



HAL
open science

Contrôle cohérent de la photodissociation en champ laser intense

Eric Charron

► **To cite this version:**

Eric Charron. Contrôle cohérent de la photodissociation en champ laser intense. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 1994. Français. NNT : . tel-00089806

HAL Id: tel-00089806

<https://theses.hal.science/tel-00089806>

Submitted on 23 Aug 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° d'ordre : 3473

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN SCIENCES

par
Eric CHARRON

SUJET :
**CONTROLE COHERENT DE LA
PHOTODISSOCIATION EN CHAMP LASER
INTENSE**

Soutenue le 21 décembre 1994 devant la commission d'examen

M.	Claude	LEFORESTIER	<i>Président</i>
M.	Alfred	MAQUET	<i>Rapporteur</i>
M.	Frederick	MIES	
M.	Didier	NORMAND	<i>Rapporteur</i>
M.	Jean-Claude	RAYEZ	
M.	Moshe	SHAPIRO	
M ^{me}	Annick	SUZOR-WEINER	

Je veux exprimer ici ma reconnaissance très sincère à tous ceux et toutes celles qui, à quelque niveau que ce soit, m'ont permis de faire aboutir ces travaux de recherche.

Ces remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur Michel GAILLARD pour l'accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire de Photophysique Moléculaire du CNRS. Il m'a permis de bénéficier des outils de travail les plus performants dans un environnement scientifique tout à fait exceptionnel. Je le remercie pour son soutien, ainsi que pour la grande confiance qu'il m'a accordée.

Je suis heureux d'exprimer ici ma plus profonde gratitude à Madame Annick SUZOR-WEINER, qui m'a proposé de travailler sur le thème du contrôle cohérent. Qu'elle sache combien j'ai apprécié la grande liberté que j'ai eu sous sa direction. Elle a toujours su m'apporter l'aide nécessaire pour résoudre les problèmes auxquels j'étais confronté. Tous ceux qui ont eu la chance de collaborer avec elle imagineront sans peine le bénéfice que j'ai retiré de la grande clarté de sa pensée scientifique.

En me faisant l'honneur de participer à ce jury de thèse, Monsieur Frederik MIES confirme le soutien qu'il m'a apporté dès le début de ce travail. Il a grandement contribué à me faire découvrir les subtilités de la mécanique quantique, et son aide perspicace m'a permis d'en éviter les nombreuses embûches. Je le remercie sincèrement.

Ce manuscrit a été enrichi par la lecture approfondie et les critiques constructives effectuées par les deux rapporteurs de cette thèse : Messieurs Alfred MAQUET et Didier NORMAND. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour ce travail, ainsi que pour leur grande disponibilité.

Je tiens également à remercier Messieurs Claude LEFORESTIER, Jean-Claude RAYEZ et Moshe SHAPIRO pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant avec beaucoup de gentillesse de participer au jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Monsieur Patrice FROMY pour m'avoir initié à la vectorisation des programmes informatiques et à Monsieur Maurice RAOULT pour m'avoir cédé quelques programmes très utiles. Monsieur Matthias BUCHNER et Madame Odile Benoist d'AZY ont su me secourir avec efficacité lorsque j'ai rencontré quelques difficultés informatiques, qu'ils en soient vivement remerciés.

Il m'est impossible de citer individuellement toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ce travail. Quelle que soit leur contribution, qu'ils m'aient fait profiter de leurs connaissances ou m'aient donné une référence, leur aide aura joué un rôle important pour l'aboutissement de ces recherches.

Table des matières

1	Introduction	9
1.1	Introduction	11
1.2	Richesse des processus multiphotoniques	12
1.3	Contrôle cohérent et effets d'interférences	22
1.4	Stratégie de contrôle de la photodissociation en champ intense	26
2	Approche Théorique	29
2.1	Introduction	31
2.2	Le système moléculaire et le champ laser	31
2.3	Les couplages radiatifs	37
2.3.1	Le moment de transition de l'ion homonucléaire H_2^+	37
2.3.2	Les moments de transition de l'ion hétéronucléaire HD^+	40
2.4	Alignement par le champ	49
2.5	Interprétation "molécule habillée" :	50
2.5.1	Approche de Floquet	50
2.5.2	Analogie quantique	52
2.5.3	Habillage moléculaire	54
2.5.4	Cas de l'habillage par deux couleurs cohérentes	57
2.6	Approche dépendant du temps	58
2.6.1	Introduction	58

2.6.2	Propagation de la fonction d'onde de H_2^+ aligné (1D)	59
2.6.3	Propagation tenant compte de la rotation de H_2^+ (3D)	65
2.6.4	Propagation de la fonction d'onde de HD^+ aligné (1D)	70
2.6.5	Propagation tenant compte de la rotation de HD^+ (3D)	72
3	Effets d'interférence et contrôle de la dynamique de fragmentation	75
3.1	Introduction	77
3.2	Modulation des probabilités de dissociation	79
3.3	Contrôle de l'énergie des fragments	86
3.3.1	Combien de photons ?	86
3.3.2	Interprétation par habillage des courbes de potentiel	89
3.4	Alignement par absorption multiphotonique	93
3.5	Asymétrie des distributions angulaires	98
4	Sélectivité isotopique par photodissociation de HD^+	105
4.1	Introduction	107
4.2	Photodissociation de HD^+	107
4.3	Sélectivité isotopique	112
5	Conclusion et perspectives	123
A	Evaluation numérique de l'opérateur d'évolution	127
A.1	Principe général	129
A.2	Application à la propagation 3D de H_2^+	130
A.3	Application à la propagation 1D de HD^+	133
A.4	Application à la propagation 3D de HD^+	134
B	Analyse des effets d'interférence	135
B.1	Déphasages induits par absorption et émission stimulée	137
B.2	Critères d'interférence	138

B.3	Analyse des effets d'interférence	138
B.3.1	Cas des harmoniques pairs	139
B.3.2	Cas des harmoniques impairs	139
B.4	Effets d'interférence sur les distributions angulaires	140
B.4.1	Cas des harmoniques impairs	140
B.4.2	Cas des harmoniques pairs	141
B.5	Extension à HD^+	142

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction

De grands progrès ont été réalisés ces dernières décennies dans la compréhension de la dynamique, et donc des mécanismes des réactions chimiques élémentaires.

Par exemple, des analyses de type *pompe-sonde* [Smith 1990] ont permis d'observer récemment la formation et l'évolution des états de transition de quelques réactions de dissociation [Dantus *et al* 1989, Rose *et al* 1989, Baumert *et al* 1990, Baumert *et al* 1991]. Ces techniques expérimentales amorcent la réaction par une impulsion laser appelée *pompe*, et la dynamique de fragmentation est analysée par une seconde impulsion appelée *sonde*. En faisant varier les décalages temporel et spectral entre ces deux impulsions, on observe les différents états intermédiaires, ou *transitoires*, de la molécule.

Avec la compréhension de ces mécanismes fondamentaux est apparu un regain d'intérêt pour le *contrôle* plutôt que l'observation passive des processus photoinduits.

L'approche intuitive qui consiste à transférer de manière sélective une certaine quantité d'énergie dans un état ou dans un mode moléculaire particulier a permis par exemple d'observer une dissociation préférentielle de la liaison O–H de la molécule HOD [Vander Wal *et al* 1990]. Cependant, ces approches de type passif, où l'on essaie de tirer partie de propriétés inhérentes à la molécule, sont restées très décevantes à cause des processus très rapides de redistribution intramoléculaire de l'énergie.

Des méthodes actives de contrôle, où l'on se fixe comme but de construire une impulsion laser induisant une réactivité déterminée, ont alors été proposées. Il est apparu clairement qu'il fallait tirer partie de toutes les propriétés des lasers: réglage de fréquence, amplitude du champ, enveloppe temporelle de l'impulsion, cohérence, superposition simultanée ou décalée de plusieurs impulsions...

La théorie du contrôle *optimal* [Tannor et Rice 1985, Judson et Rabitz 1992], qui recherche la "meilleure" impulsion laser pour la réalisation d'un processus donné, a obtenu de nombreux résultats positifs. Cependant elle est très difficile à mettre en oeuvre dans la pratique, car elle exige de réaliser des impulsions laser dont la dépendance temporelle n'est généralement pas régulière.

Une utilisation élaborée des propriétés de cohérence des lasers a également été proposée sous le nom de *contrôle cohérent* [Brumer et Shapiro 1986, Shapiro *et al* 1988, Shapiro et Brumer 1986]. Dans cette approche, la superposition cohérente (c'est-à-dire avec un déphasage fixé) de deux harmoniques d'un même laser induit des phénomènes d'*interférences* quantiques dues à la présence de plusieurs chemins réactionnels possi-

bles entre un état initial et un état final. C'est cette méthode, qui a le grand avantage d'être réalisable avec les techniques laser disponibles actuellement, que nous avons choisie d'appliquer aux processus de photodissociation en champ laser intense.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous introduisons les différents mécanismes réactionnels découverts récemment lors de l'interaction entre une molécule et une impulsion laser intense. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur l'ion moléculaire H_2^+ seront plus particulièrement décrits.

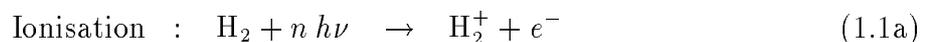
Le paragraphe suivant introduit principalement la théorie du contrôle cohérent, et décrit brièvement les résultats obtenus par cette méthode en physique moléculaire dans le domaine des champs faibles, mais également en physique atomique avec des champs intenses.

