 cm^{-1}$ ,  $I_{max} = 1.3 \times 10^{14} W/cm^2$

Ici,  $P_{diss} = 1 - P_{liée} \simeq 77\%$  dans le cas dissociatif et  $\simeq 50\%$  dans le cas piégeant. Le pulse contient 2 cycles optiques.

4.  $N = 5$ ,  $T_L = 2/5T_{Vib}$ ,  $\omega_L^{ideal} = 4620.17 cm^{-1}$ ,  $I_{max} = 2.3 \times 10^{14} W/cm^2$

$P_{diss} = 1 - P_{liée} \simeq 84\%$  dans le cas dissociatif et  $\simeq 63\%$  dans le cas piégeant. Le pulse contient 3 cycles optiques.

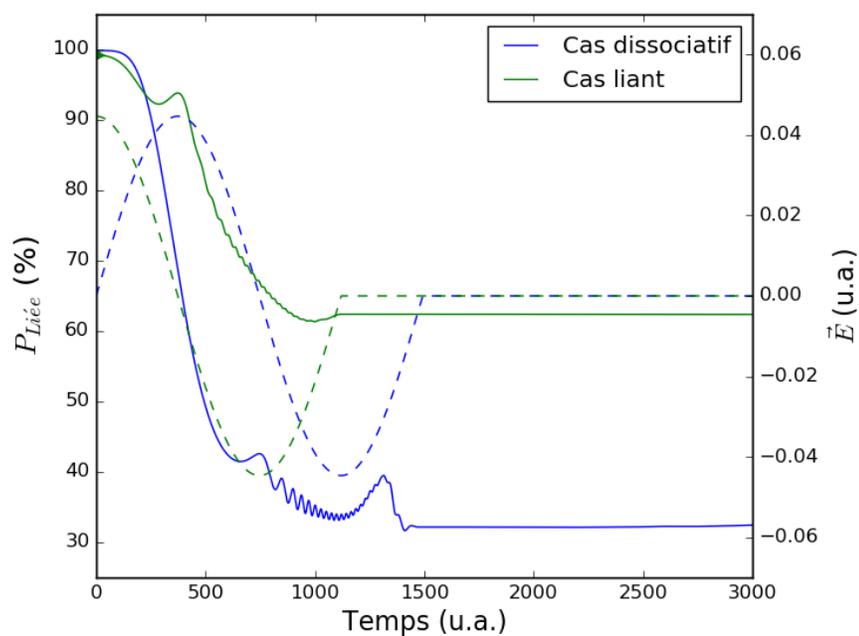


FIGURE 3.14 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = 2T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.13

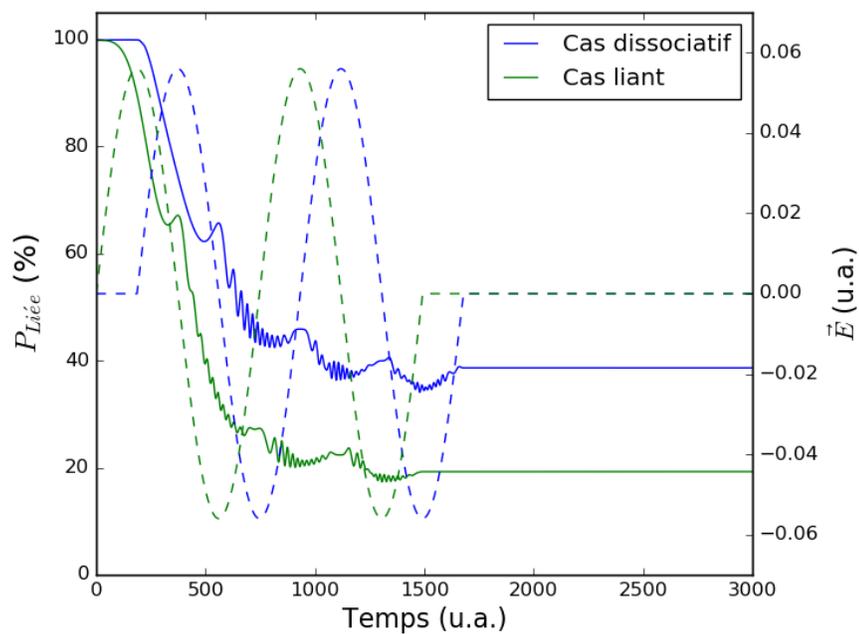


FIGURE 3.15 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.13

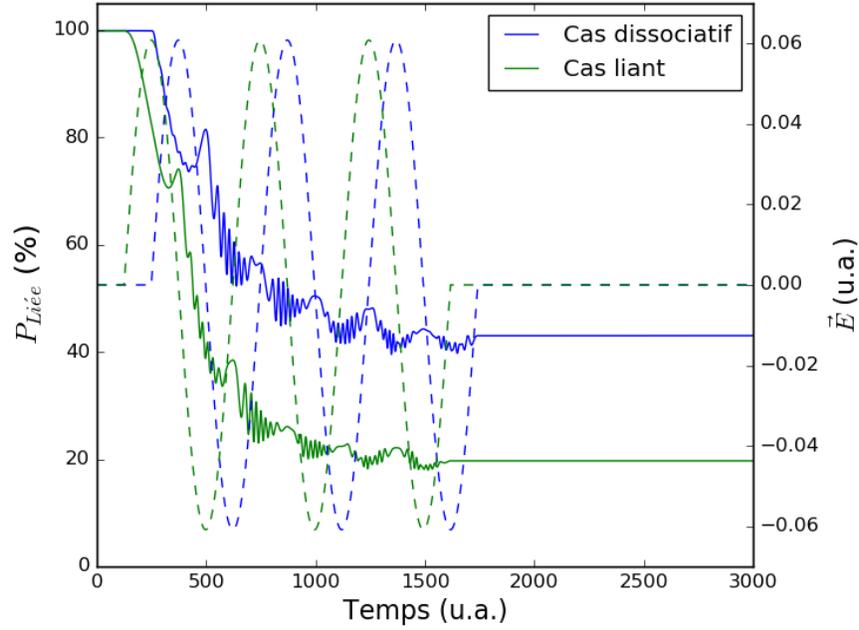


FIGURE 3.16 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = 2T_{Vib}/3$  présenté dans la figure 3.13

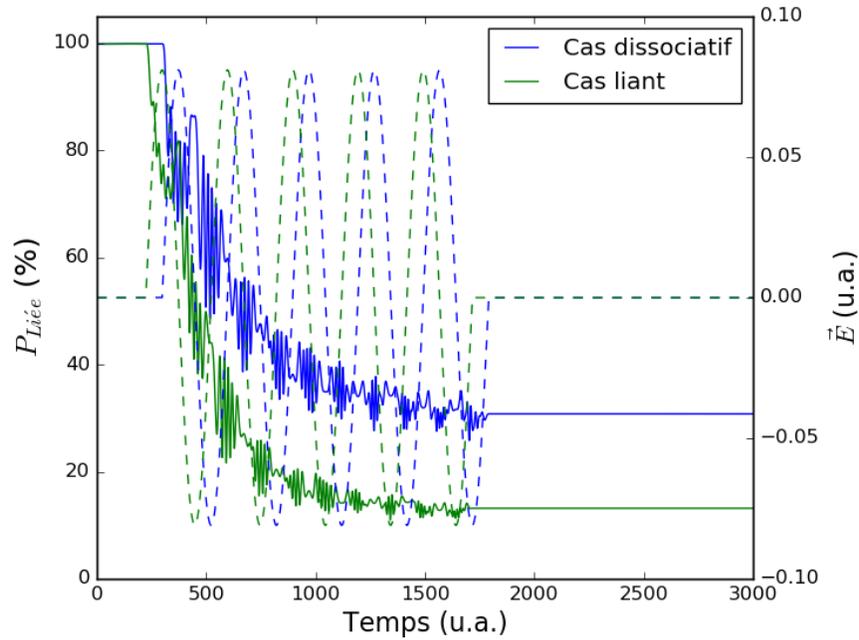


FIGURE 3.17 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = 2T_{Vib}/5$  présenté dans la figure 3.13

### 3.3.2 Synchronisation au sein de la première récurrence de $\langle R \rangle (t)$

La figure 3.12 ne montre qu'une partie de la trajectoire du paquet d'ondes moléculaire en l'absence du champ. En regardant l'évolution de  $\langle R \rangle (t)$  à des temps plus longs, on note des récurrences. Ce phénomène n'est pas surprenant, car après tout, le paquet d'onde est une somme cohérente d'états vibrationnels (états stationnaires associés à l'état électronique  $\sigma_g$ ) de l'ion moléculaire. La question qui se pose alors naturellement est à savoir si l'on n'aurait pas un meilleur contraste ou efficacité de l'effet DDQ, si l'on cherchait à synchroniser le champ IR avec le mouvement nucléaire en prenant appui sur un point de rebroussement  $R_d$  (suffisamment grand) de la première récurrence de  $\langle R \rangle (t)$ . Deux de ces points sont montrés sur la figure 3.18, et appartiennent à la structure récurrente à l'intérieur de la boîte rectangulaire rouge montrée dans l'encadré en bas de la figure. On les appellera premier et second point de rebroussement. Soit  $\tau_{rec}$  le point d'entrée de cette boîte.

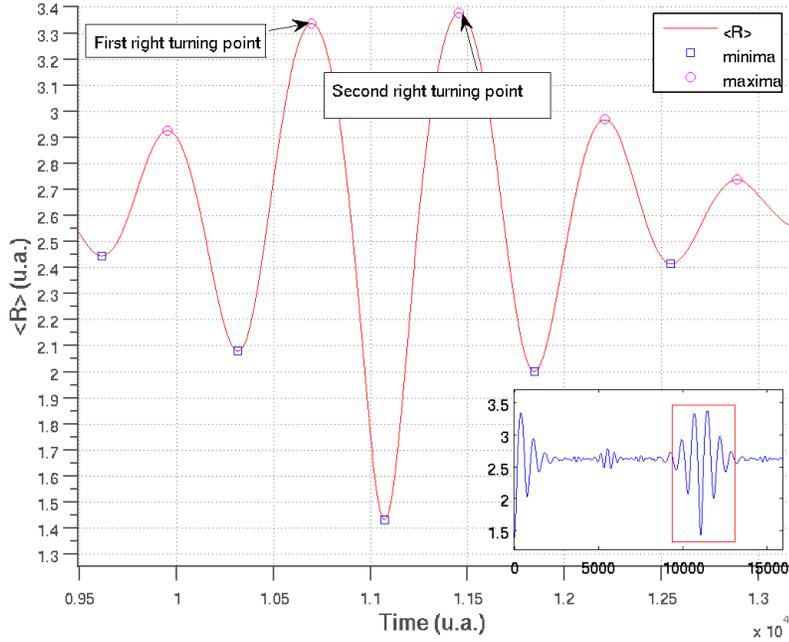


FIGURE 3.18 – Valeur moyenne de  $R$  pour la propagation sans champs lors de la récurrence. L'image inséré montre cette valeur pour une plus grande grille temporelle.

#### Modèle et paramètres

Avec une synchronisation au premier point de rebroussement, le paquet d'ondes approchera la porte à la dissociation au temps  $t_1 = 10695 \simeq \tau_0 + (3/2)T_{vib}$  tandis que  $t_1 = 11458$  u.a. pour le 2e point de rebroussement.

On remplace l'expression (ou plutôt la valeur) de  $t_1$  dans eq.(3.18) par ceci pour fixer le délai  $\tau$  (entre l'impulsion ionisante et l'impulsion IR) pour le cas piégeant, et dans eq.(3.20), pour

obtenir  $\tau$  assurant une situation de dissociation forte. Pour les mêmes valeurs de  $T_L$  (ou de  $\omega_L$ , que précédemment, la propagation de paquet d'ondes dans des conditions d'intensité variées du champ IR a été repris, toujours après une propagation libre de durée  $\tau$ , ici assurant que l'on entre dans la première récurrence de  $\langle R \rangle (t)$  sans champ.

### Résultats : synchronisation au premier point de rebroussement

Les résultats pour une synchronisation avec le premier point de rebroussement sont résumés à la figure 3.19.

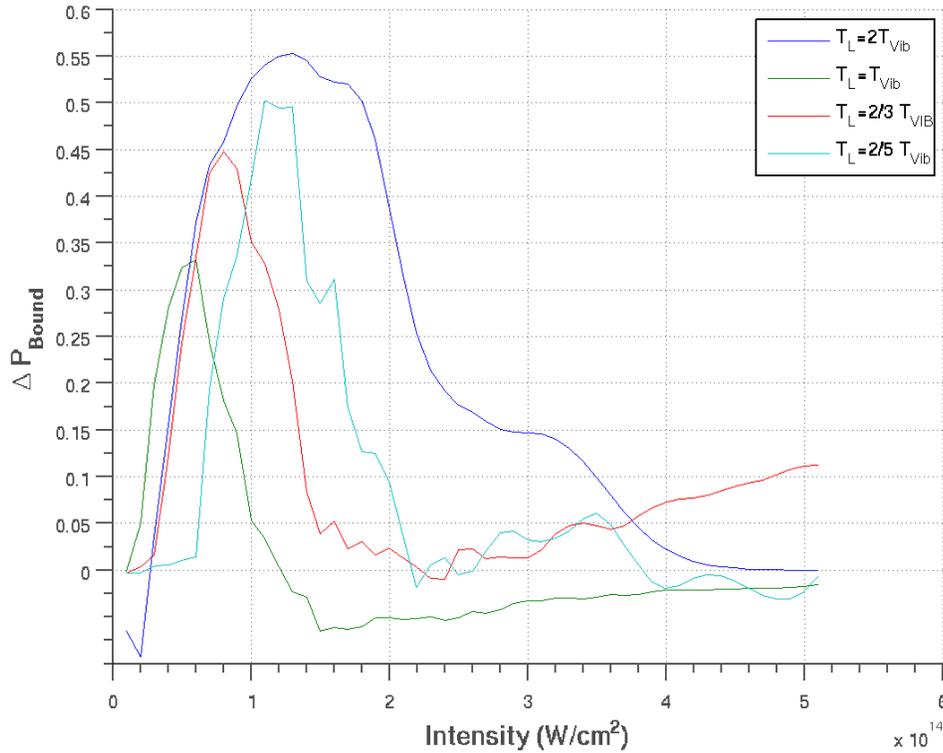


FIGURE 3.19 –  $\Delta P_{Liée}$  comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence  $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour  $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ ,  $N = 1$  (bleu foncé),  $N = 2$  (vert),  $N = 3$ , (rouge) et  $N = 5$  (bleu clair) pour la synchronisation au premier point de rebroussement.

La différentiation maximale entre le cas piégeant et le cas dissociatif, mesurée par  $\Delta P_{Liée}$  peut être lue à partir de la figure 3.19 pour chaque cas, à une intensité maximale propre à ce cas. Les valeurs de  $I_{max}$ ,  $\Delta P_{Liée}$  pour les différentes valeurs du rapport  $T_L/T_{vib}$  sont résumées au tableau 3.5.

On note que l'idée de synchronisation au sein de la première récurrence semble bonne, car elle donne un contraste plus marqué que dans la synchronisation avec les oscillations initiales de  $\langle R \rangle (t)$ , contraste qui atteint 55 % dans le cas  $N = 1, T_L = 2T_{vib}$ . Les détails de la

$T_L$	$I(W/cm^2)$	$\Delta P_{Liée}$
$2T_{Vib}$	$1.3 \times 10^{14}$	0.55
$T_{Vib}$	$6 \times 10^{13}$	0.33
$\frac{2}{3}T_{Vib}$	$8 \times 10^{13}$	0.45
$\frac{3}{5}T_{Vib}$	$1.1 \times 10^{14}$	0.50

TABLE 3.5 – Maximum de différenciation du  $P_{Liée}$  entre les cas dissociatif et liant pour différente intensité.

dynamique en temps résolu à  $I_{max}$  sont montrés aux figures 3.20, pour  $T_L = 2T_{Vib}$ , 3.21, pour  $T_L = T_{Vib}$ , 3.22, pour  $T_L = 2T_{Vib}/3$  et 3.23, pour  $T_L = 2T_{Vib}/5$ .

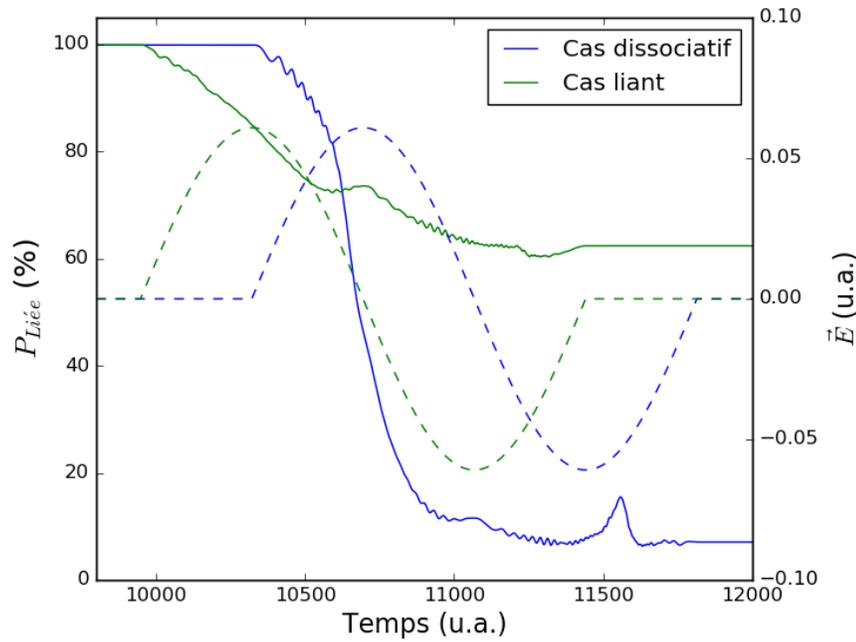


FIGURE 3.20 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant l'impulsion laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = 2T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.19

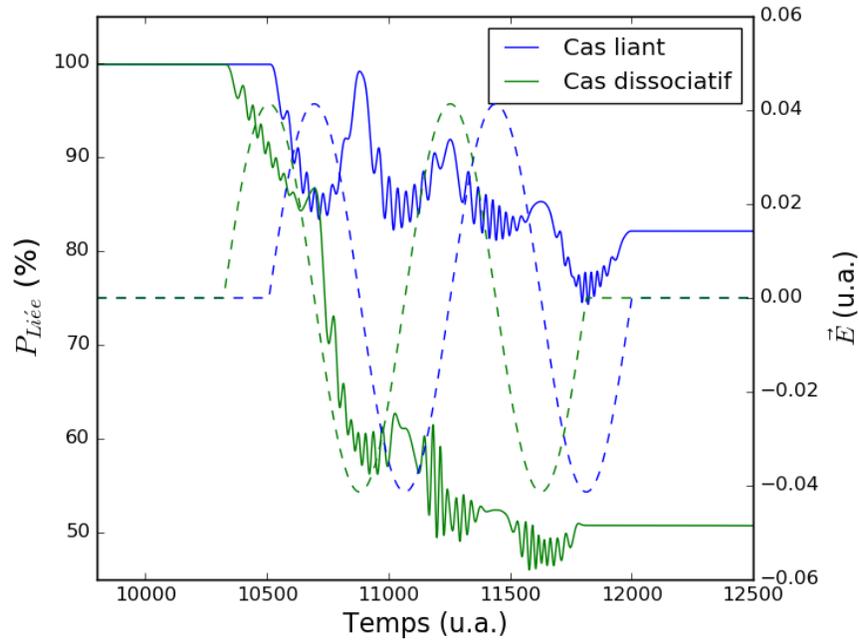


FIGURE 3.21 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant l’impulsion laser (trait pointillé) à l’intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.19

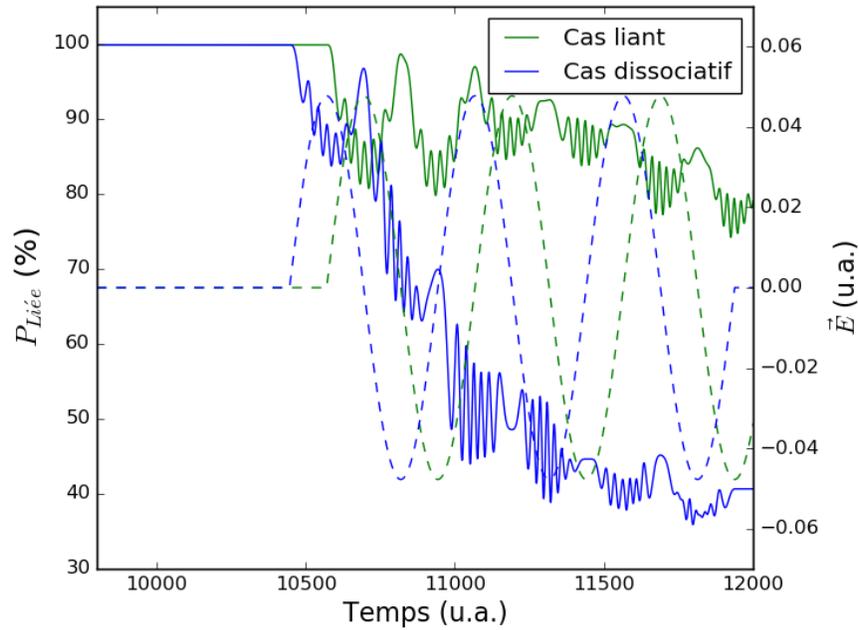


FIGURE 3.22 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant l’impulsion laser (trait pointillé) à l’intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = \frac{2}{3}T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.19

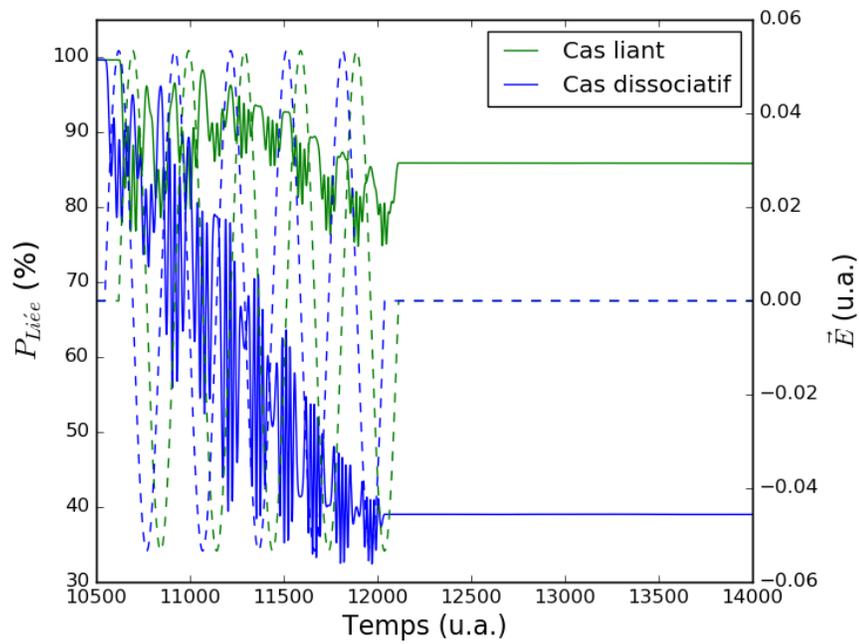


FIGURE 3.23 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant l’impulsion laser (trait pointillé) à l’intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = \frac{2}{5}T_{Vib}$  présenté dans la figure 3.19

## Résultats : synchronisation au deuxième point de rebroussement

Le second point de rebroussement, à  $t_1 = 11458$  u.a., donne des résultats intéressants, figure 3.24, avec un contraste optimal exalté à 85 % pour  $T_L = 2T_{vib}$ , ( $N = 1$ ). Par contre, le contraste optimal se détériore pour les autres cas, ne dépassant pas les 30 %.

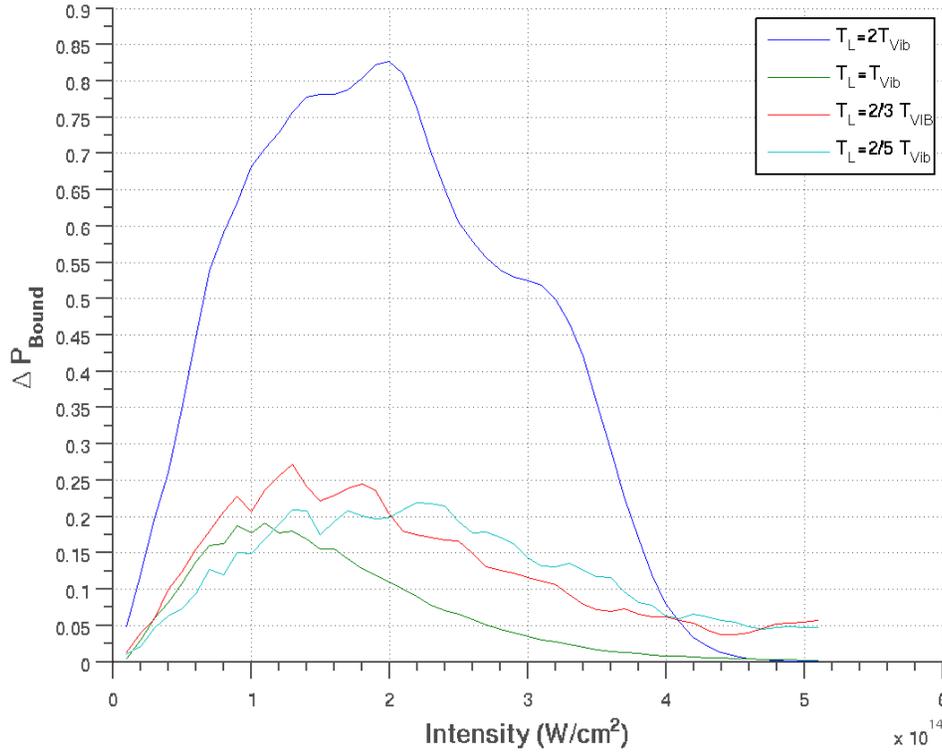


FIGURE 3.24 –  $\Delta P_{Liée}$  comme mesure du contraste entre le cas liant et le cas dissociatif en fonction de l'intensité du laser de fréquence  $\frac{2\pi}{T_L}$ , pour  $T_L = \frac{2T_{vib}}{N}$ ,  $N = 1$  (bleu foncé),  $N = 2$  (vert),  $N = 3$ , (rouge) et  $N = 5$  (bleu clair) pour la synchronisation au deuxième point de rebroussement.

Le tableau 3.6 résume encore une fois les observations dans ce cas, en regroupant  $\Delta P_{Bound}$ ,  $I_{max}$  pour les différents rapports  $T_L/T_{vib}$ . Les détails de la dynamique en temps résolu à  $I_{max}$ , avec

$T_L$	$I(W/cm^2)$	$\Delta P_{Liée}$
$2T_{Vib}$	$2.0 \times 10^{14}$	0.83
$T_{Vib}$	$1.1 \times 10^{14}$	0.19
$\frac{2}{3}T_{Vib}$	$1.3 \times 10^{14}$	0.27
$\frac{2}{5}T_{Vib}$	$2.2 \times 10^{14}$	0.22

TABLE 3.6 – Intensité donnant lieu à la différentiation maximale du  $P_{Liée}$  entre le cas liant et dissociatif pour chaque longueurs d'onde.

une synchronisation au deuxième point de rebroussement au sein de la première récurrence en

$\langle R \rangle (t)$ , sont montrés aux figures 3.25, pour  $T_L = 2T_{Vib}$ , 3.26, pour  $T_L = T_{Vib}$ , 3.27, pour  $T_L = 2T_{Vib}/3$  et 3.28, pour  $T_L = 2T_{Vib}/5$ .

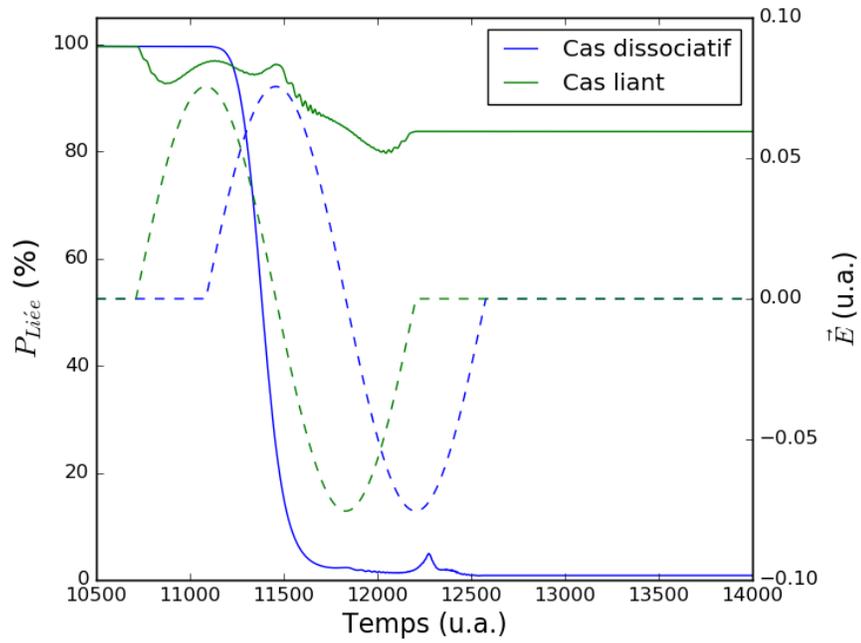


FIGURE 3.25 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = 2T_{Vib}$  de la figure 3.24

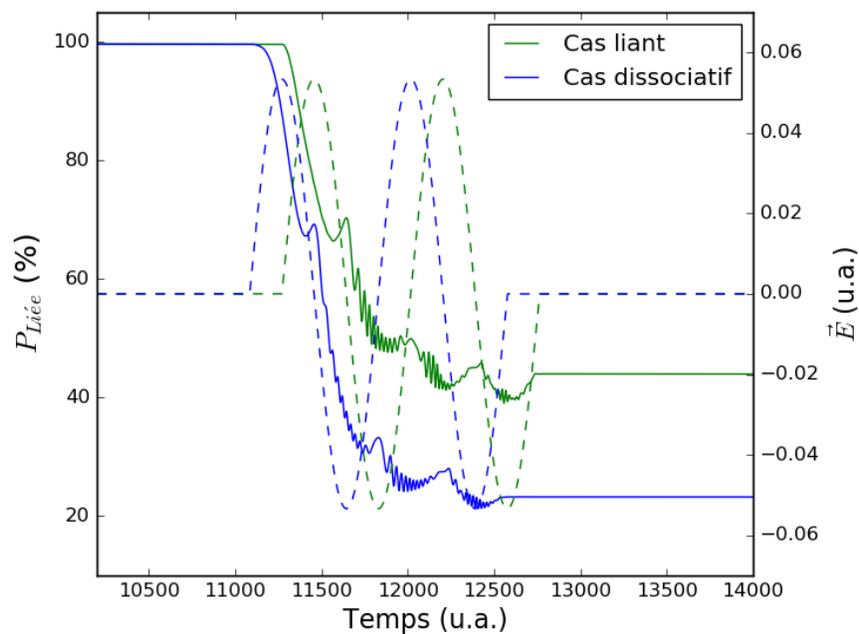


FIGURE 3.26 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = T_{Vib}$  de la figure 3.24

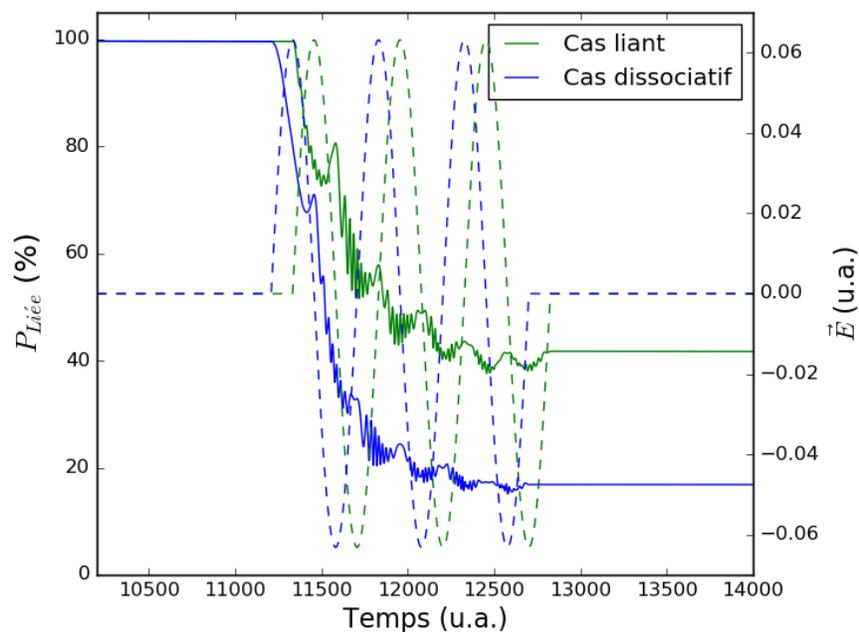


FIGURE 3.27 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = \frac{2}{3}T_{Vib}$  de la figure 3.24

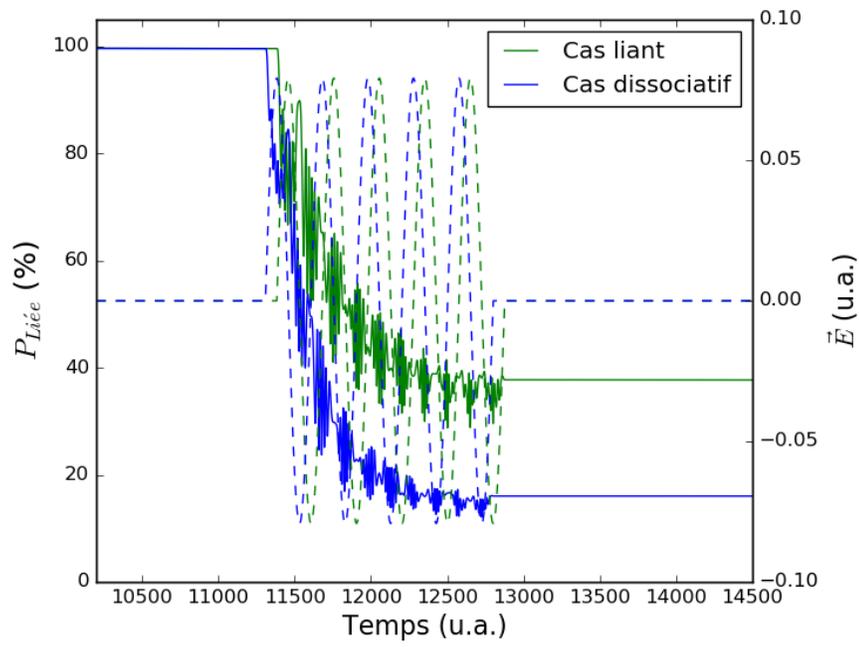


FIGURE 3.28 – Évolution temporelle de  $P_{Liée}$  (trait continu) durant le pulse laser (trait pointillé) à l'intensité optimale  $I_{max}$  du cas  $T_L = \frac{2}{5}T_{Vib}$  de la figure 3.24

### 3.3.3 Remarques : réalisation expérimentale

Les conditions de champ identifiées et étudiées dans cette section peuvent sembler à prime abord plutôt théoriques, et donc de peu d'intérêt. En effet, à part les valeurs de la fréquence du champ IR, déterminées via eq.(3.17), et dont la réalisation expérimentale la plus proche était évoquée au tableau 3.2, les autres paramètres n'ont pas été discutés en terme de leur signification expérimentale. L'impulsion IR est considérée rectangulaire, le délai  $\tau$  était défini par rapport au début de cette impulsion créneau, et les cas piégeant et dissociatif correspondent à deux valeurs distinctes de ce "délai". Il s'agit là de modèles bien loin de ce que l'on aurait typiquement dans une expérience pompe-sonde (où l'impulsion ionisante XUV est la pompe, l'impulsion IR la sonde). On peut pourtant s'y référer, en considérant trois points d'interprétation des conditions de champ discutées ci-haut :

1. L'impulsion rectangulaire ne représente que la partie "centrale" d'une vraie impulsion IR, une coupure de celle-ci au voisinage de là où l'intensité crête est atteinte.
2. Le délai physique est celui entre les impulsions de centre à centre. Si l'on assimile l'impulsion XUV à une fonction  $\delta$ , alors ce délai est celui entre cette impulsion  $\delta$  et le centre de l'impulsion IR.
3. Choisir un délai dit piégeant ou dissociatif est, en réalité, choisir entre deux valeurs de la phase entre l'enveloppe de l'impulsion et le champ oscillant («Carrier Envelope-Phase, CEP») de l'impulsion IR, en plus de celui du délai physique XUV-IR expliqué au point précédent.

