

CATHERINE LEFEBVRE

STRATÉGIES DE CONTRÔLE LASER DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Thèse de doctorat en cotutelle présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec
dans le cadre du programme de doctorat en chimie
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTÉ DES SCIENCES ET GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

et

ÉCOLE DOCTORALE ONDES ET MATIÈRE
UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11
ORSAY, FRANCE
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

2008

Résumé

Cette thèse étudie de façon phénoménologique la dynamique moléculaire en champ laser intense et plus précisément la mise en place des mécanismes de base pour stabiliser une molécule face à la dissociation. La ligne directrice dans ces travaux repose sur la dynamique des résonances Floquet en champ laser intense. Les stratégies simples et génériques proposées sont appliquées sur le modèle unidimensionnel de H_2^+ pour lequel des calculs de paquets d'ondes dépendants du temps ont été effectués. En partant du mécanisme de synchronisation entre les mouvements du paquet d'ondes et celles des courbes d'énergie potentielle, à l'origine établi dans le domaine spectral de l'infrarouge où l'image quasi-statique prévaut, nous proposons un scénario pour étendre son champ d'application dans le domaine spectral de l'ultraviolet-visible où c'est plutôt l'image multiphotonique qui devient justifiée. Dans la représentation Floquet, on observe alors la respiration des courbes d'énergie potentielle habillées au croisement à un photon suivant non pas les oscillations de l'onde porteuse, mais celles de l'enveloppe dont la fréquence de répétition se trouve dans l'infrarouge. Nous nous intéressons particulièrement à la dépendance de la dynamique moléculaire sur la phase de l'enveloppe et nous faisons appel à une reformulation récente de la théorie de Floquet pour cerner l'origine du rôle dynamique de la phase absolue. Par une optimisation simple des paramètres optiques, nous prenons avantage sur les différents mécanismes de base dans les images multiphotonique et quasi-statique pour stabiliser la molécule face à la dissociation par un transfert adiabatique d'un état vibrationnel initial sur un état métastable, un état de résonance. De façon encore plus efficace, ce transfert adiabatique est ensuite effectué sur une résonance à largeur nulle. Tous ces processus multiphotoniques sont par la suite appliqués dans le problème d'ionisation dissociative de H_2 pour lequel on étudie la dynamique de l'ion moléculaire H_2^+ sous une impulsion laser femtoseconde dans le proche infrarouge, préalablement préparé à partir de la molécule mère par une impulsion attoseconde ultraviolette extrême. L'étude du caractère adiabatique ou non-adiabatique de la préparation de l'ion et de son évolution subséquente sous l'impulsion infrarouge permet de retracer à la fois une signature de la dynamique parmi les résonances Floquet et une image indirecte du paquet d'ondes vibrationnel initial. Ce type d'imagerie de la dynamique moléculaire apporte un support théorique d'interprétation à des résultats

expérimentaux portant sur les spectres d'énergie cinétique des photofragments. Puis, avec l'aide de la même reformulation de la théorie de Floquet, nous démontrons l'existence d'une interférométrie de paquets d'ondes, qui sont préparés successivement par chacune des impulsions attosecondes d'un train. Ce nouveau schéma impulsion pompe attoseconde ultraviolette extrême combinée à une impulsion sonde femtoseconde infrarouge offre en principe une stratégie pour la caractérisation des trains d'impulsions attosecondes.

Abstract

This thesis studies the phenomenology of the molecular dynamics in intense laser field and, more precisely the basic mechanisms in the stabilization of a molecule with respect to the dissociation. The main line in these works concerns the dynamics of the Floquet resonances in intense laser field. Simple and generic strategies are proposed and applied to the one-dimension model of H_2^+ molecular ion for which time-dependent wavepacket calculations have been performed. Starting from the synchronization mechanism between the wavepacket movements and those of the potential energy curves, originally established in the infrared spectral domain where the quasi-static picture is used, we propose a scenario to extend its application to the ultraviolet-visible spectral domain where the multiphotonic picture is valid. In the Floquet representation, we observe a breathing of the dressed potential energy curves at the one-photon crossing following, not the carrier-wave oscillations, but those of the envelope of frequency lying in the infrared. We are particularly interested in the dependance of the molecular dynamics on the phase of the envelope and we use a recent reformulation of the Floquet theory to establish the origin of the dynamical role of the absolute phase. By a simple optimization of the optical parameters, we take advantage of the different basic mechanisms in the multiphotonic and quasi-static pictures in order to stabilize the molecule with respect to the dissociation via an adiabatic transfer of an initial vibrational state onto a resonance. Even more efficiently, this transfer is done onto a zero-width resonance. All these multiphotonic processes are then applied to the problem of the dissociative ionization of H_2 for which we study the dynamics of H_2^+ molecular ion under a femtosecond near-infrared laser pulse, previously prepared from the neutral molecule by an extreme ultraviolet attosecond pulse. The study of the adiabatic or non-adiabatic character of the preparation of the ion and its subsequent evolution under the infrared pulse allows one to retrieve a signature of the dynamics of the Floquet resonances and an indirect image of the initial vibrational wavepacket. This type of molecular dynamics imaging brings a theoretical support for interpretation of experimental results concerning the photofragment kinetic energy spectra. Finally, using the same reformulation of the Floquet theory, we demonstrate the existence of a wavepackets interferometry, the wavepackets being individually prepared successively by each attosecond pulse in

a train. This new scheme of an extreme ultraviolet attosecond pump pulse combined with an infrared femtosecond probe pulse gives in principle a strategy to characterize attosecond pulse trains.

Avant-propos

Cette thèse porte sur l'étude de la dynamique de photodissociation moléculaire induite par un champ laser intense. Dans un premier temps, nous présenterons l'intérêt d'une telle étude et situerons la problématique parmi les études actuelles pour ensuite expliciter les concepts de base de l'interaction laser + matière. Les résultats et discussions sont en partie présentés sous forme d'articles scientifiques, tous publiés dans le journal *Physical Review A*, tandis que le dernier chapitre présente les résultats sous forme d'un chapitre standard en français. Tous les travaux de cette thèse en cotutelle ont été étroitement supervisés par Prof. Tung Nguyen-Dang (Laboratoire de chimie théorique, Université Laval, Québec) et Dr. Osman Atabek (Laboratoire de Photophysique Moléculaire (LPPM), Université Paris-Sud 11, Orsay).

D'abord, le chapitre 3 est un article publié (T. T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid, and O. Atabek, *Physical Review A*, 71, 023403 (2005) [1]), découlant des études ayant débutées lors de ma maîtrise et approfondies après un passage accéléré au doctorat. Ce projet a été réalisé alors que j'étais à l'Université Laval à Québec. J'ai effectué l'ensemble des calculs et analyses. Le programme utilisé a été construit par d'anciens membres du Laboratoire de chimie théorique à Québec (Dr. François Châteauneuf et Dr. Hakima Abou-Rachid), et plus récemment adapté par Dr. Hakima Abou-Rachid. J'ai participé activement avec Prof. Tung Nguyen-Dang à la reformulation de la théorie de Floquet pour décrire le rôle de la phase absolue dans la dynamique de dissociation. En collaboration avec Prof. Tung Nguyen-Dang et Dr. Osman Atabek, j'ai aidé à la rédaction et la révision du manuscrit.

Ensuite, le chapitre 4 est présenté sous la forme d'un article publié (C. Lefebvre, T. T. Nguyen-Dang, and O. Atabek, *Physical Review A*, 75, 023404 (2007) [2]). J'ai effectué l'ensemble des calculs et analyses alors que j'étais en séjour au Laboratoire de Photophysique Moléculaire. Avec l'aide de Dr. Osman Atabek et Prof. Tung Nguyen-Dang, j'ai participé à la rédaction et la révision du manuscrit.

¹Obtenu avec un équivalent de Diplôme d'Études Approfondies (DEA) spécialité Laser Matière à l'Université Paris-Sud 11.

Puis, le chapitre 5 constitue un article publié (O. Atabek, R. Lefebvre, C. Lefebvre, and T. T. Nguyen-Dang, *Physical Review A*, 77, 043413 (2008) [3]). Cet article comporte deux approches. La première est une approche dépendante du temps pour laquelle j'ai effectué l'ensemble des calculs et analyses alors que j'étais en séjour du Laboratoire de Photophysique Moléculaire. La seconde est une approche indépendante du temps pour laquelle j'ai été seulement initiée aux calculs, mais j'ai surtout participé aux discussions. Tout le travail (élaboration et adaptation du programme) concernant cette approche a été fait de Prof. Roland Lefebvre (LPPM) et Dr. Osman Atabek. De plus, la section discutant de l'inclusion de la rotation a été entièrement effectuée par Prof. Roland Lefebvre et Dr. Osman Atabek. En collaboration avec Dr. Osman Atabek, Prof. Roland Lefebvre et Prof. Tung Nguyen-Dang, j'ai aidé à la rédaction et la révision du manuscrit.

Finalement, le chapitre 6 constitue un chapitre standard décrivant des résultats dont le manuscrit est actuellement encore sous forme d'ébauche et pour lequel j'ai pris l'initiative de la rédaction. Ce projet est en collaboration avec un groupe d'expérimentateurs dirigé par Prof. Marc Vrakking (AMOLF, Amsterdam, Pays-Bas) et dont les expériences ont été effectuées dans les laboratoires de Prof. Anne L'Huillier (Lund University, Lund, Suède) et de Prof. Mauro Nisoli (Politecnico di Milano, Milan, Italie). J'ai effectué l'ensemble des calculs à la fois lorsque j'étais à Québec et à Orsay. Ces derniers ont été faits à partir d'un programme élaboré par les anciens membres du laboratoire de chimie théorique à Québec (Dr. François Châteauneuf et Dr. Hakima Abou-Rachid), mais la majorité des résultats ont été obtenus à partir d'un programme écrit par Dr. Vassili Serov du Laboratoire de Photophysique Moléculaire. J'ai participé à l'élaboration du formalisme Floquet décrivant l'interférométrie de paquets d'ondes, préparés par un train d'impulsions attosecondes, avec Prof. Arne Keller, Prof. Tung Nguyen-Dang et Dr. Osman Atabek. J'ai participé activement à l'analyse des résultats théoriques et expérimentaux lors des discussions avec les membres de mes deux groupes respectifs, Prof. Tung Nguyen-Dang, Prof. Arne Keller (LPPM) et Dr. Osman Atabek, ainsi qu'avec les collaborateurs dont Prof. Marc Vrakking (AMOLF), Dr. Matthias Kling (AMOLF et MPIPQ, Garching, Allemagne), Dr. Per Johnsson (Lund University et AMOLF), Freek Kelkensberg (AMOLF), Win-Kiu Siu (AMOLF) et Dr. Johan Mauritsson (Lund University).

Remerciements

Au cours de cette thèse en cotutelle, j'ai été, à l'image de l'électron délocalisé sur les deux noyaux de l'ion H_2^+ (molécule faisant l'objet de mes études), partagée entre deux groupes de recherche. Je prends l'occasion pour remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à maintenir une bonne cohésion dans le déroulement de la thèse et ainsi faire de ces dernières années des moments fort stimulants et enrichissants.

Je tiens à remercier principalement mes directeurs de recherche, Prof. Tung Nguyen-Dang (Université Laval, Québec, Canada) et Dr. Osman Atabek (Laboratoire de Photophysique Moléculaire (LPPM), Orsay, France), qui m'ont chaleureusement accueillie dans leur groupe respectif. Merci à Tung qui m'a invitée à me joindre à la sphère de la chimie théorique alors que je commençais à peine mes études universitaires et qui m'a montré la rigueur et la passion de la recherche. Merci à Osman qui m'a permis de découvrir la recherche en collaboration internationale et qui m'a montré que la beauté de la physique existe par la curiosité que suscitent les phénomènes étudiés.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer la thèse : Prof. André D. Bandrauk (Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada), Prof. Anna Ritcey (Université Laval, Québec, Canada), Prof. Louis J. Dubé (Université Laval, Québec, Canada), Prof. Michèle Desouter-Lecomte (Laboratoire de Chimie Physique, Orsay, France) et Prof. Georges Jolicard (Observatoire de Besançon, Besançon, France).

Je remercie aussi tous les membres des deux laboratoires pour leur accueil et leur support scientifique et moral. La liste est longue, mais tous méritent de se voir souligner leur part de soutien. D'abord au LPPM, je remercie spécialement Prof. Roland Lefebvre et à Prof. Arne Keller pour toutes les discussions et le partage de leur grande expertise, ainsi que Dr. Vassili Serov pour sa patience et son aide en programmation. Merci ensuite à Prof. Philippe Brechignac, Prof. Annick Suzor-Weiner et au personnel du secrétariat pour leur accueil et leur aide administrative. Merci à Dr. Hélène Brion-Lefebvre, Dr. Éric Charron, Dr. Perola Milman, Dr. Naceur Gaaloul, Dr. Sébastien Saugout, Amine Jaouadi, Dr. Guy Taieb pour les discussions autant scientifiques et qu'amicales. Merci

à Dr. Ines Urdaneta pour la belle amitié.

Ensuite à l'Université Laval, je remercie Dr. Hakima Abou-Rachid (RDDC-Valcartier, Québec) de m'avoir montré, telle une grande soeur, tous les outils nécessaires à la recherche. Merci aux membres du laboratoire de chimie théorique pour leur complicité et leur précieuse aide : Evgueni Sinelnicov, François Dion, Michel Peters, Dr. Sen-Ming Wang, Jérémy Viau-Trudel, Dr. Lijong Gao. Je remercie aussi le personnel du département de chimie pour l'accueil et l'aide administrative. Merci à tous les amis et collègues du département de chimie et de physique. Merci spécialement à Israel Temprano-Farina pour le maté pendant la rédaction ainsi qu'à tous les membres du groupe Dynamica pour les rencontres Odysseennes et celles improvisées devant la machine à café.

Lors de ma thèse, j'ai eu la chance participer à des conférences internationales un peu partout sur la planète et ainsi rencontrer nombre de scientifiques qui ont apporté énormément à ma formation. Merci spécialement à Prof. Marc J.J. Vrakking (AMOLF, Amsterdam, Pays-Bas) et à tous ses étudiants pour la stimulante collaboration et pour leur accueil. Merci ensuite à Prof. Kaoru Yamanouchi (University of Tokyo, Tokyo, Japon) de m'avoir invitée à visiter son groupe et ceux de Prof. Hirohiko Kono (Tohoku University, Sendai, Japon) et Prof. Katsumi Midorikawa (RIKEN, Wako, Japon). Je les remercie tous pour leur cordial accueil. Merci aussi à Prof. Misha Ivanov (NRC, Ottawa, Canada) et Prof. Paul Corkum (NRC et University of Ottawa, Ottawa, Canada) pour leur chaleureux accueil. Merci à Dr. Camilo Ruiz (Universidad de Salamanca, Salamanca, Espagne), aux amis du MPIPKS (Dresden, Allemagne) et surtout à Ivan Liu.

La vie n'est pas que science et c'est grâce à tous mes amis et ma famille qui m'ont supportée, par leur amour, leur légèreté et leur complicité, et que j'ai pu garder un certain équilibre. Merci entre autres à Richard Lefebvre, Suzanne Malenfant, Antoine Lefebvre et Karine Gaulin pour leur sagesse, à René Breton et Paul Marcoux pour leur inspirante compagnie, à Marise Ouellet et Michel Dumont pour les confidences, à Marie-Anne Parant pour son humour, aux amis d'aikido sur les différents continents et à Jérôme Mercier pour les rayons de lumière apportés au bon moment à la fin de la thèse.

Cette thèse a pu être effectuée grâce au soutien financier du Conseil de Recherche en Science Naturelle et Génie du Canada (CRSNG) et de la Commission permanente de Coopération franco-québécoise.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iv
Avant-propos	vi
Remerciements	viii
Table des matières	xi
Liste des acronymes	xiv
Table des figures	xv
1 Introduction	1
2 Concepts de base de la dynamique moléculaire en champ laser intense	9
2.1 Système moléculaire en interaction avec un champ laser intense	9
2.1.1 Système moléculaire sans champ	10
2.1.2 Couplage radiatif	15
2.2 Images pour la dynamique moléculaire en champ laser intense	17
2.2.1 Image quasi-statique	18
2.2.2 Image multiphotonique	23
2.3 Méthode de calculs numériques	33
2.3.1 Propagation numérique de paquet d'ondes	34
2.3.2 Analyse asymptotique	36
2.3.3 Paramètres du modèle	38
2.3.4 Observables	39
3 Représentation Floquet de l'effet de la phase absolue du champ	40
3.1 Résumé	40
3.2 Abstract	41
3.3 Introduction	41
3.4 Floquet theory of laser absolute phase effects	43

3.4.1	Case of a cw field	43
3.4.2	Case of a pulsed field	46
3.5	Numerical illustrations : DDQ effect in the UV-Vis	51
3.5.1	Model and methodology	51
3.5.2	Results	53
3.6	Conclusions and perspectives	69
4	Mécanismes de stabilisation moléculaire face à la photodissociation	71
4.1	Résumé	71
4.2	Abstract	72
4.3	Introduction	72
4.4	Model and methodology	74
4.5	Results and discussions	76
4.6	Conclusions	81
5	Résonance à largeur nulle dans le contrôle de la photodissociation moléculaire	82
5.1	Résumé	82
5.2	Abstract	83
5.3	Introduction	83
5.4	Model and methodology	86
5.5	Results and discussion	91
5.5.1	Adiabatic transport	92
5.5.2	Zero-width resonances	95
5.5.3	Zero-width resonances and control of vibrational motions	98
5.5.4	Robustness of the zero-width resonance concept	104
5.6	Conclusion	108
6	Imagerie attoseconde de l'ionisation dissociative de H_2	110
6.1	Impulsion attoseconde unique	111
6.1.1	Modèle et méthodologie	111
6.1.2	Résultats	113
6.2	Train d'impulsions attosecondes	126
6.2.1	Modèle et méthodologie	126
6.2.2	Interférométrie de paquets d'ondes Floquet	127
6.2.3	Résultats	128
7	Conclusion	139
	Bibliographie	143
A	État initial dans la représentation Floquet	149

B Interférométrie de paquets d'ondes Floquet	152
B.1 Impulsion XUV précédant le champ IR	152
B.2 Impulsion XUV en superposition avec le champ IR	159

Liste des acronymes

- APT, «attosecond pulse train», (train d'impulsions attosecondes)
ATD, «above-threshold dissociation», (dissociation au-dessus du seuil)
ATI, «above-threshold ionization», (ionisation au-dessus du seuil)
BL, «barrier lowering», (abaissement de la barrière)
BS, «bond-softening», (relâchement de la liaison)
CE, «Coulomb explosion», (explosion Coulombienne)
CEP, «carrier-envelope phase», (phase de l'onde porteuse par rapport à l'enveloppe du champ)
CREI, «charge resonance enhanced ionization», (ionisation exaltée)
CW, «continuous wave», (champ continu)
DDQ, «dynamical dissociation quenching», (arrêt dynamique de la dissociation)
HHG, «high harmonics generation», (génération d'harmoniques d'ordres élevés)
SAP, «single attosecond pulse», (impulsion attoseconde unique)
VT, «vibrational trapping», (piégeage vibrationnel)

Table des figures

2.1	Courbes d'énergie potentielle pour quelques états électroniques de la molécule H_2 (Tiré de T.E. Sharp, <i>AtomicData</i> , 2 , 119 (1971) [63]).	14
2.2	Courbes d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $^2\Sigma_g^+$ et du premier état électronique excité $^2\Sigma_u^+$ de l'ion moléculaire H_2^+ . En traits pleins noirs sont les courbes sans champ ($I = 0$), en traits hachurés sont les courbes issues de la diagonalisation du couplage radiatif pour un champ statique d'intensité $I = 10^{10}W/cm^2$ (bleu), $I = 10^{12}W/cm^2$ (violet) et $I = 10^{13}W/cm^2$ (rouge).	21
2.3	Réseau de courbes d'énergie potentielle diabatiques (traits pleins noirs) et adiabatiques (traits hachurés bleus) habillées par un champ continu, de fréquence $\omega = 3 eV$ ($\lambda = 400 nm$) et d'intensité $I = 10^{13}W/cm^2$, des deux premiers états de l'ion moléculaire H_2^+ . Chaque état est étiqueté d'abord par l'état électronique moléculaire ($ g\rangle = ^2\Sigma_g^+\rangle$ et $ u\rangle = ^2\Sigma_u^+\rangle$) et ensuite par le «nombre de photons» n qui l'habille.	30
2.4	Exemple de (a) une résonance de forme et (b) une résonance de Feshbach.	32
3.1	Network of dressed PES's of the two-state H_2^+ ion showing the dispositions of field-free vibrational states (horizontal lines) relative to the 1λ and $3\lambda = 400 nm$ -photon crossings of the curves associated with the $ \sigma_{g(u)}\rangle n\rangle = g(u)\rangle n\rangle$ manifolds.	45
3.2	Profiles of the "symmetric" (S) pulse shape (solid line) ($\gamma = 0$ in Eq. (3.15)) and of the "asymmetric" (A) pulse shape (dashed line) $\Omega = 635 cm^{-1}$ and $I = 5 \times 10^{13} W/cm^2$. The arrows indicate the starting and ending points of the pulses, as they actually are considered in this work, for two values of the absolute phase, $\theta = 0$ and $\theta = -\pi/2$, of the S and A pulse envelopes.	48

- 3.3 Molecular states dressed by (a) a cw UV-Vis field, (ω -dressing), n being the photon quantum number, and by (b) the same field but modulated by a periodic envelope of frequency $\Omega = \omega/40$, showing how the dressed network of panel (a) is enriched by the dense network associated with Ω which also adds new couplings (the photon number n is associated with the carrier-wave while m is associated with the periodic symmetric pulse modulation). 51
- 3.4 (color online). Fragment kinetic energy spectra resulting from the dissociation of H_2^+ under a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ and $\theta = -\pi/2$ pulse. Panel (a) presents a part of the Floquet scheme showing the one- ω -photon crossing and 6 new dissociative channels opened up by the further dressing by Ω . The inset (b) shows the configurations of adiabatic dressed PESs in this one- ω -photon crossing region and illustrates the main adiabatic pathways to dissociation. Panel (c) shows proton kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ for S- and A-periodic envelopes. 56
- 3.5 Fragment kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ and resulting from the dissociation of H_2^+ out of individual v states of the ion ($v = 0 - 10$, as indicated in each panel), and out of the initial Franck-Condon (FC) wave packet as described in the text (lowest panel). The molecular ion is subjected to a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ and $\theta = -\pi/2$ pulse. Results for the S pulse are shown as solid lines and those for the A pulse are shown in as dashed lines. 57
- 3.6 Comparison of the fragment kinetic energy spectra resulting from the dissociation of H_2^+ under a UV-Vis pulse and a IR field. (a) Same as in panel (c) of Fig. 3.4. (b) Time-parametrized adiabatic Floquet PES's under a UV-Vis pulsed field, the time dependence of the gap at the avoided crossing arises from the slow amplitude modulation of the carrier-wave by the periodic envelope. (c) Proton kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ for a $\omega = 943 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 150 - fs-duration, quasi-rectangular pulse. (d) Time-dependent PESs obtained by diagonalizing the instantaneous the two-state electronic Hamiltonian of the molecule. 58
- 3.7 Bound-state survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$ and $\theta = 0$), as a function of the pulse envelope frequency varying in the $\Omega = 500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ range for the S pulse shape (solid line) and the A pulse shape (dashed line) both with the maximum field amplitude of $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. The blue dotted line shows the same result for the A pulse but with $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, a renormalized intensity which ensures that the A and S pulses deliver the same fluence. 61

- 3.8 Survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), as a function of the absolute phase of the envelope, θ , for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line). 62
- 3.9 Survival probability $P_b(t)$ of the molecular ion H_2^+ subjected to a UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) as a function of time for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) for (a) $\theta = 0$ and (b) $\theta = -\pi/16$. In the lower panels (c) and (d), the actual envelopes of the respective two pulses are shown as functions of time. 63
- 3.10 Survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 720 \text{ cm}^{-1}$), as a function of the absolute phase of the envelope, θ , for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) with the maximum field amplitude of $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ respectively. 64
- 3.11 Survival probability $P_b(t)$ of the molecular ion H_2^+ subjected to a UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 720 \text{ cm}^{-1}$) as a function of time for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) with the maximum field amplitude of $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ respectively, leading to the same fluence for both pulses, for (a) $\theta = 0$ and (b) $\theta = -\pi/16$. In the lower panels (c) and (d), the actual envelopes of the respective two pulses are shown as functions of time. 65
- 3.12 Survival probability, $P_b(t)$, of the molecular ion H_2^+ subjected to a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$) as a function of time for the two pulse shapes S and A and for $\theta = 0$ and $\theta = -\pi/2$, as obtained from a complete single Floquet block calculation (dashed lines), a calculation using a single-block adiabatic approximation (dotted lines) and the full (infinite Floquet network) calculation (solid lines). Panels (a) and (b) are for an S pulse with $\theta = 0$ and $-\pi/2$ respectively. Similarly, panels (c) and (d) are for an A pulse with $\theta = 0$ and $-\pi/2$ 68
- 4.1 Left panel : Adiabatic (red dotted line) and diabatic (black solid line) dressed potentials of H_2^+ at the one-photon crossing ($\lambda = 2\pi c/\omega = 400 \text{ nm}$, $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Horizontal lines represent the field-free vibrational states $v = 5$ and 14 . Right panel : Survival probabilities P_b as a function of the initial state v for the three, equal fluence, pulses [cw (red dotted line), $\theta = 0$ (black solid line), $\theta = \pi/2$ (blue dashed line)] represented in the insets. 78
- 4.2 Survival probabilities P_b as a function of the modulation frequency Ω , for two vibrational levels (a) $v = 5$ (with $\theta = 0$) and (b) $v = 14$ (with $\theta = \pi/2$) and peak intensity $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (black solid line) and 10^{13} W/cm^2 (blue dashed line). 80

4.3	Ratio of survival probabilities (a) $P_b^{\theta=0}/P_b^{\theta=\pi/2}$ or (b) $P_b^{\theta=\pi/2}/P_b^{\theta=0}$ as a function of v , for $\Omega = 1400 \text{ cm}^{-1}$ and peak intensity $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (black solid line) and 10^{13} W/cm^2 (blue dashed line).	80
5.1	(a) Diabatic (black solid line) and adiabatic (blue dotted and red dashed line) dressed potentials of H_2^+ as a function of the internuclear distance R with their asymptotic channel labels. The adiabatic potentials V_{\pm} at the one-photon crossing (red dashed line) are highlighted in panel (b), together with two shape resonances $v_- = 7, 10$ and a Feshbach resonance $v_+ = 0$	88
5.2	Trajectories, as a function of the pulse time, of the real part of the energies E_v of the Floquet resonances (black solid line) for $v = 4 - 11$, of the real part of the energies E_{v_-} of the shape resonances of the lower adiabatic potential (blue dashed line) and of the eigenvalues E_{v_+} of the upper adiabatic potential (red dotted line) at the one-photon crossing.	94
5.3	Probability densities as a function of R for $v = 7, 8, 9, 10$. Solid black lines are for the Floquet resonances, red dotted lines are for the corresponding shape ($v = 7$ and 10) or Feshbach ($v = 8$ and 9) resonances accommodated, respectively, by the adiabatic potential V_- and V_+ of the reference Floquet block. The blue dashed lines represent the sum of the probabilities on all the other channels.	95
5.4	(a) Rate Γ of Floquet resonances as function of the pulse time for $v = 7 - 10$. Panel (b) is an enlargement for $v = 8$ (dashed red line) and $v = 9$ (solid black line)	97
5.5	(a) Trajectories as a function of the pulse time of the modified diabatic energies of levels $\tilde{v} = 7, 8, 9, 10, 11$ (dashed black line) and those of the modified adiabatic levels $\tilde{v}_+ = 0, 1, 2$ (red dotted line). (b) Modified diabatic potential (dashed black line) together with the upper (red dotted line) and lower (thin black line) adiabatic potential. Semiclassical energy levels $\tilde{v} = 8$ and $\tilde{v}_+ = 0$ are in a quasi-coincidence situation.	98
5.6	(a) Total survival probabilities $P_b(v; t_f)$ as a function of the initial states $v = 7 - 10$ obtained by a time-dependent calculation [blue, see main text Eq. (5.8)] and by a time-independent calculation [dashed red, see main text Eq. (5.10)]. (b) Rate Γ of Floquet resonances as a function of the pulse time, for $v = 7 - 10$. The calculations are done with peak intensity $I = 3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	100
5.7	Normalized final probability distributions $p_b(v, v'; t_f)$ on different final v' levels for initial states (a) $v = 7$ and (b) 8 and for two field peak intensities $I = 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (dashed red) and $I = 3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (blue).	101

- 5.8 Normalized final residual probability distributions $p(v; t_f)$ on different final v levels for the initial state $|\Psi(R, t = 0)\rangle = \sum_{v=7}^{10} c_v \langle R | \chi_1^v(t_0) \rangle |1\rangle$, with $c_v^2 = 1/4$ with the peak intensities $I = 3 \times 10^{12} W/cm^2$ (white), $4 \times 10^{12} W/cm^2$ (gray), $4.996 \times 10^{12} W/cm^2$ (blue), and $6 \times 10^{12} W/cm^2$ (dashed red) for different pulse shapes with plateau duration (a) $\tau = 0$, (b) $\tau = 2280$ a.u., and (c) $\tau = 5700$ a.u. 104
- 5.9 Ground (black line) and excited (blue line) dressed potentials as a function of the internuclear distance R for different rotational quantum numbers $J = 0, 1, 2, 3$. The energy of the diabatic level $v = 8, J = 2$ is indicated by the thin horizontal line. The upper panel is an enlargement of the crossing region (red ellipse of the lower panel) 107
- 5.10 Total dissociation rates of the diabatic state $v = 8, J = 2$ as a function of the field intensity, with successive inclusions of the rotational states $J' = 1$ (dotted blue line), $J' = 3$ (dashed-dotted green line), $J' = 1, 3$ (dashed red line), $J' = 0, 1, 3$ (full black line). 108
- 6.1 Potentiels diabatiques (traits pleins noirs) et adiabatiques (traits pointillés bleus), habillés par un champ de longueur d'onde $\lambda = 790$ nm et d'intensité $I = 10^{13} W/cm^2$ (traits turquoises) et $I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$ (traits bleus), en fonction de la distance internucléaire R de H_2^+ . Sur ces potentiels sont montrés les états vibrationnels (v) pouvant se projeter sur l'une des deux voies : (i) la voie de relâchement de liaison (BS, «bond-softening») pour les états de basses énergies ($v = 7, 8$ par exemple) d'où la molécule dissocie avec une énergie cinétique relative dépendante de l'intensité (voir flèches) ; (ii) la voie de piégeage vibrationnel (VT, «vibrational trapping») pour les états de hautes énergies ($v = 15$ par exemple). Les deux impulsions IR et XUV sont montrées dans le panneau supérieur avec la position de l'impulsion attoseconde par rapport au maximum de l'impulsion IR définissant le délai τ entre les deux types d'impulsions. 113
- 6.2 (a) Profil de l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 150 fs ($\lambda = 790$ nm, $I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$). Spectre d'énergie cinétique des photofragments obtenus sur la voie $|g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $|u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ pour (b) $\tau = +561$ fs, (c) $\tau = +61$ fs, (d) $\tau = 0$ fs et (e) $\tau = -122$ fs. 116
- 6.3 Spectre d'énergie cinétique des photofragments obtenus sur la voie $|g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $|u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ (c.f. Fig. 6.2(b)) avec attribution des pics par rapport aux états vibrationnels sans champ. 117

6.4	(a) Profil de l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 790\text{nm}$, $I = 3 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$). Spectre d'énergie cinétique des photofragments de dissociation sur la voie $ g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $ u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ pour (b) $\tau = +132\text{ fs}$, (c) $\tau = +32\text{ fs}$, (d) $\tau = 0\text{ fs}$ et (e) $\tau = -28\text{ fs}$	118
6.5	Distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 750\text{ nm}$ et $I = 3 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$). . .	119
6.6	Distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR d'une durée de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750\text{ nm}$ et $I = 10^{13}\text{W/cm}^2$).	120
6.7	Distribution expérimentale d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR d'une durée de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750\text{ nm}$ et $I = 10^{13}\text{W/cm}^2$) (communication privée).	120
6.8	Analyse Fourier de la distribution d'énergie cinétique des protons (a) théorique et (b) expérimentale (communication privée) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV unique et l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750\text{ nm}$ et $I = 10^{13}\text{W/cm}^2$).	122
6.9	Agrandissement de la distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750\text{ nm}$ et $I = 10^{13}\text{W/cm}^2$) dans la région $-25\text{ fs} < \tau < 50\text{ fs}$ (c.f. Fig. 6.6).	125
6.10	Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $ u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 150 fs ($\lambda = 790\text{ nm}$, $I = 3 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 561\text{ fs}$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22b)).	129
6.11	Même que Fig. 6.10, mais sur la voie $ g\rangle$, avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22a).	129

6.12	Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $ u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de $35 fs$ ($\lambda = 790 nm, I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132 fs$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22b)).	131
6.13	Même que Fig. 6.12, mais sur la voie $ g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22a).	131
6.14	Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $ u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de $35 fs$ de largeur à mi-hauteur ($\lambda = 790 nm, I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k - 1)\pi$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132 fs$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22a)).	133
6.15	Même que Fig. 6.14, mais sur la voie $ g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22b).	133
6.16	Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $ u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de $35 fs$ de largeur à mi-hauteur ($\lambda = 790 nm, I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = 2\pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132 fs$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train, sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.24)).	135
6.17	Même que Fig. 6.16, mais sur la voie $ g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.24).	135
6.18	Distribution d'énergie cinétique des protons en fonction du délai τ entre un train de $N = 8$ impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k - 1)\pi$, et une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de $35 fs$ ($\lambda = 790 nm$ et $I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$).	138
6.19	Distribution expérimentale d'énergie cinétique des protons en fonction du délai τ entre un train d'impulsions attosecondes XUV, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k - 1)\pi$, et une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de $35 fs$ ($\lambda = 790 nm$ et $I = 3 \times 10^{13} W/cm^2$). (communication privée)	138

Chapitre 1

Introduction

L'étude des mouvements internes des systèmes moléculaires nécessite des méthodes de détection ultra-rapide qui sont désormais disponibles grâce aux développements de la science laser, autant par la brièveté que par l'intensité élevée des impulsions qu'on a pu produire. Avec une telle technologie émergente, les scientifiques partagent le même rêve qui est de tirer avantage des paramètres ajustables de ces sources lumineuses cohérentes pour capter sur une échelle de temps jamais atteinte auparavant l'image d'une molécule isolée en voie de réarrangement et pour contrôler de façon efficace et sélective les réactions chimiques.

Les mouvements nucléaires se produisent sur une échelle de temps de la femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Depuis les trois dernières décennies, des impulsions laser femtosecondes sont couramment utilisées pour sonder la dynamique vibrationnelle dans les molécules. Différentes méthodes expérimentales utilisant les impulsions laser femtosecondes ont été développées pour étudier la dynamique moléculaire. On note d'ailleurs la technique dite pompe-sonde [4], [5], utilisant deux impulsions femtosecondes, une qui excite la molécule (la pompe) et l'autre qui la sonde dans un état excité ou ionique, toutes deux séparées temporellement par un délai. Elle a conduit à la naissance de la spectroscopie en temps réel de l'état de transition et de la femtochimie [6]. D'autre part, ces sources laser intenses ont permis d'observer de nouveaux phénomènes non-linéaires et non-perturbatifs tel que la dissociation au-dessus du seuil (ATD, «above-threshold dissociation») [7], [8] selon laquelle une molécule continue d'absorber des photons du champ laser même si elle possède déjà suffisamment d'énergie pour passer à travers le seuil de dissociation. Les impulsions femtosecondes rendent aussi possible l'exploration, par une technique d'imagerie, du processus d'ionisation induit par le champ laser intense dans les molécules, processus impliqué entre autres dans les phénomènes d'explosion Coulombienne (CE, «Coulomb explosion») [9], d'ionisation au-dessus du

seuil (ATI, «above-threshold ionization») [10] et d'ionisation exaltée (CREI, «charge resonance enhanced ionization») [11].

Plus récemment, des impulsions encore plus courtes sont disponibles et atteignent une échelle de temps de l'ordre de l'attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Ces impulsions sont créées dans un gaz atomique à partir d'un rayonnement dans la gamme spectrale du proche infrarouge par génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG, «high harmonics generation») [12] du champ incident et sont obtenues sous forme de train (APT, «attosecond pulse train») [13] ou sous forme unique (SAP, «single attosecond pulse») [14], [15]. Ces flashes lumineux si brefs permettent de suivre en temps réel la dynamique électronique dans la matière [16]. On note particulièrement des études sur le phénomène dit de recollision électronique [17] et celle sur les méthodes d'imagerie des mouvements électroniques, dont la diffraction électronique [18], [19], induits par le champ laser intense.

De paire avec les avancées expérimentales, des modèles théoriques ont dû être développés pour expliquer les nouveaux phénomènes observés par l'interaction d'un champ laser intense avec la matière. Selon les régimes de fréquences concernés (en comparaison avec les fréquences propres du système moléculaire) différentes images ont été développées, s'appuyant sur des modèles mathématiques connus. Dans un régime de hautes fréquences, on se réfère à l'image multiphotonique ou celle de la molécule habillée, derrière laquelle se trouve la théorie de Floquet [20]. Ainsi, dans le domaine des fréquences, on ajoute aux états moléculaires une étiquette décrivant le nombre de photons du champ laser habillant ces états et dont le changement, quand on passe d'un état à un autre par l'interaction radiative, dénote l'absorption ou l'émission de photons. À basses fréquences, on interprète plutôt la dynamique en terme de l'image quasi-statique, dans le cadre de l'approximation adiabatique [21], où le temps joue le rôle d'un paramètre. Le potentiel moléculaire est déformé, suite à la diagonalisation du couplage radiatif, par les fluctuations du champ laser intense.

En se référant à ces images, on a pu établir certains mécanismes de base de la dissociation en champ laser intense. Dans la région spectrale de l'ultraviolet-visible (UV-Vis), où la dynamique est le mieux discutée en terme de l'image multiphotonique de la molécule habillée, ou en terme des états Floquet, on note les mécanismes antagonistes de relâchement de la liaison (BS, «bond-softening») [22] et de piégeage vibrationnel (VT, «vibrational trapping») [23], [24]. Par contre, dans la région spectrale de l'infrarouge (IR), ce sont l'abaissement de la barrière à la dissociation (BL, «barrier lowering») et l'arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, «dynamical dissociation quenching») [25], [26], [27] qui servent de mécanismes pertinents, l'un opposé à l'autre par rapport à la dissociation ou au piégeage de la molécule. Nous ferons appel à tous ces mécanismes et

proposerons même de nouveaux scénarios de contrôle de la dynamique de la dissociation moléculaire où l'interprétation demandera un mélange judicieux de ces images. Le thème de contrôle figure donc parmi les applications possibles des idées présentées dans cette thèse.

Parallèlement aux explorations citées ci-haut, supportées par le développement rapide des techniques de production d'impulsions laser brèves et intenses, se sont aussi développées plusieurs voies pour contrôler les processus induits par la lumière. Deux écoles [28], [29], se démarquent à ce niveau. La première école est celle du contrôle cohérent. On y exploite les effets d'interférences entre plusieurs chemins d'excitation laser que peut emprunter une molécule pour atteindre un même état final. En jouant sur ces interférences, on peut favoriser ou arrêter la formation d'un produit. De façon analogue à l'expérience des doubles fentes d'Young, le contrôle cohérent peut être illustré par une expérience faisant intervenir l'absorption de deux photons [30]. À partir de l'état fondamental, un état excité est atteint par l'absorption de deux photons, soit par exemple par les chemins $(\omega_1 + \omega_2)$ ou $(\omega'_1 + \omega'_2)$, tous deux résonants avec l'énergie d'absorption de deux photons. En choisissant adéquatement la phase entre les deux chemins, on peut maximiser ou minimiser la probabilité de transition totale vers l'état final. Ce type de contrôle cohérent demande au préalable une connaissance spécifique de la photochimie du système atomique ou moléculaire.

La seconde école est le contrôle optimal. Comme le nom l'indique, il s'agit de l'application des concepts et outils technologiques de la théorie de contrôle optimal en génie aux problèmes de la dynamique moléculaire en champ laser. Ici, c'est la forme d'impulsion du laser qui fait l'objet d'optimisation pour maximiser ou minimiser le taux de formation d'un produit donné [31]. La popularité qu'a connu récemment ce type de contrôle repose sur la possibilité de créer des impulsions complexes grâce à la technologie laser avancée [32], [33], [34], [35]. On fait même appel à une boucle de contrôle pour améliorer itérativement le champ [36], [37]. Ce type de contrôle optimal ne requiert pas une connaissance spécifique du système moléculaire et possède donc une grande applicabilité. Par contre, bien que ce contrôle puisse démontrer une grande efficacité, les mécanismes en jeu lors de l'interaction entre la molécule et le champ laser ne sont pas toujours transparents.

Dans cette thèse, nous nous intéressons plutôt à l'étude phénoménologique de la dynamique moléculaire et plus précisément à la mise en place des mécanismes de base pour stabiliser une molécule face à la dissociation. La ligne directrice dans chacun des travaux repose sur la dynamique des résonances Floquet en champ laser intense. On prendra d'abord un champ laser qui comporte plusieurs fréquences dans des domaines spectraux différents (UV-Vis et IR). Ceci permettra de combiner les mécanismes en jeu

propres à chacun de ces domaines et de suggérer des stratégies de contrôle simples et génériques de la dissociation. On s'intéressera particulièrement au rôle dynamique de la phase absolue dans la dynamique de dissociation. On passera ensuite à un champ laser qui comporte plusieurs impulsions opérant sur des échelles de temps différentes (attoseconde et femtoseconde). Ceci donnera la possibilité de faire de l'imagerie du type pompe-sonde pour étudier l'ionisation dissociative moléculaire. On utilisera les connaissances sur les mécanismes de base de la dissociation et sur la dynamique des résonances pour proposer des interprétations à des résultats expérimentaux.

Cette thèse est rédigée partiellement sous forme d'articles. En suivant les exigences propres d'une thèse par articles ¹, chaque chapitre présente de façon intégrale un article, précédé seulement d'une traduction en français de son résumé. Nous présentons ici dans cette introduction une mise en contexte de chacun des travaux qui y sont abordés. La thèse se structure donc comme suit. En premier lieu, dans le chapitre 2, nous décrivons le type de modèle théorique utilisé partout dans la thèse pour décrire génériquement, dans l'approximation Born-Oppenheimer, un système moléculaire en interaction avec un champ laser. Le type de modèle utilisé est celui d'un système à deux états électroniques, soient l'état fondamental et un état excité, plongé dans un champ laser intense. Ce dernier induit un couplage radiatif entre les deux états électroniques du système moléculaire, régi par le moment dipolaire de transition. Nous nous restreignons à la molécule H_2^+ décrivant une situation où il n'y a pas de moment dipolaire permanent et où la dynamique moléculaire se limite à une seule dimension qui est celle de la coordonnée internucléaire R . Ces limites au modèle sont motivées par le désir de se concentrer sur l'essentiel des aspects phénoménologiques de la dynamique de la molécule en présence d'une impulsion laser intense, mais peuvent être levées sans trop affecter la validité ni la portée des conclusions.

Nous présentons d'abord ce que le cas de basses fréquences donne dans l'image quasi-statique et nous profitons de l'occasion pour introduire l'approximation adiabatique dans l'évolution temporelle [21]. Puis nous discutons du cas des hautes fréquences qui fait appel à l'image multiphotonique et la théorie de Floquet [20], que nous démontrons d'abord dans sa forme traditionnelle avant d'en présenter la nouvelle reformulation proposée par Guérin et Jauslin [38]. Cette reformulation nous sera fort utile dans l'interprétation des résultats de calcul des chapitres à suivre. Nous mettons l'accent sur les divers mécanismes de base de la dissociation moléculaire dans chacun de ces deux régimes de fréquences. À la fin du chapitre 2, nous présentons aussi la méthode de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps utilisée pour les calculs de paquets d'ondes nucléaires dont les résultats sont présentés dans les chapitres subséquents.

¹Faculté des Études Supérieures de l'Université Laval, <http://www.fes.ulaval.ca>.

En deuxième lieu, nous étudions au chapitre 3 le rôle que peuvent jouer deux paramètres, soient la phase de l'onde porteuse et la forme de l'enveloppe, dans le contrôle de la photodissociation moléculaire. Avec le développement technologique permettant de créer des impulsions laser très courtes, ne comportant que quelques cycles optiques [39], on a pu démontrer comment la phase de l'onde porteuse relative à l'enveloppe (CEP, «carrier envelope phase») peut jouer un rôle important². Par exemple, la dynamique électronique évolue dans le temps selon le profil du champ électrique. Ainsi, sous un champ IR, l'ionisation tunnel a lieu préférentiellement au maximum de l'enveloppe du champ. Le taux d'ionisation dépend fortement de la phase absolue, de sorte que l'on observe une asymétrie dans la direction d'émission du photoélectron issu de l'ionisation d'un atome [40], [41] ou d'une molécule [42], [43], [44]. Cette observation a été à la base de solutions qu'on a trouvées au défi de mesurer expérimentalement et de contrôler, i.e. stabiliser, cette phase [45], [46], [47]. La stabilisation de la phase absolue dans les impulsions de très courtes durées est un élément de base pour la génération d'impulsion attoseconde isolée [48].

Dans la dynamique nucléaire, la phase absolue constitue un paramètre tout aussi important. L'échelle de temps des mouvements vibrationnels de la molécule est comparable à celle des oscillations d'un champ IR. On verra au chapitre 2 (section 2.2.1) et ensuite au chapitre 3 comment la phase absolue joue un rôle essentiel dans la dynamique de photodissociation en champ IR : son choix judicieux permet la synchronisation entre les mouvements des paquets d'ondes vibrationnels et les fluctuations des surfaces d'énergie potentielle issues de la diagonalisation du couplage radiatif instantané. Ce mécanisme de synchronisation est le mécanisme DDQ [25]. La forme de l'enveloppe aussi est importante et c'est par cette dépendance que le mécanisme DDQ a été vérifié expérimentalement [49].

Alors qu'originellement ce mécanisme semblait être restreint au régime IR, soit le régime de fréquences qui sont comparables à celles des mouvements internes de la molécule, nous proposons ici une stratégie pour étendre le mécanisme DDQ au régime UV-Vis. De fait, par l'utilisation d'une impulsion UV-Vis, modulée par une enveloppe périodique de fréquence de répétition dans l'IR, il est possible de synchroniser les mouvements du paquet d'ondes avec la respiration des courbes d'énergie potentielle au niveau de l'anticroisement à un photon (UV-Vis) du schéma Floquet. Cette synchronisation dépend alors fortement, non pas de la phase de l'onde porteuse, mais de celle de l'enveloppe de l'impulsion.

Afin de cerner l'origine de la dépendance de la dynamique moléculaire sur la phase

²Par un certain abus de langage, nous nommerons ultérieurement dans le chapitre 3 cette phase par l'expression «phase absolue» («absolute phase»).

(la CEP ou la phase de l'enveloppe elle-même), nous avons recours à la reformulation de la théorie de Floquet proposée par Guérin et Jauslin [38]. La phase absolue, θ , est promue au rôle d'une variable dynamique. On peut alors décrire la dépendance de la dynamique sur la phase absolue en terme du caractère de localisation ou de délocalisation des états Floquet dans l'espace de la coordonnée θ ou dans l'espace réciproque de l'impulsion conjugué p_θ . Des travaux récents portant sur le problème d'asymétrie dans la dissociation moléculaire ont fait appel à une démarche similaire [50].

En troisième lieu, nous proposons au chapitre 4 une stratégie simple et efficace pour stabiliser des états vibrationnels face à la dissociation par l'utilisation d'un champ UV-Vis modulé par une enveloppe IR. Seulement quatre paramètres sont à optimiser : les phases et les fréquences de l'onde porteuse et de l'enveloppe et l'intensité crête. La même image multiphotonique que celle évoquée ci-haut s'applique. Il s'agit d'un réseau Floquet de courbes habillées défini par le champ UV-Vis avec une modulation des couplages par la fonction enveloppe périodique entraînant une oscillation des potentiels habillés à leur croisement, en particulier à l'anticroisement à un photon. Une telle combinaison de fréquences dans deux régions spectrales différentes permet de prendre avantage des différents mécanismes de base de la dissociation, propres à chaque régime, pour ainsi renforcer la liaison chimique.

Cette stabilisation découle du transport adiabatique de la population d'un état vibrationnel initial sur une résonance de forme ou de Feshbach qui, dans sa dynamique sous le champ laser UV-Vis modulé par une enveloppe IR, demeure protégée face à la dissociation. En particulier, avec un choix adéquat de la phase de l'enveloppe périodique, nous observons une exaltation de la stabilisation de la molécule préparée initialement dans certains états vibrationnels. Nous interprétons spécifiquement cet effet en terme de la coïncidence en énergie entre l'état vibrationnel initial et une résonance de Feshbach supportée par le potentiel adiabatique supérieur défini à l'anticroisement à un photon, correspondant à la voie de piégeage vibrationnel (VT) .

Cette dernière étude conduit, en quatrième lieu, au chapitre 5 où nous nous intéressons à la structure et la dynamique des résonances induites par le champ laser, plus particulièrement à leur stabilisation par des coïncidences en énergie entre un état vibrationnel initial et une résonance supportée par le potentiel adiabatique supérieur. Du fait que la largeur d'une résonance dépend directement de l'intensité instantanée du champ laser, on a trouvé que ces coïncidences devraient être très sensibles à l'intensité [51]. On parle ici de l'intensité instantanée d'une impulsion laser UV-Vis, dans une vision de transport adiabatique d'états Floquet. Dans cette représentation Floquet, les résonances d'un système Floquet multivoies sont des solutions des équations couplées (décrites au Chapitre 2) satisfaisant des conditions asymptotiques de Siegert [52]. Elles peuvent

s'obtenir comme des états liés de l'Hamiltonien multivoies après une rotation complexe de la coordonnées nucléaire R dans le plan complexe. Une méthode permettant alors la résolution de ces équations est donnée par l'algorithme de Fox-Goodwin-Numerov [53], [54], [55].

Des calculs de résonances par cette méthode de résolution numérique des équations couplées indépendantes du temps de Floquet ont été effectués par Prof. Roland Lefebvre et Dr. Osman Atabek du Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay. Ils ont montré que pour une certaine intensité critique, la largeur de la résonance peut devenir strictement nulle [56], [57], [58]. Une telle observation signifie qu'il est possible de stabiliser complètement la population qui se trouve sur une telle résonance et ce, même si le système moléculaire est plongé dans un champ laser d'intensité critique très élevée. Cette description Floquet étant stationnaire (le temps y est un paramètre), il devient important d'étudier le rôle de ces résonances à largeur nulle dans le contexte dynamique, explicitement dépendant du temps, par la résolution directe de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le même système moléculaire en interaction avec un champ laser intense. L'article présenté au chapitre 5 découle d'un travail de collaboration intégrant l'étude des résonances Floquet par calculs indépendants du temps et l'exploration de leur rôle dynamique via des calculs de paquets d'ondes dépendants du temps. C'est sur ce dernier aspect que porte la contribution de cette thèse à cet article.

En cinquième lieu, le chapitre 6 se penche sur l'ionisation dissociative de H_2 sous l'action combinée d'une ou de plusieurs impulsions attosecondes UV extrême (XUV) et d'une impulsion femtoseconde IR. Ces travaux font suite aux expériences menées par le groupe de Prof. Marc Vrakking (AMOLF, Amsterdam, Pays-Bas). Elles s'encadrent bien dans la thématique de l'imagerie moléculaire en champ laser intense qui est motivée par les nombreux efforts déployés depuis les deux dernières décennies [16], [59], [19]. On a déjà mentionné plus haut l'imagerie pompe-sonde [4], [5] qui permet d'étudier la dynamique nucléaire, plus précisément la dissociation en temps réel par la voie de l'explosion Coulombienne [60]. D'un autre côté, l'observation de la dynamique électronique dans les atomes et les molécules en temps réel demande, pour être sondée, des impulsions plus courtes, dans l'échelle de temps de l'attoseconde, qui sont désormais disponibles avec les récentes avancées en science laser.

Le processus d'ionisation dissociative moléculaire fait intervenir deux échelles de temps : d'abord l'ionisation se produit sur une échelle de temps d'une centaine d'attosecondes, alors que la dissociation moléculaire est un processus femtoseconde. La combinaison de deux impulsions avec des échelles de temps appropriées, une impulsion sonde attoseconde XUV et une impulsion pompe femtoseconde IR, permettrait donc de

décrire en temps réel la dynamique de l'ionisation dissociative moléculaire. Dans cette combinaison, l'impulsion pompe attoseconde XUV est utilisée pour définir de façon précise le temps de l'ionisation de la molécule, celle-ci étant figée virtuellement dans une géométrie instantanée lors de ce processus.

Dans le chapitre 6, nous étudions l'ionisation dissociative de H_2 d'abord sous une impulsion attoseconde unique combinée à un champ IR. Avec le délai variable entre ces deux types d'impulsions en paramètre, nous discutons les résultats théoriques et expérimentaux en terme de l'adiabaticité de la dynamique des états Floquet dans ses différentes phases, de la préparation du paquet d'ondes par l'impulsion XUV à son évolution sous le champ IR. On verra que si l'impulsion IR est suffisamment courte pour que la dynamique parmi les états Floquet soit franchement non-adiabatique, alors la distribution en énergie cinétique est fortement modulée par un patron d'interférence de signaux provenant de la dissociation à partir des différents états vibrationnels de l'ion. Ensuite, nous enchaînons avec le cas d'un train d'impulsions attosecondes combiné à une impulsion IR. En utilisant la reformulation de Guérin et Jauslin de la théorie de Floquet [38], nous démontrons un effet d'interférométrie des différents paquets d'ondes Floquet, préparés successivement par chacune des impulsions attosecondes du train. Comme cette interférométrie de paquets d'ondes dépend de plusieurs paramètres du train, à savoir la séparation en temps entre les impulsions, la distribution de leurs phases, le nombre d'impulsions et la voie sur laquelle la molécule se dissocie, cette analyse offre éventuellement un outil pour la caractérisation d'un train d'impulsions attosecondes.

Chapitre 2

Concepts de base de la dynamique moléculaire en champ laser intense

2.1 Système moléculaire en interaction avec un champ laser intense

La dynamique d'un système moléculaire constitué de N_n noyaux et de N_e électrons peut être suivie dans le temps t en résolvant l'équation de mouvement quantique, l'équation de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (2.1)$$

avec $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, la fonction d'onde totale (électron+noyau) du système moléculaire et $\hat{H}(t)$, l'Hamiltonien total du système. Les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} représentent la collection de toutes les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement. Dans le contexte des sujets abordés dans cette thèse, $\hat{H}(t)$ décrit une molécule en interaction avec un champ qui dépend du temps,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t), \quad (2.2)$$

où \hat{H}_0 est l'Hamiltonien du système moléculaire sans champ et $\hat{W}(t)$ est l'interaction radiative variant dans le temps, l'interaction avec un champ électrique oscillant par exemple. Nous reviendrons sur la description de cette interaction plus tard dans ce chapitre.