Le dernier paragraphe aborde enfin le but de cette étude théorique: étendre à la réactivité moléculaire en champ laser intense les techniques de contrôle cohérent. Nous insisterons en particulier sur les difficultés inhérentes à la description d'une interaction radiative intense, et sur les perspectives de contrôle dans ce domaine.

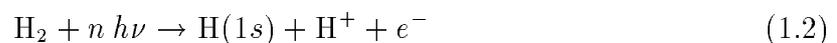
1.2 Richesse des processus multiphotoniques

La simplicité structurelle de l'ion moléculaire H_2^+ en a fait le candidat idéal pour l'analyse détaillée de la dynamique de la photofragmentation induite par un laser de puissance. La mesure de l'énergie et de la direction d'émission des fragments de la dissociation a permis de remonter à la source du phénomène, en expliquant, en termes de courbes de potentiel, le chemin réactionnel suivi par la molécule.

Expérimentalement, l'ion H_2^+ est obtenu par ionisation multiphotonique de la molécule d'hydrogène H_2 en cellule. C'est d'ailleurs en général la même impulsion qui sert à préparer l'ion, et ensuite à le dissocier. La mesure de l'énergie des électrons émis a montré que ces deux processus



sont séquentiels [Cornaggia *et al* 1985-86, Normand *et al* 1986]. Alors qu'une fragmentation à trois corps



devrait conduire à une distribution continue de l'énergie des électrons, on observe au contraire des pics d'énergie cinétique séparés par le quantum d'énergie vibrationnelle de l'ion H_2^+ . Ces spectres de photoélectrons indiquent donc qu'en général l'ion moléculaire est formé dans différents niveaux vibrationnels lors de la réaction (1.1a). Ceci rend malaisée l'interprétation des résultats expérimentaux de l'étape suivante de photodissociation (1.1b), car les mécanismes de cette réaction peuvent être radicalement différents d'un niveau de vibration à l'autre.

Dans le domaine de fréquences exploré, qui s'étend des longueurs d'onde micrométriques au rayonnement ultraviolet proche, la dynamique électronique de l'ion moléculaire H_2^+ se limite aux deux premiers états électroniques, de symétries $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$. Dans la plupart des expériences réalisées à ce jour, l'éclairement laser est limité à des valeurs inférieures à 10^{14} Wcm^{-2} , et il est alors légitime de négliger la contribution des états électroniques plus excités [Chelkowski *et al* 1992-93, Mies *et al* 1993]. A fortiori, l'*explosion Coulombienne* résultant de l'ionisation de H_2^+ peut également être négligée dans ces expériences à intensité¹ "modérée".

D'une façon très schématique, les différents mécanismes de dissociation en champ intense peuvent être classés en trois catégories, en fonction du niveau de vibration étudié. La ligne de démarcation exacte entre ces trois classes de niveaux dépend principalement de la fréquence et de l'intensité du laser. Nous allons introduire ces différents mécanismes sur l'exemple précis de la réactivité des niveaux initiaux $v_o = 2$, $v_o = 3$ et $v_o = 9$ de la molécule H_2^+ soumise à une impulsion laser de longueur d'onde 532 nm et de largeur temporelle 75 fs. A partir de ces trois niveaux de vibration, on peut en principe atteindre le continuum nucléaire par absorption d'un unique photon de cette énergie. (voir figure 1.1).

Si l'on applique une impulsion d'intensité pic $4 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ au système moléculaire, on constate qu'un niveau initial $v_o = 2$ se dissocie principalement avec absorption globale de 2 photons. C'est ce que montre l'encadré (a) de la figure 1.2, qui représente la distribution en énergie cinétique des fragments H^+ issus de cette dissociation. Les trois pics, qui correspondent au bilan d'absorption de 1, 2 et 3 photons, sont séparés de la moitié de l'énergie d'un photon puisque l'énergie cinétique se partage équitablement entre les deux fragments H et H^+ . Les pics à 1 et 3 photons ont été multipliés par un facteur 50 afin d'être visibles sur la même échelle que le second pic. Nous avons donc ici un exemple de fragmentation avec absorption globale d'un nombre de photons plus

¹Nous utiliserons parfois le terme impropre "intensité radiative" pour désigner l'éclairement laser (puissance lumineuse reçue par unité de surface).

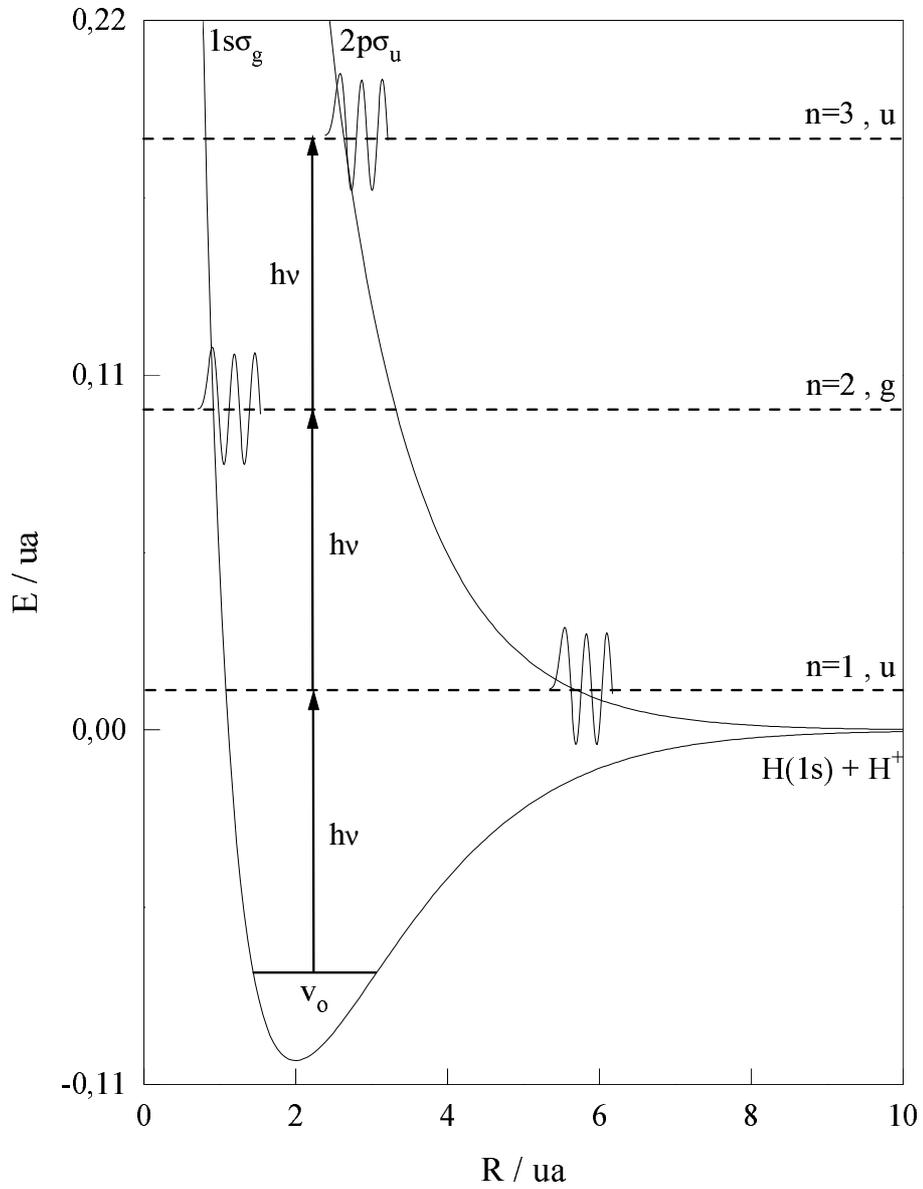
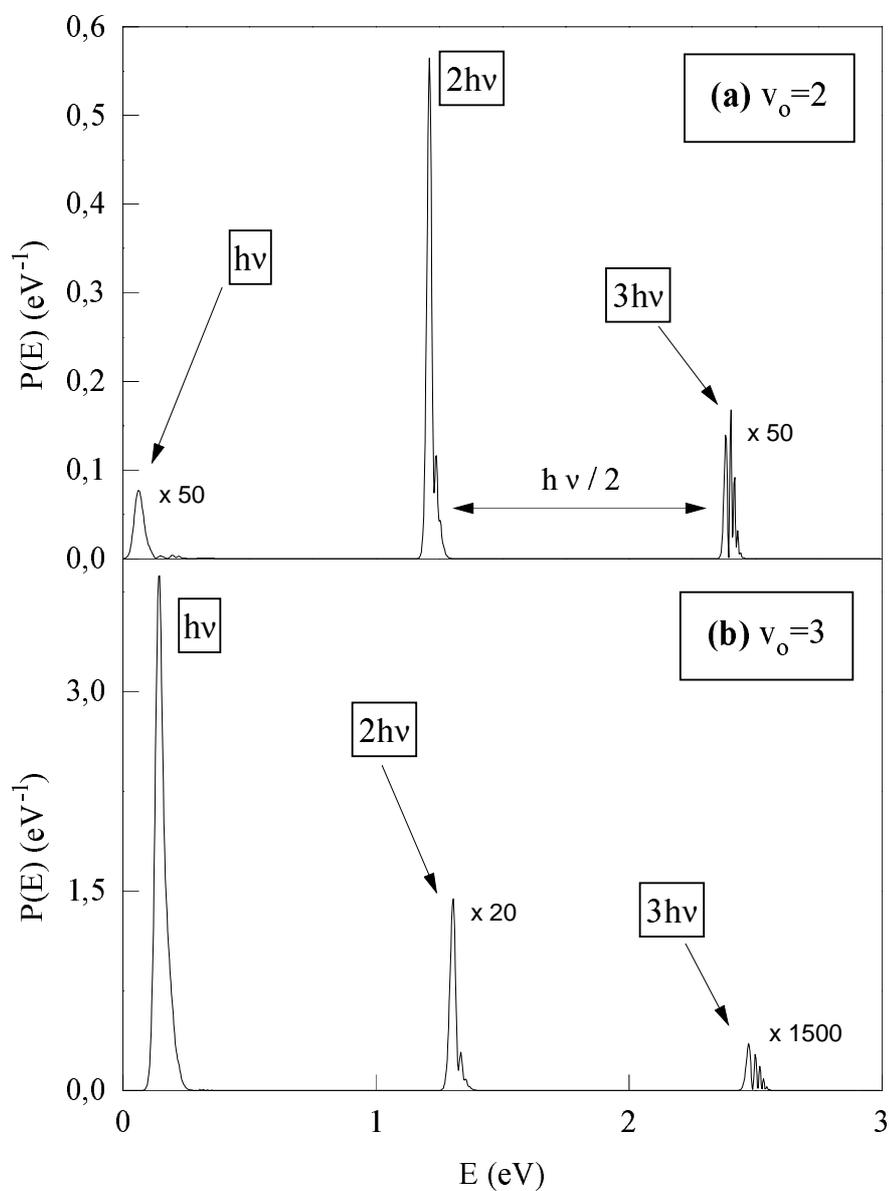