Ces idées sont illustrées graphiquement sur la figure 3.29

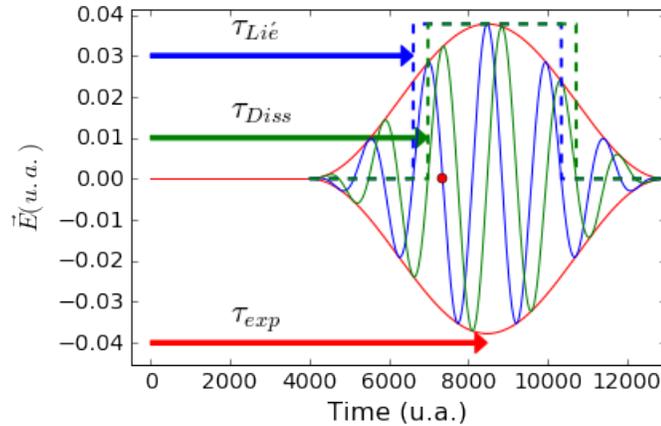


FIGURE 3.29 – Impulsion laser de durée équivalente à six cycles optiques d'un champ porteur de  $924,03 \text{ cm}^{-1}$ . La phase entre l'onde porteuse et l'impulsion est de  $0 \text{ rad}$  (en vert) ou  $\frac{\pi}{2}$  (en bleu).

La figure montre une impulsion du type donnée à l'équation 3.11 avec un champ IR de fréquence  $\omega = 924,03 \text{ cm}^{-1}$  ( $T_L = 2T_{Vib}$ ). L'enveloppe de l'impulsion a une fréquence de répé-

tition théorique (si elle se continue)  $\Omega = \omega/12$ , et une phase de  $\pi/2$ . Elle contient six cycles optiques de l'onde porteuse. L'intensité maximale est  $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . On montre l'onde porteuse avec un CEP de  $0 \text{ rad}$  (en vert) et  $\pi/2$  (en bleu). On y a imaginé une coupure par un pulse créneau, donnant une impulsion rectangulaire correspondant à une situation piégeante ou dissociative. On voit bien que la réalisation expérimentale de cette situation, pour un délai fixé entre l'impulsion ionisante XUV et l'impulsion IR, (flèche rouge), correspond à un choix de la valeur de la CEP, pas celle du délai indiqué par la flèche bleue pour le cas piégeant, et verte pour le cas dissociatif.

Notons que, pour qu'elle ait un sens, la durée de la coupure rectangulaire devrait être déterminée par le caractère adiabatique ou non-adiabatique du pulse IR. Plus l'intensité crête est élevée, et la durée de la vraie impulsion IR courte, plus la non-adiabaticité temporelle sera grande, et plus cette coupure devra être courte. Dans les simulations rapportées ci-haut, cette durée a été fixée arbitrairement de sorte que l'impulsion rectangulaire contient toujours trois cycles vibrationnels.

Cette correspondance entre les paramètres des calculs précédents avec ceux d'une expérience pompe-sonde,  $[ T_L \longleftrightarrow \omega_{IR}, \tau \longleftrightarrow (\tau_{XUV-IR}, CEP_{IR}) ]$ , étant établie, on peut conclure que les meilleures conditions pour observer l'effet DDQ (avec le meilleur contraste) viseront une synchronisation de l'ouverture ou la fermeture de la porte à la dissociation avec l'arrivée du paquet d'onde à un point de rebroussement à droite de  $R_{eq}$  au sein de la première récurrence de  $\langle R \rangle (t)$ . L'effet DDQ a été trouvé opérationnel avec une fréquence  $\omega_{IR}$  allant jusqu'à cinq fois la valeur du laser  $CO_2$  ( $943 \text{ cm}^{-1}$ ). Des explorations complémentaires menées au sein de notre laboratoire (par G. Leroy, Université de Toulouse, en stage M2, été 2006) indiquent pourtant qu'à cette fréquence, on serait déjà dans le régime multiphotonique et qu'il serait bien plus difficile d'observer l'effet DDQ. Au vu de ces constats précédents plutôt négatifs, les résultats montrés ici, en particulier, à la figure 3.19, sont des plus encourageants. La figure 3.23 montre même qu'à  $\omega_{IR} = 4620,17 \text{ cm}^{-1} \simeq 5 \times (943 \text{ cm}^{-1})$ , et à  $I \simeq 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , la distinction entre la situation piégeante et celle dissociative est très nette, avec la probabilité de piégeage vibrationnel dans le cas piégeant s'élevant jusqu'à presque 90 %.

## Seconde partie



## Chapitre 4

# Dynamique multiélectronique en champ intense

Dans cette partie de la thèse, on quitte la scène de l'effet DDQ, c.-à.-d. du contrôle d'un mouvement nucléaire, et entre dans le monde de la dynamique électronique. On considérera spécifiquement la dynamique d'une molécule à 22 électrons,  $CO_2$ , dans une approche ab-initio, c.-à.-d, avec un traitement à partir des principes premiers, de l'interaction entre les électrons.

Du point de vue phénoménologique, ce qui retiendra notre attention c'est la diffraction électronique induite au laser (LIED=*Laser-Induced Electron Diffraction*)[31],[32]. Le champ laser, une impulsion courte dans le proche IR et/ou dans l'IR, cause une ionisation par effet tunnel, avec recollision ultérieure de l'électron ionisé, qui continue à évoluer sous l'effet du champ, avec le cation[33], donnant lieu à un spectre d'impulsion (de vitesse) asymptotique correspondant à la diffusion de l'onde électronique par les noyaux du cation.

Ce processus, LIED, a été perçu comme une méthode d'imagerie moléculaire, et comme tel a été étudié[51],[53],[54],[62], précisément sur  $CO_2$ , par nos deux groupes à l'Université de Paris-Sud XI, et l'Université Laval. On a d'abord cherché à évaluer la faisabilité de l'inversion des spectres LIED pour obtenir de l'information sur la géométrie moléculaire, puis sur l'état initial de l'électron actif. On a exploré un peu la question de robustesse de ces schémas d'inversion, vis -à-vis des vibrations et des rotations.

Dans les études précédentes, une approximation a été évoquée, celle d'un système à un seul électron actif (SAE), dont le mouvement est de plus limité au plan défini par l'axe internucléaire ( $CO_2$  est linéaire) et le vecteur de polarisation du champ. Cette approximation SAE suscite naturellement plusieurs questionnements. Sans encore parler de l'effet de la corrélation électronique sur les spectres de photoélectron, on doit d'abord réaliser que l'ionisation peut émaner de n'importe quelle orbitale de la configuration électronique de la molécule sans champ, et ce, dans le cas où son état fondamental peut se décrire par une configuration unique. Les

calculs SAE précédents ont considéré l’ionisation à partir de chacune des orbitales de valence de la molécule, en prenant cette orbitale comme état initial du problème à un électron. En réalité, ces situations correspondent à des voies d’ionisation préparées (de façon cohérente) à partir d’un seul état initial, celui de la molécule à 22 électrons. Les voies ioniques sont couplées ensemble, non seulement par l’interaction entre les électrons (la corrélation électronique), mais aussi surtout par le champ. Quelle est l’effet de cette cohérence entre les différentes voies d’ionisation ? Comment faire la part de ce qui relève de la corrélation électronique et l’effet des couplages radiatifs entre les états du neutre comme au sein des voies ioniques ? La polarisation de la distribution électronique par le champ tendrait-elle à exalter ou à réduire la corrélation électronique ? Ces questions ne peuvent être abordées qu’avec des calculs de la dynamique multiélectronique allant bien au delà d’une description en champ moyen, qui est implicite dans les calculs SAE de [51, 53, 54].

## 4.1 Développements méthodologiques : MEDYS

Depuis plusieurs années, des efforts ont été déployés au laboratoire pour développer une méthode ab-initio pour la propagation de paquets d’ondes décrivant la dynamique multiélectronique dans un champ externe. On a débuté avec le développement d’un algorithme pouvant bien décrire cette dynamique quand elle est limitée à des états liés[67]. La méthode, nommée TDMCSCF (pour *Time-Dependent-Multi-Configuration Self-Consistent-Field*), était inspirée de la méthode du champ autocohérent multiconfigurationnel de la chimie quantique traditionnelle, mais avec une dépendance sur le temps des paramètres de l’état quantique imposé par le champ.

### 4.1.1 Paquet d’ondes multiconfigurationnel

Comme le nom l’indique, l’approche TDMCSCF au problème multiélectronique utilise le concept d’états de configurations (on désignera un tel état par l’acronyme anglais, CSF, pour *Configuration State Functions*), employant des orbitales qui varient dans le temps sous l’action du champ externe, et déterminent à leur tour le mélange de configurations.

Dans une base d’orbitales moléculaires (OM),  $\{\phi_s\}_{s=1}^{\nu_T}$ , de dimension  $\nu_T$  finie, fixée, un état de configuration est décrit par une fonction à N-électrons correctement antisymétrisée et qui est fonction propre de l’opérateur de spin électronique total  $\hat{S}^2$ . Elle correspond à une occupation définie des orbitales pour un spin total de  $S$ . Un CSF de multiplicité  $(2S + 1)$  est noté

$$|\Phi_I^S\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_{\nu_T}\rangle \quad (4.1)$$

où  $n_r$  est le nombre d’occupation de l’orbitale  $\phi_r$ . Notons que  $|\Phi_I^S\rangle$  est généralement une combinaison de déterminants de Slater. Elle peut se réduire à un seul déterminant de Slater dans des circonstances particulières (une configuration à couche fermée, avec  $S = 0$ , par

exemple). La fonction d'onde TDMCSCF du système à  $N$  électrons est alors de la forme

$$|\Psi, t\rangle = \sum_{I=1}^{N_{CSF}} A_I(t) |\Phi_I^S[\phi_s(t)]\rangle. \quad (4.2)$$

On a indiqué explicitement la dépendance fonctionnelle du CSF  $|\Phi_I^S\rangle$  sur les orbitales  $\phi_s$  dont la dépendance sur le temps, en TDMCSCF, s'ajoute à celle des coefficients  $A_I$ , appelés coefficients d'interaction de configurations. La limite supérieure  $N_{CSF}$  de la somme sur  $I$  dans eq.(4.2) est le nombre de CSF. Pour un nombre  $\nu_T$  d'orbitales, et pour une valeur de  $S$  donné, on a

$$N_{CSF}(\nu_T, N, S) = \frac{2S+1}{\nu_T+1} \binom{\nu_T+1}{\frac{1}{2}N-S} \binom{\nu_T+1}{\frac{1}{2}N+S+1} \quad (4.3)$$

Dans l'algorithme TDMCSCF de ref.[67], les orbitales  $\phi_s$  évoluent dans le temps directement sous l'action du propagateur associé à la partie monoélectronique de l'Hamiltonien qui contient explicitement l'interaction avec le champ, eq.(4.18a), (4.19) et (4.20) ci-dessous. Les coefficients d'interaction de configurations  $A_I$  eux sont évolués ensuite sous l'effet de la partie biélectronique de l'Hamiltonien, eq.(4.18b) et (4.22), représentée en base des CSF contenant des orbitales déjà évoluées jusqu'au temps courant.

Si cette approche était utilisée directement avec une base d'orbitales étendue pour inclure des fonctions en nombre suffisante pour pouvoir représenter un continuum d'ionisation (une base d'ondes planes, par exemple), alors on se buterait rapidement à un mur, celui d'un nombre intraitable de CSF, car  $N_{CSF}$  donné par eq.(4.3) augmente exponentiellement avec  $\nu_T$ .

#### 4.1.2 Partitions de Feshbach

On s'est tourné alors vers une approche du genre multi-échelle (multi-scale) dans laquelle, on divise l'espace d'états en plusieurs sous-espaces, au sein desquels le traitement de la répulsion électronique est différente selon que l'on parle d'états multiélectronique liés ou d'états d'électrons dans le continuum[68],[69],[70],[71]. Typiquement les états liés sont traités par une approche multi configurationnelle comme la TDMCSCF expliquée ci-haut ou, plus simplement, la méthode TDCI, (Time-Dependent Configuration Interaction) qui est la version TDMCSCF sans développement temporel des orbitales. Les électrons ionisés eux seront traités au niveau HF-SCF dépendant du temps, au mieux, négligeant une bonne partie de la corrélation électronique les impliquant. Cette partition se fait avec des opérateurs de projection orthogonale de la théorie de Feshbach[64].

Pour ce faire, nous imaginons que la base  $\{\phi_s\}$  est composée de  $\nu_b$  orbitales moléculaire de carré sommable, dont la population va changer au cours de la dynamique. Ces orbitales, dites actives, seront désignées  $\varphi_i, i = 1, 2, \dots, \nu_b$ . En plus, on aura  $\nu_c$  orbitales représentant un

continuum discrétisé,  $\chi_\kappa, \kappa = 1, 2, \dots, \nu_c, \nu_c + \nu_b = \nu_T$ . Les  $\chi_\kappa$  seront pré-orthogonalisées, avec les  $\phi_i$ , et

$$\{\phi_r\} = \{\varphi_i\}_{i=1}^{\nu_b} \cup \{\chi_\kappa\}_{\kappa=1}^{\nu_c} \quad (4.4)$$

correspond à la partition de l'espace de Hilbert mono-électronique  $\mathcal{H}^{(1)}$  par les opérateurs orthogonaux de projection suivants :

$$\hat{q} = \sum_{i=1}^{\nu_b} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|, \quad \hat{p} = \sum_{\kappa}^f |\chi_\kappa\rangle\langle\chi_\kappa| = 1 - \hat{q} \quad (4.5)$$

Un CSF quelconque aura alors la forme

$$|\Phi_I^S\rangle = |\underbrace{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{\nu_b}}_{\underline{n}_B}, \dots, \underbrace{n_{\nu_b+\kappa}, \dots, n_{\nu_b+\nu_c}}_{\underline{n}_C}\rangle \quad (4.6)$$

$$= |\underline{n}_B; \underline{n}_C\rangle \quad (4.7)$$

où  $n_r$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $\phi_r$  (orbitale liée ou du continuum).

La partition de l'espace de Hilbert mono-électronique décrite dans l'équation (4.5) implique une hiérarchie de partitions de l'espace d'états à N-électrons [70]. En se limitant à une ionisation simple, et en utilisant les notations présentes, définissons :

$$\hat{Q} = \sum_{\underline{n}_B} |\underline{n}_B; \underline{0}_C\rangle\langle\underline{n}_B; \underline{0}_C|, \quad (4.8a)$$

$$= \sum_I |I\rangle\langle I| \quad (4.8b)$$

comme étant le projecteur sur les états liés à N-électrons, (i.e. des états décrivant la molécule neutre, non ionisée, tel qu'indiqués par  $\underline{n}_C = \underline{0}_C$  dans l'équation (4.8a)). Son complément

$$\hat{P} = 1 - \hat{Q}, \quad (4.9)$$

est alors le projecteur sur les états qui ont un électron ionisé.

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \sum_{\underline{n}_B} \sum_{\kappa}^f |\underline{n}_B; \dots, 1_\kappa, \dots\rangle\langle\underline{n}_B; \dots, 1_\kappa, \dots| \\ &= \sum_{I^+} \sum_{\kappa}^f |I^+, \kappa\rangle\langle I^+, \kappa| \end{aligned} \quad (4.10)$$

Notes : à la 2e ligne de eqs.(4.8b),(4.10) on a désigné un CSF lié de la molécule neutre par  $I$  (au lieu de  $\Phi_I^S$ ) et on a utilisé l'indice  $I^+$  pour identifier un CSF lié du cation, le ket  $|I^+, \kappa\rangle$  désignant un CSF du système cation+électron avec couplage de spin approprié pour donner la valeur de  $S$  voulue. Utilisant ces notations, on peut ré écrire la fonction d'onde dépendante du temps des  $N$  électrons comme suit :

$$|\Psi, t\rangle = \underbrace{\sum_{I=1} C_I(t)|I\rangle}_{|\Psi_Q\rangle} + \underbrace{\sum_{I^+} \sum_{\kappa} \gamma_{I^+}(\kappa, t)|I^+, \kappa\rangle}_{|\Psi_P\rangle} \quad (4.11)$$

### 4.1.3 TDSE partitionée et solutions à temps court

Les composantes  $|\Psi_Q\rangle = \hat{Q}|\Psi\rangle$ ,  $|\Psi_P\rangle = \hat{P}|\Psi\rangle$  devraient alors répondre à l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE pour *Time-Dependent Schrödinger Equation*) partitionée :

$$i \frac{\partial |\Psi_Q(t)\rangle}{\partial t} = H_{QQ}(t)|\Psi_Q(t)\rangle + H_{QP}(t)|\Psi_P(t)\rangle \quad (4.12a)$$

$$i \frac{\partial |\Psi_P(t)\rangle}{\partial t} = H_{PP}(t)|\Psi_P(t)\rangle + H_{PQ}(t)|\Psi_Q(t)\rangle \quad (4.12b)$$

où  $H_{QQ} = \hat{Q}\hat{H}\hat{Q}$ ,  $H_{PP} = \hat{P}\hat{H}\hat{P}$ ,  $H_{PQ} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q} = H_{QP}^\dagger$ . La solution de ce système d'équations, à temps court, (donc sur une tranche de temps,  $t \in [t_n, t_{n+1}]$  par exemple, dans un mode de propagation stroboscopique comme décrit au chapitre 3), peut s'exprimer comme suit :

$$\begin{pmatrix} |\Psi_Q(t) \rangle \\ |\Psi_P(t) \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{QQ}(t, t_n) & 0 \\ 0 & U_{PP}(t, t_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{i}{2}\bar{H}_{QP}(t_n) \\ -\frac{i}{2}\bar{H}_{PQ}(t_n) & 1 \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} 1 & \frac{i}{2}\bar{H}_{QP}(t_n) \\ \frac{i}{2}\bar{H}_{PQ}(t_n) & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} |\Psi_Q(t_n) \rangle \\ |\Psi_P(t_n) \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Dans cette équation,  $U_{QQ}$  et  $U_{PP}$  sont des propagateurs associés à  $H_{QQ}$  et  $H_{PP}$ , respectivement et le produit des deux matrices centrales, qui utilisent l'interaction moyenne inter espace

$$\bar{H}_{PQ}(t_n) = \int_{t_n}^t H_{PQ}(t),$$

est le progateur du type Crank-Nicholson[89] pour l'Hamiltonien d'interaction  $H_{QP} + H_{PQ}$ .

Écrite composante par composante, eq. (4.13) se présente plus explicitement sous la forme algorithmique suivante :

$$|\Psi_Q(t)\rangle = \hat{U}_{QQ}(t, t_n) \left\{ \hat{\mathcal{L}}_Q^-(t_n) [\hat{\mathcal{L}}_Q^+(t_n)]^{-1} |\Psi_Q(t_n)\rangle - i [\hat{\mathcal{L}}_Q^+(t_n)]^{-1} \bar{H}_{QP}(t_n) |\Psi_P(t_n)\rangle \right\} \quad (4.14a)$$

$$|\Psi_P(t)\rangle = \widehat{U}_{PP}(t, t_n) \left\{ \left( 1_P + \frac{1}{2} \bar{H}_{PQ}(t_n) [\widehat{\mathcal{L}}_Q^+]^{-1}(t_n) \bar{H}_{QP}(t_n) \right) |\Psi_P(t_n)\rangle - i \bar{H}_{PQ}(t_n) [\widehat{\mathcal{L}}_Q^+]^{-1}(t_n) |\Psi_Q(t_n)\rangle \right\}. \quad (4.14b)$$

avec

$$\widehat{\mathcal{L}}_Q^\pm(t_n) = \left[ \hat{1}_Q \pm \frac{1}{4} \bar{H}_{QP}(t_n) \bar{H}_{PQ}(t_n) \right]. \quad (4.15)$$

Mieux encore, si l'on regroupe les coefficients  $C_I(t)$  de la partie  $\Psi_Q$  en un vecteur  $\underline{C}(t)$  et ceux de  $\Psi_P$  ( $\gamma_{J^+}(\kappa, t)$ ) en un autre vecteur  $\underline{\Gamma}(t)$ , alors cet algorithme s'écrit :

$$\underline{C}(t) = \mathbb{U}_{QQ}(t, t_n) \{ \mathbb{L}_n^-(\mathbb{L}_n^+)^{-1} \underline{C}(t_n) - i (\mathbb{L}_n^+)^{-1} \mathbb{H}_{QP} \underline{\Gamma}(t_n) \} \quad (4.16a)$$

$$\underline{\Gamma}(t) = \mathbb{U}_{PP}(t, t_n) \left\{ \underline{\Gamma}(t_n) - \mathbb{H}_{PQ} \left[ \frac{1}{2} (\mathbb{L}_n^+)^{-1} \mathbb{H}_{QP} \underline{\Gamma}(t_n) + i (\mathbb{L}_n^+)^{-1} \underline{C}(t_n) \right] \right\} \quad (4.16b)$$

où  $\mathbb{L}_n^\pm \leftrightarrow \widehat{\mathcal{L}}_Q^\pm(t_n)$ ,  $\mathbb{H}_{PQ} \leftrightarrow \bar{H}_{PQ}(t_n)$ , etc. C'est cet algorithme qui est utilisé dans le code informatique MEDYS (pour *Many-Electron-Dynamics System*) développé dans notre laboratoire. Certains éléments essentiels de cette mise en oeuvre de l'algorithme sont présentés dans les sous-sections qui suivent.

#### 4.1.4 Matrice Hamiltonienne en représentation des CSF

##### Hamiltonien moléculaire en deuxième quantification

Dans la base d'orbitales moléculaires,  $\{\phi_s\}_{s=1}^{\nu_T}$ , l'Hamiltonien,  $\widehat{H}(t)$ ,

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_1(t) + \widehat{H}_2, \quad (4.17)$$

du système à N-électrons dans le champ laser, s'exprime comme suit en deuxième quantification[90]

$$\widehat{H}_1(t) = \sum_r \sum_s h_{rs}(t) \widehat{E}_{rs}, \quad (4.18a)$$

$$\widehat{H}_2(t) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \sum_u \sum_v g_{rsuv} \widehat{e}_{rsuv}. \quad (4.18b)$$

où

$$h_{rs} = \langle \phi_r(\vec{r}) | \widehat{h}(\vec{r}, t) | \phi_s(\vec{r}) \rangle \quad (4.19)$$

est l'élément de matrice de

$$\widehat{h}(\vec{r}_i, t) = \frac{\widehat{p}_i^2}{2} + \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \widehat{V}_{int}(\vec{r}_i, t), \quad (\widehat{p}_i = -i\vec{\nabla}_i) \quad (4.20)$$

dans la base  $\{\phi_s\}_{s=1}^{\nu T}$ . L'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}$  dépend explicitement du temps, car il contient le potentiel d'interaction, ( qui conserve le spin),  $\hat{V}_{int}(\vec{r}, t) = \vec{d} \cdot \vec{F}(t)$ , avec  $\vec{d} = \vec{r}$ ,  $\vec{F} = \vec{E}$ , (le champ électrique). L'opérateur

$$\hat{E}_{rs} = \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}. \quad (4.21)$$

est appelé générateur mono-électronique. Il décrit l'excitation d'un électron (dans l'état de spin quelconque) d'une orbitale  $\phi_s$ , vers une deuxième orbitale  $\phi_r$ , si  $r \neq s$ , alors que  $\hat{E}_{rr}$  est l'opérateur nombre d'occupation de la  $r^e$  orbitale. Dans la partie bi-électronique  $\hat{H}_2$  de l'Hamiltonien,

$$g_{rsuv} = \langle \psi_r(\vec{r}_1) \psi_u(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_r(\vec{r}_1) \psi_u(\vec{r}_2) \rangle \quad (4.22)$$

sont les intégrale bi-électroniques et le générateur bi-électronique est

$$\hat{e}_{rsuv} = \hat{E}_{rs} \hat{E}_{uv} - \hat{E}_{rv} \delta_{su} \quad (4.23)$$

$\hat{a}_{r\nu}^\dagger, \hat{a}_{r\nu}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques associés à la spin-orbitale  $\phi_{r\nu}, \nu = \{\alpha, \beta\}$  (correspondant à  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Ils satisfont les propriétés d'anticommutation ( $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ , par définition) :

$$\{\hat{a}_{r\nu}^\dagger, \hat{a}_{r'\nu'}\} = \delta_{rr'} \delta_{\nu\nu'}, \quad (4.24)$$

$$\{\hat{a}_{r\nu}, \hat{a}_{r'\nu'}\} = 0, \{\hat{a}_{r\nu}^\dagger, \hat{a}_{r'\nu'}^\dagger\} = 0, \quad (4.25)$$

La conséquence des relations d'anticommutation, équations (4.24) et (4.25), est

$$[\hat{E}_{rs}, \hat{E}_{uv}] = \hat{E}_{rv} \delta_{us} - \hat{E}_{us} \delta_{rv} \quad (4.26)$$

### Éléments de matrice de $\hat{H}$

Les éléments de matrice de  $\hat{H}_1$  et  $\hat{H}_2$  en base des CSF

$$\langle I | \hat{H}_1 | J \rangle = \sum_r \sum_s h_{rs}(t) \langle I | \hat{E}_{rs} | J \rangle \quad (4.27a)$$

$$\langle I | \hat{H}_2 | J \rangle = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \sum_u \sum_v g_{rsuv} \langle I | \hat{e}_{rsuv} | J \rangle \quad (4.27b)$$

dépendent de ceux des générateurs mono et bi-électroniques,  $\hat{E}_{rs}, \hat{e}_{rsuv}$ . Ici,  $I, J$  désignent indifféremment des CSF du sous-espace Q ou du sous-espace P. Ces CSF sont des fonctions antisymétriques par rapport à la permutation de toute paire d'électrons, et le caractère fermionique des opérateurs de création et d'annihilation composant le générateur  $\hat{E}_{rs}$  assure que  $\langle I | \hat{E}_{rs} | J \rangle$  n'est non-nul que si (a)  $|J\rangle$  désigne une configuration dans laquelle l'orbitale  $\phi_s$  est occupée, mais pas par plus que deux électrons, (b)  $|I\rangle$  diffère de  $|J\rangle$  par le déplacement d'un (et d'un seul) électron de l'orbitale  $\phi_s$  à l'orbitale  $\phi_r$ . La valeur non-nulle (généralement très simple) de cet élément de matrice, une fois ces conditions remplies, ne dépend pas de la nature

(forme analytique) des orbitales impliquées. C'est un facteur de structure de forme disons, par opposition à l'intégrale mononélectronique  $h_{rs}$  qui accompagne cet élément de matrice dans eq.(4.27a).

Il en va de même pour l'élément de matrice  $\langle I|\widehat{e}_{rsuv}|J\rangle$  d'un générateur bi-électronique. Sa valeur n'est déterminée que par la forme des CSF  $|I\rangle, |J\rangle$  l'un par rapport à l'autre, d'une façon bien déterminée par les règles de commutation des eqs.(4.24), (4.25).

Le calcul de ces facteurs de structure de forme se fait systématiquement, et s'automatise, avec la construction de ce qui est appelé table DRT (pour *Distinct Row Table*= table de lignes distinctes)[90],[91] représentant les modes de remplissage possible d'orbitales classées dans un ordre prédéfini, dans la formation de différents CSF dans cette base d'orbitales. De la table DRT, on tire la définition formelle et un indexage lexicographique des CSF, et les matrices représentant les générateurs  $\widehat{E}_{rs}, \widehat{e}_{rsuv}$  en base des CSF. La longueur et la forme de la table DRT dépend du nombre d'électrons dits actifs, du nombre d'orbitales mises à leur disposition, de la valeur du nombre quantique de spin total  $S$ .

Quand  $J$  correspond à un CSF de l'espace P, c.-à-d.  $|J\rangle \leftrightarrow |J^+, \kappa\rangle$ , (et  $I$  à un CSF de Q), le facteur de forme  $\langle I|\widehat{E}_{r\kappa}|J^+, \kappa\rangle$  ne dépend que de la relation formelle entre la configuration du cation  $J^+$  et celle du neutre  $I$ , et pas de la valeur de  $\kappa$ , qui peut être fixée à une valeur quelconque,  $\kappa_0$ . Ceci fait que, si l'on ignore complètement le couplage engendré par l'Hamiltonien bi-électronique entre les espaces Q et P, alors le continuum d'ionisation peut être représenté, dans la table DRT, par une seule orbitale[71],  $\chi_{\kappa_0}$ , et un élément de matrice typique de  $H_{QP}(t)$  aura la forme

$$\langle I|H_{QP}(t)|J^+, \kappa\rangle = \sum_r \langle I|\widehat{E}_{r\kappa_0}|J^+, \kappa_0\rangle \left( \sum_{\kappa'} h_{r\kappa'}(t) \delta_{\kappa', \kappa} \right) = \sum_r \langle I|\widehat{E}_{r\kappa_0}|J^+, \kappa_0\rangle h_{r\kappa}(t)$$

On voit donc que pour obtenir la représentation complète de  $\widehat{H}$  en base CSF, ce dont on aura besoin pour mettre en oeuvre l'algorithme de eqs.(4.16a) et (4.16b), il faut

(a) disposer des valeurs des intégrales mono- et biélectroniques  $h_{rs}(t) = h_{rs}^0 + E(t)d_{rs}$  et  $g_{rsuv}$  calculées dans la base orbitale  $\{\phi_s\}_{s=1}^{\nu_T}$ ,

(b) disposer des valeurs des facteurs de forme  $\langle I|\widehat{E}_{rs}|J\rangle, \langle I|\widehat{e}_{rsuv}|J\rangle$ .

Pour satisfaire (a), un calcul de structure électronique préliminaire sur la molécule sans champ, utilisant un logiciel approprié de Chimie Quantique, est nécessaire, pour déterminer les orbitales (liées) à un certain niveau (SCF-HF généralement). Le programme MEDYS suppose que ces calculs sont effectués avec COLUMBUS[92], au niveau HF-SCF, dans une base d'orbitales atomiques (OA) au choix de l'utilisateur, et sans option de symétrie (c.-à-d. toujours en  $C_1$ ). Les résultats pertinents de ces calculs sont les coefficients de développement LCAO des orbitales moléculaires et les intégrales (mono et bi-électroniques) en base d'orbitales atomiques.

Une des premières tâches à accomplir tout d’abord dans MEDYS est la conversion de ces intégrales en base d’orbitales moléculaires (orbitales liées, les  $\varphi_i$  de eq.(4.4)) utilisant les coefficients LCAO lus. Ceci donne les intégrales indépendantes du temps  $h_{rs}^0$ ,  $d_{rs}$  (de l’Hamiltonien mono-électronique sans champ et du dipôle électronique), et les  $g_{rsuv}$ . Une sous-routine de MEDYS, écrite avec la collaboration de A. Sainjon, M. Peters, É. Couture-Bienvenue complète ensuite la donnée des intégrales par la construction d’intégrales du type  $d_{r\kappa}$ , entre une orbitale liée et une du continuum. Le code se base sur les expressions bien connues[93] de transformées de Fourier de primitives Gaussiennes (cartésiennes-Gaussiennes plutôt) dont sont constituées les orbitales atomiques de base. Présentement seule des intégrales monoélectroniques (liée-continuum) sont calculées, et l’interaction électron lié-électron ionisé est complètement négligée.

Les facteurs de forme  $\langle I|\widehat{E}_{rs}|J\rangle$ ,  $\langle I|\widehat{e}_{rsuv}|J\rangle$  sont calculés en utilisant trois sous-routines de MEDYS écrites avec la collaboration de É. Couture-Bienvenue, J. Viau-Trudel. La première construit la table DRT et tous ses attributs, les deux autres calculent l’une les matrices de générateurs mono-électroniques, l’autre celles des générateurs bi-électroniques.