2.1.1 Système moléculaire sans champ

La molécule libre est décrite par l'Hamiltonien moléculaire sans champ

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

où \hat{T}_N dénote l'énergie cinétique des noyaux,

$$\hat{T}_N = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2, \quad (2.4a)$$

\hat{T}_e , l'énergie cinétique des électrons,

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.4b)$$

V_{NN} , l'énergie de répulsion Coulombienne entre les noyaux,

$$V_{NN} = \sum_k \sum_{l < k} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}, \quad (2.4c)$$

V_{ee} , l'énergie de répulsion Coulombienne entre les électrons,

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.4d)$$

et V_{eN} , l'énergie d'attraction Coulombienne entre les électrons et les noyaux,

$$V_{eN} = \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (2.4e)$$

m_i et M_k sont les masses de l'électron i et du noyau k respectivement. Z_k est la charge nucléaire du noyau k et e est la charge élémentaire (en unité atomique, $e = \hbar = m_i = 1$).

L'Hamiltonien moléculaire sans champ est un opérateur indépendant du temps, ainsi l'équation de Schrödinger faisant intervenir \hat{H}_0 peut être réduite à l'équation aux valeurs propres (équation de Schrödinger indépendante du temps)

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

dont $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est une fonction d'onde stationnaire, fonction d'onde totale de la molécule libre avec énergie ε . L'évaluation exacte des solutions de l'équation aux valeurs propres de \hat{H}_0 est une tâche ardue, voire impossible, pour la plupart des systèmes moléculaires en raison de l'inséparabilité de variables à deux niveaux : d'abord, dans le terme de

l'énergie d'attraction Coulombienne électron/noyau, V_{eN} , qui dépend à la fois des coordonnées électroniques et nucléaires et qui est responsable de l'inséparabilité entre les mouvements électroniques et les mouvements nucléaires; et à un autre niveau dans le terme de l'énergie de répulsion Coulombienne entre les électrons, V_{ee} , qui est responsable de l'inséparabilité intrinsèque des électrons. Des méthodes approchées ont donc été développées pour résoudre l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien moléculaire sans champ. Nous discutons ici seulement du problème de la séparation des mouvements électroniques et nucléaires.

En tenant compte du très faible rapport de masses entre les électrons et les noyaux, $m_i/M_k \ll 1$, on considère que les noyaux se déplacent lentement par rapport aux électrons. Les électrons suivent ainsi adiabatiquement le mouvement des noyaux. Les noyaux étant considérés «fixés», on définit d'abord l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{el} , regroupant tous les termes dépendants des coordonnées électroniques de l'Hamiltonien moléculaire sans champ,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.6)$$

La dépendance sur les coordonnées nucléaires \mathbf{R} de l'Hamiltonien électronique est strictement paramétrique. La fonction d'onde totale de la molécule libre peut s'exprimer sous la forme d'un développement de Born-Huang [61]

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_I \chi_I(\mathbf{R}) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

Les fonctions d'ondes électroniques, adiabatiques par rapport à \mathbf{R} , sont solutions de l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien électronique

$$\hat{H}_{el} \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_I(\mathbf{R}) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.8)$$

où $\varepsilon_I(\mathbf{R})$ est l'énergie propre, réelle, (\hat{H}_{el} est un opérateur hermitien), paramétrée par \mathbf{R} . Les états propres de l'Hamiltonien électronique, $\psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, sont orthonormés par construction et forment une base complète d'états électroniques. L'Eq. (2.7) ne représente rien d'autre que le développement de la fonction d'onde totale sur cette base; elle est donc exacte.

En insérant le développement exact de la fonction d'onde totale, Eq. (2.7), dans l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien moléculaire sans champ, $\hat{H}_0 = \hat{T}_N + V_{NN} + \hat{H}_{el}$, et en projetant le résultat sur un état électronique $\psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ de la base des états électroniques, on obtient les équations couplées suivantes pour la fonction d'onde

¹Cette projection est définie par le produit de l'état à être projeté sur l'état $\psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, intégré ensuite sur les coordonnées électroniques \mathbf{r} .

nucléaire $\chi_I(\mathbf{R})$,

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \left(\hat{T}_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{H}_{el} \right) | \sum_I \chi_I(\mathbf{R}) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \\
 &= \sum_I \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_N | \chi_I(\mathbf{R}) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \sum_I \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | V_{NN} | \chi_I(\mathbf{R}) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \\
 & \quad \sum_I \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{el} | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle \\
 &= \sum_I \varepsilon \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} | \chi_I(\mathbf{R}) \rangle. \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Étant donné que les fonctions d'onde électroniques satisfont à l'Eq. (2.8) et forment une base complète dont les fonctions sont orthonormées,

$$\langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{JI}, \quad (2.10)$$

on peut écrire les équations couplées de façon concise comme

$$\begin{aligned}
 & \sum_I \left(\hat{T}_N + \hat{A}_{II}(\mathbf{R}) + \hat{B}_{II}(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + \varepsilon_J(\mathbf{R}) - \varepsilon \right) \chi_J(\mathbf{R}) \\
 &= - \sum_{I \neq J} \left(\hat{A}_{JI}(\mathbf{R}) + \hat{B}_{JI}(\mathbf{R}) \right) \chi_I(\mathbf{R}), \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

avec les opérateurs de couplage non-adiabatique

$$\hat{A}_{JI}(\mathbf{R}) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{M_k} \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_k} | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \nabla_{R_k}, \quad (2.12a)$$

$$\hat{B}_{JI}(\mathbf{R}) = \sum_k -\frac{\hbar^2}{2M_k} \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{R_k}^2 | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (2.12b)$$

Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [62] est basée sur un argument de différence de masse entre les électrons et les noyaux. De fait, dans une molécule, la masse nettement supérieure des noyaux à celle des électrons implique une différence d'échelle de temps des mouvements électroniques et nucléaires. Dans une première approximation, on peut donc considérer que les électrons évoluent de façon adiabatique sur un état électronique, qui se déforme progressivement par le lent mouvement nucléaire. En d'autres termes, les couplages non-adiabatiques $\hat{A}_{JI}(\mathbf{R})$ et $\hat{B}_{JI}(\mathbf{R})$ sont considérés négligeables, ce qui réduit les équations «couplées», Eq. (2.9), pour le mouvement nucléaire à

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon_I(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \right) \chi_J(\mathbf{R}) = \varepsilon \chi_J(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Les énergies potentielles $\varepsilon_I(\mathbf{R})$ et $V_{NN}(\mathbf{R})$ ensemble constituent le champ de force, ou le potentiel effectif, agissant sur les noyaux. Les états électroniques dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer sont totalement découplés et, pour chaque état électronique (indiqué par J), on résout l'équation aux valeurs propres approchée pour le mouvement nucléaire, Eq. (2.13), pour en déduire l'énergie totale du système moléculaire sans champ, ε . L'ensemble des valeurs propres «adiabatiques», $\varepsilon_I(R)$, de l'Hamiltonien électronique en fonction de la distance internucléaire R donnent lieu à des courbes ou des surfaces d'énergie potentielle pour chaque état électronique du système moléculaire. La Fig. 2.1 illustre les différents niveaux électroniques de la molécule H_2 [63] sur laquelle on distingue deux classes d'états électroniques : des états électroniques stables avec un puits de potentiel pouvant supporter des états discrets, vibrationnels et rotationnels, et des états électroniques répulsifs (instables) conduisant à la dissociation de la molécule lorsque la population (vibrationnelle ou rotationnelle) est transférée au cours de l'évolution temporelle sur de tels états.

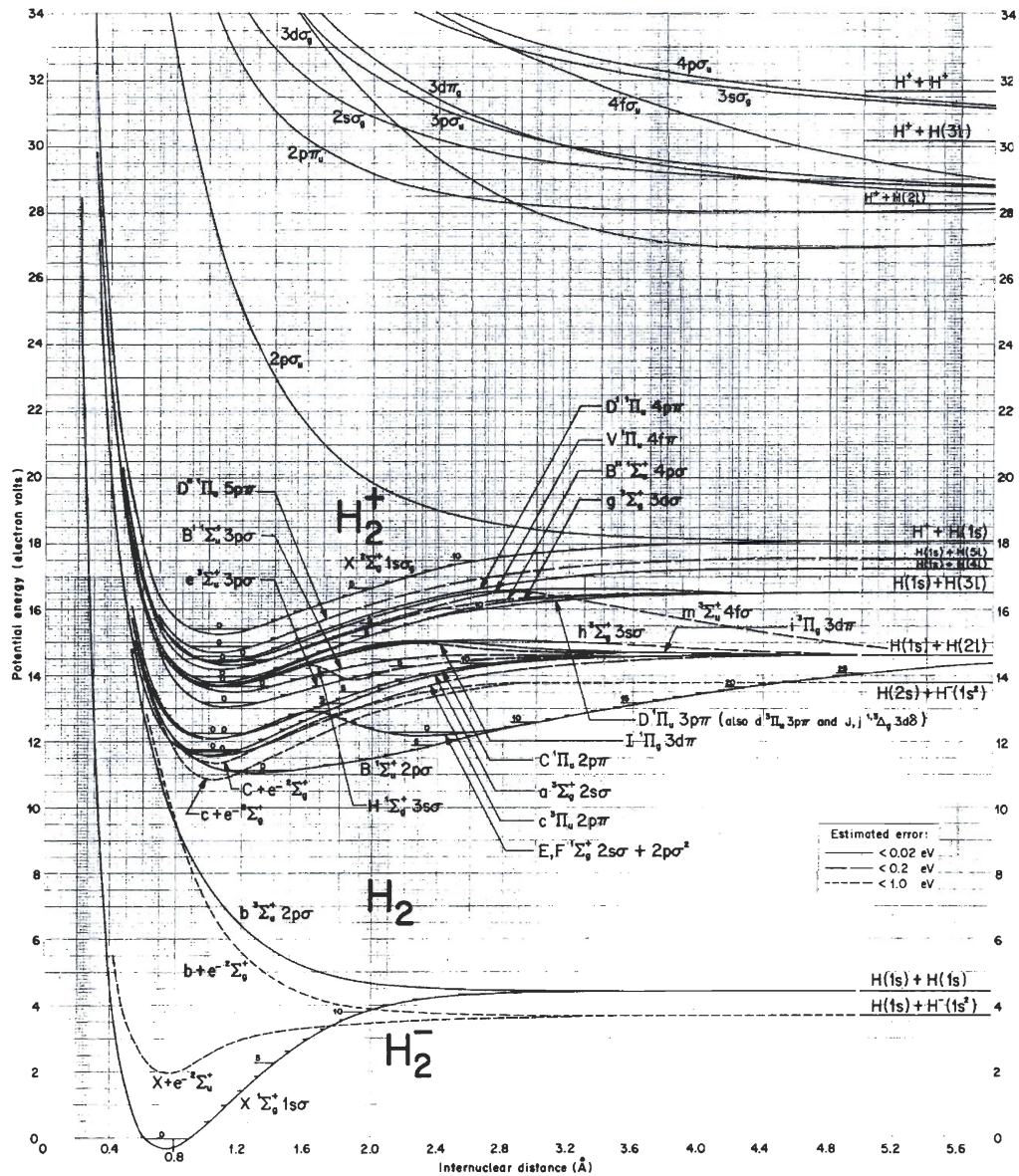


FIG. 2.1 – Courbes d'énergie potentielle pour quelques états électroniques de la molécule H_2 (Tiré de T.E. Sharp, *AtomicData*, 2, 119 (1971) [63]).

Dans les calculs numériques présentés ultérieurement, nous utiliserons une base tronquée d'états électroniques de la molécule H_2^+ définissant un modèle ne comportant que les deux premiers états électroniques de la molécule, soient l'état fondamental, $^2\Sigma_g^+$ et le premier état excité (répulsif), $^2\Sigma_u^+$, qui sont suffisamment séparés en énergie des autres états électroniques de l'ion moléculaire.

2.1.2 Couplage radiatif

Les états quantiques d'une molécule libre étant décrits, nous nous concentrons maintenant sur le sujet principal de la thèse qui est l'interaction de la molécule avec une radiation laser dépendante du temps. Il s'agit du couplage entre un champ électrique oscillant associé à une radiation et un dipôle électrique associé à la matière. Les molécules possèdent un dipôle électrique oscillant à de hautes fréquences provenant des fluctuations rapides de la distribution électronique négative par rapport aux noyaux positifs. De telles oscillations rapides peuvent être couplées avec une radiation électrique de hautes fréquences dans la région spectrale de l'ultraviolet ou du visible. Les mouvements vibrationnels créent aussi un moment dipolaire transitoire dont les oscillations peuvent être couplées aux oscillations d'une radiation électrique de basses fréquences dans la région spectrale de l'infrarouge.

L'opérateur décrivant le moment dipolaire électrique du système de charges constituant la molécule, i.e. les électrons et les noyaux, de charges e et Z et de vecteurs position \vec{r}_i et \vec{R}_k respectivement, est

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_k Z_k \vec{R}_k. \quad (2.14)$$

L'Hamiltonien total du système moléculaire plongé dans un champ laser électrique est de la forme de l'Eq. (2.2), que nous explicitons ici

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{H}_{el} + \hat{W}(t), \quad (2.15)$$

avec l'interaction radiative dépendante du temps, $\hat{W}(t)$, qui s'écrit, dans l'approximation dipolaire²,

$$\hat{W}(t) = \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \vec{E}(t), \quad (2.16)$$

²L'ensemble des charges discrètes de la molécule est localisé autour d'une position spatiale r_0 , couvrant un volume a de rayon d'une échelle de quelques rayons de Bohr. L'approximation dipolaire est valide lorsque les variations spatiales du champ électrique $E(r, t)$ autour de r_0 sont importantes sur un volume l , où $l \gg a$. La longueur d'onde λ de la radiation est grande par rapport à r_0 ($r_0/\lambda \ll 1$), ce qui fait que l'on peut négliger les variations spatiales du champ électrique dans le volume a du système de charges. Dans la région d'interaction, le champ électrique peut donc s'écrire $E(t) \equiv E(r_0, t)$, $r_0 = 0$.

$\vec{E}(t)$ étant le champ électrique oscillant de l'impulsion décrit typiquement par

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon} E_0 f(t) \cos(\omega t + \theta), \quad (2.17)$$

où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur unitaire de polarisation du champ laser, E_0 , l'amplitude crête ($E_0 = \sqrt{I}$, I étant l'intensité crête), ω , la fréquence de l'onde porteuse et θ , la phase absolue, appelée phase de l'onde porteuse par rapport à l'enveloppe $f(t)$ (CEP, «carrier-envelope phase»). Dans le cas où $f(t) = 1$, pour tout temps t , on parle d'un champ continu (CW, «continuous wave»).

Ici, comme l'Hamiltonien dépend explicitement du temps, c'est l'équation de Schrödinger dépendante du temps, Eq. (2.1), que l'on doit résoudre et la fonction d'onde totale est dépendante du temps. Cette dernière se développe sur la base des états moléculaires électroniques

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_I \chi_I(\mathbf{R}, t) \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Notons que cette base est indépendante du temps. Elle est dite «adiabatique» par rapport à l'évolution temporelle. En laissant agir l'Hamiltonien total $\hat{H}(t)$ de l'Eq. (2.2) sur ce développement de $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$, puis en projetant le résultat obtenu sur un état électronique de la base adiabatique, on obtient, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, un ensemble d'équations couplées pour les fonctions d'ondes nucléaires $\chi_J(\mathbf{R}, t)$, gouvernées par $\vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$,

$$\begin{aligned} \left(\hat{T}_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \varepsilon_I(\mathbf{R}) \right) \chi_J(\mathbf{R}, t) + \sum_{I \neq J} \vec{\mu}_{IJ}(\mathbf{R}) \cdot \vec{E}(t) \chi_I(\mathbf{R}, t) \\ = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_J(\mathbf{R}, t). \end{aligned} \quad (2.19)$$

On a vu que dans la molécule libre (sans champ), les états électroniques sont découplés les uns des autres, dans la mesure où l'on accepte l'approximation de Born-Oppenheimer. Le champ induit maintenant un couplage radiatif entre les états électroniques distincts du système moléculaire, $\psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et $\psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ par exemple, régi par le moment dipolaire de transition

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{IJ}(\mathbf{R}) &= \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} \\ &= -e \langle \psi_J(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \sum_i \vec{r}_i | \psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

où \vec{r}_i est le vecteur position de l'électron i . Les molécules ayant un centre de symétrie, les molécules homonucléaires par exemple, ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, i.e. $\vec{\mu}_{II}(\mathbf{R}) = 0$. À noter que l'expression semi-classique du couplage radiatif en fonction du temps varie selon le choix de la jauge. Tel qu'exprimé à l'Eq. (2.19) il est sous la forme de la jauge de position. En changeant de représentation par une

transformation unitaire dépendante du temps, on peut exprimer les couplages radiatifs sous d'autres formes, appelées forme de la jauge de vitesse [64],

$$\hat{W}(t) = \vec{\Pi} \cdot \vec{A}(t), \quad (2.21)$$

avec

$$\vec{\Pi} = -\frac{e}{m_e} \left(\sum_i \vec{P}_i - \sum_k Z_k \frac{m_e}{M_k} \vec{P}_k \right) \quad (2.22)$$

et

$$\vec{A}(t) = -c \int^t dt' \vec{E}(t'), \quad (2.23)$$

ou forme de la représentation Kramers-Henneberger [64], [65], [66],

$$\hat{W}(t) = V_{mol}([\vec{r}_i + \vec{\alpha}^{(e)}], [\vec{R}_k + \vec{\alpha}_k^{(e)}]) - V_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_k), \quad (2.24)$$

où $V_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ désigne la somme des potentiels de Coulomb de l'Hamiltonien moléculaire et l'on y a désigné les coordonnées électroniques par \vec{r}_i et celles des noyaux par \vec{R}_k et

$$\vec{\alpha}^{(e)} = -\frac{e}{m_e} \int^t dt' A(t'), \quad (2.25)$$

$$\vec{\alpha}_k^{(e)} = -Z_\alpha \frac{m_e}{M_\alpha} \vec{\alpha}^{(e)}. \quad (2.26)$$

2.2 Images pour la dynamique moléculaire en champ laser intense

En dynamique quantique en champ intense, on distingue deux limites dans l'évolution temporelle des états dynamiques. Dans la première, les oscillations de la molécule sont couplées à celles d'un champ externe de basses fréquences. Cette limite est associée à l'image quasi-statique. Dans la deuxième, les oscillations moléculaires sont couplées à celles d'un champ externe de hautes fréquences. On associe alors cette limite à l'image multiphotonique. Par le principe d'incertitude d'Heisenberg temps-énergie, l'image quasi-statique utilise une description locale en temps, donc très délocalisée en représentation des fréquences, tandis que l'image multiphotonique fait appel à une description locale en représentation des fréquences et donc délocalisée en temps. Par exemple, avec un champ laser infrarouge, qui varie à la même échelle de temps que les mouvements des noyaux, on fait appel à l'image quasi-statique, alors qu'avec un champ laser ultraviolet-visible, les oscillations rapides du champ par rapport à celles des noyaux rend l'image quasi-statique inefficace et, en passant en représentation des fréquences, on adopte plutôt l'image multiphotonique. Les deux sous-sections suivantes

se penchent en détail sur ces deux images qui seront utilisées ultérieurement dans la thèse pour interpréter des problèmes spécifiques de la dynamique moléculaire en champ laser intense.

2.2.1 Image quasi-statique

Considérons une molécule en interaction avec un champ laser de basses fréquences, dans la région spectrale de l'infrarouge (IR) par exemple, couvrant les longueurs d'ondes de 750 nm à 10^6 nm . Dans ce cas, les mouvements vibrationnels des molécules se développent à une même échelle de temps que celle des oscillations d'une radiation IR. Un paquet d'ondes vibrationnel peut ainsi suivre de près les fluctuations de la radiation laser. On se réfère alors, au moins pour des fins d'interprétation de la dynamique moléculaire dans un tel champ, à l'image quasi-statique, ou de façon équivalente, à l'approximation adiabatique [21], [67]. Cette image quasi-statique concerne la dynamique temporelle d'un système dont l'Hamiltonien varie lentement dans le temps. À l'opposé, lorsque l'Hamiltonien varie très rapidement dans le temps, on parlerait de dynamique soudaine.

Supposons que l'on a un système défini par l'Hamiltonien, $\hat{H}(t_0)$, au temps initial t_0 avec fonctions propres $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_0)$ de valeur propre $\varepsilon_k(t_0)$. La modification du champ externe fait évoluer $\hat{H}(t_0)$ de façon continue en $\hat{H}(t_1)$ au temps t_1 avec fonctions propres $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_1)$ de valeur propre $\varepsilon_k(t_1)$. Soit $\hat{U}(t_1, t_0)$, l'opérateur d'évolution temporelle exact du système. Celui-ci est solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t_1, t_0), \quad (2.27)$$

avec condition $\hat{U}(t, t) = \mathbb{1}$. L'évolution du système à partir d'un état $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_0)$ (pour un k fixé) est alors décrite par

$$\hat{U}(t_1, t_0) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_0). \quad (2.28)$$

Dans l'approximation adiabatique, on peut ensuite identifier l'Eq. (2.28) avec la fonction propre $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t_1)$ de $\hat{H}(t_1)$ à un facteur de phase près. L'approximation adiabatique consiste donc à remplacer l'équation de Schrödinger dépendante du temps, Eq. (2.1), où le temps était une variable dynamique, par l'équation aux valeurs propres

$$\hat{H}(t) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \varepsilon(t) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t), \quad (2.29)$$

où le temps est un paramètre. L'évolution temporelle est alors diagonale dans la base des états propres de $H(t)$, tant qu'on néglige les couplages radiatifs non-adiabatiques entre les états de cette base.

Pour mieux cerner cette approximation adiabatique dans l'évolution temporelle, il est utile de procéder comme dans l'analyse de l'approximation de Born-Oppenheimer et d'écrire une solution exacte quelconque de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, Eq. (2.1), dans la base des états propres $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ de l'Hamiltonien instantané

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t). \quad (2.30)$$

Substituons ce développement dans l'Eq. (2.1),

$$i\hbar \sum_k \left(\left[\frac{\partial}{\partial t} c_k(t) \right] \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) + c_k(t) \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \right) = \sum_k c_k(t) \varepsilon_k(t) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (2.31)$$

d'où, en projetant sur un élément, ψ_l , de la base orthonormale, les équations couplées pour les coefficients $c_l(t)$ s'écrivent

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar \langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{\partial}{\partial t} | \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle - \varepsilon_l(t) \right) c_l(t) = -i\hbar \sum_{k \neq l} \langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{\partial}{\partial t} | \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle c_k(t). \quad (2.32)$$

On voit alors que si les termes de couplage au second membre de l'Eq. (2.32),

$$\langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{\partial}{\partial t} | \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle = \frac{\langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{\partial}{\partial t} \hat{H}(t) | \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle}{\varepsilon_k(t) - \varepsilon_l(t)}, \quad (2.33)$$

sont négligeables, alors les coefficients $c_k(t)$ du développement de l'Eq. (2.30) évolueront indépendamment les uns des autres. Par conséquent, l'Eq. (2.32) se réduit à

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_l(t) + \lambda_l(t) c_l(t) = 0, \quad (2.34)$$

avec

$$\lambda_l(t) = i\hbar \langle \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) | \frac{\partial}{\partial t} | \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rangle - \varepsilon_l(t), \quad (2.35)$$

impliquant

$$c_l(t) = c_l(0) e^{(i/\hbar) \int_{t_0}^t dt' \lambda_l(t')}. \quad (2.36)$$

Chaque composante de $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ (le long d'un vecteur de base de ψ_k) évoluera donc sans contamination par une autre composante. En ce sens, l'évolution devient diagonale, dans la mesure où, dans cette base, les couplages non-adiabatiques de l'Eq. (2.33) peuvent être négligés, ce qui est le cas si les couplages induits par $\partial \hat{H}(t) / \partial t$ (les éléments de matrice de cet opérateur) sont bien plus faibles que la séparation en énergie ($\varepsilon_k(t) - \varepsilon_l(t)$) entre les états ($\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ et $\psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$) de la base. En d'autres termes, l'approximation adiabatique n'est valable que si la durée de l'évolution, τ , sur laquelle $\hat{H}(t)$ varie de façon appréciable, est plus longue que la plus grande période de Bohr (l'inverse de la fréquence de Bohr, ω_0) durant les transitions du type $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \rightarrow \psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$,

$$\tau \gg \sup_{t_0 \leq t < t_0 + \tau} \max_{k, l} \left(\frac{\hbar}{|\varepsilon_l(t) - \varepsilon_k(t)|} \right). \quad (2.37)$$

On voit que cette condition ne serait pas remplie si $\hat{H}(t)$ admettait un spectre continu. Déjà, la situation d'une dégénérescence de niveaux (i.e. si $\varepsilon_l(t) = \varepsilon_k(t)$), permanente ou temporaire, demande un traitement séparé du bloc d'états dégénérés. Plus précisément, il s'agit de la diagonalisation de la matrice représentant $\partial\hat{H}(t)/\partial t$ dans ce sous-espace dégénéré. Sans ce traitement, on doit parler d'une évolution diagonale en bloc dans la représentation des états propres de $\hat{H}(t)$. Le cas d'un spectre continu ne peut cependant pas se résoudre de cette façon. La notion exacte d'adiabaticité en présence d'un continuum reste à définir. On peut contourner ce problème en imaginant une discrétisation du continuum et alors appliquer l'Eq. (2.37) comme la condition d'adiabaticité. Il existe aussi des travaux sur le transport adiabatique de résonances vues comme des états liés (faiblement) perturbés par un continuum et on y discute du transport adiabatique de ces résonances en utilisant dans l'Eq. (2.37) l'énergie complexe des résonances [68].

Dans la situation d'un système moléculaire en interaction avec un champ laser $\vec{E}(t)$ dont la fréquence d'oscillation est faible par rapport à une fréquence de Bohr du système ($\omega/\omega_0 \rightarrow 0$), les fluctuations du champ sont lentes, et l'approximation adiabatique devient très utile. Prenons comme exemple la molécule H_2^+ plongée dans un champ laser de fréquence IR. Dans le modèle considéré aux chapitres subséquents, nous nous limitons à une base tronquée d'états électroniques composée seulement des deux premiers états, soient $|g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ et $|u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$, avec énergie potentielle effective dépendante de la géométrie nucléaire $\varepsilon_g(R)$ et $\varepsilon_u(R)$ respectivement, fortement couplés par le champ laser $\vec{E}(t)$ à travers le moment dipolaire de transition

$$\vec{\mu}_{gu}(R) = -e\langle u|\vec{r}|g\rangle, \quad (2.38)$$

avec $\vec{\mu}_{gu}(R) = \vec{\mu}_{ug}(R)$ et $\vec{\mu}_{gg}(R) = \vec{\mu}_{uu}(R) = 0$, étant donnée que la molécule est homonucléaire. La dynamique de ce système à deux voies en fonction du temps serait décrite par la fonction d'onde totale

$$|\Psi(r, R, t)\rangle = \chi_g(R, t)|g\rangle + \chi_u(R, t)|u\rangle, \quad (2.39)$$

et on doit résoudre les équations couplées suivantes obtenues pour les fonctions d'ondes nucléaires $\chi_{g,(u)}(R, t)$,

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon_g - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\chi_g(R, t) = -\vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{E}(t)\chi_u(R, t), \quad (2.40a)$$

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon_u - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\chi_u(R, t) = -\vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{E}(t)\chi_g(R, t), \quad (2.40b)$$

à partir de leurs valeurs prises au temps $t = 0$, i.e. de conditions initiales connues. La fréquence d'oscillation du champ IR est faible par rapport à la fréquence de Bohr des transitions électroniques $|g\rangle \rightarrow |u\rangle$, même si elle peut être comparable aux fréquences

vibrationnelles, de sorte que l'on peut diagonaliser la matrice (2×2) de l'Hamiltonien électronique instantané

$$\hat{H}_{el}(R, t) = \begin{pmatrix} \varepsilon_g & \vec{\mu}_{gu} \cdot \vec{E}(t) \\ \vec{\mu}_{ug} \cdot \vec{E}(t) & \varepsilon_u \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

en chaque géométrie nucléaire (chaque R) et obtenir un champ de force effectif dépendant du temps régissant le mouvement nucléaire. Ces courbes d'énergie potentielle adiabatiques (par rapport à R) sont illustrées à la Fig. 2.2 pour H_2^+ dans un champ statique de différentes intensités.

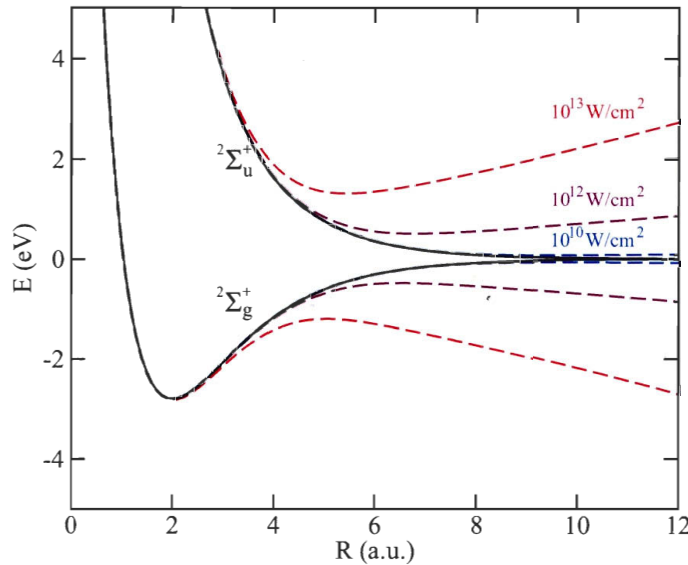


FIG. 2.2 – Courbes d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental ${}^2\Sigma_g^+$ et du premier état électronique excité ${}^2\Sigma_u^+$ de l'ion moléculaire H_2^+ . En traits pleins noirs sont les courbes sans champ ($I = 0$), en traits hachurés sont les courbes issues de la diagonalisation du couplage radiatif pour un champ statique d'intensité $I = 10^{10}W/cm^2$ (bleu), $I = 10^{12}W/cm^2$ (violet) et $I = 10^{13}W/cm^2$ (rouge).

En diagonalisant $\hat{H}_{el}(R, t)$, on a remplacé les états électroniques sans champ (définis dans l'approximation de Born-Oppenheimer) par de nouveaux états électroniques qui suivent le champ adiabatiquement. L'application d'un champ laser intense de basses fréquences, dans le domaine de l'IR, induit donc un couplage radiatif dont la diagonalisation se traduit par des déformations instantanées importantes des courbes d'énergie potentielle des états électroniques du système moléculaire. Comme ces déformations suivent les oscillations sinusoïdales du champ laser, elles passent, au cours d'une seule

période du champ, par des extrema. Lorsque le champ est nul, les courbes d'énergie potentielle ne sont pas déformées (courbes diabatiques) et la barrière de potentiel à la dissociation est fermée. Alors que lorsque le champ est à son intensité crête, les courbes sont déformées de façon maximale (courbes adiabatiques (par rapport au temps)), faisant abaisser fortement la barrière à la dissociation. Cette barrière se voit non seulement déplacée en énergie, mais aussi en position. Ainsi, elle diminue en énergie et passe à des distances internucléaires plus faibles lorsque l'intensité du champ laser augmente (comme illustré à la Fig. 2.2).

Imaginons maintenant qu'on lance, à l'instant t_0 , un paquet d'ondes nucléaires, formé de la superposition de différents états vibrationnels de l'état électronique fondamental de la molécule libre. Le paquet d'ondes vibrationnel se propage maintenant sur les courbes d'énergie potentielle déformées dans le temps. La dynamique de paquet d'ondes dépend de la façon dont les mouvements des courbes d'énergie potentielle adiabatiques sont paramétrés par le temps. Lorsque le paquet d'ondes se présente à la barrière à la dissociation alors que celle-ci est abaissée, une forte tendance à la dissociation sera notée, décrivant le mécanisme d'abaissement de la barrière (BL, «barrier lowering»). Par contre, si la barrière est fermée lorsque le paquet d'ondes s'y présente, la dissociation sera empêchée. Une synchronisation du mouvement du paquet d'ondes se propageant sur ces courbes d'énergie potentielle avec les fluctuations de la barrière à la dissociation induites par le champ laser est possible et donne lieu au mécanisme d'arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, «dynamical dissociation quenching») [25], [49]. Dans un cas idéal (un mécanisme DDQ efficace), le paquet d'ondes vibrationnel se présente à la barrière à la dissociation alors qu'elle se referme au moment où le champ IR oscillant passe par un zéro d'amplitude du cycle optique. Il est complètement réfléchi par la barrière de potentiel et demeure piégé dans un état lié de la molécule pour un certain temps, jusqu'à ce que son mouvement de va-et-vient et son élargissement se désynchronisent des respirations périodiques de la barrière de potentiel qui suivent les oscillations de la radiation IR.

Il est clair alors que les paramètres de base pour un contrôle du type DDQ de la dynamique moléculaire, dans la région spectrale de l'IR, sont la fréquence, qui assure des oscillations de la barrière de potentiel à une fréquence comparable à celle des mouvements vibrationnels, et l'intensité crête, qui ajuste l'envergure des fluctuations et la position spatiale de la barrière. À cela s'ajoute la phase de l'onde porteuse relative à l'enveloppe, qui régit la synchronisation entre les mouvements respectifs du paquet d'ondes et des courbes d'énergie potentielle. On reviendra sur le rôle de cette phase au chapitre 3.

2.2.2 Image multiphotonique

Considérons maintenant l'interaction d'une molécule, H_2^+ par exemple, avec un champ ultraviolet-visible (UV-Vis) couvrant les longueurs d'onde de $\lambda = 10 \text{ nm}$ à $\lambda = 750 \text{ nm}$. La fréquence d'oscillation de l'onde porteuse du champ laser UV-Vis est plus grande que celle des vibrations moléculaires. Elle est comparable à la fréquence de transition électronique $|g\rangle \rightarrow |u\rangle$ pour une certaine gamme de valeurs de R . À titre d'exemple, elle est de $\nu = 25000 \text{ cm}^{-1}$ pour un champ de longueur d'onde de $\lambda = 400 \text{ nm}$ tandis que la fréquence vibrationnelle harmonique de H_2^+ est de $\nu = 2321 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, l'énergie du photon à $\lambda = 400 \text{ nm}$ est résonante avec la transition $|g\rangle \rightarrow |u\rangle$ de H_2^+ à $R = 4.8 \text{ u.a.}$. Dans ces conditions, et pour des fins d'interprétation, l'approximation adiabatique par rapport au temps s'applique mal. Il est plus utile de passer en représentation des fréquences et de faire appel alors à la représentation dite de la molécule «habillée» (par le champ), ou encore appelée représentation Floquet [23], [69].

Cette représentation se réfère au théorème de Floquet [20] qui s'applique en principe aux équations différentielles linéaires possédant une certaine périodicité. Dans le formalisme Floquet original, on considère un système quantique en interaction avec un champ laser continu pour lequel l'Hamiltonien a une périodicité temporelle héritée de celle du champ. Le théorème de Floquet offre alors une alternative à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, Eq. (2.1). Il stipule que comme l'Hamiltonien $\hat{H}(t)$ est périodique, i.e.

$$\hat{H}(t + \tau) = \hat{H}(t), \quad (2.42)$$

où pour un système moléculaire en interaction avec un champ laser continu, la période est donnée par $\tau = 2\pi/\omega$, avec ω , la fréquence de l'onde porteuse, il existe un ensemble de solutions particulières de la forme

$$|\psi_\nu(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\varepsilon_\nu^{Fl}t} |\phi_\nu(t)\rangle, \quad (2.43)$$

dont les fonctions $|\phi_\nu(t)\rangle$ sont elles aussi périodiques

$$|\phi_\nu(t + \tau)\rangle = |\phi_\nu(t)\rangle. \quad (2.44)$$

En substituant l'Eq. (2.43) dans l'Eq. (2.1) on trouve que ces fonctions $|\phi_\nu(t)\rangle$ doivent être solutions de l'équation aux valeurs propres de Floquet suivante

$$\hat{K}(t)|\phi_\nu(t)\rangle = \varepsilon_\nu^{Fl}|\phi_\nu(t)\rangle, \quad (2.45)$$

où

$$\hat{K}(t) = \hat{H}(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.46)$$

est l'Hamiltonien de Floquet. L'état $|\phi_\nu(t)\rangle$ est appelé le vecteur propre de Floquet et ε_ν^{Fl} , ($\varepsilon_\nu^{Fl} \in \mathbb{R}$), l'énergie de Floquet ou quasi-énergie. Notons que l'Eq. (2.4) est une

équation aux valeurs propres dont les solutions sont régies par les conditions aux bornes et non par des conditions initiales. En plus des conditions aux bornes à être imposées aux limites spatiales ($R = 0$ et $R \rightarrow \infty$), définissant soit des états liés ou des états de diffusion, on doit imposer, en ce qui concerne la dimension «temps», la condition de périodicité, Eq. (2.44), qui remplace la condition initiale qu'habituellement on pourrait choisir arbitraire si c'était le cas d'une solution générale de l'Eq. (2.1). Le temps t est ainsi devenu une variable dynamique au même titre que les variables spatiales r et R des particules constituant le système moléculaire.

Comme la fonction $|\phi_\nu(t)\rangle$ est périodique, avec périodicité τ , elle peut ainsi être écrite en série de Fourier discrète

$$|\phi_\nu(t)\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\omega t} |\phi_{\nu,n}\rangle. \quad (2.47)$$

Il en est de même pour $\hat{H}(t)$,

$$\hat{H}(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\omega t} \hat{H}_{n-n'}, \quad (2.48)$$

où les composantes Fourier sont définies par

$$\hat{H}_{n-n'} = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \hat{H}(t) e^{i(n-n')\omega t}, \quad (2.49)$$

de sorte qu'en substituant les Eqs. (2.47), (2.48) et (2.49) dans l'Eq. (2.45), on obtient un ensemble d'équations couplées pour les composantes Fourier indépendantes du temps, $|\phi_{\nu,n}\rangle$,

$$\left(\hat{H}_0 + \hbar n\omega\right) |\phi_{\nu,n}\rangle + \sum_{n' \neq 0} \hat{H}_{n'} |\phi_{\nu,n+n'}\rangle = \varepsilon_\nu^{Fl} |\phi_{\nu,n}\rangle. \quad (2.50)$$

Celles-ci représentent les équations aux valeurs propres (Eq. (2.45)) en représentation des fréquences. Le passage en cette représentation des fréquences, ou de l'énergie, a permis de remplacer l'équation de Schrödinger dépendante du temps, Eq. (2.1), par une équation aux valeurs propres indépendante du temps, Eq. (2.50).

Dans cette formulation classique de la théorie de Floquet, le temps est promu au rôle d'une variable dynamique et l'état de Floquet est défini sur un espace de Hilbert élargi pour inclure cette dimension additionnelle. Il paraît quelque peu trompeur d'énoncer qu'on se soit libéré du temps dans la représentation Floquet, ou encore, qu'il s'agisse d'une représentation indépendante du temps. On veut plutôt signifier par là que l'équation d'évolution de Schrödinger a été remplacée par une équation aux valeurs propres pour l'Hamiltonien de Floquet. Cette confusion concernant l'indépendance du

temps de la représentation Floquet est levée dans la très récente reformulation de la théorie de Floquet due à Guérin et Jauslin [38]. Cette nouvelle formulation sera utilisée au chapitre 3, pour étudier le rôle dynamique de la phase absolue dans la photodissociation moléculaire, et au chapitre 6, pour étudier l'interférométrie de paquets d'ondes préparés par un train d'impulsions attosecondes et propagés sous un champ IR. Elle mérite donc qu'on s'y attarde un peu ici, d'autant plus que certains résultats rigoureux de la théorie de Floquet y sont plus transparents.

Dans cette formulation, on considère un Hamiltonien de la forme

$$\begin{aligned}\hat{H}(\theta + \omega t) &= \hat{H}_0 + \hat{W}(\theta + \omega t) \\ &= \hat{H}_0 + \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} E_0 \cos(\omega t + \theta).\end{aligned}\quad (2.51)$$

Guérin et Jauslin [38] considéraient la paramétrisation de l'Hamiltonien par la phase absolue, θ , comme un artifice mathématique, en ayant à l'esprit le cas où $\theta = 0$. Par opposition, au chapitre 3, nous nous intéresserons à la phase θ comme une variable physique, une variable de contrôle. Considérons pour une valeur de θ fixée, l'équation de Schrödinger dépendante du temps définie par l'Hamiltonien $\hat{H}(\theta + \omega t)$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(\theta + \omega t) |\psi(t)\rangle, \quad (2.52)$$

dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} du système physique. Écrivait

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0; \theta) |\psi(t_0)\rangle, \quad (2.53)$$

où t_0 est le temps initial arbitraire, l'Eq. (2.52) implique

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0; \theta) = \hat{H}(\theta + \omega t) \hat{U}(t, t_0; \theta), \quad (2.54)$$

avec condition initiale $\hat{U}(t, t; \theta) = \mathbb{1}$. Notons maintenant que $\hat{H}(\theta + \omega t)$ peut être vu comme le résultat de la translation de θ dans $\hat{H}(\theta)$ par ωt . Cette lecture nous demande cependant de promouvoir θ au rôle d'une variable dynamique au même titre que r et R (comme on l'avait fait pour t dans le formalisme traditionnel de la théorie de Floquet), signifiant que l'on peut associer à θ un opérateur hermitien $\hat{\theta}$. Comme θ varie de 0 à 2π , cette promotion implique l'extension de l'espace d'états de \mathcal{H} à

$$\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}, \quad (2.55)$$

où \mathcal{L} est l'espace des fonctions 2π -périodiques de carré sommable de θ . Dans l'espace \mathcal{K} , définissons l'opérateur de translation

$$\hat{T}_{\omega t} = e^{-\omega t \hat{\theta} / \partial \theta} = e^{-(i/\hbar) \omega t \hat{p}_\theta}, \quad (2.56)$$

où \hat{p}_θ est l'opérateur impulsion associée à la phase θ , soit donc

$$\hat{p}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (2.57)$$

avec propriété

$$\hat{T}_{-\omega t} \hat{\theta} \hat{T}_{\omega t} = \hat{\theta} + \omega t, \quad (2.58a)$$

$$\hat{T}_{-\omega t} \hat{p}_\theta \hat{T}_{\omega t} = \hat{p}_\theta. \quad (2.58b)$$

On peut alors écrire

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{\theta} + \omega t) &= \hat{T}_{-\omega t} \hat{H}(\hat{\theta}) \hat{T}_{\omega t} \\ &= e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} \hat{H}(\hat{\theta}) e^{-(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Soit

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} |\psi(t)\rangle \quad (2.60)$$

alors,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} |\tilde{\psi}(t)\rangle &= -\omega \hat{p}_\theta e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} |\tilde{\psi}(t)\rangle + i\hbar e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(t)\rangle \\ &= e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} \hat{H}(\hat{\theta}) |\tilde{\psi}(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

impliquant finalement que

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(t)\rangle &= \left(\hat{H}(\hat{\theta}) + \omega \hat{p}_\theta \right) |\tilde{\psi}(t)\rangle \\ &= \hat{K}(\hat{\theta}) |\tilde{\psi}(t)\rangle. \end{aligned} \quad (2.62)$$

où

$$\hat{K}(\hat{\theta}) = \hat{H}(\hat{\theta}) + \omega \hat{p}_\theta \quad (2.63)$$

est l'Hamiltonien de Floquet, indépendant du temps et défini dans l'espace de Hilbert étendu \mathcal{K} . Dans la limite où la fréquence ω est faible (tendant vers un champ statique), l'Hamiltonien de Floquet $\hat{K}(\hat{\theta})$ se réduit à l'Hamiltonien instantané $\hat{H}(\hat{\theta})$, le même qui est d'usage dans l'image quasi-statique. Elle permet d'unifier les deux images multiphotoniques et quasi-statique considérées auparavant comme aux antipodes l'une de l'autre. Ceci constitue un premier avantage de cette reformulation de la théorie de Floquet, car on peut rejoindre l'image quasi-statique en représentation Floquet (propre à l'image multiphotonique), ce qui n'est pas aussi évident dans la formulation traditionnelle de Floquet.

Soit $\hat{U}_K(t, t_0, \hat{\theta})$, l'opérateur d'évolution temporelle engendré par $\hat{K}(\hat{\theta})$, i.e.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_K(t, t_0, \hat{\theta}) = \hat{K}(\hat{\theta}) \hat{U}_K(t, t_0, \hat{\theta}) \quad (2.64)$$

avec condition $\hat{U}_K(t, t, \hat{\theta}) = \mathbb{1}_{\mathcal{K}}$, ($\mathbb{1}_{\mathcal{K}}$ étant l'opérateur identité dans l'espace étendu \mathcal{K}), alors l'opérateur d'évolution temporelle, $\hat{U}(t, t_0; \hat{\theta})$, engendré par $\hat{H}(\hat{\theta} + \omega t)$, est donné par

$$\hat{U}(t, t_0; \hat{\theta}) = e^{(i/\hbar)\omega t \hat{p}_\theta} \hat{U}_K(t, t_0, \hat{\theta}) e^{-(i/\hbar)\omega t_0 \hat{p}_\theta}. \quad (2.65)$$

Notons qu'ici, en particulier dans l'opérateur d'évolution temporelle physique $\hat{U}(t, t_0; \hat{\theta})$, $\hat{\theta}$ apparaît comme un opérateur. Par contre, dans l'Eq. (2.54), il n'est qu'un paramètre et l'application de $\hat{U}(t, t_0; \theta)$ dans cette équation sur un état initial appartenant strictement à l'espace de Hilbert \mathcal{H} ne pose alors pas de problème. Par contre, avec $\hat{\theta}$ comme un opérateur, $\hat{U}(t, t_0; \hat{\theta})$ doit agir sur un état initial défini dans \mathcal{K} . La question est de savoir comment définir cet état initial à partir de l'état $|\psi(t_0)\rangle$ (défini dans \mathcal{H}) de l'Eq. (2.53). Cette interrogation est implicite aussi dans la formulation de Floquet traditionnelle, mais ne semble jamais être répondue clairement. Avec cette récente reformulation, on peut montrer qu'il existe au moins deux formes d'extension possibles de l'état initial dans \mathcal{K} . L'annexe A donne ces formes en détails.

Retournons à l'Eq. (2.63). Comme $\hat{K}(\hat{\theta})$ est indépendant du temps, $\hat{U}_K(t, t_0, \theta)$ s'exprime facilement en terme d'états propres $|\phi_\nu(\theta)\rangle$ de $\hat{K}(\hat{\theta})$

$$\hat{K}(\hat{\theta})|\phi_\nu(\theta)\rangle = \varepsilon_\nu^{Fl}|\phi_\nu(\theta)\rangle, \quad (2.66)$$

selon

$$\hat{U}_K(t, t_0, \hat{\theta}) = \sum_\nu e^{-(i/\hbar)\varepsilon_\nu^{Fl}(t-t_0)}|\phi_\nu(\theta)\rangle\langle\phi_\nu(\theta)|. \quad (2.67)$$

On note que si $|\phi_\nu(\theta)\rangle$ est vecteur propre de $\hat{K}(\hat{\theta})$ avec valeur propre ε_ν^{Fl} , alors $e^{ik\theta}|\phi_\nu(\theta)\rangle$ est vecteur propre de $\hat{K}(\hat{\theta})$ avec valeur propre $\varepsilon_\nu^{Fl} + \hbar k\omega$. On voit donc que les fonctions et valeurs propres de $\hat{K}(\hat{\theta})$ dépendent de deux nombres quantiques (positifs ou négatifs) : ν qui réfère à l'espace \mathcal{H} et k qui réfère à l'espace \mathcal{L} . On peut ainsi classifier les états propres de Floquet en familles, étiquetées par k . Chaque membre d'une famille k est distingué par le nombre quantique ν . Les états appartenant à une seule famille k , qu'on nomme zone de Brillouin, forment un base complète dans l'espace \mathcal{H} [70]. Par conséquent, en connaissant une seule classe, on peut en déduire toutes les autres. On peut se restreindre à une zone de Brillouin, dans la région $-\hbar\omega/2 \leq \varepsilon < +\hbar\omega/2$, par exemple.

Maintenant, vue la forme de $\hat{K}(\hat{\theta})$ donnée par l'Eq. (2.63), les vecteurs propres $|\phi_\nu(\theta)\rangle$ peuvent se développer sur la base des ondes planes $e^{in\theta} = \langle\theta|n\rangle$ qui sont fonctions propres de \hat{p}_θ :

$$\hat{p}_\theta e^{in\theta} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} e^{in\theta} = \hbar n e^{in\theta}, \quad (2.68)$$

$$|\phi_\nu(\theta)\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} |\phi_{\nu,n}\rangle \quad (2.69)$$

Ceci correspond à l'Eq. (2.47) dans la formulation originale de la théorie de Floquet. Aussi, correspondant à l'Eq. (2.48), l'Hamiltonien $\hat{H}(\theta)$ peut aussi être développé selon

$$\hat{H}(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} \hat{H}_n \quad (2.70)$$

avec composantes Fourier

$$\hat{H}_n = \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \hat{H}(\theta) e^{in\theta}. \quad (2.71)$$

On doit noter aussi que dans cette reformulation, jamais on n'a fait appel explicitement à une condition de périodicité de l'Hamiltonien pour débiter le développement comme on l'avait fait dans la formulation traditionnelle à l'Eq. (2.42). La seule condition qui est imposée maintenant (et qui reflète cette périodicité) est que n , dans l'Eq. (2.68), soit un entier de sorte que les fonctions $\langle \theta | n \rangle$ soient périodiques. Une autre condition pourrait être imposée à la place, le défi restant de définir correctement le passage de l'espace de Hilbert \mathcal{H} à l'espace étendu \mathcal{K} . Cela signifie donc que cette reformulation de la théorie de Floquet est applicable à tout type de champ laser, sans pour autant que celui-ci soit périodique dans le temps. En substituant les Eqs. (2.69), (2.70) et (2.71) dans l'équation aux valeurs propres, Eq. (2.66), on obtient un ensemble d'équations couplées indépendantes du temps pour les composantes Fourier $|\phi_{\nu,n}\rangle$

$$\left(\hat{H}_0 + n\hbar\omega \right) |\phi_{\nu,n}\rangle + \sum_{n' \neq 0} \hat{H}_{n'} |\phi_{\nu,n+n'}\rangle = \varepsilon_{\nu}^{Fl} |\phi_{\nu,n}\rangle. \quad (2.72)$$

En utilisant l'expression de l'Hamiltonien instantané dans la jauge position,

$$\hat{H}(\theta) = \hat{H}_0 + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0}{2} (e^{i\theta} + e^{-i\theta}), \quad (2.73)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de transition, les équations couplées s'écrivent

$$\left(\hat{H}_0 + n\hbar\omega \right) |\phi_{\nu,n}\rangle + \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0}{2} (|\phi_{\nu,n+1}\rangle + |\phi_{\nu,n-1}\rangle) = \varepsilon_{\nu}^{Fl} |\phi_{\nu,n}\rangle. \quad (2.74)$$

Ces équations couplées sont de la même forme que celles obtenues en utilisant la formulation de Floquet originale [71], [72], comme détaillées à l'Eq. (2.50). Sans les termes de couplage \hat{H}_n , les solutions approchées de ceci pour un n donné définissent un bloc Floquet («Floquet block»). Guérin, Monti, Dupont et Jauslin [73] ont montré comment n est relié à un nombre de photons. En fait, en se référant à un état initial (qui n'est pas présent explicitement dans la formulation donnée ci-haut) du champ comportant un très grand nombre de photons moyen \bar{n} , ces auteurs établissent l'équivalence de l'Eq. (2.74) avec les équations couplées obtenues dans le traitement complet où le champ est proprement quantifié (comme un seul ou un ensemble d'oscillateurs harmoniques). C'est par cette équivalence que l'on peut considérer que n est un nombre de photons.

Reprenons maintenant l'exemple de H_2^+ dans un modèle à deux niveaux électroniques tel que détaillé à la section 2.2.1. L'Hamiltonien instantané est

$$\hat{H}(\theta) = \hat{T}_N \mathbb{1} + \varepsilon_g(R)|g\rangle\langle g| + \varepsilon_u(R)|u\rangle\langle u| + \vec{\mu}_{gu}(R) \cdot \vec{E}_0 \cos(\theta) (|g\rangle\langle u| + |u\rangle\langle g|), \quad (2.75)$$

qui est de la forme de l'Eq. (2.73), et la composante de Fourier $|\phi_{\nu,n}\rangle$ de l'Eq. (2.69) comprend deux termes associés aux deux états électroniques

$$|\phi_{\nu,n}\rangle = \chi_{\nu,n}^g(R)|g\rangle + \chi_{\nu,n}^u(R)|u\rangle, \quad (2.76)$$

de sorte que les équations couplées Eqs. (2.74) deviennent un système d'équations pour les amplitudes nucléaires $\chi_{\nu,n}^g(R)$ et $\chi_{\nu,n}^u(R)$

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon_g(R) + n\hbar\omega - \varepsilon_{\nu,n}^{Fl}\right) |\chi_{\nu,n}^g\rangle = -\frac{\vec{\mu}_{gu} \cdot E_0}{2} \left(|\chi_{\nu,n+1}^u\rangle + |\chi_{\nu,n-1}^u\rangle\right), \quad (2.77a)$$

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon_u(R) + n\hbar\omega - \varepsilon_{\nu,n}^{Fl}\right) |\chi_{\nu,n}^u\rangle = -\frac{\vec{\mu}_{gu} \cdot E_0}{2} \left(|\chi_{\nu,n+1}^g\rangle + |\chi_{\nu,n-1}^g\rangle\right). \quad (2.77b)$$

Notons que cette paire d'équations couplées représente un ensemble d'équations couplées où n varie de $-\infty$ à $+\infty$ suivant la règle de parité suivante : Pour un indice n (nombre de photons) associé à la voie $|g\rangle$, l'amplitude nucléaire χ_n^g , supportée par la voie $|g\rangle$ «habillée par n photons», associée à un indice n d'une parité donnée, est couplée à l'amplitude nucléaire χ_{n-1}^u , supportée par la voie $|u\rangle$ «habillée par $n \pm 1$ photons», associée à l'indice $n' = n \pm 1$ de parité opposée. Ici, un bloc Floquet comporte donc les états vibrationnels supportés par les potentiels $\varepsilon_g(R) + n\hbar\omega$ et $\varepsilon_u(R) + (n \pm 1)\hbar\omega$ complètement découplés. En fait, on se réfère toujours à un nombre de photons moyen \bar{n} très grand et ce sont les variations de n (nombre de photons échangés), petites ou du moins finies, qui nous intéressent. Elles décrivent l'absorption et l'émission multiphotonique. À une dimension, cela correspond à un ensemble de courbes d'énergie potentielle déplacées par un nombre entier de photons. Les potentiels diabatiques habillés par le photon $\omega = 3 \text{ eV}$, correspondant à un champ laser de longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$, sont illustrés en traits pleins à la Fig. 2.3 pour trois blocs Floquet. Chaque état électronique ($|g\rangle$ et $|u\rangle$) est étiqueté par le nombre de photons échangés avec le champ par rapport à un état habillé par n photons : n signifie une absorption de zéro photon, $n - 1$ indique une absorption d'un photon, etc ; alors que $n + 1$ signifie une émission d'un photon, etc.