Figure 1.1:

Voies de dissociation de H_2^+ pour $\lambda = 532$ nm

**Figure 1.2:**

Spectre d'énergie cinétique des protons.

($\lambda = 532 \text{ nm}$, $I = 4.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\tau_p = 75 \text{ fs}$)

élevé que le minimum requis pour atteindre la limite énergétique de dissociation. Ce phénomène, appelé *dissociation au-dessus du seuil* [Giusti-Suzor *et al* 1990], est analogue à l'ionisation au-dessus du seuil, effet observé depuis plus longtemps en photoionisation atomique [Agostini *et al* 1979].

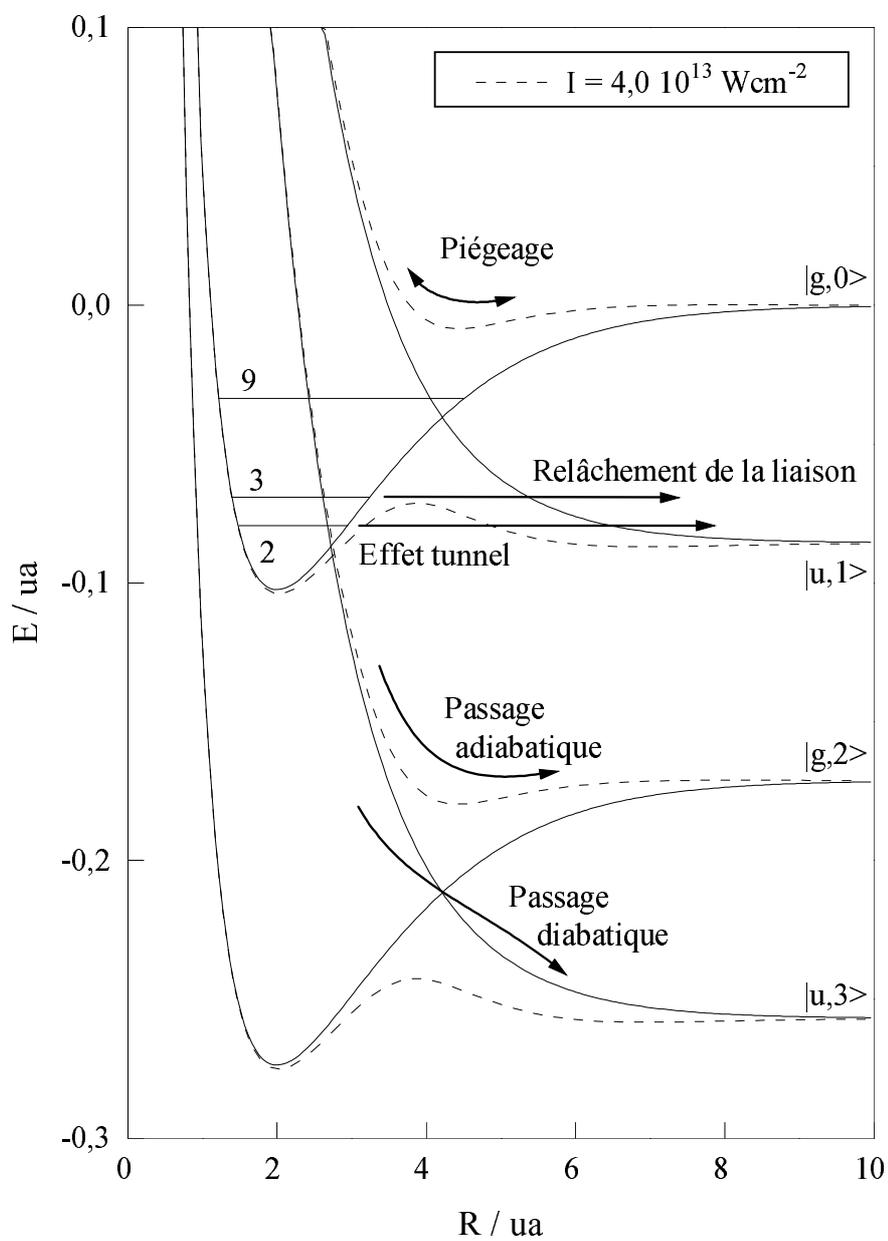
Si l'on s'intéresse au niveau voisin $v_0 = 3$ (voir encadré (b) de la figure 1.2), on constate au contraire qu'il se dissocie préférentiellement avec absorption globale d'un unique photon. Il faut noter toutefois que la probabilité de dissociation ne varie pas alors *linéairement* avec l'intensité radiative, comme on s'y attend pour un processus à un photon en champ faible. Ceci indique l'importance des chemins réactionnels faisant intervenir absorption et émission stimulée d'un grand nombre de quanta lumineux, même lorsque la molécule se dissocie finalement avec un *bilan* énergétique correspondant à l'absorption d'un seul photon.

Ces deux niveaux, pourtant voisins, ont donc une dynamique de fragmentation entièrement différente. Celle-ci a été expliquée à l'aide des courbes de potentiel de la molécule "*habillée*", qui permettent de décrire le mécanisme du processus. Les courbes de potentiel des deux premiers états électroniques de H_2^+ , "*habillées adiabatiquement*" par le champ radiatif, sont représentées en traits continus sur la figure 1.3. La justification théorique de l'habillage des courbes de potentiel est introduite dans le second chapitre. Cet habillage consiste en une translation verticale d'énergie $n\hbar\omega$ des courbes de potentiel. Le nombre total de photons absorbés, n , est un nombre impair si la dissociation se fait dans une voie de symétrie u et un nombre pair s'il s'agit d'une voie de symétrie g .

Si l'on introduit maintenant l'effet du terme d'interaction radiative dans les courbes de potentiel par une procédure de diagonalisation des couplages, on obtient les courbes "*habillées adiabatiquement*" qui sont représentées en traits pointillés sur la figure 1.3.

Dans cette approche adiabatique tenant compte de l'intensité du champ laser, on observe clairement l'abaissement de la barrière de potentiel qui maintenait, sans champ, le niveau $v_0 = 3$ lié. Ceci explique la dissociation de ce niveau initial $v_0 = 3$, avec absorption globale d'un unique photon, qui se produit donc lors du *relâchement de la liaison chimique*, provoqué par l'abaissement de la barrière de potentiel.

En revanche, pour cette intensité radiative, l'abaissement de la barrière de potentiel est insuffisante pour permettre au niveau $v_0 = 2$ de se dissocier avec absorption d'un seul photon, si ce n'est par un effet tunnel qui n'a bien sûr qu'un très mauvais rendement. La fragmentation du niveau $v_0 = 2$ va donc commencer au croisement entre les courbes $|g, 0\rangle$ et $|u, 3\rangle$, par un échange de trois photons entre le rayonnement laser et la molécule. Le

**Figure 1.3:**

Mécanismes de dissociation.