Une fois les intégrales lues ou construites, et les facteurs de forme  $\langle I|\widehat{E}_{rs}|J\rangle$ ,  $\langle I|\widehat{e}_{rsuv}|J\rangle$  calculés, les quatre parties de l’Hamiltonien partitionné  $\widehat{H}_{QQ}$ ,  $\widehat{H}_{PP}$ ,  $\widehat{H}_{QP}$ ,  $\widehat{H}_{PQ}$ , sont accessibles, pour la mise en oeuvre de l’algorithme de propagation de eqs.(4.16a) et (4.16b). Pour optimiser l’efficacité du code, on calcule en fait séparément les parties  $\widehat{G}_{QQ}$ ,  $\widehat{G}_{PP}$ ,  $\widehat{G}_{QP}$ ,  $\widehat{G}_{PQ}$  pour  $\widehat{G} = \widehat{H}_0$  et  $\widehat{G} = d_{x,y,z}$  une fois pour toute, complètement à l’extérieur de la boucle sur le temps de la propagation du paquet d’ondes électronique proprement dite.

#### 4.1.5 Propagation

Dans la boucle sur le temps de propagation, on construit la matrice (dépendante du temps)  $\overline{\mathbb{H}}_{QP}$  en joignant à  $d_{QP}$  le facteur  $\overline{F}(t_n) = \int_{t_n}^t E(t)$ , puis de là, les matrices  $\mathbb{L}_{\times}^{\pm}$ , et on a tout ce qu’il faut pour la propagation des vecteurs  $\underline{C}$  et  $\underline{I}$  de coefficients d’interaction de configurations, dans la tranche de temps  $[t_n, t_{n+1}]$ . Il reste juste les propagateurs diagonaux  $\mathbb{U}_{QQ}(t, t_n)$  et  $\mathbb{U}_{PP}(t, t_n)$ . C’est ici où réside l’idée essentielle de cette approche dite multi-échelle, qui a motivé la partition de Feschbach. Les électrons liés seront normalement plus susceptibles d’être en situation de corrélation forte que l’électron ionisé. On écrit donc :

$$\mathbb{U}_{QQ}(t, t_n) = \exp(-i\mathbb{H}_{QQ}(t_n)\delta t) \quad (4.28)$$

tout simplement, causant un mélange complet des CSF  $|I\rangle$  du neutre sous l’effet du champ (et des forces internes, incluant la corrélation électronique). C’est donc un propagateur du type TDCI.

Dans  $\mathbb{U}_{PP}(t, t_n)$ , une séparation entre le mouvement des  $(N - 1)$  électrons qui restent liés au cation et celui de l’électron libéré peut être effectué, si les effets de corrélation impliquant

l'électron ionisé sont négligés :  $\mathbb{U}_{PP}(t, t_n)$  peut alors être factorisé en un produit du propagateur pour la dynamique des électrons internes du cation et du mouvement des électrons ionisés :

$$\mathbb{U}_{PP}(t, t_n) \simeq \mathbb{U}_{PP}^b(t, t_n) \otimes \mathbb{U}_{PP}^f(t, t_n). \quad (4.29a)$$

Le premier facteur dans cette équation peut être calculé par une procédure du type TDCI entre les états liés du cation, comme on l'a fait pour la dynamique des  $N$  électrons liés du neutre, eq.(4.28) :

$$\mathbb{U}_{PP}^b(t, t_n) \simeq \exp[-i\mathbb{H}_{PP}^b(t_n)\delta t] \quad (4.29b)$$

Le second facteur,  $\mathbb{U}_{PP}^f$ , est la matrice représentant, en base  $\chi_\kappa$ , le propagateur de l'électron libéré qui continue à évoluer dans le champ. Donc

$$\left[ \mathbb{U}_{PP}^f(t, t_n) \right]_{\kappa, \kappa'} = \langle \kappa | \hat{U}_{1e}(t, t_n) | \kappa' \rangle \quad (4.29c)$$

Dans l'approximation du champ fort, (SFA pour *Strong-field Approximation*[94],[95]), ceci sera tout simplement donné par le propagateur de Volkov[88] (strictement pour une électron libre dans un champ électrique  $E(t)$ ) :

$$\hat{U}_{1e}(t, t_n) = e^{-i\Phi(t, t_n)} \exp[i\vec{A}(t, t_n) \cdot \vec{r}] \exp[-i\vec{\alpha}(t, t_n) \cdot \vec{p}] \exp[-i\frac{\hat{p}^2}{2}\delta t], \quad (4.30a)$$

$$\vec{A}(t, t_n) = \int_{t_n}^t dt' \vec{E}(t'), \quad \vec{\alpha}(t, t_n) = \int_{t_n}^t dt' \vec{A}(t', t_n), \quad \Phi(t, t_n) = \frac{1}{2} \int_{t_n}^t dt' A^2(t', t_n) \quad (4.30b)$$

Avec la factorisation de l'équation (4.29a), la matrice  $\mathbb{U}_{PP}^b(t, t_n)$  mélange les composantes du vecteur  $\underline{\Gamma}$  au niveau de l'indice  $J^+$  (indice de voie ionique), tandis que  $\mathbb{U}_{PP}^f(t, t_n)$  le fait au niveau de la deuxième indice,  $\kappa$  correspondant à l'état du photoélectron ionisé.

Notons que ce sont des coefficients CI qu'on propage, et même si la dynamique de l'électron ionisé, décrite par une rotation dépendante du temps des orbitales du continuum, est factorisée de celle des électrons liés du cation, l'indiscernabilité des électrons, la symétrie de permutation (de la fonction d'onde) imposée par le principe de Pauli restent conservées à chaque étape des calculs, précisément parce que chaque CSF est une fonction antisymétrisée à  $N$ -électrons. La factorisation décrite dans eq.(4.29a) distingue, sépare la transformation de l'indice  $J^+$  de celle de  $\kappa$ , mais ne distingue pas pour autant l'électron ionisé des électrons liés<sup>1</sup>.

---

1. En d'autres termes, eq.(4.29a) correspond en fait à  $\hat{A} \hat{U}^{(N-1)}(t, t_n) \hat{U}_{1e}(t, t_n)$  où  $\hat{A} = \sum_P (-1)^P \hat{P}$  est l'opérateur d'antisymétrisation,  $\hat{U}^{(N-1)}(t, t_n)$ ,  $\hat{U}_{1e}(t, t_n)$ , les propagateurs pour les  $(N-1)$  électrons du cation et pour l'électron libre respectivement

## 4.2 Illustration : cas école de $H_2$ dans un champ intense

### 4.2.1 Modèle

Dans une base minimale, où l'on n'inclurait que les orbitales des couches occupées des atomes constituant la molécule,  $H_2$  serait décrite par juste deux orbitales moléculaires, les deux mêmes orbitales  $1\sigma_{g(u)}$  décrivant  $H_2^+$  du chapitre précédent. Sans évoquer ce concept de base minimale, convenu comme on vient de le décrire en chimie quantique, on peut toujours limiter l'étude de la dynamique de la molécule à un espace restreint d'orbitales liées, l'espace actif du modèle. Ainsi, même si en base 6-31G\*\*, on engendrait jusqu'à 10 orbitales moléculaires, on pourrait retenir juste les deux premières, soit les  $1\sigma_{g(u)} \leftrightarrow \varphi_{1(2)}$ , dans l'espace actif. Avec deux électrons, cela produit un espace Q avec trois CSF de spin  $S = 0$  :

$$|1 \rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1|, \quad (4.31a)$$

$$|2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2| \}, \quad (4.31b)$$

$$|3 \rangle = |\varphi_2 \bar{\varphi}_2|, \quad (4.31c)$$

où l'on a utilisé les abbréviations habituelles pour désigner les spin-orbitales :  $\varphi_i \leftrightarrow \varphi_i \alpha$ ,  $\bar{\varphi}_i \leftrightarrow \varphi_i \beta$ . Le CSF  $|1 \rangle$  correspond à la configuration  $\sigma_g^2$ , tandis que  $|3 \rangle$  correspond à  $\sigma_u^2$ , et  $|2 \rangle$  à la composante singulet de  $\sigma_g^1 \sigma_u^1$ . On a donc

$$\hat{Q} = \sum_{I=1}^3 |I \rangle \langle I|.$$

Les  $\chi_\kappa$  peuvent être définies par des ondes planes, de vecteur nombre d'ondes  $\vec{k}$ , orthogonalisées aux orbitales liées, (dont le nombre est  $\nu_b = 2$  ici ; On notera par la suite  $\kappa \leftrightarrow \vec{k}$ ) :

$$|\chi_{\kappa(\vec{k})} \rangle = |\vec{k} \rangle - \sum_{i=1}^{\nu_b} |\varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \vec{k} \rangle, \quad \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (4.32)$$

Les CSF décrivant les situations de première ionisation (on se limite à cela dans le présent travail) sont

$$|\varphi_i, \kappa \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_i \bar{\chi}_\kappa| - |\bar{\varphi}_i \chi_\kappa| \}. \quad (4.33)$$

et

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{\nu_b} \prod_{\kappa} |\varphi_i, \kappa \rangle \langle \varphi_i, \kappa|.$$

Un second exemple est le cas où, le champ étant polarisé de façon arbitraire, donc avec une composante perpendiculaire à l'axe internucléaire, on doit inclure des orbitales  $\pi$  dans l'espace actif. Dans ce cas, en plus des orbitales  $1\sigma_{g(u)} \leftrightarrow \varphi_{1(2)}$ , on aura deux autres, qui seront :

$$\varphi_3 = \pi_{u,x} \quad \varphi_4 = \pi_{g,x},$$

en prenant le plan défini par la molécule et la polarisation du champ comme étant le plan  $(x, z)$ , et on aura 10 CSF, qui sont identifiés comme suit par MEDYS :

$$|1 \rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1|, \quad (4.34a)$$

$$|2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2| \}, \quad (4.34b)$$

$$|3 \rangle = |\varphi_2 \bar{\varphi}_2|, \quad (4.34c)$$

$$|4 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_3| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_3| \}, \quad (4.34d)$$

$$|5 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_2 \bar{\varphi}_3| - |\bar{\varphi}_2 \varphi_3| \}, \quad (4.34e)$$

$$|6 \rangle = |\varphi_3 \bar{\varphi}_3|, \quad (4.34f)$$

$$|7 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_1 \bar{\varphi}_4| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_4| \}, \quad (4.34g)$$

$$|8 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_2 \bar{\varphi}_4| - |\bar{\varphi}_2 \varphi_4| \}, \quad (4.34h)$$

$$|9 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_3 \bar{\varphi}_4| - |\bar{\varphi}_3 \varphi_4| \}, \quad (4.34i)$$

$$|10 \rangle = |\varphi_4 \bar{\varphi}_4|, \quad (4.34j)$$

et eq.(4.33) donne 4 CSF ioniques, (notons que dans ce cas-ci,  $\nu_b = 4$ ).

Le modèle à deux orbitales (premier espace actif décrit ci-haut) pour  $H_2$  dans un champ parallèle a été considéré dans les premiers travaux illustrant la méthodologie, et les calculs ont été faits avec un programme écrit en *Mathematica* par J. Viau-Trudel[70], dans une base minimale de fonctions de Slater (les vraies orbitales  $1s$  de l'atome  $H$ ). Une base d'ondes planes avec le vecteur d'onde  $\vec{k}$  restreint en 1D était utilisée.

Les calculs présentés ci-dessous reprend essentiellement ces calculs, mais avec les OM calculées numériquement au niveau SCF-HF, en base 6-31G\*\*, par COLUMBUS, qui fournit aussi la valeur des intégrales mono- et bi-électroniques. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  des ondes planes couvre une grille 2D de 600 points dans chaque direction avec un pas de  $\delta k_{x(z)} = 0.5 \times 10^{-2} u.a.$ .

L'état initial est systématiquement pris comme l'état fondamental de la molécule, déterminé en diagonalisant la matrice  $\mathbb{H}_{QQ}$ . Cela donne à  $R = 1, 4 u.a.$ , un état fondamental constitué du CSF  $|1 \rangle \leftrightarrow 1\sigma_g^2$  à  $\simeq 100\%$ , (les conditions initiales sont alors  $C_I(0) = \delta_{I,1}$ ,  $\underline{\Gamma} = 0$ ) tandis qu'à  $R = 4 u.a.$ , le CSF  $|1 \rangle$  contribue à 75 % à cet état, et le CSF  $|3 \rangle$  ( $\leftrightarrow 1\sigma_u^2$ ) à 25 %, ( $C_1(0) = 0,87$ ,  $C_1(0) = 0,00$ ,  $C_1(0) = 0,49$ ,  $\underline{\Gamma} = 0$ ), comme l'on s'y attendait d'après ce qu'on connaît de la corrélation statique dans ce système.

Le champ pulsé est toujours de deux cycles optiques, de pied à pied, et sa longueur d'onde est soit  $\lambda = 800 nm$  ou  $80 nm$ , son intensité est  $I = 8.8 \times \frac{W}{cm^2} \leftrightarrow E_0 = 0,05 u.a.$ . Le pas temporel  $\delta t$  vaut toujours  $T_L/2000$ ,  $T_L$  étant la période du champ.

À partir des  $\underline{C}$ ,  $\underline{\Gamma}$  propagés selon eqs.(4.16a) et (4.16b), on calcule

— La population des CSF liés :

$$P_I(t) = |C_I(t)|^2 \quad (4.35)$$

— la probabilité d'ionization sur chaque voie ionique  $J^+ (= \sigma_g, \sigma_u)$

$$\Gamma_{J^+}(t) \propto \int d^3\vec{k} |\gamma_{J^+, \vec{k}(\kappa)}(t)|^2 - \sum_i \left| \int d^3\vec{k} \langle \varphi_i | \vec{k} \rangle \gamma_{J^+, \vec{k}}(t) \right|^2. \quad (4.36)$$

— La probabilité d'ionization totale

$$P_{ion}(t) = \sum_{J^+} \Gamma_{J^+}(t), \quad (4.37)$$

— le spectre (d'impulsion) de photoélectrons sur la voie ionique  $J^+$

$$f_{J^+}(\vec{k}) = |\gamma_{J^+, \vec{k}}(t_f)|^2. \quad (4.38)$$

## 4.2.2 Résultats

**Cas**  $\lambda = 80 \text{ nm}$

Les résultats avec  $\lambda = 80 \text{ nm}$  sont les plus simples à analyser, car il a été trouvé, dans les calculs précédents de J. Viau-Trudel[70] qu'avec une impulsion courte comme considérée ici (2 cycles optiques de pied à pied), l'ionisation est du type impulsive, et la distribution de vitesse est directement une lecture de la distribution du moment de transition de l'OM active à un état du continuum.

Pour  $R = 1.4$ , la figure 4.1(a) montre comment les populations des états de configurations  $|I \rangle$ ,  $I = 1, 2, 3$  de la molécule neutre varient dans le temps, dans la durée de l'impulsion montrée au panneau du haut de la figure. À cette distance internucléaire, l'état initial (état fondamental de  $H_2$ ) est le CSF  $|1 \rangle$ , et sa population décroît (en paliers), de sa valeur unitaire à  $t = 0$ , dans le temps, au profit du CSF  $|2 \rangle$ , par la transition  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u$  permise en polarisation  $z$ . Le CSF  $|3 \rangle$  reste à tout temps très peu peuplé.

La figure 4.1(b) montre les profils d'ionisation sur les deux voies  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  du cation (courbes en bleu et en rouge respectivement). La courbe en vert est le profil d'ionisation total. Vu que la population du CSF  $|3 \rangle$  est très faible à tout temps, la formation du cation  $H_2^+$  dans l'état  $1\sigma_u$  ne peut se produire que par ionisation à partir du CSF  $|2 \rangle \leftrightarrow 1\sigma_g^1 1\sigma_u^1$ , soit avec éjection de l'électron  $\sigma_g$  dans ce CSF. Il n'est donc pas surprenant de voir que le spectre de photoélectron sur cette voie  $\sigma_u$  est, comme celui sur la voie  $\sigma_g$ , l'image (du moment de transition) de l'orbitale  $1\sigma_g$ , comme on peut le voir sur la figure 4.2

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus à  $R = 4 \text{ u.a.}$ , montrés, dans la même disposition, aux figures ?? et 4.4.

À cette distance internucléaire, la corrélation (statique) est déjà importante, et le CSF  $|1 \rangle$  ne compte plus que pour 75 % dans l'état initial, l'autre 25 % allant au CSF  $|3 \rangle$ . Le CSF

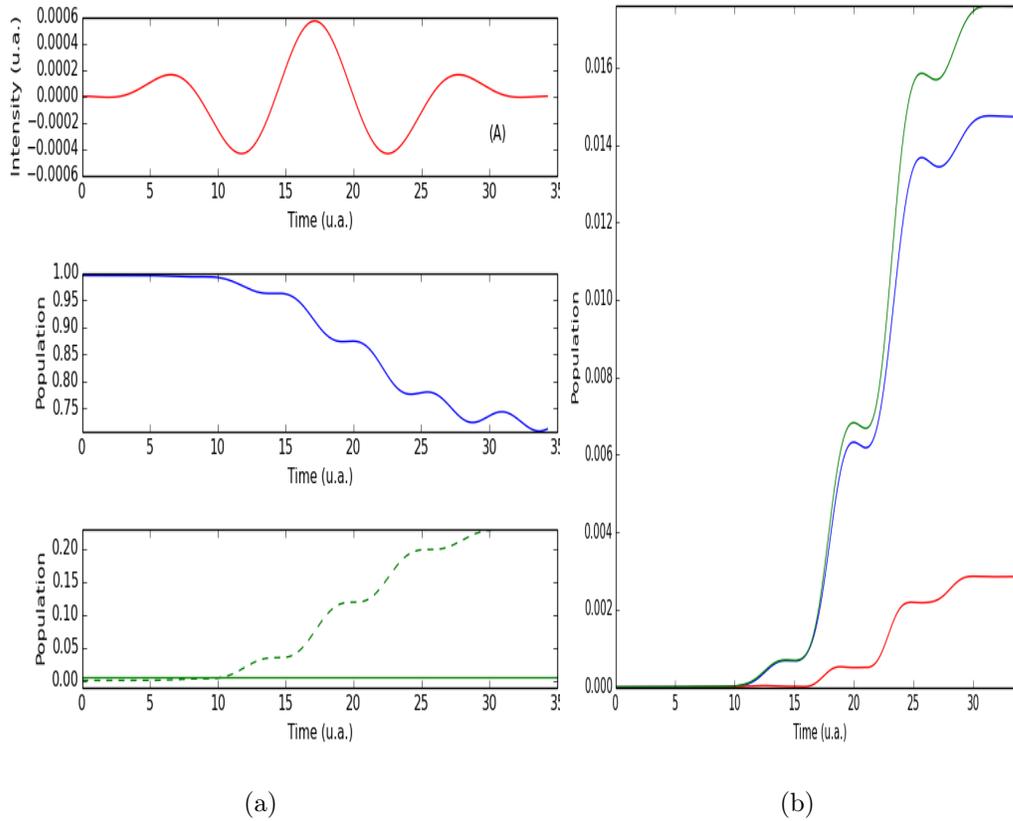


FIGURE 4.1 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF  $|1\rangle$  (bleu),  $|2\rangle$  (vert, en pointillé) et  $|3\rangle$  (vert), de  $H_2$ , (b) la probabilité d’ionisation sur la voie  $\sigma_g^+$  (bleu)  $\sigma_u^+$  (rouge) et de la probabilité d’ionisation totale (vert). La molécule est considérée à  $R = 1.4$  u.a., soumise à une impulsion laser  $\lambda = 80$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Le panneau supérieur de (a) montre cette impulsion.

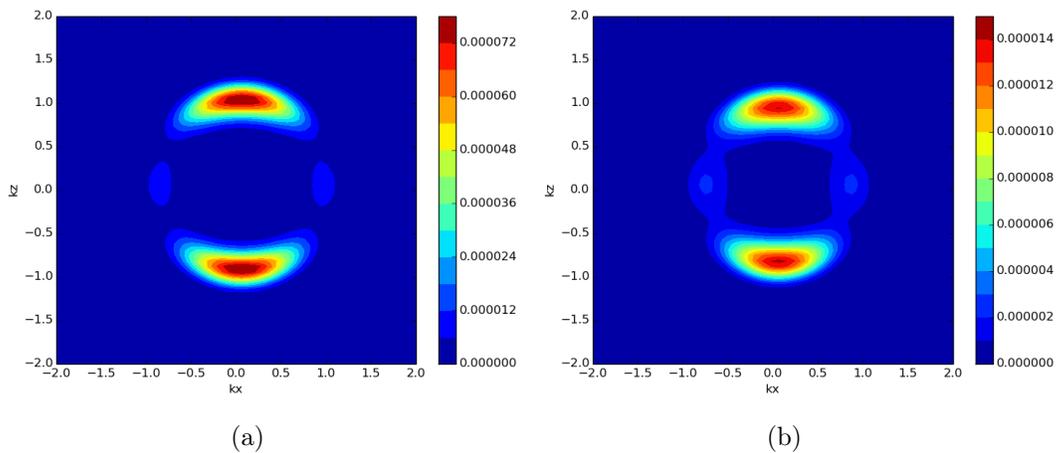


FIGURE 4.2 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique  $\sigma_g^+$  (a) et  $\sigma_u^+$  (b), de  $H_2$  sous une impulsion laser  $\lambda = 80$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ .

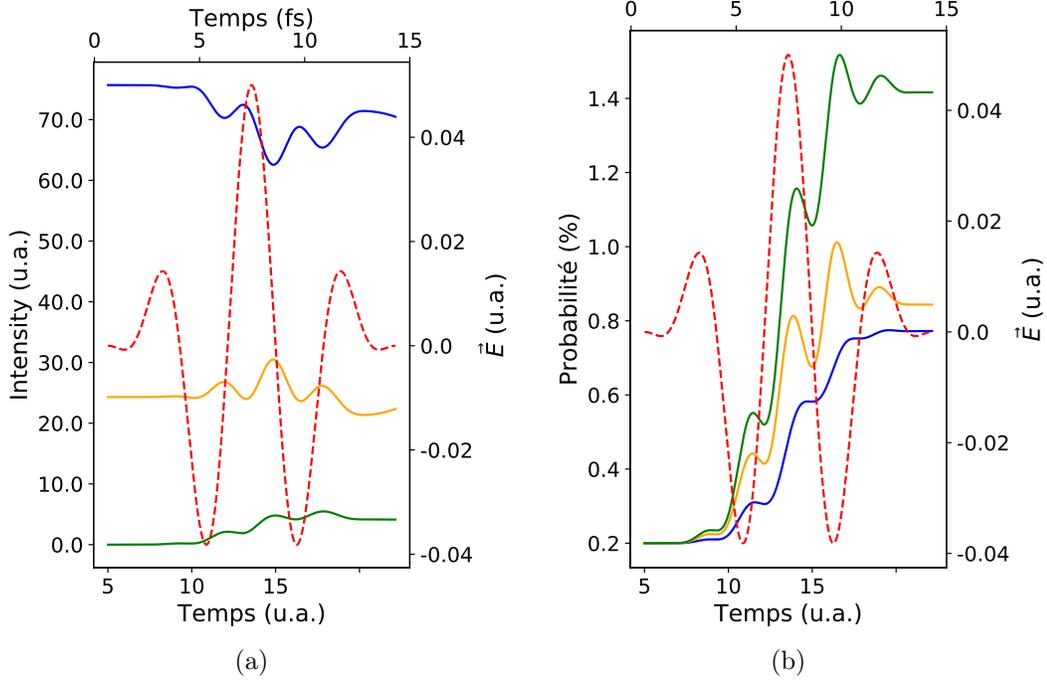


FIGURE 4.3 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF  $|1\rangle$  (bleu),  $|2\rangle$  (orange) et  $|3\rangle$  (vert), de  $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie  $\sigma_g^+$  (bleu)  $\sigma_u^+$  (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à  $R = 4.0$  u.a., soumise à une impulsion laser  $\lambda = 80$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Cette impulsion est montré sur chaque figure en trait pointillé rouge.

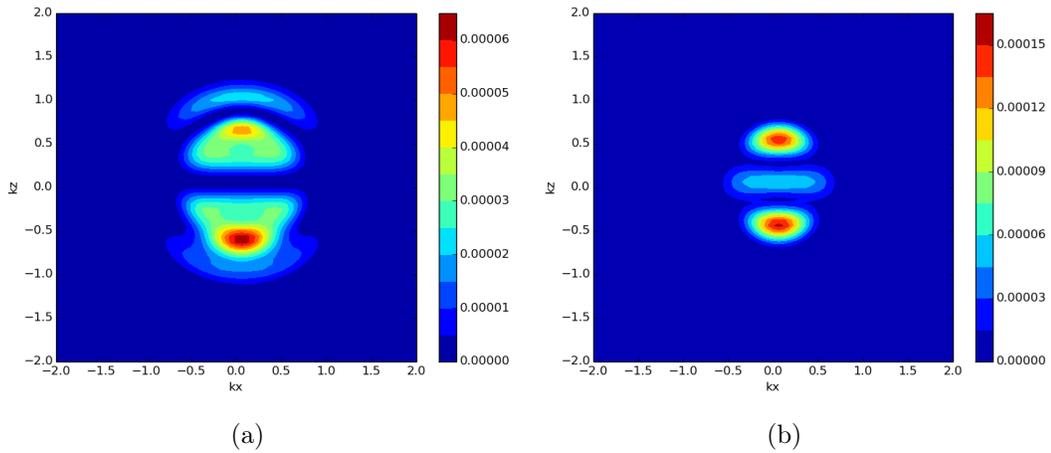


FIGURE 4.4 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique  $\sigma_g^+$  (a) et  $\sigma_u^+$  (b), de  $H_2$  étirée à  $R = 4$ . a.u. sous une impulsion laser  $\lambda = 80$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ .

$|3\rangle$  devient donc important dès le début de la dynamique et l'ionisation à la voie  $\sigma_u$  peut suivre deux routes :

$$1\sigma_g^1 1\sigma_u^1 \longrightarrow 1\sigma_u^1 \chi_\kappa^1,$$

ou

$$1\sigma_u^2 \longrightarrow 1\sigma_u^1\chi_\kappa^1,$$

Son signal est plus important, (figure 4.3(b)), et le spectre de photoélectron sur cette voie a une amplitude non-nulle à  $k_z = 0$ , qui est un plan nodal de la distribution du moment de transition de l'orbitale  $1\sigma_g$ . Cette amplitude non nulle à  $k_z = 0$  vient du signal d'ionisation à partir de l'orbitale  $1\sigma_u$  doublement occupée dans le CSF  $|3\rangle$ . On s'attend à ce que cette surface nodale disparaît aussi dans le cas du spectre sur la voie  $\sigma_g$  qui peut aussi suivre deux routes :

$$1\sigma_g^2 \longrightarrow 1\sigma_g^1\chi_\kappa^1,$$

ou

$$1\sigma_g^1 1\sigma_u^1 \longrightarrow 1\sigma_g^1\chi_\kappa^1,$$

dont la seconde est une ionisation à partir de l'orbitale  $1\sigma_u$  du CSF  $|2\rangle$ . On voit seulement une forte déformation, avec une indication d'un effet d'interférence important, de la forme observée à  $R = 1.4 \text{ u.a.}$ .

### Cas $\lambda = 800 \text{ nm}$

Dans le cas  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , toujours à  $I = 8,78 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , les excitations au sein de l'espace Q sont très faibles, comme on peut le voir sur la figure 4.5(a) pour  $R = 1.4 \text{ u.a}$  et 4.7(a) pour  $R = 4.0 \text{ u.a}$ . Au vu de ceci, la population de l'état ionique  $1\sigma_u$  acquiert des valeurs étonnamment grandes. Cela semble indiquer que les transitions (permises)  $\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$  sont plus importantes au sein du cation que dans le neutre. Ce couplage est d'ailleurs au coeur de la déformation des potentiels moléculaires (de  $H_2^+$ , dont il était question au chapitre précédent sur l'effet DDQ).

La plus grande différence entre le cas présent du champ à  $800 \text{ nm}$  et celui de sa dixième harmonique, réside cependant dans la forme des spectres photoélectroniques. Si, dans le cas  $\lambda = 80 \text{ nm}$ , ces spectres reflètent fidèlement la distribution du moment de transition  $\langle \vec{k}|z|\varphi_i \rangle$ , dénotant une ionisation à temps court, quasi-impulsive, ici, les spectres comportent une structure de franges d'interférence élaborée, qui sont interprétées comme provenant de l'interférence entre la partie du paquet d'ondes (de l'électron libre, il n'y en a qu'un seul) correspondant au retour de l'électron dans la région des forces de Coulomb, et celle provenant de l'ionisation (directe) qui continue à se produire. C'est ce qui est appelé holographie électronique.

On note que le spectre pour la voie  $\sigma_u^+$  à  $R = 1.4 \text{ a.u.}$  a déjà des signaux non-nuls à  $k_z = 0$ , brisant la structure nodale de la distribution  $\langle \vec{k}|z|1\sigma_q \rangle$ , que l'on devrait trouver si le signal sur cette voie était dû à l'ionisation à partir de l'orbitale  $1\sigma_q$  de la CSF  $|2\rangle$ . Il est plus probable que la population sur cette voie ionique (état excité de  $H_2^+$ ) soit due aux transitions

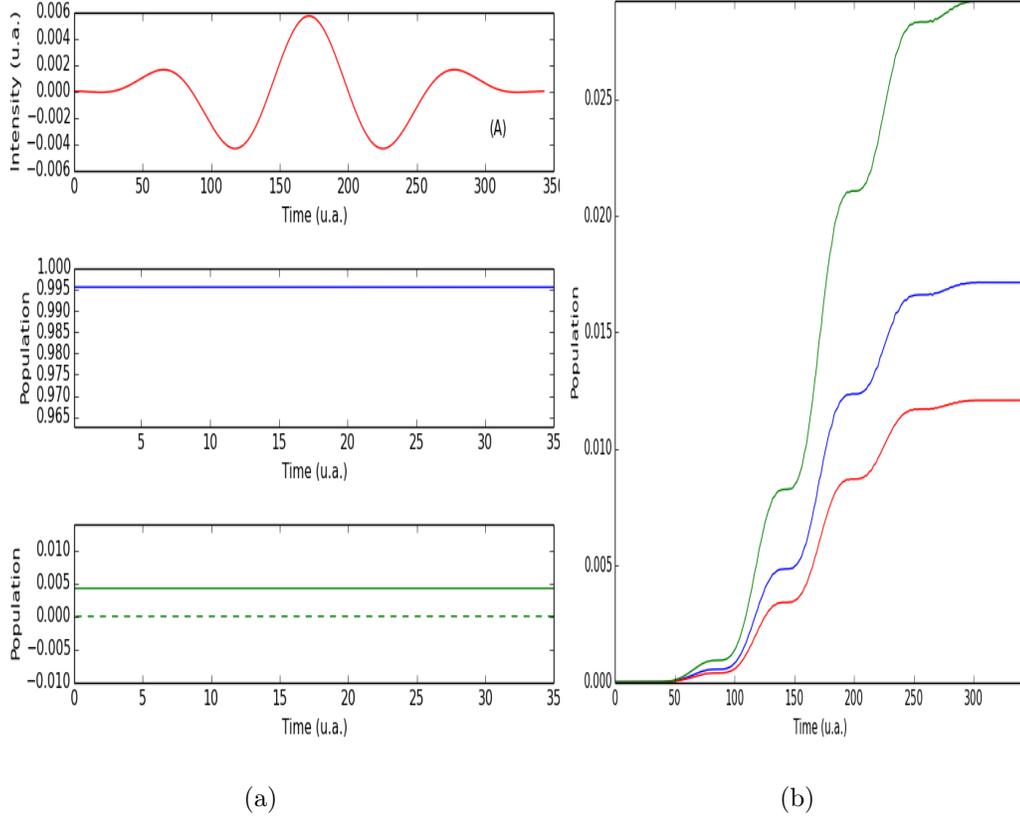


FIGURE 4.5 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF  $|1\rangle$  (bleu),  $|2\rangle$  (vert, en pointillé) et  $|3\rangle$  (vert), de  $H_2$ , (b) la probabilité d’ionisation sur la voie  $\sigma_g^+$  (bleu)  $\sigma_u^+$  (rouge) et de la probabilité d’ionisation totale (vert). La molécule est considérée à  $R = 1.4$  u.a., soumise à une impulsion laser  $\lambda = 800$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Le panneau supérieur de (a) montre cette impulsion.

$\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$  au sein du cation, une fois celui formé par

$$1\sigma_g^2 \longrightarrow 1\sigma_g^1\chi_\kappa^1,$$

À  $R = 4$  u.a., où l’état initial est un mélange des CSF  $|1\rangle$  et  $|3\rangle$ , dans le rapport 3 :1, la population de ces états ne varie que très peu (variations illisibles sur l’échelle des 2e et 3e panneaux de la figure 4.7(a)), indiquant que la corrélation statique initialement présente, n’est pas amplifiée par le champ, La structure nodale de  $\langle \vec{k}|z|1\sigma_g \rangle$  est même perdue dans le spectre associé à la voie  $\sigma_g^+$ , figure 4.8, ce qui est cohérent avec l’hypothèse de transitions fortes  $\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$  au sein du cation.