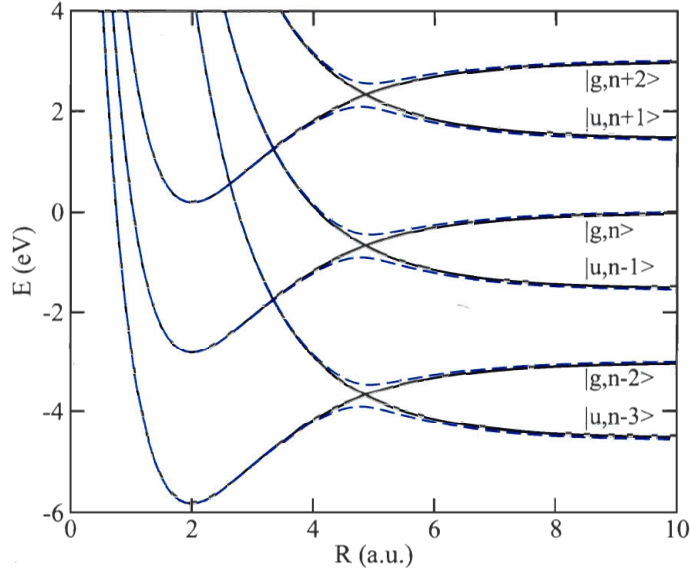


FIG. 2.3 – Réseau de courbes d'énergie potentielle diabatiques (traits pleins noirs) et adiabatiques (traits hachurés bleus) habillées par un champ continu, de fréquence $\omega = 3 \text{ eV}$ ($\lambda = 400 \text{ nm}$) et d'intensité $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, des deux premiers états de l'ion moléculaire H_2^+ . Chaque état est étiqueté d'abord par l'état électronique moléculaire ($|g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ et $|u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$) et ensuite par le « nombre de photons » n qui l'habille.

Les courbes d'énergie potentielle habillées $\varepsilon_g(R) + n\hbar\omega$ et $\varepsilon_u(R) + (n \pm 1)\hbar\omega$ se croisent en représentation diabatique où les équations couplées à résoudre sont directement Eqs (2.77a) et (2.77b). On peut ainsi diagonaliser la matrice de l'énergie potentielle (représentant l'Hamiltonien électronique habillé) en chaque R , ce qui a pour effet de transformer les croisements de courbes d'énergie potentielle habillées diabatiques en anticroisements de courbes d'énergie potentielle dites adiabatiques (voir traits hachurés à la Fig. 2.3). En se limitant à un bloc Floquet, on obtient deux courbes adiabatiques. Notons que plus le couplage $V_{gu} = \vec{\mu}_{gu} \cdot \vec{E}_0$ en représentation diabatique est grand, mieux serait l'approximation adiabatique (par rapport à R), car les couplages non-adiabatiques (couplages dus à la non-séparabilité de \hat{T}_N et de \hat{H}_{el} habillé) diminuent lorsque V_{gu} croît. Si l'approximation à un bloc Floquet est valide quand l'intensité du champ laser n'est pas trop élevée, la restriction à une seule des voies adiabatiques demande que l'intensité soit suffisante pour pouvoir considérer que les couplages radiatifs non-adiabatiques soient négligeables. La courbe d'énergie potentielle adiabatique de plus basses énergies comporte une barrière à la dissociation alors que celle de plus hautes énergies passe par un minimum (un puits). L'interprétation des résultats de calcul et aussi de la plu-

part des observations expérimentales ne requiert habituellement pas plus de deux blocs Floquet. Dans certains cas, un seul bloc, et même une seule voie adiabatique, suffit pour atteindre une compréhension qualitative satisfaisante de la phénoménologie. Dans ce genre de lecture, on imagine le paquet d'ondes initial (une superposition d'états vibrationnels de la molécule sans champ) se projeter sur des états Floquet, en particulier sur des résonances [74] qui sont des états métastables de durée de vie finie et qui peuvent être corrélés, à champ faible, à des états liés de la molécule libre. En effet, ces résonances décrivent des états liés plongés et interagissant avec un continuum, l'interaction étant $V_{gu} = \vec{\mu}_{gu} \cdot \vec{E}_0$. Par exemple, ces états liés peuvent être les états vibrationnels $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ supportés par le potentiel $\varepsilon_g + n\hbar\omega$ de la représentation diabatique plongés dans le continuum de dissociation du potentiel diabatique $\varepsilon_u + (n \pm 1)\hbar\omega$. C'est de cette interaction avec le continuum que les résonances acquièrent une durée de vie finie.

Mathématiquement, les résonances sont des états Floquet avec énergie complexe

$$\varepsilon_\nu^{Fl} = \bar{\varepsilon}_\nu^{Fl} - \frac{i}{2}\Gamma_\nu, \quad (2.78)$$

où $\bar{\varepsilon}_\nu^{Fl}$ donne la position de la résonance et $\Gamma_\nu = -2\text{Im}(\varepsilon_\nu^{Fl})$, la largeur de la résonance. La durée τ de vie d'une résonance est inversement proportionnelle à sa largeur [75]

$$\tau = \hbar/\Gamma_\nu. \quad (2.79)$$

En champ UV-Vis, nous distinguons deux types de résonances. Le premier type est la résonance de forme, illustrée à la Fig. 2.4(a), qui n'existe que par la forme du potentiel. C'est un potentiel qui ne permet pas de confiner le mouvement à une région finie, mais qui possède tout de même un puits de potentiel. Une résonance de forme peut se voir comme provenant de l'interaction d'un état lié supporté par le puits de potentiel avec les états du continuum de ce même potentiel. Dans le cas de H_2^+ habillé par un champ UV-Vis, les résonances de forme de basses énergies sont bien protégées par la barrière de potentiel de la courbe adiabatique du bas, alors que celles de plus hautes énergies en sont moins bien protégées. Ces dernières conduisent à la dissociation par le mécanisme de relâchement de la liaison (BS, «bond-softening») [8], [22]. Plus l'intensité est grande, plus le couplage radiatif augmente et plus la barrière de potentiel de la courbe adiabatique inférieure s'affaisse, offrant ainsi l'accès à la dissociation via le mécanisme BS à un plus grand nombre de résonances de forme. Le deuxième type de résonance est la résonance de Feshbach, illustrée à la Fig. 2.4(b), provenant du piégeage temporaire d'un état à l'intérieur du puits d'un premier potentiel en interaction avec le continuum d'un deuxième potentiel. Dans le cas de H_2^+ habillé par un champ UV-Vis, les résonances de Feshbach sont les résonances de hautes énergies qui peuvent entrer énergétiquement en coïncidence avec des états liés supportés par le potentiel adiabatique supérieur. La population y est piégée dans le puits de potentiel par le mécanisme de piégeage

vibrationnel (VT, «vibrational trapping») [23], [24], [76]. Plus l'intensité du champ laser est élevée, plus le couplage radiatif non-adiabatique résiduel est faible (car les deux courbes d'énergie potentielle adiabatiques sont énergétiquement éloignées l'une de l'autre) et plus le mécanisme VT est efficace. On voit ainsi comment l'intensité du champ dicte la durée de vie des deux types de résonances dans cet exemple.

Dans le but de contrôler la dynamique de dissociation moléculaire en UV-Vis, on peut jouer sur ces deux mécanismes antagonistes que sont le relâchement de la liaison et le piégeage vibrationnel. Les paramètres de base de contrôle sont alors la fréquence, qui positionne le point de croisement sur le réseau de courbes habillées, et l'intensité crête, qui définit l'ampleur du décroisement des potentiels dans la représentation adiabatique (spatiale).

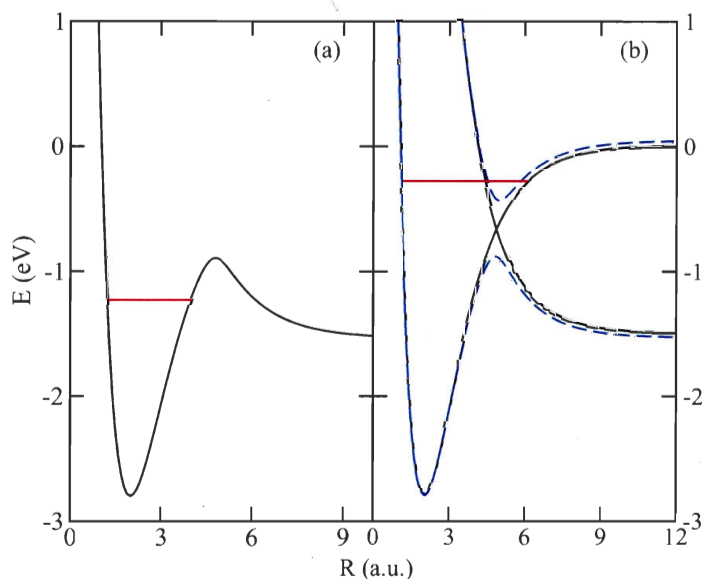


FIG. 2.4 – Exemple de (a) une résonance de forme et (b) une résonance de Feshbach.

Les deux régimes de fréquences précédemment analysés (IR et UV-Vis) réunis donnent lieu à une combinaison des mécanismes de base de la dissociation. On peut imaginer un type de champ laser UV-Vis modulé par une enveloppe sinusoïdale de fréquence de répétition dans l'IR. Le mécanisme DDQ peut être obtenu en synchronisant les mouvements vibrationnels cette fois non pas avec la fréquence de l'onde porteuse (UV-Vis), mais avec celle de l'enveloppe qui se trouve dans l'IR. L'image dynamique qui émerge de cette combinaison IR+UV-Vis est celle d'un réseau de courbes d'énergie potentielle adiabatiques habillées par un champ UV-Vis avec une respiration aux croisements évités

qui se fait avec une fréquence IR. Il y a donc un mélange judicieux d'images à faire : celle indépendante du temps, multiphotonique, de l'habillage par des photons UV-Vis, et celle dépendante du temps, quasi-statique, des fluctuations d'une barrière à la dissociation suivant de près la variation périodique de l'enveloppe. Les mêmes paramètres de base de la dissociation sont en jeu, i.e. la fréquence de l'onde porteuse, définissant le point de croisement des potentiels diabatiques, et l'intensité crête, déterminant l'amplitude du décroisement des potentiels adiabatiques. À ceux-ci s'ajoutent la fréquence de l'enveloppe, impliquant la respiration des potentiels adiabatiques au croisement évité, et la phase absolue de l'enveloppe, permettant une synchronisation du paquet d'ondes avec cette respiration. À noter que la phase absolue de l'onde porteuse ne joue pas un rôle ici dans la synchronisation, car, comme il a été discuté plus haut, les oscillations UV-Vis sont trop rapides par rapport aux mouvements vibrationnels. Le mécanisme DDQ repose ici sur la synchronisation de la dynamique moléculaire avec les oscillations de l'enveloppe et sera sujet de discussion au chapitres 3 et 4.

2.3 Méthode de calculs numériques

La méthodologie utilisée pour les calculs présentés dans cette thèse consiste à diviser le paquet d'ondes nucléaires en deux parties, soient une partie interne (I), à relativement faibles distances internucléaires, où le paquet d'ondes est assujéti en même temps aux forces moléculaires et au champ électrique du laser, ainsi qu'une partie asymptotique (A), à grandes distances internucléaires, où le paquet d'ondes est considéré comme une particule libre effective (les forces intermoléculaires deviennent faibles) forcée par le champ. Le paquet d'ondes nucléaires total se définit ainsi comme

$$\chi(R, t) = \chi^I(R, t) + \chi^A(R, t). \quad (2.80)$$

La région interne est définie par une grille dont la borne supérieure se situe à une distance internucléaire R_{max} . La transition de la région interne à la région asymptotique débute cependant à une distance $R_S < R_{max}$, ce qui permet d'éviter des effets de bord. La valeur de R_S est choisie de telle sorte que les potentiels y soient plats, et qui deviennent aussi, dans le cas de H_2^+ , confondus (i.e. $\varepsilon_g(R > R_S) = \varepsilon_u(R > R_S) = 0$), assurant ainsi que les forces intermoléculaires y soient nulles. La transition entre les deux régions se fait par une fonction de coupure, $f(R)$, telle que

$$\chi^I(R, t) = f(R)\chi(R, t), \quad (2.81a)$$

$$\chi^A(R, t) = (1 - f(R))\chi(R, t), \quad (2.81b)$$

avec

$$f(R) = \begin{cases} 1, & \text{pour } R < R_S \\ 1 - \sin^2\left(\frac{\pi(R-R_S)}{2\sigma}\right), & \text{pour } R_S \leq R \leq R_S + \sigma \\ 0, & \text{pour } R > R_S + \sigma, \end{cases} \quad (2.82)$$

σ étant le paramètre ajustant la rapidité de la transition.

Soit $\hat{U}(t, t_0)$, l'opérateur d'évolution temporelle, solution de l'équation de Schrödinger impliquant l'Hamiltonien total $\hat{H}(t)$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad (2.83)$$

avec condition $\hat{U}(t, t) = \mathbb{1}$, agissant sur le paquet d'ondes nucléaires au temps initial $t = t_0$,

$$\begin{aligned} \chi(R, t) &= \hat{U}(t, t_0) \chi(R, t_0) \\ &= \hat{U}(t, t_0) \chi^I(R, t_0) + \hat{U}(t, t_0) \chi^A(R, t_0), \end{aligned} \quad (2.84)$$

L'évolution temporelle dans chacune des deux régions, interne et asymptotique, demande une propagation du paquet d'ondes sur les courbes d'énergie potentielle électronique. Cette propagation est numérique dans la région interne. Elle est analytique dans la région asymptotique. L'avantage d'une telle méthode où le paquet d'ondes est divisé en deux sections est de pouvoir réduire la taille de la grille spatiale pour la propagation numérique, utilisée seulement là où les forces moléculaires et radiatives sont également fortes, et ainsi réduire le temps de calcul. Les prochaines sous-sections présentent en détails chacun de ces aspects de la méthodologie [77], [78] qui a été implantée dans le code de propagation de paquet d'ondes nucléaire utilisé pour les calculs présentés aux chapitres suivants.

2.3.1 Propagation numérique de paquet d'ondes

Nous considérons typiquement un modèle à une dimension (la rotation est négligée dans ce cas) incluant juste deux états électroniques et décrit dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Ces états seraient $|g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ et $|u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$ pour le cas spécifique de l'ion moléculaire H_2^+ . On doit résoudre les équations couplées pour le mouvement nucléaire de la molécule en interaction avec un champ laser $E(t)$ telles qu'écrites aux Eqs. (2.40a) et (2.40b), où les fonctions d'ondes nucléaires sont ici $\chi_{g(u)}^I(R, t)$. Formellement, la solution à ces équations couplées est

$$\chi_{g(u)}^I(R, t) = \hat{U}(t, 0) \chi_{g(u)}^I(R, 0), \quad (2.85)$$

où l'opérateur d'évolution temporelle sur l'intervalle global $[0, t]$ s'écrit

$$\hat{U}(t, 0) = \hat{T} e^{-(i/\hbar) \int_0^t \hat{H}(t') dt'}, \quad (2.86)$$

avec \hat{T} , l'opérateur d'ordre chronologique qui tient compte du fait que \hat{H} pris à deux temps différents ne commutent pas, i.e. $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$. Pour la résolution numérique, on réécrit ce propagateur sous la forme d'un produit de N opérateurs ordonnés dans le temps en considérant cette dépendance temporelle de l'Hamiltonien. Chacun des propagateurs couvre un intervalle court Δt , avec $N\Delta t = t$, dans lequel on peut supposer que l'Hamiltonien varie très peu, tel que

$$\hat{U}(t, 0) = \prod_{n=1}^N \{e^{-(i/\hbar) \hat{H}(t_n) \Delta t}\}. \quad (2.87)$$

L'idée est maintenant d'exprimer le propagateur en fonction de l'opérateur d'énergie cinétique \hat{T}_N et du potentiel effectif $V(R, t) = V_{NN}(R) + \hat{H}_{el} + \hat{W}(t)$. Sur une tranche de temps de durée Δt , on peut utiliser la factorisation suivante de l'opérateur d'évolution temporelle en trois exponentielles, selon la formule d'opérateur fractionné («split-operator formula») [79],

$$e^{-(i/\hbar) \hat{H}(t_n) \Delta t} \approx e^{-(i/\hbar) V(R, t_n) \Delta t / 2} e^{-(i/\hbar) \hat{T}_N \Delta t} e^{-(i/\hbar) V(R, t_n) \Delta t / 2} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.88)$$

Les termes d'erreur en Δt^3 proviennent de la non-commutativité des opérateurs d'énergie cinétique et potentielle, i.e. $[\hat{T}_N, V(R, t_n)] \neq 0$. Pour s'assurer que cette erreur soit faible, on doit fixer Δt comme une fraction d'un cycle optique du champ laser avec lequel l'ion moléculaire H_2^+ est en interaction. À titre d'exemple, pour un champ de longueur d'onde $\lambda = 2\pi c/\omega = 400 \text{ nm}$, où la période d'un cycle optique est de $T = 2\pi/\omega = 57 \text{ u.a.} = 1.4 \text{ fs}$, on choisira $\Delta t \approx 1 \text{ u.a.} = 0.025 \text{ fs} (25 \text{ as})$. L'intervalle doit aussi être petit devant la période d'oscillation vibrationnelle de l'ion. La fréquence fondamentale harmonique est $\nu = 2123 \text{ cm}^{-1} = 0.0096 \text{ u.a.}$, donc la période vibrationnelle est $T_{H_2^+} = 650 \text{ a.u.} = 15 \text{ fs}$. La valeur de l'intervalle proposé à une unité atomique satisfait alors ces deux conditions.

Chaque exponentielle est ensuite appliquée localement sur la fonction d'onde $\chi_{g(u)}^I$. L'application des termes potentiels se fait en représentation des coordonnées tandis que l'application du terme cinétique se fait en représentation des impulsions. On effectue le passage d'une représentation à l'autre par une transformation de Fourier. On doit particulièrement détailler l'application des termes potentiels dû au fait que le générateur est une matrice dont les éléments hors-diagonaux sont non-nuls. Or, l'exponentielle d'une matrice M ne peut être remplacée par la matrice de l'exponentielle que si M est diagonale. Nous devons donc effectuer un changement de base électronique avant d'appliquer le terme potentiel. Ceci est représenté par la matrice de rotation

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} \cos \eta & \sin \eta \\ -\sin \eta & \cos \eta \end{pmatrix}, \quad (2.89)$$

où η est un angle qui est fonction de R et t_n . Cette nouvelle base diagonalise la matrice V , permettant ainsi d'écrire

$$e^{-(i/\hbar)V(R,t_n)\Delta t/2} = \mathcal{C}(R, t_n)e^{-(i/\hbar)\mathcal{E}(R,t_n)\Delta t/2}\mathcal{C}^{-1}(R, t_n), \quad (2.90)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(R, t_n) &= \mathcal{C}^{-1}(R, t_n)V(R, t_n)\mathcal{C}(R, t_n) \\ &= \begin{pmatrix} \varepsilon_-(R, t_n) & 0 \\ 0 & \varepsilon_+(R, t_n) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.91)$$

qui est effectivement diagonale. On note

$$\begin{pmatrix} \chi_-^I(R, t_n) \\ \chi_+^I(R, t_n) \end{pmatrix} = \mathcal{C}^{-1}(R, t_n) \begin{pmatrix} \chi_g^I(R, t_n) \\ \chi_u^I(R, t_n) \end{pmatrix}, \quad (2.92)$$

les fonctions d'ondes nucléaires supportées par les nouvelles courbes d'énergie potentielle $\varepsilon_-(R, t)$ et $\varepsilon_+(R, t)$. Si l'Hamiltonien varie lentement avec le temps, la base électronique adiabatique engendrée par la matrice de transformation \mathcal{C} sera une bonne représentation de l'évolution temporelle pour le mouvement électronique. Les paquets d'ondes nucléaires évoluent alors sur des courbes d'énergie potentielle $\varepsilon_-(R, t)$ et $\varepsilon_+(R, t)$ qui varient avec le temps. L'Eq. (2.88) s'écrit donc

$$\begin{aligned} e^{-(i/\hbar)\hat{H}(t_n)\Delta t} &\approx \mathcal{C}(R, t_n)e^{-(i/\hbar)E(R,t_n)\Delta t/2}\mathcal{C}^{-1}(R, t_n)\tilde{F}^{-1}e^{-(i/\hbar)\hat{T}_N\Delta t}\tilde{F} \\ &\times \mathcal{C}(R, t_n)e^{-(i/\hbar)E(R,t_n)\Delta t/2}\mathcal{C}^{-1}(R, t_n) + \mathcal{O}(\Delta t^3), \end{aligned} \quad (2.93)$$

où \tilde{F} et \tilde{F}^{-1} sont respectivement les opérateurs de transformation de Fourier direct et inverse, définis par

$$\tilde{F}\psi(R, t_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(R, t_n)e^{-ikR}dR, \quad (2.94a)$$

$$\tilde{F}^{-1}\psi(k, t_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(k, t_n)e^{ikR}dk. \quad (2.94b)$$

2.3.2 Analyse asymptotique

Toute partie des fonctions d'ondes χ_g^I et χ_u^I atteignant R_S avec une valeur critique ϵ au temps t_A est extraite par la fonction de coupure $f(R)$ (Eq. 2.82) pour être incorporée de façon cohérente dans les fonctions d'ondes χ_g^A et χ_u^A . On rappelle que dans la région asymptotique ($R > R_{max}$), les énergies potentielles ε_g et ε_u sont nulles. De plus, dans le cas de H_2^+ , le moment de transition dipolaire entre les deux états électroniques $|g\rangle$ et $|u\rangle$ a la propriété de diverger linéairement en fonction de la distance internucléaire

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \vec{\mu}_{gu}(R) = eR/2, \quad (2.95)$$

e étant la charge élémentaire. On doit résoudre des équations couplées pour le mouvement nucléaire de la forme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_g^A(R, t) = \frac{1}{2M} \hat{p}_R^2 \chi_g^A(R, t) + e \frac{R}{2} E(t) \chi_g^A(R, t), \quad (2.96a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_u^A(R, t) = \frac{1}{2M} \hat{p}_R^2 \chi_u^A(R, t) + e \frac{R}{2} E(t) \chi_u^A(R, t), \quad (2.96b)$$

où $\hat{p}_R = -i\hbar \partial / \partial R$. Définissons

$$\chi_+(R, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_g^A(R, t) + \chi_u^A(R, t)], \quad (2.97a)$$

$$\chi_-(R, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_g^A(R, t) - \chi_u^A(R, t)]. \quad (2.97b)$$

On a alors, des Eqs. (2.96a) et (2.96b),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_+^A(R, t) = -\frac{1}{2M} \hat{p}_R^2 \chi_+^A(R, t) + e \frac{R}{2} E(t) \chi_+^A(R, t), \quad (2.98a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_-^A(R, t) = -\frac{1}{2M} \hat{p}_R^2 \chi_-^A(R, t) - e \frac{R}{2} E(t) \chi_-^A(R, t), \quad (2.98b)$$

c'est-à-dire que les deux nouveaux états $|\chi_{\pm}^A\rangle$ sont régis par une équation de Schrödinger du type particule libre (de masse M et de charge $\pm e/2$) forcée par un champ. Les solutions exactes de ce type d'équations sont des ondes Volkov et sont données par

$$|\chi_{\pm}(t)\rangle = e^{(i/\hbar)\gamma(t, t_A)} e^{(i/\hbar)\beta(t, t_A)\hat{p}_R} e^{\mp(i/\hbar)\alpha(t, t_A)R} |\tilde{\chi}_{\pm}(t, t_A)\rangle, \quad (2.99)$$

avec

$$\alpha(t, t_A) = \frac{e}{2} \int_{t_A}^t dt' E(t'), \quad (2.100a)$$

$$\beta(t, t_A) = \frac{\hbar^2}{M} \int_{t_A}^t dt' \alpha(t', t_A), \quad (2.100b)$$

$$\gamma(t, t_A) = \frac{\hbar^2}{2M} \int_{t_A}^t dt' \alpha(t', t_A)^2, \quad (2.100c)$$

avec, finalement,

$$\frac{1}{2M} \hat{p}_R^2 |\tilde{\chi}_{\pm}(t, t_A)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\chi}_{\pm}(t, t_A)\rangle. \quad (2.101)$$

Soit donc

$$|\tilde{\chi}_{\pm}(t, t_A)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{\hbar}{2M}k^2(t-t_A)} c_{\pm}(k, t_A) |k\rangle dk, \quad (2.102)$$

avec

$$c_{\pm}(k, t_A) = \langle k | \chi_{\pm}^A(t_A) \rangle, \quad (2.103)$$

$|k\rangle$ étant le vecteur propre de \hat{p}_R avec nombre d'onde k ($\langle R|k\rangle = e^{ikR}$). La fonction d'onde nucléaire $|\chi_{\pm}(R, t)\rangle$ s'écrit ainsi

$$\chi_{\pm}(R, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{(i/\hbar)(\hbar k \mp \alpha(t, t_A))R} e^{(i\hbar/2M) \int_{t_A}^t dt' (\hbar k \mp \alpha(t', t_A))^2} c_{\pm}(k, t_A) dk. \quad (2.104)$$

Les fonctions d'ondes $\chi_{g(u)}^A(R, t)$ peuvent être ensuite retrouvées à l'aide des équations (2.97a) et (2.97b).

2.3.3 Paramètres du modèle

Les fonctions définissant les courbes d'énergie potentielle $\varepsilon_g(R)$ et $\varepsilon_u(R)$, ainsi que le moment dipolaire de transition $\mu_{gu}(R)$ sont tirés des travaux de Bungin et Tugov [80]. Les états électroniques sont modélisés par la fonction de Morse

$$\varepsilon_i(R) = D_0 (e^{-2\beta(R-R_e)} - 2t_i e^{-\beta_i(R-R_e)}), \quad (i = g, u), \quad (2.105)$$

avec les paramètres $D_0 = 2.7925$ eV, $\beta = 0.72$ u.a., $R_e = 2.0$ u.a., $t_g = 1.0$ u.a. et $t_u = -1.1$ u.a.. Le moment dipolaire de transition entre les deux états électroniques est modélisé par

$$\mu_{gu}(R) = \begin{cases} \mu + (\mu'/\beta y)(1 - e^{-\beta y(R-R_e)}), & \text{pour } R \leq 12 \text{ u.a.} \\ R/2, & \text{pour } R > 12 \text{ u.a.} \end{cases}, \quad (2.106)$$

avec les paramètres $\mu = 1.07$ u.a., $\mu' = 0.396$ u.a., $y = -0.055$ u.a., alors que β et R_e ont les mêmes valeurs que citées plus haut.

L'état initial correspond à la fonction d'onde vibrationnelle de l'état électronique fondamental de la molécule neutre H_2 supportée par l'état $|g\rangle$ de l'ion moléculaire H_2^+ , qui est, dans l'approximation harmonique,

$$\chi_g(R, 0) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha(R-R_e^{H_2})^2}, \quad (2.107)$$

avec $\alpha = 13.019$ (u.a.)⁻², $R_e^{H_2} = 1.3989$ u.a., et

$$\chi_u(R, 0) = 0. \quad (2.108)$$

Ces fonctions sont discrétisées sur une grille de 2048 points avec $\Delta R = 0.04$ u.a. et $R_{max} = 50$ u.a. dans la région interne. La transition vers la région asymptotique se fait lorsque le paquet d'ondes atteint la valeur seuil $\epsilon = 10^{-5}$ u.a.^{-1/2} à la distance internucléaire $R_S = 34$ u.a.. La propagation de la partie asymptotique se fait sur une grille de 4096 points (avec une même valeur de ΔR) afin de d'accroître la résolution dans l'espace des impulsions.

2.3.4 Observables

Une fois les composantes χ_g et χ_u du paquets d'ondes générées au temps t , différentes observables peuvent être calculées. Nous nous intéressons ici particulièrement à deux types.

Probabilité de survie

La projection de χ_g^I sur les états vibrationnels v (sans champ), supportés par le potentiel $\varepsilon_g(R)$ associé à l'état lié $|g\rangle$, donne la population instantanée sur cet état

$$p_v(t) = \frac{|\langle v|\chi_g^I(t)\rangle|^2}{\langle \chi_g^I(t)|\chi_g^I(t)\rangle + \langle \chi_u^I(t)|\chi_u^I(t)\rangle}, \quad (2.109)$$

renormalisée par la population totale des deux états électroniques. La somme de ces populations vibrationnelles individuelles définit la probabilité de survie, i.e. la probabilité totale que l'ion moléculaire demeure dans un état vibrationnel lié au temps t , P_b (b pour «bound»),

$$P_b(t) = \sum_v p_v(t), \quad (2.110)$$

qui est complémentaire à la probabilité de dissociation

$$P_b(t) = 1 - P_{diss}(t). \quad (2.111)$$

Énergie cinétique des fragments

Le spectre d'énergie cinétique des fragments est calculé à partir du paquet d'ondes dans la région asymptotique en représentation des impulsions,

$$S_{g(u)}(E, t_f) = s_{g(u)}(k = +\sqrt{2ME}, t_f), \quad (2.112)$$

où

$$s_{g(u)}(k, t_f) = |\langle k|\chi_{g(u)}^A(t_f)\rangle|^2 \quad (2.113)$$

est le contenu en impulsion du paquet d'ondes nucléaire asymptotique, au temps final, t_f . $|k\rangle$ dénote l'onde plane $\langle R|k\rangle \propto e^{ikR}$ de vecteur d'onde k et M est la masse réduite de l'ion moléculaire. Le spectre d'énergie cinétique relative totale, $S(E, t_f)$, est la somme de $s_g(E, t_f)$ et $s_u(E, t_f)$.

Chapitre 3

Représentation Floquet de l'effet de la phase absolue du champ

Floquet representation of absolute phase and pulse shape effects on laser-driven molecular photodissociation

T. T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid ,
Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec, Canada G1K 7P4
and O. Atabek
Laboratoire de photophysique moléculaire, Bâtiment 213, Campus d'Orsay 91405,
Orsay, CEDEX, France

3.1 Résumé

En utilisant une reformulation récente de la théorie Floquet [S. Guérin, and H. R. Jauslin. *Adv. Chem. Phys.* **125**, 1 (2003)], nous discutons du rôle dynamique de la phase absolue dans le processus de photofragmentation de molécules soumises à des impulsions laser. Nous démontrons comment la dépendance des états Floquet sur la phase absolue est reliée à la complexité du schéma de la molécule habillée et au caractère multiphotonique de la dynamique moléculaire. La théorie générale est appliquée à l'étude de

¹Aussi à Defence R and D Canada-Valcartier, Energetic Materials, Val-Bélair, Québec, Canada.

la photodissociation de H_2^+ dans un champ laser périodique de $\lambda = 400 \text{ nm}$, répété artificiellement par une fréquence infrarouge. La dépendance de la dynamique sur la phase de l'enveloppe de l'impulsion est mise en évidence par un effet précédemment identifié comme l'arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, «dynamical dissociation quenching»)[F. Châteauneuf *et al.*, *J. Chem. Phys.* **108**, 3974 (1998)] et sur les spectres d'énergie cinétique des photofragments. Ces spectres nous permettent d'évaluer le contenu Floquet de la dynamique, i.e. son caractère multiphotonique par rapport à la fois à la fréquence de l'onde porteuse, donnant naissance au mécanisme de relâchement de la liaison (BS, «bond-softening»), et à la fréquence modulatrice infrarouge. La synchronisation de la modulation de l'impulsion avec les mouvements du paquet d'ondes gouverne l'effet DDQ dans ce cas d'excitation ultraviolette-visible pulsée.

3.2 Abstract

Using a recent reformulation of Floquet theory[S. Guérin, and H. R. Jauslin. *Adv. Chem. Phys.* **125**, 1 (2003)], we discuss the dynamical role of the absolute phase in the photofragmentation of molecules subjected to laser pulses. We show how the dependence of Floquet states on an absolute phase is related to the complexity of the dressed molecular scheme and to the multiphoton character of the molecular dynamics. The general theory is applied to the study of the photodissociation of H_2^+ in a 400 nm periodic laser pulse, repeated with a frequency lying in the IR. The dependence of the dynamics on the phase of the pulse envelope is highlighted through an effect previously called dynamical dissociation quenching (DDQ)[F. Châteauneuf *et al.*, *J. Chem. Phys.* **108**, 3974 (1998)] and through photofragment kinetic energy spectra. These spectra allows us to map out the Floquet content of the dynamics, i.e., its multiphoton character both with respect to the carrier-wave frequency, which gives rise to the usual bond-softening mechanism, and with respect to the pulse modulation frequency in the IR. The synchronization of this pulse modulation with the wave packets motion governs the DDQ effect in this UV-visible pulsed excitation case.

3.3 Introduction

In the infrared (IR) spectral range, the laser-induced dynamics of molecular motions strongly depends on the absolute phase of the laser field [25], [26], [27], and the comparable timescales of the field and molecular vibrational motions affords a relative control of the molecular dynamics by a proper synchronization between the two oscil-

latory motions. The same effect operating on the much shorter attosecond timescale allows control of electronic wave packet motions in intense-field ionization and constitutes the basis of recently proposed schemes to measure and control carrier-envelope phases of few-cycle laser pulses [81], [82], [46], [83], [45], [84], [85], [86]. For a diatomic molecule like H_2^+ , the control scheme in the IR alluded to above is one of the molecular dissociation and was called the dynamical dissociation quenching (DDQ) effect [25], [26], [27]. It has been extensively studied in our previous works, where we took care to distinguish it from the vibrational trapping (VT) effect which, for a ultraviolet-visible (UV-Vis) field, is associated with the Floquet, dressed picture, and always appears as complementary to the bond-softening (BS) effect [64], [7], [87], [22].

In this paper, we analyze the dynamics of dissociation of H_2^+ in an intense, ultra-short UV-Vis pulse that is represented by a time-periodic function with a (repetition) frequency lying in the IR range. We demonstrate that control of the molecular dissociation induced by the laser excitation, one that is reminiscent of the IR DDQ effect, can be obtained not by varying the parameters of the carrier-wave, such as its absolute phase or its frequency, as illustrated previously [25], [26], [27], but by adjusting those of the ultrashort pulse shape, in particular the absolute phase of the pulse envelope and the functional form of this envelope.

That a DDQ-type effect can be obtained by synchronizing the molecular motions with the pulse envelope, rather than with carrier-wave oscillations, has also recently been found experimentally, with the carrier-wave frequency remaining in the IR range ($\lambda = 800 \text{ nm}$) [49]. This experimental confirmation of the mechanism of the DDQ effect is most encouraging, although it appears to reflect a synchronization of the molecular motion not with the carrier-wave *per se*, but with a modulation of its oscillations, a modulation which also occurs on a timescale corresponding to an IR frequency. A similar synchronization is responsible for the phenomena reported here. However, in the present work, the carrier-wave frequency lying in the UV-Vis range implies that the dissociation dynamics can be understood in terms of the photon-dressed or Floquet picture and the VT channels that accompany the BS ones can also be operative over and beyond the DDQ effect. It is the aim of the present paper to explore how one can understand the origin of the carrier-envelope phase dependence within the Floquet representation. It turns out that because the pulse shape function is time periodic, it is possible to refer to the Floquet formalism for a partial comprehension of these dynamical effects. In particular, a qualitative understanding of the conditions that would give rise to a strong absolute phase effect can be obtained by using an interesting recent reformulation of Floquet theory [38]. We will first review this formulation in Section 3.4, before presenting and discussing in Section 3.5 the results of wave packet simulations of the dissociation dynamics of H_2^+ under a femtosecond UV-Vis pulse.

3.4 Floquet theory of laser absolute phase effects

3.4.1 Case of a cw field

Consider a periodic Hamiltonian of the form

$$\begin{aligned}\mathcal{H}(t) &:= H(\delta + \omega t) = H_0 + \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t), \\ \vec{E}(t) &= \vec{\epsilon} E_0 \cos(\omega t + \delta),\end{aligned}\tag{3.1}$$

$\vec{\mu}$ and $\vec{E}(t)$ being, respectively, the molecular system's dipole moment and the electric-field vector of a cw (continuous-wave) laser linearly polarized along the unit vector $\vec{\epsilon}$. To fix the ideas, we shall consider

$$H_0 = T_N + \epsilon_g(R)|1\rangle\langle 1| + \epsilon_u(R)|2\rangle\langle 2|,\tag{3.2}$$

corresponding to a two-state model of H_2^+ , $|1\rangle$ being the ground electronic state $^2\Sigma_g^+$ of (nuclear-position R-dependent) energy ϵ_g and $|2\rangle$, the first excited state $^2\Sigma_u^+$ of energy ϵ_u . In this case,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{12}(R)|1\rangle\langle 2| + h.c.\tag{3.3}$$

with

$$\vec{\mu}_{12}(R) = \langle ^2\Sigma_u^+ | \vec{r} | ^2\Sigma_g^+ \rangle, \quad |\vec{\mu}_{12}(R)| \stackrel{R \rightarrow \infty}{\approx} R/2,$$

denoting the transition dipole momentum connecting those two states, \vec{r} being the position vector of the electron.

In the spirit of the Floquet formalism of Ref. [38], the absolute phase, $\delta \in [0, 2\pi]$, of the carrier-wave is considered a dynamical variable with conjugate momentum $p_\delta = -i\partial_\delta$ (atomic units are used throughout this paper) acting in the space of square integrable functions of δ . Then, the Hamiltonian of Eq. (3.1) can be read as the result of a simple unitary transformation, a translation of δ by ωt :

$$H(\delta + \omega t) = e^{+i\omega t p_\delta} H(\delta) e^{-i\omega t p_\delta}.\tag{3.4}$$

Applying the same (time-dependent) transformation to the time- and δ -dependent state $|\Psi, t, \delta\rangle$, i.e., substituting

$$|\tilde{\Psi}, t, \delta\rangle = e^{-i\omega t p_\delta} |\Psi, t, \delta\rangle\tag{3.5}$$

into the Schrödinger equation

$$H(\delta + \omega t)|\Psi, t, \delta\rangle = i \frac{\partial |\Psi, t, \delta\rangle}{\partial t},\tag{3.6}$$

one obtains

$$K(\delta)|\tilde{\Psi}, t, \delta\rangle = i\frac{\partial|\tilde{\Psi}, t, \delta\rangle}{\partial t}, \quad (3.7)$$

where

$$K(\delta) = H(\delta) - ie^{+i\omega t p_\delta} \frac{\partial e^{-i\omega t p_\delta}}{\partial t} = H(\delta) + \omega p_\delta. \quad (3.8)$$

This new Hamiltonian is time independent and can be seen as the equivalent of the Floquet Hamiltonian in this representation. Its eigenstates $|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle$, defined by

$$K(\delta)|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle = E|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle, \quad (3.9)$$

can be expanded in the momentum (p_δ) representation, spanned by the plane waves $e^{in\delta}$, $n \in \mathbb{Z}$:

$$|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\delta} |\varphi_E, n\rangle. \quad (3.10)$$

This gives rise to a set of coupled equations for $|\varphi_E, n\rangle$ which are exactly of the same form as obtained in the standard formulation [72], [71], [88] when one applies the Floquet theorem to the original time-dependent and periodic problem, Eq. (3.6). For the two-state model of H_2^+ defined above, writing

$$|\varphi_E, n\rangle = \chi_g^E(R, n)|1\rangle + \chi_u^E(R, n)|2\rangle, \quad (3.11)$$

the coupled equations are

$$(H_0 + n\hbar\omega - E)|\varphi_E, n\rangle + \frac{1}{2}\mu E_0 [|\varphi_E, n+1\rangle + |\varphi_E, n-1\rangle] = 0 \quad (3.12)$$

or, in terms of the nuclear amplitudes $\chi_{g(u)}^E(R, n)$ of Eq. (3.11),

$$\begin{aligned} [T_N + \epsilon_g(R) + n\hbar\omega - E]\chi_g^E(R, n) + \frac{1}{2}\mu E_0[\chi_u^E(R, n+1) + \chi_u^E(R, n-1)] &= 0, \\ [T_N + \epsilon_u(R) + (n\pm 1)\hbar\omega - E]\chi_u^E(R, n\pm 1) + \frac{1}{2}\mu E_0[\chi_g^E(R, n) + \chi_g^E(R, n\pm 2)] &= 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Fig. 3.1 presents the network of potential energy curves or potential energy surfaces (PES's) $\epsilon_{g(u)}(R)$ associated with the two electronic states of H_2^+ dressed by integral numbers n , $n \pm 1$ of photons. They define the channels supporting the coupled nuclear amplitudes $\chi_g^E(R, n)$, $\chi_u^E(R, n \pm 1)$.

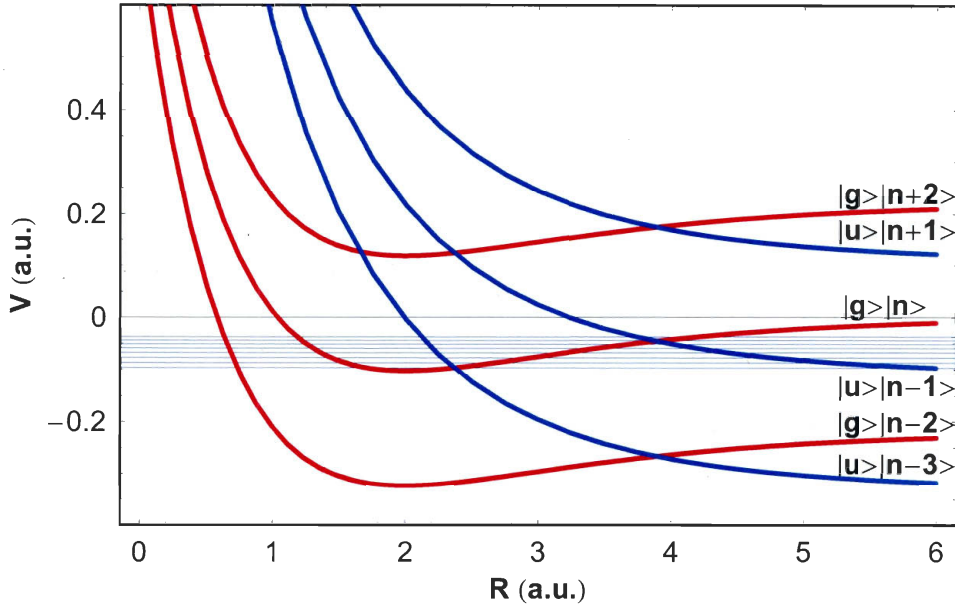


FIG. 3.1 – Network of dressed PES's of the two-state H_2^+ ion showing the dispositions of field-free vibrational states (horizontal lines) relative to the 1λ and $3\lambda = 400\text{ nm}$ -photon crossings of the curves associated with the $|\sigma_{g(u)}\rangle|n\rangle = |g(u)\rangle|n\rangle$ manifolds.

In this reformulation of the Floquet approach, $|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle$ is the Floquet wave function in the δ (coordinate) representation while $|\varphi_E, n\rangle$ is one in the p_δ representation. Since the dynamics - i.e., an arbitrary time-dependent state, $|\Psi, t, \delta\rangle$ - can be expanded in the basis of the eigenstates $|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle$ of $K(\delta)$ [cf. Eqs. (15) and (17) of [38]], a strong δ dependence of these eigenstates would directly translate into a strong dependence of the dynamics on the absolute phase of the field (here the carrier-wave). On the contrary, a weak δ dependence of $|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle$ will correspond to a weak absolute phase effect on the dynamics. Now, the degree of δ dependence of $|\tilde{\Psi}_E, \delta\rangle$ in turn reflects the localized-delocalized character of the Floquet states in the reciprocal p_δ space - i.e., in the photon-number representation². Thus, whether or not the dynamics depends on the absolute phase can ultimately be related to the multiphoton character of the Floquet states.

Two limiting situations can be identified at the outset, where the dynamics can be described in terms of a single state, depending on the relative magnitude of the field frequency with respect to a characteristic frequency ω_0 of the material system. More specifically, for the system under consideration in this paper, ω_0 will be the ground-state vibrational frequency of the molecule. First, in a high-frequency regime $\omega \gg \omega_0$, the Floquet scheme will be very sparse, and couplings which connect different Floquet blocks will be negligible. The Floquet states will then be highly localized in the p_δ

²The conjugation phase/photon-number is the same as underlying the construction on photon phase states (see ref. [89]).

representation, corresponding to delocalized wave functions in the δ representation. The consequence of this will be that the dynamics would not depend on the absolute phase of the field³. The second limit is that of a low-frequency field, $\omega \ll \omega_0$, where an adiabatic approximation, defined by the eigenstates of $H(\delta) = \lim_{\omega \rightarrow 0} K(\delta)$, will be valid, corresponding to the well-known quasistatic limit. In this case, the Floquet states will be strongly delocalized in the p_δ representation or photon-number representation; i.e., they will strongly depend on δ . In fact, they are as strongly dependent on δ as $H(\delta)$ and we expect this dependence to increase with the field intensity.

We are more likely to be faced with intermediate situations, where several zeroth-order Floquet basis states may take part in the dynamics, depending on their energy separations and couplings. For example, for ω lying in the UV-Vis range ($\omega > \omega_0$, but ω is of the same order of magnitude as an electronic transition frequency) and for field intensity in the $I = 10^{12}$ - 10^{14} W/cm² range, the understanding of the ATD (above threshold dissociation) dynamics for H_2^+ (BS and VT) requires a few blocks (Floquet blocks) in the Floquet representation of Fig. 3.1[64]. This denotes a relatively localized distribution of n , the photon number, and implies correspondingly a delocalized distribution in δ , hence, a weak dependence of the ATD dynamics on the absolute phase of the UV-Vis field. On the other hand, as illustrated in previous works [25], [26], [27], the DDQ effect in the IR range (where $\omega \simeq \omega_0$) reflects a highly multiphoton dynamics - i.e., an extensive interblock mixing in the Floquet representation. In this case, the sum on the right-hand side of Eq. (3.10) covers a large range of n , corresponding to localized Floquet wave functions in δ space, and the dynamics is sensitive to the field's absolute phase.

3.4.2 Case of a pulsed field

Consider now a UV-Vis carrier field modulated by a periodically repeated pulse envelope - more specifically, a time-dependent laser electric field of the form

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon}E_0 \left[\cos(\Omega t + \theta) + \gamma \cos(2\Omega t + 2\theta + \phi) \right] \cos(\omega t + \delta). \quad (3.14)$$

This field contains three "absolute" phase angles, (δ , θ , and ϕ), with respect to which we wish to examine the sensitivity of the dynamics. By varying γ , one can vary the pulse shape, as this is defined by the envelope function

$$f(t) = E_0 \left[\cos(\Omega t + \theta) + \gamma \cos(2\Omega t + 2\theta + \phi) \right], \quad (3.15)$$

³The very weak phase dependence in the high frequency limit has been demonstrated in Ref. [38] using superconvergent perturbation technique.

while E_0 governs the maximum intensity of the field and ω the carrier-wave oscillations in UV-Vis range, the absolute phase of which is δ . The frequency of repetition of the pulse in the IR range is Ω , and the periodic pulse train starts at a time governed by the absolute phase θ of the envelope function. The second term of the pulse shape function of Eq. (3.15) corresponds to the second harmonic of Ω , and ϕ introduces a phase shift between the Ω and 2Ω components of the pulse envelope. In this paper, we will restrict our study to two different pulse shapes : one corresponding to $\gamma = 0$ and referred to as the "symmetric" (S) pulse shape and one associated with $\gamma = 0.5$ with $\phi = \pi/2$, defining what we call the "asymmetric" (A) pulse shape. As illustrated in [49], the S pulse train can be obtained experimentally from the beating of two cosine waves with frequencies $\omega_1 = (\omega + \Omega)/2$ and $\omega_2 = (\omega - \Omega)/2$. Likewise, the A pulse results from the beating of four cosine waves, the two waves that are already present in the S pulse train plus the two components with frequencies $(\omega \pm 2\Omega)/2$ and phases $(2\theta + \phi \pm \delta)/2$. For $\gamma = 0.5$, these two components carry a quarter of the intensity of the two first components (which alone constitute the S pulse train). The choice of the simple, explicitly periodic pulse train is made deliberately to avoid clustering the Floquet scheme considered below with too many frequency components as would be expected for more complicated pulse trains. For example, an attosecond pulse train will inevitably involve a large number of high-frequency components. The differences between the two S and A pulse shapes described above are illustrated in Fig. 3.2.

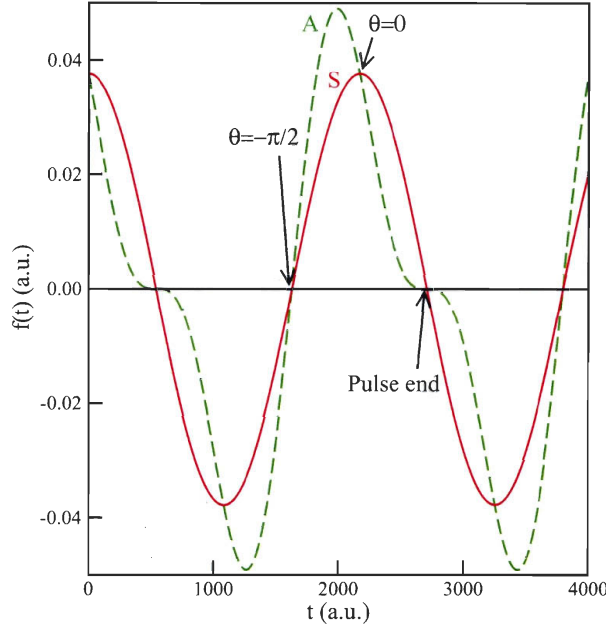


FIG. 3.2 – Profiles of the "symmetric" (S) pulse shape (solid line) ($\gamma = 0$ in Eq. (3.15)) and of the "asymmetric" (A) pulse shape (dashed line) $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ and $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. The arrows indicate the starting and ending points of the pulses, as they actually are considered in this work, for two values of the absolute phase, $\theta = 0$ and $\theta = -\pi/2$, of the S and A pulse envelopes.

The same developments as given above for a cw field can be made for this case of a periodic pulse train. To this end, consider a general Hamiltonian of the form

$$\begin{aligned}
 H(\delta + \omega t, \theta + \Omega t, \phi + 2(\Omega t + \theta)) &= H_0 + \mu E_0 \cos(\omega t + \delta) \\
 &\quad \times \left\{ \cos(\Omega t + \theta) + \gamma \cos[2(\Omega t + \theta) + \phi] \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

In the spirit of the above construction, the three phase angles δ , θ , and ϕ are considered to be dynamical variables, and the generalization of Eq. (3.4) involves three unitary transformations, denoting a translation of δ by ωt , and of ϕ by θ which in turn is

translated by Ωt :

$$H(\delta + \omega t, \theta + \Omega t, \phi + 2(\Omega t + \theta)) = e^{+i\Omega t p_\theta} e^{+2i\theta p_\phi} e^{+i\omega t p_\delta} H(\delta, \theta, \phi) e^{-i\omega t p_\delta} e^{-2i\theta p_\phi} e^{-i\Omega t p_\theta} \quad (3.17)$$

Accordingly, the Hamiltonian in the Floquet representation is

$$K(\delta, \theta, \phi) = H(\delta, \theta, \phi) + \omega p_\delta + \Omega(p_\theta + 2p_\phi) \quad (3.18)$$

and it can immediately be noted that in the limit $\Omega/\omega_0 \rightarrow 0$, corresponding to a cw field of frequency ω , this three-color Floquet Hamiltonian reduces to the form given in Eq. (3.8) for a monochromatic field.

The exact eigenstates of $K(\delta, \theta, \phi)$ is now expanded in the three-dimensional (3D) momentum-space $(p_\delta, p_\theta, p_\phi)$ representation⁴

$$|\tilde{\Psi}_E, \delta, \theta, \phi\rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} e^{in\delta} e^{im\theta} e^{il\phi} |\varphi_E, n, m, l\rangle \quad (3.19)$$

and the Floquet wave functions $|\varphi_E, n, m, l\rangle$ in the reciprocal representation associated with the three momenta p_δ, p_θ , and p_ϕ satisfy a set of coupled equations of the form

$$\begin{aligned} & \left[H_0 + n\hbar\omega + m\hbar\Omega + 2l\hbar\Omega - E \right] |\varphi_E, n, m, l\rangle \\ & + \frac{1}{2}\mu E_0 \left[|\varphi_E, n+1, m+1, l\rangle + |\varphi_E, n+1, m-1, l\rangle + |\varphi_E, n-1, m-1, l\rangle \right. \\ & + |\varphi_E, n-1, m+1, l\rangle + \gamma \left(|\varphi_E, n+1, m, l+1\rangle + |\varphi_E, n+1, m, l-1\rangle \right. \\ & \left. \left. + |\varphi_E, n-1, m, l-1\rangle + |\varphi_E, n-1, m, l+1\rangle \right) \right] = 0 \quad (3.20) \end{aligned}$$

With $\gamma = 0$, the coupled equations become diagonal with respect to l - i.e., in the (p_ϕ) representation - and this implies that the dynamics is independent of ϕ , as expected. The problem then reduces to a two-dimensional one, involving but the δ and θ phase angles. In this case, we expect that if ω is in the UV-Vis range, then, provided that the laser intensity remains in the $10^{12} - 10^{14} \text{ W/cm}^2$ range, the dynamics will be insensitive to variations of the carrier-wave absolute phase, δ . In contrast, it will exhibit a significant dependence on θ (the absolute phase of the cosine envelope function), if Ω is comparable to ω_0 , exactly as in the case of the DDQ effects in the cw IR field mentioned above. This means that a DDQ-type effect can also be obtained by synchronizing the wave packet motions with the rising and falling pulse envelope. It is instructive to contrast the Floquet scheme associated with the frequency of an IR carrier-wave (i.e., with the known IR DDQ effects) and the one for the present case. In the case of the IR

⁴Note that in the untransformed representation, Eq. (3.10) and the coupled Eq. (3.21) correspond to the generalized Floquet ansatz of ref. [88].

DDQ effect, the dressing by the carrier-wave frequency gives rise to low-photon-order crossings at very large values of the internuclear distance R . The wave packet localized at smaller R can have access to these low-photon-order dissociative channels only by traversing the dense network of multiphoton crossings which bridges the small- R to the large- R region. Also, as noted above [Eq. (3.8)], the Floquet Hamiltonian $K(\delta)$ tends to the instantaneous Hamiltonian $H(\delta)$ in the low-frequency limit - i.e., $\omega/\omega_0 \rightarrow 0$. This is related to the fact that the IR DDQ effect is governed by time-dependent potential energy curves obtained by diagonalizing $H(\delta)$, which corresponds to the instantaneous Hamiltonian $H(\delta + \omega t)$ in the original referential frame. In the present case, the dressing by the carrier-wave frequency (ω dressing), which lies in the UV-Vis range, gives rise to low photon-order crossings at small R ($R_c \approx 3$ a.u. for $\omega = 400$ nm). Superimposed on this dressed network associated with ω , one now finds a dense network connected with the much smaller frequency of the repeating pulse envelope ($\Omega = \omega/40$) which also adds new couplings,

$$|g, n, m\rangle \longleftrightarrow |u, n \pm 1, m \pm 1\rangle,$$

so that the relative simple scheme associated with the sparse Floquet network due to the ω dressing as shown in Fig. 3.3(a) becomes the intricated scheme shown in Fig. 3.3(b). Nevertheless, the dissociation dynamics remains one of BS through low- ω -photon-order crossings. Moreover, in the limit $\Omega/\omega_0 \rightarrow 0$, $K(\delta, \theta) \rightarrow H(\delta, \theta) + \omega p_\delta$ - i.e., the same Floquet Hamiltonian as obtained when the molecule is dressed by just the UV-vis carrier-wave frequency ω . Hence, the DDQ-type effect expected in this case obviously has a different dynamical origin as compared to the previously studied IR DDQ effect : What matters now is the synchronization of the wave packet with the time-dependent BS barrier, or energy gap, opened up at the one- and three-photon crossings in the ω -dressing scheme (We shall call these the one- and three- ω -photon crossings). Turning to the case $\gamma \neq 0$, it is clear that the above conclusions will still hold concerning the sensitivity with respect to δ and θ . Furthermore, a strong dependence on ϕ is also expected, corresponding to a strong pulse shape effect on the dynamics.