 $(\lambda = 532 \text{ nm})$

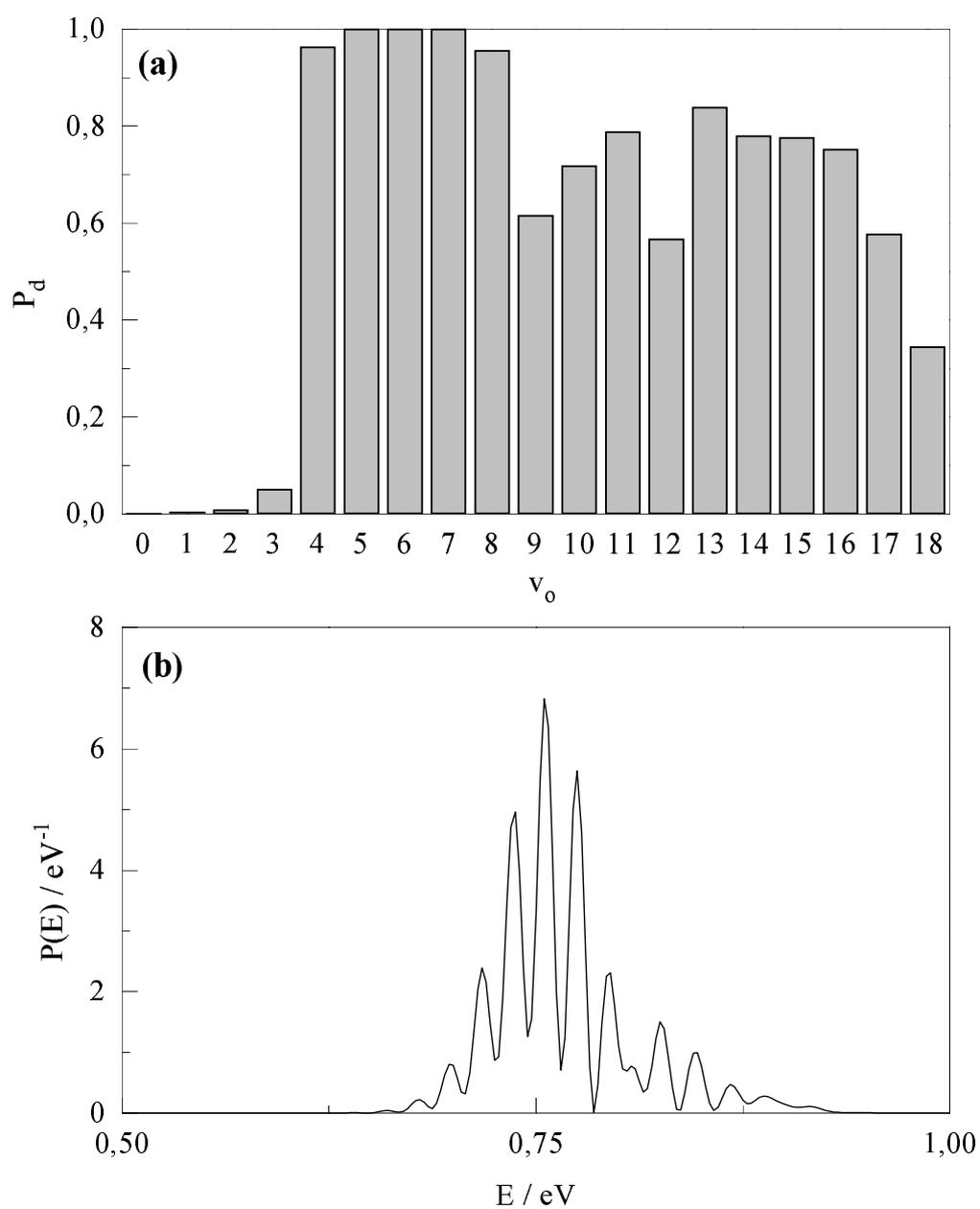
système moléculaire évolue ensuite sur la courbe de potentiel $|u, 3\rangle$ jusqu'aux environs du croisement avec la courbe $|g, 2\rangle$. Là, deux possibilités s'offrent à lui: soit il choisit le chemin adiabatique, et passe sur la courbe $|g, 2\rangle$ en émettant un photon stimulé, soit il continue diabatement sur la courbe $|u, 3\rangle$ sans nouvel échange de photon. En pratique, une telle intensité radiative écarte tellement les deux courbes aux alentours du point de croisement que le passage diabatique est très peu probable. On obtient donc principalement une dissociation faisant intervenir une absorption globale de deux photons, c'est-à-dire un mécanisme de *dissociation au-dessus du seuil*.

De nombreuses études expérimentales [Bucksbaum *et al* 1990, Zavriyev *et al* 1990, Yang *et al* 1991, Yang et DiMauro 1993] mais aussi théoriques [Jolicard et Atabek 1992, Atabek et Jolicard 1994] ont porté sur la compétition entre dissociation au-dessus du seuil et relâchement de la liaison.

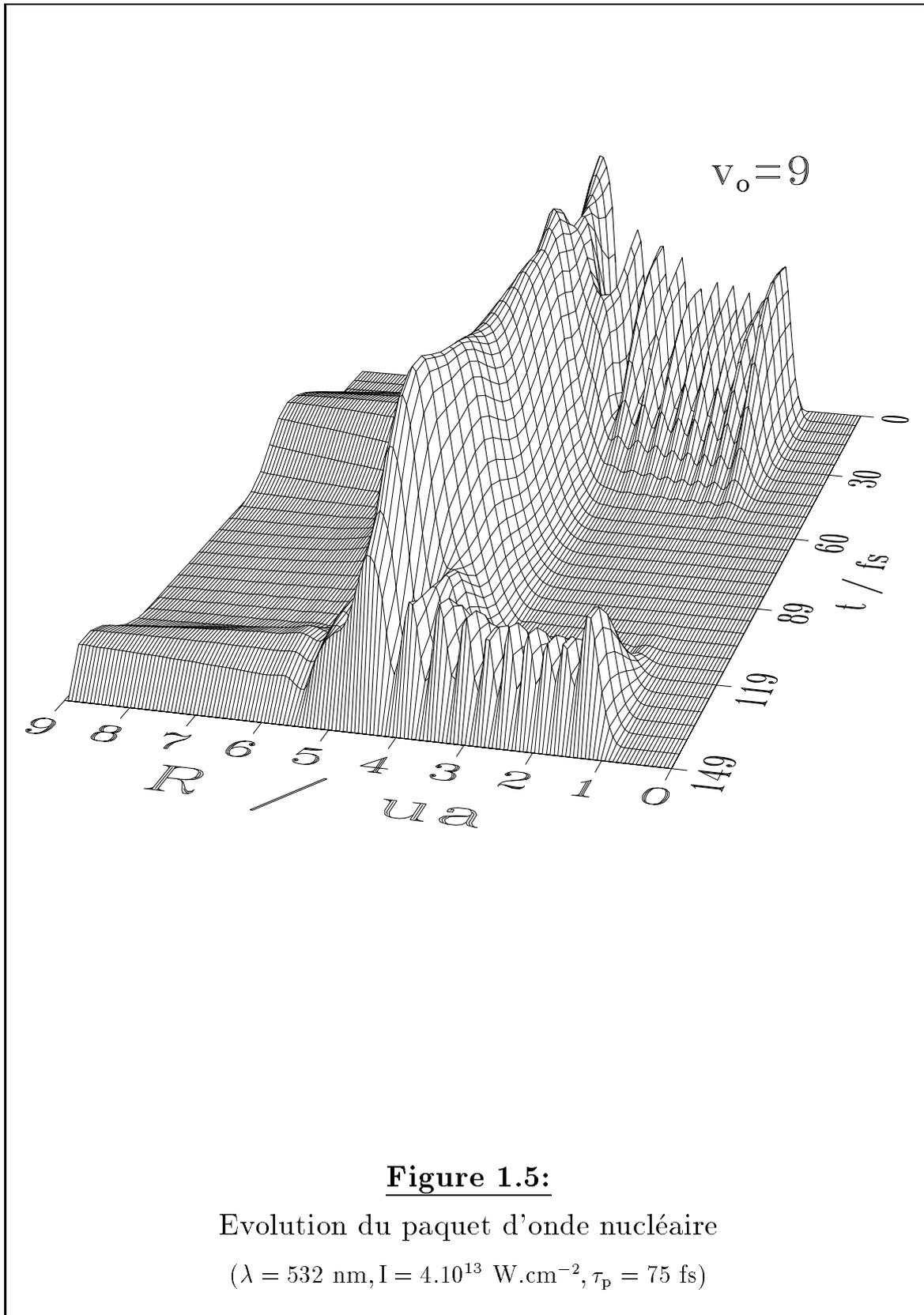
Si le laser peut fragiliser la liaison chimique en induisant ces deux mécanismes de fragmentation, il peut également empêcher la dissociation des niveaux de vibrations situés au-dessus des points de croisement entre les courbes de symétrie g et u . L'histogramme présenté dans l'encadré (a) de la figure 1.4 montre la probabilité de dissociation de H_2^+ dans différents niveaux de vibration initiaux pour une impulsion laser de largeur temporelle 75 fs, de longueur d'onde 532 nm et d'intensité $4 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$. Les niveaux les plus élevés ne suivent pas l'évolution à laquelle on s'attendrait. En effet, une fraction non-négligeable de la population de ces niveaux reste liée, alors que les niveaux vibrationnels inférieurs se dissocient avec un taux proche de 100%. En outre, les spectres d'énergie cinétique des fragments présentent alors des oscillations caractéristiques, comme dans le cas du niveau initial $v_0 = 9$, dont la distribution énergétique est représentée sur l'encadré (b) de la figure 1.4.

Ces deux résultats, diminution soudaine de la probabilité de dissociation et oscillation dans les pics d'énergie cinétique, sont en fait les "empreintes" d'un autre processus: le *piégeage vibrationnel* [Giusti-Suzor et Mies 1992]. Ce phénomène est en quelque sorte la contrepartie du relâchement de la liaison, puisqu'il provient également de la levée de dégénérescence au croisement des courbes de potentiel. De nombreuses simulations numériques ont étudié ce processus [Yao et Chu 1992-93, Aubanel *et al* 1993], qui a pu être observé récemment [Zavriyev *et al* 1993].