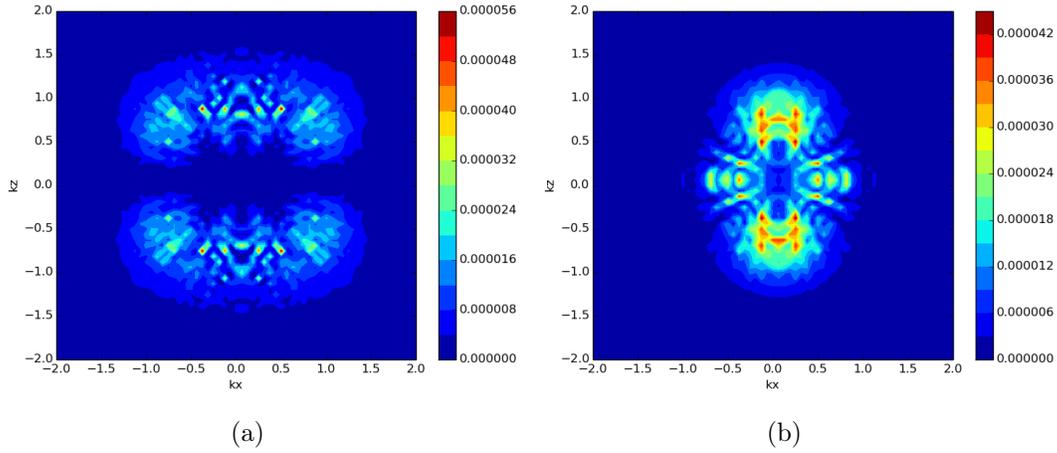


FIGURE 4.6 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique  $\sigma_g^+$  (a) et  $\sigma_u^+$  (b), de  $H_2$  sous une impulsion laser  $\lambda = 800$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ .

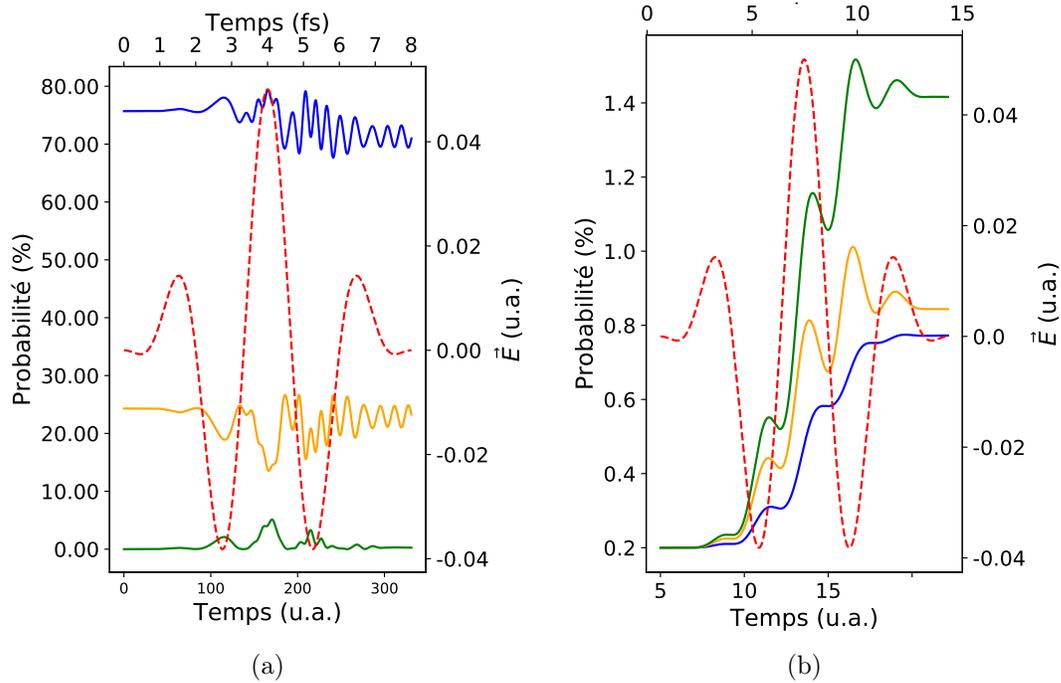


FIGURE 4.7 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF  $|1\rangle$  (bleu),  $|2\rangle$  (orange) et  $|3\rangle$  (vert), de  $H_2$ , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie  $\sigma_g^+$  (bleu)  $\sigma_u^+$  (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à  $R = 4.0$  u.a., soumise à une impulsion laser  $\lambda = 800$  nm, à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Cette impulsion est montré sur chaque figure en trait pointillé rouge.

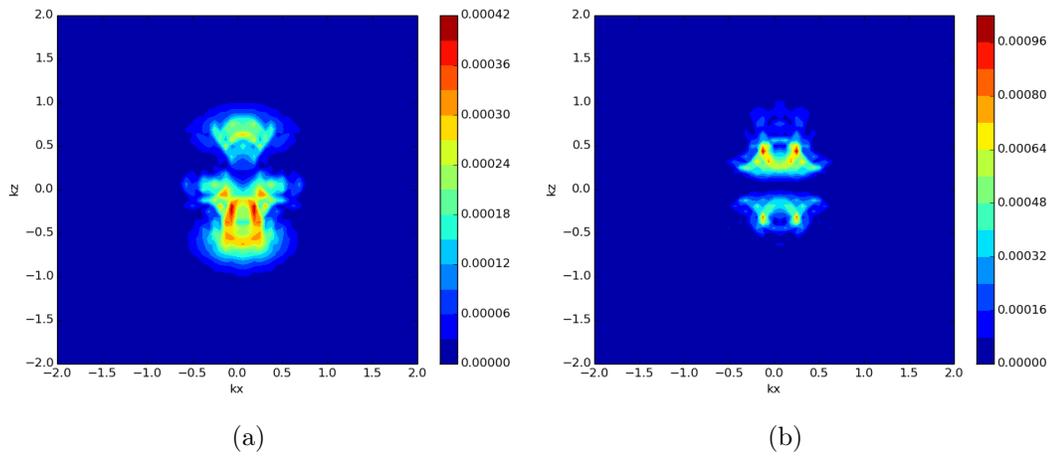


FIGURE 4.8 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique  $\sigma_g^+$  (a) et  $\sigma_u^+$  (b), de  $H_2$  étirée à  $R = 4.0 \text{ u.a}$  sous une impulsion laser  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , à  $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ .



## Chapitre 5

# Dynamique électronique de $CO_2$ en champ intense : LIED

L'algorithme de calcul de paquet d'ondes multiélectronique du chapitre précédent est maintenant appliqué à l'étude de la dynamique électronique de la molécule de  $CO_2$  dans une impulsion laser intense. La motivation est de voir comment les spectres photoélectroniques sur les différentes voies ioniques de la molécule, dont une partie relève du processus, LIED, s'obtiennent dans ce traitement multi-électronique, comment elles se comparent aux spectres calculés précédemment dans le modèle SAE en 2D[51],[53],[54],[62] et dans la mesure du possible répondre aux questionnements évoqués au chapitre précédent et qui sont soulevés par la nature même de ce modèle SAE : Quelle est l'effet de la cohérence des chemins aboutissant à une voie d'ionisation (un état ionique final) donnée ? Comment faire la part de ce qui relève de la corrélation électronique et l'effet des couplages radiatifs entre les états de la molécule neutre comme au sein des voies ioniques ? La polarisation de la distribution électronique par le champ tendrait-elle à exalter ou à réduire la corrélation électronique ?

L'étude du cas école de  $H_2$  a déjà donné quelques pistes de réflexion pour  $CO_2$  : si dans un modèle SAE, un état (voie) ionique ne peut être atteint que par un seul chemin, correspondant exclusivement à l'ionisation à partir d'une seule orbitale (qui est forcément l'état initial), dans le cas multiélectronique, il pourrait dans certains cas s'atteindre par plusieurs chemins, correspondant à l'ionisation à partir de différentes orbitales émanant d'un même état initial, voire même d'une même configuration, dans les situations de corrélation faible. Dans le cas où, par l'effet d'une corrélation électronique déjà forte au sein de la molécule libre, cet état initial est un mélange de plusieurs configurations électroniques, le nombre de chemins d'ionisation pouvant mener à la même voie ionique (même état de configuration du cation) sera encore plus grand. La cohérence entre ces chemins peuvent donner des effets d'interférence additionnels à ceux attendus strictement sur la base de la dynamique SAE. Ceci est sans compter encore sur la corrélation électronique, à part le fait qu'en partant, elle peut affecter fortement l'état

initial. L'expérience de  $H_2$  nous permet de croire qu'il n'y pas de coopération forte entre les interactions radiatives et la corrélation électronique. La question est cependant ouverte, et ne sera pas vraiment considérée ici. Elle demande un examen approfondi utilisant des outils appropriés pour mesurer des effets de corrélation, par exemple la distribution de trou de Coulomb et de Fermi. Ce qui est entendu ici comme effet multiélectronique est donc plus un effet multiorbitalaire, une cohérence entre les voies ioniques par le fait que les orbitales du cation sont couplées par le champ. .

## 5.1 Structure électronique

La molécule  $CO_2$  a 22 électrons. Elle est linéaire et symétrique, dans sa géométrie d'équilibre de symétrie  $D_{\infty h}$ . Cette linéarité et cette symétrie, seront conservée pour des géométries atteintes dans une vibration selon le mode de valence symétrique (mode  $\tilde{\nu}_1$ ). Un calcul préparatoire, au niveau SCF-HF, de la structure électronique de la molécule à une géométrie spécifiée par  $R_{CO} = 2.19 u.a.$ , proche de celle à l'équilibre, a été effectué en base  $6-31G^{**}$ , utilisant la suite de programmes quanto-chimiques COLUMBUS[92]. La base  $6-31G^{**}$  produit 27 OM. Seules les 11 premières seront incluses dans l'espace actif dans la série principale de calculs présentés dans les sections suivantes. Ces orbitales, toutes doublement occupées dans la configuration de l'état fondamental, sont montrées à la figure 5.1.

Comme le montre la figure 5.1 (panneau de droite), les deux premières orbitales de coeur sont des orbitales  $1s_O$  centrées sur les deux O, dans des combinaisons de symétrie  $u$  et  $g$  (respectivement impaire et paire par rapport à l'inversion). La troisième orbitale de coeur est une orbitale  $1s_C$  pure. Les orbitales de valence montrées au panneau de gauche de la figure dénotent des orbitales de liaison proprement dites. Parmi ces orbitales, on note en particulier, à partir du haut de la figure : (i) la paire appelée HOMO (Highest-Occupied Molecular Orbital), sont des orbitales non-liantes, désignées  $1\pi_{g(x \text{ ou } y)}$ , constituée essentiellement d'une combinaison antisymétrique de fonctions  $2p_{x(y)}$  centrées sur les deux O. La paire suivante, HOMO-1 ( $1\pi_{u(x \text{ ou } y)}$ ), est constituée d'une combinaison liante de fonctions  $2p_{x(y)}$  des deux O et de C. L'orbitale suivante, la HOMO-2 ( $1\sigma_u$ ), est liante, et est essentiellement une combinaison de l'orbitale  $2p_z$  de C avec une combinaison antisymétrique de fonctions correspondant à une orbitale hybride  $sp$ , centrées sur les deux O.

À  $R = 2.19 u.a.$ , une seule configuration électronique suffit pour décrire l'état fondamental, (de spin  $S = 0$ ), de la molécule. Cette configuration s'écrit  $(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 \pi_g^4$  où CORE désigne la configuration des 3 orbitales dites de coeur doublement occupées,  $CORE = 1\sigma_u^2 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2$ . Elle correspond à un état singulet, décrit par un seul CSF,

$$|0\rangle = | (CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 \pi_g^4 \rangle$$

Une série de calculs additionnels, toujours en base  $6-31G^{**}$ , cette fois-ci au niveau MCSCF, ou

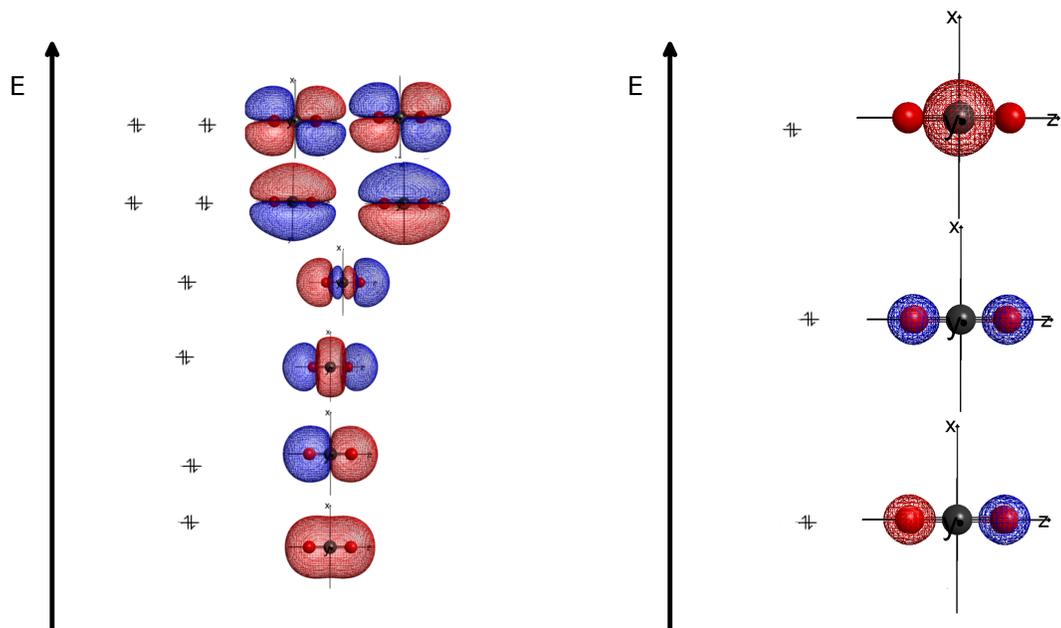


FIGURE 5.1 – Orbitales moléculaires calculées, en base 6–31G\*\*, pour  $CO_2$ , à  $R_{CO} = 2.19 \text{ u.a.}$ . Le panneau de droite montre les orbitales de coeur, celui de gauche les orbitales de valence.

plutôt CASSCF (Pour *Complete Active Space-SCF*), utilisant un espace actif de 16 électrons, soient en excluant les électrons de coeur, et 11 orbitales actives, les huit orbitales montrées au panneau de gauche de la figure 5.1 plus trois orbitales virtuelles, ont été aussi conduites afin de mieux déterminer la géométrie d'équilibre et de cerner l'importance de la corrélation électronique en fonction de  $R_{CO}$ .

La figure 5.2 montre la courbe d'énergie potentielle en fonction de  $R_{CO}$  engendrée par ces calculs. La géométrie d'équilibre correspond à  $R_{CO} = 2.26 \text{ u.a.}$  L'encart dans la figure montre comment, en valeur absolue (au carré), le coefficient de l'état de configuration  $|1 \rangle$  (désigné  $c_0$  dans la figure) varie en fonction de  $R_{CO}$ . Plus cette valeur est proche de 1, moins les effets de corrélation électronique seront importants, et une valeur de 1 de  $|c_0|^2$  décrirait un état décrit par un seul état de configuration, en fait un seul déterminant de Slater. Comme  $|c_0|^2 > 0.75$  pour  $R_{CO} < 3 \text{ u.a.}$ , on déduit qu'aux alentours de la géométrie d'équilibre, il est approprié de décrire l'état fondamental par un seul CSF,  $|1 \rangle$ . On considérera ceci valide jusqu'à  $R_{CO} = 3 \text{ u.a.}$

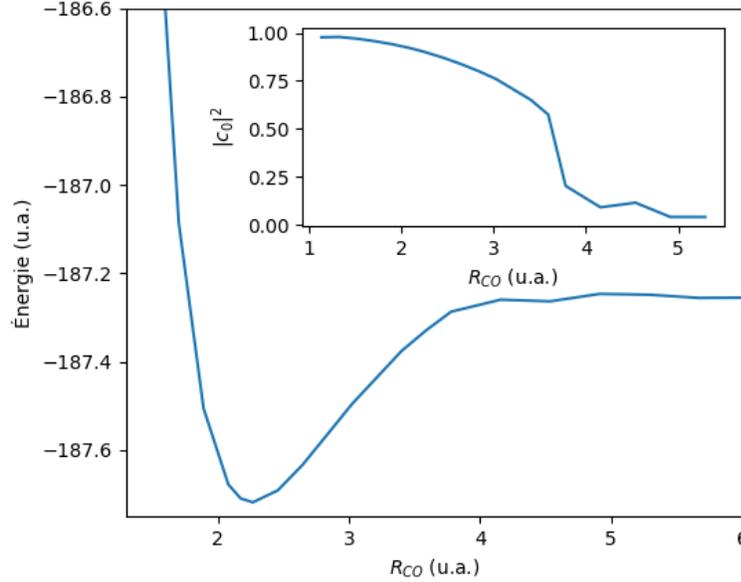


FIGURE 5.2 – Courbe d'énergie potentielle de  $CO_2$  en fonction de  $R_{CO}$ . La figure insérée montre la valeur absolue au carré du plus grand coefficient CI.

## 5.2 Calculs de dynamique multiélectronique avec MEDYS

### 5.2.1 Modèle et détails des calculs

Dans la série de calculs présentés dans cette section, seules les 11 premières orbitales moléculaires sont incluses dans l'espace actif, et les 22 électrons, tous actifs, les occupent complètement. L'espace actif ne contient donc aucune orbitale virtuelle, ce qui fait que les électrons sont actifs seulement dans le sens d'être tous ionisables. (Pas d'excitation). L'espace Q n'a donc qu'un seul CSF :

$$|1\rangle = |(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4\rangle$$

et on peut avoir ionisation à partir de n'importe laquelle des onze orbitales actives. Les résultats présentés ici concernent le signal que l'on identifierait comme provenant majoritairement de l'ionisation de la molécule à partir d'une des orbitales de valence (HOMO-n, n=0-3) pour donner les configurations (et états de configuration) suivantes, (l'ionisation est représentée par l'occupation d'une orbitale du continuum d'ionisation  $\chi_{\vec{k}}$ ) :

$|1^+, \vec{k}\rangle = |(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 \chi_{\vec{k}}^1\rangle_{S=0}$  : ionisation majoritaire à partir de l'orbitale HOMO  $1\pi_{g,x}$  (le signal d'ionisation à partir de  $1\pi_{g,y}$  étant bien plus faible sous un champ polarisé dans le plan  $(x, z)$ ). En fait, il se peut que cet état ionique pourrait être atteint par un chemin indirect, où un électron serait libéré d'une autre orbitale que la HOMO, créant transitoirement un autre CSF cationique qui pourrait être couplé à l'état qui nous intéresse par une transition orbitalaire permise. Mais l'ionisation directe

de la HOMO pour donner cette configuration devrait en être le mécanisme de formation principal.

$|4^+, \vec{k}\rangle = |(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^3 1\pi_g^4 \chi_{\vec{k}}^1\rangle_{S=0}$  : ionisation majoritaire à partir de l'orbitale HOMO-1  $1\pi_{u,x}$  (le signal d'ionisation à partir de  $1\pi_{u,y}$  étant bien plus faible sous un champ polarisé dans le plan  $(x, z)$ ).

$|3^+, \vec{k}\rangle = |(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^1 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \chi_{\vec{k}}^1\rangle_{S=0}$  : ionisation majoritaire à partir de l'orbitale HOMO-2  $3\sigma_u$ .

$|6^+, \vec{k}\rangle = |(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^1 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \chi_{\vec{k}}^1\rangle_{S=0}$  : ionisation majoritaire à partir de l'orbitale HOMO-3  $4\sigma_g$ .

Avec la fonction d'onde dépendante du temps écrite sous la forme d'interaction de configurations (CI) dépendante du temps :

$$\begin{aligned} |\Psi^{el}(t); R\rangle &= \sum_I c_I(t) |I\rangle + \sum_{J^+} \int d^3k \gamma_{J^+, \vec{k}}(t) |J^+, \vec{k}\rangle, \\ &= c_1(t) |1\rangle + \sum_{J^+=1}^{11} \int d^3k \gamma_{J^+, \vec{k}}(t) |J^+, \vec{k}\rangle \end{aligned} \quad (5.1)$$

Le profil temporel de la probabilité d'ionisation sur la voie ionique  $J^+$  est donné par

$$\Gamma_{J^+}(t) \propto \int d^3\vec{k} |\gamma_{J^+, \vec{k}}(t)|^2 - \sum_i \left| \int d^3\vec{k} \langle \varphi_i | \vec{k} \rangle \gamma_{J^+, \vec{k}}(t) \right|^2. \quad (5.2)$$

La probabilité d'ionisation totale est la somme de ces  $\Gamma_{J^+}(t)$ ,

$$P_{ion}(t) = \sum_{J^+} \Gamma_{J^+}(t), \quad (5.3)$$

Dans le cas présent, où le sous-espace Q n'a qu'un seul état, cette probabilité est aussi le complémentaire de la probabilité de rétention de l'état lié initial

$$P_Q(t) = |c_1(t)|^2 = 1 - P_{ion}(t) \quad (5.4)$$

Le deuxième terme au second membre de eq.(5.2) reflète le fait que les coefficients d'interaction de configuration  $\gamma_{J^+, \vec{k}}(t)$  se rapportent aux CSF ioniques construites avec des orbitales du continuum non-orthonormées  $\{\chi_{\vec{k}}\}$  (définies à eq.(4.32) ; ce sont des OPW =orthogonalized plane waves, ondes planes préorthogonalisées par rapport aux orbitales liées). Cependant, comme  $\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle$  quand  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ , le spectre (d'impulsion) de photoélectrons sur la voie ionique  $J^+$  est correctement défini par

$$f_{J^+}(\vec{k}) = |\gamma_{J^+, \vec{k}}(t_f)|^2. \quad (5.5)$$

Pour rapidement lire les données de diffraction électronique (LIED), on définit[51],[53] le patron de diffraction par l'intégrale de  $f_{J^+}(\vec{k})$  sur les directions perpendiculaires à la molécule

(soit sur  $k_x$  dans la représentation d'ondes planes 2D, si on prend l'axe  $z$  comme étant l'axe internucléaire)

$$S_{lin}(k_z) = \int d\vec{k}_\perp f_{J^+}(\vec{k}), \quad (5.6)$$

en échelle linéaire, ou

$$S_{log}(k_z) = \int d\vec{k}_\perp \log_{10}[f_{J^+}(\vec{k})]. \quad (5.7)$$

en échelle logarithmique.

L'état initial est systématiquement pris comme le CSF  $|1\rangle$  de l'espace Q. Comme discuté ci-haut, ce CSF domine la composition multiconfigurationnelle de l'état fondamental de la molécule à  $R_{CO}$  proche de la valeur d'équilibre.

Le champ pulsé est toujours de deux cycles optiques, de pied à pied, et sa longueur d'onde est soit  $\lambda = 2100 \text{ nm}$ , son intensité est  $I \simeq 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2 \leftrightarrow E_0 = 0,064 \text{ u.a.}$ . Le pas temporel  $\delta t$  vaut toujours  $T_L/2000$ ,  $T_L$  étant la période du champ. Le vecteur de polarisation du champ forme un angle  $\theta$  avec l'axe internucléaire, et cet angle sera varié dans les calculs présentés ici.

Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  des ondes planes couvre une grille 2D de 1000 points dans la direction de la polarisation du champ, et de 800 points dans la direction perpendiculaire à celle-ci, (pour les cas  $\theta = 0$  ou  $\pi/2$ ), avec un pas de  $\delta k_{x(z)} = 0.25 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$ .

## 5.2.2 Résultats

### 5.2.3 Profil d'ionisation

Pour le champ donné au panneau supérieur [marqué (A)] de la figure 5.3, ( $\lambda = 2,1 \mu$ ,  $E_0 = 0.06 \text{ u.a.} \leftrightarrow I = 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , la probabilité d'ionisation totale est portée, via la population de l'état initial  $|1\rangle$ , ( $P_Q$  de l'équation (5.4)) au panneau inférieur de la figure, en fonction du temps pour différentes situations d'alignement de la molécule. Ces situations sont indiquées par la valeur de l'angle  $\theta$  entre le vecteur de polarisation du champ et l'axe internucléaire. On note que l'ionisation est plus efficace en polarisation parallèle ( $\theta = 0$ ) qu'en polarisation perpendiculaire ( $\theta = \pi/2$ ).

Ce comportement de la probabilité d'ionisation en fonction de  $\theta$  est dominé par le signal d'ionisation sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation majoritaire à partir de la HOMO de  $CO_2$ ). Le panneau de gauche de la figure 5.4 montre la probabilité d'ionisation,  $\Gamma_{1+}(t)$  sur cette voie ionique en fonction du temps. Celle pour la voie ionique  $|4+\rangle$  correspondant à l'ionisation majoritaire à partir de la HOMO-1,  $\Gamma_{4+}(t)$ , est montrée dans le panneau de droite de la figure. Contrairement au cas de l'ionisation à partir de la HOMO, qui est la plus forte en polarisation parallèle, à tout temps, celle qui se produit majoritairement à partir de la HOMO-1 est plus forte en polarisation perpendiculaire qu'en polarisation parallèle, du moins vers la fin

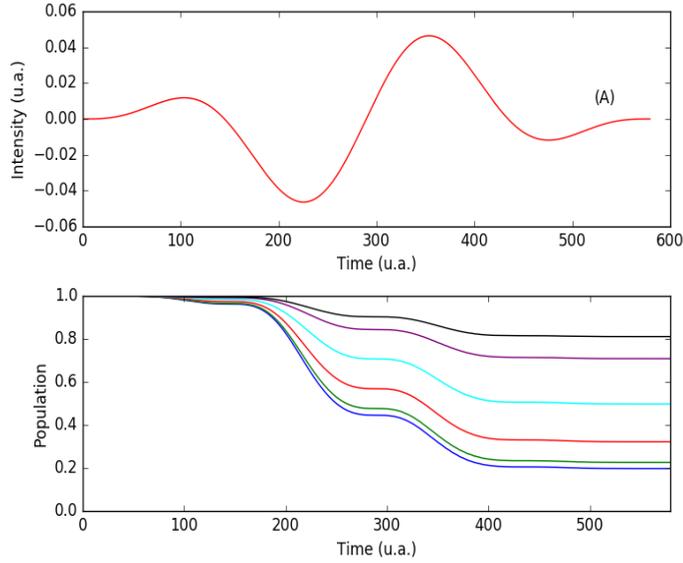


FIGURE 5.3 – Variations dans le temps de l’impulsion laser, (représentée par la valeur du champ électrique  $E(t)$ , à  $\lambda = 2100$  nm,  $I = 1.0 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2}$ ), au panneau supérieur et, au panneau inférieur celle de la population du CSF  $|1\rangle$  de l’espace Q, en fonction de  $\theta$ .  $\theta = 0$  (bleu),  $\theta = 0.1$  (vert),  $\theta = 0.2$  (rouge),  $\theta = 0.3$  (cyan),  $\theta = 0.4$  (violet) et  $\theta = 0.5$  (noir). La molécule  $CO_2$  est considérée à  $R_{OH} = 2.19$  u.a.

de l’impulsion laser considérée. C’est cette différence (entre l’ionisation à partir de la HOMO et celle à partir de la HOMO-1) qui retiendra notre attention plus tard, dans la discussion de la stabilité des spectres photoélectroniques par rapport à un défaut d’alignement.

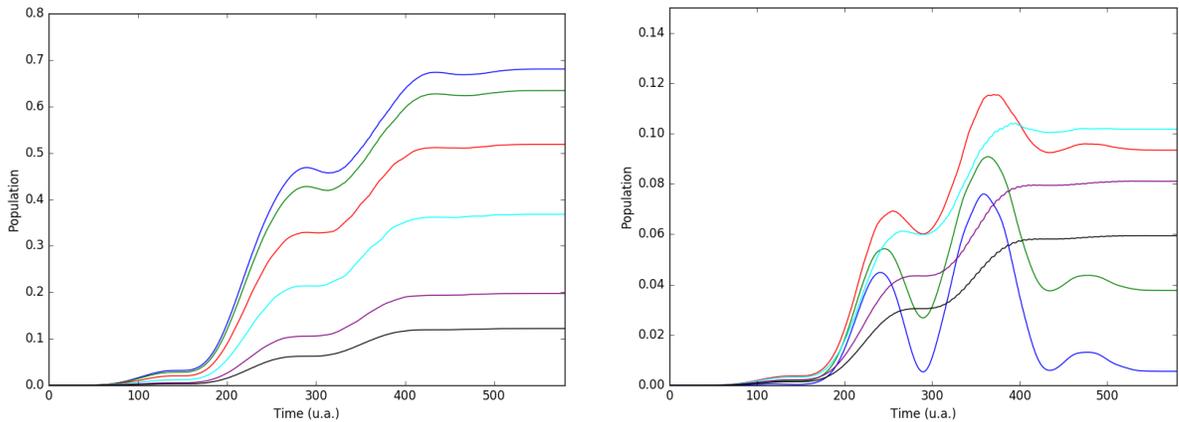


FIGURE 5.4 – Profil d’ionisation sur la voie  $|1^+\rangle$  (panneau de gauche) et sur la voie  $|4^+\rangle$  (panneau de droite), en fonction de  $\theta$  :  $\theta = 0$  (bleu),  $\theta = 0.1$  (vert),  $\theta = 0.2$  (rouge),  $\theta = 0.3$  (cyan),  $\theta = 0.4$  (violet) et  $\theta = 0.5$  (noir).

On peut tenter une explication des observations principales qu'on peut faire sur la figure 5.4 de la façon suivante. L'ionisation de la HOMO-1 est régie par un moment de transition généralement plus faible que celle associée à la HOMO, et cette faiblesse relative fait que la dynamique de peuplement de la CSF  $|4+ \rangle$  est plus sensible aux transitions permises, pour une polarisation donnée, entre les orbitales du cation. En polarisation parallèle la transition  $\pi_u \rightarrow \pi_g$  est permise et causerait des oscillations entre les CSF ioniques  $|4+ \rangle$  et  $|1+ \rangle$ , aux moments où le champ agit fortement. Ces oscillations sont plus visibles sur la courbe de  $\Gamma_{4+}$  (amplitude plus faible) que sur celle de  $\Gamma_{1+}$  (amplitude plus grande). Ces oscillations donnent à  $\Gamma_{4+}$  une allure de profil d'excitation (plutôt que d'ionisation) au milieu du pulse, à polarisation parallèle ( $\theta = 0.5\pi$ ), et dans les situations où la composante parallèle du champ reste suffisamment forte pour causer ces transitions (oscillations du type de Rabi). Entretemps, la composante perpendiculaire croissante joue sur une plus grande valeur du couplage HOMO-1  $\leftrightarrow |\vec{k} \rangle$  en  $x$ , et  $\Gamma_{4+}$  atteint un plateau plus élevé. La diminution subséquente de ceci quand  $\theta$  continue à tendre vers  $\pi/2$  serait due à la perte progressive des contributions de la composante parallèle.

#### 5.2.4 Spectres photoélectroniques en polarisation perpendiculaire

$$(\theta = \pi/2)$$

Les figures 5.5-5.7 montrent le spectre d'impulsion du photoélectron ionisé accompagnant la formation du cation dans les CSF  $|J^+ \rangle$ ,  $J = 1, 4, 3$ , correspondant à l'ionisation de  $CO_2$  à partir de la HOMO, la HOMO-1, la HOMO-2 respectivement. Dans chaque figure, le panneau de gauche donne le spectre en échelle logarithmique sur une grille suffisamment étendue en  $k_x$  et  $k_z$  pour permettre la lecture du spectre LIED. On se rappelle que  $z$  est le long de l'axe internucléaire  $O - C - O$ . Le champ est ici polarisé en  $x$ . le même spectre représenté sur une échelle linéaire est donné au panneau de droite, sur une grille plus limitée, montrant la structure des interférences holographiques dans le spectre. Le profil  $S_{lin}(k_z)$  est montré en bas du spectre 2D en échelle linéaire de chaque figure.

#### Observations générales

L'observation principale que l'on peut faire à la lecture de ces figures est que, à  $|\vec{k}|$  suffisamment grand, le spectre exhibe des franges d'interférences parallèles à l'axe des  $k_x$ , à des valeurs de  $k_z$  bien déterminées. Ces franges reflètent la structure LCAO et la symétrie de l'orbitale de départ dans le groupe du système molécule+champ (ici, c'est le groupe  $C_{2v}$ , sous-groupe du groupe  $D_{\infty h}$  de la molécule linéaire). La séparation entre ces franges est inversement proportionnelle à la distance  $R = R_{CO}$ . En effet, il a été démontré[62] que, si la dynamique était strictement mono-électronique et avec cette polarisation (ou alignement) perpendiculaire, le spectre pour le cas de la HOMO,  $[|\psi^{b2}(HOMO)\rangle = a(\hat{T}_{+R}|2p_{x,O} \rangle - \hat{T}_{-R}|2p_{x,O} \rangle)]^1$ , pourrait se représenter

1.  $\hat{T}_{\pm R}$  est l'opérateur de translation spatiale de la position électronique par  $\pm R$ , dans la direction des  $z$ .

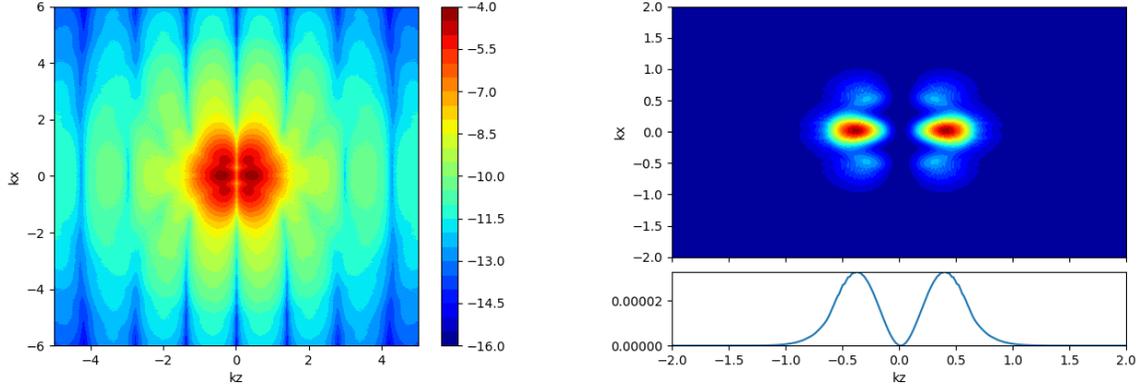


FIGURE 5.5 – Spectre d’impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF  $|1^+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation de  $CO_2$  à partir de la HOMO. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

par

$$\langle \vec{k} | \psi^{b2}(t) \rangle = 2ia \sin(k_z R) \langle \vec{k} | 2p_{x,O}(t) \rangle, \quad (5.8)$$

tandis que pour le cas de la HOMO-1,  $[ |\psi^{a1} \rangle = a(\hat{T}_{+R} |2p_{x,O} \rangle + \hat{T}_{-R} |2p_{x,O} \rangle) + b |2p_{x,C} \rangle ]$ , il serait, dans la même hypothèse, donné par

$$\langle \vec{k} | \psi^{a1}(t) \rangle = 2 a \cos(k_z R) \langle \vec{k} | 2p_{x,O}(t) \rangle + b \langle \vec{k} | 2p_{x,C}(t) \rangle. \quad (5.9)$$

et le patron de franges d’interférence - avec en particulier à  $k_z = 0$  une interférence destructive dans le cas de la HOMO, figure 5.5 et constructive dans le cas de la HOMO-1, figure 5.6 - est gouverné par les facteurs  $\sin(k_z R)$  ou  $\cos(k_z R)$  dans eq.(5.8) et (5.9) respectivement.