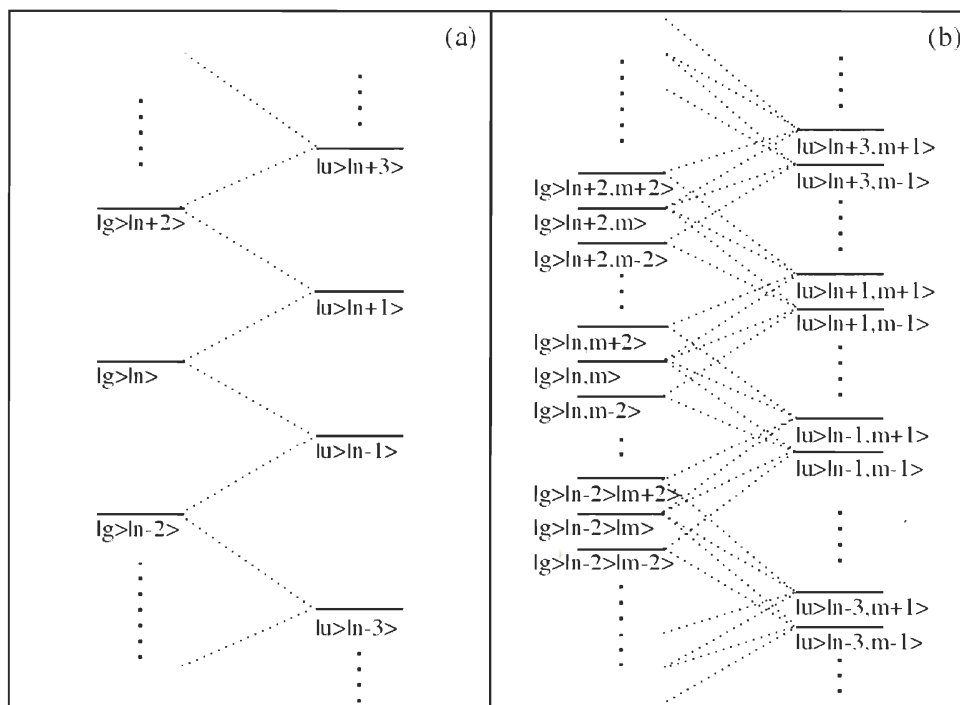


FIG. 3.3 – Molecular states dressed by (a) a cw UV-Vis field, (ω -dressing), n being the photon quantum number, and by (b) the same field but modulated by a periodic envelope of frequency $\Omega = \omega/40$, showing how the dressed network of panel (a) is enriched by the dense network associated with Ω which also adds new couplings (the photon number n is associated with the carrier-wave while m is associated with the periodic symmetric pulse modulation).

3.5 Numerical illustrations : DDQ effect in the UV-Vis

3.5.1 Model and methodology

The two-state model for H_2^+ , described by the field-free Hamiltonian H_0 of Eq. (3.2), is the same as used in previous works [25], [26], [27] : The R -dependent energies of the electronic states $|1\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ and $|2\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$ as well as the dipole transition

moment connecting them are taken from [80]. For simplicity, and to concentrate on the absolute phase effects, we consider a one-dimensional model obtained by neglecting the molecular overall rotational motions. The nuclear kinetic energy operator found in Eq. (3.2) is then purely radial. The time-dependent Schrödinger equation written in the form

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} = \left\{ T_N + \begin{pmatrix} \epsilon_g(R) & 0 \\ 0 & \epsilon_u(R) \end{pmatrix} + \mu_{12}(R) E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

is solved stroboscopically, by applying, over small time slices ($\delta t = 2 \text{ a.u.}$) into which the laser pulse duration is subdivided, the well-known third-order split-operator formula [79], with kinetic energy exponential operators evaluated in momentum representation and potential operators evaluated in the coordinate (R) representation. Passage from one to the other representation is achieved by a fast-Fourier-transform algorithm.

As done in previous works [25], [26], [27], the wave packets ($\chi_{g(u)}(R, t)$) are split into two parts : an inner part, $[\chi_{g(u)}^I(R, t)]$, localized in the internal region of the coupled PESs, where the Hellmann-Feynman forces are important, and an outer part, $[\chi_{g(u)}^A(R, t)]$, defined in the asymptotic region of the PES's. The inner part is propagated numerically using the split-operator algorithm as described above, while the outer part is propagated analytically, by projections onto Volkov-type of states, since the laser-driven dynamics of the asymptotic wave packets is equivalent to that of a laser-driven free particle [78], [77].

The laser field has already been described in Eq. (3.14), representing a UV-Vis carrier field modulated by a periodically repeated pulse IR envelope. The dynamics starts at $t = 0$, and the field amplitude at this moment of time is determined by the value of the phase θ . For instance, when $\theta = 0$, the dynamics begins with a maximum field amplitude, whereas for $\theta = -\pi/2$ the dynamics starts at zero field intensity (as is explicitly shown in Fig. 3.2). The wave packets are propagated until the field amplitude reaches zero for the first time after the beginning of the excitation. The laser field is then turned off, and the propagation continues freely. The total duration of the pulse so defined depends on θ , so that for the case of $\theta = 0$ it will be $T/4$, where $T = 2\pi/\Omega$. At $t=0$, an initial wave packet is supposed to be created on the ground state ${}^2\Sigma_g^+$ of H_2^+ by a vertical promotion of the vibrational state $v = 0$ of H_2 , the so-called Franck-Condon transition. We also consider other situations where the system is initially prepared in specific vibrational states (v states) of H_2^+ .

At the end of each time slice, once the wave packet components χ_g and χ_u have been generated, various observables can be calculated. The first of these is P_b , the probability

that the system remains in any bound state supported by the ground-state manifold, and is the sum of all P_v , the probability to find the system in a field-free vibrational state $|v\rangle$ of the ion :

$$P_v(t) = \frac{|\langle v|\chi_g(t)\rangle|^2}{\langle\chi_g(t)|\chi_g(t)\rangle + \langle\chi_u(t)|\chi_u(t)\rangle}, \quad (3.22)$$

$$P_b(t) = \sum_v P_v(t). \quad (3.23)$$

The second observable of interest is the kinetic energy spectrum of photodissociated fragments. This is obtained from the momentum content of the asymptotic wave packets which can be followed in time through the two channels relative-momentum distributions

$$f_{g(u)}(k, t) = |\langle k|\chi_{g(u)}^A(t)\rangle|^2, \quad (3.24)$$

where $|k\rangle$ denotes the plane wave $\langle R|k\rangle \propto e^{ikR}$ of wavevector k and $\chi_{g(u)}^A(R, t)$ is, in the coordinate representation, the outer (asymptotic) part of the wave packet on the indicated channel.

The time-resolved fragment-relative kinetic energy distributions are defined by

$$F_{g(u)}(E, t) = f_{g(u)}(k = +\sqrt{2ME}, t) \quad (3.25)$$

simply, ignoring the usual density-of-states factor. The total time-resolved kinetic energy spectra is the sum of $F_g(E, t)$ and $F_u(E, t)$.

3.5.2 Results

ATD-type kinetic energy spectra

We first discuss the typical fragments kinetic energy (KE) spectra resulting from the dissociation of H_2^+ under a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega = 400 \text{ nm}$ and $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ field. In panel (c) of Fig. 3.4 we show the spectra obtained at $t = t_f$ for $\delta = 0$, $\theta = -\pi/2$ and for the two pulse shapes described above, namely the "symmetric" (S) one, with $\gamma = 0$, and $\phi = 0$ and the "asymmetric" (A) one, with $\gamma = 0.5$ and $\phi = \pi/2$. In panel (a), we reproduce the part of the Floquet scheme that is relevant for the interpretation of these results, consisting of a single block in which the one-photon crossing associated with the carrier-wave frequency ω is highlighted, along with a number of new dissociative channels opened up by the further dressing by Ω . Panel (b) is an inset which zooms

in on this one- ω -photon crossing region to show the configurations of adiabatic dressed PES's in this region and illustrates the main adiabatic pathways to dissociation. The two spectra in panel (c) both exhibit a main peak centered at 1.5 – 1.7 eV. Were the carrier-wave (of frequency ω) not modulated by the periodic envelope (of frequency Ω), this would readily be recognized as the kinetic energy of H^+ fragments dissociated on the usual one-photon BS channel, which we would write as

$$|g, n\rangle \longrightarrow |u, n - 1\rangle.$$

Here, this would correspond to the main adiabatic pathway shown in the inset of panel (b) and would rather read

$$|g, n, m\rangle \longrightarrow |u, n - 1, m - 1\rangle,$$

in the case of the S pulse, and

$$|g, n, m, l\rangle \longrightarrow |u, n - 1, m - 1, l - 1\rangle,$$

in the case of the A pulse. No noticeable structure is found in both spectra at larger kinetic energy other than the lower-amplitude (secondary) peaks found on the high energy wing of the main structure. Particularly well resolved for the S pulse, these peaks are equally separated by about 0.15 eV, which, in the case of the S pulse, corresponds to the separation between two adjacent levels $|u, n - 1, m + 1\rangle$ and $|u, n - 1, m - 1\rangle$, and are readily identified with fragments dissociated on the one-[carrier-wave (ω)] photon BS channel, further dressed by the frequency Ω of the repeating pulse envelope. Qualitatively, the general traits shown explicitly in the kinetic energy spectra of Fig. 3.4 for the single value $\theta = -\pi/2$ are found for other values of θ . These common traits establish clearly that the dissociation occurs mainly via the one- ω -photon pathways of the dressed molecule or Floquet representation. In fact, we observed that when the envelope absolute phase is varied, strong variations were found only in the overall amplitude (i.e., in the scale of the ordinate in the spectra) of the spectral features, and in the degree of resolution of the fine structures, reflecting the existence of new dissociative pathways opened up by the Ω dressing.

To further analyze the above results, we have repeated the calculations starting from a pure vibrational state of the ion (identified by a vibrational quantum number v) itself as an initial state. The results, illustrated in Fig. 3.5, show that, except for $v = 0, 1$, all v states give rise qualitatively to a KE spectrum of the same form as shown in Fig. 3.4. The lower vibrational states give rise to a very weak overall dissociation yield, with a main signal in the KE spectrum at the two- ω -photon channel and much weaker, secondary ones at the one- and three-photon channels (note the different vertical scales in the various panels of Fig. 3.5). This indicates that the dissociation proceeds through the multiphoton ATD mechanism. For ease of comparison, the last panel of Fig. 3

recalls the kinetic energy spectra of Fig. 3.4, associated with the coherent superposition of v states prepared at time $t = 0$ by the vertical promotion of the ground vibrational state of the parent molecule H_2 . This Franck-Condon (FC) transition populates mainly the $v = 2 - 4$ vibrational states of the ion. Owing to their low FC factors, the higher v states contribute more weakly to the total signal, while the $v = 1$ state, which has an appreciable FC factor, gives rise to a too weak signal to be noticeable in the total spectrum.

The main conclusion that can be made by examining the results of Figs. 3.4 and 3.5 is that the dissociation dynamics is best described in terms of the single block Floquet scheme shown in panel (a) of Fig. 3.4; i.e., they are dominated by the BS channel defined mainly by the one-photon crossing associated with the carrier-wave frequency ω . Indeed, the clean KE spectra of Fig. 3.4 (c), [repeated in 3.6 (a)], are to be contrasted with the dense, highly congested KE spectra previously found for a photodissociation under a IR carrier-wave. For comparison, we show one of these spectra in Fig. 3.6 (c) for a $\omega = 943 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 150 - fs-duration, quasirectangular pulse. These congested fragment KE spectra are typically obtained in our previous work on the DDQ effect in the IR spectral range, in which case the dynamics is more appropriately described in terms of time-dependent PES's shown in panel (d) of Fig. 3.6. We recall that these resulted from direct diagonalization of the electronic part of $\mathcal{H}(t)$ as opposed to the adiabatic Floquet channels obtained by diagonalizing the same part in $\mathcal{K}(t)$ [note again that $K(\theta)$ reduces to $H(\theta)$ in the case of a low-frequency cw field]. This diagonalization is tacitly evoked in the above Floquet interpretation of the KE spectra of panel (a) and gives rise to the time-parametrized adiabatic Floquet PES's shown in panel (b).

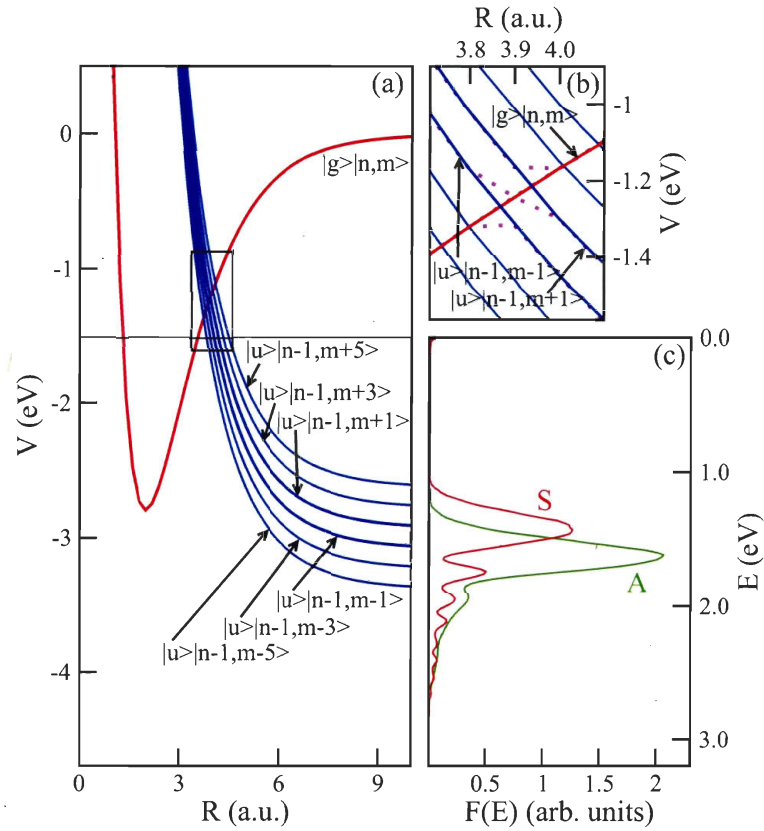


FIG. 3.4 – (color online). Fragment kinetic energy spectra resulting from the dissociation of H_2^+ under a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ and $\theta = -\pi/2$ pulse. Panel (a) presents a part of the Floquet scheme showing the one- ω -photon crossing and 6 new dissociative channels opened up by the further dressing by Ω . The inset (b) shows the configurations of adiabatic dressed PESs in this one- ω -photon crossing region and illustrates the main adiabatic pathways to dissociation. Panel (c) shows proton kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ for S- and A-periodic envelopes.

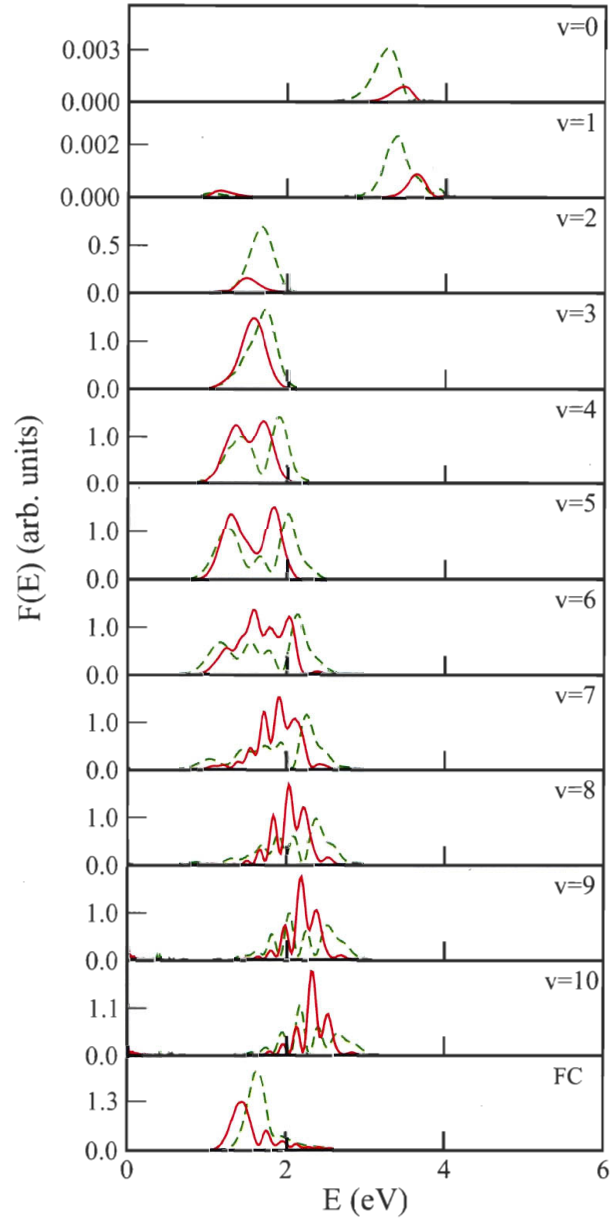


FIG. 3.5 – Fragment kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ and resulting from the dissociation of H_2^+ out of individual v states of the ion ($v = 0 - 10$, as indicated in each panel), and out of the initial Franck-Condon (FC) wave packet as described in the text (lowest panel). The molecular ion is subjected to a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ and $\theta = -\pi/2$ pulse. Results for the S pulse are shown as solid lines and those for the A pulse are shown in as dashed lines.

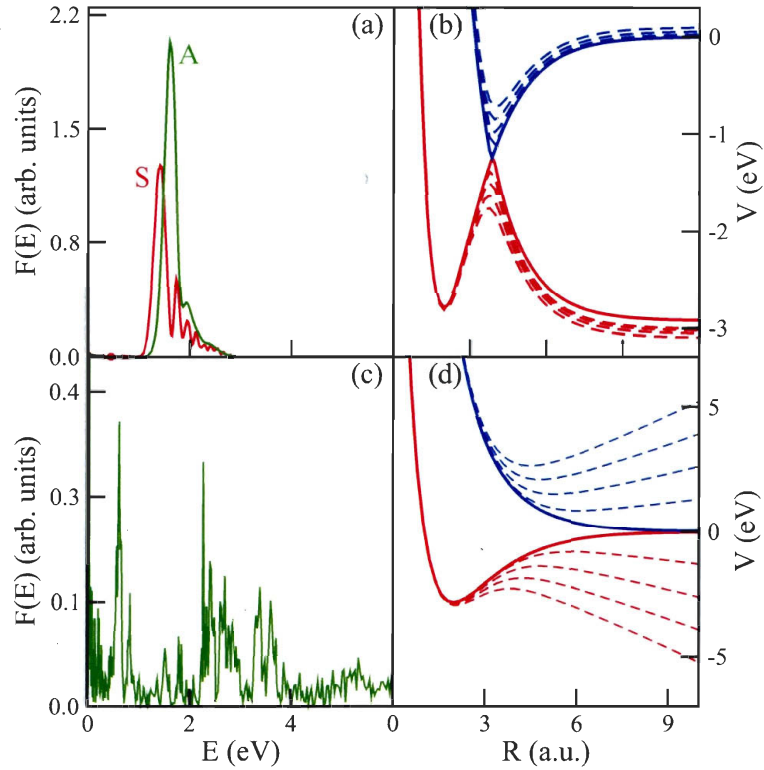


FIG. 3.6 – Comparison of the fragment kinetic energy spectra resulting from the dissociation of H_2^+ under a UV-Vis pulse and a IR field. (a) Same as in panel (c) of Fig. 3.4. (b) Time-parametrized adiabatic Floquet PES's under a UV-Vis pulsed field, the time dependence of the gap at the avoided crossing arises from the slow amplitude modulation of the carrier-wave by the periodic envelope. (c) Proton kinetic energy spectra obtained at $t = t_f$ for a $\omega = 943 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 150-fs-duration, quasirectangular pulse. (d) Time-dependent PESs obtained by diagonalizing the instantaneous the two-state electronic Hamiltonian of the molecule.

UV-Vis DDQ effect

A synchronization of the wave packet motions with the breathings of the time-dependent energy barrier associated with the one-photon crossing in the Floquet scheme of Fig. 3.4, panel (d), is possible and gives rise to a new type of DDQ effect as compared to the one previously found in the IR. The results we now present are to demonstrate this effect. Fig. 3.7 shows the final bound-state survival probability $[P_b(t_f)]$ as a function of Ω , (the repetition frequency of the pulse), in the $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ range and for the two pulse shapes A and S. Both pulses have a maximum field amplitude corresponding to $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. The pulses absolute phases are set to a fixed value of $\theta = 0$. This figure shows a clear distinction between the two pulse shapes, with P_b at t_f , the actual end of either pulse, being systematically larger in the case of the A pulse. This distinction is optimal at $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to about 1/40th of the carrier-wave frequency ω . The distinction decreases for a smaller value of Ω , as one is then moving toward the case of a cw field. At a higher value of Ω , the pulses durations are too short to allow much dissociation and $P_b(t_f)$ becomes comparably large in this range of Ω for both pulses.

Fixing now the value of Ω to 635 cm^{-1} , we examine the dependence of the dissociation dynamics on the absolute phase θ of the pulse envelope. Fig. 3.8 shows the variation of $P_b(t_f)$ as a function of θ for the two pulse shapes. Fig. 3.9 shows, for (a) $\theta = 0$ and (b) $\theta = -\pi/16$, the actual time development of $P_b(t)$ for the two pulse shapes which are also explicitly given in the lower half of each panel. As seen in Fig. 3.8, the maximum distinction between the two pulse shapes is found for $\theta = 0$, while for $\theta = -\pi/4$ the two pulse shapes deliver the same final bound-state population. Overall, the results for the S pulse appear less sensitive to variations in the pulse envelope absolute phase, $P_b(t_f)$ varying from 0.3 to 0.5 (as θ goes from 0 to $-\pi/2$) only while it varies from 0.25 to 0.9 in the case of the A pulse. One may argue, by examining closely the variations of the pulse shape functions with θ , as shown in the lower halves of the two panels of Fig. 3.9, that the distinction between the two pulse shapes, in particular the stronger θ dependence in the case of the A pulse, is basically a fluence effect. Indeed, for the same peak intensity, (here $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), the A pulse in panel (a) of Fig. 3.9 appears to impart less time-integrated energy to the molecule than the S pulse. Moreover, the variation of this integrated energy (the pulse area) with θ is clearly stronger in the case of the A pulse than in that of the S pulse.

For these reasons, we have repeated the calculations for the two pulse shapes but this time by adjusting the peak intensity of the A pulse to ensure that its area is maintained equal to that of the S pulse for every value of θ . The dotted line in Fig. 3.7 gives, as a function of Ω , $P_b(t_f)$ for the renormalized A pulse, yielding an optimal A-S-pulses

distinction for an Ω of 720 cm^{-1} . For this value of the pulse repetition frequency, Figs. 3.10 and 3.11 present the same data as in Figs. 3.8 and 3.9, respectively. Since the above intensity renormalization has removed any direct fluence effect, the results in these figures, in particular Fig. 3.11, clearly show that the distinction between A and S pulses and the strong θ dependence of the dynamics in the case of the A pulse, arise strictly from the DDQ-type effect - i.e., from the way the wave packets motions are synchronized with the fluctuations in time of the laser-induced barrier to the dissociation. This barrier is here defined by the Floquet picture's one- ω -photon avoided crossing, the width of which, hence, the barrier's height, breathes with the modulation of the carrier-wave by the short-pulse shape function. To understand, for instance, the distinction between the A and S pulses, imagine that, on the time scale of a single pulse as considered here, a velocity component of the wave packet created at the crest of the pulse (corresponding to $\theta = 0$ in the above) is perfectly synchronized to arrive at the barrier region at exactly the same time when the field just vanishes in the case of the S pulse, and will be completely trapped in the potential well. Then, in the case of the A pulse, since the field would come almost to a halt before this time and remains so for a short while, it would succeed in stopping higher-momentum components of the dissociative wave packet. We therefore expect the A pulse to lead to a higher degree of dissociation quenching than the S pulse for this value of θ and this is what is observed in our results; cf. Fig. 3.11. This synchronization strongly depends on the preparation time of the wave packet - i.e., on the pulse envelope absolute phase θ - and the pulse shape, being optimal to $\theta = 0$ and for the A pulse.

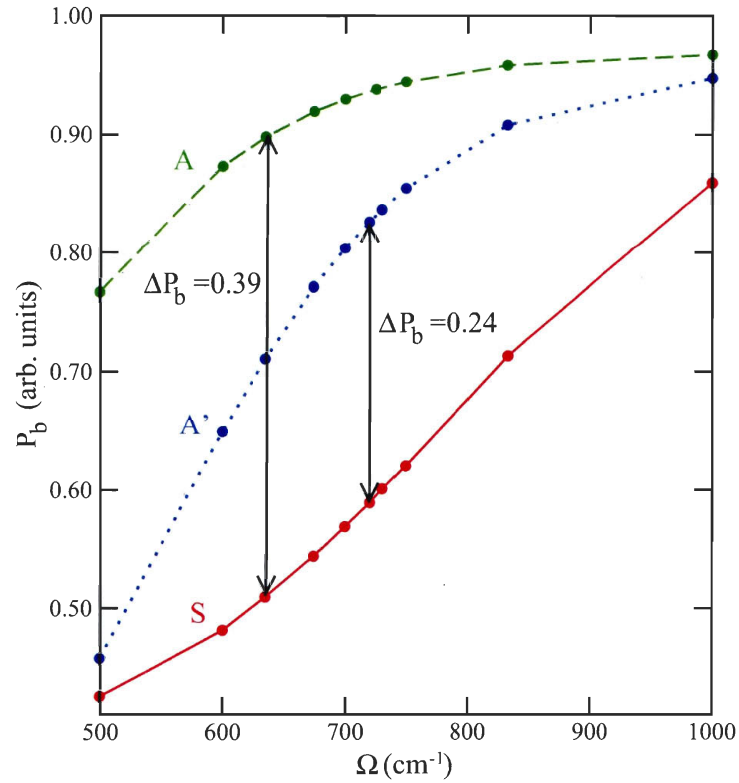


FIG. 3.7 – Bound-state survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$ and $\theta = 0$), as a function of the pulse envelope frequency varying in the $\Omega = 500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ range for the S pulse shape (solid line) and the A pulse shape (dashed line) both with the maximum field amplitude of $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. The blue dotted line shows the same result for the A pulse but with $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, a renormalized intensity which ensures that the A and S pulses deliver the same fluence.

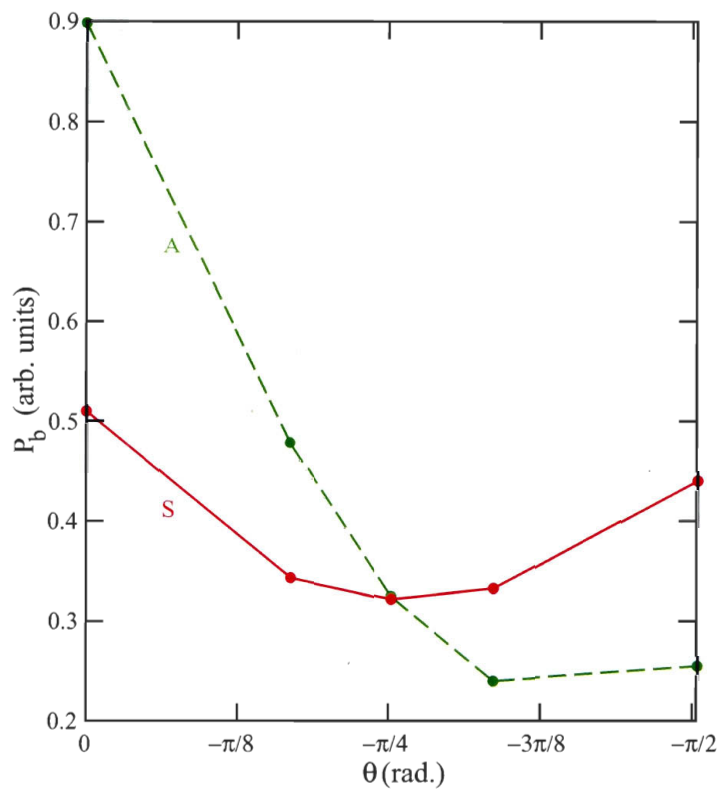


FIG. 3.8 – Survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), as a function of the absolute phase of the envelope, θ , for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line).

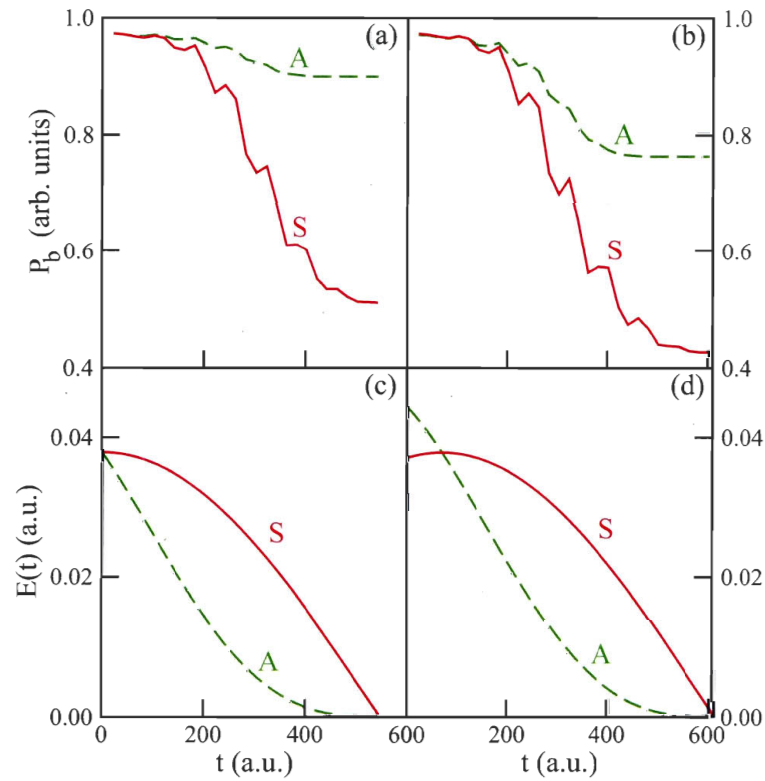


FIG. 3.9 – Survival probability $P_b(t)$ of the molecular ion H_2^+ subjected to a UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$, $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) as a function of time for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) for (a) $\theta = 0$ and (b) $\theta = -\pi/16$. In the lower panels (c) and (d), the actual envelopes of the respective two pulses are shown as functions of time.

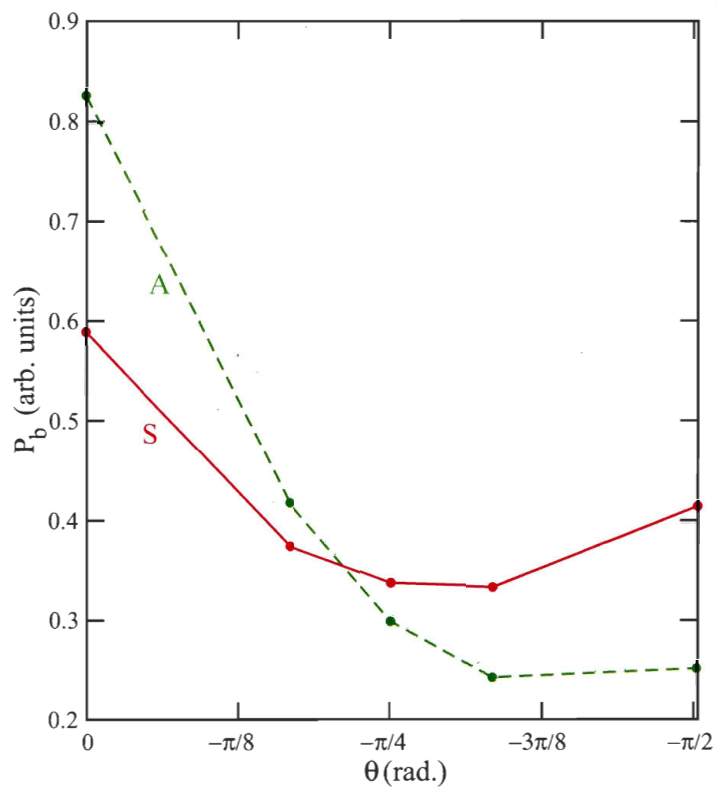


FIG. 3.10 – Survival probability $P_b(t_f)$ of the molecular ion H_2^+ , evaluated at the final time (t_f) of the UV-Vis pulse ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 720 \text{ cm}^{-1}$), as a function of the absolute phase of the envelope, θ , for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) with the maximum field amplitude of $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ respectively.

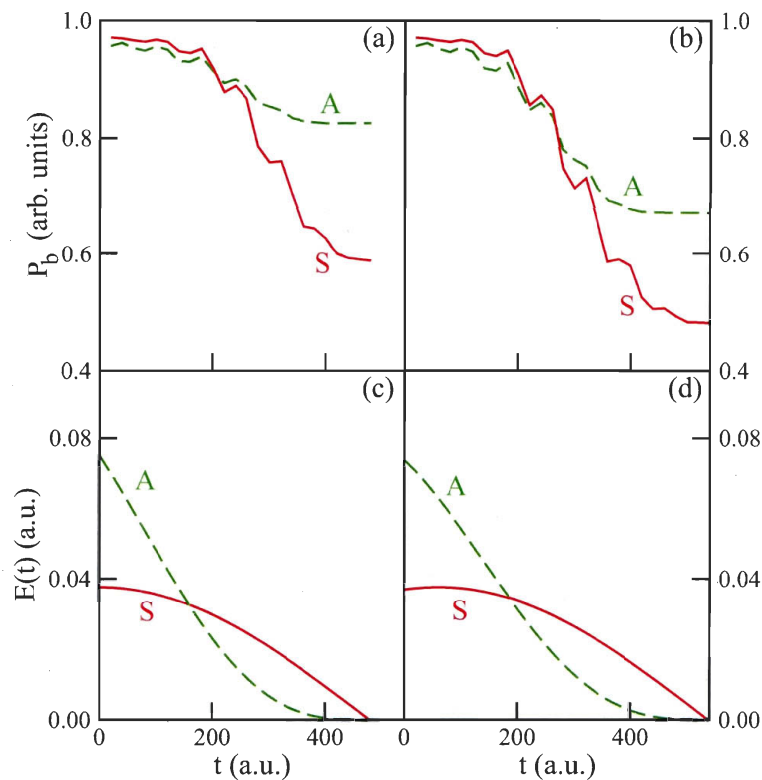


FIG. 3.11 – Survival probability $P_b(t)$ of the molecular ion H_2^+ subjected to a UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 720 \text{ cm}^{-1}$) as a function of time for the two pulse shapes A (dashed line) and S (solid line) with the maximum field amplitude of $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ respectively, leading to the same fluence for both pulses, for (a) $\theta = 0$ and (b) $\theta = -\pi/16$. In the lower panels (c) and (d), the actual envelopes of the respective two pulses are shown as functions of time.

Interplay between DDQ and VT effects

One may wonder whether a trapping with respect to the molecular dissociation may also arise, in the above observations of the DDQ effect in the UV-Vis, from a promotion

of a system to the so-called VT or bond-hardening channel. This is to be opposed to the trapping in the potential well that is found to the left of the barrier to dissociation of the BS channel, achieved by a proper timing of the wave packets motions with respect to this barrier's fluctuations. By comparing the above results with those obtained by propagating the initial wave packets on the network of PESs of the Floquet scheme associated with ω , we should be able to address this sort of questions adequately. As a preliminary step in a complete study of this type, we have repeated the wave packet propagations, starting from the same (Franck-Condon) initial wave packet, but within a model employing a single Floquet block - i.e., with the excited PES $\epsilon_u(R)$ in Eq. (4.2) displaced uniformly by $-\omega$ and the complete field $E(t)$ therein replaced by one-half of the pulse envelope function $f(t)$ of Eq. (3.15). This is equivalent to propagating on the (non crossing) adiabatic potentials $\epsilon_{\pm}(R, t)$ of Fig. 3.6 (b), coupled together by kinetic non adiabatic couplings localized in the vicinity of the one-photon avoided crossing. Provision is also given to remove this non-adiabatic coupling completely - i.e., to propagate the wave packet on the lower adiabatic surface $\epsilon_-(R, t)$ alone. We shall refer to this approximation as the single-block adiabatic approximation.

The results of the calculations just described are shown in Fig. 3.12 for $\theta = 0$, in the left panels [(a) is for the S pulse, (c) is for the A pulse], and $\theta = -\pi/2$, in the right panels [(b) for the S pulse, (d) for the A pulse]. The results of the full calculations discussed above, which amount to take into account of the infinite Floquet network, are repeated in these plots as solid lines, while those obtained in the single-block adiabatic approximation [single-channel, $\epsilon_-(R, t)$ only] are shown as dotted lines and the results of the complete single-block calculations (two channel) are shown as dashed lines. Except for the case of the A pulse starting at $\theta = 0$, we observe, in the complete single-block results, an important rise of $P_b(t)$, after the expected initial fall off, while in the case of the single-block adiabatic approximation, $P_b(t)$ continues to drop. This is a clear signature of the VT effect, which occurs as the wave packet on the lower adiabatic surface is synchronized to arrive at the one-photon avoided crossing when the time-dependent non adiabatic coupling localized there is at a maximum. One can easily see that this corresponds to a time within the fall of the pulse, but not completely at its extinction, as these non adiabatic interactions vary in inverse proportion with the energy gap at the avoided crossing and, at the same time, they are proportional to the instantaneous value of the field-envelope function $f(t)$. This time is located around 450 *a.u.* in the case $\theta = 0$ (the S pulse starts at its crest) and around 700 *a.u.* in the case $\theta = -\pi/2$ (the pulse starts from zero).

It is not a surprise that, in the case of the A pulse with $\theta = 0$, panel (c) of Fig. 3.12, the sharper fall off of the pulse-envelope function $f(t)$ quenches completely this VT effect. What is surprising, however, is the observation of a similar, albeit stronger

quenching of this VT effect, when the other Floquet blocks are included (in the full calculations). We note that, at the same time, this observation, which also means that the results of the full calculations are closer to the ones associated with the single-adiabatic-channel simulation, confirms what has been said above : namely, that the dissociation occurs essentially through the BS channel associated with the one- ω -photon crossing in the Floquet scheme. The quenching of the VT effect, when more than a single Floquet block is taken into account in the dynamics, can be understood by considering what happens when we include just one block below the one considered above. Starting out from the repulsive wall of the dressed ϵ_g surface, the wave packet crosses the three-photon avoided crossing between ϵ_g and $\epsilon_u - 3\omega$, where it is transferred to the upper adiabatic surface with a steeper repulsive wall (see Fig. 3.1 for an idea of the relative disposition of the relevant PES's). This may impart to the wave packet an acceleration that desynchronizes its motion with respect to the breathing energy gap found at the one-photon avoided crossing. Although attractive, this interpretation is only tentative. More definite conclusions must await forthcoming, more complete studies : These will involve several Floquet blocks and varying intensities to modulate the effect of three- (and higher-) photon crossings. Changing ω will produce other one- and three-photon crossing situations and control the synchronization mechanism.

In relation to the last point, we have considered what happens when ω corresponds to a vertical resonant electronic excitation that gives rise to a one-photon crossing on the left of the equilibrium geometry of the molecule - i.e., a so-called C_- crossing. Calculations made for $\omega = 1 \text{ a.u.}$ show that the dissociation probability remains smaller than a few percent throughout, and that even θ has virtually no effect on the results, i.e., tuning it gives neither enhancement of the trapping nor a larger dissociation yield. With this very high photon energy, the initial wave packet will project almost entirely on resonances lying deep within the potential well found to the right of the C_- crossing, giving rise to a pure VT effect. The probability of dissociation through non adiabatic passage to the closest dissociative channels (dressed σ_u states) at the avoided C_- crossing is low whatever the value of the phase angle θ and no DDQ effect is operative in this case.

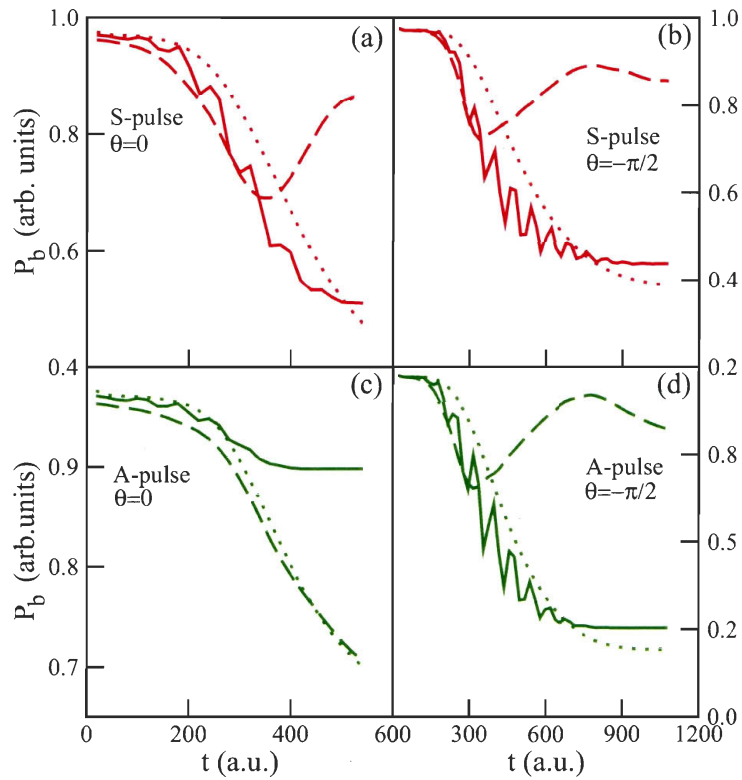


FIG. 3.12 – Survival probability, $P_b(t)$, of the molecular ion H_2^+ subjected to a $I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ UV-Vis field ($\omega = 400 \text{ nm}$, $\Omega = 635 \text{ cm}^{-1}$) as a function of time for the two pulse shapes S and A and for $\theta = 0$ and $\theta = -\pi/2$, as obtained from a complete single Floquet block calculation (dashed lines), a calculation using a single-block adiabatic approximation (dotted lines) and the full (infinite Floquet network) calculation (solid lines). Panels (a) and (b) are for an S pulse with $\theta = 0$ and $-\pi/2$ respectively. Similarly, panels (c) and (d) are for an A pulse with $\theta = 0$ and $-\pi/2$.

3.6 Conclusions and perspectives

In the above, we have seen that for a UV-Vis short pulse, a DDQ-type effect also exists. This was demonstrated through two observations : the dependence of P_b on the absolute phase of the pulse envelope, here described by a time-periodic function of frequency Ω lying in the IR, and the difference between A and S pulses. It is distinguished from the same effect previously studied in the IR [25], [26], [27] by the fact that the effect is here governed by a synchronization between the moving wave packets and the breathing barrier, or gap, created at the one-photon avoided crossing and whose time dependence is imparted by the slow, periodic modulation of frequency Ω of the carrier-wave. In other words, a synchronization between the wave packets and the pulse envelope is involved here as opposed to the carrier-wave oscillations *per se* as found in previous studies of the DDQ effect in the IR. This new mode of synchronization has actually been demonstrated experimentally in Ref. [49]. However, in this work, the carrier-wave is of lower frequency than considered here, and the observation of the DDQ effect, through the variation of the dissociation yield with a parameter called "gate time", was interpreted by the same kind of quasistatic (i.e., non-Floquet) picture akin to the one introduced in our previous work on the DDQ effect, but for the replacement of the actual field following (time-dependent) potential energy surfaces [as shown in panel (d) of Fig. 3.6] by those which follow just the field-envelope evolution. This interpretation is in marked opposition with the Floquet picture developed in the present work.

There are a number of important points concerning the results reported above and complementary results that are worth mentioning. First, we have explored the DDQ effect in the UV-Vis spectral range with the absolute phase of the pulse envelope playing the role of a control parameter. Fixing this absolute phase corresponds to designating a particular time within the full pulse shape as the initial time, where the preparation of the molecular ion is to be made. This can indeed be done and controlled using an ultrashort, attosecond ionizing pulse properly delayed with respect to the pulse we consider here. It is also in this respect that the effect of the envelope absolute phase (θ) discussed here is conceptually not comparable to the effect of the carrier absolute phase, also called the carrier-envelope phase (δ in the above) in the electronic dynamics of laser-driven atoms and/or molecules. In this case, the variation of the carrier-envelope phase corresponds to shifting the peak electric field (where ionization mainly occurs) with respect to the envelope maximum and gives rise to an observable spatial asymmetry of ionization signals [81], [82], [46], [83], [45], [84], [85], [86].

Second, we have restricted the above discussions to the results of wave packet propa-

gations up to the end of the pulse in the sense defined in Fig. 3.2, thereby defining very short femtosecond pulses. While these should be accessible with present-day pulse compression techniques, this restriction was motivated here by the fact that the details of the synchronization between the molecular motions and the field-induced time-dependent energy barrier to dissociation are better understood on a short time scale (corresponding to a few cycles of an IR laser field). On a longer time scale, dephasing, interference and more extensive wave packet spreading effects prevent this simple analysis from being made, and the results of simulations beyond the first occurrence of the pulse - i.e., actually including pulse repetitions - can be completely different from the single-pulse results presented above. For a sequence of $n = 3$ and 6 repeated pulses, we have found the A pulse train to be more dissociative than the S pulse train. Nevertheless, the effects of the envelope's absolute phase θ remain strong and this, more for the A pulse than for the S pulse train. The fragment KE spectra remain simple and analyzable in terms of the two- (ω, Ω) or three- ($\omega, \Omega, 2\Omega$) color dressing schemes evoked above.

Finally, throughout this study, the dynamical role of the pulse envelope's absolute phase in the molecular dissociation dynamics has been illustrated using a one-dimensional model, neglecting the molecular rotational motions. Without referring to any alignment hypothesis, one motivation of our one-dimensional description can be found in the much longer time scales characterizing molecular rotational motions (i.e., picoseconds) as compared to the single-pulse duration considered here (i.e., tens of femtoseconds). This allows us to consider molecular rotations to be frozen during the laser excitation. No matter what the instantaneous alignment situation of a molecule with respect to the field polarization is, that molecule will always feel a parallel field component and experience dynamical effects as described here. The main motivation for using a one-dimensional model remains, however, that we wish to concentrate on establishing the fundamental physical principles of the DDQ mechanism in the UV-Vis spectral range. This is what we have done in the present paper, from the perspective of Floquet theory. In a next step, to obtain a more realistic description, it will be necessary to relax this constraint and to include fully rotational motions in the simulations. This is important in view of what has been previously shown : namely, that laser-induced vibrational trapping and dynamical quenching mechanisms may be very sensitive to molecular rotational motions [27], [90]. In particular, it was shown that, on the VT channel, a system well trapped in an aligned configuration with respect to the laser polarization may find an efficient dissociation pathway along other directions [90]. Inclusion of rotations and unraveling the interplay between pure DDQ and VT effects, which have only been done tentatively through the results of Fig. 3.12, are thus important extensions of the present paper and are being undertaken in ongoing work.

Chapitre 4

Mécanismes de stabilisation moléculaire face à la photodissociation

Intense laser controlled quenching of molecular fragmentation

C. Lefebvre^{1,2}, T. T. Nguyen-Dang¹, and O. Atabek²

¹Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec, Canada G1K 7P4

²Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS, Bâtiment 210, Campus d'Orsay
91405, Orsay, CEDEX, France

4.1 Résumé

Nous démontrons l'efficacité du contrôle exercé sur la dissociation moléculaire par l'utilisation d'une forme d'impulsion très simplifiée d'un champ laser intense et unique en faisant appel à peu de paramètres (e.g. amplitude crête, fréquences et phases de l'onde porteuse et de l'enveloppe modulatrice). La stratégie combine avantageusement les mécanismes de base multiphotonique appropriés : le relâchement de la liaison (BS, «bond-softening»), le piégeage vibrationnel (VT, «vibrational trapping») et l'arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, «dynamical dissociation quenching»). Par l'utilisation du mécanisme DDQ, la stabilisation de la liaison chimique vis-à-vis de la dissociation est

exaltée par un facteur 5 tout en inhibant le mécanisme BS et en renforçant le mécanisme VT. La photodissociation de H_2^+ soumis à un champ ultraviolet-visible modulé par une enveloppe infrarouge périodique, pour laquelle les conséquences du mécanisme DDQ ont récemment été vérifiées expérimentalement, est pris comme exemple.

4.2 Abstract

We show how efficient control can be exerted on molecular dissociation by adiabatic shaping of an intense, single laser pulse in a very simplified way, involving a few parameters (e.g. peak amplitude, carrier-wave and modulation phases and frequencies). The strategy takes advantage of an appropriate combination of basic multiphoton mechanisms : bond softening (BS), vibrational trapping (VT) and dynamical dissociation quenching (DDQ). The resulting stabilization enhancement with respect to dissociation, may increase up to a factor of 5, while simultaneously inhibiting the BS mechanism and reenforcing the VT mechanism, using DDQ. The photodissociation of H_2^+ submitted to a UV-Vis field modulated by an IR periodic envelope, on which the consequences of a DDQ-type mechanism has recently experimentally been checked, is taken as an illustrative example.

4.3 Introduction

By applying forces that, in energetic terms, are comparable to electron binding energies, intense laser fields produce strong internal distortions in molecules and unexpected dynamical effects that can be exploited in designing control strategies. Thus while it appears quite natural that the strong radiative interactions would generally facilitate molecular fragmentation, through the bond softening (BS) process in particular, the dissociation may, under specific conditions, be delayed or even suppressed through the complementary, non-intuitive, vibrational trapping (VT) [23], [7], [69], [76] or, in a different frequency range, the dynamical dissociation quenching (DDQ) [25], [91] mechanisms. Among them, BS and VT have been well-documented [87], [22], [24], [92], whereas a first experimental confirmation has only been made in recent years for DDQ [49]. Two recent intense-field pump-probe experiments are also related to this effect [93], [94]. A clear delineation of the role of the aforementioned basic mechanisms and an understanding of the way they act either in a complementary or in an antagonistic manner, are of utmost importance for the control of molecular dynamics and reactivity : With an appropriately shaped laser pulse, one may wish to soften some chemical

bonds while, simultaneously, hardening others. Can one bring together the two classes of basic mechanisms (BS and VT on one hand, DDQ on the other hand) operating at different wavelength regimes with a single laser pulse, in order to enhance a desired outcome? Considering the enhancement of the stabilization with respect to dissociation as an objective, we illustrate in this paper how the interplay of these processes may be exploited, opening the route to a generic control pathway of molecular dissociation which uses pulse shaping in a very simple manner by the determination of but a few parameters (intensity, phase, carrier-wave and modulation frequencies).

In the spectral region ranging from visible (Vis) to the far ultraviolet (UV), the laser carrier-frequency is high as compared to molecular vibrational frequencies. As a consequence, the molecule feels a cycle-averaged force field. This leads to the light induced potentials of the time-independent Floquet representation or dressed-molecule picture [23], [7], [69], [76]. An important feature of this picture is, in one dimension, an array of curve-crossings occurring among photon-dressed potential energy curves describing multiphoton absorptions. After diagonalization of the radiative interaction, these become avoided crossings. In the vicinity of a given one-photon avoided crossing, the "lower" adiabatic potential presents a barrier to the dissociation. The vibrational dynamics is then governed by shape resonances correlating to field-free vibrational states. The higher the field intensity is, the lower the barrier height will be, and the shorter-lived those shape resonances will become. This is the BS mechanism. VT appears in the same photon-dressed scheme as a complementary mechanism, associated with dynamics that occur through Feshbach resonances supported by the "upper" adiabatic potential which is embedded in, and interacts with, the dissociation continuum of the "lower" one through non adiabatic couplings.

In a low-frequency, infrared (IR) field, a quasistatic adiabatic picture is appropriate. The vibrational motion develops on the same time scale as the optical cycle. In other words, the important instantaneous distortions of the potential curves follow the field's oscillations and give rise to a maximally suppressed potential barrier or a maximally closed potential gap as the field periodically reaches its extremum values. The dissociation dynamics depend on the way the motions of the time parametrized adiabatic potential curves distorted by the laser are synchronized with those of the wave packet propagated on them. Efficient DDQ is obtained when this synchronization produces a reflection of the vibrational wave packet on the barrier which is closing as the field is attaining its zero amplitude within the optical cycle [25]. The absolute phase, or carrier-envelope phase [95], [41], plays a central role in this synchronization. A DDQ-type effect can also be obtained by synchronizing the vibrational motion, not with the carrier-wave oscillations which may be in the UV-Vis range, but with a pulse envelope that is periodically modulated on a time scale corresponding to an IR frequency [91]. The dynamical

picture that emerges is an adiabatic photon-dressed potential curve-crossing defined by the UV-Vis carrier-wave frequency within the Floquet scheme, with a "breathing" gap at the avoided crossing, the time dependence of which arising from the slow amplitude modulation of the carrier-wave by the periodic envelope. A DDQ effect of the same type, i.e., one that relies on a synchronization of the dynamics with the pulse envelope, has recently been experimentally observed [49], but it was interpreted in terms of the quasistatic picture as appropriate for an IR carrier wave.

In what follows, we will show how the characteristics of the shape or Feshbach resonances supported by the "lower" and "upper" adiabatic potentials of the UV-Vis photon-dressed scheme can dynamically be modified and therefore controlled by the envelope modulations. Our objective is, on one hand to enhance stabilization by reinforcing VT by DDQ and on the other hand to play against BS with DDQ to overcome dissociation. The opposite objective, i.e., enhancing dissociation by assisting BS with DDQ, could obviously also be considered. The present paper emphasizes the more unexpected enhanced stabilization.

4.4 Model and methodology

We illustrate how the above mechanisms come into play together by considering specifically the stabilization of H_2^+ with respect to its photodissociation in an intense, short laser pulse. This simple model system, a two-state, one-dimensional representation of H_2^+ (supposed to be prepared well-aligned in the linearly polarized laser field), captures the main features of the basic mechanisms. It generically represents a molecule with two electronic states, the ground state $|g\rangle$, ($|g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ for H_2^+), and a dissociative excited state $|u\rangle$, ($|u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$ for H_2^+), strongly coupled to each other by the laser electric field $E(t)$ through a transition dipole moment $\mu_{g,u}$. The two electronic states are taken within the Born-Oppenheimer approximation and their energies $\epsilon_{g(u)}$ as well as the transition dipole moment $\mu_{g,u}$ are functions of the nuclear geometry. For the model system considered, these R -dependent quantities are taken from [80]. The complete time-dependent state, including nuclear motions,

$$|\Psi, t\rangle = \chi_g(R, t)|g\rangle + \chi_u(R, t)|u\rangle, \quad (4.1)$$

is obtained by solving the time-dependent Schrödinger equation,

$$i\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} = \left\{ T_N + \begin{pmatrix} \epsilon_g(R) & 0 \\ 0 & \epsilon_u(R) \end{pmatrix} + \mu_{g,u}(R)E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \chi_g(R, t) \\ \chi_u(R, t) \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

where T_N is the nuclear kinetic energy operator, using the wave packet propagation procedure described in previous works [25]. The wave packets $\chi_{g(u)}(R, t)$ are split into two

parts : an inner part $\chi_{g(u)}^I(R, t)$, localized in the internal region of the coupled potential energy curves (PECs), where the Hellmann-Feynman forces are important, and an outer part $\chi_{g(u)}^A(R, t)$, defined in the asymptotic region of the PEC's. The inner part is propagated numerically on a grid using the standard third-order split-operator algorithm [79] while the outer part is propagated analytically, by projections onto Volkov-type states [78], [77]. Note that by solving Eq. (4.2) this way, no *ad hoc* hypothesis of an adiabatic time evolution was introduced at the outset, neither in the field-free, nor in the Floquet basis.