L'évolution au cours de l'impulsion du niveau initial $v_0 = 9$ est décrite par le paquet d'onde représenté sur la figure 1.5. On constate que ce paquet d'onde nucléaire se localise à grande distance internucléaire ($4 \text{ ua} < R < 6 \text{ ua}$) lorsque l'intensité du champ laser est proche de sa valeur maximale. Il y a donc piégeage d'une fraction du paquet d'onde initial

**Figure 1.4:**

- (a) Probabilité de dissociation des niveaux de vibration de H_2^+
 (b) Distribution énergétique des H^+ pour le niveau initial $v_0 = 9$
 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $I = 4.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\tau_p = 75 \text{ fs}$)



dans le puits de potentiel adiabatique issu des états $|g, 0\rangle$ et $|u, 1\rangle$ (voir figure 1.3). A l’abri dans ce puits, cette fraction piégée résiste à la dissociation, puis se redistribue dans les niveaux vibrationnels élevés de l’ion lorsque le puits de potentiel disparaît en même temps que le champ.

Pour l’état initial $v_0 = 9$, le paquet d’onde est piégé sous une forme qui ressemble à la fonction d’onde de l’état fondamental $v = 0$ du puits de potentiel adiabatique. Les niveaux de vibration initiaux plus élevés subissent également le phénomène de piégeage mais peuvent se localiser sous forme d’états adiabatiques plus excités.

Le niveau $v_0 = 9$ se dissocie uniquement lorsque le champ n’est pas assez fort pour imposer “l’adiabaticité” des courbes de potentiel, c’est à dire au début et à la fin de l’impulsion. On peut d’ailleurs noter sur la figure 1.5 les deux courts intervalles de temps pendant lesquels cette perte de population se produit, aux dates $t \approx 30$ fs et $t \approx 135$ fs. Asymptotiquement, on observera donc l’arrivée de deux paquets d’onde dissociatifs retardés l’un par rapport à l’autre de $\Delta t \approx 105$ fs. Ce retard, qui se traduit au niveau des équations par un déphasage asymptotique valant $\varepsilon \Delta t / \hbar$ entre ces deux paquets d’onde (où ε désigne l’énergie asymptotique des fragments), est responsable des interférences observées sur le spectre énergétique 1.4(b), et explique la présence des différents pics espacés de $\Delta \varepsilon \approx h / \Delta t$.

Trois mécanismes décrivant la dynamique nucléaire sous laser de forte puissance ont donc été découverts à ce jour. La dissociation au-dessus du seuil, le relâchement de la liaison chimique et le piégeage vibrationnel sont les processus qui dictent l’évolution des différents niveaux de vibration de la molécule. Bien que l’on puisse généralement distinguer trois classes de niveaux correspondant aux trois dynamiques observées, ces processus sont en fait en continuelle compétition. Chaque mécanisme est caractérisé par un domaine d’intensité où il domine la dynamique du système. Au cours d’une impulsion, l’éclairement laser peut traverser ces différents domaines, et le système connaît alors une dynamique complexe où les différents processus s’entremêlent. La richesse des phénomènes non-linéaires provient de la très forte dépendance de la dynamique moléculaire avec l’intensité radiative. Aligner les molécules, fragiliser ou renforcer la liaison chimique à l’aide du rayonnement laser: le domaine multiphotonique nous ouvre une nouvelle voie vers la manipulation optique de la matière.

1.3 Contrôle cohérent et effets d'interférences

La manipulation et le contrôle de la dynamique moléculaire à l'aide de sources laser cohérentes sont certainement devenus des objectifs importants pour les physico-chimistes intéressés par les processus réactifs. Les méthodes thermodynamiques et cinétiques (choix de pression, de température, ...) ont permis des progrès immenses pour le contrôle de la réactivité chimique en phase gazeuse comme en phase condensée. Lorsque les grandeurs physiques doivent être moyennées sur une grande population moléculaire, ces méthodes macroscopiques sont bien adaptées.

Les études de contrôle utilisant le rayonnement laser cherchent au contraire à agir directement au niveau moléculaire. Le rayonnement laser peut alors être vu comme un "outil" permettant de modifier la structure microscopique de la matière.

Plusieurs méthodes de contrôle basées sur les différentes caractéristiques des lasers ont été proposées ces dernières années. Le but fixé est le suivant: induire une sélectivité lorsque plusieurs processus réactifs sont en compétition. Les réactions étudiées, induites par absorption de rayonnement, sont du type unimoléculaire avec plusieurs voies de branchement $\{\alpha, \beta, \dots\}$ possibles. Cette compétition, symbolisée dans l'encart (a) de la figure 1.6, peut aussi bien faire intervenir des voies d'ionisation que de dissociation.

Dans ces études, on cherche donc à construire une impulsion laser qui permette d'imposer les probabilités de sortie dans les différents arrangements asymptotiques. La méthode proposée par Brumer et Shapiro [Shapiro *et al* 1988], dont un exemple est schématisé sur l'encadré (b) de la figure 1.6, fait intervenir la superposition *cohérente* d'une impulsion laser fondamentale avec l'un de ses harmoniques.

En régime perturbatif, le cas présenté dans cette représentation schématique fait apparaître deux chemins possibles pour passer de l'état initial \mathbf{M} de la molécule à l'état transitoire \mathbf{M}^* conduisant aux différentes voies asymptotiques $\{\alpha, \beta, \dots\}$. Le premier chemin réactionnel fait intervenir l'absorption de trois photons $\hbar\omega_1$ de l'harmonique fondamentale, alors que le second est caractérisé par l'absorption d'un unique photon du troisième harmonique $\hbar\omega_3$, où $\omega_3 = 3\omega_1$. Les probabilités de sortie dans chacune des voies s'expriment alors à l'aide des amplitudes de probabilité associées à chaque chemin d'absorption. La probabilité de sortie dans la voie α s'écrit donc

$$P_\alpha = \left| \sum_{\text{chemins}} A_{\alpha,i} \right|^2 . \quad (1.3)$$

La probabilité totale P_α fait donc intervenir des termes d'interférence $A_{\alpha,i}^* A_{\alpha,j}$ entre les

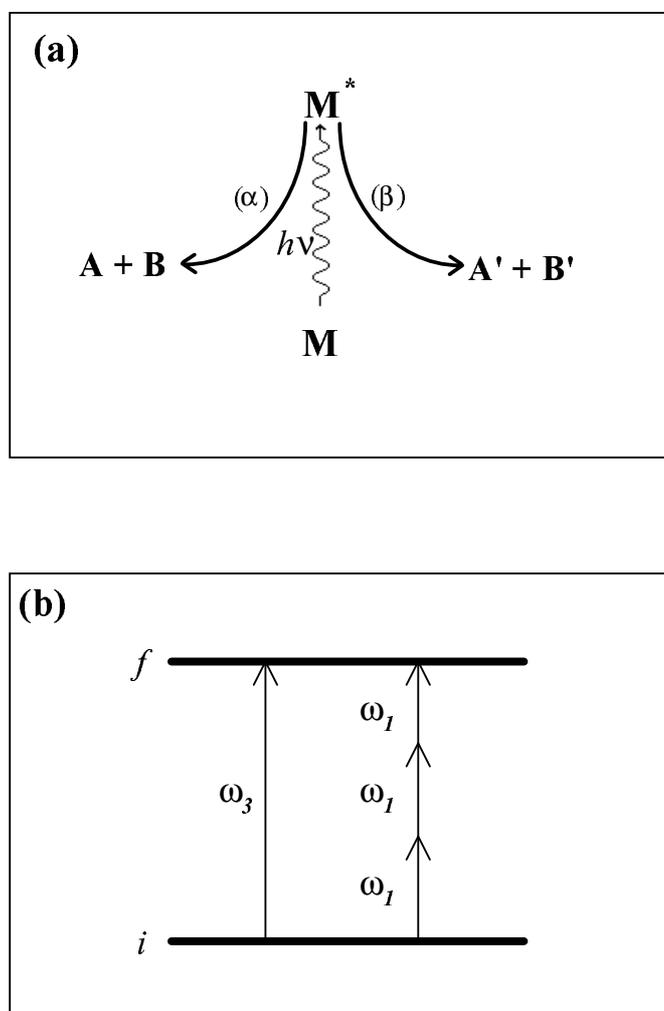


Figure 1.6:

Principe du contrôle cohérent.

différents chemins suivis au cours du processus d'excitation. Le signe et l'amplitude de ces termes croisés dépendent fortement des paramètres laser contrôlables en laboratoire. Représentons le champ laser polarisé linéairement sous sa forme classique

$$\vec{E}(t) = f(t) (E_1 \cos(\omega_1 t) + E_3 \cos(\omega_3 t + \varphi)) \hat{e}, \quad (1.4)$$

où $f(t)$ désigne l'enveloppe temporelle de l'impulsion et φ le déphasage, maintenu constant, entre les deux harmoniques. Dans la limite des champs faibles, les rapports de branchement entre les différentes voies asymptotiques sont dictés par les paramètres de contrôle que sont le rapport entre les amplitudes des deux champs électriques E_3/E_1^3 et le déphasage φ . Ces paramètres déterminent donc la nature constructive ou destructive des interférences quantiques qui interviennent dans le calcul ou la mesure des probabilités P_α (voir équation 1.3).