### Effets multiorbitaires

Selon eq.(5.8), dans le cas de l’ionisation à partir de la HOMO, ces franges devraient être parfaitement parallèles à l’axe des  $k_x$ . Ce parallélisme ne s’observe finalement que pour  $|\vec{k}|$  suffisamment grand ; des déformations importantes de ces franges sont trouvées aux valeurs de  $|\vec{k}|$  plus modestes et vont à l’encontre de la prédiction théorique. Cette observation ne pourrait s’expliquer que par une origine multi-orbitaire de signaux observés. Or, on sait que, à la géométrie considérée de la molécule, l’effet de la corrélation électronique est faible : on a vérifié que la matrice Hamiltonienne dans la base des CSF  $|J^+ \rangle$  du cation (et  $|I \rangle$  de la molécule neutre), est diagonale. Le caractère multi-orbitaire des signaux observés dans les spectres est donc dû au mélange des CSF du cation (le neutre n’a qu’une seule CSF active) induit par l’interaction avec le champ intense. Dans le cas présent, la configuration  $(CORE)3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3 \chi_k^1$  est certainement l’état final de l’ionisation de  $CO_2$  à partir de la

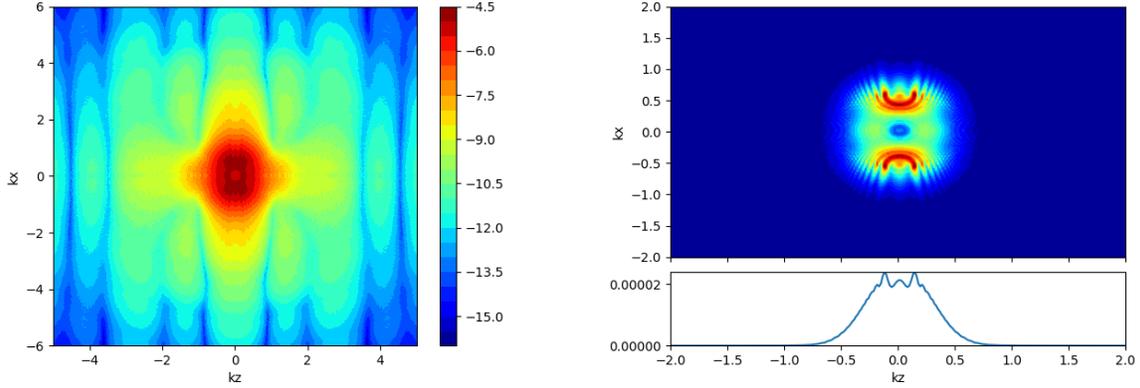
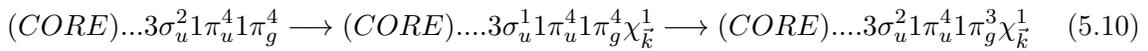


FIGURE 5.6 – Spectre d’impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF  $|4^+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation de  $CO_2$  à partir de la HOMO-1. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

HOMO. Mais elle peut aussi être atteinte à partir d’une configuration du cation obtenue par ionisation à partir d’une orbitale de même symétrie que la HOMO ( $b_2$  en  $C_{2v}$ ), dont la transition vers l’état  $|1^+ \rangle$  (la CSF associée à la configuration précitée) est permise en polarisation  $x$  ( $x$  ici est l’axe de symétrie  $C_2$  du groupe  $C_{2v}$  du système molécule+champ. Il est de symétrie  $a_1$ ). La HOMO-2 ( $3\sigma_u$ ) est une de ces orbitales, et l’on a en effet  $\langle 3\sigma_u | x | 1\pi_g \rangle \neq 0$ . La transition évoquée dans ce cas est



L’orbitale  $3\sigma_u$  (HOMO-2) a une structure LCAO (SALC) du type

$$|3\sigma_u\rangle = a(\hat{T}_{+R} - \hat{T}_{-R})|f_O\rangle + b|2p_{z,C}\rangle,$$

où  $|f_O\rangle$  dénote une orbitale hybride  $sp$  de l’atome  $O$  prise à l’origine. Par le raisonnement de conservation de symétrie donné dans [62], ceci devrait donner, après propagation, une amplitude de probabilité en impulsion ( $\vec{k}$ ) de la forme

$$\langle \vec{k} | 3\sigma_u(t) \rangle = 2a \sin(k_z R) \langle \vec{k} | f_O(t) \rangle + b \langle \vec{k} | 2p_{z,C}(t) \rangle. \quad (5.11)$$

Par la voie d’ionisation indirecte vers  $|1^+ \rangle$  décrite par eq.(5.10), cette amplitude s’ajouterait partiellement et de façon cohérente à celle associée à l’ionisation directe de la HOMO, eq.(5.8). Il est alors pertinent de noter que l’amplitude ajoutée,  $\langle \vec{k} | 3\sigma_u(t) \rangle$ , a la même modulation périodique en  $\sin(k_z R)$  que trouvée dans l’amplitude associée à la HOMO. À cette contribution périodique, qui donnerait en soi des franges parallèles à l’axe  $k_x$  partout, s’ajoute cependant la transformée de Fourier de la fonction  $2p_{z,C}$  propagée, qui déforme ces franges. La figure 5.7

montre d'ailleurs le spectre associé à la voie (la configuration ionique)  $|3+\rangle$  dont la contribution principale serait celle de l'ionisation à partir de la HOMO-2. On voit bien les franges dues au premier terme eq.(5.11), leur déformation par le deuxième terme. On note que l'apport de cette voie d'ionisation au spectre associé à l'état  $|1+\rangle$  est faible et est cohérente, la partie centrale ( $|\vec{k}| \rightarrow 0$ ) du spectre de la figure 5.7 exaltant celle de la HOMO, celle à  $|\vec{k}|$  quelque peu plus grand toujours dans la tâche centrale du spectre de la figure 5.7 semblant causer plutôt une interférence destructive dans le spectre associé à  $|1+\rangle$  (à la HOMO), figure 5.5.

Notons finalement que le spectre associé à la voie ionique  $|3+\rangle$  de la figure 5.7 a un plan nodal  $k_x = 0$  (parallèle à l'axe des  $k_z$  en 2D). Cette structure nodale est héritée de la distribution (en  $\vec{k}$ ) du moment de transition  $\langle \vec{k}|x|3\sigma_u\rangle$  de la HOMO-2 vers un état du continuum représenté par l'onde plane  $|\vec{k}\rangle$ . Ce trait n'est pas surprenant aux temps très courts, mais reste à être démontré pour un temps de propagation long.

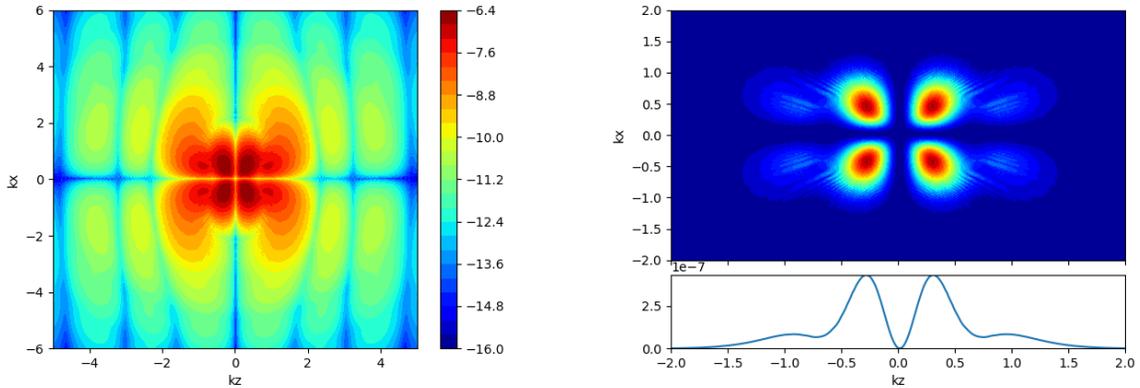


FIGURE 5.7 – Spectre d'impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF  $|3^+\rangle$ , correspondant à l'ionisation de  $CO_2$  à partir de la HOMO-2. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

## Patrons de diffraction LIED

Le patron de diffraction  $S_{log}$  défini à eq.(5.7) est montré à la figure 5.8, pour ce cas d'alignement perpendiculaire parfait ( $\theta = \pi/2$ ), et pour les voies  $|J^+\rangle$  correspondant à l'ionisation à partir d'une orbitale de valence HOMO- $n$ ,  $n=0-3$ . Le signal intégré en échelle linéaire  $S_{lin}$  (cf. eq.(5.6)) est montré en bas du panneau de droite des figures 5.5-5.7 pour le cas  $n = 0, 1, 2$ . La figure 5.8 est ici donnée pour nous rassurer qu'en échelle logarithmique, les patrons de diffraction sont comme attendues[51],[53], avec l'alternance périodique des maxima et minima (ventres et creux) bien délimitée permettant la lecture du paramètre de géométrie moléculaire  $R$ . Pour la HOMO, panneau (a), le noeud trouvé à  $k_z = 0$  se répète à tous les  $\delta k_z \simeq 1.45 \text{ u.a.}$ . D'après

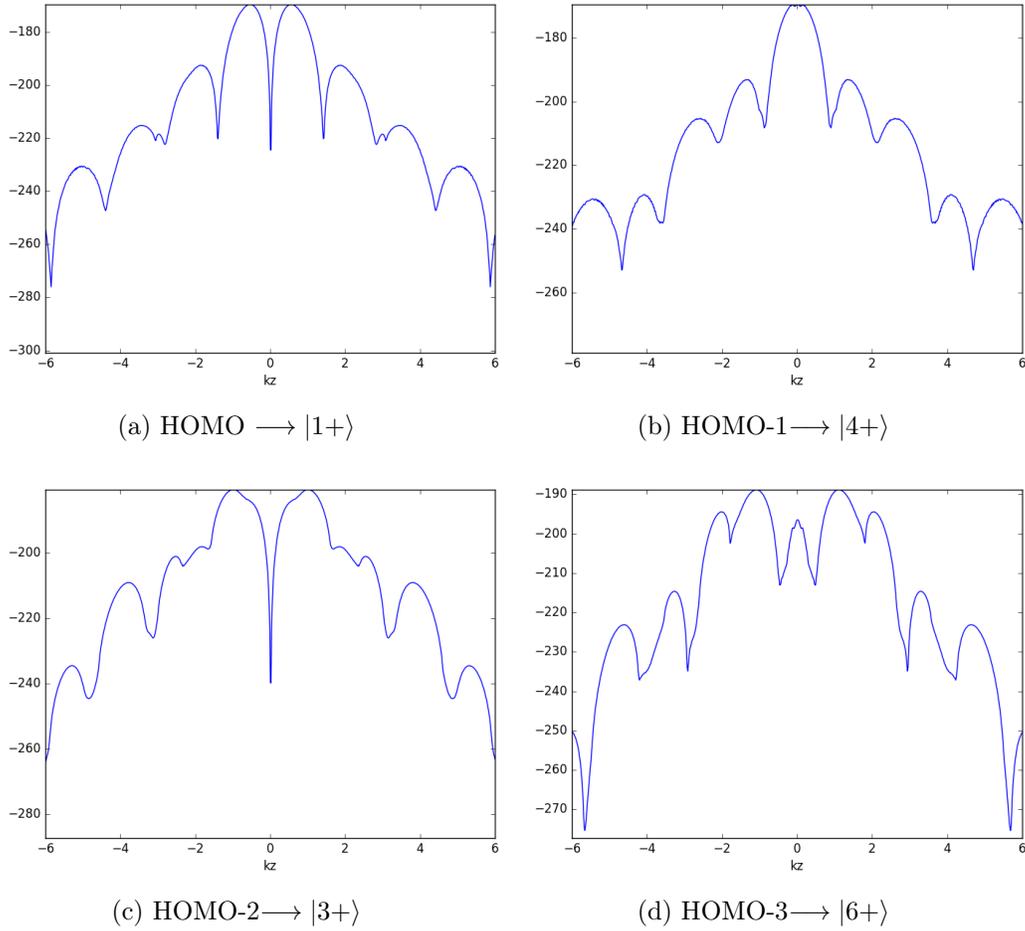


FIGURE 5.8 – Profil de  $S_{log}(k_z)$  sur les voies  $|J^+\rangle$  correspondant à l’ionisation à partir d’une orbitale de valence HOMO-n. La situation d’alignement correspond à  $\theta = \pi/2$  partout.

eq.(5.8), ces noeuds sont ceux de  $\sin^2(k_z R) = [1 - \cos(2k_z R)]/2$  et seront distants de  $\pi/R$ . Si l’on n’avait pas connaissance de  $R$  d’avance, la lecture de  $\delta k_z \simeq 1.45 \text{ u.a.}$  nous permettrait alors de tirer  $R = 2.16 \text{ u.a.}$

Le cas des autres orbitales de départ est intéressant, à cause d’une complexité plus grande dans les structures oscillatoires. Dans le cas de la HOMO-1, par exemple,  $S_{log}$  a deux périodes d’oscillations. On peut comprendre ceci en se référant à l’équation (5.9), qui donne l’amplitude de probabilité de trouver le photoélectron, libéré de la HOMO-1, avec une quantité de mouvement asymptotique  $\vec{k}$ . Le carré de ceci est proportionnel à  $S_{log}$  dans ce cas, et on voit que le terme (dans  $|\langle \vec{k} | \psi^{a1}(t) \rangle|^2$ ) en  $\cos^2(k_z R)$  donne une oscillation avec période  $\pi/R$ , tandis que le terme linéaire en  $\cos(k_z R)$  oscille avec un période de  $2\pi/R$ .

La forme  $S_{lin}$  définie en échelle linéaire sera utilisée dans l’analyse de la variation des spectres par rapport à  $\theta$ .

### 5.2.5 Défaut d'alignement et spectre photoélectronique

On a refait les calculs en faisant varier l'angle  $\theta$  entre le vecteur de polarisation du champ (toujours à  $\lambda = 2,1 \mu$  et  $I = 10^{14} W/cm^2$ ), et l'axe internucléaire de la molécule. Cette étude est assez exhaustive, et porte sur les spectres sur plusieurs voies ioniques, en mettant l'accent sur leur stabilité par rapport à un défaut d'alignement. On présente ici les résultats pour l'ionisation (qui se fait majoritairement) à partir de la HOMO et de la HOMO-1.

#### Ionisation majoritaire à partir de la HOMO

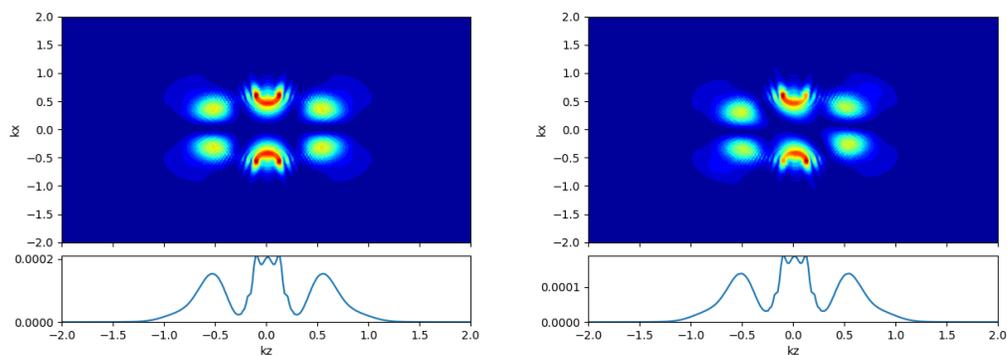
Les résultats pour l'ionisation sur la voie  $|1+\rangle$  (dominée par l'ionisation à partir de la HOMO) sont regroupés à la figure 5.9. Les spectres présentés en échelle linéaire gardent une forme typique de l'alignement parallèle sur une large gamme de  $\theta$ , jusqu'à  $\theta \simeq 0,4\pi$  où le type de spectre pour l'alignement perpendiculaire commence à apparaître. La transition du domaine du spectre de l'alignement parallèle à celui du spectre de l'alignement perpendiculaire se fait donc assez tard. Le type de spectre de l'alignement parallèle est donc plus stable que celui de l'alignement perpendiculaire, contrairement à ce qui est attendu de l'analyse de cette stabilité par des considérations de bris de symétrie[62].

Dans cette analyse, on avait implicitement supposé que la probabilité d'ionisation à partir d'une orbitale donnée ne dépend pas fortement de la polarisation du champ (ou de l'alignement de la molécule). Or, les résultats de la figure 5.4 pour la HOMO (panneau de gauche), montrent que, sur cette voie, l'ionisation est bien plus forte, favorisée, en alignement parallèle qu'en polarisation perpendiculaire.

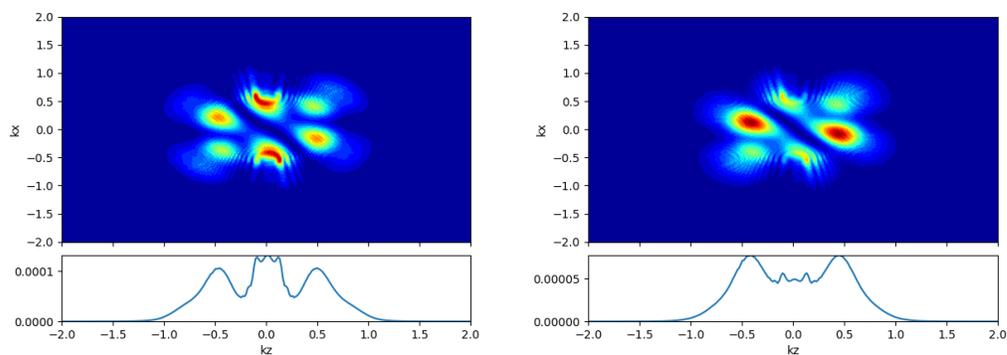
Cela signifie que  $V_{\parallel}$  (interaction avec la composante parallèle du champ) n'agit comme une perturbation, en prenant la situation de polarisation perpendiculaire comme référence, que sur une faible gamme de  $\theta$  au voisinage de  $\pi/2$ . Ainsi, au delà de la gamme  $\theta = 0,5\pi \rightarrow 0,4\pi$ , le propagateur  $\hat{U}_{\parallel}^I(t,0)$ , associé à  $V_{\parallel}$  causerait une déformation importante de la HOMO, (considérée une orbitale de symétrie  $b_2$  dans le sous groupe  $C_{2v}$  de la molécule dans le champ perpendiculaire), y admettant des composantes importantes appartenant à d'autres représentations irréductibles de ce sous-groupe, rendant la lecture de symétrie, proposée dans [62], dans ce sous-groupe inadéquate ou, du moins, inefficace.

#### Ionisation majoritaire à partir de la HOMO-1

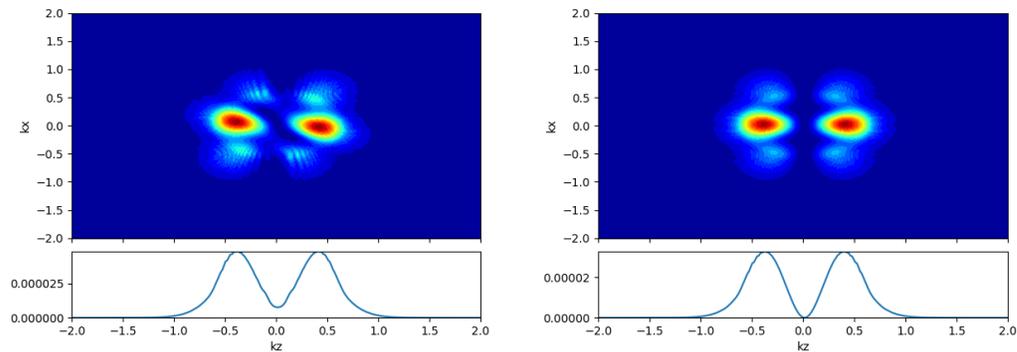
Les résultats pour l'ionisation sur la voie  $|4+\rangle$ , (dominée par l'ionisation à partir de la HOMO-1) sont présentés à la figure 5.10. Cette fois-ci, on voit que c'est le type de spectre associé à l'alignement perpendiculaire qui est le plus stable, étant observé sur une large gamme de  $\theta$ , allant de  $\theta < 0,1\pi$  à  $\theta = 0,5\pi$ . Pour mieux délimiter le point de transition entre les deux domaines (alignement parallèle et alignement perpendiculaire), on a fait un balayage plus fin sur  $\theta$ , entre  $0\pi$  et  $0,1\pi$ , figure 5.11. On y voit que la transition se produit vers  $\theta \simeq 0,04 \pi$ .



(a) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0$  (b) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0.1 \pi$



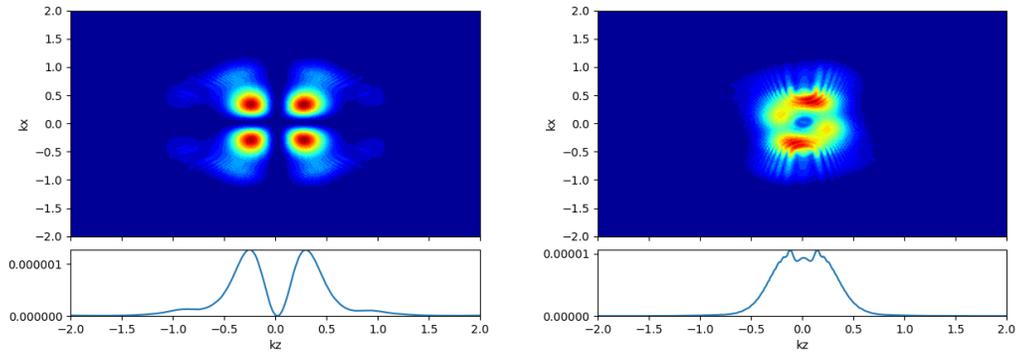
(c) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0.2 \pi$  (d) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0.3 \pi$



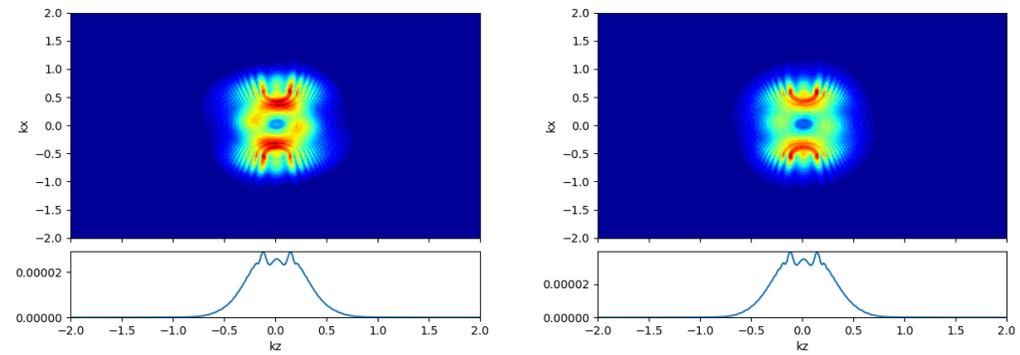
(e) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0.4 \pi$  (f) Spectre photoélectronique sur la voie  $|1+\rangle$  pour  $\theta = 0.5 \pi$

FIGURE 5.9

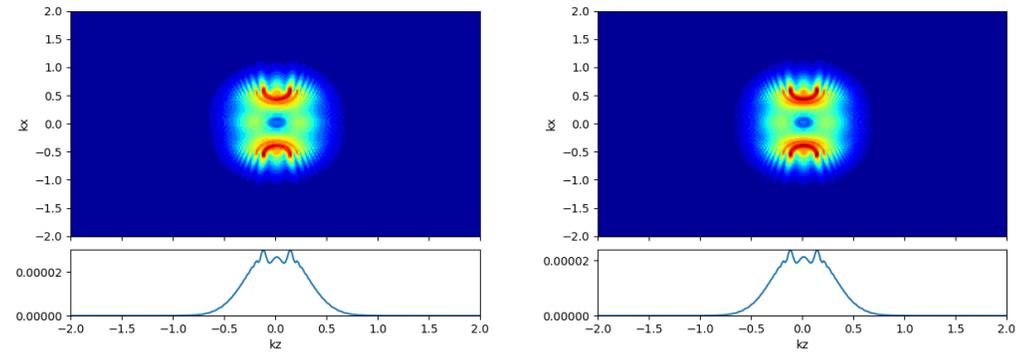
Les calculs SAE pour ce cas avaient prédit un point de transition vers  $\theta = 5^\circ$  soit un peu plus tard encore que ce qui est trouvé ici. La structure du spectre observée pour un alignement perpendiculaire est donc particulièrement stable. Pour ce cas, (de la HOMO-1), le panneau de droite de la figure 5.4 montre que, vers la fin du pulse, l'ionisation est plus favorisée en



(a) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0$  (b) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.1 \pi$



(c) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.2 \pi$  (d) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.3 \pi$



(e) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.4 \pi$  (f) Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.5 \pi$

FIGURE 5.10 – Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $0 \leq \theta \leq 0.5 \pi$

polarisation perpendiculaire.  $V_{\parallel}$  agit réellement comme une perturbation et ce, sur une grande gamme de  $\theta$  au voisinage de  $\pi/2$ , et la lecture de symétrie dans le sous-groupe de la polarisation perpendiculaire est tout à fait adéquate.

Une différence fondamentale entre les calculs SAE de [62] et les présents calculs est que les derniers tiennent compte du fait que la population de la HOMO-1, comme de toute autre voie ionique, peut résulter d'une dynamique non triviale au sein de l'espace des états liés du cation, dû précisément au caractère multiélectronique de ces états : Avec l'espace actif que l'on a retenu pour ces calculs, en polarisation perpendiculaire, l'orbitale HOMO-1 ne peut être couplée qu'aux orbitales  $\sigma$  assez éloignées en énergie, et donc la perte de population de cette voie ionique, une fois formée par éjection de l'électron de la HOMO-1, par transfert à d'autres voies, est faible, tandis qu'en polarisation parallèle, la transition permise HOMO-1  $\rightarrow$  HOMO causerait une perte importante de cette population au profit de la voie HOMO, faisant en sorte que la situation d'alignement parallèle ne favorise pas l'ionisation sur la voie HOMO-1. À des valeurs de  $\theta \neq 0$ , c'est la composante  $x$  du champ qui favorise plus l'ionisation sur cette voie et le spectre associé porte plus les signatures de la situation d'alignement perpendiculaire.

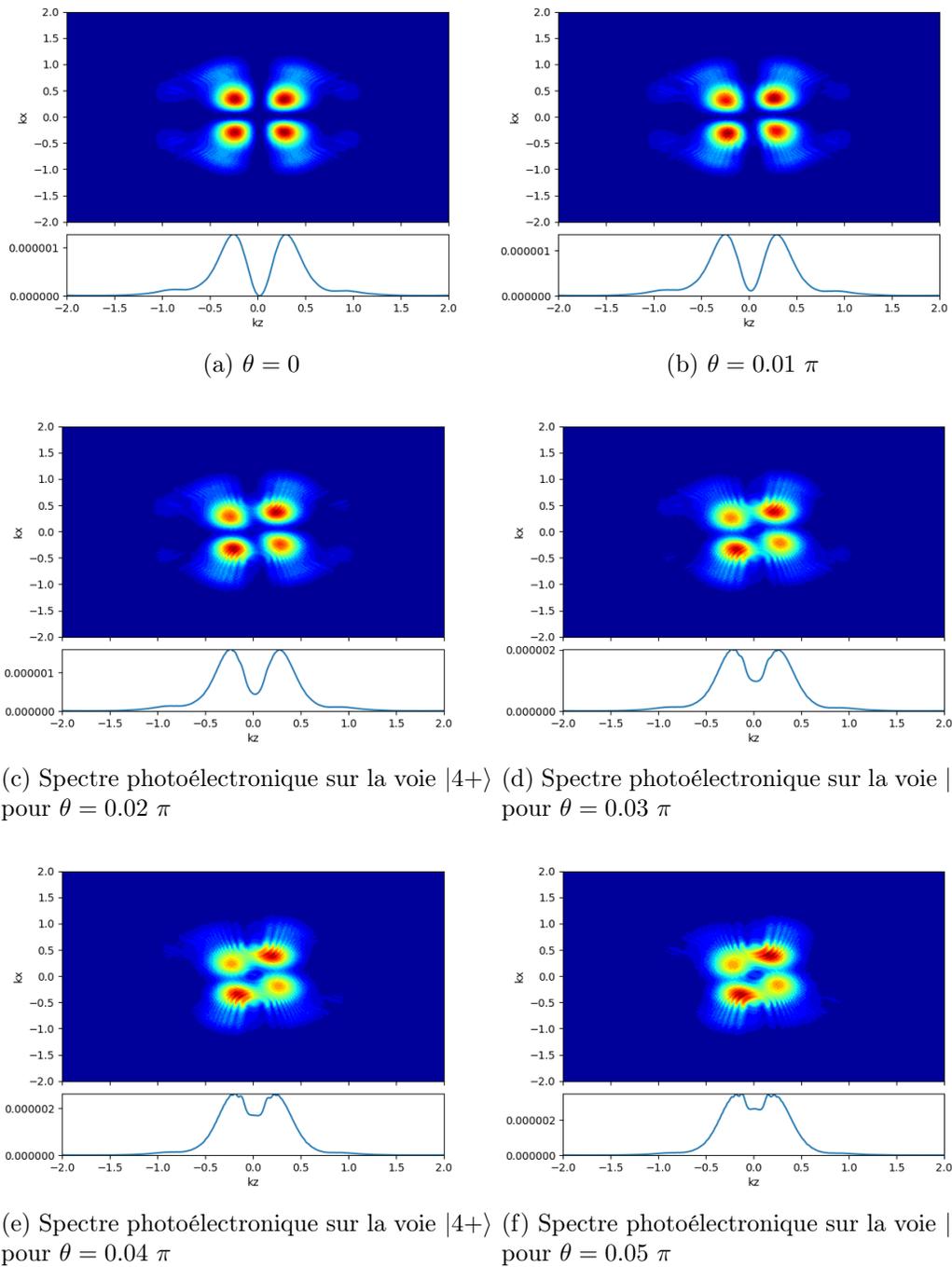


FIGURE 5.11 – Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $0 \leq \theta \leq 0.05$

### 5.2.6 Variations avec $R_{CO}$

On a finalement examiné comment les spectres photoélectroniques se comportent quand l'on passe d'une géométrie moléculaire à une autre. La variation de la géométrie est ici effectuée en faisant simplement varier  $R_{CO}$ , tout en maintenant la symétrie  $D_{\infty h}$  de la molécule ( $C_{2v}$  de la molécule dans un champ perpendiculaire). Pour ce faire, des nouveaux calculs quantochimiques

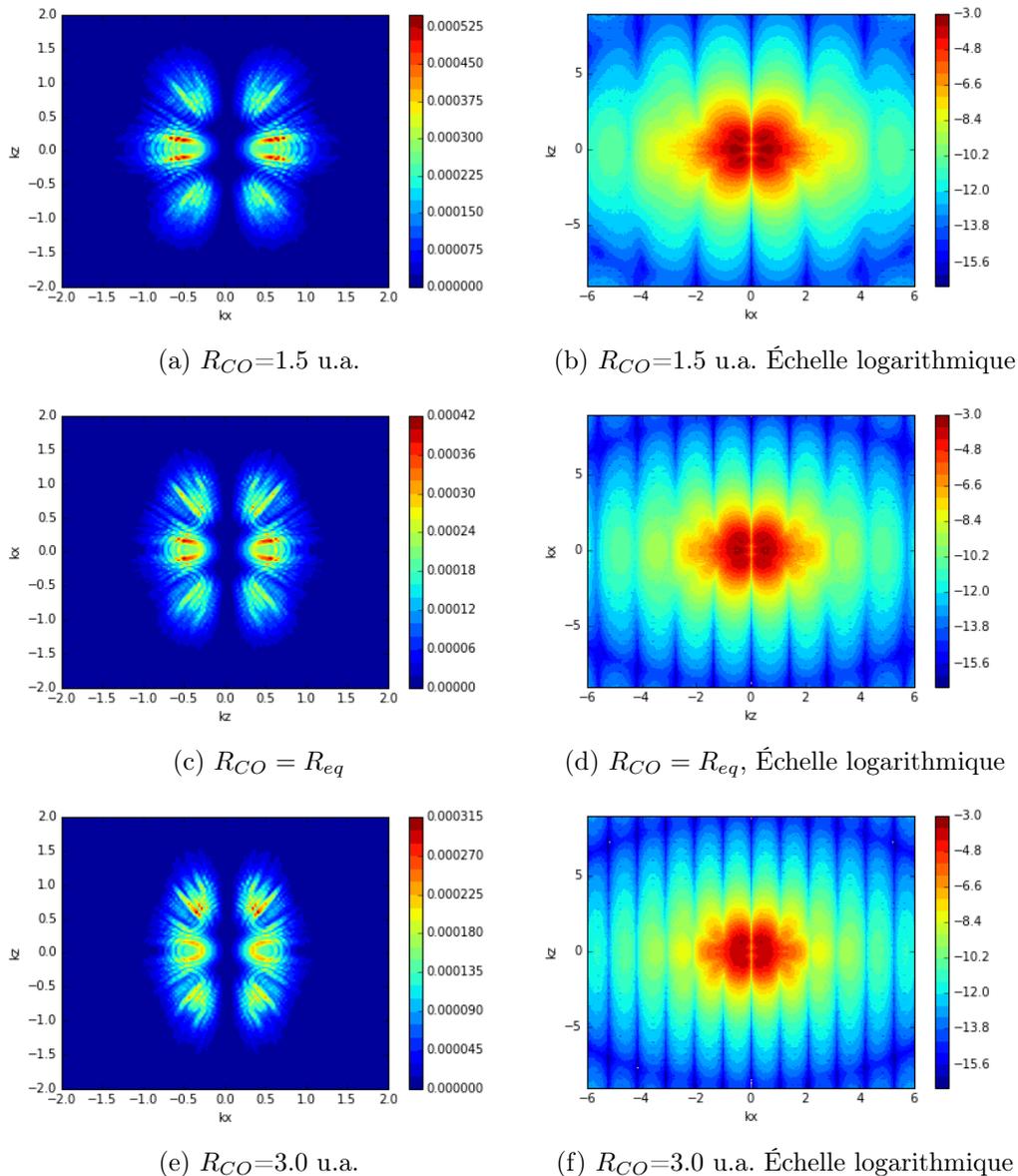


FIGURE 5.12 – Spectre photoélectronique sur la voie  $|4+\rangle$  pour  $\theta = 0.5$  avec diverses géométries moléculaires

ont été effectués, toujours en base  $6 - 31G^{**}$ , car les orbitales, les intégrales mono- et bi-électroniques changent avec la géométrie moléculaire. Les valeurs de  $R_{CO}$  considérées  $R_{CO} = 1.5, 2.26, 3.0$  u.a., sont dans la limite de corrélation faible, et l'on continue à considérer un

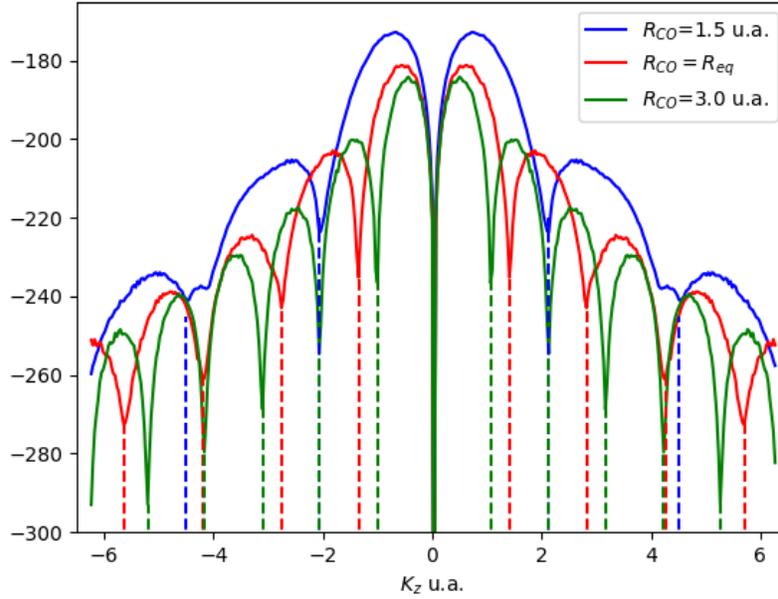


FIGURE 5.13 –  $S_{log}$  de la voie ionique  $|4+ \rangle$  de  $CO_2$  à  $R_{CO} = 1.5 \text{ u.a.}$ ,  $R_{CO} = R_{eq}$ . et  $R_{CO} = 3.0 \text{ u.a.}$

état fondamental simple, constitué uniquement de la CSF  $|1 \rangle$ . Les calculs de dynamique utilise le même espace actif que ci-haut, et considèrent un champ de trois cycles optiques à  $\lambda = 828,4 \text{ nm}$ ,  $I = 9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , et polarisé perpendiculairement, ( $\theta = \pi/2$ ). Le spectre photoélectronique associé à la voie ionique  $|4+ \rangle \longleftrightarrow \text{HOMO-1}$  est montré à la figure 5.12, pour les 3 valeurs de  $R_{CO}$  citées. Les panneaux de gauche montrent ce spectre en échelle linéaire et les panneaux de droite en échelle logarithmique. À la première rangée,  $R_{CO} = 1.5 \text{ u.a.}$ , à la deuxième rangée,  $R_{CO} = R_{eq} (= 2.26 \text{ u.a.})$  et à la dernière rangée,  $R_{CO} = 3.0 \text{ u.a.}$ . On voit clairement comment les franges de diffractions parallèles à  $k_x$  varient en nombre avec  $R_{CO}$ . Par contre, la structure holographique à faible  $|\vec{k}|$  ne varie pas beaucoup d'un cas à l'autre, comme on peut le voir sur les cartes de distribution  $f_{4+}(k_x, k_z)$  données en échelle linéaire.