We consider a UV-Vis carrier field of frequency ω (wavelength λ) modulated by a pulse envelope periodically repeated with a frequency Ω lying in the IR of the form

$$E(t) = E_0 \cos(\Omega t - \theta) \sin(\omega t), \quad (4.3)$$

θ being the absolute phase of the envelope with respect to which we examine the sensitivity of the dynamics. To better focus on the mechanisms, we further restrict our analysis to a time interval $[0, T_{IR}/2]$, with $T_{IR} = 2\pi/\Omega$ the period of the pulse shape function, i.e., we consider the pulse to be switched off at $t = T_{IR}/2$. Actually, we consider three pulses of equal duration and fluence displayed in the insets (or lower panel) of Fig. 4.1 and corresponding to a cw field ($\Omega = 0$) and to $\theta = 0$ and $\pi/2$ pulses. When dressed by the UV-Vis photon $\lambda = 400 \text{ nm}$, the potential energy curves for the two electronic states lead to a one-photon avoided curve-crossing in the adiabatic frame which is obtained after diagonalization of the radiative coupling. The left panel of Fig. 4.1 shows the adiabatic dressed potentials constructed for the cw field of peak intensity of $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. In order to get a clear signature of the different mechanisms, we consider, for each vibrational level ($|v\rangle, v = 0 - 18$) of the field-free ground electronic state taken as an initial state, the probability for the system to remain bound (right panel of Fig. 4.1). This is given by

$$P_b(t_f = T_{IR}/2) = \sum_v \frac{|\langle v | \chi_g(t_f) \rangle|^2}{\langle \chi_g(t_f) | \chi_g(t_f) \rangle + \langle \chi_u(t_f) | \chi_u(t_f) \rangle}. \quad (4.4)$$

The considerations of these vibrational states of the molecular ion as initial states allow one to understand in detail how the dynamics unfold in terms of individual laser-induced resonances, an understanding which, we hope, will conceptually go beyond the specific system at hand. Moreover, what we show here (for initial v states) should be useful to reconstruct the results expected in the case where a coherent or incoherent sum of v states is required as an initial state, such as in the case one considers the actual preparation of the molecular ion from the parent dihydrogen molecule, by tunnel ionization under the action of the same field, for instance, in which case the initial state, often described as a Franck-Condon wave packet, is a coherent superposition of the molecular ion vibrational states.

Finally, note that insofar as the pulse is switched off at t_f , the quantity P_b defined in Eq. (4.4) truly represents the total bound state population at any time following the pulse, since in the absence of the field, these bound states cannot decay. No further propagation of the wave packets is needed to calculate P_b , contrary to the computation of an observable that depends on the dissociative state, such as fragment kinetic energy spectra. No such observable is considered in the present paper.

4.5 Results and discussions

The results highlight three dissociation regimes : For initial states corresponding to $v \leq 3$, the field-free vibrational states give rise to long-lived shape resonances, well protected against dissociation by the field-induced potential barrier found at the one-photon avoided crossing R_x . The time modulation of the barrier by the pulse envelope function in the case of the two other pulse shapes ($\theta = 0$ or $\theta = \pi/2$) does not affect this situation significantly and $P_b(v \leq 3)$ remains larger than 0.85.

Initial states $v = 4, 5$ correlate with short-lived, light-induced, above-the-barrier shape resonances for which BS is the leading mechanism. This results into very efficient dissociation for the cw field. However, there remains a possibility to quench the dissociation by a proper synchronization between the wave-packet motion and the breathing of the potential gap at the avoided crossing region. This is most clearly seen in the case of the $\theta = 0$ pulse with an appropriate modulation frequency Ω . Progressively closing the potential gap by modulating the field amplitude to zero causes a partial inward reflection of the wave packet. This leads to an efficient dissociation quenching, as compared with the situation prevailing in the case of the cw field. Some differences between the cases $\theta = 0$ and $\theta = \pi/2$ are also seen although these are not as marked as the ones with the cw field. In the case $\theta = \pi/2$, the gap is opening as the wave packet proceeds towards the dissociation region, and this synchronization normally does not favor a dissociation quenching. However, for such a spatially spread out initial wave packet as the vibrational $v = 4, 5$ wave functions, the right turning point is so closed to R_x , that the closed gap seen at the initial time under the $\theta = \pi/2$ pulse already leads to some dissociation quenching, at least more than under the cw field. On this example, we are thus showing that a standard BS mechanism induced by a cw field can be quenched, rather efficiently, (by a factor of more than 5, for $v = 5$), by referring to a specifically shaped pulse. That this is a DDQ-type effect is also evidenced by its sensitivity with respect to the modulation frequency Ω (see also Fig. 4.2), and to the value of θ .

The states $v \geq 6$ lie above the gap at the one-photon avoided crossing. The vibrational wave packet evolving from them have components both supported by the ground and dissociative potentials. Moreover, the laser field partly transposes the field-free initial vibrational state into dynamical resonance supported by the upper adiabatic potential. This is precisely one of the Feshbach resonances underlying the VT mechanism. As seen in Fig. 4.1, in this energy range, the survival probability $P_b(v)$ for the cw case tends first (for $v = 6 - 9$) to increase monotonically to finish (for $v > 9$) with an oscillatory behavior about a mean value of 0.2. These oscillations come presumably from further stabilization when an energy coincidence between the initial vibrational level and the resonance position is encountered, a fact well-known in adiabatic/diabatic dynamics [69], [51]. It is worthwhile to note that the $\theta = 0$ pulse produces similar oscillations about the same mean value of the survival probability, at least for $v \geq 8$. In other words, the $\theta = 0$ pulse case does not show any tendency to enhance VT in this energy range. As for the stabilization that this pulse gives for $v = 6$ and 7, it arises from the quenching of BS (as for $v = 4, 5$) rather than from an enhancement of VT. In contrast, at the high energy end, a major quenching effect is observed with the $\theta = \pi/2$ pulse, which dramatically enhances VT with almost full dissociation suppression for the highest vibrational levels.

This DDQ-type reinforcement of VT can be interpreted by a three-step process : i) Adiabatic transfer. Contrary to the cw and $\theta = 0$ pulse cases which start with a sudden switch-on of the field, the $\theta = \pi/2$ pulse, starting from low field amplitudes, permits an efficient adiabatic population transfer between the initial field-free vibrational state and the dynamical Feshbach resonance supported by the upper adiabatic potential. In such a transfer, only a small wave packet component is distributed on the lower adiabatic potential and leads to dissociation by BS. The most important component remains the one trapped in the Feshbach resonance. ii) Feshbach resonance dynamics. Once such resonance are formed, they are exposed, in the case of the $\theta = \pi/2$ pulse, to a field amplitude that is increasing towards a maximum. As this is reached at mid pulse, the Feshbach resonance can only decay very slowly into the continuum of the open lower adiabatic channel since the higher the radiative interaction is, the lower the non adiabatic coupling to this channel will be. A good match between the adiabatic transfer rate and the modulation of the field amplitude of the $\theta = \pi/2$ pulse (as controlled by Ω and E_0), is the key for this DDQ-type enhancement of VT, through long-lived low-decaying resonance. iii) Adiabatic transfer. For the $\theta = \pi/2$ pulse under consideration, a second adiabatic transfer occurs at the end of the pulse, between the Feshbach resonance and a field-free vibrational state. The non dissociated population supported by the Feshbach resonance is adiabatically (i.e., with low loss) transferred to a vibrational level of the ground, non dissociative, potential. Here again, only a small wave packet component is associated with the lower adiabatic channel and can dissociate. This is

the first illustration of the possibility of molecular stabilization by combining VT and DDQ mechanisms.

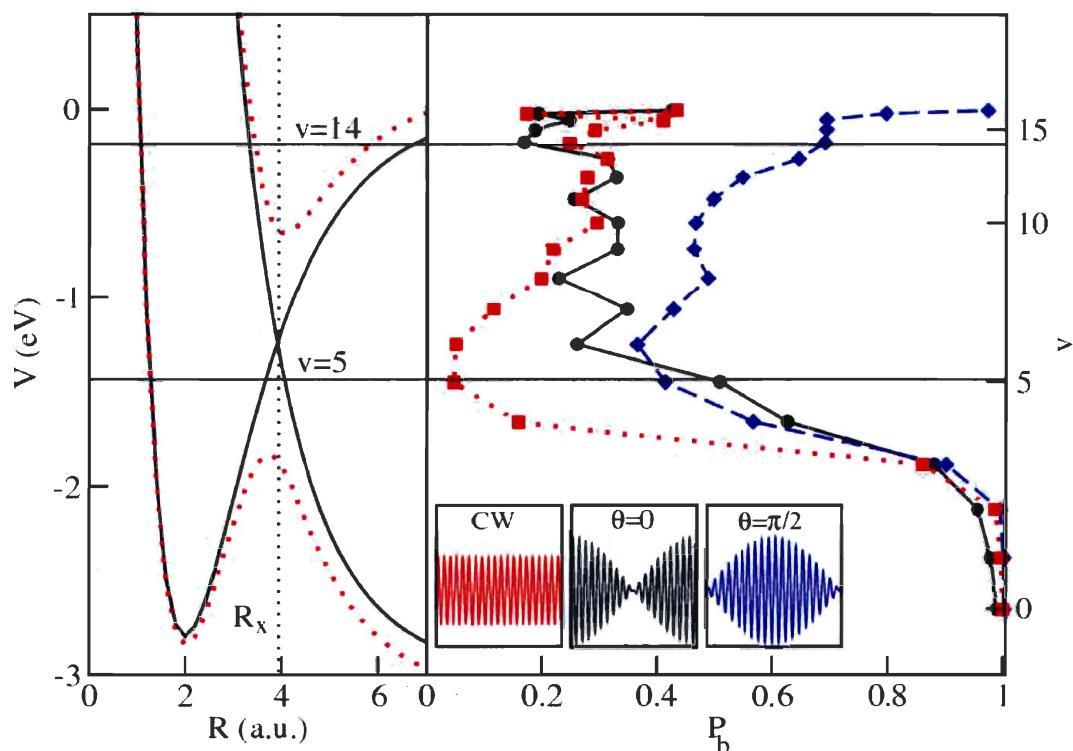


FIG. 4.1 – Left panel : Adiabatic (red dotted line) and diabatic (black solid line) dressed potentials of H_2^+ at the one-photon crossing ($\lambda = 2\pi c/\omega = 400 \text{ nm}$, $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Horizontal lines represent the field-free vibrational states $v = 5$ and 14. Right panel : Survival probabilities P_b as a function of the initial state v for the three, equal fluence, pulses [cw (red dotted line), $\theta = 0$ (black solid line), $\theta = \pi/2$ (blue dashed line)] represented in the insets.

A further support of the interpretations just given can be found in the analysis of the respective roles played by the modulation frequency Ω and the field intensity $I \propto E_0^2$. Figure 4.2 displays the variations of the survival probability P_b with respect to Ω , for two intensities, namely $I = 10^{13}$ and $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, and for two initial vibrational states $v = 5$ and 14 representatives of the BS and the VT regimes, respectively. In each case, we focus on the most stabilizing situation, i.e., we consider the $\theta = 0$ pulse for $v = 5$ and the $\theta = \pi/2$ pulse for $v = 14$. The results show that BS is the most sensitive

to Ω . This is not surprising as BS relies on the synchronization process controlling the wave packet transmission versus reflection at the position of the potential gap R_x . VT is less sensitive to the changes in Ω . This is understandable as the dynamics in this case relies on Ω only to ensure a good matching between the rates of the adiabatic transfer of populations from the initial field-free vibrational state and the field amplitude modulation. Otherwise, the stabilization is ensured in this case by the long lifetime of the relevant Feshbach resonance. It is thus the quenching of the still operating BS for the lower adiabatic potential components of the wave packet which imparts the sensitivity of P_b with respect to Ω for $v = 14, \theta = \pi/2$ (representative of VT) and a common optimized value leading to the highest bound-state survival probability is found at $\Omega = 1400 \text{ cm}^{-1}$ in both cases (a) and (b) of Fig. 4.2. The results for $v = 5, \theta = 0$ (representative of BS) are more affected by the varying field intensity than those of $v = 14, \theta = \pi/2$. The open potential energy gap necessary for BS to occur is wider for higher field intensity, and increasing the intensity by a factor of 5 leads to a reduction of the survival probability by almost a factor of 2. For $v = 14, \theta = \pi/2$, two opposing effects come into competition : On one hand, a stronger field produces a higher rate of dissociation for any component of the wave function evolving on the lower adiabatic potential, and it may also affect the adiabatic transfers at the beginning and end of the $\theta = \pi/2$ pulse. On the other hand, a stronger field also gives longer-lived Feshbach resonances that are underlying VT. The overall result is slightly dominated by the former effect, a higher intensity still leading to better dissociation. However, for all Ω in the range considered, the ratios of the values of P_b at the higher field intensity with the corresponding ones found at the lower intensity do not exceed 1.25. It is more likely that this behavior arises from the increased dissociation rate of the wave packet component supported by the lower adiabatic potential rather than from a deterioration of the adiabatic population transfers to/from the stabilized Feshbach resonance. At any intensity, the interplay between the adiabatic transport dynamics (at the beginning and the end of the $\theta = \pi/2$ pulse) and the Feshbach resonance decay is of cooperative nature, resulting into an efficient trapping. Another interesting comparison is obtained by contrasting the results for the two pulsed cases with $\theta = 0$ and $\pi/2$. This is done in Fig. 4.3, both for the lower v 's of the BS regime, in which case the ratio $P_b^{\theta=0}/P_b^{\theta=\pi/2}$ is plotted as a function of v , and for the higher v 's of the VT regime, for which the inverse ratio $P_b^{\theta=\pi/2}/P_b^{\theta=0}$ is plotted instead, for the two intensities quoted above. While the increasing intensity has a rather modest effect on the distinction between the two pulses in the BS regime (both pulses give rise to significant quenching of BS, as discussed above), it makes the DDQ-enhancement of VT at higher v 's (as obtainable with the $\theta = \pi/2$ pulse) even stronger and $P_b^{\theta=\pi/2}$ is 3 to 4 times larger than $P_b^{\theta=0}$ for $v = 14 - 17$ at $I=5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, (this ratio is less than 2 at $I=10^{13} \text{ W/cm}^2$), which is a remarkable control result. This observation confirms what was said above, namely, in the VT regime, that a stabilized Feshbach resonance is prepared adiabatically in the case of the $\theta = \pi/2$

pulse and not in the case of the $\theta = 0$ pulse.

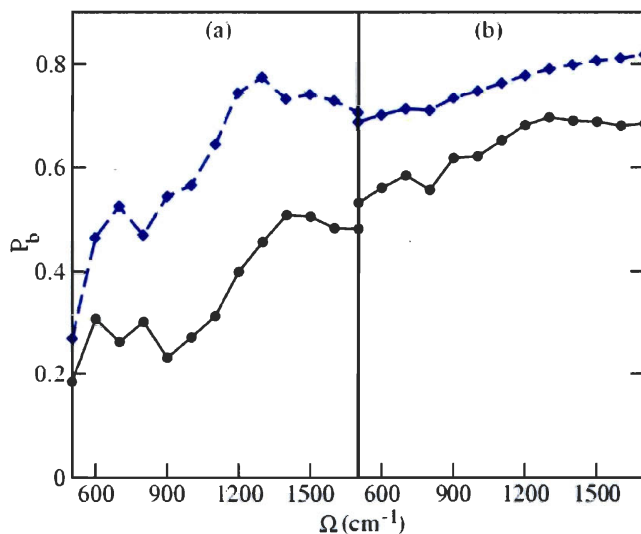


FIG. 4.2 – Survival probabilities P_b as a function of the modulation frequency Ω , for two vibrational levels (a) $v = 5$ (with $\theta = 0$) and (b) $v = 14$ (with $\theta = \pi/2$) and peak intensity $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (black solid line) and 10^{13} W/cm^2 (blue dashed line).

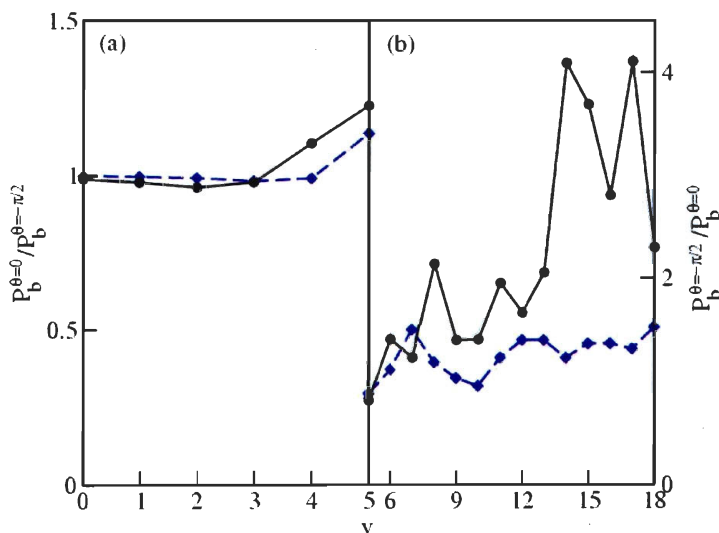


FIG. 4.3 – Ratio of survival probabilities (a) $P_b^{\theta=0}/P_b^{\theta=\pi/2}$ or (b) $P_b^{\theta=\pi/2}/P_b^{\theta=0}$ as a function of v , for $\Omega = 1400 \text{ cm}^{-1}$ and peak intensity $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (black solid line) and 10^{13} W/cm^2 (blue dashed line).

4.6 Conclusions

In conclusion, we have shown that efficient control can be exerted on molecular dissociation by shaping a laser pulse in a relatively simple way. For a field of the form (5.3), we have illustrated how control can be achieved by adjusting the peak amplitude, the phase θ , and/or the modulation frequency Ω . The underlying understanding is based on the possible enhancement of stabilization, with respect to molecular dissociation, by a dynamical quenching mechanism while inhibiting the BS and reinforcing the VT mechanisms. Since these processes depend on the photon dressed scheme, it is clear that the carrier-wave frequency, [ω in Eq. (5.3)], will also be an important parameter for the control of the molecular dissociation we are discussing here. Such a control, based on the implementations of well-known basic mechanisms in appropriate combinations, is quite generic and transposable to other systems playing a part in chemical reactivity. Indeed, in a direct extension to a polyatomic molecule or a reactive system, one can imagine how the interplay of these basic mechanisms would operate to control the extent, as well as the outcome, of molecular photodissociation, when a photon-dressed bound potential energy surface (PES) crosses a repulsive PES, both PESs possibly exhibiting multiple dissociative channels. In this respect, we note that the eventual occurrence of photon-induced conical intersections in polyatomic molecules would present no new conceptual problem, and the generalizations of the above considerations, for example that of dynamics through time-parametrized, laser-induced Feshbach resonances, remain straightforward. In a less direct generalization, one can apply the same control pattern to non dissociative processes that would merely change the equilibrium geometry of the molecule. An example of this is the interplay of bond-angle hardening (VT-like) and bond-angle softening (BS-like) processes associated with the crossing of the dressed X^2B_1 , \tilde{A}^2A_1 states of the triatomic H_2O^+ molecular ion [96]. These extensions will be explored in future work.

Chapitre 5

Résonance à largeur nulle dans le contrôle de la photodissociation moléculaire

Intense-Field Zero-Width Resonances and Control of Molecular Photodissociation

O. Atabek, R. Lefebvre ,

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS, Univ. Paris-Sud, Bâtiment 210,
Campus d'Orsay 91405, Orsay, France.

C. Lefebvre², and T. T. Nguyen-Dang

Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec, Canada G1K 7P4.

5.1 Résumé

Une stabilisation moléculaire efficace et sélective face à la dissociation induite par champ laser est obtenue par le choix approprié d'une forme d'impulsion laser ultraviolet-visible assurant le transport adiabatique du système vers une résonance Floquet de

¹Aussi à U.F.R. de Physique Fondamentale et Appliquée, Université Pierre et Marie Curie, 75321 Paris, France.

²Aussi à Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS, Univ. Paris-Sud, Bâtiment 210, Campus d'Orsay 91405, Orsay, France.

largeur nulle et de durée de vie infinie. Une telle résonance est obtenue pour une intensité critique, dépendante de la fréquence, du champ laser pour chaque état vibrationnel initial sans champ. Ce mécanisme, illustré ici pour la photodissociation de H_2^+ sous une impulsion laser intense de $\lambda = 400 \text{ nm}$, ouvre la voie vers un scénario de contrôle pour la préparation sélective d'un état vibrationnel quelconque et qui pourrait être utilisée dans le contexte de refroidissement moléculaire.

5.2 Abstract

An efficient and selective laser induced molecular stabilization with respect to dissociation is obtained by an appropriate shaping of an intense ultraviolet-visible laser pulse which ensures the adiabatic transport of the system onto an infinitely long-lived, zero-width Floquet resonance. Such a resonance is obtained for a frequency-dependent critical field intensity specific to each field-free initial vibrational state. This mechanism, illustrated here for the photodissociation of H_2^+ under a $\lambda = 400 \text{ nm}$ intense laser pulse, opens the way to a control scenario of a selective preparation of a given vibrational level that could be used in the context of molecular cooling.

5.3 Introduction

By applying forces that, in energetic terms, are comparable to electron binding energies, intense laser fields can induce unexpected dynamical behaviors in molecules. Thus, while it appears quite natural that the strong radiative interactions would generally facilitate molecular fragmentation, a stabilization of the laser-driven molecular system with respect to its fragmentation has been shown to occur under certain conditions. The underlying mechanism of this strong field stabilization depends on the frequency domain which is addressed.

In the ultraviolet-visible (uv-vis) spectral range (with wavelengths lying within 10 nm to 750 nm), the photon energy (a few electron-volts) is resonant with an electronic transition at finite internuclear distances. The theory of above-threshold dissociation (ATD)[7] and its experimental confirmation[8] then provides a satisfactory understanding of the excitation steps involved in the photofragmentation process : While a single photon brings enough energy for the dissociation to occur, the high intensity of the field may cause the molecule to absorb further photons to go above its dissociation threshold. Important cycle-averaged modifications are then induced in the molecular force field.

These modifications first result into the weakening of some chemical bond, by an effect called barrier suppression or bond-softening effect (BS) [8],[22]). But by the same token, the modified molecular force field may also lead to the stabilization of the molecule with respect to its dissociation by a mechanism known as the bond-hardening or vibrational trapping (VT) mechanism [23], [97], [24], [69], [76]). The interplay between these two complementary mechanisms leads to control scenarios which may be exploited to favor a given reaction pathway or produce velocity and angular selected photofragments [90].

In the infrared (ir) spectral region (with wavelengths ranging from 750 *nm* to 10⁶ *nm*), a single photon is not energetic enough to induce dissociation and the molecular break-up requires a multiphoton process. In contrast to a uv-vis light, the ir field frequency is of the same order of magnitude than the molecular vibrational frequencies, so that the molecule follows the optical cycle oscillations of the electromagnetic field. In this ir spectral range, the counterpart of VT mechanism is then the dynamical dissociation quenching (DDQ) mechanism [25], [91], which relies on a proper synchronization of molecular wave packets with the fluctuations in time of adiabatic potential energy curves (PECs) which result from the instant distortion of the molecular force field by the laser. Whenever the synchronization ensures a good, almost total, reflection of the vibrational wave packets on a potential energy barrier that is closing as the field is attaining its zero amplitude within the optical cycle, an efficient stabilization is obtained. The DDQ mechanism has recently received an experimental confirmation [49].

One can bring together, within a single laser pulse, these two basic mechanisms (VT and DDQ) which were operating at different frequency ranges (uv-vis and ir respectively), in a cooperative manner such as to enhance molecular stabilization. We show how this can be done in Ref. [2], by considering the synchronization of the vibrational motion, not with the carrier-wave oscillations, which were chosen in the uv-vis range, but with a pulse envelope that is periodically modulated on a time scale corresponding to an ir frequency. It is then the absolute phase and the modulation-frequency of the envelope which play a central role in this synchronization. The relevant force field then consists of adiabatic photon-dressed potentials in the Floquet scheme defined by the uv-vis carrier-wave frequency, with a "breathing" gap at the one-photon avoided crossing, as this gap is modulated in time by the pulse envelope.

Among the new observations made in Ref. [2] on the photodissociation of H_2^+ , we noted an enhancement of the VT effect that suggested a mechanism involving an adiabatic transport of high-energy field-free vibrational states onto some particularly long-lived Floquet resonances supported by the VT channel. It was suggested that this further stabilization arises when an energy coincidence between the initial vibrational level and the resonance position is encountered, a fact well known in adiabatic/diabatic dyna-

mics [51]. A recent work [56] establishes indeed the existence of such instances and shows that they can even lead to the formation of resonances that are stabilized to the extent of becoming bound-states embedded in the continuum (BICs), or zero-width resonances (ZWRs). Such circumstances have already been described in the literature in the context of predissociation [58] or as involving two interacting resonances [57]. What is the role of these ZWRs in the laser-driven photodissociation dynamics of a generic molecule? Can they be exploited in control problems? The present paper addresses these questions. We start in Sec. 5.4 with the description of the typical molecule+field model system we are considering in our computations. It gives a time-dependent two-state problem of the same form as previously considered for the H_2^+ system, although the intent is to represent a generic situation where the laser field essentially couples a bound electronic state (of some molecule) to a repulsive one, to yield a laser-dressed scheme exhibiting, at the one-photon avoided crossing of these states, a BS-like and a VT-like adiabatic channels. The birth of ZWRs as the field intensity is varied is unveiled in time-independent calculations of multichannel eigenstates of the Floquet Hamiltonian. Time-dependent two-channel wave packet calculations, corresponding to solving directly the time-dependent Schrödinger equation for the model laser-driven system, can be interpreted by these resonances to discuss how they are encountered and how they affect the dissociation yield as the dynamics actually unfolds in time. The detailed methodology for the two types of calculations is presented in Secs. 5.4 and 5.4, while 5.4 classifies the Floquet resonances. Section 5.5 presents and discusses the results of these calculations, with a particular emphasis placed upon the laser conditions to encounter a ZWR, in correlation with a specific field-free vibrational state, and upon the dynamical effect of such an encounter. We discuss in Sec. 5.5.3 the role that ZWRs may play in vibrational control problems, in particular in vibrational purification processes, with a possible application to laser cooling. We finally address in section 5.5.4 questions that may arise from the limitations that were initially imposed on the molecular models to simplify the computational workload. These include the restriction to a rotating wave approximation (RWA), the consideration of a one-dimensional, hence rotationless model, and the omission of possibly strong permanent dipole effects. The results obtained by including further channels, either by going beyond the RWA or by taking into account rotational-state couplings, indicate that the existence of ZWRs is a universal concept, and that a control scheme based on them is generic.

5.4 Model and methodology

Model

The diatomic molecular system, represented by a one-dimensional model, has two electronic states. The states $|1\rangle$ and $|2\rangle$, taken within the Born-Oppenheimer approximation, have energies $V_{1,(2)}(R)$ and transition dipole moment $\mu_{12}(R)$, function of the nuclear geometry R . $V_2(R)$ is supposed to be purely dissociative, whereas $V_1(R)$ may support discrete levels in addition to a dissociative continuum. With the restrictions to a one-dimensional, two state model without permanent dipoles (in each electronic state) that we are adopting for now, the following considerations, in particular those concerning the concept of laser-induced ZWRs to be found in Sec. 5.5, are directly applicable to a rotationless homonuclear diatomic system. We will discuss in Sec. 5.5.4 how these resonances will behave as we relax these restrictions and consider more general situations. The field-induced dynamics is described by the complete time-dependent state, including nuclear motion,

$$|\Psi(R, t)\rangle = \chi_1(R, t)|1\rangle + \chi_2(R, t)|2\rangle. \quad (5.1)$$

The nuclear wave functions, $\chi_1(R, t)$, $\chi_2(R, t)$, are governed by the time-dependent Schrödinger equation (TDSE), written in the length gauge as

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} = \left\{ T_N + \begin{pmatrix} V_1(R) & 0 \\ 0 & V_2(R) \end{pmatrix} - \mu_{12}(R)\mathcal{E}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

where T_N is the nuclear kinetic energy operator, $\mu_{12} = \mu_{21}$ the transition dipole and $\mathcal{E}(t)$ the laser electric field amplitude. This consists of a carrier-wave of frequency ω (wavelength λ), lying in the uv-vis spectral range, modulated by a pulse envelope with a frequency Ω lying in the ir range :

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} \mathcal{E}_0 \sin \Omega t \cos \omega t, & \text{for } 0 \leq t \leq \pi/\Omega \\ 0, & \text{for } t > \pi/\Omega. \end{cases} \quad (5.3)$$

Two forms of solutions to the nuclear TDSE [Eq. (5.2)] will be considered and discussed in the following : Time-dependent wave packets are direct solutions of the TDSE in time-domain, starting from some initial wave function ; quasistationary or Floquet solutions are frequency-domain representations of periodic, or quasi-periodic, solutions to the TDSE. Results of wave packet propagations will be analyzed in terms of Floquet resonance states, and emphasis will be placed on certain types of Floquet resonances.

It is thus useful to review briefly the basic concepts of Floquet theory as applied to the present model.

The time dependence of the laser field $\mathcal{E}(t)$ as given by Eq. (5.3) is characterized by two time scales : Fast oscillations of the uv-vis carrier wave occur at the frequency ω ; they are modulated by an envelope that involves a much lower frequency Ω . Within some time interval $[\bar{t} - \Delta t, \bar{t} + \Delta t]$, $\Delta t = T_{ir}/N, T_{ir} = 2\pi/\Omega$ around \bar{t} , with N large enough so that the variations of the pulse envelope over $2\Delta t$ can be neglected, but still ensuring that some oscillations of the high frequency wave do occur during that time-interval, the laser field $\mathcal{E}(t)$ can be considered of constant amplitude, i.e., it can be written $\mathcal{E}(t) = \bar{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$, with $\bar{\mathcal{E}}_0 := \mathcal{E}_0 \sin \Omega \bar{t}$. Without the amplitude modulation, the dynamics under the uv-vis field is well captured by the Floquet representation. Since the amplitude modulation is slow, the Floquet ansatz can still be applied to Eq. (5.2) with this locally periodic field, albeit approximately, and consists of writing [64]

$$\begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} = e^{-iEt/\hbar} \begin{pmatrix} \phi_1(R, t) \\ \phi_2(R, t) \end{pmatrix}, \quad t \in [\bar{t} - \Delta t, \bar{t} + \Delta t], \quad (5.4)$$

with $\phi_k(R, t)$, ($k = 1, 2$), time-periodic functions, (over $[\bar{t} - \Delta t, \bar{t} + \Delta t]$ of course). They can thus be Fourier expanded as

$$\phi_k(R, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\omega t} \psi_{k,n}(R), \quad (5.5)$$

so that, substituting this Floquet form, Eq. (5.4), together with Eq. (5.5) into the TDSE, Eq. (5.2), one gets, after time integration over an optical cycle, an infinite set of coupled equations for the nuclear wave function Floquet components $\psi_{k,n}(R)$, $k = 1, 2$:

$$\begin{aligned} [T_N + V_1(R) + n\hbar\omega - E] \psi_{1,n}(R) &= 1/2\bar{\mathcal{E}}_0 \mu_{12}(R) [\psi_{2,n-1}(R) + \psi_{2,n+1}(R)] \\ [T_N + V_2(R) + n\hbar\omega - E] \psi_{2,n}(R) &= 1/2\bar{\mathcal{E}}_0 \mu_{21}(R) [\psi_{1,n-1}(R) + \psi_{1,n+1}(R)] \end{aligned} \quad (5.6)$$

The structure of these equations is such as to define a parity selection rule : Once a parity of the Fourier indices ("number of photons") n associated with the state $|1\rangle$ is chosen, the nuclear amplitudes $\psi_{1,n}$ supported by this state, dressed by " n photons", [i.e., $V_1(R) + n\hbar\omega$], are coupled only to the amplitudes $\psi_{2,n'}$, supported by the state $|2\rangle$ with a number n' of opposite parity. A typical illustration of the photon-dressed potentials (solid lines) is given in Fig. 5.1(a), with only four Floquet blocks retained. The reference block corresponds to a single ω -photon absorption described by the crossing of two potentials curves : $V_1(R) + \hbar\omega$ and $V_2(R)$. The two "dressed" electronic states of this block are labeled by two indices, the first denoting the molecular electronic state (1 or 2) and the second the number of photons exchanged with the field, (0 for no

photon exchange, -1 for the absorption of one-photon from the field). The additional blocks correspond to multiphoton processes, (-2 and -3 for two- and three-photon absorptions; $+1$ to $+4$ for one- through four- photon emissions). The diagonalization of the radiative couplings between the dressed potentials leads to the dressed adiabatic representation, characterized by avoided curve crossings [7], [64], [represented by the dotted lines of Fig. 5.1(a)], and residual non-adiabatic interactions.

As announced above, we have performed two types of calculations to obtain the direct, time-dependent wave packet solutions of the TDSE [Eq. (5.2)] on one hand, and its quasistationary Floquet solutions on the other hand.

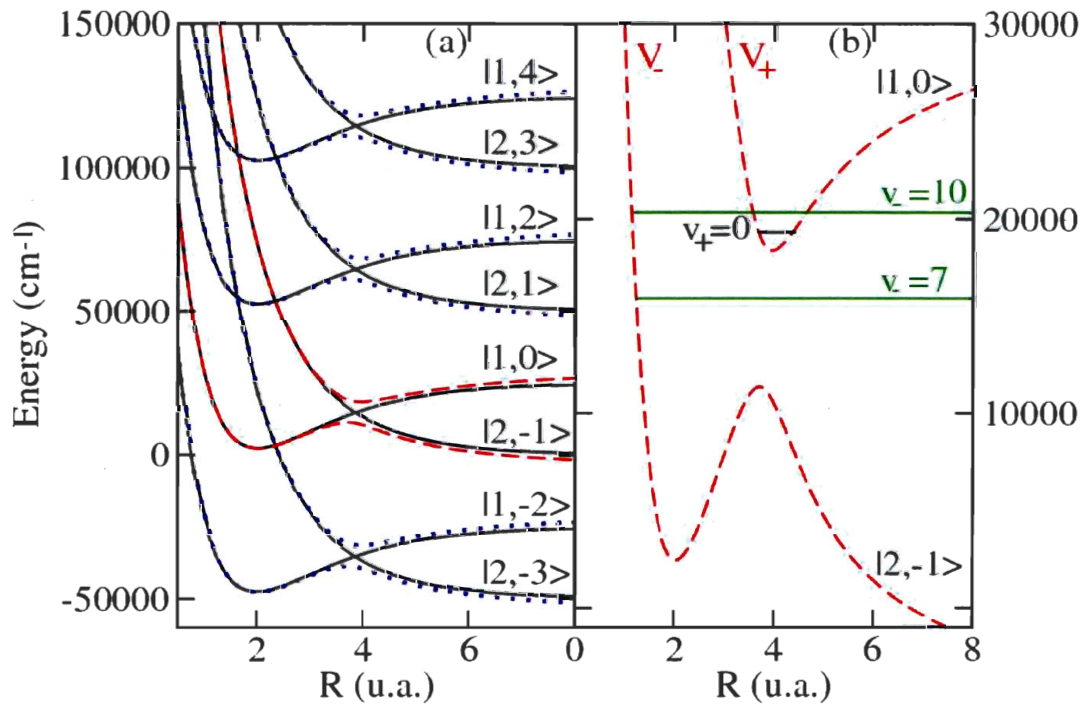


FIG. 5.1 – (a) Diabatic (black solid line) and adiabatic (blue dotted and red dashed line) dressed potentials of H_2^+ as a function of the internuclear distance R with their asymptotic channel labels. The adiabatic potentials V_{\pm} at the one-photon crossing (red dashed line) are highlighted in panel (b), together with two shape resonances $v_{-} = 7, 10$ and a Feshbach resonance $v_{+} = 0$.

Time-dependent methodology

Starting with an initial state of the form

$$|\Psi(R, t = 0)\rangle = \langle R | \chi_1^{(v)}(t = 0) \rangle |1\rangle = \langle R | v \rangle |1\rangle, \quad (5.7)$$

where $|v\rangle$ is one of the discrete vibrational states associated with the electronic state $|1\rangle$ and $|\chi_1^{(v)}(t = 0)\rangle = |v\rangle$, we propagate nuclear wave packets by solving Eq. (5.2) following a procedure thoroughly documented in previous works [64]: For the inner part of the nuclear wave functions defined over the region of the potentials where Hellmann-Feynman forces are non-zero, numerical propagation on a grid uses the standard third-order split-operator algorithm [79], while for the outer part of the wave functions, defined over the asymptotic region of the potential energy curves where these levels off each to a constant value, an analytical propagation can be made. If the transition dipole moment behaves as a linear function of R , then this analytical propagation is done by projecting the asymptotic nuclear wave functions onto Volkov-type states [78], [77]. The wave packet propagation is restricted to a time interval $[0, t_f = T_{ir}/2]$.

The observable of interest here is the survival probability, i.e., the probability for the system to remain bound at the end of the pulse, is

$$P_b(v; t_f) = \sum_{v'} p_b(v, v'; t_f), \quad (5.8)$$

where

$$p_b(v, v'; t_f) = \frac{|\langle v' | \chi_1^{(v)}(t_f) \rangle|^2}{|\langle \chi_1^{(v)}(t_f) | \chi_1^{(v)}(t_f) \rangle|^2 + |\langle \chi_2(t_f) | \chi_2(t_f) \rangle|^2}, \quad (5.9)$$

the sum being taken over all the discrete vibrational levels v' of state $|1\rangle$. Note that $P_b(v; t_f)$ actually represents the total bound state population at any time exceeding t_f , since no further decay is possible after t_f . Also, in general, the molecular initial state will be a coherent (pure state case) or incoherent (ensemble case) sum of vibrational states v , rather than being just one of these as considered here. Nevertheless, what we obtain here as $P_b(v; t_f)$ should be useful either to reconstruct the result for any initial state of the molecular system, or to serve as a basis for a specific control scenario concerning a particular v . The understanding we wish to reach is how the dissociation dynamics is unraveled in terms of individual laser-induced resonances.

Determination of Floquet resonances

In the Floquet representation, the field-free bound vibrational levels of the electronic state $|1\rangle$, labeled by v , become multichannel Floquet resonances which are exact

solutions of Eqs. (5.6) with appropriate boundary conditions. The calculations of these complex energy resonance wave functions is here conducted by solving the close-coupled equations (5.6), with Siegert-type boundary conditions (the wave function vanishes in all channels at the origin $R = 0$, whereas it satisfies outgoing-wave boundary condition at large R) [52]. These solutions are obtained by the Fox-Goodwin/Numerov shooting-matching procedure on a spatial grid with complex rotation of the coordinate R . This procedure leads to highly accurate, converged results for a broad range of long- to short-lived multi-channel resonances, provided the grid characteristics (position of the matching point, complex coordinate rotation angle, step size) are well chosen [98], [99], [74]. In practice, the numerical calculations are made with Eqs. (5.6) truncated to a finite number N of Floquet blocks, i.e., to $2N$ channels, and we will refer to the calculated Floquet states as $2N$ -channel resonances. For a given (local) field intensity $I = \bar{\mathcal{E}}_0^2$, the Floquet resonances are labeled by the quantum number v , in reference to their field-free counterpart. Their complex energies are denoted as $E_v - i\Gamma_v/2$. As the laser intensity is lowered to vanishing value, $E_v - i\Gamma_v/2$ tends to the real energy of the corresponding discrete vibrational level v of the photon-dressed potential $V_1(R) + \hbar\omega$.

For a purely time-adiabatic pulse shape, Floquet resonances are parametrized by the time \bar{t} through the field amplitude $\bar{\mathcal{E}}_0 := \mathcal{E}_0 \sin \Omega \bar{t}$. As mentioned above, their time-dependent complex energies $E_v(\bar{t}) - i\Gamma_v(\bar{t})/2$, are such that $E_v(0)$ reduces to the field-free vibrational energy E_v , and $\Gamma_v(0) = 0$. The probability for the system to remain bound, while it adiabatically evolves as a pure Floquet resonance v under the pulse can then be calculated as :

$$P_b(v; t_f) = \exp \left[- \int_0^{t_f} \Gamma_v(t') dt' \right]. \quad (5.10)$$

The possibility of considering Eq. (5.10) as a valid approximation for a full time-dependent wave packet evolution model [Eq. (5.8)] rests on the assumption of an adiabatic transport of Floquet states, assumption which will constitute the subject matter of the discussions in the following sections.

Floquet Resonance Classification

Just to define a simple classification scheme of the Floquet resonances, we will consider two simplifications. First, focusing on single photon processes, we would restrict the coupled equations (5.6) to a single Floquet block, as illustrated in Fig. 5.1(b). Second, going to the dressed adiabatic representation, we would omit, in a zeroth-order approximation, the residual non-adiabatic couplings between the adiabatic potentials $V_+(R)$ and $V_-(R)$. The stronger the field intensity is, the better this last approximation would be. On the other hand, we will also need to assume that the field intensities

involved are weak enough to allow for a single photon description.

By referring to this simplified scheme, Floquet resonances can be said to belong to one of the two following categories, depending on the adiabatic potential they are associated with and within the limit of the intermediate field intensity range we just delineated. Actually, we do recalculate the resonances using the same Fox-Goodwin-Numerov algorithm within this single-block dressed adiabatic Floquet approximation and, by comparing them with the multi-channel resonances, we can check the validity of this classification. The resonances that are accommodated by the lower adiabatic potential $V_-(R)$ are of shape-type [75], whereas those belonging to zeroth order to the upper adiabatic potential $V_+(R)$ are of Feshbach-type [75]. The shape resonances are labeled by v_- , their complex energies being $E_{v_-} - i\Gamma_{v_-}/2$. These can in turn be distinguished either as long-lived tunnel resonances, (the lowest-energy ones), which are well protected against dissociation by the field-induced potential barrier, or as short-lived above-the-barrier resonances. The field strength dependence of the lifetimes is accounted for by the BS mechanism. The stronger the field is, the lower the potential barrier will be, leading to shorter lifetimes. Two typical examples of short-lived shape resonances are illustrated in Fig. 5.1(b) : one, the $v_- = 7$ level, at low energies, and one at higher energies, the $v_- = 10$ level. As for the Feshbach resonances, they are in principle long lived. Their behavior with respect to the field strength is opposite to that of the shape resonances : The stronger the field is, the lower will the residual non-adiabatic couplings be, resulting in a more efficient VT mechanism. Moreover, within the single-block uncoupled adiabatic assumption defined above, the Feshbach resonances are nothing else than, (at zeroth order approximation), the discrete bound states v_+ of the V_+ potential, with real energies E_{v_+} . The position of $v_+ = 0$ is given as an example in Fig. 5.1(b).

5.5 Results and discussion

Both types of calculations (time-dependent wave packet propagation and time-independent, or rather, time parametrized Floquet resonance determination) were made for a one-dimensional representation of H_2^+ taken as an illustrative example. The two electronic states are then identified as the ground state $|1\rangle \equiv |g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ and the first excited state $|2\rangle \equiv |u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$ of the molecular ion. The potentials $V_{g(u)}(R)$, as well as the transition dipole moment $\mu_{gu}(R)$ are taken from [80]. It is precisely these potentials, dressed by a uv-vis ($\lambda = 400nm, \omega = 0.1139 a.u.$) photon, which are displayed in Fig. 5.1. The laser peak intensity is $I_{max} = 1.2 \times 10^{13}W/cm^2(0.0003a.u.)$ which corresponds to $\mathcal{E}_0 = I_{max}^{1/2} = 9.494 \times 10^9V/m$ [in Eq. (5.3)], whereas the pulse shape is characterized

by $\Omega = 635\text{cm}^{-1}(0.0029\text{ a.u.})$. The electronic ground manifold accommodates 19 vibrational levels, ($|v\rangle, v = 0 - 18$), that would, in principle, lead to 19 Floquet resonances when the laser field is switched on, resulting from the interplay of all the potential channels displayed in Fig. 5.1. Calculations of multi-channel Floquet resonances were made by keeping four Floquet blocks, i.e., eight channels, to ensure convergence of resonance properties, i.e., field-induced Stark shifts and widths (with four significant figures accuracy), for the whole range of instantaneous intensities covered by the laser pulse.

5.5.1 Adiabatic transport

The most critical point when comparing the bound probabilities calculated through Eq. (5.8), using the direct solutions of the TDSE, and through Eq. (5.10), using a time-parametrized Floquet resonance's width, is the question of adiabaticity in the Floquet dynamics. This adiabaticity implies that a field-free initial v -state population is continuously transported onto a *single* Floquet resonance v during the pulse rise and evolves according to this Floquet resonance characterized by a time-parametrized dissociation rate $\Gamma_v(t)$. During the fall of the pulse, the population transfer occurs from the Floquet resonance v back to the initial vibrational state. There is thus no population loss of the initial vibrational population, except for the continuous decay of the single active Floquet resonance, which is precisely accounted for by Eq. (5.10). Figure 5.2 illustrates the dynamical behavior of a series of Floquet resonances calculated by solving the close coupled equations (5.6), within the total duration of the laser pulse, [i.e., for $t = 0$ to 1086 a.u. (26 fs)]; only the resonances' positions, i.e., the real part of their energies, are shown as a function of time. The "trajectories" of these energies are symmetric with respect to the mid-pulse time [$t = 543\text{ a.u.}$ (13 fs)] reflecting the symmetric intensity distribution of the pulse shape. At $t = 0$ and $t = 1086\text{ a.u.}$ one recovers the eigenenergies of the field-free initial vibrational states, ($v = 4 - 11$), of the ground electronic potential $V_g(R)$. On the same figure, we also show the variations of single-channel resonance energies defined by the dressed adiabatic, single-Floquet-block, potentials. More precisely, we exhibit the eigenenergies (E_{v+}) of levels supported by the upper, closed, adiabatic potential $V_+(R)$ (red dotted lines) as well as the real part of the eigenenergies (E_{v-}) of the shape resonances accommodated by the lower open adiabatic potential $V_-(R)$ (blue dashed lines). The aforementioned two classes of Floquet resonances can clearly be identified. Floquet resonances up to $v \leq 7$ follow trajectories similar to those of the shape resonances. Higher energy Floquet resonances follow closely the energies E_{v+} of the bound states supported by $V_+(R)$, (which are zeroth order approximations to Feshbach resonances). This is in particular the case for $v = 8, 9, 11$. Although the $v = 10$ Floquet resonance lies in the same energy range, it

does not follow the trajectory of a discrete level of $V_+(R)$; it appears rather to belong to the first class of resonances, and is more appropriately qualified as an above-the-barrier shape resonance. This can be understood by invoking a density-of-states argument : There is only a limited small number of eigenstates of $V_+(R)$ and they cannot account for all the Floquet resonances within a given energy window. We now focus on four typical Floquet resonances, namely the $v = 7$ and 10 states, representing the class of shape-type resonances and the $v = 8$ and 9 states, illustrating the class of Feshbach-type resonances. That the dressed adiabatic representation effectively captures the effect of the radiative couplings, within and between the Floquet blocks, can directly be judged by looking at probability densities associated with the multichannel wave function of the Floquet resonances, (defined by Eq. [(5.5) with four Floquet blocks], and by comparing them to the ones of the corresponding shape or Feshbach resonance wave functions. This is shown in Fig. 5.3 with all resonance wave functions calculated at the mid-pulse, peak intensity. The solid (black) line gives, as a function of the internuclear distance, the probability density of the Floquet resonances. As expected, the $v = 7$ Floquet resonance which, on energetic grounds, cannot be trapped on the upper adiabatic potential, shows a fast decay, (i.e., a large escaping population), as seen through the large values of the densities at large distances R . A completely different situation prevails for $v = 8$ and 9 with densities well localized at short internuclear distances, precisely around the avoided crossing, $R_c \approx 4 \text{ a.u.}$, indicating that they are vibrationally trapped. In contrast, the $v = 10$ Floquet resonance which energetically lies above the bottom of the upper adiabatic potential $V_+(R)$, is not trapped. We can actually make a more accurate identification of these multichannel Floquet resonances by plotting on the same graphs the probability densities of the single-channel dressed adiabatic shape and Feshbach resonances. These are shown by the dotted (red) line. For $v = 8$ and 9, a quasi-quantitative comparison can be made between the Floquet and the corresponding Feshbach resonance wave functions, beyond the similarity in their nodal structures, (i.e., one finds 0 and 1 node in the $v = 8$ and 9 resonances, as in the $\tilde{v}_+ = 0$ and $\tilde{v}_+ = 1$ states respectively). This clearly shows that the Floquet resonances $v = 8$ and 9 are, at the peak intensity of the pulse, very close to the $v_+ = 0$ and $v_+ = 1$ Feshbach resonances. A somewhat similar conclusion holds for the $v = 7$ and 10 Floquet resonances, but now the corresponding single-channel resonances are shape resonances. The quality of the agreement, between the $v = 7$ and 10 multichannel Floquet wave functions and the corresponding single-channel shape-resonance wave functions, can be judged through the oscillatory structures and the increasing wings found at $R > 3 \text{ a.u.}$ in the densities shown in the corresponding panels of Fig. 5.3.

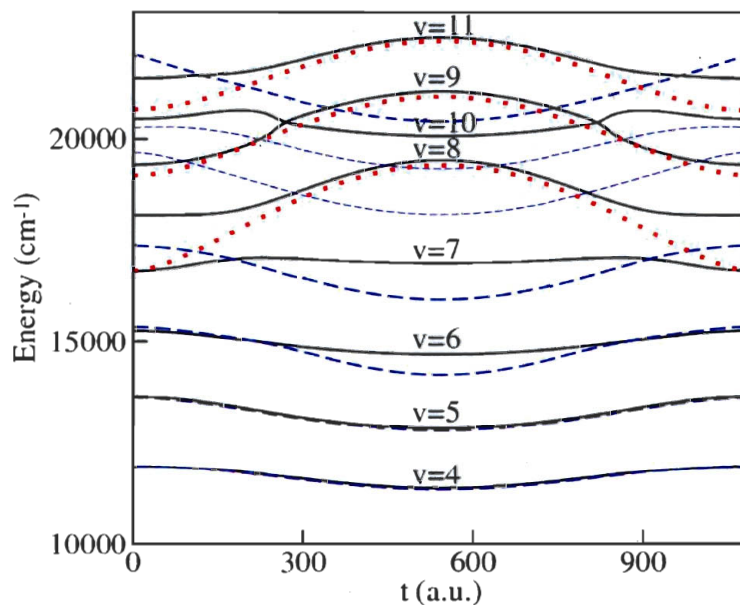


FIG. 5.2 – Trajectories, as a function of the pulse time, of the real part of the energies E_v of the Floquet resonances (black solid line) for $v = 4 - 11$, of the real part of the energies E_{v-} of the shape resonances of the lower adiabatic potential (blue dashed line) and of the eigenvalues E_{v+} of the upper adiabatic potential (red dotted line) at the one-photon crossing.

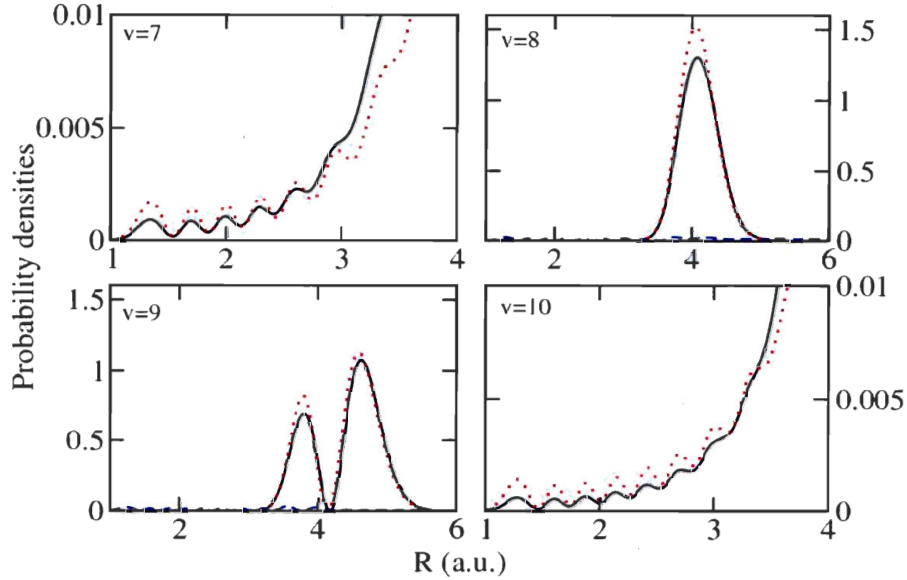


FIG. 5.3 – Probability densities as a function of R for $v = 7, 8, 9, 10$. Solid black lines are for the Floquet resonances, red dotted lines are for the corresponding shape ($v = 7$ and 10) or Feshbach ($v = 8$ and 9) resonances accommodated, respectively, by the adiabatic potential V_- and V_+ of the reference Floquet block. The blue dashed lines represent the sum of the probabilities on all the other channels.