De nombreux exemples de simulation numérique ont montré l'efficacité de cette méthode de contrôle [Asaro *et al* 1988, Brumer et Shapiro 1987-89, Krause *et al* 1990, Shapiro et Brumer 1991-93, Chen *et al* 1993]. Une grande sélectivité de la dissociation, par un laser continu, de la molécule IBr préparée dans le niveau vibrationnel fondamental de l'état électronique $X^1\Sigma_0^+$ a par exemple été prédite [Chan *et al* 1991]. Un choix judicieux des paramètres laser peut en effet obliger le système à se fragmenter presque entièrement dans l'une des deux voies de structure fine suivantes: $I(^2P_{3/2}) + Br(^2P_{3/2})$ ou $I(^2P_{3/2}) + Br^*(^2P_{1/2})$. Des études théoriques utilisant des méthodes non-perturbatives (voir chapitre 2) ont également été réalisées [Bandrauk *et al* 1992, Bandrauk *et al* 1994].

Cependant, la réalisation expérimentale du contrôle des rapports de branchement dans différentes voies de fragmentation n'a pas encore été effectuée. Les premières études expérimentales ont eu pour but de démontrer la variation du signal d'ion ou d'électron avec le déphasage des deux harmoniques. Une étude sur les transitions entre niveaux liés des états électroniques $X^1\Sigma^+$ et $j^3\Sigma^-$ de HCl a montré que le transfert de population pouvait être modulé sensiblement en changeant le déphasage φ des deux couleurs [Park *et al* 1991, Lu *et al* 1992]. Une étude similaire a démontré la faisabilité du contrôle dans le cas d'un état final situé dans le continuum d'ionisation de l'atome de mercure [Chen *et al* 1990, Yin *et al* 1992].

En champ intense, l'état final noté f sur la figure (1.6b) peut être atteint par une multitude de chemins différents, faisant aussi bien intervenir des phénomènes d'absorption que d'émission stimulée. Il n'est alors plus possible d'attribuer un ordre perturbatif bien défini aux processus d'excitation. Le rapport E_3/E_1^3 et le déphasage φ ne sont plus les deux seuls paramètres de contrôle. En effet, les amplitudes E_1 et E_3 apparaissent

indépendamment dans le calcul des rapports de branchements. La puissance des lasers actuels permet d'atteindre ce régime non-linéaire qui nous offre donc trois paramètres pour le contrôle de la dynamique de fragmentation: E_1 , E_3 et φ .

C'est en physique atomique que ces effets de cohérence ont été observés pour la première fois dans le domaine des radiations de forte puissance [Muller *et al* 1990]. Des calculs non-perturbatifs dépendant du temps [Szöke *et al* 1991, Schafer et Kulander 1992] et indépendant du temps [Potvliege et Smith 1991-94, Protopapas *et al* 1994] sont venus confirmer ces résultats expérimentaux obtenus en ionisation multiphotonique.

La proposition initiale de Brumer et Shapiro était basée sur l'utilisation simultanée de la fréquence fondamentale et du troisième harmonique. Le but étant de moduler les rapports de branchements dans différentes voies de fragmentation, il est indispensable d'atteindre la même symétrie électronique en passant par les deux chemins de réaction. En effet, si deux chemins réactionnels aboutissent à deux états de symétrie opposée, les règles d'orthogonalité imposent d'effectuer une somme incohérente des probabilités associées à chaque chemin pour obtenir la probabilité de sortie dans une voie α

$$P_\alpha = \sum_{\text{chemins}} |A_{\alpha,i}|^2 . \quad (1.5)$$

Une telle somme incohérente fait disparaître les termes croisés synonymes d'interférences entre les différents chemins réactionnels. Le déphasage entre les deux couleurs n'a dans ce cas plus aucune influence sur la probabilité P_α , puisque le module carré le fait disparaître.

En régime perturbatif, où seuls les deux chemins d'absorption directs (comme ceux de la figure 1.6b) ont une contribution significative, il est nécessaire d'effectuer des mélanges d'harmoniques de même parité (ω_1 et ω_3 , ω_1 et ω_5 , ...) pour observer des effets d'interférence. En particulier, le mélange (ω_1 et ω_2) ne peut pas conduire, en champ faible, à un contrôle des rapports de branchement, puisque les deux seuls chemins réactionnels qui existent alors conduisent à des états de symétrie opposée.

En revanche, en champ intense, quelle que soit la combinaison d'harmoniques envisagée, il existe toujours des chemins réactionnels qui conduisent au même état final. Une approche combinant le premier et le second harmonique peut donc être envisagée, ce qui par ailleurs est plus simple d'un point de vue expérimental, puisqu'il suffit alors de doubler la fréquence fondamentale du laser au lieu de la tripler. Des résultats expérimentaux utilisant cette démarche ont permis de moduler, grâce au déphasage des deux couleurs, les rapports de branchement dans différentes voies d'ionisation de l'atome de krypton [Muller *et al* 1990].

Cependant, en champ faible, il est tout de même possible d'éviter les règles d'orthogonalité qui imposent d'effectuer des sommes incohérentes du type (1.5). Pour cela il est nécessaire de s'intéresser aux probabilités partielles plutôt qu'aux probabilités totales, puisque ces règles apparaissent lorsqu'on effectue l'intégration des grandeurs partielles sur les divers degrés de liberté du système. Dans le cas des molécules diatomiques, c'est l'intégration sur les coordonnées angulaires qui joue ce rôle. Les distributions angulaires d'ions ou d'électrons émis lors de processus de photodissociation ou de photoionisation sont donc sensibles au déphasage entre les deux couleurs dans le cas d'une combinaison (ω_1 et $2\omega_1$). Cette propriété a été utilisée pour créer une direction privilégiée de circulation du photocourant d'un semi-conducteur [Kurizki *et al* 1989], effet que l'expérience a vérifié [Baranova *et al* 1990]. Une direction d'émission préférentielle a également été observée lors de l'ionisation multiphotonique d'atomes de krypton [Muller *et al* 1990] et de mercure [Yin *et al* 1992], en accord avec tous les calculs théoriques [Szöke *et al* 1991, Schafer et Kulander 1992, Potvliege et Smith 1991-94].

1.4 Stratégie de contrôle de la photodissociation en champ intense

Au cours d'une impulsion laser intense, les trois mécanismes décrivant la dynamique nucléaire (relâchement de la liaison, dissociation au-dessus du seuil et piégeage vibrationnel) sont en continuelle compétition.

Du point de vue des courbes de potentiel habillées, le caractère liant de l'état électronique fondamental de la molécule est décrit par la barrière de potentiel séparant la zone proche de la distance internucléaire d'équilibre de la zone asymptotique. Pour des intensités très élevées, cette barrière de potentiel s'abaisse (voir figure 1.3), ce qui donne naissance à la dissociation par relâchement de la liaison chimique. Le processus de dissociation au-dessus du seuil ne peut donc prédominer que pour des valeurs relativement modérées d'intensités radiatives, qui limitent l'abaissement de la barrière de potentiel décrivant la liaison chimique. Expérimentalement, ce mécanisme s'est avéré difficile à observer, puisqu'il apparaît dans un domaine d'intensités caractérisé par des probabilités de dissociation assez faibles.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux possibilités offertes par la méthode du contrôle cohérent pour diriger sélectivement, à forte intensité, le système moléculaire vers un mécanisme de dissociation donné, par exemple la dissociation avec absorption

d'un nombre de photons supérieur au minimum nécessaire pour atteindre le continuum nucléaire.

La non-linéarité de la dynamique en champ laser intense associée à la variation temporelle de l'impulsion nous prive bien entendu d'une approche analytique pour la recherche des paramètres radiatifs (amplitude et déphasage des deux harmoniques) qui permettent un contrôle optimal de la dissociation. Il est alors nécessaire d'effectuer une exploration systématique des paramètres laser afin de déterminer les conditions optimales de contrôle. Il existe cependant des algorithmes itératifs [Gross *et al* 1993] de recherche de conditions optimales, qui permettent de construire une impulsion laser adaptée au problème que l'on s'est fixé. Ces algorithmes, qui ne conduisent pas automatiquement à la "meilleure" solution, permettent néanmoins de limiter l'exploration des paramètres laser au strict minimum, et sont nécessaires dans le cas où une exploration systématique s'avère numériquement impossible.

Dans le chapitre suivant nous décrivons les approches théoriques non-perturbatives que nous avons utilisées pour calculer et analyser la dynamique du processus d'interaction molécule-champ laser. Les apports du contrôle cohérent pour le contrôle de la dynamique de fragmentation de l'ion moléculaire H_2^+ seront présentés dans le chapitre 3. Nous montrerons alors qu'il est possible d'imposer la voie de dissociation que doit emprunter la molécule, et qu'il existe une possibilité de séparation angulaire des différents fragments de la dissociation par application d'une superposition cohérente de deux harmoniques de parité opposée. Dans le chapitre 4, nous utiliserons cette propriété de sélectivité angulaire pour montrer que, dans le domaine infra-rouge, la séparation des noyaux de deutérium et des noyaux d'hydrogène est possible lors de la photodissociation de HD^+ par un laser de forte puissance.

Chapitre 2

Approche Théorique

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les deux systèmes moléculaires que nous allons étudier, et nous introduisons le modèle choisi pour les décrire en présence d'impulsions laser intenses.

Nous développons en particulier les analogies et les différences qui existent entre les ions moléculaires H_2^+ et HD^+ du point de vue de la structure électronique, et les conséquences qui en résultent quant à leur interaction avec un champ électromagnétique.

Par la suite, nous présenterons deux types d'approches possibles pour le calcul de la dynamique du processus d'interaction molécule-champ laser.