La figure 5.13 montre l'intégrale sur  $k_x$  de ces spectres en échelle logarithmique, c.à.d.  $S_{log}$  en fonction de  $k_z$  pour les trois valeurs considérées de  $R_{CO}$ . Des barres verticales en pointillé ont été ajoutées pour mieux indiquer les minima, correspondant aux franges d'interférences destructives. On voit clairement que la distance entre les franges est inversement proportionnelle à la valeur de  $R_{CO}$ . La distance entre les franges est de 2.41, 1.41 et 1.03 pour  $R_{CO} = 1.5 \text{ u.a.}$ ,  $R_{CO} = 2.26 \text{ u.a.}$  et  $R_{CO} = 3.0 \text{ u.a.}$  respectivement.



## Chapitre 6

# Dynamique électronique de $CO_2$ en champ intense : Excitation-Ionisation

### 6.1 Problématique et motivation

Les résultats présentés ci-haut ont été obtenus par des calculs employant tous un espace actif de 22 électrons occupant toujours complètement les onze premières orbitales liés de  $CO_2$  et définissant un sous-espace  $Q$  unidimensionnel. Cependant, on permettait à l'ionisation de se produire de n'importe quelle orbitale, même si finalement seul un nombre limité d'entre elles contribuent de façon appréciable au signal d'ionisation.

On noterait que la partie holographique des spectres photoélectroniques, telle que ressortie sur les représentations en échelle linéaire de ces spectres aux figures 5.5-5.7, est toujours très symétrique (par rapport à  $k_x$ ) dans des situations d'alignement parfait (parallèle ou perpendiculaire), tandis que les spectres obtenus dans un modèle SAE[51],[53],[54],[62],[63] est typiquement polarisé dans cette direction pour donner une forme ovoïde contenant la structure holographique à faible  $|\vec{k}|$ . On se rend compte alors rapidement de la différence fondamentale entre les calculs SAE et ceux présentés ici, au niveau de la dynamique d'un électron.

Dans le modèle SAE[63], cet électron voit un potentiel dont la variation dans le temps suit les oscillations du champ et cause des transitions de l'état (l'orbitale) initial(e) à tous les autres états supportés par le pseudo-potential de départ, en particulier les états correspondant aux orbitales virtuelles de la molécule réelle. Or aucune orbitale virtuelle n'a été incluse dans les calculs de la section précédente. De plus, la dynamique multiélectronique est ici traitée non pas en terme d'un potentiel, mais en terme de matrices représentant l'Hamiltonien dans une base d'états de dimension finie, base d'orbitales moléculaires au niveau mono-électronique, base de CSF au niveau de  $N$  électrons.

Il est alors important de trouver les conditions pour que ce modèle rejoigne celui des calculs

SAE, ou du moins de bien comprendre l'origine des différences trouvées dans les observables tel que le spectre photoélectronique. Ceci constitue la motivation initiale de l'exploration que l'on va décrire dans cette section, de l'effet des orbitales virtuelles sur les spectres photoélectroniques. Mais en soi, le degré d'excitation électronique que l'on peut avoir dans le champ intense est d'un intérêt intrinsèque certain, et son étude ne peut se faire qu'en admettant des orbitales virtuelles dans l'espace actif. C'est ce qu'on va faire maintenant.

## 6.2 Modèle et détails des calculs

Étendre l'espace actif en ajoutant simplement une ou plusieurs orbitales virtuelles tout en maintenant les 22 électrons actifs est coûteux, car chaque orbitale ajoutée pouvant être la cible d'une excitation simple ou double à partir de n'importe quelle orbitale occupée, le nombre de CSF dans l'espace Q augmenterait rapidement, et le nombre de voies ioniques (nombre de valeurs de  $J^+$ ) exploserait tout aussi rapidement. En passant, ce nombre de voies ioniques pour une ionisation simple peut être évalué avec l'équation 4.3 en considérant  $\nu_T$  orbitales,  $N - 1$  électrons et  $S = \frac{1}{2}$ , pour que le couplage avec le spin de l'électron ionisé (dans l'orbitale représentant le continuum),  $s = \frac{1}{2}$ , puisse donner un état singulet pour l'ensemble des  $N$  électrons. Comme chaque voie ionique est en fait un continuum (de valeurs du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) discrétisé, une telle extension deviendrait rapidement inaccessible. De plus, un tel traitement complet s'accompagnerait nécessairement d'une perte importante au niveau de la lisibilité ou de l'intelligibilité des résultats.

En mettant l'accent sur le dernier aspect, c.-à-d. sur la compréhension de la physique, on a donc procédé en commençant avec le plus petit espace actif qui soit, constitué de deux électrons distribués dans deux orbitales seulement, dont la première est une des orbitales de valence (HOMO- $n$ ) et la deuxième, l'orbitale virtuelle (LUMO+ $n'$ ) qui lui est plus proche en énergie, et qui lui est couplée par le champ, ici considéré polarisé en  $x$ , c.-à-d. perpendiculairement à la molécule, toujours à la géométrie d'équilibre. Puis on met ensemble ces paires, (HOMO- $n$ , LUMO+ $n'$ ), pour constituer le plus grand espace actif dans cette étude. Pour décrire rapidement le type d'espace actif, nous emploierons ici une terminologie empruntée de la théorie MCSCF en Chimie Quantique. Un calcul utilisant tous les CSF qu'on peut engendrer avec  $n_{el}$  électrons (électrons actifs) et  $n_{act}$  orbitales (actives) sera désigné CAS( $n_{el}, n_{act}$ ) où CAS est l'acronyme de Complete Active Space (espace actif complet). On y joindra le préfixe TD pour rappeler que les calculs sont dépendants du temps.

La détermination de la LUMO+ $n'$  qui est couplée à une HOMO- $n$  donnée par le champ se fait par des considérations de symétrie, par rapport au groupe de symétrie de la molécule libre, car on veut simplement déterminer quelle paire d'orbitales ( $\varphi_1, \varphi_2$ ) est telle que  $\langle \varphi_1 | x | \varphi_2 \rangle \neq 0$ . Il est utile (et suffisant) de faire appel alors, comme on le fait ordinairement dans les calculs en Chimie Quantique, à un sous-groupe de  $D_{\infty h}$ . Ce sera  $D_{2h}$  ici, dans lequel  $x$  se transforme

selon la représentation irréductible  $B_{3u}$ . Le tableau 6.1 donne le produit direct  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$ , où  $\Gamma_i$ ,  $i = 1, 2$  est la représentation irréductible dans laquelle se transforme les deux orbitales  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  :

$\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$	LUMO $\equiv B_{2u}$	LUMO+1 $\equiv B_{3u}$	LUMO+2 $\equiv A_g$	LUMO+3 $\equiv B_{1u}$	LUMO+4 $\equiv B_{2u}$
HOMO : $1\pi_{g,x} \equiv B_{2g}$	$B_{3g}$	$B_{3g}$	$B_{1u}$	$A_g$	$B_{3g}$
HOMO-1 : $1\pi_{u,x} \equiv B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_g$	$B_{1u}$	$B_{2u}$
HOMO-2 : $3\sigma_u \equiv B_{1u}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3u}$	$A_u$
HOMO-3 : $4\sigma_g \equiv A_g$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$

TABLE 6.1 – Produit direct  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$  où  $\Gamma_1$  est la représentation irréductible (en  $D_{2h}$ ) de l'orbitale  $\varphi_1 = \text{HOMO}-n$ ,  $n=0-3$ , présentée à la première colonne et  $\Gamma_2$  est celle de l'orbitale  $\varphi_2 = \text{LUMO}+n'$ , présentée à la première rangée du tableau. On a un couplage entre  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  seulement si ce produit est  $A_g$ .

Il est bien connu que  $\langle \varphi_1 | x | \varphi_2 \rangle \neq 0$ , c'est-à-dire que l'on a un couplage entre  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  seulement si le produit  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$  contient  $A_g$ . On voit donc que la HOMO-2 n'interagit qu'avec une orbitale plus haute en énergie que les cinq premières LUMO. On négligera donc ce couplage. La LUMO+1 interagit avec la HOMO-3, mais celle-ci étant de plus basse énergie et contribue bien moins au signal d'ionisation que les autres HOMO- $n$ , on négligera cette paire aussi. On note que la LUMO n'est couplée à aucune de ces orbitales de valence.

Les calculs ont été faits avec la même base d'ondes planes, avec deux types de champ : champ pulsé avec deux valeurs de la CEP,  $\delta = 0, 3\pi/2$ , et/ou champ CW. À moins qu'elle soit spécifiée autrement, l'intensité crête est implicitement fixée à  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La longueur d'onde du champ est toujours  $2100 \text{ nm}$ .

## 6.3 Résultats en TDCAS(2,2)

### 6.3.1 Espace actif 1 : {HOMO,LUMO+3}

Avec deux orbitales, deux électrons, on aurait, comme dans le cas-école de  $H_2$  en base minimale, 3 CSF dans l'espace Q, et 2 voies dans l'espace P. Les CSF de Q sont :

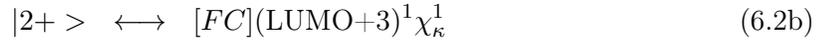
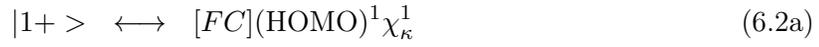
$$|1\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{HOMO})^2 \quad (6.1a)$$

$$|2\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{HOMO})^1(\text{LUMO}+3)^1 \quad (6.1b)$$

$$|3\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{LUMO}+3)^2 \quad (6.1c)$$

où [FC] (pour *Frozen core*) désigne la configuration (à 22 électrons) de l'état fondamental de la molécule moins  $1\pi_{g,x}^2$  ( $1\pi_{g,x}$  est la HOMO). On utilisera ici HOMO- $n$ , LUMO+ $n$  pour désigner les orbitales actives. La dynamique part d'un état initial qui est l'état fondamental (de plus basse énergie) dans la base de ces 3 CSF de Q. Il est dominé à plus que 99 % par le CSF  $|1\rangle$ .

Les deux voies ioniques ici sont



### Champ pulsé

Les résultats pour un champ pulsé sont montrés à la figure 6.1 qui montre qu'il y échange de populations entre les CSF de l'espace Q, en tenant compte du fait qu'une population non-nulle de  $|3 \rangle$  était présente déjà au temps initial. C'est surtout le CSF  $|2 \rangle$  qui gagne en population au détriment du CSF  $|1 \rangle$ , au début de l'impulsion, et ce, dû au couplage radiatif entre la HOMO et la LUMO+3. On observe en fait une oscillation de sa population, qui traduit un va-et-vient entre cet état et l'état  $|1 \rangle$ . Cette oscillation ne se voit pas bien sur le profil de la population de  $|1 \rangle$  cependant, car elle est fortement affectée par l'ionisation forte à partir de cet état. Le profil d'ionisation privilégie la formation du cation sur la voie  $|1+ \rangle$ , dominée par l'ionisation directe de la HOMO à partir du CSF  $|1 \rangle$ .

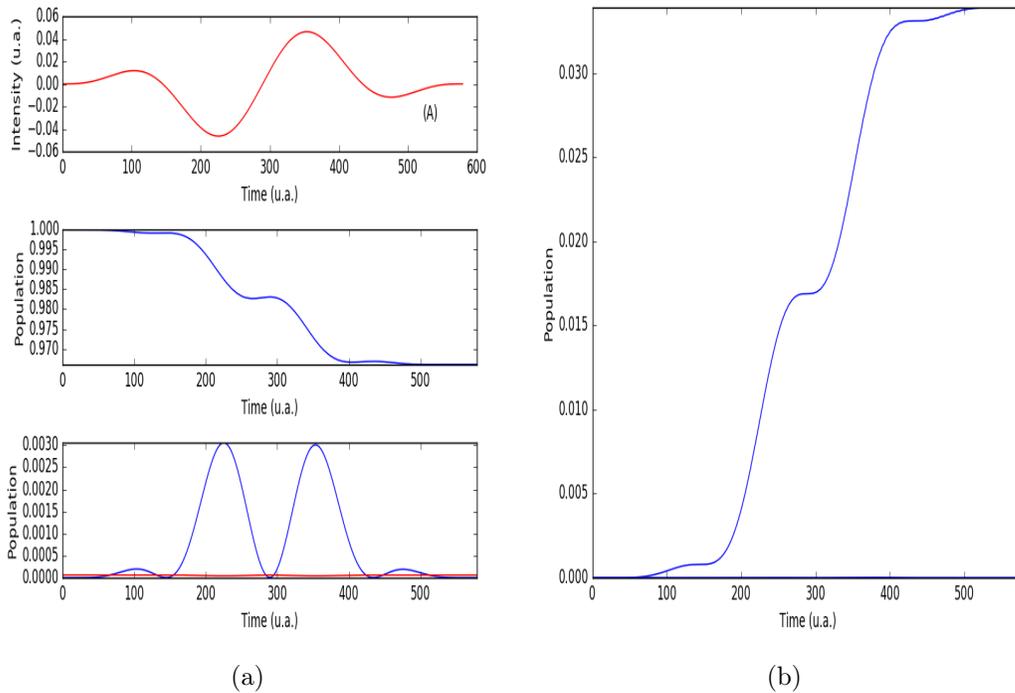


FIGURE 6.1 – Profils d'excitation et d'ionisation avec l'espace actif 1. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF  $|1 \rangle$  au panneau du centre, celles des CSF  $|2 \rangle$  (courbe en trait bleu) et  $|3 \rangle$  (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l'état ionique  $|1+ \rangle$  est montrée en trait bleu.

Le spectre de vitesse du photoélectron sur la voie  $|1+ \rangle$ , montré au panneau de gauche de la figure 6.2 est caractéristique de l'ionisation à partir de la HOMO, ayant la même structure

nodale qu'à la figure 5.5. On note cependant des différences au niveau de la forme des contours dans les lobes séparées par le plan nodal à  $k_z = 0$ , et au niveau des interférences holographiques. On peut raisonnablement associer ces différences à la contribution de la voie d'ionisation indirecte via la formation de l'état  $|2+ \rangle$ , dont le spectre photoélectronique (nouveau) est montré au panneau de droite de la figure 6.2. Il n'y pas de polarisation apportée par ce mélange de la HOMO avec la LUMO+3. Les résultats obtenus avec la même forme d'impulsion, mais avec la CEP  $\delta = 3\pi/2$  sont similaires à ce niveau.

### Champ CW

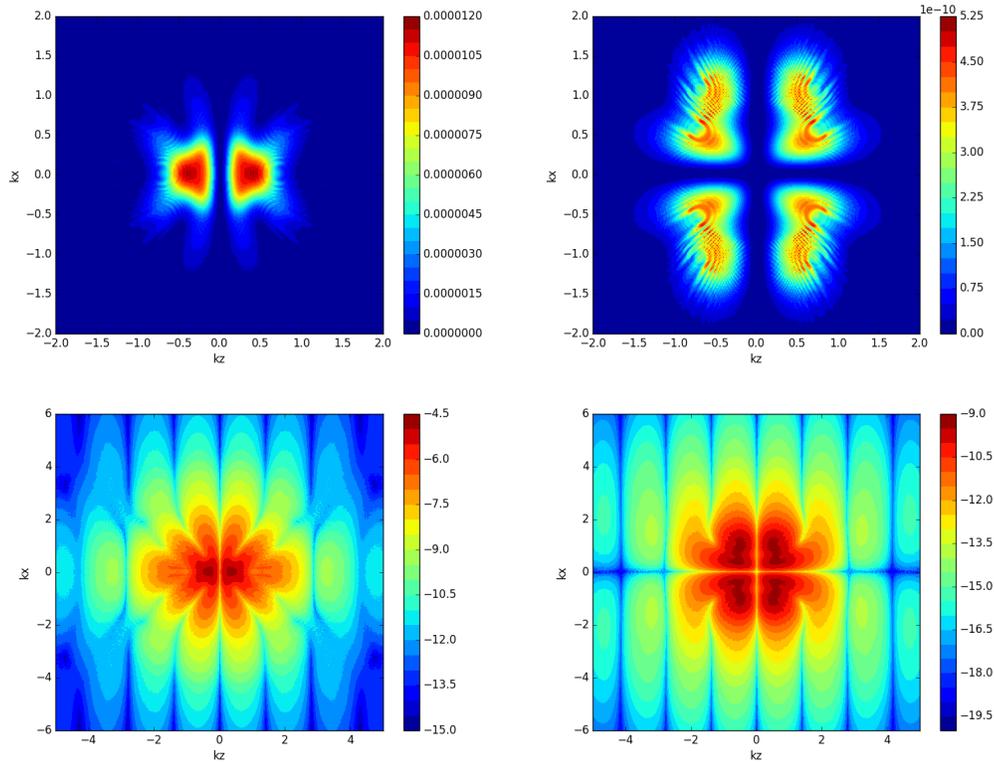


FIGURE 6.2 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique  $|1+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO), à gauche, et sur la voie ionique  $|2+ \rangle$  (ionisation à partir de la LUMO+3), à droite. Cas du champ pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Ce n'est qu'avec un champ CW que l'on trouve une légère polarisation le long de  $k_x$ , du spectre photoélectronique associé à la voie HOMO, comme le montre la figure 6.3, (panneau (a)); le panneau (b) est pour la voie  $|2+ \rangle$ , pour un cycle optique d'un champ CW à la même fréquence et intensité. Pour ce qui est de la dynamique des populations, ce qui était dit ci-haut pour le cas pulsé reste vrai pour le cas CW. En fait, les oscillations de population entre les CSF  $|1 \rangle$  et  $|2 \rangle$  de l'espace Q se répètent d'un cycle à l'autre, avec un amortissement progressif dans le temps, fort pour l'état  $|1 \rangle$ , léger mais observable pour l'état  $|2 \rangle$ , dû à l'ionisation à

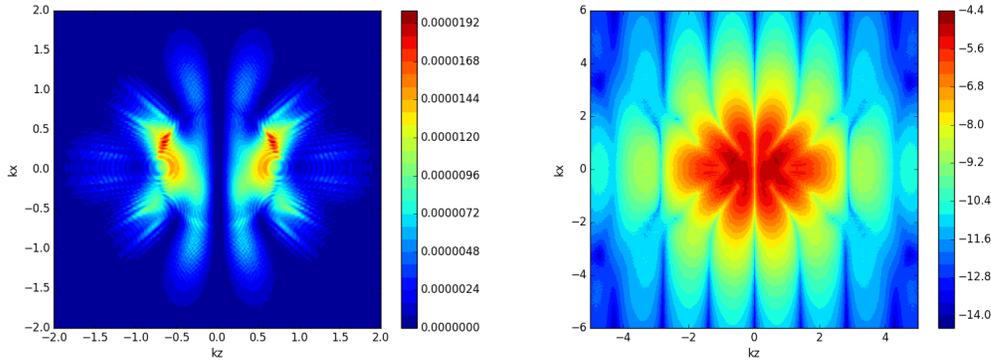


FIGURE 6.3 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

partir de ces CSF, principalement pour produire l'état ionique  $|1+ \rangle$ , (voir figure 6.9 discutée plus tard).

### 6.3.2 Espace actif 2 : {HOMO-1,LUMO+2}

Ici aussi, on a 3 CSF dans l'espace Q, et 2 voies dans l'espace P. Les CSF de Q sont :

$$|1 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^2 \quad (6.3a)$$

$$|2 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^1(\text{LUMO+2})^1 \quad (6.3b)$$

$$|3 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{LUMO+2})^2 \quad (6.3c)$$

où  $[FC]_2$  désigne maintenant la configuration (à 22 électrons) de l'état fondamental de la molécule moins  $1\pi_{g,x}^2$  ( $1\pi_{g,x}$  est la HOMO-1). Les deux voies ioniques ici sont

$$|1+ \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^1\chi_{\kappa}^1 \quad (6.4a)$$

$$|2+ \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{LUMO+2})^1\chi_{\kappa}^1 \quad (6.4b)$$

### Champ pulsé

Les mêmes observations que pour le cas précédent peuvent être répétées ici : Le couplage radiatif entre ces deux orbitales produit une oscillation de la population des CSF  $|1 \rangle$  et  $|2 \rangle$ , particulièrement visible pour  $|2 \rangle$ , figure 6.4(a). L'ionisation se fait préférentiellement sur l'état  $|1 \rangle$  produisant l'état ionique  $|1+ \rangle$  dont la population est montrée en fonction du temps à la figure 6.4(b).

Le spectre de vitesse du photoélectron sur la voie  $|1+ \rangle$ , (ionisation majoritaire à partir de la HOMO-1 dans le CSF  $|1 \rangle$ ) montré au panneau de gauche de la figure 6.5 est à être comparé avec celui de la figure 5.6. La structure nodale est plus claire ici et des différences marquées

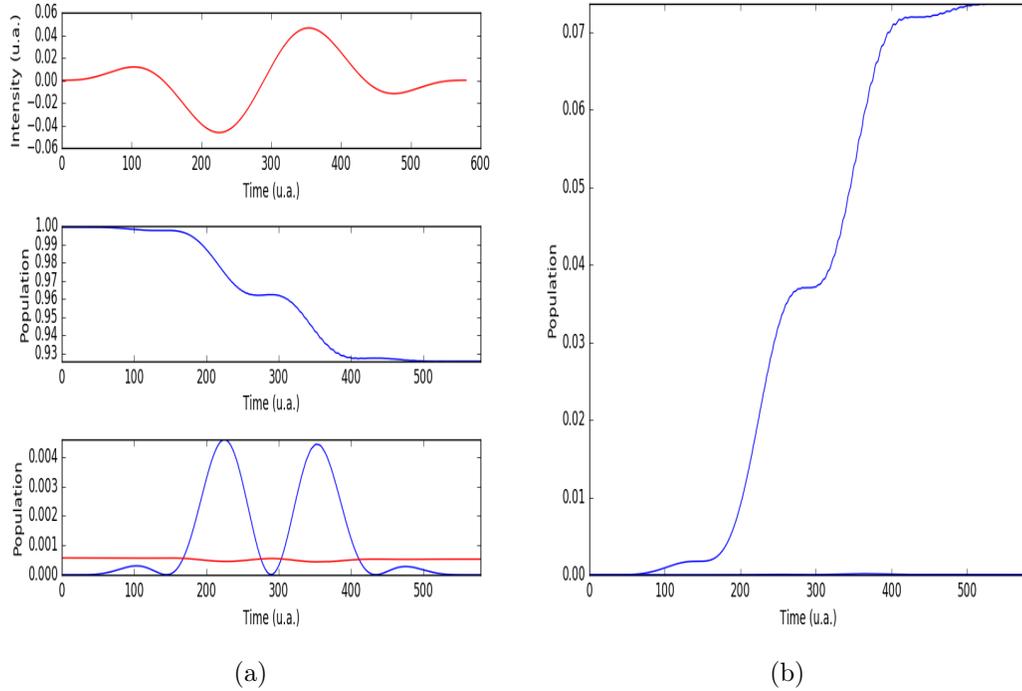


FIGURE 6.4 – Profils d’excitation et d’ionisation avec l’espace actif 2. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF  $|1\rangle$  au panneau du centre, celles des CSF  $|2\rangle$  (courbe en trait bleu) et  $|3\rangle$  (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l’état ionique  $|1+\rangle$  est montrée en trait bleu.

sont trouvées au niveau de la forme des contours dans les lobes séparées par le plan nodal à  $k_z = 0$ , et au niveau des interférences holographiques. Le spectre photoélectronique sur la voie  $|2+\rangle$ , ici associée à LUMO+2, est montré au panneau de droite de la figure 6.2. Il n’y a pas de polarisation du spectre le long de  $k_x$  apportée par ce mélange de la HOMO-1 avec la LUMO+2. Comme dans le cas précédent, une telle polarisation ne s’observe qu’en champ CW.

### Champ CW

La figure 6.6 montre le spectre photoélectronique pour la voie  $|1+\rangle$  dans le cas d’un champ CW, en échelle linéaire au panneau (a) et en échelle logarithmique au panneau (b). Le spectre en échelle linéaire fait ressortir une légère polarisation de ce spectre vers les valeurs négatives de  $k_x$ . La dynamique des populations des CSF liés est similaire au cas précédent, avec des oscillations de la population de  $|2\rangle$  qui se répètent d’un cycle à l’autre avec un léger amortissement. Superposés sur cette oscillation de  $|C_2(t)|^2$  qui suit de près celle du champ, on observe des oscillations de plus faible amplitude et de bien plus haute fréquence. On peut voir ces oscillations sur le panneau inférieur droit de la figure 6.7, qui compare le cas CW, à droite, au cas pulsé, à gauche, au niveau de la population des 3 CSF liés pour ce choix d’espace actif. La période des oscillations de haute fréquence correspond à 1/20-ième de celle du champ, indiquant une absorption multiphotonique d’ordre 20 pour aller de l’état  $|1\rangle$  à l’état  $|2\rangle$ .

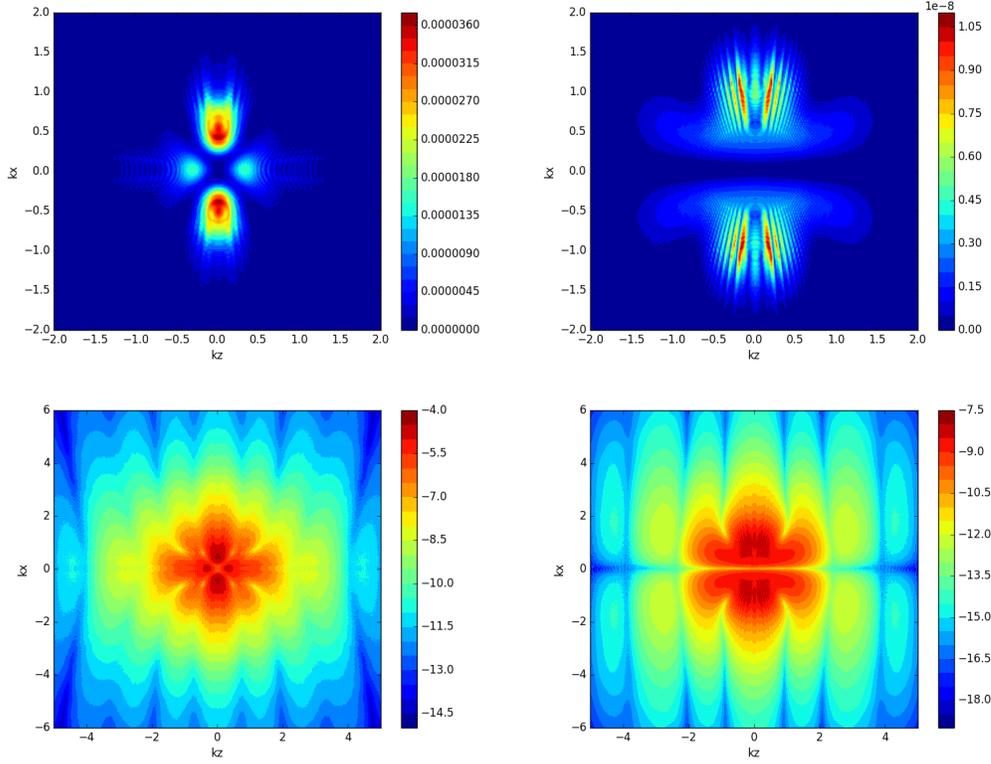


FIGURE 6.5 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1), à gauche, et sur la voie ionique  $|2+\rangle$  (ionisation à partir de la LUMO+2), à droite. Cas du champ pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

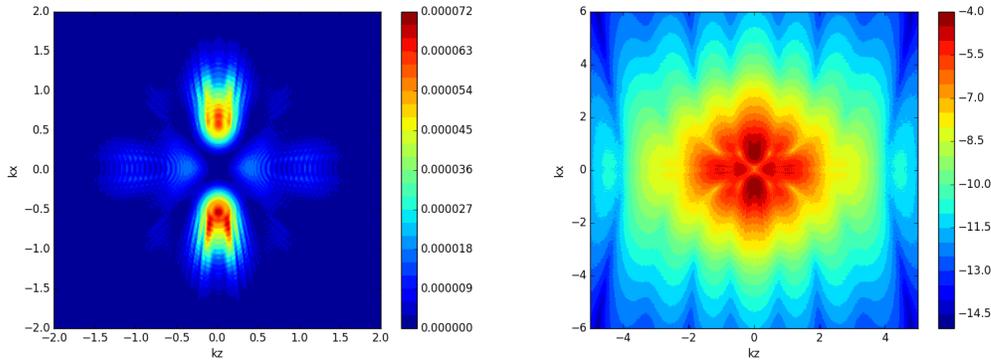


FIGURE 6.6 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

Dans la base des 3 CSF, on a trouvé que le premier état excité coïncide à 100% avec le CSF  $|2\rangle$ , et se situe à  $\Delta E_{1\rightarrow 2} = 0,51 \text{ u.a.}$  de l'état fondamental, qui est dominé, à plus de 95 %, par  $|1\rangle$ . Or l'énergie du photon de  $2.1 \mu$  est  $\omega = 2.17 \times 10^{-2} \text{ u.a.} \simeq (1/20)\Delta E_{1\rightarrow 2}$ . Les

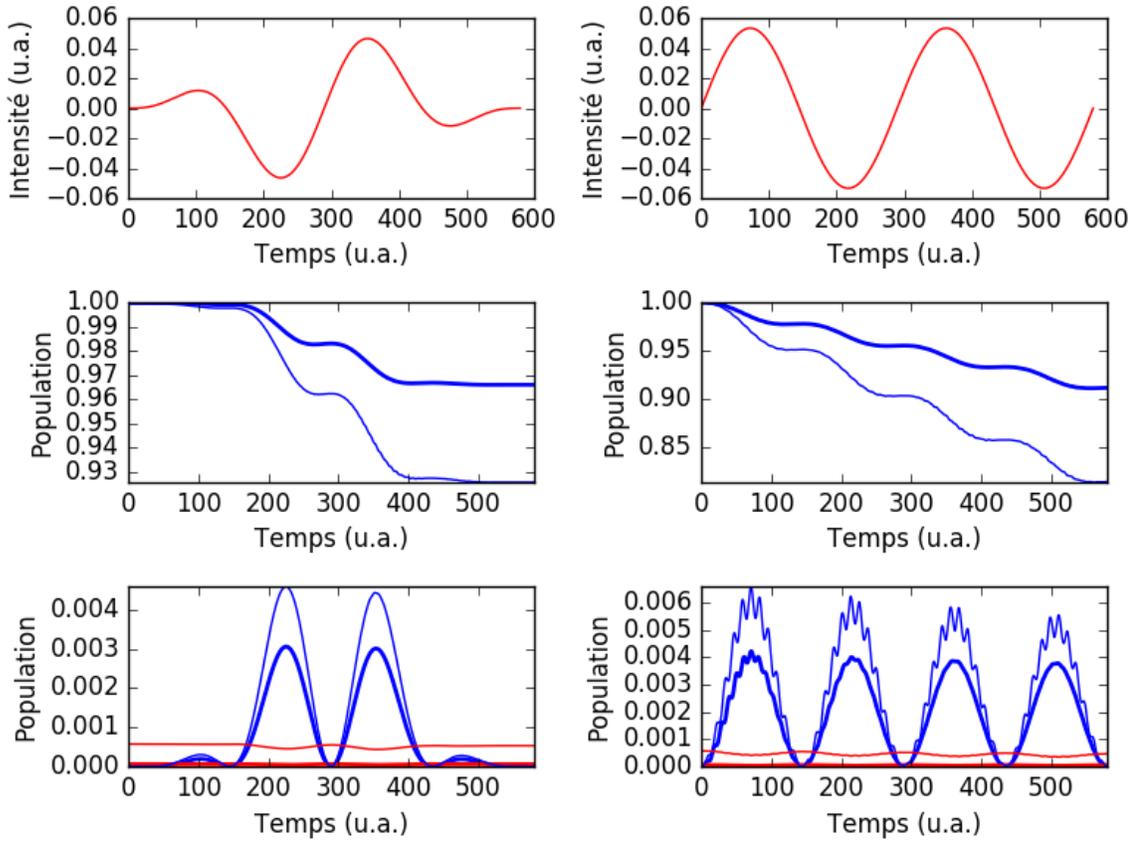


FIGURE 6.7 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée) et  $|2\rangle$  (troisième rangée) des espaces actifs 1 (lignes en trait gras) et 2 (lignes en trait mince), sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée.

oscillations à haute fréquence dans la population de  $|2\rangle$  est donc un effet multiphotonique de la dynamique d'excitation par le champ  $\lambda = 2, 1 \mu$ .