5.5.2 Zero-width resonances

The most important information, in so far as the dissociation dynamics is concerned, is the width of the multichannel Floquet resonances for the field intensities covered by the laser pulse. Figure 5.4(a) collects, for $v = 7 - 10$, the behaviors of the corresponding widths Γ_v as a function of time. Here again the difference between the two classes of resonances is clearly marked. The Floquet resonances $v = 7$ and 10 , identified above to be of the shape-resonance type, show large widths, that can go up to 4000 cm^{-1} at mid-pulse (i.e., at peak intensity). These are broad, fast-decaying resonances. They are to be contrasted with the long-lived Feshbach-type Floquet resonances $v = 8$ and 9 , whose widths do not exceed 500 cm^{-1} for the range of intensity covered by the full pulse shape. Figure 5.4(b) shows an enlargement of the curves for $v = 8$ and $v = 9$. It points to an important and astonishing observation specific to $v = 8$. At $t = 244 \text{ a.u.}$, (corresponding to a critical intensity $I_c = 4.996 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$), $\Gamma_{v=8}$ vanishes completely, i.e., it is strictly zero. This is a very peculiar situation of a zero-width resonance [56], where for a particular field intensity, a Feshbach-type resonance becomes (very accurately) an

infinite-lived discrete bound state. Such resonances have already been discussed in the literature in terms of real poles of the scattering amplitude as BICs [57]. The critical intensity can be numerically derived, within arbitrary accuracy, leading to values of Γ_v of the order of 10^{-10} cm^{-1} , in a numerically converged and robust scheme. It is worthwhile noting that there is also a critical intensity for the Floquet resonance $v = 9$, which is precisely $I_c = 1.694 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. This intensity, being higher than the peak intensity of the pulse under consideration presently, is simply not reached in this case, and hence the transformation of the $v = 9$ resonance into a BIC is not observed with the present pulse, and $\Gamma_{v=9}$ remains finite at all times. An interpretation can be given, of the appearance of ZWRs at critical intensities, within a semi-classical approach, in terms of a destructive interference between different components of the semiclassical resonance wave function; these are governed by diabatic and adiabatic phase factors associated with $V_{\pm}(R)$ [51] of the single-block adiabatic representation, and their interplay is best expressed by referring to Child's diagrammatic method [100]. Very sharp resonances are obtained, regardless of the value of the coupling parameter, provided that the energy of a vibrational level \tilde{v} of a ("modified", see below for more precisions) ground diabatic potential is close to a "modified" vibrational level \tilde{v}_+ of the adiabatic potential $V_+(R)$. More precisely, an approximate expression for the resulting resonance width is [101] :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^{2\pi\nu}(e^{2\pi\nu} - 1)\omega\omega_+}{(\omega_+ + (e^{2\pi\nu} - 1)\omega)^3} (E_{\tilde{v}} - E_{\tilde{v}_+})^2, \quad (5.11)$$

where ω and ω_+ are local energy spacing's of the modified diabatic and adiabatic potentials. ν is the coupling parameter, that, in a Landau-Zener type of approximation, is given by

$$\nu = \frac{\mu_{gu}^2(R_c)I}{\hbar\bar{v}|\Delta F|}, \quad (5.12)$$

\bar{v} and ΔF being the classical velocity and difference of slopes of the diabatic potentials at the diabatic crossing point R_c . The "modification" affecting the ground diabatic potential is indicated in Fig. 5.5(b). Actually, this is a piece-wise potential based on two adiabatic curves : $V_-(R)$ for $R < R_c$, $V_+(R)$ for $R > R_c$, with a discontinuity at $R = R_c$. It is worthwhile noting that for low field strengths, the so-called "modified" diabatic potential is close to the original diabatic ground-state potential $V_g(R)$. The energies $E_{\tilde{v}}$ and $E_{\tilde{v}_+}$ are obtained from semiclassical quantization conditions involving energy dependent phase factors :

$$\alpha_{\pm} = \int_{a_{\pm}}^{R_c} k_{\pm}(R)dR, \quad \beta_+ = \int_{R_c}^{b_+} k_+(R)dR, \quad (5.13)$$

$k_{\pm}(R)$, being the wave numbers associated with $V_{\pm}(R)$, $k_{\pm}^2(R) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_{\pm}(R))$, and a_{\pm}, b_+ , the left and right turning points. Specifically, $E_{\tilde{v}}$ is obtained by the quantization condition

$$\alpha_- + \beta_+ = (\tilde{v} + 1/2)\pi. \quad (5.14)$$

As for $E_{\tilde{v}_+}$, the quantization condition must be modified to include an additional energy-dependent phase factor χ

$$\alpha_+ + \beta_+ + \chi = (\tilde{v}_+ + 1/2)\pi, \quad (5.15)$$

where

$$\chi = \arg \Gamma(i\nu) - \nu \ln \nu + \nu + \pi/4. \quad (5.16)$$

It can be shown that in the strong coupling case χ is close to zero, whereas for low field intensities it can be taken, within a good approximation, to be $-\pi/4$. The energies $E_{\tilde{v}}$ and $E_{\tilde{v}_+}$ resulting from an iterative resolution of Eqs. (5.14) and (5.15), using a Newton-Raphson algorithm, are plotted against time as a parameter in Fig. 5.5(a) for levels $\tilde{v} = 7 - 10$ and $\tilde{v}_+ = 0 - 2$ (the "modified" counterparts of the v_+ considered above to be in correspondence with the $v = 8$ and 9 multichannel resonances). At time $t = 244u.a.$, corresponding to a field intensity of $I_c = 4.996 \times 10^{12} W/cm^2$, the trajectories followed by $E_{\tilde{v}=8}$ and $E_{\tilde{v}_+=0}$ cross each other. This corresponds to a coincidence of the two modified vibrational states $\tilde{v} = 8$ and $\tilde{v}_+ = 0$ [Fig. 5.5(b) shows a close coincidence situation, found exactly at mid-pulse, i.e., at the peak intensity]. The consequence of this, according to Eq. (5.11), is precisely to produce a ZWR as has been numerically found in Fig. 5.4. For the intensities under consideration there are no energy coincidence possible for $\tilde{v} = 7, 8, 9, 10$, as these cannot be trapped in any Feshbach resonance. For the case of $\tilde{v} = 11$, it turns out that, at a different time $t = 405 a.u.$, a coincidence with $\tilde{v}_+ = 2$ occurs, leading again to a ZWR with, however, a different critical intensity $I_c = 1.02 \times 10^{14} W/cm^2$.

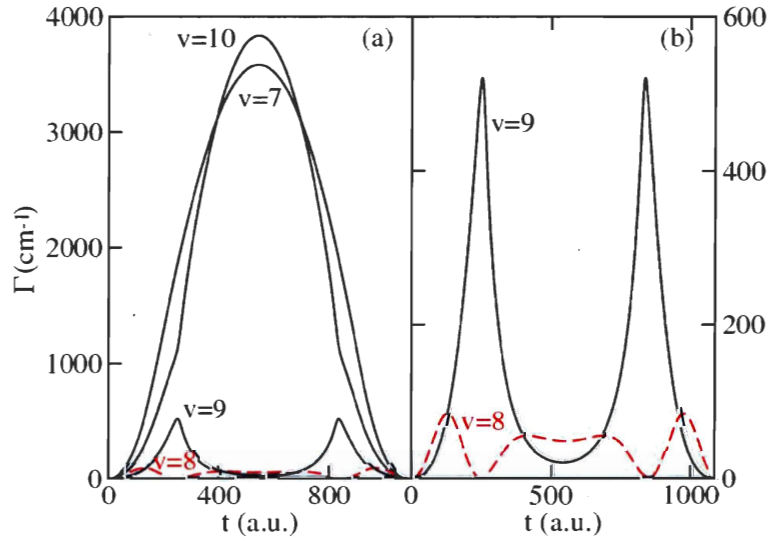


FIG. 5.4 – (a) Rate Γ of Floquet resonances as function of the pulse time for $v = 7 - 10$. Panel (b) is an enlargement for $v = 8$ (dashed red line) and $v = 9$ (solid black line)

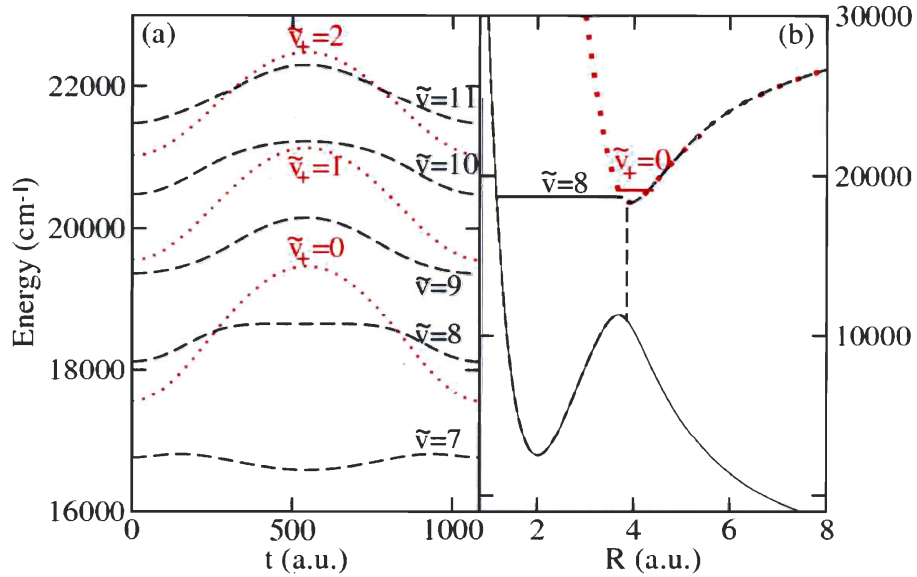


FIG. 5.5 – (a) Trajectories as a function of the pulse time of the modified diabatic energies of levels $\tilde{v} = 7, 8, 9, 10, 11$ (dashed black line) and those of the modified adiabatic levels $\tilde{v}_+ = 0, 1, 2$ (red dotted line). (b) Modified diabatic potential (dashed black line) together with the upper (red dotted line) and lower (thin black line) adiabatic potential. Semiclassical energy levels $\tilde{v} = 8$ and $\tilde{v}_+ = 0$ are in a quasi-coincidence situation.

5.5.3 Zero-width resonances and control of vibrational motions

How does the existence of ZWRs manifests itself in the actual time-dependent wave packet dynamics of the laser-driven molecule? What role can they play in control problems? In a previous work [2], we found an indication of a marked selective enhancement of the VT process (which is a form of what we called dynamical dissociation quenching process, specific to the uv-vis spectral range) in H_2^+ , under basically the same type of field as considered here, for an initial vibrational state $v = 8$. It was conjectured that this enhancement is due to a resonance stabilization at a diabatic-adiabatic energy coincidence. Such a coincidence and its consequence, the encounter of a ZWR, are now well established above with the explicit calculation of the critical intensity I_c for its occurrence, and by checking that I_c lies within the range of the instantaneous intensities covered by the pulse. It remains to compare the total survival probability $P_b(v; t_f)$ as calculated either by wave packet time-dependent calculations, i.e., by solving the TDSE [Eq. (5.2)] and using Eq. (5.8), or by accumulating dynamical Floquet resonance

lifetimes according to Eq. (5.10), assuming time-adiabatic transport of Floquet states. Figure 5.6(a) gives this comparison for the four initial vibrational states $v = 7, 8, 9, 10$ in the form of a histogram, the corresponding widths Γ are plotted against time in panel (b). A qualitative agreement is reached, in so far as the two calculations lead to a survival probability distribution peaked on $v = 8$, where $P_b(v; t_f)$ is larger than 0.6. The results of the preceding subsection show that the particularly large survival probability affecting $v = 8$ is due to the fact that a ZWR was approached during the laser pulse duration as shown in Fig. 5.6(b). The differences, seen in Fig. 5.6(a), between the results of the complete time-dependent wave packet propagations and those of the Floquet resonance calculations reflect the degree of deviation from adiabaticity, as found in the actual dynamics. Alternatively, the degree of adiabaticity, and deviations from it, can also be measured by computing the normalized distribution of probability to find the system on a given final vibrational level v' , when its wave packets dynamics starts from an initial level v . This is defined by Eq. (5.9). Figure 5.7 gives these distributions for $v = 7$ [panel (a)] and 8 (panel (b)) for two field intensities $I = 3 \times 10^{12} W/cm^2$ and $I = 1 \times 10^{12} W/cm^2$. Obviously, the most adiabatic pulse (the one corresponding to the lowest intensity) leads to a final probability distribution peaked on the initial vibrational state, i.e., at $v' = v$. Deviations from adiabaticity causes an appreciable population of Floquet resonances that are distinct from the one correlating to the initial v and hence, are characterized by different critical intensities. Returning to Fig. 5.6(a), the lower revival probability that the actual wave packet dynamics leads to at the end of the pulse for $v = 8$ (when compared with the Floquet resonance adiabatic transport result), reflects this fact : Non adiabatic transitions to other Floquet resonances, be they small, reduce the population of the $v = 8$ resonance, the one which acquires the narrowest width during the pulse.

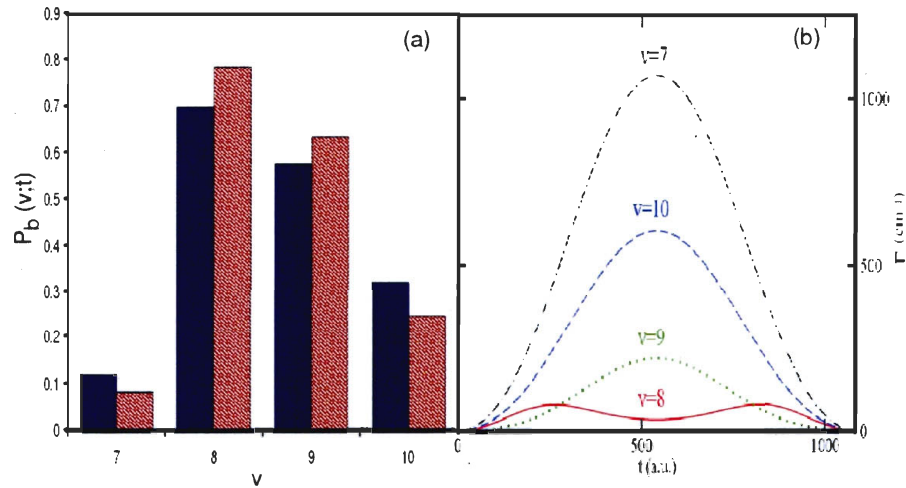


FIG. 5.6 – (a) Total survival probabilities $P_b(v; t_f)$ as a function of the initial states $v = 7 - 10$ obtained by a time-dependent calculation [blue, see main text Eq. (5.8)] and by a time-independent calculation [dashed red, see main text Eq. (5.10)]. (b) Rate Γ of Floquet resonances as a function of the pulse time, for $v = 7 - 10$. The calculations are done with peak intensity $I = 3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$.

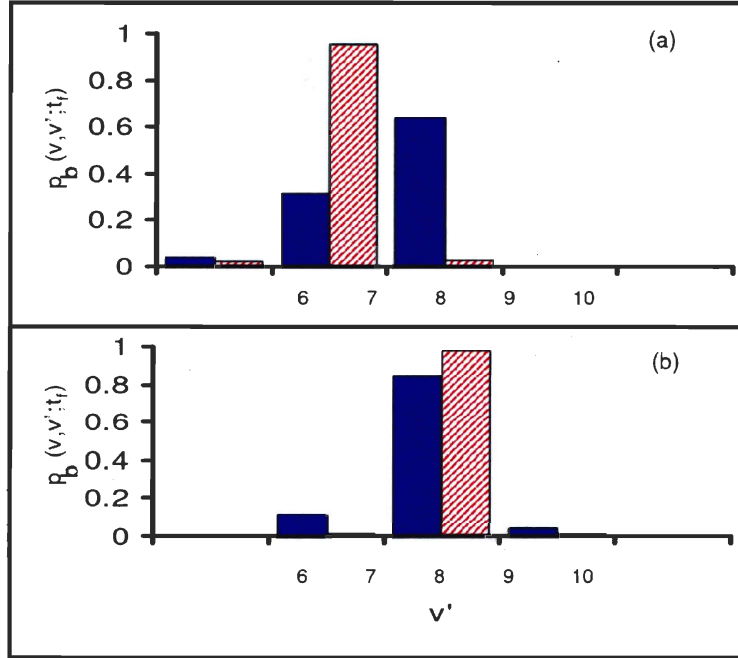


FIG. 5.7 – Normalized final probability distributions $p_b(v, v'; t_f)$ on different final v' levels for initial states (a) $v = 7$ and (b) 8 and for two field peak intensities $I = 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (dashed red) and $I = 3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (blue).

We now turn to a second illustration of the role of ZWRs in the time-resolved molecular dynamics and of its exploitation in control problems. For this, consider again the H_2^+ model system but this time, subjected to a quasi rectangular pulse with a peak intensity favoring the trapping of a specific v , $v = 8$ say. The constant central section of the pulse will be preceded and succeeded by rise and fall sections that are sufficiently smooth and slow to ensure the adiabatic transports of Floquet resonances from and to field-free vibrational states. To fix the idea, consider the following pulse :

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} \mathcal{E}_c \sin \Omega t \cos \omega t, & \text{for } 0 \leq t \leq \frac{\pi}{2\Omega} \\ \mathcal{E}_c \cos \omega t, & \text{for } \frac{\pi}{2\Omega} \leq t \leq \frac{\pi}{2\Omega} + \tau \\ \mathcal{E}_c \sin \Omega(t - \tau) \cos \omega t, & \text{for } \frac{\pi}{2\Omega} + \tau \leq t \leq t_f = \frac{\pi}{\Omega} + \tau, \end{cases} \quad (5.17)$$

where $\mathcal{E}_c = (I_c)^{1/2}$, I_c being the critical intensity for $v = 8$, ω and Ω being the same as above. In an ideal case, the $v = 8$ Floquet resonance is trapped as a ZWR when the pulse enters the plateau region and the resonance width vanishes, (this will occur at $t = \pi/2\Omega$), its decay is in principle stopped during the plateau duration τ . This is based on the assumption of an adiabatic transport leading to well separated resonances,

which is valid for sufficiently low critical intensities conferring narrow enough widths for neighboring resonances ($v = 7, 9, 10$). For τ sufficiently large, all other Floquet resonances, driven by the same pulse, would have decayed to near complete depletion by the end of the pulse, so that only the $v = 8$ resonance would survive and will be, in the case of a full adiabatic transport, transformed back to the $v = 8$ vibrational state of the field-free molecule.

To illustrate this strategy, we start from an initial wave packet which is a coherent sum of four field-free vibrational states lying in the neighborhood of $v = 8$ state given by :

$$|\Psi(R, t = 0)\rangle = \sum_{v=7}^{10} c_v \langle R | \chi_1^{(v)}(t = 0) \rangle |1\rangle. \quad (5.18)$$

With equal weight on each state, $c_v^2 = 1/4$, we aim to show that $v = 8$ state is favored under this laser pulse. Figure 5.8 depicts, for increasing lengths (τ) of the plateau, the residual probabilities $p(v; t_f)$,

$$p(v; t_f) = \frac{|\langle 1 | \langle v | \Psi(t_f) \rangle|^2}{\|\Psi(t_f)\|^2} \quad (5.19)$$

for $v = 7, 8, 9$ and 10 . The calculations are done for four peak intensities around the critical one ($I_c = 4.996 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$), which actually turns out to be the most efficient for trapping the $v = 8$ resonance when increasing τ . One would expect, at the largest value of τ shown, ($\tau=5700$ a.u. = 139 fs), that no population is left on any vibrational level, except on $v = 8$. However, non-adiabatic transport, when switching on and off the laser pulse, is responsible for residual population observed on $v = 7$; a situation that can be understood from the broad width which $v = 7$ resonance acquires at large field intensities and which leads to overlap with $v = 8$ resonance. This can be attenuated by increasing adiabaticity, with a lower peak intensities, as obtained with $I = 3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ for instance. Imagining now an arbitrary initial wave packet, we can see that an adequate combination of pulse plateau duration and intensity will selectively keep the non-dissociative population in the $v = 8$ vibrational state.

The application of this strategy using the critical intensity for $v = 8$ would represent a very efficient control scheme for purifying the vibrational content of a molecular state. This is based on the existence of an intensity at which a vibrational state becomes a zero-width Floquet resonance. The critical intensity of a given vibrational state, as obtained from a two-channel Floquet formalism, may be used as a guide to produce an even longer surviving state in the time evolution of the wave packet. It turns out however that this requires a delicate compromise (not solved yet), between the adiabatic attainability of the ZWR and the time that such an adiabatic transport would necessitate. The longer the time is (for a better adiabaticity), the less efficient the process will

be, as the dissociation occurs during the preparation of the ZWR. This strategy also relies on an adiabatic switch-on and switch-off of the laser-molecule interactions to ensure the adiabatic, i.e., one-to-one vibrational state Floquet resonance transformations during the pulse. The selective population control of another vibrational state ($v \neq 8$) would necessitate a specific choice of a different photon wavelength involving a different critical intensity. This will induce a re-organization of the dressed scheme and, in particular, a displacement of the one-photon curve-crossing region in such a way to ensure a diabatic-adiabatic coincidence situation near the designated vibrational level, i.e., the existence of a ZWR in this energy range. Decreasing the laser wavelength also opens the possibility of decreasing the critical intensity, a situation which would facilitate the adiabatic attainability of the ZWR. Moreover, the resulting Floquet resonances would be better separated and bear resemblance to their corresponding field free states. It is then possible to prepare a pure molecular vibrational state (of a given v), when the initial state is a coherent or incoherent superposition of these states. Such a preparation scheme, which is also a vibrational purification, could be extended to obtaining of cold molecular species by selectively populating the lowest ro-vibrational state [102], [103]. Research along these lines is actively pursued in our group.

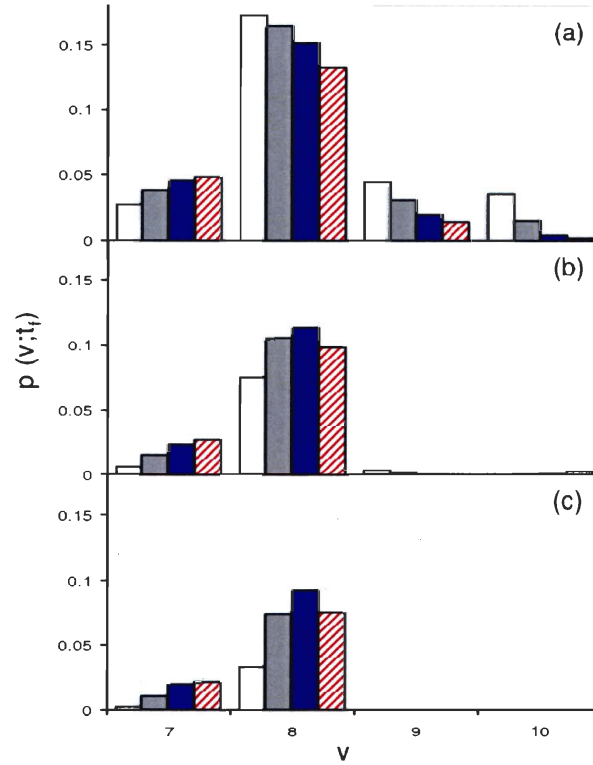


FIG. 5.8 – Normalized final residual probability distributions $p(v; t_f)$ on different final v levels for the initial state $|\Psi(R, t = 0)\rangle = \sum_{v=7}^{10} c_v \langle R | \chi_1^v(t_0) \rangle |1\rangle$, with $c_v^2 = 1/4$ with the peak intensities $I = 3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (white), $4 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (gray), $4.996 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (blue), and $6 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (dashed red) for different pulse shapes with plateau duration (a) $\tau = 0$, (b) $\tau = 2280$ a.u., and (c) $\tau = 5700$ a.u..

5.5.4 Robustness of the zero-width resonance concept

Will the zero-width resonances, and the above control scheme based on their exploitation, survive variations in the model potentials? These may arise for instance from non-zero permanent dipole effects or from molecular rotations and/or misalignment. In so far as both of these effects lead to an enrichment of the Floquet scheme by the inclusion of new channels, it suffices to take one of them specifically as an example to assess the above question. Concentrating on the effects of molecular rotations, we have thus extended the time-independent resonance calculations of Sec. 5.4 to include laser-coupled rotational states. This is done by writing the Floquet state as a function of both R and θ , the polar angle of the internuclear axis with respect to the direction of the linearly polarized electric field, considered to be the z axis of the laboratory-fixed

coordinate system. Because of cylindrical symmetry, the azimuthal angle, φ , can be separated out and the rotational quantum number M associated with the z component of the molecular rotational angular momentum is conserved. Considering the $M = 0$ component, the g and u components of the Floquet wave function, previously defined in Eq.(5.5), are now of the form

$$\phi_k^{M=0}(R, \theta, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{J'} e^{in\omega t} Y_{J',M=0}(\theta) \psi_{k,J'}(R), \quad (k = g, u), \quad (5.20)$$

where $Y_{J,M}$ denotes the usual spherical harmonics. The coupled equations (5.6) are then replaced by

$$\begin{aligned} \left[T_N + V_g(R) + \frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \frac{J(J+1)}{R^2} + n\hbar\omega - E \right] \psi_{g,n,J}(R) = \\ 1/2\bar{\mathcal{E}}_0 \mu_{gu}(R) \sum_{J'} \langle Y_{J,M=0} | \cos\theta | Y_{J',M=0} \rangle \left[\psi_{u,n-1,J'}(R) + \psi_{u,n+1,J'}(R) \right] \\ \left[T_N + V_u(R) + \frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \frac{J(J+1)}{R^2} + n\hbar\omega - E \right] \psi_{u,n,J}(R) = \\ 1/2\bar{\mathcal{E}}_0 \mu_{ug}(R) \sum_{J'} \langle Y_{J,M=0} | \cos\theta | Y_{J',M=0} \rangle \left[\psi_{g,n-1,J'}(R) + \psi_{g,n+1,J'}(R) \right], \end{aligned} \quad (5.21)$$

where \mathcal{M} is the reduced mass of the nuclei. The angular couplings [104]

$$\langle Y_{J,M=0} | \cos\theta | Y_{J',M=0} \rangle = \left[(2J+1)(2J'+1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (5.22)$$

imply the selection rule $J' = J \pm 1$ accompanying one-photon ($\Delta n = \pm 1$ selection rule) transitions between the two electronic states $|g\rangle$ and $|u\rangle$. In the rotationless, one-dimensional case discussed above, we have already seen that retaining but a single Floquet block, i.e., the two dressed states $\{|g, 0\rangle, |u, -1\rangle\}$, corresponding to single photon processes, is sufficient to capture the dynamics; indeed, within the intensity range considered here, the ZWRs are preserved with the inclusion of further Floquet blocks, which has little effect on their appearance or on the values of the critical intensities. We have thus limited our analysis of rotational effects to a single Floquet block.

In addition to the dressing by the relative "photon number" n (which are 0 and -1 in the single Floquet block description), the two electronic states $|g\rangle$, $|u\rangle$ are further dressed by the rotational quantum number J . We have restricted this to the few values shown in Fig. 5.9, centered about $J = 2$ and accessible from this central value by applying the selection rule $J' = J \pm 1$ successively. Thus, the channel $|g, 0, J = 2\rangle$ is coupled to the $|u, -1, J = 3\rangle$ and $|u, -1, J = 1\rangle$ channels, the latter being in turn coupled to $|g, 0, J = 0\rangle$. The upper panel of Fig. 5.9 shows an enlarged view of the potentials in the region of their field-induced crossings. Figure 5.10 shows the rate Γ

of the Floquet resonance issued from the diabatic level $v = 8, J = 2$ as a function of field intensity. The rotational quantum number J' shown therein indicates which rotational channels were considered coupled to the reference channel $J = 2$. The two curves labeled $J' = 1$ and 3 thus correspond to a two-channel calculation; they lead to almost the same critical intensity, $I_c = 2.08 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, for the appearance of a ZWR in the energy region of the $v = 8$ state. This critical intensity is about 4 times the one obtained in the rotationless model, which was also limited to two potentials (channels), one closed, one open, of the same forms. This scaling effect is related to the angular couplings in Eq. (5.21) which, for this case ($J = 2, J' = 1, 3$), take on values close to 0.5. Since the radiative coupling goes as $1/2\sqrt{I}\mu(R)\langle Y_{J,M=0}|\cos\theta|Y_{J',M=0}\rangle$ we need an intensity 4 times larger to produce the same effect as found in the rotationless case. The curves labeled $J' = 1, 3$ in Fig. 5.10 corresponds to the situation where two open J' -channels are coupled to the reference closed channel $J = 2$. A ZWR is still found, but its critical intensity is reduced to about $1.00 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. As mentioned above, the two coupling strengths of the $J = 2 \leftrightarrow J' = 1$ and $J = 2 \leftrightarrow J' = 3$ transitions are similar; however, their effect is equivalent to the addition of two nearly equal partial widths so that the scaling effect amounts to a reduction of the critical intensity by a factor 2. Finally the four-channel calculation involving also the closed $J = 0$ rotational channel produces the curve labeled $J' = 0, 1, 3$. The critical intensity is slightly shifted down to $0.72 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. A study has also been carried out starting from $J = 0$ as the reference closed channel, with extension up to five values of J' and similar conclusions about the survival of ZWRs were obtained.

The concept of control through zero-width resonances thus appears to be robust with respect to variations of the model itself, not just at the level of its parameters, but at the level of its size and complexity, as reflected by the number of channels that are involved in the dynamics. We have explored explicitly the case of the gradual enrichment of the truncated Floquet scheme, as we go from the single-block (two-channel) to a four-block (eight-channel) representation, and the case of an enrichment of the coupled-channel scheme by the inclusion of rotational states. In both cases, there is always one channel that dominates and leads to the ZWR. In this case, it was the ZWR associated with $v = 8$ which was preserved, and only its critical intensity was affected by the addition of further coupled channels. In a similar manner, we expect that the inclusion of permanent dipole terms to the time-dependent laser-induced interaction potential matrix in Eq. (5.2) will merely have the effect of displacing the appearance intensity I_c of this ZWR.

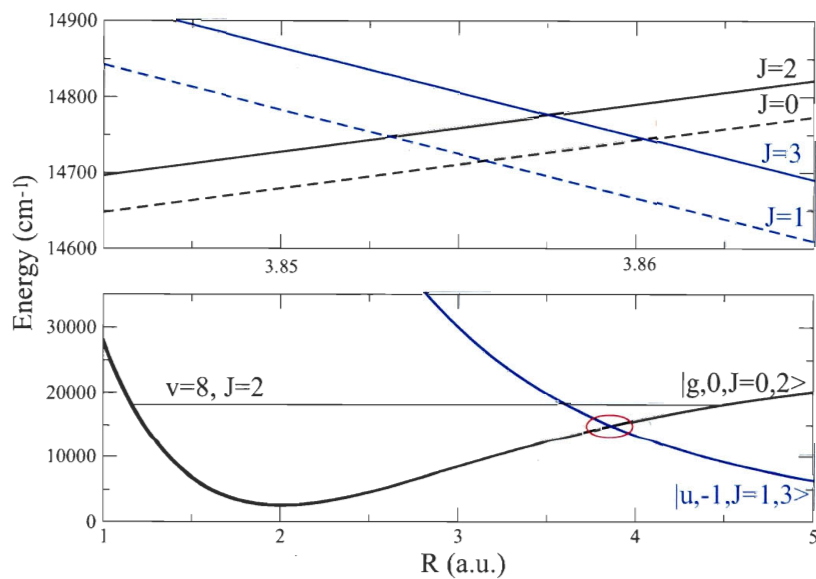


FIG. 5.9 – Ground (black line) and excited (blue line) dressed potentials as a function of the internuclear distance R for different rotational quantum numbers $J = 0, 1, 2, 3$. The energy of the diabatic level $v = 8, J = 2$ is indicated by the thin horizontal line. The upper panel is an enlargement of the crossing region (red ellipse of the lower panel)

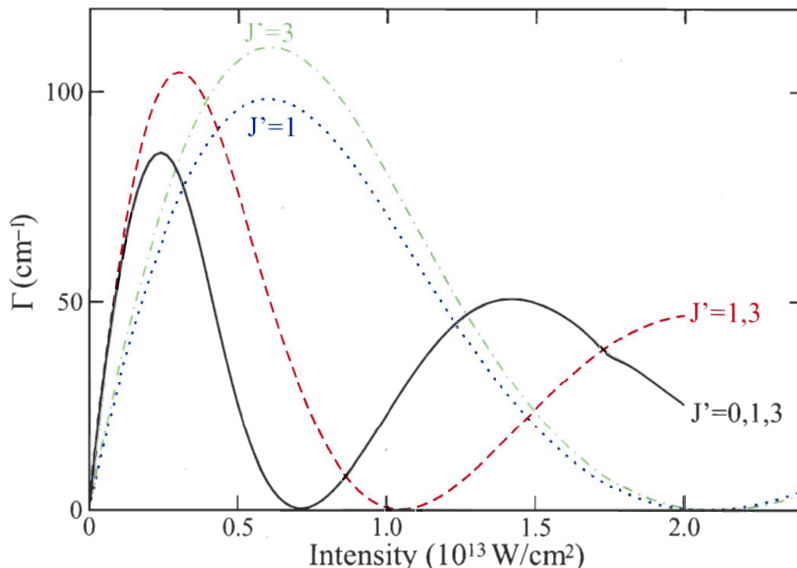


FIG. 5.10 – Total dissociation rates of the diabatic state $v = 8, J = 2$ as a function of the field intensity, with successive inclusions of the rotational states $J' = 1$ (dotted blue line), $J' = 3$ (dashed-dotted green line), $J' = 1, 3$ (dashed red line), $J' = 0, 1, 3$ (full black line).

5.6 Conclusion

In conclusion, we have shown that efficient and selective stabilization can be obtained in strong laser fields through a mechanism which combines the adiabatic transport on a Floquet resonance and the dynamical stabilization of this state in terms of a long-lived ZWR. The *efficiency* of this stabilization scheme rests on a compromise between the adiabatic attainability of the ZWR, and the time that such an adiabatic transport would necessitate. The *selectivity* is related to the fact that different critical intensities characterize different ZWRs which result from the adiabatic transport of corresponding field-free initial vibrational states. In other words, a critical intensity selectively stabilizes a given vibrational state, while the others are dissociating.

The robustness of the overall enhancement of the stabilization through ZWRs, with respect to the dimensionality of the model, has successfully been checked, by partial inclusion of the rotational dynamics. We are now exploring the possibility offered by frequency chirping to modify critical intensities, decreasing their values for a given vibrational state. This would help to improve efficiency by a more favorable compro-

mise between adiabaticity and dissociation during the pulse's rise time. An attractive and promising motivation for such a control scenario remains the production of cold molecules by laser purification of all the ro-vibrational populations, except the one corresponding to the vibrationally cold ground state.

Chapitre 6

Imagerie attoseconde de l'ionisation dissociative de H_2

Dans ce chapitre, nous considérons la dynamique d'ionisation dissociative de H_2 sous deux types d'impulsions, chacune agissant sur une échelle de temps différente. Il s'agit de la combinaison d'une impulsion attoseconde UV extrême (XUV) avec une impulsion femtoseconde dans le proche IR. Les deux impulsions sont décalées par un laps de temps (le délai) τ . L'impulsion attoseconde XUV ionise la molécule en H_2^+ , tandis que l'impulsion IR sert essentiellement à dissocier l'ion moléculaire ainsi préparé. Dans une même ligne directrice que celle des chapitres précédents, nous nous intéressons particulièrement à la dynamique de dissociation de H_2^+ en terme de l'occupation des résonances Floquet formées sous le champ IR. Les résonances se branchent par un transport adiabatique ou par une projection non-adiabatique du paquet d'ondes initial préparé par l'impulsion XUV attoseconde. Le caractère adiabatique de la préparation du paquet de résonances ainsi que de la dynamique subséquente parmi ces résonances dépend du délai entre les deux types d'impulsions. Plus précisément, lorsque le paquet d'ondes est préparé par l'impulsion attoseconde XUV bien avant le branchement du champ IR, la préparation du paquet d'ondes est dite adiabatique et les états vibrationnels se connectent adiabatiquement aux résonances induites par le champ IR. D'un autre côté, lorsque l'impulsion XUV recouvre le champ IR, le paquet d'ondes préparé est projeté de façon non-adiabatique sur les résonances dont la largeur est dictée par l'intensité instantanée du champ. En gros, la dépendance de la dynamique sur τ est comparable à ce que nous avons observé avec la phase absolue de l'enveloppe dans le cas où l'ion moléculaire est soumis à une enveloppe IR. La nouveauté ici réside dans le fait que la dynamique de dissociation est modulée par des effets d'interférence de signaux émanant de différents états vibrationnels de l'ion préparés par l'impulsion XUV à un temps τ avant l'action de l'impulsion IR. Une extension de l'étude est aussi en-

treprise en remplaçant l'impulsion XUV unique par un train d'impulsions. On montre qu'une interférométrie de paquets d'ondes est induite par la préparation répétitive et cohérente du paquet d'ondes Franck-Condon initial qu'effectue chaque impulsion XUV dans ce train.

Tous ces travaux entrent dans le cadre d'une collaboration avec le groupe expérimental dirigé par Prof. Marc J. J. Vrakking (AMOLF, Amsterdam, Pays-Bas) [105]. Nous ferons une comparaison détaillée entre les résultats expérimentaux et ceux calculés.

6.1 Impulsion attoseconde unique

6.1.1 Modèle et méthodologie

Nous considérons d'abord que le système moléculaire H_2 originalement dans son état électronique et vibrationnel fondamental est ionisé par une impulsion attoseconde XUV unique au temps $t = 0$ en présence de l'impulsion femtoseconde IR. Nous considérons que l'ionisation est induite principalement par l'impulsion XUV par une transition verticale Franck-Condon sur l'état fondamental $|g\rangle$ de l'ion moléculaire. L'étape de dissociation que nous étudions explicitement est séparée de celle de l'ionisation, et ceci est justifié par la différence dans l'échelle de temps des deux processus en jeu. L'ionisation de H_2 (et celle de H_2^+ aussi) par le champ IR est donc négligée. La dissociation induite par ce champ est décrite par le même modèle à deux voies (les états électroniques $|g\rangle = |^2\Sigma_g^+\rangle$ et $|u\rangle = |^2\Sigma_u^+\rangle$) que celui introduit au chapitre 2 et utilisé dans les articles présentés aux chapitres précédents. À la Fig. 6.1 sont illustrées ces deux voies habillées par le champ laser IR de longueur d'onde $\lambda = 790 \text{ nm}$. Comme l'étape d'ionisation par l'impulsion attoseconde unique n'est pas traitée explicitement, les calculs se résument à la propagation de paquets d'ondes nucléaires sur les courbes d'énergie potentielle ε_g et ε_u de H_2^+ , à partir d'un état initial préparé à un temps τ par rapport à la crête de l'impulsion IR. La méthodologie de propagation de paquet d'ondes décrite à la section 2.3 est donc utilisée avec un champ de la forme

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\epsilon}\mathcal{E}_0 f(t - \tau) \cos(\omega(t - \tau)), \quad (6.1)$$

avec $\vec{\epsilon}$, le vecteur de polarisation du laser, \mathcal{E}_0 , l'amplitude du champ fixée à une valeur correspondant à une intensité crête de $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $\omega = 2\pi c/(\lambda = 790 \text{ nm})$, la fréquence de l'onde porteuse. L'enveloppe $f(t - \tau)$ est ici une Gaussienne centrée en τ et donnée par

$$f(t - \tau) = \mathcal{E}_0 e^{-((t-\tau)/(2\sqrt{\ln(2)T_{FWHM}}))^2}, \quad (6.2)$$

avec T_{FWHM} , la largeur à mi-hauteur de l'impulsion. C'est ce type d'impulsion qui est illustrée dans le panneau supérieur de la Fig. 6.1. Dans cette convention, l'état initial est simplement la fonction d'onde de l'état vibrationnel fondamental de la molécule mère H_2 ,

$$|\psi(R, 0)\rangle = \chi_{v=0}^{H_2}(R)|g\rangle. \quad (6.3)$$

L'observable considérée est la distribution d'énergie cinétique relative des fragments et est calculée par

$$S_{g(u)}(E, t_f) = s_{g(u)}(k = +\sqrt{2ME}, t_f), \quad (6.4)$$

où

$$s_{g(u)}(k, t_f) = |\langle k | \chi_{g(u)}^A(t_f) \rangle|^2 \quad (6.5)$$

est le contenu en impulsion du paquet d'ondes nucléaires asymptotique au temps final (t_f). $|k\rangle$ dénote l'onde plane $\langle R | k \rangle \propto e^{ikR}$, de vecteur d'onde k et M est la masse réduite de l'ion moléculaire. Le spectre d'énergie cinétique relative totale, $S(E, t_f)$, est la somme de $S_g(E, t_f)$ et $S_u(E, t_f)$. Nous étudions cette distribution d'énergie cinétique en fonction du délai τ (illustré dans l'encadré de la Fig. 6.1) entre l'impulsion unique XUV et l'impulsion IR, pour différente durée de cette dernière.

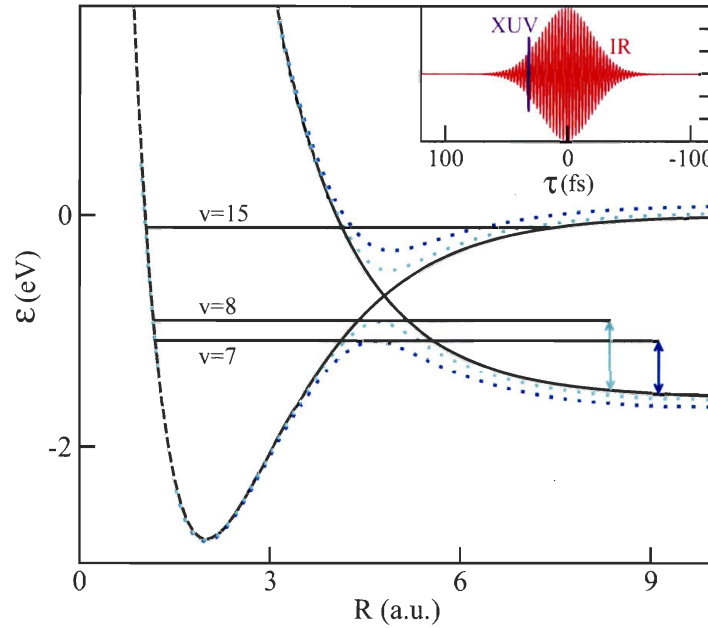


FIG. 6.1 – Potentiels diabatiques (traits pleins noirs) et adiabatiques (traits pointillés bleus), habillés par un champ de longueur d'onde $\lambda = 790 \text{ nm}$ et d'intensité $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (traits turquoise) et $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (traits bleus), en fonction de la distance internucléaire R de H_2^+ . Sur ces potentiels sont montrés les états vibrationnels (v) pouvant se projeter sur l'une des deux voies : (i) la voie de relâchement de liaison (BS, «bond-softening») pour les états de basses énergies ($v = 7, 8$ par exemple) d'où la molécule dissocie avec une énergie cinétique relative dépendante de l'intensité (voir flèches) ; (ii) la voie de piégeage vibrationnel (VT, «vibrational trapping») pour les états de hautes énergies ($v = 15$ par exemple). Les deux impulsions IR et XUV sont montrées dans le panneau supérieur avec la position de l'impulsion attoseconde par rapport au maximum de l'impulsion IR définissant le délai τ entre les deux types d'impulsions.

6.1.2 Résultats

Impulsion infrarouge longue ($T_{FWHM} = 150 \text{ fs}$)

Commençons avec une impulsion (sonde) IR suffisamment longue de largeur à mi-hauteur de 150 fs , telle qu'illustrée à la Fig. 6.2(a). On s'attend alors à une évolution adiabatique des états Floquet une fois qu'ils ont été préparés à partir du paquet d'ondes initial. Avec un délai $\tau = +561 \text{ fs}$ (Fig. 6.2(b)), cette évolution adiabatique des états

Floquet se fait sous l'impulsion IR en entier. Les états vibrationnels v de basses énergies sont transportés adiabatiquement sur des résonances Floquet de forme supportées par le potentiel adiabatique inférieur et conduisent à la dissociation (à partir de chacune de ces résonances) par l'absorption d'un ou deux photons selon le mécanisme de relâchement de la liaison (BS). Ce sont ces fragments que l'on observe sur la Fig. 6.2(b) à basses énergies cinétiques. Les résonances associées aux états $v \geq 5$ conduisent à des fragments de faibles énergies cinétiques sur la voie $|u\rangle$ et chaque pic du spectre d'énergie cinétique, bien résolu, peut être attribué à un état v . Sur la voie $|g\rangle$, on observe des pics correspondant à l'absorption de deux photons (pour $v = 2, 3, 4$) et, à très faibles énergies cinétiques et de faibles amplitudes, la dissociation à zéro photon du continuum dissociatif de la voie $|g\rangle$. L'attribution des pics peut être lue sur la Fig. 6.3 par rapport aux états vibrationnels de H_2^+ sans champ. Les états v sous le champ IR sont déplacés en énergie (par l'effet Stark) : les états qui se situent sous le point de croisement ($v < 9$) à un photon voient leur énergie diminuer, alors que les états situés au-dessus du point de croisement ($v > 9$) sont déplacés vers des énergies plus élevées. Il est donc normal que l'énergie des pics ne corresponde pas exactement à l'énergie des états vibrationnels sans champ telle qu'affichée sur la règle de la Fig. 6.3. Pour les états vibrationnels v de hautes énergies, deux voies se prêtent : ils peuvent être transportés soit sur des résonances Floquet de forme du potentiel adiabatique inférieur, soit sur des résonances de Feshbach du potentiel adiabatique supérieur. Les premières entraînent la dissociation de la molécule par le mécanisme BS et il s'agit de ces fragments que l'on observe sur les Fig. 6.2(b) et Fig. 6.3 à des hautes énergies cinétiques et avec des relativement faibles amplitudes. Les dernières demeurent partiellement piégées, tant que l'intensité de l'impulsion IR est élevée, par le mécanisme de piégeage vibrationnel (VT). On remarque d'ailleurs un faible taux de dissociation aux énergies cinétiques élevées montrant que le piégeage vibrationnel est efficace.

Avec un délai de $0 \text{ fs} < \tau < 561 \text{ fs}$ (Fig. 6.2(c)), l'impulsion XUV recouvre l'impulsion IR. Cependant, l'impulsion pompe XUV, qui prépare l'état initial de H_2^+ , vient avant le maximum de l'enveloppe de l'impulsion IR, ce qui fait que le système voit une partie de la montée de l'intensité vers ce maximum. L'état initial est projeté de façon instantanée (i.e. de manière non-adiabatique) sur les résonances Floquet (de forme et de Feshbach) de H_2^+ qui viennent déjà avec une largeur importante définie par l'intensité de la sonde IR en $t = 0$. Plus τ est proche de zéro, plus ces états doivent différer fortement des états vibrationnels sans champ de l'ion. Le système voit ensuite, dans son évolution adiabatique sous l'impulsion IR, une partie seulement du profil d'intensité. Durant la montée de l'enveloppe IR, la largeur, Γ , des résonances de forme augmente étant donné que la barrière du potentiel adiabatique inférieur continue de s'abaisser, tant que l'amplitude du champ IR augmente encore. La probabilité de

dissociation des résonances Floquet de basses énergies, qui s'écrit

$$P_{diss} = 1 - \exp \int_{\tau}^{t_f} \Gamma(t) dt,$$

devient donc importante. Ceci explique l'élargissement des pics précédant la bande large, mal résolue, observée à faibles énergies cinétiques sur le spectre associé à la voie $|u\rangle$ de la Fig. 6.2(c). D'autre part, les résonances de Feshbach à hautes énergies sont partiellement piégées grâce aux amplitudes élevées que le champ IR atteint, auxquelles le couplage non-adiabatique résiduel faible permet de découpler les états liés du potentiel adiabatique supérieur (mécanisme VT) du continuum du potentiel adiabatique inférieur. Ces résonances de Feshbach sont donc stabilisées et contribuent peu au spectre des photofragments à énergies cinétiques élevées. Par contre, cette faible contribution, avec celle des résonances de forme d'énergies élevées, donnent lieu à une distribution (faible) continue à hautes énergies cinétiques dans le spectre de la Fig. 6.2(c). Sur la voie $|g\rangle$, on observe essentiellement les mêmes pics que dans le cas d'une préparation adiabatique, montrant que la dynamique de dissociation des composantes $v = 2, 3, 4$ via la voie à deux photons est insensible au mouvement de la barrière à la dissociation associée à l'anticroisement à un photon.

Pour $\tau \leq 0$ fs (l'impulsion XUV vient au maximum ou après le maximum de l'enveloppe IR) (Fig. 6.2(d),(e)), la préparation instantanée, non-adiabatique, des états Floquet se fait alors que la barrière d'énergie potentielle (à l'anticroisement à un photon) est abaissée au maximum et est sur le point de remonter. Moins de temps est offert à la dissociation moléculaire à partir des résonances de forme de basses énergies et, par conséquent, on observe une diminution d'amplitude, voire une extinction pour $\tau < 0$ fs, des pics à basses énergies cinétiques dans le spectre venant de la dissociation de la molécule par l'absorption d'un photon sur la voie $|u\rangle$ ainsi que les pics venant de la dissociation par l'absorption de deux photons sur la voie $|g\rangle$. Le piégeage des résonances de Feshbach perd de son efficacité puisque le système est assujéti à des intensités décroissantes du profil temporel. Ces intensités sont insuffisantes pour isoler les états liés du potentiel adiabatique supérieur du continuum du potentiel adiabatique inférieur (i.e. le couplage résiduel non-adiabatique est fort à ces intensités). On observe alors une plus forte contribution des fragments de dissociation sur la voie $|u\rangle$ avec des énergies cinétiques élevées. Cette baisse de l'intensité du champ défavorise aussi la dissociation par l'absorption de deux photons, ce qui explique la baisse d'amplitude des pics de dissociation à deux photons sur la voie $|g\rangle$. L'effet global de tout ceci est de produire un déplacement net de la distribution vers des énergies cinétiques élevées quand τ décroît.

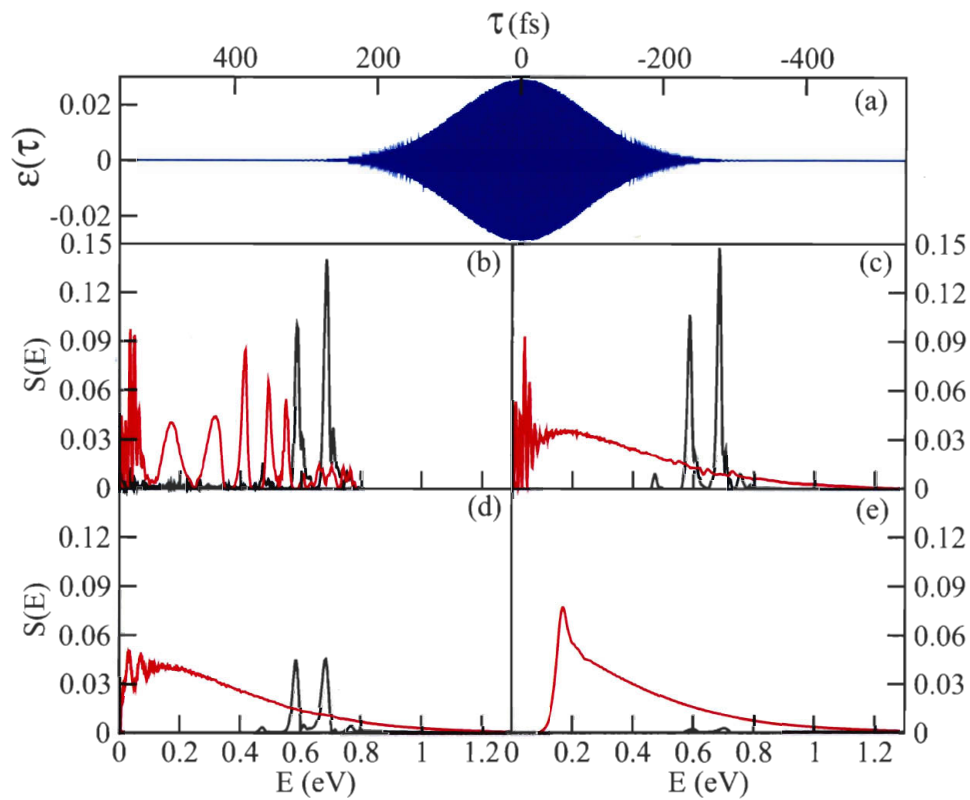


FIG. 6.2 – (a) Profil de l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 150 fs ($\lambda = 790$ nm, $I = 3 \times 10^{13}$ W/cm²). Spectre d'énergie cinétique des photofragments obtenus sur la voie $|g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $|u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ pour (b) $\tau = +561$ fs, (c) $\tau = +61$ fs, (d) $\tau = 0$ fs et (e) $\tau = -122$ fs.

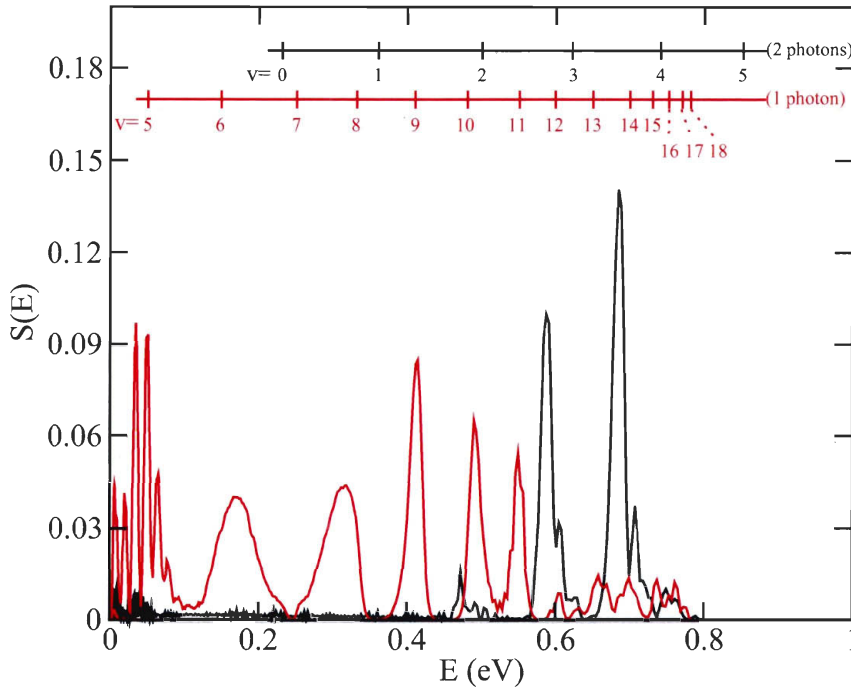


FIG. 6.3 – Spectre d'énergie cinétique des photofragments obtenus sur la voie $|g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $|u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ (c.f. Fig. 6.2(b)) avec attribution des pics par rapport aux états vibrationnels sans champ.

Impulsion infrarouge courte ($T_{FWHM} = 35$ fs)

Considérons maintenant une impulsion sonde de plus courte durée, de largeur à mi-hauteur de 35 fs, telle qu'illustrée à la Fig. 6.4(a). Ce cas diffère du précédent par le fait que cette fois-ci, l'évolution des résonances Floquet sous l'impulsion sonde IR est franchement non-adiabatique peu importe comment elles ont été accédées (par transport adiabatique à partir d'états vibrationnels sans champ ou par projection soudaine). Cette non-adiabaticité se traduit par une perte dans la résolution des spectres d'énergie cinétique, même lorsque la préparation du paquet d'ondes Floquet est adiabatique (voir Fig. 6.4(b)). De plus, lorsque la préparation est soudaine, suivie d'une évolution non-adiabatique (Fig. 6.4(c),(d),(e)), on observe une faible contribution de la voie $|g\rangle$ à deux photons. La montée plus rapide de la barrière à la dissociation due à la variation plus rapide du profil d'intensité (après l'atteinte de l'intensité crête) a pour effet de réduire largement la probabilité de dissociation sur la voie $|u\rangle$ des états de basses énergies,

même à partir de $\tau = 0$ fs (maximum de l'enveloppe). Cette rapide baisse d'intensité limite aussi le processus à deux photons et fait diminuer la probabilité de dissociation sur la voie $|g\rangle$. Le déplacement global du spectre vers des énergies cinétiques élevées s'observe déjà au maximum de l'enveloppe, donc plus tôt que pour ce qui est observé avec une impulsion IR plus longue et qualifiée d'adiabatique (de largeur à mi-hauteur de 150 fs). Cette distribution est illustrée à la Fig. 6.5 où l'on a porté sous forme d'image topographique la distribution en fonction du délai. On observe clairement un décalage vers les hautes énergies cinétiques lorsque τ diminue. On y remarque en particulier des oscillations à $\tau \geq 40$ fs avec une période de 22 fs. Ce battement vient de l'interférence des diverses composantes vibrationnelles du paquet d'ondes initial. Nous analyserons plus en profondeur ces oscillations plus spécifiquement pour le cas d'une impulsion IR plus courte pour lequel des résultats expérimentaux détaillés sont disponibles. Nous verrons que ce patron d'interférence est aussi une signature du caractère non-adiabatique de la dynamique du système en représentation Floquet.