L'interprétation en terme de "molécule habillée", qui est du type indépendant du temps, suppose une intensité et donc une amplitude de champ constantes tout au long du processus. Elle permet d'analyser la réponse de l'ion moléculaire à des impulsions d'une durée très supérieure aux temps caractéristiques des demi-collisions étudiées, et est donc bien adaptée aux lasers continus.

Dans ce travail, consacré essentiellement aux impulsions très brèves, les "arrêts sur image" offerts par cette description nous serviront en fait à comprendre la structure électronique de l'ion pour une valeur instantanée du champ, et à déterminer le chemin réactionnel qu'il a parcouru.

L'autre approche est la propagation temporelle du paquet d'onde moléculaire, qui permet de suivre toute la dynamique du processus au cours de l'impulsion. Cette seconde description nous fournit un "film" réaliste des phénomènes, tenant compte de la forme temporelle de l'impulsion.

2.2 Le système moléculaire et le champ laser

Si l'interaction d'un champ électromagnétique avec une molécule ou un atome est en général traitée perturbativement, l'apparition récente de lasers puissants a poussé au développement d'autres méthodes théoriques permettant de rendre compte des phénomènes multiphotoniques. Dans ce cas l'énergie d'interaction entre le rayonnement et la molécule est du même ordre de grandeur que l'énergie liant ses constituants fondamentaux: noyaux et électrons. Il est alors très difficile de prévoir par avance l'ordre perturbatif nécessaire à la description correcte des processus. En outre il est nécessaire de prendre

en compte l'émission stimulée. Enfin, il s'est avéré quasiment impossible d'inclure les très nombreux *continua* électroniques ou nucléaires jouant le rôle d'états intermédiaires virtuels pour la théorie des perturbations.

Il a donc été nécessaire de faire appel à de nouvelles méthodes, dites non-perturbatives, de traitement théorique des systèmes moléculaires soumis à des champs intenses. La voie la plus directe est la résolution numérique de l'équation de Schrödinger décrivant la fonction d'onde électro-nucléaire $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t)$ de la molécule

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t)}{\partial t} = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) , \quad (2.1)$$

où \vec{r}_1 , \vec{r}_2 et \vec{r}_e représentent les coordonnées des deux noyaux A et B et de l'électron dans le référentiel du laboratoire.

L'Hamiltonien global est donné par la somme de l'Hamiltonien moléculaire et du terme d'interaction radiative

$$\mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) = H_{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e) + H_{int}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) , \quad (2.2)$$

où, dans l'approximation non-relativiste, l'Hamiltonien moléculaire s'écrit

$$H_{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e) = -\hbar^2 \sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2m_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} . \quad (2.3)$$

Nous avons utilisé ici les notations habituelles des grandeurs fondamentales ainsi que celles des masses et charges nucléaires et électroniques.

La séparation du degré de liberté translationnel peut être effectuée en passant dans le référentiel du centre de masse (\vec{r} , \vec{R} , \vec{R}_{CM}), par la transformation

$$\begin{pmatrix} \vec{r} \\ \vec{R} \\ \vec{R}_{CM} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -1/2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ m_1/M & m_2/M & m_e/M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \vec{r}_e \end{pmatrix} , \quad (2.4)$$

où $M = m_1 + m_2 + m_e$.

Les coordonnées obtenues après ce changement de base sont illustrées sur la figure (2.1) : \vec{R} désigne le vecteur internucléaire et \vec{R}_{CM} est la position du centre de masse relative à l'origine du référentiel du laboratoire. Par commodité, nous repérons encore les coordonnées électroniques \vec{r} par rapport au centre géométrique I des noyaux.

L'énergie potentielle électrostatique d'interaction entre les différentes particules, décrite par le second terme de l'équation (2.3), devient

$$V_{coulomb}(\vec{r}, R) = -\frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} + \frac{e^2}{R} . \quad (2.5)$$

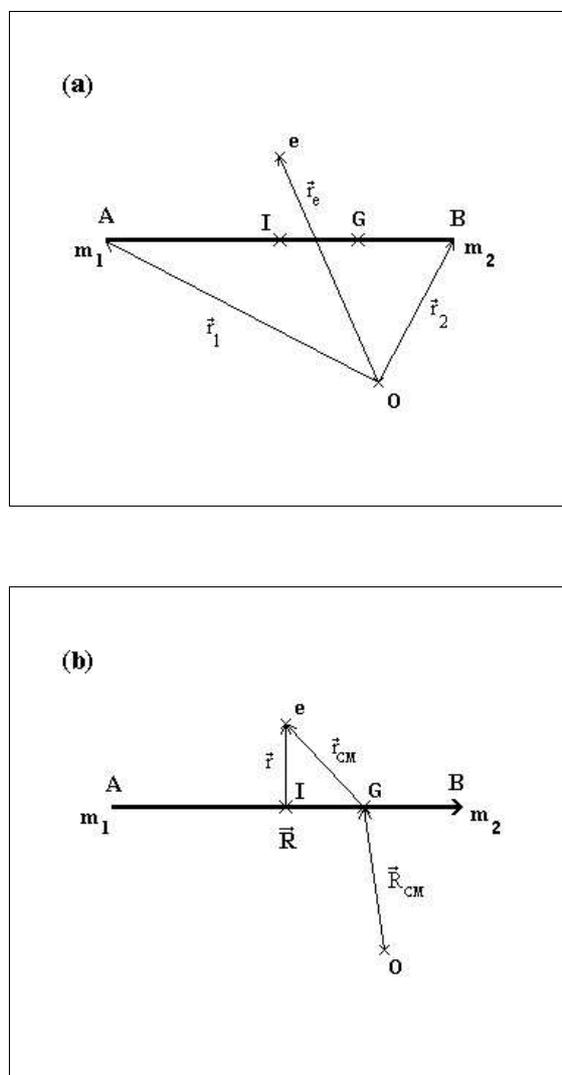


Figure 2.1: Systèmes de coordonnées.

(a) Référentiel du laboratoire.

(b) Référentiel Barycentrique.

Si nous omettons la translation globale de la molécule, représentée par l'opérateur $\vec{\nabla}_{R_{CM}}^2/2M$, l'énergie cinétique décrite par le premier terme de l'Hamiltonien (2.3) se transforme en

$$T(\vec{r}, \vec{R}) = -\hbar^2 \left[\frac{\vec{\nabla}_r^2}{2m_e} + \frac{\vec{\nabla}_R^2}{2\mu} + \frac{\vec{\nabla}_r^2}{8\mu} + \frac{\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_R}{2\mu_a} \right], \quad (2.6)$$

où μ et μ_a sont définies par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (2.7)$$

et

$$\frac{1}{\mu_a} = \frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}. \quad (2.8)$$

Pour résoudre le problème posé par l'équation (2.1), nous allons tout d'abord déterminer les solutions stationnaires $\xi_n(\vec{r}, \vec{R})$ de cette équation sans terme de couplage radiatif

$$H_{mol}(\vec{r}, \vec{R})\xi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_n\xi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.9)$$

En accord avec l'hypothèse usuelle d'un faible couplage entre les degrés de liberté nucléaires et électroniques, nous appliquerons l'approximation de Born-Oppenheimer. Les deux coordonnées \vec{r} et \vec{R} peuvent alors être séparées

$$\xi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_n(\vec{R})\phi_n(\vec{r}, R), \quad (2.10)$$

et l'on considèrera la coordonnée nucléaire R comme un paramètre dont les variations sont lentes par rapport aux variations des coordonnées électroniques. $\chi_n(\vec{R})$ désigne ici la fonction d'onde nucléaire de la molécule alors que $\phi_n(\vec{r}, R)$ représente sa fonction d'onde électronique.

Dans la représentation *adiabatique*, la fonction électronique $\phi_n(\vec{r}, R)$ est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien électronique $H_{el}(\vec{r}, R)$

$$H_{el}(\vec{r}, R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_r^2 + V_{coulomb}(\vec{r}, R). \quad (2.11)$$

La courbe d'énergie potentielle adiabatique associée $V_n(R)$ inclut la valeur propre $E_n^{el}(R)$ définie par

$$H_{el}(\vec{r}, R)\phi_n(\vec{r}, R) = E_n^{el}(R)\phi_n(\vec{r}, R), \quad (2.12)$$

ainsi que les corrections diagonales de l'Hamiltonien moléculaire:

$$V_n(R) = E_n^{el}(R) - \hbar^2 \left\langle \phi_n(\vec{r}, R) \left| \frac{\vec{\nabla}_r^2}{8\mu} \right| \phi_n(\vec{r}, R) \right\rangle_{\vec{r}} - \hbar^2 \left\langle \phi_n(\vec{r}, R) \left| \frac{\vec{\nabla}_R^2}{2\mu} \right| \phi_n(\vec{r}, R) \right\rangle_{\vec{r}}. \quad (2.13)$$

L'ensemble des fonctions propres électroniques $\{\phi_n(\vec{r}, R)\}_{n=1..\infty}$ forme alors une base orthonormée décrivant complètement le mouvement des électrons. Les états électroniques qu'elles représentent sont couplés par le champ. Dans la pratique des calculs, il est nécessaire de tronquer cette base, en ne gardant que les fonctions les plus pertinentes pour la description du problème. Le nombre de fonctions de base à prendre en compte dépend de fait fortement du choix de jauge effectué pour la représentation du champ et donc du couplage radiatif. Ce terme d'interaction a été décrit [Cohen-Tannoudji *et al* 1977, Cohen-Tannoudji *et al* 1987] à la fois dans la jauge de Coulomb (dénommée aussi jauge *vitesse*)

$$H_{int}^{vit}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) = \frac{i\hbar}{c} \sum_j \frac{z_j}{m_j} \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} \cdot \vec{A}(\vec{r}_j, t) + \sum_j \frac{z_j^2}{2m_j c^2} \vec{A}^2(\vec{r}_j, t), \quad (2.14)$$

et dans la jauge de Lorentz (appelée jauge *longueur*)

$$H_{int}^{long}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_e, t) = \sum_j z_j \vec{r}_j \cdot \vec{E}(\vec{r}_j, t). \quad (2.15)$$