### 6.3.3 Variations avec l'intensité du champ

Une déformation (polarisation le long de  $k_x$ ) du spectre photoélectronique a été trouvée pour un champ CW, tandis qu'un champ pulsé donne toujours un spectre symétrique, en autant que l'aire de la fonction champ électrique sous le pulse est nulle. Cette déformation reste cependant très modeste, en particulier pour le spectre associé à la HOMO-1. On peut se demander si une augmentation de l'intensité du champ pourrait donner une polarisation plus marquée. On a donc répété les calculs pour les deux cas CAS(2,2) précédents en multipliant l'intensité par un facteur de 9 (ou l'amplitude  $E_0$  du champ par un facteur de 3).

La figure 6.8 montre les spectres photoélectroniques obtenus à la nouvelle intensité sur la voie  $|1+\rangle$ , avec un champ pulsé aux panneaux de gauche et avec un champ CW aux panneaux de droite. En haut,  $|1+\rangle$  correspond à l'ionisation à partir de la HOMO-1 (espace actif 2 ;

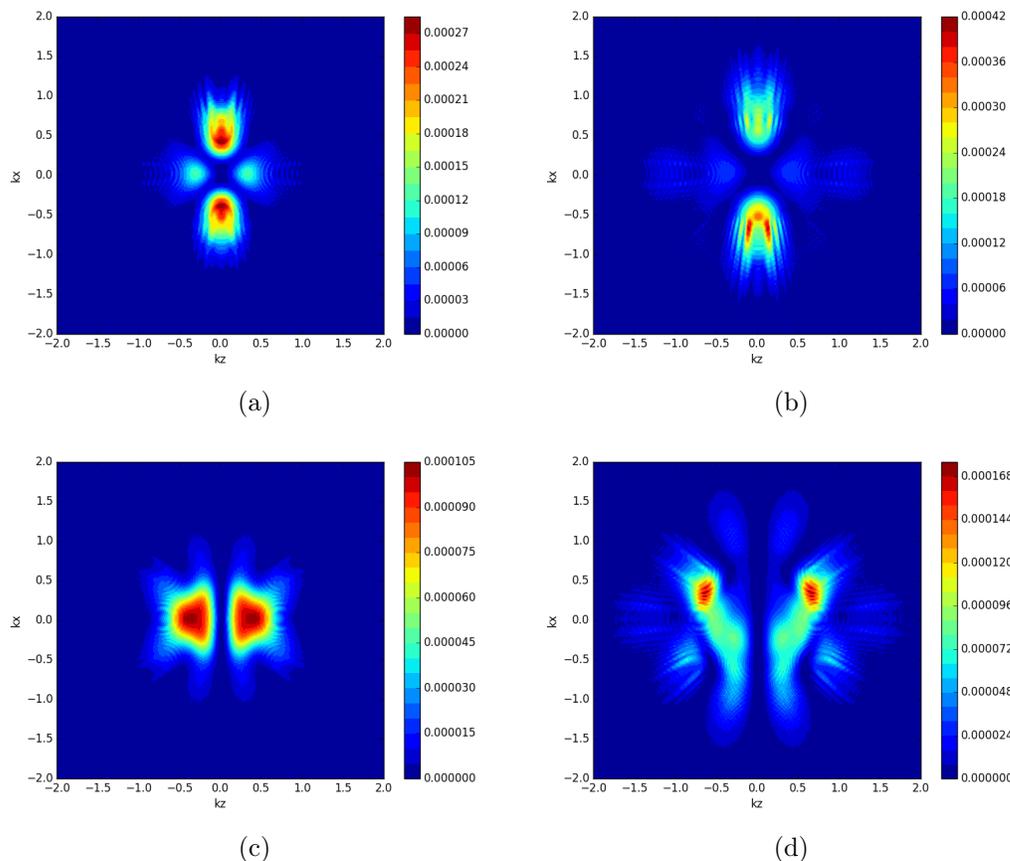


FIGURE 6.8 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire sur la voie ionique  $|1+\rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO-1 de l’espace actif 2 (première rangée) ou à partir de la HOMO de l’espace actif 1 (deuxième rangée). Le champ à  $I = 9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  est pulsé à gauche et CW à droite.

$\{\text{HOMO-1, LUMO+2}\}$ , tandis qu’en bas cet état ionique correspond à l’ionisation à partir de la HOMO (espace actif 2;  $\{\text{HOMO, LUMO+3}\}$ ). On voit clairement dans les deux cas que la polarisation du spectre quand l’on passe d’une excitation par une impulsion d’aire nulle à une en champ CW s’accroît effectivement avec une augmentation de l’intensité.

Au niveau de la dynamique d’excitation, cette augmentation de l’intensité accentue le contraste entre ces deux types d’excitation (pulsé et CW) aussi, comme on peut le voir à la figure 6.9 pour le cas de l’espace actif 2, associé à l’excitation à partir de la HOMO-2.

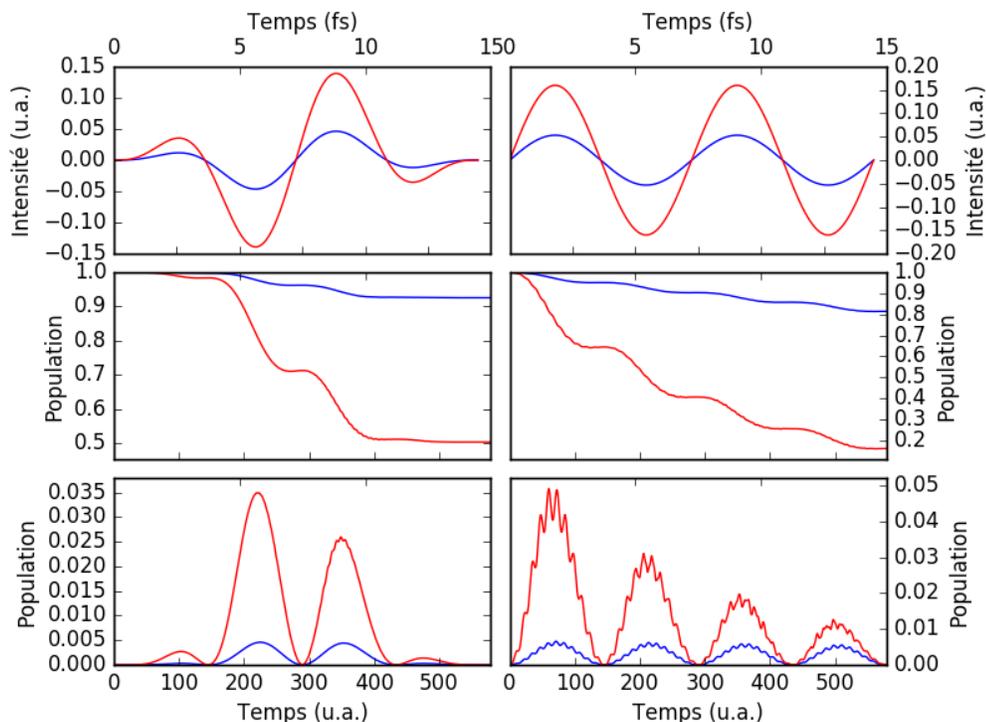


FIGURE 6.9 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée) et  $|2\rangle$  (troisième rangée) de l'espace actif 2, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée. Dans tous les panneaux les courbes en traits rouges correspondent à  $I = 9. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , celles en traits bleus à  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

## 6.4 Résultats : TDCAS(4,4)

### Espace actif 4 : {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}

Avec 4 électrons et 4 orbitales actives, on a 20 CSF liés (du sous-espace Q). Ces CSF correspondent aux configurations données au tableau 6.2, qui présente le nombre d'occupation des 4 orbitales de l'espace actif dans chaque CSF  $|I\rangle$ ,  $I = 1 - 20$ , tel qu'engendré et numéroté par la routine DRT de MEDYS. La notation  $H_{-n}$  dans ce tableau désigne l'orbitale HOMO- $n$ , et  $L_{+n'}$  est la LUMO+ $n'$ . L'orbitale  $H_{-2}$  ainsi que toute autre orbitale d'énergie inférieure aux 4 orbitales actives sont toujours doublement occupées.

La diagonalisation de la matrice Hamiltonien en champ nul, dans la base de ces 20 CSF de l'espace Q, confirme que l'état fondamental est constitué à pratiquement 100 % du CSF  $|1\rangle$  (on noterait que c'est le même CSF  $|1\rangle$  dans tous les cas considérés jusqu'à maintenant), avec une énergie  $E_0 = -244.86 \text{ u.a.}$ . Cette diagonalisation constitue un calcul d'interaction complète de configurations (Full CI) avec cet espace actif. Cette valeur de  $E_0$  est à être comparée avec celle obtenue au niveau SCF-HF (calcul préliminaire des OM) qui est de  $-244.57 \text{ u.a.}$ . Le premier état excité dans cette base, est à  $+0.4 \text{ u.a.}$  du fondamental et est constitué du CSF

CSF	[FC]3 $\sigma_u$	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	CSF	[FC]3 $\sigma_u$	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$
	[FC] H $_{-2}$	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$		[FC] H $_{-2}$	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$
1 >	[...] 2	2	2	0	0	11 >	[...] 2	0	2	1	1
2 >	[...] 2	2	1	1	0	12 >	[...] 2	1	1	1	1
3 >	[...] 2	1	2	1	0	13 >	[...] 2	1	0	2	1
4 >	[...] 2	2	0	2	0	14 >	[...] 2	0	1	2	1
5 >	[...] 2	1	1	2	0	15 >	[...] 2	2	0	0	2
6 >	[...] 2	0	2	2	0	16 >	[...] 2	1	1	0	2
7 >	[...] 2	2	1	0	1	17 >	[...] 2	0	2	0	2
8 >	[...] 2	1	2	0	1	18 >	[...] 2	1	0	1	2
9 >	[...] 2	2	0	1	1	19 >	[...] 2	0	1	1	2
10 >	[...] 2	1	1	1	1	20 >	[...] 2	0	0	2	2

TABLE 6.2 – La composition des 20 CSF,  $|I \rangle$ ,  $I = 1 - 20$ , de l'espace Q, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales dans chaque CSF. La notation H $_{-n}$  désigne l'orbitale HOMO-n, et L $_{+n'}$  la LUMO+n'.

|2 > pratiquement à 100 % aussi. Les deuxième et troisième états excités sont aussi pratiquement des CSF purs (les CSF |3 > et |7 > respectivement) et sont à +0.59 *u.a.* et +0.70 *u.a.*, respectivement, du fondamental.

CSF	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	$\chi_\kappa$	CSF	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	$\chi_\kappa$
	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$			H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$	
1 $^+$ , $\kappa$ >	2	1	0	0	1	11 $^+$ , $\kappa$ >	0	2	0	1	1
2 $^+$ , $\kappa$ >	1	2	0	0	1	12 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	1	1	1
3 $^+$ , $\kappa$ >	2	0	1	0	1	13 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	1	1	1
4 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	1	0	1	14 $^+$ , $\kappa$ >	0	0	2	1	1
5 $^+$ , $\kappa$ >	0	2	1	0	1	15 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	0	1	1
6 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	1	0	1	16 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	1	1	1
7 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	2	0	1	17 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	1	1	1
8 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	2	0	1	18 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	0	2	1
9 $^+$ , $\kappa$ >	2	0	0	1	1	19 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	0	2	1
10 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	0	1	1	20 $^+$ , $\kappa$ >	0	0	1	2	1

TABLE 6.3 – La composition des 20 CSF,  $|J^+, \kappa \rangle$ , de l'espace P, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales et de l'orbitale symbolique  $\chi_\kappa$  représentant le continuum,dans chaque CSF. La notation H $_{-n}$  désigne l'orbitale HOMO-n, et L $_{+n'}$  la LUMO+n'.

L'ionisation à partir de n'importe laquelle des 4 orbitales actives, et de n'importe quel CSF du tableau 6.2 donne en tout 20 voies ioniques. L'identification de ces voies ioniques en termes de CSF  $|J^+, \kappa \rangle$  du sous-espace P est présentée au tableau 6.3.

### 6.4.1 Dynamique d'excitation

Avec cet espace actif, les opportunités d'excitation sont bien plus nombreuses que dans les calculs CAS(2,2) de la section précédente. Cependant, seul un nombre limité de CSF excités

voient leur population atteindre une valeur supérieure à  $10^{-5}$  durant la durée de l'impulsion laser. Le tableau 6.4 regroupe la valeur maximale de la population de ces CSF dans toute la durée de l'irradiation laser, à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La dynamique d'excitation peuple les CSF liés  $|3\rangle$ ,  $|7\rangle$ , à plus de 0,1 %, les CSF  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$  à  $\simeq 0,01\%$ . On a remarqué que les états  $|3\rangle$ ,  $|7\rangle$  constituent les deuxième et troisième états excités de la molécule dans la base des CSF de cet espace actif. L'état  $|3\rangle$  s'obtient du fondamental par la promotion d'un électron de la HOMO-1 à la LUMO+2, le  $|7\rangle$  de la HOMO à la LUMO+3. Le deuxième état excité n'est pas peuplé, la transition radiative HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 étant interdite. Quant aux états  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$ , ils représentent des excitations doubles (de la HOMO-1 à la LUMO+2 pour le  $|6\rangle$ , à la fois de la HOMO à la LUMO+3 et de la HOMO-1 à la LUMO+2 pour le  $|10\rangle$ ).

Champ CW				Champ pulsé			
CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$
$ 1\rangle$	0.99929	$ 10\rangle$	0.00014	$ 1\rangle$	0.99929	$ 10\rangle$	0.00013
$ 3\rangle$	0.00463	$ 12\rangle$	$5.9 \times 10^{-5}$	$ 3\rangle$	0.00330	$ 12\rangle$	$5.9 \times 10^{-5}$
$ 4\rangle$	$6.7 \times 10^{-5}$	$ 15\rangle$	$4.7 \times 10^{-5}$	$ 4\rangle$	$6.5 \times 10^{-5}$	$ 15\rangle$	$4.7 \times 10^{-5}$
$ 6\rangle$	0.00039	$ 17\rangle$	$1.5 \times 10^{-5}$	$ 6\rangle$	0.00038	$ 17\rangle$	$1.5 \times 10^{-5}$
$ 7\rangle$	0.00311			$ 7\rangle$	0.00228		

TABLE 6.4 – Population maximale,  $P_{max}$ , des CSF liés  $|I\rangle$  durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seuls les états pour lesquels  $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-5}$  sont listées.

La figure 6.10 montre, au panneau du bas, l'évolution temporelle de la population des états  $|3\rangle$ , (courbe en trait rouge),  $|7\rangle$ , (courbe en trait bleu), pour le cas du champ pulsé, à gauche, et CW, à droite. Les oscillations dans la population de ces états sont comme dans le cas des espaces actifs à deux orbitales, deux électrons. Encore une fois, on note les oscillations à haute fréquence correspondant à 20 fois la fréquence du champ, plus qu'à l'énergie de transition  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  ( $|7\rangle$ ). En effet, les CSF  $|3\rangle$  et  $|7\rangle$  sont à  $+0.59 \text{ u.a.}$  et  $+0.70 \text{ u.a.}$  du fondamental, soit respectivement à 27 et 32 fois l'énergie du photon de  $2.1 \mu$ ,  $\omega = 2.17 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$ . L'examen attentif des résultats pour le cas du champ CW, au panneau inférieur de la figure 6.10, montre qu'il y a 5 oscillations de haute fréquence par quart de cycle optique. Les oscillations qu'on vient de discuter ne se voient pas sur la courbe de la population de l'état  $|1\rangle$ , mais sur celle (bien plus faible) des autres CSF contribuant très faiblement à l'état initial. Typiquement, la population d'un tel CSF suit la décroissance en paliers de celle de l'état  $|1\rangle$  mais avec un patron d'oscillations fortes suivant de près celles du champ, sur lequel sont superposées des oscillations de haute fréquence comme dans la population des états excités  $|3\rangle$  et  $|7\rangle$ . C'est le cas, par exemple, de la population des CSF  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$  mentionnés ci-haut. La figure 6.11 montre, à titre d'illustration, celle de l'état  $|10\rangle$

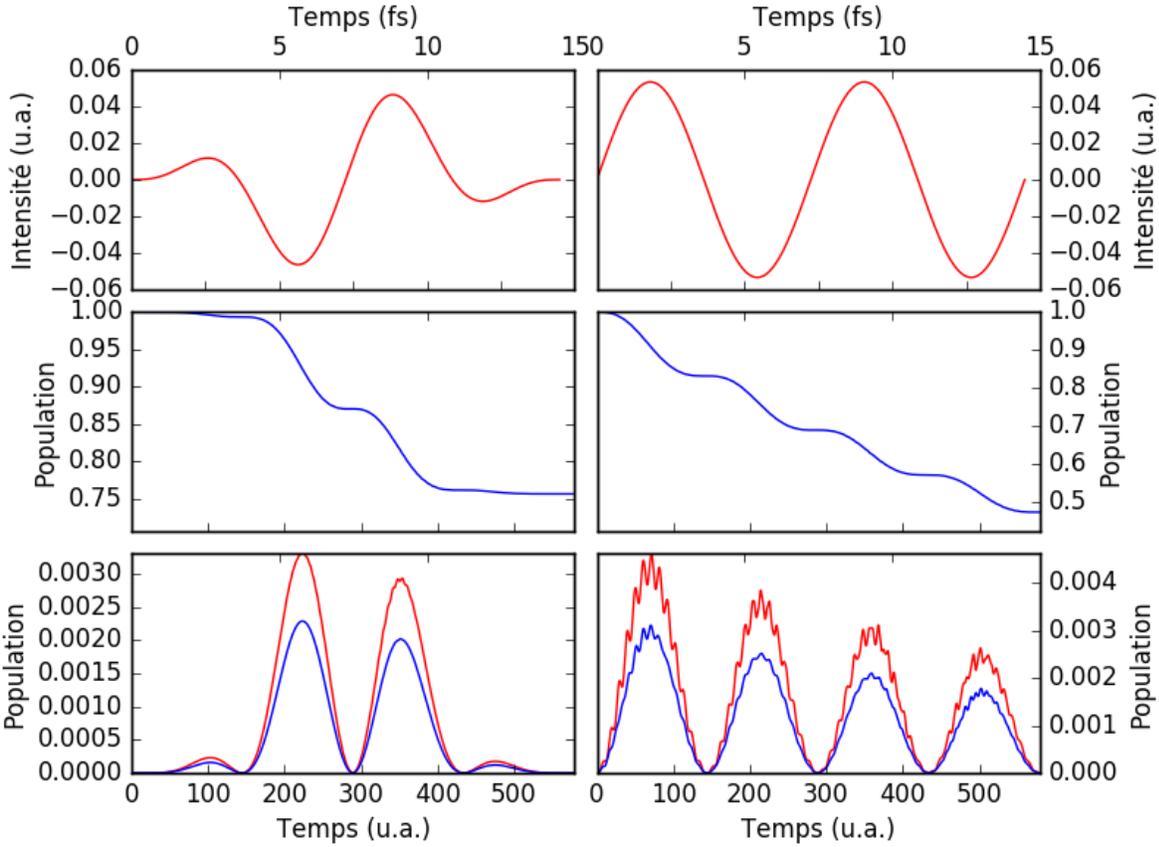


FIGURE 6.10 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée),  $|3\rangle$  (troisième rangée en rouge) et  $|7\rangle$  (troisième rangée en bleu) de l'espace actif TDCAS(4,4) sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) de  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  dont le profil est montré à la première rangée.

#### 6.4.2 Dynamique d'ionisation

Il n'est pas surprenant que l'ionisation se produit principalement sur les deux voies  $|1+\rangle$  et  $|2+\rangle$ , correspondant à l'ionisation à partir de la HOMO et de la HOMO-1 respectivement. Le tableau 6.5 regroupe les voies ioniques dont la population dépasse  $10^{-5}$  durant le temps d'excitation laser.

La figure 6.12 montre, au panneau du bas, le profil d'ionisation sur la voie  $|1+\rangle$  (courbe en trait épais bleu) et  $|2+\rangle$  (courbe en trait rouge) obtenu dans le présent calcul TDCAS(4,4). Ces résultats sont à être comparés avec les résultats correspondant obtenus avec l'espace actif 1 et 2 (la population du même état ionique atteint dans ces calculs TDCAS(2,2) est tracée en trait plus fin de même couleur). Le champ est pulsé à gauche et CW à droite. On voit qu'avec le plus grand espace actif (le présent espace 4), l'écart entre la probabilité d'ionisation à partir de la HOMO et celle à partir de la HOMO-1 (différence entre la courbe en bleu et la courbe en rouge) est plus marqué, au profit de la formation du cation sur la voie correspondant à

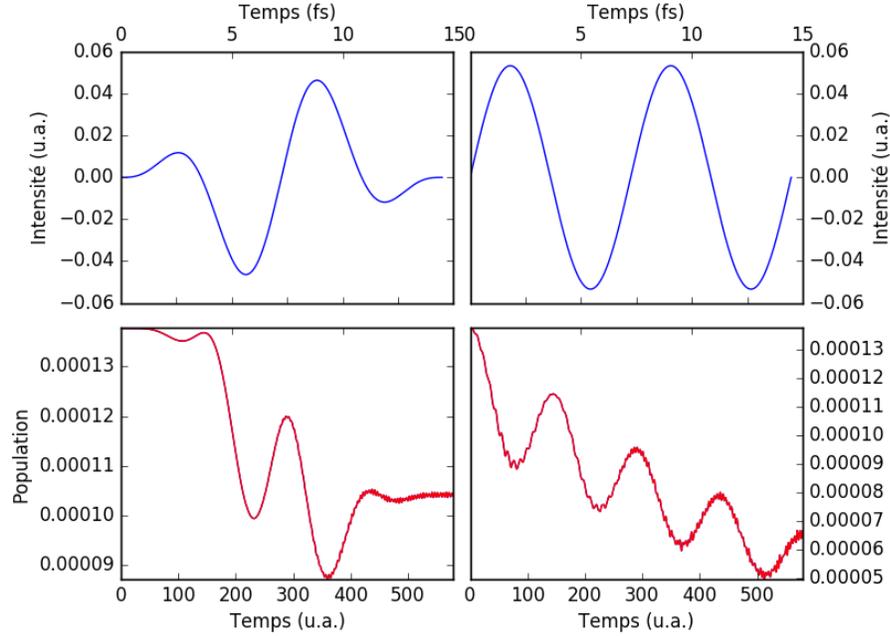


FIGURE 6.11 – Population du CSF  $|10\rangle$  de l'espace actif 4, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) d'intensité  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , dont le profil est montré à la première rangée.

Champ CW				Champ pulsé			
CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$
$ 1+\rangle$	0.14	$ 6+\rangle$	$6.0 \times 10^{-4}$	$ 1+\rangle$	0.08	$ 6+\rangle$	$2.0 \times 10^{-4}$
$ 2+\rangle$	0.37	$ 9+\rangle$	$3.0 \times 10^{-4}$	$ 2+\rangle$	0.16	$ 9+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 3+\rangle$	$3.0 \times 10^{-4}$	$ 10+\rangle$	$2.0 \times 10^{-4}$	$ 3+\rangle$	$2.0 \times 10^{-5}$	$ 10+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 4+\rangle$	$1.0 \times 10^{-4}$	$ 15+\rangle$	$8.0 \times 10^{-4}$	$ 4+\rangle$	$4.0 \times 10^{-4}$	$ 15+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 5+\rangle$	$1.3 \times 10^{-3}$			$ 5+\rangle$	$5.0 \times 10^{-4}$		

TABLE 6.5 – Population maximale,  $P_{max}$ , sur les voies ioniques  $|J^+\rangle$  durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seules les voies pour lesquelles  $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-4}$  sont listées.

l'ionisation à partir de la HOMO-1.

Pour ce qui est des spectres photoélectroniques, la figure 6.13 regroupe ceux appartenant aux voies d'ionisation  $|1^+\rangle$ ,  $|2^+\rangle$ , et la figure 6.14 ceux des voies  $|4^+\rangle$  et  $|5^+\rangle$ , le tout obtenu avec un champ CW. Si les spectres pour les voies principales  $|1^+\rangle$  et  $|2^+\rangle$ , figure 6.13, sont faciles à comprendre, reflétant simplement l'ionisation à partir de la HOMO et de la HOMO-1, (ou du CSF  $|1\rangle$  et  $|3\rangle$  de la molécule neutre), respectivement, ceux pour les voies  $|4^+\rangle$  et  $|5^+\rangle$ , figure 6.14, sont plus difficiles à analyser. En effet, celui sur  $|4^+\rangle$  par exemple porte clairement la marque de l'ionisation à partir de la LUMO+3 (c'est la même distribution, avec les mêmes structures d'interférences holographiques que pour celle montrée au panneau supérieur à droite de la figure 6.3). Or le CSF  $|4+\rangle$  correspond à la configuration

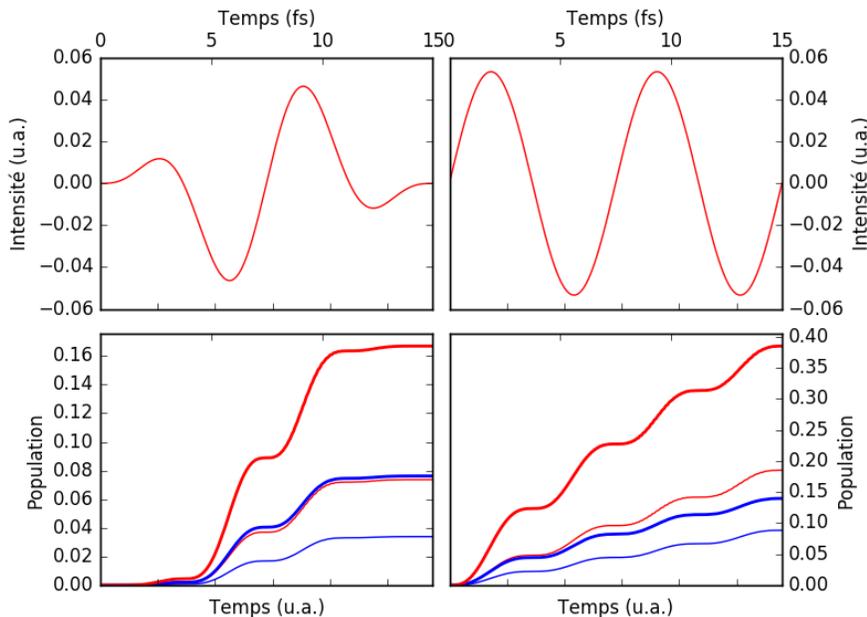


FIGURE 6.12 – Profil d’ionisation, obtenu dans le présent calcul TDCAS(4,4), sur la voie  $|1+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO (courbe en trait épais bleu), et  $|2+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO-1 (courbe en trait épais rouge). La population du même état ionique atteint dans les calculs TDCAS(2,2) est tracée en trait plus fin de même couleur. Le champ, montré aus panneaux supérieurs, est pulsé à gauche et CW à droite.

$$(\text{HOMO-1})^1(\text{HOMO})^1(\text{LUMO+2})^1 \chi_{\kappa}^1.$$

Ces deux faits ne peuvent se comprendre que si l’on admet que l’électron ionisé vient de la LUMO+3 qui était pré peuplée par une excitation simple de la HOMO. En même temps, on doit avoir une excitation simple de la HOMO-1 vers la LUMO+2 pour donner une population de 1 à chacune de ces OM. Le signal sur cette voie  $|4+ \rangle$  ne serait donc possible que si l’on avait une double excitation. C’est en effet ce que représente le CSF lié  $|10 \rangle$  du neutre, qui, on l’avait vu, est le quatrième état en importance parmi ceux de l’espace Q à être peuplé durant l’excitation laser.

De même, la voie  $|5+ \rangle$  ne peut être atteinte qu’après une double excitation des électrons de la HOMO-1 pour les mettre dans la LUMO+2, soit par la formation au préalable de l’état  $|6 \rangle$  du neutre (le troisième en importance dans le tableau 6.10) directement, ou via la formation de l’état  $|3 \rangle$ . Le spectre associé à la voie  $|5+ \rangle$  porte effectivement la signature de l’ionisation à partir de la LUMO+2, C’est la même distribution, avec les mêmes structures d’interférences holographiques que pour celle montrée au panneau supérieur à droite de la figure 6.6.

On remarquera que les spectres avec le champ CW ne sont pas symétriques par rapport à

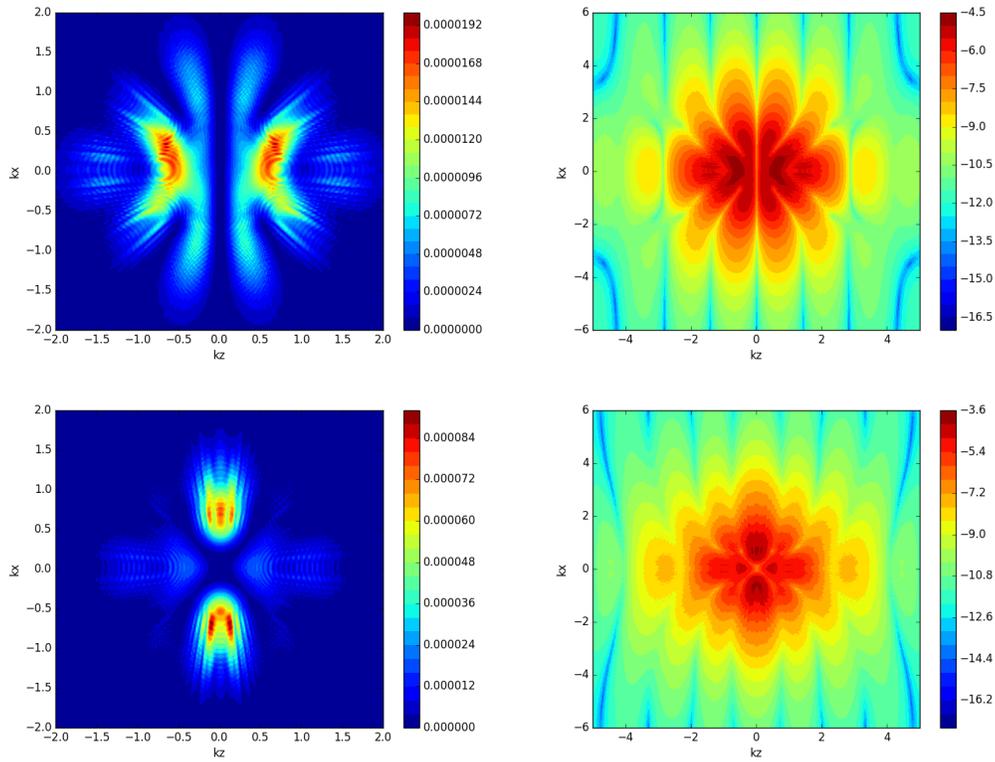


FIGURE 6.13 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et  $|2+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

l'inversion en  $k_x$ . Ils sont légèrement polarisés dans cette direction. Les mêmes spectres pris avec un champ pulsé, non montrés ici, sont symétriques par rapport à cette inversion en  $k_x$ .