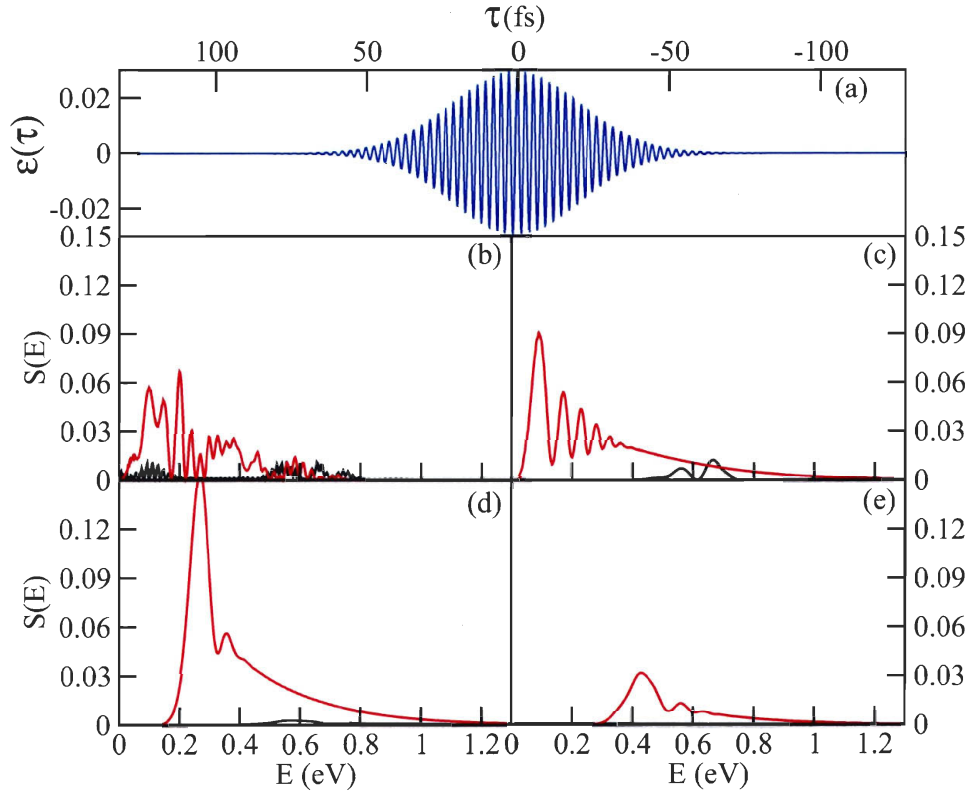


FIG. 6.4 – (a) Profil de l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 790\text{nm}$, $I = 3 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$). Spectre d'énergie cinétique des photofragments de dissociation sur la voie $|g\rangle$ (courbe noire) et sur la voie $|u\rangle$ (courbe rouge) de H_2^+ pour (b) $\tau = +132$ fs, (c) $\tau = +32$ fs, (d) $\tau = 0$ fs et (e) $\tau = -28$ fs.

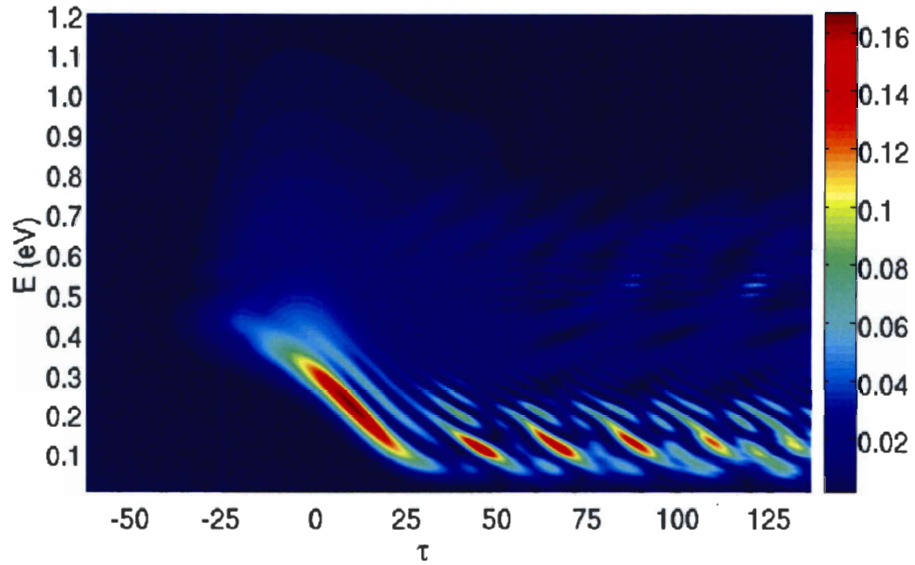


FIG. 6.5 – Distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 750 \text{ nm}$ et $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$).

Impulsion infrarouge très courte ($T_{FWHM} = 7 \text{ fs}$)

Considérons cette fois-ci une impulsion de durée encore plus courte, soit de largeur à mi-hauteur de 7 fs , de longueur d'onde de $\lambda = 750 \text{ nm}$ et d'intensité $I = (\mathcal{E}_0)^2 = 10^{13} \text{ W/cm}^2$. On a considéré ici une longueur d'onde et une intensité crête légèrement différente des deux cas précédents. Cette variation est motivée par le désir de s'approcher des conditions pour lesquelles des résultats expérimentaux très détaillés ont été obtenus [105]. Les résultats de la distribution d'énergies cinétiques des protons en fonction du délai XUV/IR obtenus par calculs sont montrés à la Fig. 6.6 (sous forme topographique comme à la Fig. 6.5) et sont à comparer avec les résultats expérimentaux de la Fig. 6.7.

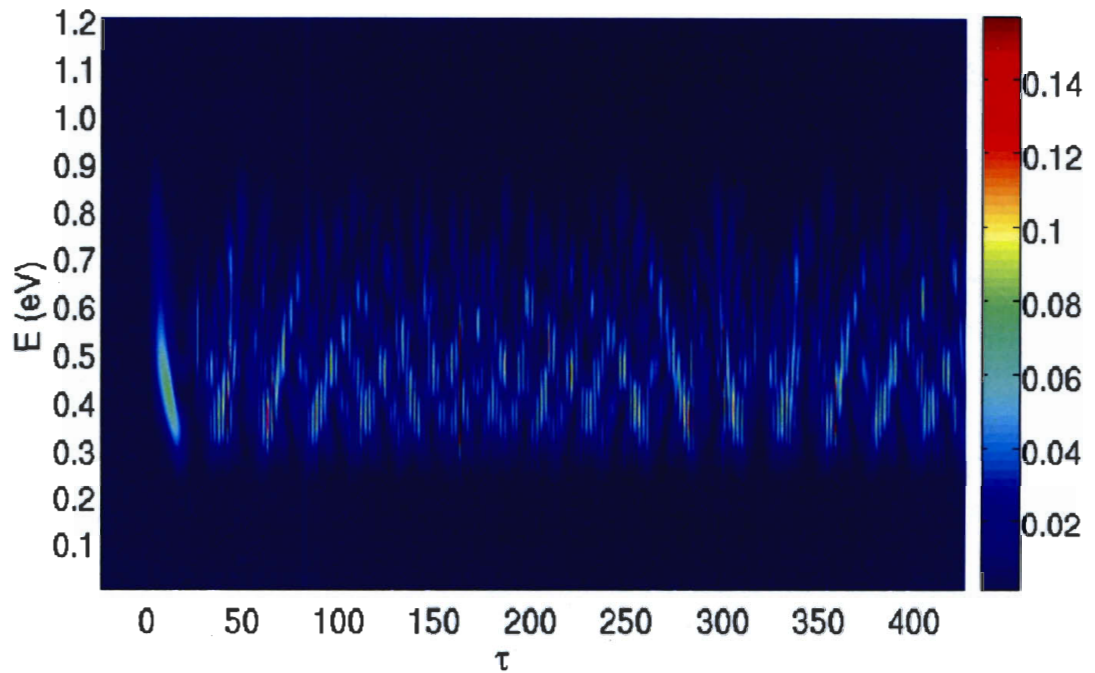


FIG. 6.6 – Distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR d'une durée de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750$ nm et $I = 10^{13} \text{W/cm}^2$).

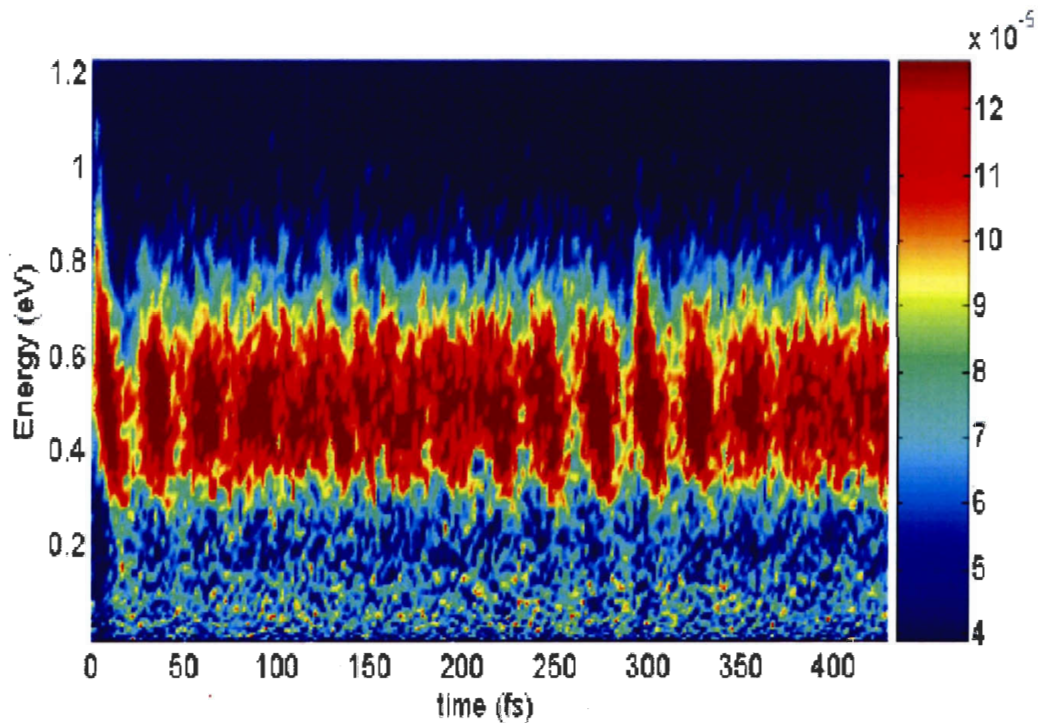


FIG. 6.7 – Distribution expérimentale d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR d'une durée de largeur à mi-hauteur de 7 fs ($\lambda = 750$ nm et $I = 10^{13} \text{W/cm}^2$) (communication privée).

Comme l'impulsion est très courte, cette distribution d'énergie cinétique découle d'une multitude de résonances peuplées, par un transport non-adiabatique, durant toute cette impulsion IR, depuis les états vibrationnels sans champ composant le paquet d'ondes initial. Dans les résultats théoriques et expérimentaux, on constate, comme à la Fig. 6.5 pour le cas d'une impulsion de largeur à mi-hauteur de 35 fs, que la distribution d'énergie cinétique est modulée par un riche patron d'interférence dénotant un battement entre des fréquences qui reflètent le contenu vibrationnel du paquet d'ondes initial. Ces structures d'interférences sont beaucoup mieux résolues sur le spectre théorique que sur le spectre expérimental. Les composantes de faibles énergies cinétiques ont une période courte d'oscillation puisqu'elles concernent des fragments provenant de la dissociation à partir des résonances de faibles énergies pour lesquelles la différence d'énergie entre les résonances successives est large. Les composantes de hautes énergies cinétiques sont caractérisées par des périodes d'oscillation plus grandes, ce qui se comprend par le fait que les résonances à ces énergies sont plus rapprochées. En faisant abstraction de ces fines variations et en se concentrant sur la modulation globale du spectre par ces interférences, nous intégrons le signal $S(E, \tau)$ sur la gamme de valeurs d'énergies $E \in [0, 5 \text{ eV}]$ couverte par la dissociation par le mécanisme (BS) pour obtenir le signal intégré

$$F_{BS}(\tau) = \int_0^{5 \text{ eV}} dE S(E, \tau), \quad (6.6)$$

qu'on peut considérer propre à la voie BS. Une analyse Fourier de ce signal nous permet d'identifier les fréquences (moyennes) ν qui entrent en jeu dans le schéma d'interférence des signaux d'énergie cinétique de la voie BS

$$\tilde{F}_{BS}(\nu) = \int d\tau e^{-i2\pi\nu\tau} F_{BS}(\tau). \quad (6.7)$$

Le résultat de cette analyse de Fourier est montré à la Fig. 6.8. Les pics de basses fréquences correspondent aux fréquences de Bohr des transitions entre les états vibrationnels v avec $|\Delta v| = 1$, alors que les pics de hautes fréquences sont associés aux transitions avec $|\Delta v| = 2$. Les états vibrationnels impliqués dans le battement du spectre d'énergie cinétique théorique et expérimental (Figs 6.6 et 6.7) semblent être les états $v = 7$ à 10, qui sont en effet les états vibrationnels du paquet d'ondes susceptibles de conduire à la dissociation par le mécanisme BS. Ces structures d'interférence sont moins riches et moins bien définies dans le cas de l'impulsion plus longue de largeur à mi-hauteur de 35 fs observées à la Fig. 6.5.

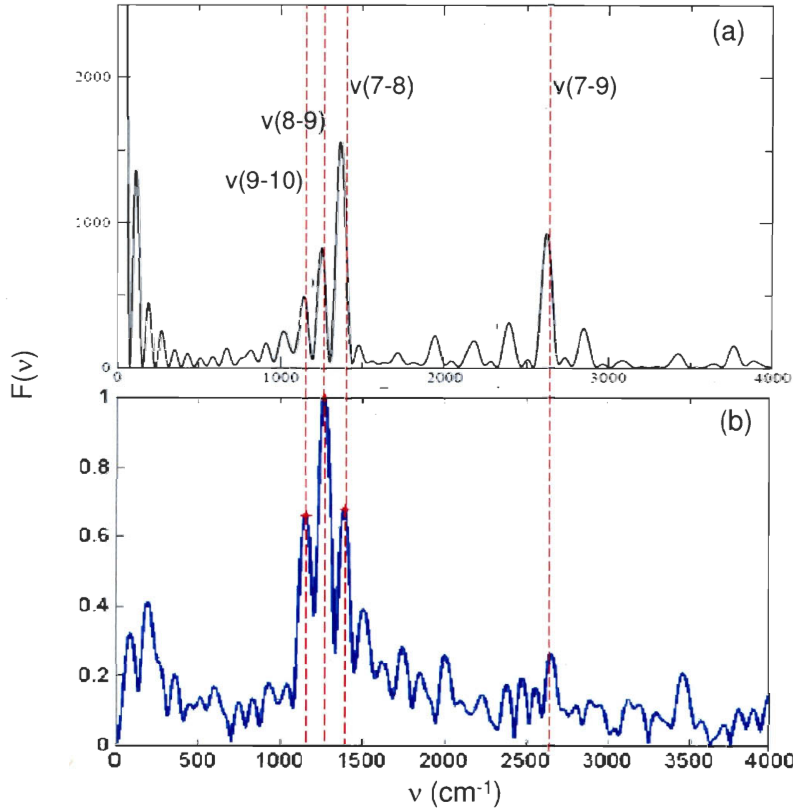


FIG. 6.8 – Analyse Fourier de la distribution d'énergie cinétique des protons (a) théorique et (b) expérimentale (communication privée) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV unique et l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de $7 fs$ ($\lambda = 750 nm$ et $I = 10^{13} W/cm^2$).

Restons toujours au niveau de la modulation globale du spectre, i.e. au niveau de la probabilité de dissociation. Nous pouvons donner une rationalisation simple de ces structures d'interférence. Pour cela, on considère que la durée finie, mais très courte (de largeur à mi-hauteur de $7 fs$), de l'impulsion IR nous permet de nous référer à la situation limite d'une excitation soudaine à un temps que l'on peut prendre égal à τ , ignorant la largeur de cette impulsion. Dans cette vision, écrivons l'état initial comme

$$|\psi(R, 0)\rangle = \sum_v c_v \chi_v(R) |g\rangle. \quad (6.8)$$

Chaque état vibrationnel v , avec coefficient c_v , évoluerait librement sur le potentiel dans l'état électronique $|g\rangle$ de $t_0 = 0$ jusqu'au temps de branchement de cette excitation soudaine à $t \approx \tau$, accumulant une phase, égale à $\varepsilon_v \tau$ (ε_v étant l'énergie de l'état vibrationnel v),

$$|\psi(R, \tau)\rangle = \sum_v c_v e^{-i/\hbar \varepsilon_v \tau} \chi_v(R) |g\rangle. \quad (6.9)$$

Qu'il y ait dissociation ou piégeage, cela est gouverné par la valeur instantanée du paquet d'ondes prise à une certaine «porte» à la dissociation, vraisemblablement à l'anticroisement à un photon, R_c . La valeur instantanée du paquet d'ondes, ou plutôt celle de la densité de probabilité de présence du système à cette porte à la dissociation est

$$|\psi(R_c, \tau)|^2 = \left| \sum_{v'} \sum_v c_{v'}^* c_v e^{-(i/\hbar)(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'})\tau} \psi_{v'}(R_c) \psi_v(R_c) \right|^2, \quad (6.10)$$

et dépend clairement du temps de propagation libre entre le temps initial $t = 0$ et le branchement soudain du champ IR à $t \approx \tau$. Une autre façon d'exprimer ceci est que le taux de dissociation dépend de la synchronisation entre le paquet d'ondes et la porte qui se trouve largement ouverte à la crête de l'impulsion IR, de façon similaire au mécanisme DDQ [25]. Cette synchronisation dépend à son tour de la façon dont la cohérence se développe entre les multiples composantes du paquet d'ondes initial au temps $t \approx \tau$. Notons que la dépendance du spectre d'énergie cinétique sur le délai τ est aussi sensible aux détails de phase de l'état initial.

Le raisonnement visant à expliquer l'existence de la modulation globale du spectre d'énergie cinétique, même grossier, demande déjà une condition de non-adiabaticité qui, dans sa forme extrême, est l'hypothèse d'un branchement soudain de l'excitation par l'impulsion IR. Pour rendre compte de tous les fins détails du patron d'interférence observé dans le spectre d'énergie cinétique expérimental comme dans celui calculé, il nous faudrait suivre de quelle façon les différents états v se distribuent sur les résonances Floquet tout au long de l'impulsion IR. Considérons ce qui se passe si l'on a au temps $t = 0$ un paquet d'ondes vibrationnel de la forme de l'Eq. (6.8). Pour toutes valeurs de τ dénotant la situation où l'impulsion attoseconde précède de loin l'impulsion IR, dont la largeur totale de pied à pied est Θ_{IR} , ce paquet d'ondes aurait évolué librement de $t = 0$ jusqu'à $t = \tau - \Theta_{IR}/2$ pour se présenter au seuil de l'impulsion IR sous la forme

$$|\psi(R, \tau - \Theta_{IR}/2)\rangle = \sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} \chi_v(R) |g\rangle. \quad (6.11)$$

Maintenant, si chaque état v se connecte à une et une seule résonance $r_v(\tau)$, alors l'Eq (6.11) devient, à tout temps durant l'impulsion IR, (à $t = \tau$ par exemple),

$$|\psi(R, \tau)\rangle = \sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} e^{-(i/\hbar) \int_{\tau - \Theta_{IR}/2}^{\tau} E_{r_v}(t') dt'} r_v(\tau) |g\rangle. \quad (6.12)$$

Supposons également que chaque état de résonance r peuplé conduit à une amplitude de probabilité, $f_r(E, \tau)$, de trouver la molécule dissociée avec une énergie cinétique, E , donc à une distribution d'énergie cinétique, $S_r(E) = |f_r(E, \tau)|^2$. Alors l'amplitude de probabilité de trouver la molécule dissociée, à partir de l'état $|\psi(\tau)\rangle$ donné, avec une énergie cinétique E est

$$\sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} e^{-(i/\hbar) \int_{\tau - \Theta_{IR}/2}^{\tau} E_{r_v}(t') dt'} f_{r_v}(E, \tau) \quad (6.13)$$

et le spectre d'énergie cinétique est donné par la module de ceci au carré, soit

$$S_\psi(E, \tau) = \sum_v \sum_{v'} c_{v'} c_v e^{-(i/\hbar)(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}) (\tau - \Theta_{IR}/2)} e^{-(i/\hbar) \int_{\tau - \Theta_{IR}/2}^\tau (E_{r_v}(t') - E_{r_{v'}}(t')) dt'} \\ \times f_{r_{v'}}^*(E, \tau) f_{r_v}(E, \tau). \quad (6.14)$$

Dans le cas où les résonances ne se recouvrent pas et donnent chacune un ensemble de signaux distincts (i.e. qu'il n'y a pas de recouvrement de spectre émanant de résonances distinctes), alors

$$f_{r_{v'}}^*(E, \tau) f_{r_v}(E, \tau) = \delta_{r' r}, \quad \forall E, \quad (6.15)$$

et l'expression ci-dessus se réduit à

$$S_\psi(E, \tau) = \sum_v |c_v|^2 S_r(E, \tau). \quad (6.16)$$

On voit donc que dans ces conditions propres à une préparation et un transport adiabatique des résonances Floquet (correspondance biunivoque $v \leftrightarrow r_v$, i.e. non-recouvrement des résonances), le spectre d'énergie cinétique de fragments ne devrait pas dépendre du délai τ . Dans le cas contraire, on aurait plutôt

$$|\psi(R, \tau)\rangle = \sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} \sum_{r'} T_{v,r'}(t) r'(t) |g\rangle, \quad (6.17)$$

où $T_{v,r'}(t)$ dénote l'amplitude de transition d'un état v vers une résonance r' définie au temps t . Dans ce cas, l'amplitude de probabilité de dissociation à une énergie E donnée serait, (à $t = \tau$ par exemple),

$$\sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} \sum_{r'} T_{v,r'}(\tau) f_{r'}(E, \tau) = \sum_{r'} \left[\sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} T_{v,r'}(\tau) \right] f_{r'}(E, \tau), \quad (6.18)$$

de sorte que, même si la condition de non-recouvrement de spectre, Eq. (6.15), est satisfaite, on aurait

$$S_\psi(E, \tau) = \sum_{r'} \left| \sum_v c_v e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)} T_{v,r'}(\tau) \right|^2 S_{r'}(E, \tau), \quad (6.19)$$

ce qui donnerait une dépendance non triviale et forte du spectre d'énergie cinétique sur τ , telle qu'observée à la Fig. 6.6.

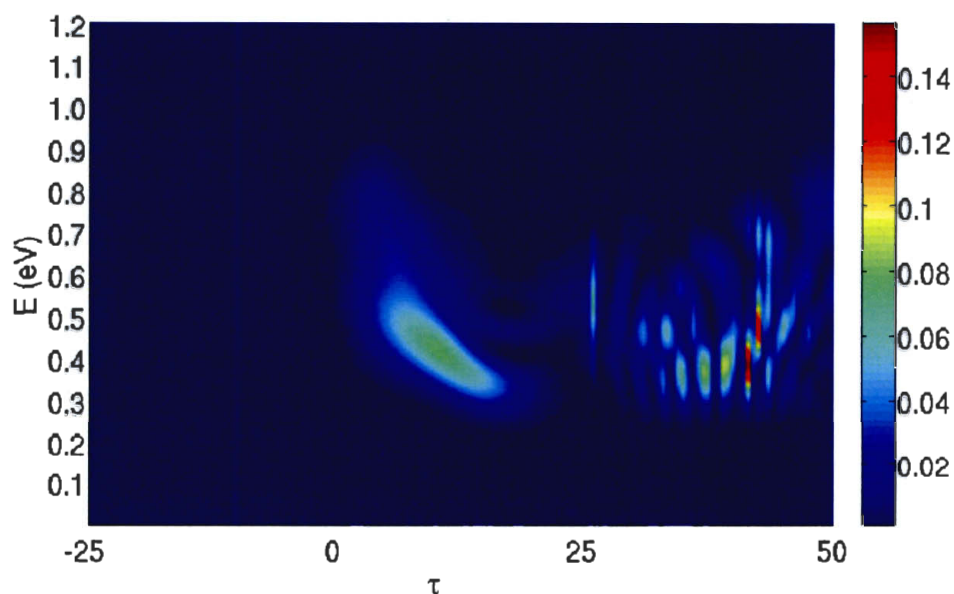


FIG. 6.9 – Agrandissement de la distribution d'énergie cinétique des fragments (H^+) en fonction du délai τ entre l'impulsion attoseconde XUV et l'impulsion femtoseconde IR de largeur à mi-hauteur de $7 fs$ ($\lambda = 750 nm$ et $I = 10^{13} W/cm^2$) dans la région $-25 fs < \tau < 50 fs$ (c.f. Fig. 6.6).

Dans la région de $0 fs < \tau < 20 fs$ de la Fig 6.6, l'impulsion unique XUV est superposée à l'impulsion IR. La préparation des états Floquet, ainsi que l'évolution qui s'en suit sous l'impulsion IR, sont non-adiabatiques. Le type de cohérence observée à des valeurs supérieures du délai τ ($\tau \geq 20 fs$, dénotant la situation où l'impulsion attoseconde précède l'impulsion IR) est ici absente. En effet, dans ce cas, les termes contenant le facteur de phase $e^{-(i/\hbar)\varepsilon_v(\tau - \Theta_{IR}/2)}$ n'apparaît pas, et la distribution d'énergie cinétique ne dépend de τ qu'à travers le spectre de dissociation $S_r(E, \tau)$ propre à chaque résonance r . On observe une variation continue avec τ . Cette portion de la distribution est reproduite, avec un certain agrandissement, à la Fig. 6.9. On y remarque un déplacement du spectre vers des énergies cinétiques plus élevées lorsque le délai tend vers zéro, mais ce déplacement, qui est aussi observé expérimentalement à la Fig. 6.7, est moins marqué que dans le cas d'une impulsion de largeur à mi-hauteur de $35 fs$. La faible durée de l'impulsion limite les chances de dissociation par le mécanisme BS parce que la barrière d'énergie potentielle remonte très rapidement, mais aussi parce que moins de temps (par rapport à la période vibrationnelle de l'état fondamental de l'ion moléculaire) est laissé au paquet d'ondes pour se déplacer vers le point de croisement à un photon (R_c) conduisant éventuellement à la dissociation de la molécule.

6.2 Train d'impulsions attosecondes

6.2.1 Modèle et méthodologie

Au lieu d'une seule impulsion XUV préparant, sur l'échelle de l'attoseconde, l'ion H_2^+ dans une certaine superposition bien déterminée d'états vibrationnels comme décrite à l'Eq. (6.8), on imagine maintenant un train de telles impulsions, N en nombre, se succédant l'une après l'autre avec une séparation en temps uniforme de Δt . Pour reproduire des conditions expérimentales typiques, nous choisissons en particulier $\Delta t = T_{IR}/2$ ou $\Delta t = T_{IR}$, où $T_{IR} = 2\pi/\omega$. Les paquets d'ondes nucléaires se propageant sur les deux voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$ de H_2^+ sont donnés formellement par

$$|\psi(R, t)\rangle = \sum_{k=1}^N a_k e^{i\varphi_k} e^{-(i/\hbar)E_0(t_k-t_1)} \hat{U}_{H_2^+}(t, t_k) \chi_0(R) |g\rangle, \quad (6.20)$$

où $t_k = (k-1)\Delta t$, $k = 1, 2, \dots, N$ et $\chi_0(R)$ est la fonction d'onde de l'état vibrationnel fondamental, d'énergie E_0 , de la molécule mère H_2 . Cette équation doit se lire comme suit : la première impulsion XUV du train produit, avec une amplitude de probabilité a_1 et une phase φ_1 , un premier paquet d'ondes $\chi_0(R)$ sur la voie $|g\rangle$ de H_2^+ au temps $t = 0$. Ce paquet d'onde évolue sous l'action du propagateur $\hat{U}_{H_2^+}(t, t_1 = 0)$ qui tient compte du couplage radiatif entre les deux états $|g\rangle$ et $|u\rangle$ de l'ion sous l'influence de l'impulsion IR, dont le centre est distant de τ du début du train d'impulsions attosecondes. En supposant que la dépopulation de l'état fondamental de H_2 qui résulte de l'action de la première impulsion XUV est négligeable, la deuxième impulsion attoseconde voit, quand elle arrive, la molécule mère dans l'état $e^{-(i/\hbar)E_0(t_2-t_1)} \chi_0(R)$ et envoie une portion a_2 de ceci sur la voie $|g\rangle$ de H_2^+ avec une phase φ_2 . Cette portion, propagée sous $\hat{U}_{H_2^+}(t, t_2)$, s'ajoute de façon cohérente à ce qui a été produit par la première impulsion du train, et ainsi de suite.

Numériquement, tout ce qui change par rapport à ce qui a été présenté pour le cas $N = 1$ (une impulsion attoseconde unique) est cette somme cohérente. La propagation sous $\hat{U}_{H_2^+}(t, t_k)$ de chaque bouffée de paquet d'ondes fraîchement promue par une impulsion attoseconde du train suit la même procédure que décrite précédemment à la section 6.1.1. On a considéré tous les a_k égaux, réels, et leur valeur commune est choisie tel que $|\psi(R, t)\rangle$ de l'Eq. (6.20) soit normée à 1. Il en est de même pour les φ_k , tous mis à $\varphi_k = 0$ ou $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$.

6.2.2 Interférométrie de paquets d'ondes Floquet

La cohérence dans la somme des portions de paquets d'ondes créés successivement par la séquence des N impulsions attosecondes XUV, Eq. (6.20), se manifeste par un effet d'interférence de signaux dans le spectre d'énergie cinétique provenant des différentes portions de paquets d'ondes. On peut montrer que si la distribution d'énergie cinétique relative des fragments sur une voie $|g\rangle$ ou $|u\rangle$ est $S_{g(u)}^1(E, \tau)$ dans le cas d'une impulsion attoseconde unique, alors elle devient

$$S_{g(u)}^N(E, \tau) = |\mathcal{F}_{g(u)}^N(E)|^2 S_{g(u)}^1(E, \tau), \quad (6.21)$$

dans le cas d'un train de N impulsions attosecondes, avec une fonction «filtre» $\mathcal{F}_{g(u)}^N(E)$ qui dépend non seulement de N , de la voie électronique sur laquelle le signal d'énergie cinétique est considéré, mais aussi de la distribution de phase φ_k dans l'Eq. (6.20). Spécifiquement, dans le cas $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, on a

$$|\mathcal{F}_g^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(E - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(E - E_0))} \right|^2, \quad (6.22a)$$

$$|\mathcal{F}_u^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(E - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(E - E_0 - \omega))} \right|^2. \quad (6.22b)$$

Si la phase de chaque impulsion k du train varie selon $\varphi_k = \varphi_0 + (k-1)\pi$, les fonctions filtres associées aux voies g et u seront inversées, et on aura plutôt

$$|\mathcal{F}_g^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(E - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(E - E_0 - \omega))} \right|^2, \quad (6.23a)$$

$$|\mathcal{F}_u^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(E - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(E - E_0))} \right|^2. \quad (6.23b)$$

Finalement, si la séparation en temps entre les impulsions du train est plutôt $\Delta t = 2\pi/\omega = T_{IR}$, mais que la phase demeure constante, $\varphi_k = 0$, alors il n'y aura pas de distinction entre les voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$ dans la fonction filtre,

$$|\mathcal{F}_g^N(E)|^2 = |\mathcal{F}_u^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{\omega}(E - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{\omega}(E - E_0))} \right|^2, \quad (6.24)$$

tandis que pour $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$, la fonction filtre est de la forme

$$|\mathcal{F}_g^N(E)|^2 = |\mathcal{F}_u^N(E)|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{\omega}(E - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{\omega}(E - E_0 - \omega))} \right|^2, \quad (6.25)$$

La démonstration complète de ces résultats est donnée dans l'annexe B.2.

6.2.3 Résultats

Impulsion infrarouge longue ($T_{FWHM} = 150 \text{ fs}$)

Considérons le cas d'une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 150 fs . Les Figs. 6.10 et 6.11 montrent la distribution d'énergie cinétique des fragments de dissociation sur les voies $|u\rangle$ et $|g\rangle$ respectivement, à un délai entre le train d'impulsions attosecondes XUV et l'impulsion sonde IR de $\tau = 561 \text{ fs}$ (correspondant à une préparation adiabatique des résonances Floquet) pour (i) le cas de référence d'une impulsion unique ($N = 1$) et (ii) le cas d'un train d'impulsions attosecondes ($N = 2, 4, 6$ ou 8) avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$. Les résultats du premier cas sont tracés en courbes noires et ont déjà été discutés à la section 6.1.2. Les résultats du second cas sont tracés en courbes rouges. La Fig. 6.10 porte sur la dissociation sur la voie $|u\rangle$, tandis que celle sur la voie $|g\rangle$ est donnée à la Fig. 6.11. On remarque que les composantes de basses énergies cinétiques sur la voie $|u\rangle$ sont atténuées pour tous les $N > 1$ considérés, alors que celles à des valeurs plus élevées d'énergies cinétiques sont exaltées pour $N = 2$ et 4 . Sur la voie $|g\rangle$, ce sont les composantes de basses énergies cinétiques qui ont tendance à être exaltées, et, plus N est grand, plus cette exaltation est forte, tandis que celles à plus hautes énergies cinétiques sont fortement atténuées pour tous les $N > 1$ considérés. La spécificité moléculaire observée dans le spectre d'énergie cinétique avec une impulsion unique, i.e. la résolution vibrationnelle comme on le voit sur les courbes noires (ou à la Fig. 6.2(b)), est donc effacée par l'effet d'interférence des paquets d'ondes multiples créés par le train d'impulsions attosecondes. Pour guider l'oeil, les fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 (voir Eq. (6.22b) pour la voie $|u\rangle$ et Eq. (6.22a) pour la voie $|g\rangle$) sont tracées en courbes hachurées bleues sur les Figs. 6.10 et 6.11 respectivement. Il faut bien noter que l'on n'a fait appel à ces fonctions filtre strictement qu'à des fins d'interprétation. Aussi, pour plus de clarté, l'amplitude des fonctions filtre a été multipliée par un facteur d'échelle arbitraire, mais elles sont correctement positionnées par rapport à l'énergie initiale E_0 ($v = 0, J = 0$) de H_2 . Un bon accord quantitatif est trouvé entre les résultats numériques dépendants du temps et les prédictions des fonctions filtre indépendantes du temps.

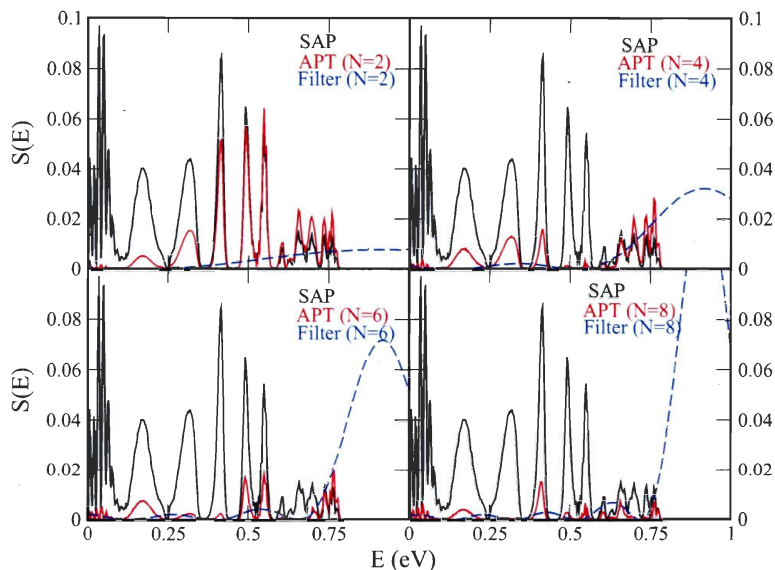


FIG. 6.10 – Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $|u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 150 fs ($\lambda = 790\text{ nm}$, $I = 3 \times 10^{13}\text{ W/cm}^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 561\text{ fs}$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22b)).

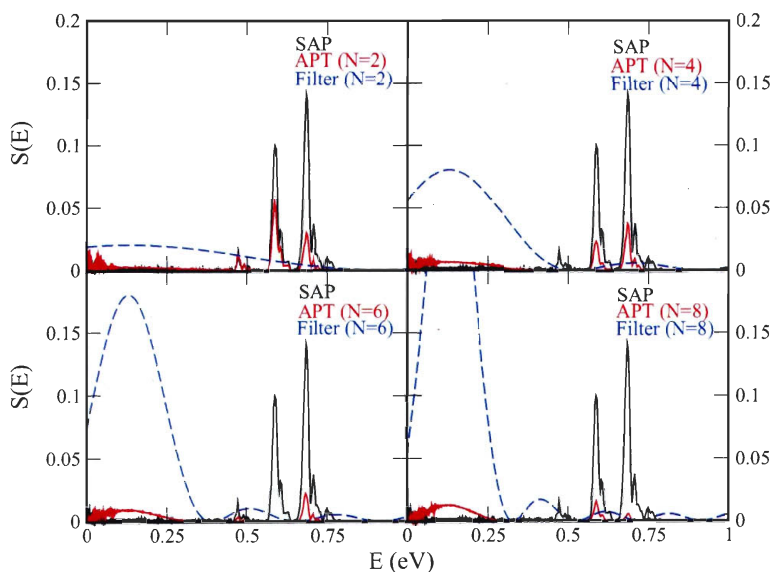


FIG. 6.11 – Même que Fig. 6.10, mais sur la voie $|g\rangle$, avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22a).

Impulsion infrarouge courte ($T_{FWHM} = 35 fs$)

Regardons maintenant l'effet du train d'impulsions attosecondes sur le spectre d'énergie cinétique dans le cas d'une impulsion IR plus courte de largeur à mi-hauteur de $35 fs$. Les Figs. 6.12 et 6.13 montrent la distribution d'énergie cinétique des fragments de dissociation sur les voies $|u\rangle$ et $|g\rangle$ respectivement pour un délai $\tau = 132 fs$ (préparation adiabatique). Encore une fois, les fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 (voir Eq. (6.22b) pour la voie $|u\rangle$ et Eq. (6.22a) pour la voie $|g\rangle$) sont tracées en courbes hachurées bleues en guise de référence. Comme dans le cas d'une impulsion longue ($150 fs$), des effets d'interférences sont aussi observés pour une impulsion IR courte. On note effectivement que les mêmes régions d'énergies cinétiques que dans les Figs. 6.10 et 6.11 sont atténuées ou exaltées pour les voies $|u\rangle$ et $|g\rangle$ respectivement lorsque la valeur de N augmente. Cependant, on constate dans ce cas-ci que l'accord entre les patrons d'interférences observés sur les résultats numériques et l'atténuation des signaux prédite par les fonctions filtre est moins bon. Ceci peut être attribué au fait que la forme des fonctions filtre obtenue à l'annexe B.2 est basée sur l'hypothèse que l'impulsion IR est quasi-continue.

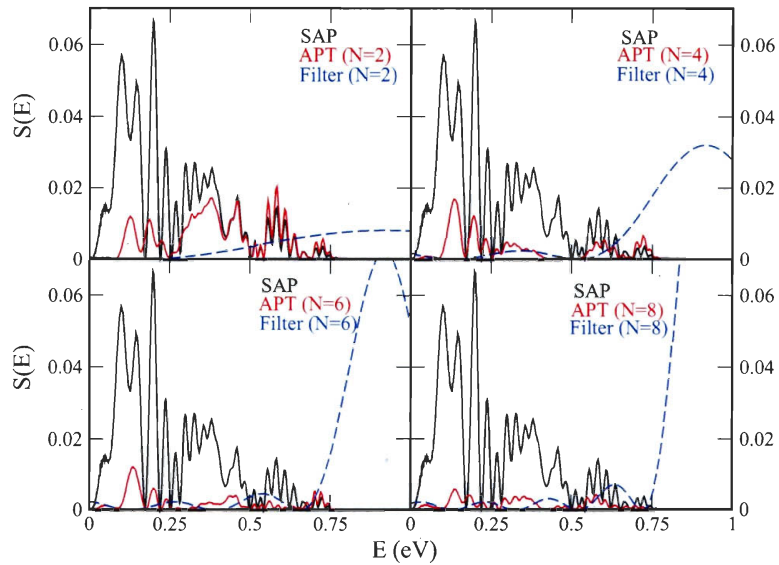


FIG. 6.12 – Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $|u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 790\text{ nm}$, $I = 3 \times 10^{13}\text{ W/cm}^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132\text{ fs}$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22b)).

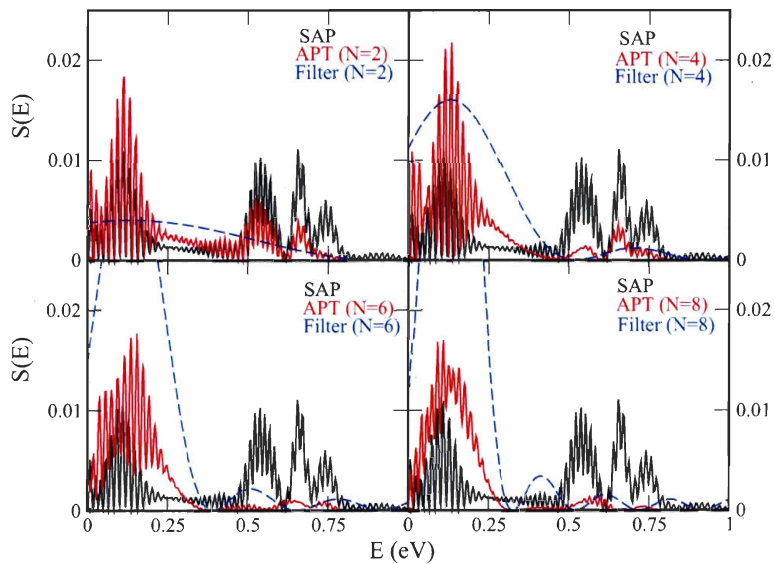


FIG. 6.13 – Même que Fig. 6.12, mais sur la voie $|g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22a).

Nous avons montré à la section 6.2.2 que l'effet d'interférométrie de paquets d'ondes Floquet dépend non seulement du nombre N d'impulsions dans le train d'impulsions attosecondes, comme nous venons de l'observer aux Figs. 6.10 à 6.13, mais aussi des paramètres Δt et φ_k . La dépendance de la distribution d'énergie cinétique sur ces paramètres est illustrée dans les quatre prochaines figures. Regardons en premier lieu les Figs. 6.14 et 6.15 où $\Delta t = \pi/\omega$ toujours, mais avec $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$. Cette situation est celle des conditions expérimentales [106]. Les composantes de basses énergies cinétiques sur la voie $|u\rangle$ (Fig. 6.14) sont exaltées, jusqu'à un facteur 5 pour $N = 8$, tandis que celles de plus hautes énergies cinétiques sont fortement atténuées, et cette atténuation est d'autant plus marquée que N est grand. Sur la voie $|g\rangle$, ce sont les composantes de hautes énergies cinétiques qui sont exaltées, et celles de basses énergies cinétiques, atténuées, lorsque $N > 1$. Par contre, l'amplitude globale de la distribution d'énergie cinétique reste faible pour tous les $N > 1$. Dans cette condition de distribution des phases φ_k des impulsions attosecondes du train, on observe une dominance des fragments provenant de la dissociation moléculaire sur la voie $|u\rangle$. Aussi, on note que le renversement de situation pour les régions d'exaltation et d'atténuation sur les voies $|u\rangle$ et $|g\rangle$ avait été prédit par la forme des fonctions filtre (Eqs. (6.23b) et (6.23a)) et est corroboré par les résultats des Figs. 6.14 et 6.15.

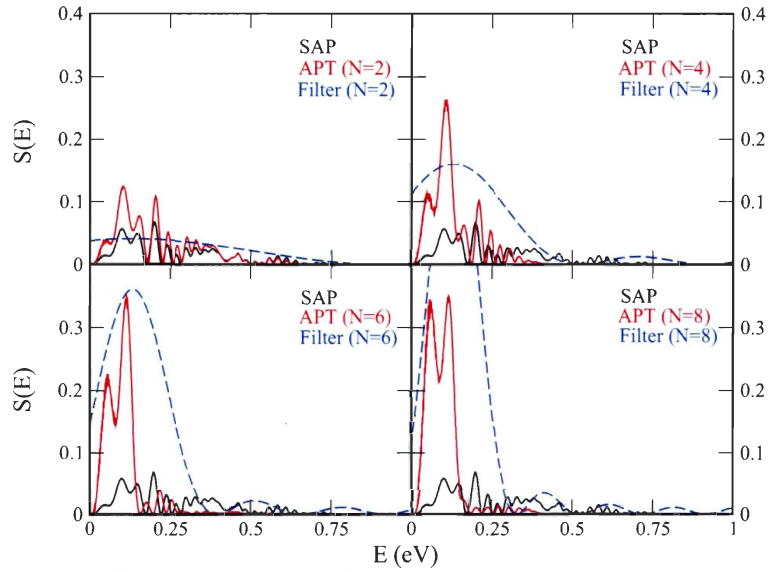


FIG. 6.14 – Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $|u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de 35 fs de largeur à mi-hauteur ($\lambda = 790 \text{ nm}$, $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132 \text{ fs}$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.22a)).

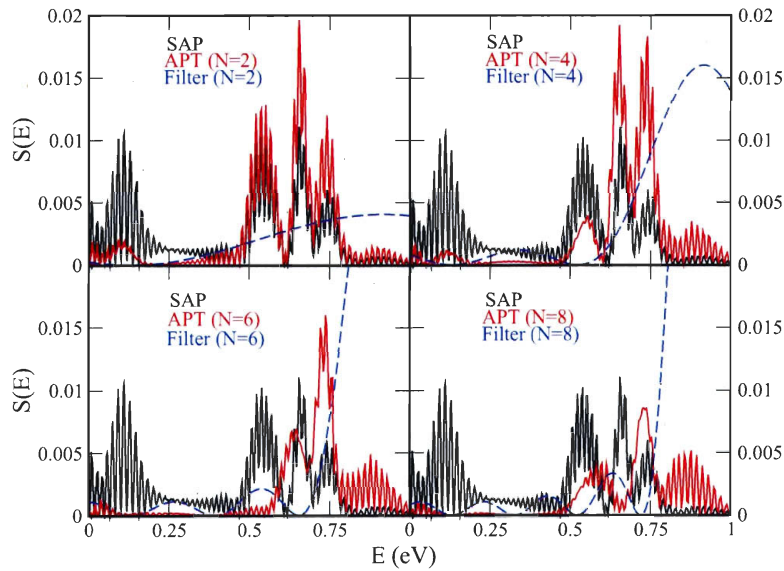


FIG. 6.15 – Même que Fig. 6.14, mais sur la voie $|g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.22b).

Passons maintenant, en second lieu, à un cas où la séparation en temps entre les impulsions attosecondes du train est différente, soit $\Delta t = 2\pi/\omega$, avec $\varphi_k = 0$. Expérimentalement, cette situation peut être obtenue en combinant une impulsion IR et sa deuxième harmonique (soit $\omega + 2\omega$) pour générer le train d'impulsions attosecondes, qui sera ensuite combiné avec l'impulsion IR (de fréquence ω) [106]. Les Figs. 6.16 et 6.17 montrent les spectres d'énergie cinétique de fragments de dissociation sur les voies $|u\rangle$ et $|g\rangle$ respectivement pour ces conditions. Sur ces deux voies, ce sont les régions de basses énergies cinétiques qui sont exaltées, tandis que celles de hautes énergies cinétiques sont atténuées. Par contre, l'amplitude globale de la distribution d'énergie cinétique sur la voie $|g\rangle$ varie peu alors qu'elle augmente jusqu'à un facteur de 4 pour $N = 8$ sur la voie $|u\rangle$. Les fragments de dissociation sur la voie $|u\rangle$ dominent donc aussi dans cette situation.

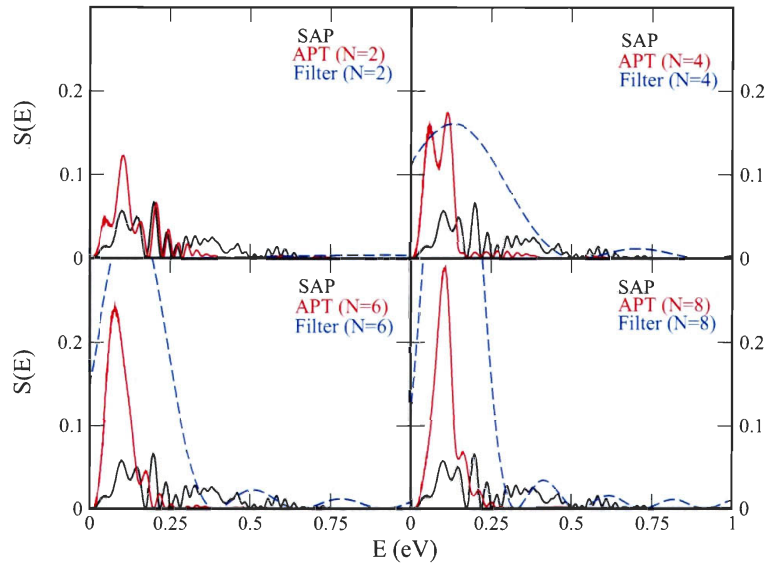


FIG. 6.16 – Spectre d'énergie cinétique des fragments de dissociation (H^+) sur la voie $|u\rangle$ pour un délai entre l'impulsion IR de 35 fs de largeur à mi-hauteur ($\lambda = 790 \text{ nm}$, $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) et une impulsion attoseconde unique (courbes pleines noires) ou un train de $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes, avec $\Delta t = 2\pi/\omega$ et $\varphi_k = 0$, (courbes pleines rouges) de $\tau = 132 \text{ fs}$. Comme référence, les profils des fonctions filtre pour $N = 2, 4, 6$ et 8 impulsions attosecondes du train, sont superposés aux spectres (courbes hachurées bleues) (voir Eq. (6.24)).

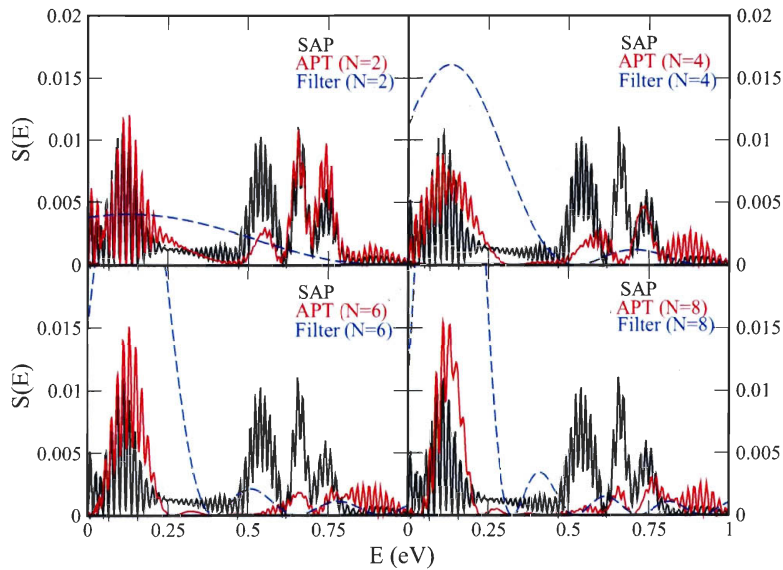


FIG. 6.17 – Même que Fig. 6.16, mais sur la voie $|g\rangle$ avec la fonction filtre référant à Eq. (6.24).

On a rassemblé à la Fig. 6.18 les résultats obtenus pour le cas $\Delta t = \pi/\omega$, $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$ et $N = 8$ sous forme topographique, i.e. la distribution d'énergie cinétique en fonction de τ . Cette image a un complément expérimental [105] que nous reproduisons à la Fig. 6.19. Faisons d'abord une analyse comparative expérience/théorie avant d'entrer dans les détails de l'effet interférométrique du filtre produit par le train d'impulsions attosecondes. Expérimentalement, le train d'impulsions attosecondes comporte les caractéristiques suivantes : $\Delta t = \pi/\omega$, $\varphi_k = \varphi_1 + (k-1)\pi$, une durée de largeur à mi-hauteur de 10 fs, d'où nous avons évalué $N = 8$ impulsions attosecondes d'amplitude importante sous l'enveloppe, et une fréquence $\omega_{XUV} = 33$ eV (combinant les 21 premières harmoniques impaires). On peut observer un bon accord qualitatif entre les distributions théorique et expérimentale. D'abord, on remarque que la même région d'énergies cinétiques est couverte, soit de 0.1 à 0.4 eV pour le cas théorique et 0.1 à 0.6 eV pour le cas expérimental. Il y a aussi un important décalage vers le bleu lorsque τ diminue dans l'intervalle $-15 < \tau < 25$ fs pour le cas du spectre théorique (Fig. 6.18) et dans l'intervalle $-25 < \tau < 25$ fs pour le cas du spectre expérimental (Fig. 6.19). On n'observe cependant pas d'oscillation sur la distribution d'énergie cinétique expérimentale. Rappelons que ces oscillations viennent des interférences des signaux provenant de la dissociation à partir des différents états vibrationnels constituant le paquet d'ondes initial χ_0 et qu'elles reflètent la non-adiabaticité de la dynamique Floquet sous l'impulsion IR. Nous savons que ces interférences sont sensibles à l'intensité de l'impulsion IR. Or, dans l'expérience, l'intensité avec laquelle le spectre a été acquis varie de façon appréciable dans le volume focal du champ laser IR et cette variation peut affecter la résolution.

Quant à l'effet du filtre engendré par le train d'impulsions attosecondes, il se voit en comparant la Fig. 6.18, pour le cas $N = 8$, avec la Fig. 6.5, pour le cas $N = 1$. Deux observations s'imposent à la comparaison de ces figures : (i) la réduction d'ensemble de l'intensité relative des traits du spectre dans la partie continue incurvée vers le bleu avec τ décroissant de 25 fs à -15 fs et des détails du patron d'interférence pour les τ correspondant à la situation où le train d'impulsions attosecondes précède de loin l'impulsion IR ; (ii) la sélection des signaux du spectre de dissociation (à une valeur fixée de τ) à plus basses énergies cinétiques. Ces observations s'expliquent bien par la superposition du filtre ($N = 8$) montré à la Fig. 6.14 pour la voie $|u\rangle$ sur chaque tranche du spectre de la Fig. 6.18, i.e. pour chaque valeur de τ fixée. Ainsi, l'exaltation dans la région de basses énergies cinétiques du spectre, à $\tau = 132$ fs, que nous avons vue à la Fig. 6.14 donne lieu à deux îlots bien nets sur le bord de la Fig. 6.18, et que l'on ne voit pas à la Fig. 6.5. À $\tau = 32$ fs, le filtre sélectionne la portion du spectre montrée à la Fig. 6.4(c) compris entre 0.05 et 0.125 eV, tandis que sans le filtre, le spectre a des structures jusqu'à 0.25 eV. De même, à $\tau = 0$ fs, c'est sur un spectre comme celui montré à la Fig. 6.4(d) que ce filtre opère. Comme il n'y a pas de signal

avant $E = 0.3 \text{ eV}$, c'est le premier maximum secondaire de la fonction filtre, situé à $E \approx 0.35 \text{ eV}$ qui sélectionne et «purifie» le pic prééminent vers cette énergie dans le spectre de la Fig. 6.4(d).

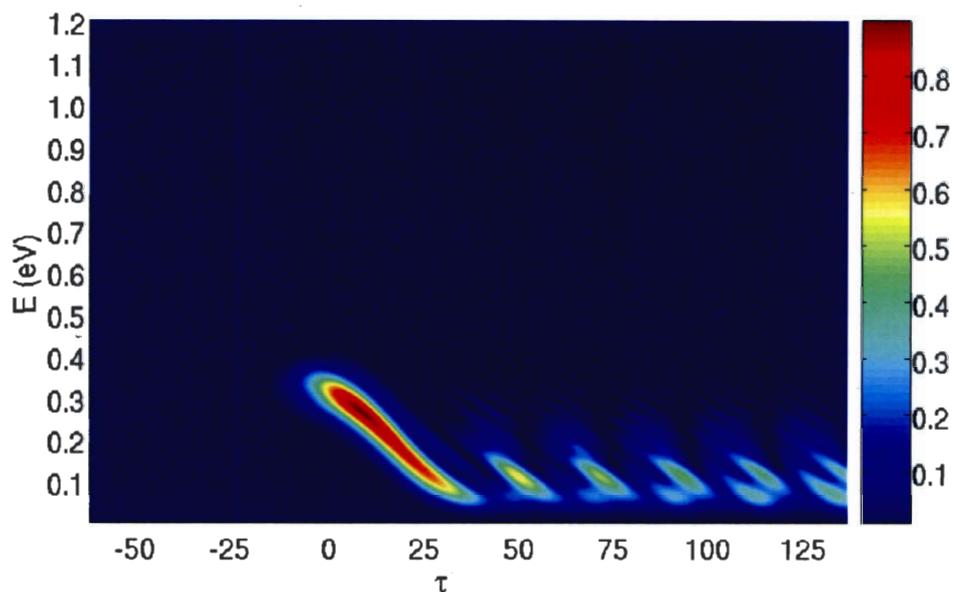


FIG. 6.18 – Distribution d'énergie cinétique des protons en fonction du délai τ entre un train de $N = 8$ impulsions attosecondes, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k - 1)\pi$, et une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 790 \text{ nm}$ et $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$).

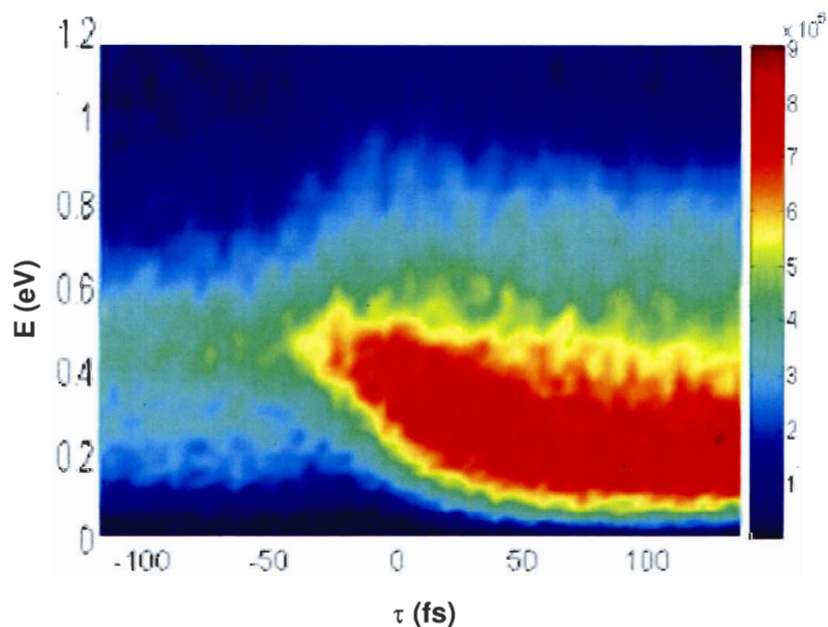


FIG. 6.19 – Distribution expérimentale d'énergie cinétique des protons en fonction du délai τ entre un train d'impulsions attosecondes XUV, avec $\Delta t = \pi/\omega$ et $\varphi_k = \varphi_1 + (k - 1)\pi$, et une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs ($\lambda = 790 \text{ nm}$ et $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). (communication privée)

Chapitre 7

Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la mise en place des mécanismes de base de la dynamique moléculaire en champ laser intense. Les études présentées ici ont pu établir des stratégies simples et génériques pour stabiliser une molécule face à la dissociation.

Pour débiter, nous avons porté notre intérêt sur le mécanisme DDQ qui, dans l'image quasi-statique, repose sur la synchronisation entre les mouvements dépendants du temps du paquet d'ondes et les fluctuations très fortes des courbes d'énergies potentielles, accompagnant les oscillations périodiques du champ laser. Nous nous sommes alors interrogés sur la possibilité d'étendre ce mécanisme, originalement établi dans le domaine spectral de l'IR, au domaine spectral de l'UV-Vis. Pour un tel champ de hautes fréquences, c'est l'image multiphotonique qui prévaut, associée à la représentation Floquet. L'article présenté au chapitre 3 établit l'existence de l'effet DDQ en UV-Vis. Son interprétation se construit dans la représentation Floquet où la synchronisation des mouvements du paquet d'ondes se fait avec la respiration des potentiels au niveau du croisement à un photon. Ces fluctuations périodiques de l'anticroisement suivent les oscillations, non pas de l'onde porteuse, mais de l'enveloppe de l'impulsion dont la fréquence de répétition se trouve dans le domaine spectral de l'IR. En plus de la dépendance de la dynamique moléculaire sur les paramètres habituels, qui sont la fréquence (de l'onde porteuse et de l'enveloppe) et l'intensité crête, nous faisons ressortir la dépendance sur la phase de l'enveloppe. Afin de mieux cerner l'origine du rôle de la phase absolue, nous utilisons une reformulation de la théorie de Floquet proposée par Guérin et Jauslin [38] où la phase est promue au rôle de variable dynamique. Dans cette reformulation, on voit clairement comment la question de l'importance de la phase absolue peut se discuter en terme de la localisation ou la délocalisation des états moléculaires dans l'espace de la coordonnée θ ou dans l'espace réciproque de l'impulsion

conjugué \hat{p}_θ .

D'autre part, on doit rappeler que l'image multiphotonique propose deux mécanismes antagonistes qui sont le relâchement de la liaison (BS) et le piégeage vibrationnel (VT). Il était naturel de se demander s'il pouvait y avoir une coopérativité entre les mécanismes DDQ, BS et VT. Il y a un renforcement du VT par une synchronisation permettant un transport adiabatique des états vibrationnels sans champ vers des états de résonances de Feshbach stabilisés à l'intensité crête. Cette synchronisation requiert que le paquet d'ondes visite la région de l'anticroisement à un photon au moment où le champ atteint cette intensité crête, tandis que l'arrêt du BS requiert que le paquet d'ondes visite cette même région au moment où le champ atteint un noeud d'intensité. Le renforcement du VT et l'arrêt du BS opèrent donc séparément et, dans l'objectif d'une stabilisation moléculaire, ces mécanismes exigent des conditions optiques opposées. Il est donc nécessaire d'optimiser la forme de l'impulsion laser. Ceci est proposé dans l'article du chapitre 4 qui démontre une exaltation du VT, et du même coup une atténuation du BS, par une synchronisation du type DDQ permettant un transfert adiabatique des états vibrationnels sans champ vers des états de résonances de Feshbach stabilisés de façon maximale à l'intensité crête.

Toujours dans un objectif de stabilisation moléculaire, l'article présenté au chapitre 5 propose une optimisation, sur la voie VT, du transfert adiabatique de l'état vibrationnel initial de la molécule libre sur un état de résonance à largeur nulle. L'existence de ce type d'état particulier avait été établi par un raisonnement semi-classique [56]. La coïncidence en énergie entre un état vibrationnel et une résonance de Feshbach avait été évoqué dans l'article du chapitre 4, mais c'est dans ce chapitre 5 que nous étudions en détails les conditions optimales d'obtention de résonance à largeur nulle offrant un moyen de contrôle encore bien plus efficace face à la dissociation moléculaire.

Il est important de souligner que l'objectif premier de cette thèse n'est pas le contrôle actif comme tel, mais plutôt la mise en place des mécanismes de base susceptibles d'être exploités dans ce contrôle. Il est vrai que dans tous les travaux présentés dans la thèse, les scénarios d'application à la stabilisation moléculaire ne sont illustrés que sur le modèle de H_2^+ , sans rotation. Or, nous prônons que ces stratégies sont génériques. Pour défendre une telle position, prenons comme exemple l'effet DDQ. Dans la mesure où la fréquence du champ justifie l'évocation de l'image quasi-statique (approximation adiabatique), un examen de la façon dont la composition LCAO des orbitales moléculaires devrait être modifiée par un champ électrique statique conduit rapidement à l'établissement du même type de mouvements oscillatoires forts des surfaces d'énergie potentielle [107]. On y voit alors la barrière à la dissociation qui avance ou recule tout en s'élevant ou s'abaissant respectivement lorsque le champ passe par des valeurs très

faibles d'intensité à celle d'amplitude maximale. On prévoit donc qu'une synchronisation entre ces mouvements et ceux du paquet d'ondes conduisant à l'effet DDQ, comme on l'a démontré auparavant pour H_2^+ , serait possible aussi dans le cas d'une molécule polyatomique. De même, l'habillage des deux premières surfaces d'énergie potentielle d'une molécule quelconque par un nombre entier de photons tel qu'il était montré par la théorie de Floquet donnerait lieu à un anticroisement à un photon dominant la dynamique moléculaire en UV-Vis. On pourrait ainsi discuter en terme de mécanismes antagonistes équivalents aux mécanismes BS et VT dans le cas de H_2^+ . Si l'état excité était un état répulsif, on parlerait de ces mécanismes dans le contexte de dissociation et de piégeage. Dans une autre situation, on pourrait être plutôt concerné par des voies de réarrangement moléculaire opposées découlant de cet habillage multiphotonique. De plus, les concepts discutés basés sur la représentation Floquet tels que les résonances à largeur nulle devraient être généralisables, ou du moins adaptables, à des cas de systèmes plus complexes. D'ailleurs, dans le chapitre 5, nous discutons de la généralité du concept de contrôle via des résonances à largeur nulle en examinant l'effet de diverses formes d'extension du modèle simple à une dimension et à deux voies qui a servi aux calculs.

Le même modèle ainsi que les mêmes processus multiphotoniques apparaissent dans les discussions portant sur le problème d'ionisation dissociative de H_2 qui est abordé au chapitre 6. On considère une impulsion attoseconde XUV ionisant la molécule mère en l'ion H_2^+ et étudions strictement la dynamique de cet ion sous une impulsion femtoseconde dans le proche IR. Selon la durée de cette impulsion, la dynamique parmi les états Floquet est qualifiée d'adiabatique ou de non-adiabatique. Ceci se manifeste sur l'allure de la distribution d'énergie cinétique des protons en fonction du délai entre l'impulsion pompe attoseconde XUV et l'impulsion sonde femtoseconde IR. Dans le cas d'une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 7 fs pour lequel des résultats expérimentaux complets sont disponibles, deux observations en ressortent. L'interprétation de celles-ci repose sur la dynamique non-adiabatique du système parmi les résonances Floquet. D'abord, lorsqu'il y a recouvrement dans le temps des deux types d'impulsions, on remarque un déplacement du spectre d'énergie cinétique vers le bleu alors que le délai XUV/IR diminue. Ensuite, pour des délais où l'impulsion attoseconde XUV précède de loin l'impulsion IR, un patron d'interférences est observé, régi par le battement entre des fréquences que l'on peut identifier avec celles entre certains états vibrationnels de la molécule libre. Ces observations constituent à la fois une signature de la dynamique non-adiabatique parmi les résonances Floquet définies par le champ IR et une image partielle du paquet d'ondes vibrationnel préparé initialement par l'impulsion attoseconde XUV. Par conséquent, cette étude entre tout à fait dans le cadre de l'imagerie de la dynamique moléculaire en champ laser intense. Elle a su apporter un support théorique d'interprétation aux résultats expérimentaux.

Dans le cas d'un train d'impulsions attosecondes XUV combiné au même champ IR, nous démontrons, en faisant appel à la reformulation de la théorie de Floquet proposée par Guérin et Jauslin [38], l'existence d'une interférométrie des paquets d'ondes Floquet, qui sont préparés successivement par chacune des impulsions attosecondes du train. Ces interférences sont très sensibles à certains paramètres du train, à savoir le nombre d'impulsions dans le train, la distribution de phase des impulsions, la séparation en temps entre chaque impulsion du train ainsi que la voie électronique ($|g\rangle$ ou $|u\rangle$) sur laquelle la molécule se dissocie. Ici, c'est avec une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 35 fs qu'une comparaison qualitative des résultats de calculs avec ceux expérimentaux est effectuée. Ce nouveau schéma d'une impulsion pompe attoseconde XUV combinée à une impulsion sonde femtoseconde IR est susceptible d'offrir une application technologique importante, soit la caractérisation des trains d'impulsions attosecondes.

Bien que le modèle utilisé dans ces simulations soit très simple, les résultats de calculs présentent un accord qualitatif fort satisfaisant avec les observations expérimentales (pour le cas d'une impulsion attoseconde XUV unique combinée à une impulsion IR de largeur à mi-hauteur de 7 fs). Il est évident que certaines améliorations peuvent être apportées à cet égard. En particulier, il est désirable de décrire de façon plus rigoureuse l'étape d'ionisation par l'impulsion attoseconde XUV en tenant compte de sa forme temporelle et de sa distribution spectrale. Des travaux à ce sujet sont en cours au laboratoire de chimie théorique de l'Université Laval et au Laboratoire de Photophysique Moléculaire et entre dans le cadre de la thèse de doctorat de Michel Peters [108].

Pour l'instant, le modèle utilisé pour étudier l'étape de dissociation n'inclut que deux états électroniques, $|g\rangle$ et $|u\rangle$. Lorsque l'excitation laser est perpendiculaire à l'orientation de la molécule, cette base ne suffit plus puisque qu'une excitation perpendiculaire favorise le transport de la population sur les états électroniques du type π de l'ion moléculaire [109]. Ensuite, l'inclusion dans le modèle des états électroniques supérieurs permettrait d'étudier des cas où l'intensité du champ laser est bien plus élevée ($I > 10^{15} \text{ W/cm}^2$) et où l'explosion Coulombienne a lieu. De plus, le présent modèle se limite à une seule dimension. Cette restriction suffit pour dégager les traits qualitatifs de la dynamique moléculaire. Cependant, pour effectuer une comparaison quantitative avec des mesures expérimentales, il serait nécessaire d'étendre le modèle en incluant la rotation moléculaire.

Bibliographie

- [1] T. T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid, and O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 71 :023403, 2005.
- [2] C. Lefebvre, T. T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 75 :023404, 2007.
- [3] O. Atabek, R. Lefebvre, C. Lefebvre, and T. T. Nguyen-Dang. *Phys. Rev. A*, 77 :043413, 2008.
- [4] C. Petersen, E. Péronne, J. Thogersen, H. Stapelfeldt, and M. Machholm. *Phys. Rev. A*, 70 :033404, 2004.
- [5] C. Trump, H. Rottke, and W. Sandner. *Phys. Rev. A*, 59 :2858, 1999.
- [6] A. Zewail. *J. Phys. Chem.*, 104 :5660, 2000.
- [7] A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F. H. Mies. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :515, 1990.
- [8] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1883, 1990.
- [9] C. Cornaggia, M. Schmidt, and D. Normand. *J. Phys. B*, 27 :L123, 1994.
- [10] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfrey, G. Petite, and N. Rahman. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1127, 1979.
- [11] T. Zuo and A. D. Bandrauk. *Phys. Rev. A*, 52 :R2511, 1995.
- [12] A. L'Huillier, K. J. Schafer, and K. C. Kulander. *J. Phys. B*, 24 :3315, 1991.
- [13] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. *Science*, 292 :1689, 2001.
- [14] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kiensberger, A. Baltuska, V. Yakoslev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleinberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. *Science*, 305 :1267, 2004.
- [15] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villerosi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, and M. Nisoli. *Science*, 314 :443, 2006.

- [16] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz. *Nature*, 419 :803, 2002.
- [17] P. B. Corkum. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994, 1993.
- [18] T. Zuo, A. D. Bandrauk, and P. B. Corkum. *Chem Phys. Lett.*, 259 :313, 1996.
- [19] M. Spanner, O. Smirnova, P. B. Corkum, and M. Y. Ivanov. *J. Phys. B*, 37 :L243, 2004.
- [20] G. Floquet. *Ann. Ec. Norm. Supér.*, 12 :47, 1883.
- [21] T. Kato. *Journ. Phys. Soc. Jap.*, 5 :435, 1950.
- [22] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. *Phys. Rev. A*, 42 :5500, 1990.
- [23] A. Giusti-Suzor and F. H. Mies. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :3869, 1992.
- [24] L. J. Frasinski, J. Plumridge, J. H. Posthumus, K. Codling, P.F. Taday, E. J. Divall, and A. J. Langley. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :2541, 2001.
- [25] F. Châteauneuf, T. T. Nguyen-Dang, N. Ouellet, and O. Atabek. *J. Chem. Phys.*, 108 :3974, 1998.
- [26] H. Abou-Rachid, T. T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. *J. Chem. Phys.*, 110 :4737, 1999.
- [27] H. Abou-Rachid, T. T. Nguyen-Dang, and O. Atabek. *J. Chem. Phys.*, 114 :2197, 2001.
- [28] M. Shapiro and P. Brumer. *Principle of the Quantum Control of Molecular Processes*. John Wiley, Hoboken, 2003.
- [29] D. J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A time-dependent perspective*. University Science Books, Sausalito, 2007.
- [30] A. Shnitman, I. Sofer, I. Golub, A. Yogev, M. Shapiro, Z. Chen, and P. Brumer. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :2886, 1996.
- [31] R. S. Judson and H. Rabitz. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1500, 1992.
- [32] C. Daniel, J. Full, L. Gonzáles, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, and L. Woeste. *Science*, 299 :536, 2003.
- [33] D. Oron, N. Dudovich and D. Yelin, and Y. Silberberg. *Phys. Rev. A*, 65 :043408, 2002.
- [34] R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz. *Science*, 292 :709, 2001.
- [35] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa. *Science*, 288 :824, 2000.
- [36] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. *Science*, 282 :919, 1999.

- [37] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus. *Nature*, 417 :533, 2002.
- [38] S. Guérin and H. R. Jauslin. *Adv. Chem. Phys.*, 125 :1, 2003.
- [39] Th. Brabec and F. Krausz. *Rev. Mod. Phys.*, 72 :545, 2000.
- [40] G. P. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villoresi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori, and S. De Silvestri. *Nature*, 414 :182, 2001.
- [41] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, and A. Aponlonski. *Phys. Rev. A*, 70 :013815, 2004.
- [42] M. F. Kling, Ch. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, Th. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking. *Science*, 312 :246, 2006.
- [43] F. He, C. Ruiz, and A. Becker. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :083002, 2006.
- [44] G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :203003, 2005.
- [45] D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka, A. Stentz, R. S. Winderler, J. L. Hall, and S. T. Cundiff. *Science*, 288 :635, 2000.
- [46] A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, Ch. Spielmann, Th. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hansch, and F. Krausz. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :740, 2000.
- [47] H. R. Telle, G. Steinmeyer, A.E. Dunlop, J. Stenger, D.H. Sutter, and U. Keller. *Appl. Phys. B*, 69 :327, 1999.
- [48] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum, and F. Krausz. *Science*, 291 :1923, 2001.
- [49] H. Niikura, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :203601, 2003.
- [50] V. Roudnev and B. D. Esry. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :220406, 2007.
- [51] O. Atabek, M. Chrysos, and R. Lefebvre. *Phys. Rev. A*, 49 :R8, 1994.
- [52] A. F. J. Siegert. *Phys. Rev.*, 56 :750, 1939.
- [53] O. Atabek and R. Lefebvre. *Chem. Phys.*, 52 :199, 1980.
- [54] O. Atabek and R. Lefebvre. *Phys. Rev. A*, 22 :1817, 1980.
- [55] D. W. Norcross and M. J. Seaton. *J. Phys. B*, 6 :614, 1973.
- [56] O. Atabek, R. Lefebvre, and F. X. Gadea. *Phys. Rev. A*, 74 :063412, 2006.
- [57] H. Friedrich and D. Wintgen. *Phys. Rev. A*, 32 :3231, 1985.
- [58] A. D. Bandrauk and M. S. Child. *Mol. Phys.*, 19 :95, 1970.
- [59] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. Villeneuve. *Nature*, 432 :867, 2004.

- [60] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feurestein, K. Zrost, C. D. Schroeter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :193001, 2006.
- [61] M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [62] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :457, 1927.
- [63] T. E. Sharp. *Atomic Data*, 2 :119, 1971.
- [64] O. Atabek, R. Lefebvre, and T. T. Nguyen-Dang. *Handbook of Numerical Analysis*, volume X. Elsevier, New York, 2003.
- [65] H. A. Kramers. *Quantum Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1957.
- [66] W. C. Henneberger. *Phys. Rev. Lett.*, 21 :838, 1968.
- [67] A. Messiah. *Mécanique quantique*. Dunod, Paris, 1972.
- [68] A. Fleischer and N. Moiseyev. *Phys. Rev. A*, 72 :032103, 2005.
- [69] E. E. Aubanel, A. Conjusteau, and A. D. Bandrauk. *Phys. Rev. A*, 48 :R4011, 1993.
- [70] J. M. Okuniewicz. *J. of Math. Phys.*, 15 :1587, 1974.
- [71] H. Sambe. *Phys. Rev. A*, 7 :2203, 1973.
- [72] J. H. Shirley. *Phys. Rev. B*, 138 :979, 1965.
- [73] S. Guérin, F. Monti, J.-M. Dupont, and H. R. Jauslin. *J. Phys. B*, 30 :7193, 1997.
- [74] N. Moiseyev. *Phys. Reports*, 302 :211, 1998.
- [75] M. S. Child. *Molecular Collision Theory*. Academic Press, London, 1974.
- [76] A. D. Bandrauk, E. E. Aubanel, and J. M. Gauthier. *Molecules in Laser Fields*. Dekker, New York, 1994.
- [77] R. Heather and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, 86 :5009, 1987.
- [78] A. Keller. *Phys. Rev. A*, 52 :1450, 1995.
- [79] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger. *J. Comp. Phys.*, 47 :412, 1982.
- [80] F. V. Bunkin and I. I. Tugov. *Phys. Rev. A*, 8 :601, 1973.
- [81] G. G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuska, E. Goulielmakis, M. Lezius, and F. Krausz. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :253004, 2003.
- [82] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. *Nature*, 414 :509, 2001.
- [83] P. Dietrich, F. Krausz, and P. B. Corkum. *Opt. Lett.*, 25 :16, 2000.
- [84] D. B. Milosevic, G. G. Paulus, and W. Becker. *Opt. Expr.*, 12 :1418, 2003.
- [85] S. Chelkowski and A. D. Bandrauk. *Phys. Rev. A*, 65 :R061802, 2002.

- [86] L. P. Christov. *Appl. Phys. B*, 70 :459, 2000.
- [87] B. Yang, M. Saeed, L. F. Di Mauro, A. Zavriyev, and P. H. Bucksbaum. *Phys. Rev. A*, 44 :R1458, 1991.
- [88] S. I. Chu and D. A. Telnov. *Physics Reports*, 390 :1–131, 2004.
- [89] B. W. Shore. *The Theory of Coherent Atomic Excitation*, volume I. J. Wiley, New York, 1990.
- [90] R. Numico, A. Keller, and O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 60 :406, 1999.
- [91] T. T. Nguyen-Dang, C. Lefebvre, H. Abou-Rachid, and O. Atabek. *Phys. Rev. A*, 71 :023403, 2005.
- [92] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schroeter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :093001, 2005.
- [93] H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :133002, 2004.
- [94] H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. *Phys. Rev. A*, 73 :R021402, 2006.
- [95] A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hansch, and F. Krausz. *Nature*, 421 :611, 2003.
- [96] H. Rottke, C. Trumpf, and W. Sandner. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 31 :1083, 1998.
- [97] L. J. Frasinski, J. H. Posthumus, J. Plumridge, K. Codling, P. F. Taday, and A. J. Langley. *Phys. Rev. Lett*, 83 :3625, 1999.
- [98] M. Chrysos, O. Atabek, and R. Lefebvre. *Phys. Rev. A*, 48 :3845, 1993.
- [99] M. Chrysos, O. Atabek, and R. Lefebvre. *Phys. Rev. A*, 48 :3855, 1993.
- [100] M. S. Child. *Semiclassical Mechanics with Molecular Application*. Oxford University Press, New York, 1991.
- [101] M. S. Child. *Mol. Phys.*, 32 :1495, 1976.
- [102] C. P. Koch, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. *Phys. Rev. A*, 73 :043409, 2006.
- [103] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, and P. S. Julienne. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1, 1999.
- [104] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific Publishing Co., New York, 1998.
- [105] C. Lefebvre et al. *en préparation*.
- [106] J. Mauritsson, P. Johnsson, E. Gustafsson, A. L’Huillier, K. J. Schafer, and M. B. Gaarde. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :013001, 2007.

- [107] T. T. Nguyen-Dang, N-A Nguyen, and N. Mireault. *Theochem*, 591 :101, 2002.
- [108] M. Peters, S. M. Wang, and T. T. Nguyen-Dang. *communication privée*.
- [109] A. Talebpour, K. Vijayalakshmi, A. D. Bandrauk, T. T. Nguyen-Dang, and S. L. Chin. *Phys. Rev. A*, 62 :042708, 2000.

Annexe A

État initial dans la représentation Floquet

Dans l'espace de Hilbert \mathcal{H} du système, l'évolution temporelle est décrite par

$$|\phi, t\rangle = \hat{U}(t, t_0; \theta)|\phi_0\rangle, \quad (\text{A.1})$$

où $|\phi_0\rangle$ est l'état initial et θ est la phase absolue du champ périodique. $\hat{U}(t, t_0; \theta)$ est le propagateur défini dans \mathcal{H} par

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, t_0; \theta) = \hat{H}(\hat{\theta} + \omega t)\hat{U}(t, t_0; \theta), \quad \hat{U}(t_0, t_0; \theta) = \mathbb{1} \quad (\text{A.2})$$

On rappelle qu'à ce niveau, θ n'est qu'un paramètre. En lui donnant le rôle d'une variable dynamique (d'«observable» en mécanique quantique), on doit étendre ces différents opérateurs qui en dépendent paramétriquement à l'espace $\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}(S_1)$ par

$$\hat{H}(\hat{\theta} + \omega t) = \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} |\theta'\rangle \hat{H}(\theta' + \omega t) \langle\theta'| = e^{i\omega t \hat{p}_\theta} \hat{H}(\hat{\theta}) e^{-i\omega t \hat{p}_\theta}, \quad (\text{A.3a})$$

$$\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta}) = \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} |\theta'\rangle \hat{U}(t, t_0; \theta') \langle\theta'|, \quad (\text{A.3b})$$

où $|\theta\rangle\langle\theta|$ agit dans $\mathcal{L}(S_1)$, de sorte que

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta}) = \hat{H}(\hat{\theta} + \omega t)\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta})$$

C'est ce propagateur dans \mathcal{K} qui est relié au propagateur de Floquet $\hat{U}_F(t, t_0, \hat{\theta}) = e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-t_0)}$ par

$$\hat{U}(t, \tau, \hat{\theta}) = e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(\tau-t)} e^{-i\omega \tau \hat{p}_\theta}. \quad (\text{A.4})$$

La question qui se pose maintenant est comment définir l'état initial dans l'espace étendu \mathcal{K} à partir de la spécification d'un état initial physique (défini dans \mathcal{H}). On montre ici qu'il existe au moins deux choix :

1. Premier choix :

$$|\psi, 0\rangle \equiv |\phi_0\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle, \quad (\text{A.5})$$

où $|n_\theta\rangle$ est un vecteur propre de $\hat{p}_\theta = -i\frac{\partial}{\partial\theta}$,

$$\hat{p}_\theta|n_\theta\rangle = n_\theta|n_\theta\rangle,$$

soit, en représentation des coordonnées

$$\langle\theta|n_\theta\rangle = e^{i(n_\theta)\theta}.$$

Dans ce cas, l'évolution temporelle dans l'espace physique doit être calculée en employant

$$|\psi, t\rangle = \langle\theta|\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta})|\phi_0\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle$$

Démonstration

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle &= \langle\theta|\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta})|\phi_0\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \\ &= \langle\theta|\int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} |\theta\rangle \hat{U}(t, t_0; \theta') \langle\theta'|(|\phi_0\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle) \\ &= \langle\theta|\int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} |\theta'\rangle \hat{U}(t, t_0; \theta') \langle\theta'|n_\theta = 0\rangle |\phi_0\rangle \\ &= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle\theta|\theta'\rangle \hat{U}(t, t_0; \theta') |\phi_0\rangle \\ &= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \delta(\theta - \theta') \hat{U}(t, t_0; \theta') |\phi_0\rangle \\ &= \hat{U}(t, t_0; \theta) |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

2. Deuxième choix :

$$|\psi, 0\rangle \equiv |\phi_0\rangle \otimes |\theta\rangle, \quad (\text{A.7})$$

où $|\theta\rangle$ est un vecteur de base de la représentation de la coordonnée θ :

$$\hat{\theta}|\theta\rangle = \theta|\theta\rangle.$$

Dans ce cas, l'évolution temporelle dans l'espace physique doit être calculée en employant

$$|\psi, t\rangle = \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle\theta'|\hat{U}(t, t_0, \hat{\theta})|\phi_0\rangle \otimes |\theta\rangle$$

Démonstration

$$\begin{aligned}
|\psi, t\rangle &= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle \theta' | \hat{U}(t, t_0, \hat{\theta}) | \phi_0 \rangle \otimes |\theta\rangle \\
&= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle \theta' | \int_{S_1} \frac{d\theta''}{2\pi} |\theta''\rangle \hat{U}(t, t_0, \theta'') \langle \theta'' | (|\phi_0\rangle |\theta\rangle) \\
&= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle \theta' | \int_{S_1} \frac{d\theta''}{2\pi} |\theta''\rangle \hat{U}(t, t_0, \theta'') \langle \theta'' | \theta \rangle |\phi_0\rangle \\
&= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle \theta' | \int_{S_1} \frac{d\theta''}{2\pi} |\theta''\rangle \hat{U}(t, t_0, \theta'') \delta(\theta'' - \theta) |\phi_0\rangle \\
&= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle \theta' | \theta \rangle \hat{U}(t, t_0, \theta) |\phi_0\rangle \\
&= \int_{S_1} \frac{d\theta'}{2\pi} \delta(\theta' - \theta) \hat{U}(t, t_0, \theta) |\phi_0\rangle \\
&= \hat{U}(t, t_0, \theta) |\phi_0\rangle
\end{aligned}$$

(A.8)

Annexe B

Interférométrie de paquets d'ondes Floquet

B.1 Impulsion XUV précédant le champ IR

Considérons la molécule H_2 en interaction avec un champ laser femtoseconde IR de fréquence ω (et dont la phase absolue [CEP] a une valeur $\bar{\theta}$ bien déterminée) et un train de N impulsions attosecondes XUV. Regardons en premier lieu la situation où le train précède le champ IR. La première impulsion attoseconde prépare au temps $t = 0$, à partir de l'état électronique et vibrationnel fondamental $|\chi_0\rangle$, d'énergie E_0 , de la molécule mère, un paquet d'ondes sur l'état électronique $|g\rangle$ de l'ion H_2^+ (on suppose qu'il n'y a pas de composante sur l'état $|u\rangle$). En choisissant la première forme de la définition de l'état initial (voir Eq. (A.5)) dans l'espace étendu $\mathcal{K} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{L}$, on écrit

$$|\psi, t_0 = 0\rangle \equiv \chi_0(R)|g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Ensuite, si on prend chaque impulsion k du train, $k = 0, 1, \dots, N - 1$, on note qu'elles sont séparées par Δt et que chacune prépare individuellement au temps $k\Delta t$, à partir de la molécule mère H_2 qui a évolué librement du temps $t = 0$ à $t = k\Delta t$, un paquet d'ondes initial sur l'ion H_2^+

$$|\psi, t_0 = k\Delta t\rangle = e^{-iE_0k\Delta t} \chi_0(R)|g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Le paquet d'ondes initial évolue librement sur l'état électronique $|g\rangle$ de H_2^+ jusqu'au temps τ , définissant le moment du branchement du champ IR. Le propagateur $\hat{U}_0(\tau - k\Delta t)$ décrit cette évolution libre dans l'espace étendu \mathcal{K} . Il est engendré par l'Hamiltonien moléculaire sans champ \hat{H}_0 (étendu à l'espace \mathcal{K}) et satisfait à $i\partial_t \hat{U}_0 = \hat{H}_0 \hat{U}_0$. \hat{H}_0

est indépendant du temps, et donc périodique. Par conséquent, on peut écrire

$$\begin{aligned}\hat{U}_0(\tau - k\Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0(\tau - k\Delta t)} \\ &= e^{-ik\Delta t\hat{p}_\tau} e^{-i\hat{H}_0\tau} e^{ik\Delta t\hat{p}_\tau} \\ &= e^{-ik\Delta t\hat{p}_\tau} \hat{U}_0(\tau) e^{ik\Delta t\hat{p}_\tau}.\end{aligned}\tag{B.3}$$

Ici, τ a été promu au rôle d'une variable dynamique pour nous permettre d'exprimer le déplacement de τ par $k\Delta t$ dans le propagateur \hat{U}_0 comme le résultat d'une transformation unitaire de générateur $\hat{p}_\tau = -i\partial_\tau$. Les vecteurs propres de cet opérateur sont dénotés $|n_\tau\rangle$,

$$\hat{p}_\tau |n_\tau\rangle = n_\tau |n_\tau\rangle,\tag{B.4}$$

et sont donnés, en représentation des coordonnées, par

$$\langle\tau|n_\tau\rangle = e^{in_\tau\tau}.\tag{B.5}$$

On doit donc réécrire l'état initial de l'Eq. (B.2), avant de commencer la propagation sous le champ IR, comme suit

$$|\phi, \tau\rangle = e^{-iE_0k\Delta t} \hat{U}_0(\tau - k\Delta t) \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \otimes |n_\tau = 0\rangle.\tag{B.6}$$

Le paquet d'ondes préparé par la k^e impulsion attoseconde évolue ensuite sous l'action du champ IR branché soudainement au temps τ . Le propagateur décrivant l'évolution sous le champ IR, jusqu'à un temps t ultérieur quelconque, est engendré par l'Hamiltonien de Floquet $\hat{K}(\hat{\theta})$, agissant dans \mathcal{K} , et est donné par

$$\hat{U}(t, \tau, \hat{\theta}) = e^{i\omega t\hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(\tau-t)} e^{-i\omega t\hat{p}_\theta}.\tag{B.7}$$

Rappelons que l'Hamiltonien de Floquet $\hat{K}(\hat{\theta})$ du modèle à deux états électroniques de H_2^+ admet des états propres de deux types, différenciés par la parité des valeurs de l'indice de Fourier n_θ , (nombre de photons), associées à l'état fondamental $|g\rangle$ de l'ion. On désignera ici cette parité par p , avec $p = e$ (pour «even»), si les n associés à $|g\rangle$ sont pairs, et $p = o$ (pour «odd») dans le cas contraire. De plus, ces états propres sont d'énergie continue, et sont identifiables avec des zones de Brillouin distinctes, que l'on peut désigner par un nombre quantique photonique n . On notera donc une fonction propre de $\hat{K}(\hat{\theta})$ par $|\psi_{E,n}^{(p)}\rangle$, soit donc

$$\hat{K}(\hat{\theta}) |\psi_{E,n}^{(p)}\rangle = E |\psi_{E,n}^{(p)}\rangle,\tag{B.8a}$$

avec

$$|\psi_{E,n}^{(p)}\rangle = \sum_{n'} |\chi_{nn'}^{(p)}(E)\rangle |p(n')\rangle |n'\rangle.\tag{B.8b}$$

On reconnaît ici le développement de l'état propre $|\psi_{E,n}^{(p)}\rangle$ sur la base des états photoniques $|n'\rangle$, ($\langle\theta|n'\rangle \propto e^{in'\theta}$), $|\chi_{nn'}^{(p)}(E)\rangle$ étant la composante Fourier nucléaire correspondante, et $|p(n')\rangle$ désignant l'état électronique qui vient en conjonction avec cet état photonique, et dont la nature diffère selon la convention de parité adoptée :

$$|e(n')\rangle = \begin{cases} |g\rangle, & \text{si } n' \text{ est pair} \\ |u\rangle, & \text{si } n' \text{ est impair} \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

et

$$|o(n')\rangle = \begin{cases} |u\rangle, & \text{si } n' \text{ est pair} \\ |g\rangle, & \text{si } n' \text{ est impair.} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

On s'intéresse en particulier aux états de diffusion de Floquet, pour lesquels, en représentation de la coordonnée relative R , on imposera les conditions asymptotiques suivantes

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi_{E,n}^{(p)} \rangle = \left(\delta_{nn'} e^{ik_n(E)R} - S_{nn'}^{(e)*}(E) e^{-ik_{n'}(E)R} \right) \Theta(E - n\omega), \quad (\text{B.11})$$

$k_n(E) = \sqrt{2m(E - n\omega)}$, et $\Theta(x)$ étant la fonction de Heaviside. On voit donc que le nombre quantique n identifiant la zone de Brillouin à laquelle appartient cet état est aussi le nombre de photons (de quanta d'énergie ω) définissant l'énergie cinétique relative ($E - n\omega$) des fragments de dissociation décrite par l'onde sortante $e^{ik_n(E)R}$. Vue la périodicité du spectre d'énergie de Floquet, donnée généralement par Eq.(B.8a), il est clair que, au niveau $E + 2l\omega$ associé à $e^{i2l\theta} |\psi_{E,n}^{(p)}\rangle$, on trouverait une voie asymptotique d'énergie $E - n\omega = E + 2l\omega - (n + 2l)\omega$. En d'autres termes, on peut effectuer l'identification suivante :

$$e^{i2l\theta} |\psi_{E,n}^{(p)}\rangle = |\psi_{E+2l\omega, n+2l}^{(p)}\rangle, \quad p = e, o \quad (\text{B.12})$$

ce qui implique :

$$|\chi_{n+2l, n'+2l}^{(p)}(E + 2l\omega)\rangle = |\chi_{nn'}^{(p)}(E)\rangle, \quad p = e, o, \quad (\text{B.13a})$$

et

$$|\chi_{n+2l+1, n'+2l+1}^{(e)/(o)}(E + (2l+1)\omega)\rangle = |\chi_{nn'}^{(o)/(e)}(E)\rangle. \quad (\text{B.13b})$$

Les états propres de diffusion de Floquet forment une base complète et on peut écrire la relation de fermeture

$$\sum_n \sum_{p=e,o} \int_{-\infty}^{\infty} dE |\psi_{E,n}^{(p)}\rangle \langle \psi_{E,n}^{(p)} | = \mathbb{1}. \quad (\text{B.14})$$

Ayant décidé de la forme de l'état initial dans $\mathcal{K} \otimes \mathcal{L}_\tau$, on peut écrire le paquet d'ondes préparé par la k^e impulsion du train et évolué sous le champ IR jusqu'à un

temps t comme

$$\begin{aligned}
|\psi, t^{(k)}\rangle &= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\tau} | \otimes \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau)} e^{-i\omega \tau \hat{p}_\theta} \\
&\quad \times \hat{U}_0(\tau - k\Delta t) \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \otimes |n_\tau = 0\rangle \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\tau} | \otimes \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau)} e^{-i\omega \tau \hat{p}_\theta} \\
&\quad \times e^{-ik\Delta t \hat{p}_\tau} \hat{U}_0(\tau) e^{ik\Delta t \hat{p}_\tau} \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \otimes |n_\tau = 0\rangle. \tag{B.15}
\end{aligned}$$

Insérant dans ce développement l'identité $e^{-ik\Delta t \hat{p}_\tau} e^{ik\Delta t \hat{p}_\tau} = \mathbb{1}$, on a

$$\begin{aligned}
|\psi, t\rangle^{(k)} &= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\tau} | \otimes \langle \bar{\theta} | e^{-ik\Delta t \hat{p}_\tau} e^{ik\Delta t \hat{p}_\tau} e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau)} e^{-i\omega \tau \hat{p}_\theta} \\
&\quad \times e^{-ik\Delta t \hat{p}_\tau} \hat{U}_0(\tau) e^{ik\Delta t \hat{p}_\tau} \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \otimes |n_\tau = 0\rangle \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\tau} + k\Delta t | \otimes \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau-k\Delta t)} e^{-i\omega(\tau+k\Delta t) \hat{p}_\theta} \\
&\quad \times \hat{U}_0(\tau) \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \otimes |n_\tau = 0\rangle \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau-k\Delta t)} e^{-i\omega(\tau+k\Delta t) \hat{p}_\theta} \\
&\quad \times \hat{U}_0(\tau) \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle \langle \bar{\tau} + k\Delta t | n_\tau = 0\rangle,
\end{aligned}$$

ce qui donne

$$|\psi, t\rangle^{(k)} = e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau-k\Delta t)} \hat{U}_0(\tau) \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle. \tag{B.16}$$

Insérons maintenant la relation de fermeture (B.14) dans Eq. (B.16) juste après l'opérateur $e^{i\hat{K}(\hat{\theta})(t-\tau)}$, et utilisons le développement de Eq.(B.8b) pour obtenir

$$\begin{aligned}
|\psi, t\rangle^{(k)} &= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} \sum_{n, n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} \left[|\psi_{E, n}^{(e)}\rangle \langle e(n') | \langle \chi_{nn'}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \right. \\
&\quad \left. \times \langle n' | n_\theta = 0 \rangle |g\rangle + |\psi_{E, n}^{(o)}\rangle \langle o(n') | \langle \chi_{nn'}^{(o)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \langle n' | n_\theta = 0 \rangle |g\rangle \right] \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} \sum_{n, n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} \left[|\psi_{E, n}^{(e)}\rangle \langle \chi_{nn'}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \right. \\
&\quad \left. \times \langle e(n') | g \rangle \delta_{n'0} + |\psi_{E, n}^{(o)}\rangle \langle \chi_{nn'}^{(o)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \langle o(n') | g \rangle \delta_{n'0} \right] \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} \left[|\psi_{E, n}^{(e)}\rangle \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \langle g | g \rangle \right. \\
&\quad \left. + |\psi_{E, n}^{(o)}\rangle \langle \chi_{n0}^{(o)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \langle u | g \rangle \right] \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} |\psi_{E, n}^{(e)}\rangle \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \\
&= e^{-iE_0k\Delta t} \sum_{n, n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} e^{in'\omega t} |\chi_{nn'}^{(e)}(E)\rangle |e(n')\rangle \langle \bar{\theta} | n' \rangle \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle,
\end{aligned}$$

ce qui donne

$$|\psi, t\rangle^{(k)} = e^{-iE_0k\Delta t} \sum_{n,n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iE(t-\tau-k\Delta t)} e^{in'\omega t} e^{in'\bar{\theta}} \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | \chi_{nn'}^{(e)}(E) \rangle | e(n') \rangle. \quad (\text{B.17})$$

Considérons maintenant cet état dans la représentation de la coordonnée relative R , avec $R \rightarrow \infty$ pour faire appel aux conditions asymptotiques de Eq.(B.11) :

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(k)} &= e^{-iE_0k\Delta t} \sum_{n,n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-i(E-n'\omega)(t-\tau)} e^{i(E-n'\omega)(k\Delta t)} e^{in'\omega(k\Delta t)} e^{in'(\omega\tau+\bar{\theta})} \\ &\quad \times \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \langle R | \chi_{nn'}^{(e)}(E) \rangle | e(n') \rangle \\ &= e^{-iE_0k\Delta t} \sum_{n,n'} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-i(E-n'\omega)(t-\tau)} e^{i(E-n'\omega)(k\Delta t)} e^{in'\omega(k\Delta t)} e^{in'(\omega\tau+\bar{\theta})} \\ &\quad \times \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \left[\delta_{nn'} e^{ik_n(E)R} - S_{nn'}^{(e)*}(E) e^{-ik_{n'}(E)R} \right] \Theta(E - n\omega) | e(n') \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Si, en plus, on considère la limite $t \rightarrow \infty$, pour laquelle les ondes entrantes (les termes $S_{nn'}^{(e)*}(E) e^{-ik_{n'}(E)R}$) ne contribuent pas, l'équation précédente se réduit à

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(k)} &= e^{-iE_0k\Delta t} \sum_n \int_{n\omega}^{\infty} dE e^{-i(E-n\omega)(t-\tau)} e^{i(E-n\omega)(k\Delta t)} e^{in\omega(k\Delta t)} e^{in(\omega\tau+\bar{\theta})} \\ &\quad \times \langle \chi_{n0}^{(e)}(E) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | e(n) \rangle e^{ik_n(E)R} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Effectuons, pour chaque n dans la somme au second membre, le changement de variable $\tilde{E} = E - n\omega$ de sorte que $k_n(E) = k_0(\tilde{E})$. On obtient alors

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(k)} &= \int_0^{\infty} d\tilde{E} e^{-i\tilde{E}(t-\tau)} e^{ik_0(\tilde{E})R} \sum_n \left[e^{i(\tilde{E}-E_0)k\Delta t} e^{in\omega(k\Delta t)} \right] e^{in(\omega\tau+\bar{\theta})} \\ &\quad \times \langle \chi_{n0}^{(e)}(\tilde{E} + n\omega) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | e(n) \rangle \\ &= \int_0^{\infty} d\tilde{E} e^{-i\tilde{E}(t-\tau)} e^{ik_0(\tilde{E})R} \left\{ \sum_p \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+2p\omega)\Delta t} \right]^k e^{i2p(\omega\tau+\bar{\theta})} \right. \\ &\quad \langle \chi_{2p,0}^{(e)}(\tilde{E} + 2p\omega) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | g \rangle \\ &\quad \left. + \sum_p \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+(2p+1)\omega)\Delta t} \right]^k e^{i(2p+1)(\omega\tau+\bar{\theta})} \right. \\ &\quad \left. \langle \chi_{2p+1,0}^{(e)}(\tilde{E} + (2p+1)\omega) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | u \rangle \right\} \end{aligned}$$

On peut utiliser les relations de symétrie des Eqs. (B.13a) et (B.13b) pour réécrire le

résultat final de ceci sous la forme

$$\begin{aligned}
\lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(k)} &= \int_0^\infty d\tilde{E} e^{-i\tilde{E}(t-\tau)} e^{ik_0(\tilde{E})R} \left\{ \sum_p \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+2p\omega)\Delta t} \right]^k e^{-i2p(\omega\tau+\bar{\theta})} \right. \\
&\quad \times \langle \chi_{0,2p}^{(e)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | g \rangle \\
&\quad + \sum_p \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+(2p+1)\omega)\Delta t} \right]^k e^{-i(2p+1)(\omega\tau+\bar{\theta})} \\
&\quad \left. \langle \chi_{0,2p+1}^{(o)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | u \rangle \right\}. \tag{B.20}
\end{aligned}$$

Avec $k = 0$, on décrirait la situation de référence d'une impulsion attoseconde XUV unique (SAP), pour laquelle, via les coefficients de $(e^{ik_0(\tilde{E})R} |g(u)\rangle)$, Eq.(B.20) donne les expressions suivantes des spectres d'énergie cinétique E de dissociation sur les voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$.

$$\mathcal{S}_g^{(1)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}) = \left| \sum_p e^{-i2p(\omega\tau+\bar{\theta})} \langle \chi_{0,2p}^{(e)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \right|^2, \tag{B.21a}$$

$$\mathcal{S}_u^{(1)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}) = \left| \sum_p e^{-i(2p+1)(\omega\tau+\bar{\theta})} \langle \chi_{0,2p+1}^{(o)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle \right|^2. \tag{B.21b}$$

Considérons maintenant un train de N impulsions attosecondes (APT), avec $\Delta t = m\pi/\omega = mT_{IR}/2$, (T_{IR} étant la période du champ IR), et on s'intéresse à deux valeurs particulières de m , $m = 1$ et $m = 2$. Supposons que la k^e impulsion prépare individuellement le paquet d'ondes initial $e^{-iE_0(k\Delta t)} \chi_0 |g\rangle$ avec amplitude a_k et phase φ_k . Ce paquet d'ondes évolue pour donner le résultat de Eq.(B.20). En prenant la somme cohérente de ceci sur k , on obtient alors

$$\begin{aligned}
\lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(APT)} &= \int_0^\infty d\tilde{E} e^{-i\tilde{E}(t-\tau)} e^{ik_0(\tilde{E})R} \left\{ \sum_p \left(\sum_{k=0}^{N-1} a_k e^{i\varphi_k} \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+2p\omega)\Delta t} \right]^k \right) \right. \\
&\quad \times e^{-i2p(\omega\tau+\bar{\theta})} \langle \chi_{0,2p}^{(e)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | g \rangle \\
&\quad + \sum_p \left(\sum_{k=0}^{N-1} a_k e^{i\varphi_k} \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+(2p+1)\omega)\Delta t} \right]^k \right) e^{-i(2p+1)(\omega\tau+\bar{\theta})} \\
&\quad \left. \times \langle \chi_{0,2p+1}^{(o)}(\tilde{E}) | \hat{U}_0(\tau) | \chi_0 \rangle | u \rangle \right\}. \tag{B.22}
\end{aligned}$$

On note, avec $\Delta t = m\pi/\omega = mT_{IR}/2$, $m = 1, 2$, que les deux sommes sur k dans cette équation sont indépendantes de l'indice de sommation p . Appelons-les $\mathcal{F}_{g(u)}^{(N)}(\tilde{E})$:

$$\mathcal{F}_g^{(N)}(\tilde{E}) = \sum_{k=0}^{N-1} a_k e^{i\varphi_k} \left[e^{i(\tilde{E}-E_0)m\pi/\omega} \right]^k, \tag{B.23a}$$

$$\mathcal{F}_u^{(N)}(\tilde{E}) = \sum_{k=0}^{N-1} a_k e^{i\varphi_k} \left[e^{i(\tilde{E}-E_0+\delta_{m,1}\omega)m\pi/\omega} \right]^k. \tag{B.23b}$$

On peut alors écrire finalement :

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \langle R | \psi, t \rangle^{(APT)} &= \int_0^\infty d\tilde{E} e^{-i\tilde{E}(t-\tau)} e^{ik_0(\tilde{E})R} \left\{ \mathcal{F}_g^{(N)}(\tilde{E}) \sum_p e^{-i2p(\omega\tau+\bar{\theta})} \right. \\ &\quad \times \langle \chi_{0,2p}^{(e)}(\tilde{E}) | \hat{U}(\tau) | \chi_0 \rangle | g \rangle \\ &\quad \left. + \mathcal{F}_u^{(N)}(\tilde{E}) \sum_p e^{-i(2p+1)(\omega\tau+\bar{\theta})} \langle \chi_{0,2p+1}^{(o)}(\tilde{E}) | \hat{U}(\tau) | \chi_0 \rangle | u \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

En identifiant les coefficients de $(e^{ik_0(\tilde{E})R} |g(u)\rangle)$ dans ceci, on obtient comme dans le cas d'une impulsion attoseconde unique, l'expression des spectres d'énergie cinétique E de dissociation sur les voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$. En se référant aux définitions données aux Eqs.(B.21a), (B.21b), on a

$$\mathcal{S}_g^{(N)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}) = \left| \mathcal{F}_g^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 \mathcal{S}_g^{(1)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}), \quad (\text{B.25a})$$

$$\mathcal{S}_u^{(1)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}) = \left| \mathcal{F}_u^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 \mathcal{S}_u^{(1)}(\tilde{E}, \tau, \bar{\theta}). \quad (\text{B.25b})$$

Ces résultats montrent que le spectre d'énergie cinétique de dissociation sur $|g\rangle$ ou $|u\rangle$ pour le cas de la préparation de l'ion par un train de N impulsions attosecondes est le spectre normal (associé à la préparation de l'ion par une impulsion attoseconde unique) modifié par une fonction filtre, donnée par $|\mathcal{F}_{g(u)}^{(N)}(\tilde{E})|^2$, qui dépend de N , de Δt , a_k , φ_k et qui différencie généralement les deux voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$. Considérons ces fonctions filtres pour une distribution uniforme des amplitudes a_k , $a_k = 1$, et deux distributions des phases φ_k , avec $\Delta t = m\pi/\omega$, $m = 1, 2$. Les relations (B.23a) et (B.23b) donnent

1. Pour le cas $m = 1$ ($\Delta t = \pi/\omega = T_{IR}/2$), $\varphi_k = 0$ (une impulsion attoseconde à tous les demi-cycles optiques du champ IR avec distribution uniforme des phases) :

$$\left| \mathcal{F}_g^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0))} \right|^2, \quad (\text{B.26a})$$

$$\left| \mathcal{F}_u^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))} \right|^2. \quad (\text{B.26b})$$

2. Pour le cas $m = 1$, $\varphi_k = k\pi$ (situation réalisée expérimentalement : une impulsion attoseconde à tous les demi-cycles optiques du champ IR, avec alternance de phase). À l'examen des relations (B.23a) et (B.23b), il est clair que les fonctions filtres associées aux voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$ trouvées dans le cas précédent seront inversées :

$$\left| \mathcal{F}_g^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))} \right|^2, \quad (\text{B.27a})$$

$$\left| \mathcal{F}_u^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{2\omega}(\tilde{E} - E_0))} \right|^2. \quad (\text{B.27b})$$

3. Pour le cas $m = 2$, ($\Delta t = 2\pi/\omega = T_{IR}$), le même filtre s'applique sur les voies $|g\rangle$ et $|u\rangle$. On trouve spécifiquement :

(a) pour $\varphi_{\vec{k}} = 0$

$$\left| \mathcal{F}_{g(u)}^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{\omega}(\tilde{E} - E_0))}{\sin(\frac{\pi}{\omega}(\tilde{E} - E_0))} \right|^2. \quad (\text{B.28})$$

(b) pour $\varphi_{\vec{k}} = k\pi$

$$\left| \mathcal{F}_{g(u)}^{(N)}(\tilde{E}) \right|^2 = \left| \frac{\sin(\frac{N\pi}{\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))}{\sin(\frac{\pi}{\omega}(\tilde{E} - E_0 - \omega))} \right|^2. \quad (\text{B.29})$$

B.2 Impulsion XUV en superposition avec le champ IR

Considérons maintenant la situation où l'impulsion IR recouvre complètement le train d'impulsions attosecondes XUV. Dans ce cas, un paquet d'ondes préparé initialement par uniquement la k^e impulsion du train attoseconde aurait évolué en

$$|\psi, t\rangle^{(k)} = e^{-iE_0 k \Delta t} \langle \bar{\theta} | e^{i\omega t \hat{p}_\theta} e^{-i\hat{K}(\theta)(t-k\Delta t)} e^{-i\omega k \Delta t \hat{p}_\theta} \chi_0(R) |g\rangle \otimes |n_\theta = 0\rangle. \quad (\text{B.30})$$

On voit donc, en comparant ceci avec Eq.(B.16), que ce cas ne diffère du précédent que par le remplacement de $\hat{U}_0(\tau)$ par l'opérateur identité. Les résultats finaux des démonstrations précédentes, en particulier les relations (B.25a), (B.25b) et les expressions de $|\mathcal{F}_{g(u)}^{(N)}(\tilde{E})|$ données ci-haut pour divers choix de paramètres pour le train d'impulsions attosecondes se transposent sans changement à ce cas. Seules les expressions de $\mathcal{S}_{g(u)}^{(1)}$ des Eqs.(B.21a), (B.21b), doivent être modifiées par le remplacement de τ par zéro, en plus de celui de $\hat{U}_0(\tau)$ par l'opérateur identité.