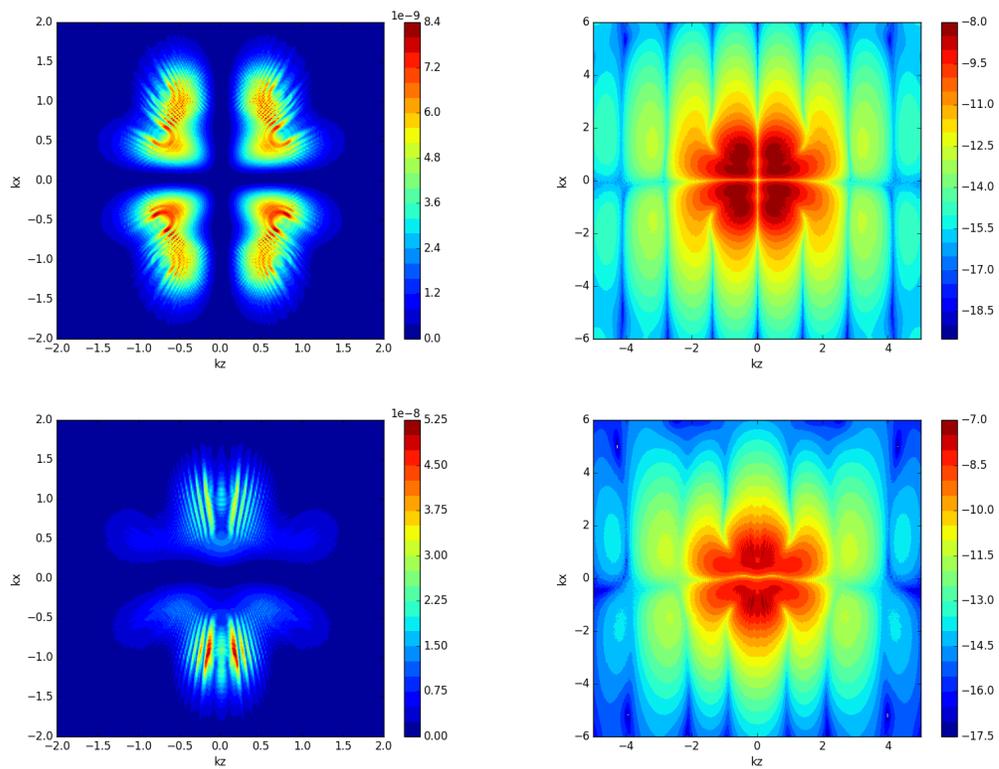


FIGURE 6.14 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|4+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et  $|5+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

# Conclusion

Chacune des deux parties de cette thèse a amené un ensemble de points qui méritent une discussion plus approfondie et/ou une mise en perspective de développements futurs.

## Effet DDQ

La première partie a illustré à la fois la complexité et la simplicité des idées-ingrédients générales du contrôle moléculaire du type DDQ : asymétrie temporelle du champ de force dépendant du temps induit instantanément par le champ électrique oscillant du laser, avec ouverture d'une barrière d'énergie potentielle qui s'abaisse et se déplace avec l'amplitude croissante du champ, et ce, avec généralement une différenciation entre les deux sens (positif ou négatif) d'oscillation du champ. L'origine de cette asymétrie temporelle du champ de force moléculaire dans cette vision quasi-statique du champ intense peut être retracée à la déformation, polarisation forte des orbitales moléculaires, que l'on peut comprendre en terme d'une modification de leur composition LCAO induite par le laser. Si la compréhension de cet effet du champ fort sur le potentiel moléculaire ne présente pas de difficulté particulière, le calcul complet de ce potentiel pour un système moléculaire polyatomique comme  $H_2O$ , à des fins de calcul de paquets d'ondes dans l'étude de l'effet DDQ dans ces systèmes, reste un défi.

Le défi est en fait un en champ nul, celui de calculer complètement une surface d'énergie potentielle en tenant compte de la corrélation forte, surtout au voisinage de géométries où il y a quasi-dégénérescence de niveaux d'énergie électronique, croisements de courbes, (intersections coniques), limites dissociatives, etc. Le cas école de  $H_2O$  considéré au chapitre 2 indique cependant que, sans disposer d'une telle surface d'énergie potentielle complète, incluant la dimension temps (ou champ), des opportunités d'étude de l'effet DDQ, ou d'un effet du même type, existent dans la mesure où l'on se contente d'étudier la possibilité de synchroniser les mouvements moléculaires avec les éléments du champ de force dynamique, en vue d'optimiser par exemple tel ou tel transfert d'énergie entre des modes de vibration. Une représentation approchée en potentiels de Morse déformés par le champ, tel que proposée récemment[96], peut même s'avérer utile pour nous guider dans la définition de la synchronisation à viser.

Car même l'idée de cette synchronisation, qui paraissait si simple à prime abord dans le cas

d'un système aussi simple que  $H_2^+$ , s'avère en fait difficile à définir de façon quantitative. En se basant sur une image classique, voire même balistique, on peut penser qu'une dérive de fréquence puisse être conçue de sorte à rendre complète l'une ou l'autre issue de la synchronisation molécule/champ, un piégeage à 100 % par exemple. Les résultats du chapitre 3 montrent que si l'on peut gagner quelque chose de ce point de vue, c'est généralement modeste. Ceci parce que la réflexion sur cette synchronisation porte sur le comportement moyen du paquet d'ondes quantique, en position et en vitesse, au lieu de la faire porter sur l'élargissement de ce paquet d'ondes. Peut-on à la fois optimiser la synchronisation pour un résultat visé et contenir l'élargissement du paquet d'ondes par une dérive de fréquence? C'est une question ouverte qui mérite d'être priorisée dans les études futures.

Une tentative de quantifier l'idée de synchronisation molécule/champ est décrite dans la 2e partie du chapitre 3. On prend appui sur la trajectoire moyenne du paquet d'ondes initial (ici de  $H_2^+$  formée par projection Franck-Condon de  $H_2$ ), comme s'il avait évolué librement, pour définir la période vibrationnelle effective de la molécule, avec laquelle celle du champ devrait être reliée. Par l'effet de cohérences au sein du paquet d'ondes initial, cette trajectoire exhibe des récurrences dans lesquelles on trouve en fait plusieurs points de rebroussement (dans la direction de la dissociation), et ces points, ces récurrences peuvent être ciblés dans la synchronisation, via un 2e paramètre de l'expérience pompe-sonde évoquée, le délai entre l'impulsion qui prépare le paquet d'ondes initial et celle qui cause la dissociation.

Les résultats sont encourageants, mais il reste beaucoup à faire : Répéter la simulation en utilisant des impulsions sondes de forme plus réaliste (que les formes créneaux utilisées ici), avec les paramètres du modèle en correspondance avec ceux accessibles expérimentalement, comme décrit à la fin du chapitre 3; explorer la stabilité des résultats vis-à-vis de défauts d'alignement; ceci impliquerait que la simulation inclut les rotations, et il serait probablement plus juste et judicieux de viser une récurrence rovibrationnelle dans la conception du délai pompe-sonde; finalement, la question du contrôle de l'élargissement de paquet d'ondes devrait être considérée là aussi.

## Dynamique électronique de $CO_2$

La deuxième partie présente un ensemble de résultats importants sur la dynamique d'ionisation et d'excitation-ionisation de  $CO_2$ . Se limitant d'abord, au chapitre 5, à des processus d'ionisation purs à partir des orbitales de valence de la molécule, nous examinons les spectres photoélectroniques sur chaque voie ionique résultante. Chaque spectre reflète principalement l'ionisation à partir d'une seule orbitale de départ certe, mais contient aussi la signature d'effets multi-orbitales, qui venaient du fait que, contrairement à l'état de la molécule mère qui était à tout temps le même déterminant de Slater, donc ne tient pas compte de la cor-

rélation électronique<sup>1</sup>, l'état interne, dépendante du temps, du cation (+électron libre) est corrélé, complètement, dans la base des CSF du cation. Cette corrélation au sein du cation contribuerait sûrement aux transitions entre ces CSF cationiques, mais cet effet est, dans notre estimation, dominé par les transitions radiatives entre les orbitales actives (il y en a onze dans les calculs du chapitre 5). Ce sont ces transitions radiatives, gouvernées par des règles de sélection différentes selon la polarisation du champ, qui fait que la dynamique d'ionisation varie avec l'alignement relatif molécule/champ et ce, différemment selon que l'orbitale initiale est la HOMO ou la HOMO-1. Cette différence fait aussi que le type de spectre en alignement perpendiculaire pour la HOMO-1 survit mieux à un défaut d'alignement que celui pour la HOMO.

Au chapitre 6, des orbitales virtuelles sont prises en compte, nous demandant de définir des espaces actifs complets mais restreints par l'exclusion des orbitales de couches internes de la molécule mère. La dynamique d'excitation est riche mais on vérifie que le degré d'excitation est relativement faible, (cf. tableau 6.4, par exemple), nous assurant que la lecture faite au chapitre 5 précédent, des effets multiorbitales et de l'effet d'un défaut d'alignement sur le spectre de photoélectrons et le spectre LIED, est valide. Vis-à-vis de l'objectif de retrouver la forme ovoïde de la partie holographique du spectre photoélectronique telle qu'elle était trouvée dans les résultats SAE, on n'observe des polarisations du spectre allant dans ce sens que pour le cas d'un champ continu, et ces polarisations restent plutôt faibles, surtout vues sur les spectres en échelle logarithmique. Il faudrait peut-être se rappeler que l'on parle ici de spectre par voie ionique, (channel-resolved photoelectron spectra), par opposition au spectre total issu de l'ionisation d'une orbitale donnée : cette ionisation peut partir de CSF différents de la molécule mère, tant que l'orbitale considérée y est occupée, donnant plusieurs voies ioniques différentes. Une somme incohérente des spectres sur ces voies aurait donné une distribution plus pleine se rapprochant de la forme ovoïde désirée, mais risquerait de beaucoup masquer les interférences holographiques des spectres résolus voie par voie. Une somme cohérente nous semble mal définie et non-justifiée.

## Aspects méthodologiques

La dynamique de plusieurs électrons corrélés (22 dans le cas de  $CO_2$ ) n'a pu être étudiée qu'avec le développement méthodologique, dans une théorie multi configurationnelle, entrepris depuis plusieurs années au laboratoire de Chimie Théorique. La présente thèse ne porte pas sur ce développement en soi, même si l'auteur y a participé activement depuis le début de l'entreprise. Il est utile de rappeler ici les caractéristiques de cette méthodologie : (i) Elle est non-variationnelle, cherchant à résoudre directement l'équation de Schrödinger dépendante du temps. (ii) C'est une résolution en base de fonctions, orbitales  $L^2$  représentées en base

---

1. Ce terme est ici entendu dans le sens exact du mot, à savoir comme l'effet incrémental de la répulsion électronique au delà la représentation en champ moyen de Hartree-Fock, défini par un état mono-déterminantal.

Gaussienne + ondes planes au niveau d'un électron, CSF au niveau de  $N$  électrons, (iii) Elle est très proche de la formulation de la théorie MCSCF ou CI de la Chimie Quantique. L'avantage de ce rapprochement des méthodes existantes en Chimie Quantique est la disponibilité de plusieurs outils très bien développés et testés, pour les calculs d'abord, comme ils sont déjà utilisés dans notre code MEDYS, pour l'analyse du paquet d'ondes multi-électroniques ensuite, en densité électronique, en orbitales naturelles, par exemple. (iv) Une partition de Feshbach permet de séparer la dynamique d'excitation dans la molécule neutre et celle au sein du cation, avec ionisation (transition de Q à P) et retour de population au neutre (de P à Q, avec recollision donc), et (v) Utilisation possible d'un niveau de traitement différent de la corrélation électronique dans les sous-espaces Q et P.

En tentant d'agrandir encore l'espace actif dans l'étude des excitations-ionisations de  $CO_2$ , on s'est buté à plusieurs obstacles. Par exemple, on a estimé qu'en incluant une autre paire HOMO- $n$ , LUMO+ $n'$  et donc deux autres électrons actifs, on aurait 175 CSF dans le sous-espace Q et 210 CSF dans P. C'est ce dernier chiffre qui est problématique, car chaque CSF P définit une voie ionique avec au moins un million de points sur la grille du vecteur  $\vec{k}$  des ondes planes. Le stockage des amplitudes complexes  $\gamma_{J^+}(\vec{k}, t)$  et plusieurs vecteurs temporaires utilisés dans leur propagation demanderait donc au moins 1 GB de mémoire vive. Ceci illustre un des défis que présentent encore notre approche. Les ressources nécessaires pour traiter des systèmes fortement corrélés avec un espace actif suffisamment grand sont telles que le code devrait être parallélisé pour utiliser la mémoire disponible sur plusieurs noeuds des superordinateurs modernes.

D'autres approches pourraient aussi être envisagées pour remédier à la demande énorme de ressources informatiques. Par exemple, serait-il possible d'exploiter la forme analytique simple de l'amplitude d'ionisation à partir d'une Gaussienne, prenant appui sur le fait que les orbitales moléculaires, sources d'ionisation, sont toutes développées sur des primitives Gaussiennes? L'idée est de garder en mémoire les paramètres de propagation de ces Gaussiennes pour recomposer au besoin  $\gamma_{J^+}(\vec{k}, t)$  en un point  $\vec{k}$  quelconque, au temps  $t$ , plutôt que de stocker ces amplitudes en se référant à une grille préfixée pour  $\vec{k}$  (les ondes planes). Cette idée a été explorée, aboutissant à une reformulation de l'algorithme de propagation. Il reste à être codé, dans une future, nouvelle version de MEDYS.

## Aspects conceptuels

Avec l'accent mis sur un effet de contrôle de la dissociation, ou du mouvement nucléaire, dans la première partie, et sur la dynamique d'excitation électronique et d'ionisation d'une molécule à plusieurs électrons dans la seconde partie, la thèse pourrait sembler disparate. Et pourtant, bien des points communs existent qui relient bien ces deux mondes.

Tout d'abord, et ceci en soi est un grand défi, on peut penser à conjuguer les deux parties en

cherchant à améliorer l'état initial (paquet d'ondes vibrationnelles) utilisé dans les sections 3.3 et 3.2, le programme MEDYS pouvant être utilisé pour simuler l'étape d'ionisation. Ainsi, le paquet d'onde initial serait mieux décrit que dans l'approximation de Frank-Condon. J. Viau-Trudel a trouvé, dans ses explorations utilisant un code *Mathematica* et une base minimale d'orbitales de Slater pour  $H_2$  des indications de déviations importantes de la composition Franck-Condon, et ce, plus fortement que l'impulsion ionisante (la pompe) est longue. Avec le paquet d'ondes vibrationnelles correctement calculé par MEDYS, verra-t-on des modifications importantes au niveau de la trajectoire de  $\langle R \rangle$  avec ses récurrences comme on les a vues au chapitre 3 ? De plus, ce paquet d'ondes initial serait-il plus prompt, facile à synchroniser avec le champ (impulsion sonde) IR ? On voit donc de cette façon, comment lier les considérations en dynamique électronique à celles en dynamique nucléaire.

Mieux encore, il est facile de relever des similarités entre le mécanisme de base de l'effet DDQ et celui (mécanisme à 3 étapes) de la recollision électronique. Les deux sont initiés par un effet tunnel, à travers une barrière dynamique. Dans le cas de DDQ, celle-ci est produite par un champ de force de Hellmann-Feynman, augmenté d'un couplage radiatif entre les états électroniques pour produire le champ de force instantané. En dynamique électronique, cette barrière vient de la déformation du potentiel Coulombien par le potentiel d'interaction radiatif -e.r.E. Les deux comportent une particule qui quitte la région des forces de Coulomb ; un fragment atomique provenant d'une dissociation (bris de liaison) pour DDQ, électron ionisé (bris de liaison électron-cœur) pour la recollision. Les deux comportent un mécanisme de rattrapage à grande distance par les oscillations du champ, suite au premier demi-cycle. Les deux comportent une accélération de la particule : par réflexion sur la "porte" pour DDQ, par le laser (effet pondéromotif) pour l'électron. Les deux comportent une recollision avec la molécule parent. Plus important encore, les deux mécanismes sont étroitement liés à une stratégie de synchronisation entre la période du laser et le temps caractéristique de la dynamique nucléaire ou électronique. Il est donc important de garder à l'esprit ce parallèle entre les deux phénoménologies dans les travaux futurs, surtout au niveau des études sur le mécanisme DDQ, où le concept de recollision, évoqué récemment dans un travail sur la photodissociation moléculaire en champ intense[40], n'est pas encore exploité. On peut, par exemple, se demander ce qu'on aurait à la place de LIED ou de HOHG, des phénomènes reliés à la recollision électronique, dans le cas de la recollision de fragments de dissociation. Ces questions méritent d'être explorées dans les travaux futurs sur l'effet DDQ.



# Bibliographie

- [1] A.D. Bandrauk. *Molecules in Laser Field*. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [2] A.D. Bandrauk. *Laser control and manipulation of molecules*. American Chemical Society, Washington, 2002.
- [3] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.*, 72 :545–591, 2000.
- [4] R. Kienberger, M. Hentschel, M. Uiberacker, Ch. Spielmann, M. Kitzler, A. Scrinzi, M. Wieland, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Steering attosecond electron wave packets with light. *Science*, 297(5584) :1144–1148, 2002.
- [5] A. H. Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 104(24) :5660–5694, 2000.
- [6] P. Gaspard and I. Burghardt. *Chemical Reactions and Their Control on the Femtoseconds Time Scale : 20th Solvay Conference on Chemistry, (Adv. Chem. Phys., Vol. 101)*. Wiley, N.Y., 1997.
- [7] H. Niikura, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Controlling vibrational wave packet motion with intense modulated laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :203601, 2003.
- [8] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522) :1689–1692, 2001.
- [9] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz. Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. *Nature*, 419 :803, 2002.
- [10] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :163–234, 2009.
- [11] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfrej, G. Petite, and N. Rahman. Free-free transitions following six-photon ionization of *xenon* atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1127, 1979.

- [12] A. D. Bandrauk, E. E. Aubanel, and J. M. Gauthier in. *Molecules in Laser Fields*. A. D. Bandrauk, ed., M. Dekker publ., New-York, 1994.
- [13] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. Softening of the  $H_2^+$  molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1883, 1990.
- [14] B. Yang, M. Saeed, L. F. DiMauro, A. Zavriyev, and P. H. Bucksbaum. High-resolution multiphoton ionization and dissociation of  $h_2$  and  $d_2$  molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 44 :R1458–R1461, 1991.
- [15] A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F. H. Mies. Above-threshold dissociation of  $H_2^+$  in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :515–518, 1990.
- [16] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Atom-Photon Interactions*. Wiley-Interscience, 1992.
- [17] T. F. George, I. H. Zimmerman, J. Yuan, J. R. Laing, and P. L. DeVries. A new concept in laser-assisted chemistry : the electronic-field representation. *Acc. Chem. Res.*, 10(12) :449–455, 1977.
- [18] T.-T. Nguyen-Dang and A.D. Bandrauk. Molecular dynamics in intense laser fields. i. one-dimensional systems in infrared radiation. *J. Chem. Phys.*, 79(7) :3256–3268, 1983.
- [19] O. Atabek, R. Lefebvre, and T.-T. Nguyen-Dang. *Handbook of numerical analysis, Vol. X, C. Le Bris, ed.* Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [20] S.-I. Chu and D. A. Telnov. Beyond the floquet theorem : generalized floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields. *Phys. Rep.*, 390(1) :1 – 131, 2004.
- [21] S.-I. Chu. Recent developments in semiclassical floquet theories for intense-field multiphoton processes. 21(Supplement C) :197 – 253, 1985.
- [22] T. T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid, and O. Atabek. Floquet representation of absolute phase and pulse-shape effects on laser-driven molecular photodissociation. *Phys. Rev. A*, 71 :023403, 2005.
- [23] C. Lefebvre, T.-T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. Intense laser-controlled quenching of molecular fragmentation. *Phys. Rev. A*, 75 :023404, 2007.
- [24] C. Lefebvre. *Stratégies de contrôle laser de la dynamique moléculaire*. PhD thesis, Université Laval and Université Paris-Sud 11, 2008.
- [25] C. Lefebvre, T.-T. Nguyen-Dang, F. Dion, M. J. J. Vrakking, V. N. Serov, and O. Atabek. Attosecond pump-probe transition-state spectroscopy of laser-induced molecular

- dissociative ionization : Adiabatic versus nonadiabatic dressed-state dynamics. *Phys. Rev. A*, 88 :053416, 2013.
- [26] O. Atabek, R. Lefebvre, C. Lefebvre, and T.-T. Nguyen-Dang. Intense-field zero-width resonances and control of molecular photodissociation. *Phys. Rev. A*, 77 :043413, 2008.
- [27] M. Y. Ivanov, M. Spanner, and O. Smirnova. Anatomy of strong field ionization. *J. Mod. Opt.*, 52(2-3) :165–184, 2005.
- [28] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52 :R2511–R2514, 1995.
- [29] M Ferray, A L’Huillier, X F Li, L A Lompre, G Mainfray, and C Manus. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3) :L31, 1988.
- [30] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4) :595–601, 1987.
- [31] T. Zuo, A.D. Bandrauk, and P.B. Corkum. Laser-induced electron diffraction : a new tool for probing ultrafast molecular dynamics. *Chemical Physics Letters*, 259(3) :313 – 320, 1996.
- [32] C. I. Blaga, J. Xu, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, K. Zhang, P. Agostini, T. A. Miller, L. F. DiMauro, and C. D. Lin. Imaging ultrafast molecular dynamics with laser-induced electron diffraction. *Nature*, 483(7388) :194–197, 2012.
- [33] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994–1997, 1993.
- [34] F. Châteauneuf, T.-T. Nguyen-Dang, N. Ouellet, and O. Atabek. Dynamical quenching of field-induced dissociation of  $H_2^+$  in intense infrared lasers. *J. Chem. Phys.*, 108(10) :3974–3986, 1998.
- [35] F. Châteauneuf. *Dynamique et structure moléculaire en champ laser intense*. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 1997.
- [36] H Abou-Rachid, T.-T Nguyen-Dang, and O. Atabek. Dynamical quenching of laser-induced dissociations of heteronuclear diatomic molecules in intense infrared fields. *J. Chem. Phys.*, 110(10) :4737–4749, 1999.
- [37] C. Lefebvre, T.-T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. Intense laser-controlled quenching of molecular fragmentation. *Phys. Rev. A*, 75 :023404, 2007.

- [38] T.-T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid, and O. Atabek. Floquet representation of absolute phase and pulse-shape effects on laser-driven molecular photodissociation. *Phys. Rev. A*, 71 :023403, 2005.
- [39] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T. T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller, V. Serov, P. Johnsson, M. Swoboda, T. Remetter, A. L’Huillier, S. Zherebtsov, G. Sansone, E. Benedetti, F. Ferrari, M. Nisoli, F. Lépine, M. F. Kling, and M. J. J. Vrakking. Molecular dissociative ionization and wave-packet dynamics studied using two-color xuv and ir pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :123005, 2009.
- [40] Z.-C. Li, C. Ruiz, and F. He. Tunneling dissociation of  $H_2^+$  and its isotopes in thz laser pulses. *Phys. Rev. A*, 90 :033421, 2014.
- [41] T.-T. Nguyen-Dang, N.-A. Nguyen, and N. Mireault. Molecular orbitals and resonances for field-ionization of laser-driven molecules. *Comput. Theor. Chem.*, 591(1) :101 – 119, 2002.
- [42] Nguyen-Dang T. T and A. D. Bandrauk. Molecular dynamics in intense laser fields. i. one-dimensional systems in infrared radiation. *J. Chem. Phys*, 79(7) :3256–3268, 1983.
- [43] A. D. Bandrauk, E. S. Sedik, and C. F. Matta. Effect of absolute laser phase on reaction paths in laser-induced chemical reactions. *J. Chem. Phys*, 121(16) :7764–7775, 2004.
- [44] H. Abou-Rachid, T.-T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. Dynamical quenching of laser-induced dissociations of diatomic molecules in intense infrared fields : Effects of molecular rotations and misalignments. *J. Chem. Phys.*, 114(5) :2197–2207, 2001.
- [45] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk. Control of vibrational excitation and dissociation of small molecules by chirped intense infrared laser pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 186(2) :264 – 269, 1991.
- [46] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk. Control of molecular vibrational excitation and dissociation by chirped intense infrared laser pulses. rotational effects. *J. Chem. Phys.*, 99(6) :4279–4287, 1993.
- [47] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, and P. B. Corkum. Efficient molecular dissociation by a chirped ultrashort infrared laser pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :2355–2358, Nov 1990.
- [48] J. Mauritsson, T. Remetter, M. Swoboda, K. Klünder, A. L’Huillier, K. J. Schafer, D. Ghafur, F. Kelkensberg, W. Siu, P. Johnsson, M. J. J. Vrakking, I. Znakovskaya, T. Uphues, S. Zherebtsov, M. F. Kling, F. Lépine, E. Benedetti, F. Ferrari ., G. Sansone, and M. Nisoli. Attosecond electron spectroscopy using a novel interferometric pump-probe technique. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :053001, Jul 2010.

- [49] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T. T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller, V. Serov, P. Johnsson, M. Swoboda, T. Remetter, A. L’Huillier, S. Zherebstov, G. Sansone, E. Benedetti, F. Ferrari, M. Nisoli, F. Lépine, M. F. Kling, and M. J. J. Vrakking. Molecular dissociative ionization and wavepacket dynamics studies using two-colour  $XUV + IR$  pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :123005, 2009.
- [50] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L’Huillier, M. Yu Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking. Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 465 :763, 2010.
- [51] M. Peters, T.-T. Nguyen-Dang, E. Charron, A. Keller, and O. Atabek. Laser-induced electron diffraction : A tool for molecular orbital imaging. *Phys. Rev. A*, 85 :053417, 2012.
- [52] M. Peters, T.-T. Nguyen-Dang, C. Cornaggia, S. Saugout ., E. Charron, A. Keller ., and O. Atabek. Ultrafast molecular imaging by laser-induced electron diffraction. *Phys. Rev. A*, 83 :051403, 2011.
- [53] R. Puthumpally-Joseph, J. Viau-Trudel, M. Peters, T.-T. Nguyen-Dang, O. Atabek, and E. Charron. Inversion of strong-field photoelectron spectra for molecular orbital imaging. *Phys. Rev. A*, 94 :023421, 2016.
- [54] R. Puthumpally-Joseph, J. Viau-Trudel, M. Peters, T.-T. Nguyen-Dang, O. Atabek, and E. Charron. Laser-induced electron diffraction : inversion of photo-electron spectra for molecular orbital imaging. *Mol. Phys.*, 115(15-16) :1889–1897, 2017.
- [55] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 423 :867–871, 2004.
- [56] C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, and N. Nisoli. and S. De Silvestr .and S. Stagira. Generalized molecular orbital tomography. *Nature Physics*, 7 :822–826, 2011.
- [57] E. V. van der Zwan, C. C. Chirilă, and M. Lein. Molecular orbital tomography using short laser pulses. *Phys. Rev. A*, 78 :033410, 2008.
- [58] A. D. Bandrauk and M. Ivanov. *Quantum Dynamic Imaging*. Springer, 2012.
- [59] X.-B. Bian and A. D. Bandrauk. Orientation-dependent forward-backward photoelectron holography from asymmetric molecules. *Phys. Rev. A*, 89 :033423, Mar 2014.

- [60] M. Haertelt, X.-B. Bian, M. Spanner, A. Staudte, and P. B. Corkum. Probing molecular dynamics by laser-induced backscattering holography. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :133001, Apr 2016.
- [61] X. Y. Lai, S. G. Yu, Y. Y. Huang, L.Q. Hua, C. Gong, W. Quan, C. Figueira de Morisson Faria, and X. J. Liu. Near-threshold photoelectron holography beyond the strong-field approximation. *Phys. Rev. A*, 96 :013414, Jul 2017.
- [62] T.-T. Nguyen-Dang, M. Peters, J. Viau-Trudel, E. Couture-Bienvenue, R. Puthumpally-Joseph, E. Charron, and O. Atabek. Laser-induced electron diffraction : alignment defects and symmetry breaking. *Mol. Phys.*, 115(15-16) :1934–1943, 2017.
- [63] M. Peters. *Dynamique des électrons corrélés en champ laser intense*. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec,, 2012.
- [64] H. Feshbach. Unified theory of nuclear reactions. *Ann. Phys. (N. Y.)*, 5(4) :357 – 390, 1958.
- [65] M. A. Lysaght, L. R. Moore, L. A. A. Nikolopoulos, J. S. Parker, H. W. Hart, and K. T. Taylor. Ab Initio Methods for Few- and Many-Electron Atomic Systems in Intense Short-Pulse Laser Light. In A D Bandrauk and Misha Yu Ivanov, editors, *Quantum Dynamic Imaging*, pages 107–134. Springer New York, New York, NY, May 2011.
- [66] L. Torlina, M. Ivanov, Z. B Walters, and O. Smirnova. Time-dependent analytical R-matrix approach for strong-field dynamics. II. Many-electron systems. *Phys. Rev. A*, 86(4) :043409, October 2012.
- [67] T.-T. Nguyen-Dang, M. Peters, S.-M. Wang, E. Sinelnikov, and F. Dion. Nonvariational time-dependent multiconfiguration self-consistent field equations for electronic dynamics in laser-driven molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 127(17) :174107, 2007.
- [68] T.-T. Nguyen-Dang, M Peters, S M Wang, and F Dion. Strong field ionization of many electron systems : A quantum chemical challenge. *Laser Phys.*, 19(8) :1521–1534, July 2009.
- [69] T.-T. Nguyen-Dang, M. Peters, S.-M. Wang, and F. Dion. Toward ab-initio simulations of multiple ionization processes in intense laser field. *Chem. Phys.*, 366(1–3) :71 – 84, 2009.
- [70] T.-T. Nguyen-Dang and J. Viau-Trudel. Multicomponent dynamics of coupled quantum subspaces and field-induced molecular ionizations. *J. Chem. Phys.*, 139(24) :244102, 2013.
- [71] T.-T. Nguyen-Dang, E. Couture-Bienvenue, J. Viau-Trudel, and A. Sainjon. Time-dependent quantum chemistry of laser driven many-electron molecules. *J. Chem. Phys.*, 141(24) :244116, 2014.

- [72] J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer, and A. Scrinzi. Correlated multielectron systems in strong laser fields : A multiconfiguration time-dependent hartree-fock approach. *Phys. Rev. A*, 71 :012712, Jan 2005.
- [73] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L.S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent hartree approach. *Chem. Phys. Lett.*, 165(1) :73 – 78, 1990.
- [74] T. Kato and H. Kono. *Chem. Phys. Lett.*, 392 :533, 2004.
- [75] R. Sawada, T. Sato, and K. L. Ishikawa. Implementation of the multiconfiguration time-dependent hartree-fock method for general molecules on a multiresolution cartesian grid. *Phys. Rev. A*, 93 :023434, Feb 2016.
- [76] A. U. J. Lode. Multiconfigurational time-dependent hartree method for bosons with internal degrees of freedom : Theory and composite fragmentation of multicomponent bose-einstein condensates. *Phys. Rev. A*, 93 :063601, Jun 2016.
- [77] H. R. Reiss. Field intensity and relativistic considerations in the choice of gauge in electrodynamics. *Phys. Rev. A*, 19 :1140–1150, Mar 1979.
- [78] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, volume II. Wiley/North-Holland, New-York, 1958.
- [79] N. Mireault. *Restructuration moléculaire en champ laser intense*. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, 2002.
- [80] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.03, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [81] T.-T. Nguyen-Dang, N. A. Nguyen, H. Abou-Rachid, N. Mireault and O. Atabek, Molecular restructuring in intense laser fields, Symposium on Laser Control and Manipulation of Molecules, 2000 International chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, Dec. 2000.

- [82] T.-T. Nguyen-Dang, F. Châteauneuf, S. Manoli, O. Atabek, and A. Keller. Tunnel ionization of  $H_2$  in a low-frequency laser field : A wave-packet approach. *Phys. Rev. A*, 56 :2142–2167, 1997.
- [83] L. Xu, Ch. Spielmann, A. Poppe, T. Brabec, F. Krausz, and T. W. Hänsch. Route to phase control of ultrashort light pulses. *Opt. Lett.*, 21(24) :2008–2010, 1996.
- [84] K. F Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Two-pulse alignment of molecules. *J. Phys. B*, 37(3) :L43, 2004.
- [85] T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov, S. L. Chin, F. Châteauneuf, T.-T. Nguyen-Dang, S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, and O. Atabek. Laser-induced processes during the coulomb explosion of  $h_2$  in a ti-sapphire laser pulse. *Phys. Rev. A*, 58 :3922–3933, 1998.
- [86] F. V. Bunkin and I. I. Tugov. Multiphoton processes in homopolar diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 8 :601–612, Aug 1973.
- [87] M.D Feit, J.A Fleck, and A. Steiger. Solution of the schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, 47(3) :412 – 433, 1982.
- [88] D. M. Volkov. Über eine klasse von lösungen der diracschen gleichung. *Z. Phys.*, 94 :250, 1935.
- [89] J. Crank and P. Nicholson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Math. Proc. Cambridge*, 43(01) :50–67, 1947.
- [90] R. Shepard. *Ab-Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, K. P. Lawley ed. 1986.
- [91] I. Shavitt. *The Unitary Group*, volume 22 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1981.
- [92] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsels, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtel, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. J. M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, M. Seth, E. A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D. R. Yarkony, S. R. Brozell, E. V. Beck, and J.-P. Blaudeau. Columbus, *An ab initio electronic structure program, release 5.9.1*. 2006.
- [93] R Colle, A Fortunelli, and S Simonucci. A mixed basis set of plane waves and Hermite Gaussian functions. Analytic expressions of prototype integrals. *Il Nuovo Cimento D*, 9(8) :969–977, 1987.

- [94] L V Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20(5) :1307–1314, 1965.
- [95] Howard R Reiss. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system. *Phys. Rev. A*, 22(5) :1786, 1980.
- [96] S. Sowlati-Hashjin and C. F. Matta. The chemical bond in external electric fields : Energies, geometries, and vibrational stark shifts of diatomic molecules. *J. Chem. Phys*, 139(14) :144101, 2013.