$\vec{E}(\vec{r}_j, t)$ est le champ électrique dérivant du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}_j, t)$

$$\vec{E}(\vec{r}_j, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}_j, t)}{\partial t}. \quad (2.16)$$

Dans le référentiel barycentrique, le moment dipolaire $\sum_j z_j \vec{r}_j$ créé par le système de charges se transforme en

$$\vec{\mu}(\vec{r}, \vec{R}) = -e \vec{r}_{CM} + e \vec{G}\vec{A} + e \vec{G}\vec{B} \quad (2.17a)$$

$$= -e \left(\frac{m_1 + m_2 + 2m_e}{m_1 + m_2} \right) \vec{r}_{CM} + e \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right) \vec{R}, \quad (2.17b)$$

où \vec{r}_{CM} décrit le mouvement de l'électron vis-à-vis du centre de masse G :

$$\vec{r}_{CM} = -\left(\frac{m_1}{M}\right) \vec{r}_1 - \left(\frac{m_2}{M}\right) \vec{r}_2 + \left(\frac{m_1 + m_2}{M}\right) \vec{r}_e \quad (2.18a)$$

$$= \left(\frac{m_1 + m_2}{M}\right) \vec{r} + \left(\frac{m_1 - m_2}{2M}\right) \vec{R}, \quad (2.18b)$$

Du point de vue des fonctions d'onde électro-nucléaires solutions de l'équation de Schrödinger (2.1), le passage d'une jauge à l'autre se fait simplement à l'aide d'une transformation unitaire du type

$$\Psi^{vit}(\vec{r}, \vec{R}, t) = e^{-i\Lambda(\vec{r}, \vec{R}, t)} \Psi^{long}(\vec{r}, \vec{R}, t), \quad (2.19)$$

où

$$\Lambda(\vec{r}, \vec{R}, t) = -\frac{1}{c\hbar} \sum_j z_j \vec{r}_j \cdot \vec{A}(\vec{r}_j, t) . \quad (2.20)$$

Naturellement, s'il était possible de traiter le calcul sur la base électronique complète $\{\phi_n(\vec{r}, R)\}_{n=1..\infty}$, le choix de jauge effectué n'aurait aucune incidence sur les résultats numériques. Cependant, devant la nécessité de troncature, les deux choix possibles révèlent chacun avantages et inconvénients.

H. G. Muller [Muller 1992, Mies *et al* 1994] a récemment publié des calculs variationnels présentant effectivement une invariance de jauge pour la molécule H_2^+ en champ intense. Ces résultats ont démontré que la prise en compte des deux premiers états électroniques $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ était suffisante pour assurer l'exactitude des calculs de photodissociation dans le seul cas où la jauge *longueur* était choisie.

Avec ce choix de jauge, nous pourrions donc représenter la fonction d'onde moléculaire dans la base de ces deux états électroniques

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = F_G(\vec{R}, t) \phi_G(\vec{r}, R) + F_E(\vec{R}, t) \phi_E(\vec{r}, R) , \quad (2.21)$$

où $F_G(\vec{R}, t)$ et $F_E(\vec{R}, t)$ représentent les deux fonctions nucléaires associées aux fonctions électroniques $\phi_G(\vec{r}, R)$ et $\phi_E(\vec{r}, R)$.

Le domaine de fréquences exploré dans les expériences en champ fort est dicté par le type de laser pouvant actuellement délivrer des impulsions intenses, brèves et bien contrôlées. Il s'étend des longueurs d'onde micrométriques au domaine du rayonnement ultraviolet proche. Le système laser le plus utilisé jusqu'ici pour ces expériences est le laser Nd:YAG, délivrant des intensités dans la gamme $10^{13} - 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ avec des durées d'impulsion de l'ordre de la picoseconde. Outre sa longueur d'onde fondamentale (1064 nm), ses deux premiers harmoniques (532 et 355 nm) ont été largement utilisés. Plus récemment, le laser Titane-Saphire a permis de produire des impulsions beaucoup plus brèves (100 à 150 femtosecondes) pour des intensités pouvant atteindre $10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$ dans le même domaine de longueurs d'onde (780 nm pour le fondamental, 390 et 260 nm pour les deux premiers harmoniques).

Pour ces fréquences, la dimension caractéristique du système moléculaire peut être considérée comme négligeable par rapport à la longueur d'onde radiative. Il est alors légitime de développer le champ électrique en puissances de $\vec{k} \cdot \vec{r}_j$ (où \vec{k} désigne le vecteur d'onde), et de ne conserver que le premier terme du développement. Cette approximation *dipolaire électrique* conduit à

$$\vec{A}(\vec{r}_j, t) \simeq \vec{A}(t) \quad (2.22a)$$

$$\vec{E}(\vec{r}_j, t) \simeq \vec{E}(t) . \quad (2.22b)$$

La dépendance en temps de l'équation (2.22b) contient non seulement l'oscillation classique du champ, mais aussi la *forme temporelle* de l'impulsion laser. En effet, l'intensité "pic" atteinte au maximum d'une impulsion n'est pas le seul paramètre à prendre en compte lorsque l'on veut modéliser et comprendre les processus qu'elle peut induire. La forme de l'impulsion, et en particulier la rapidité avec laquelle elle atteint sa puissance crête sont des paramètres dont il ne faut pas négliger l'importance, surtout lors de l'étude des impulsions les plus brèves.

La plupart des expériences réalisées jusqu'à maintenant pour l'étude de l'interaction molécule-champ intense [Codling et Frasiniski 1993] ont utilisé des champs laser polarisés linéairement. Nous supposons donc par la suite que le champ électrique peut s'écrire

$$\vec{E}(t) = E(t) \hat{e} , \quad (2.23)$$

où \hat{e} désigne le vecteur unitaire de polarisation du champ.

2.3 Les couplages radiatifs

2.3.1 Le moment de transition de l'ion homonucléaire H_2^+

Lorsque les deux masses nucléaires m_1 et m_2 sont égales, on obtient $1/\mu_a = 0$ dans l'équation (2.8). Le terme de couplage $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_R / 2\mu_a$ de l'équation (2.6) entre les mouvements nucléaire et électronique est alors nul. La représentation adiabatique des états électroniques est donc bien adaptée à la modélisation du système moléculaire H_2^+ .

Les deux premiers états électroniques sont de symétrie opposée pour l'opération d'inversion des coordonnées vis-à-vis du centre géométrique I des noyaux. L'état fondamental, symétrique, est noté état g pour *gerade* et le premier état excité, antisymétrique, u pour *ungerade*

$$\phi_G(\vec{r}, R) \equiv \phi_g(\vec{r}, R) \quad (2.24a)$$

$$\phi_E(\vec{r}, R) \equiv \phi_u(\vec{r}, R) . \quad (2.24b)$$

Asymptotiquement, ces fonctions électroniques peuvent s'exprimer avec les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

$$\phi_g(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(\vec{r}_1) + \phi_{1s}(\vec{r}_2) \} \quad (2.25a)$$

$$\phi_u(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\phi_{1s}(\vec{r}_1) + \phi_{1s}(\vec{r}_2) \}. \quad (2.25b)$$

Les courbes de potentiel $V_g(R)$ et $V_u(R)$ [Peek 1965] décrivant ces deux états électroniques corrélés à la même limite $\{H(1s) + H^+\}$ sont représentées sur la figure (2.2).

Le photon, portant une unité de moment angulaire, couple directement ces deux états électroniques de parité opposée.

Le moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}(\vec{r}, \vec{R})$ se réduit à

$$\vec{\mu}(\vec{r}, \vec{R}) = -e \left(\frac{2m_{H^+} + 2m_e}{2m_{H^+} + m_e} \right) \vec{r} \quad (2.26a)$$

$$\approx -e \vec{r}. \quad (2.26b)$$

Dans la jauge longueur, le terme de couplage radiatif s'écrit donc

$$V_{ug}(\vec{R}, t) = \langle \phi_u(\vec{r}, R) | -e\vec{r} \cdot \vec{E}(t) | \phi_g(\vec{r}, R) \rangle_{\vec{r}}. \quad (2.27)$$

Si l'on note

$$\vec{\mu}_{ug}(R) = \langle \phi_u(\vec{r}, R) | -e\vec{r} | \phi_g(\vec{r}, R) \rangle_{\vec{r}} \quad (2.28)$$

le moment de transition dipolaire entre les deux états électroniques, on obtient l'expression usuelle du couplage radiatif

$$V_{ug}(\vec{R}, t) = E(t) \mu_{ug}(R) \cos(\theta_R), \quad (2.29)$$

où θ_R désigne l'angle entre la direction de polarisation du champ et le vecteur internucléaire.

Asymptotiquement, le moment de transition $\vec{\mu}_{ug}(R)$ se détermine analytiquement

$$\vec{\mu}_{ug}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2} \langle -\phi_{1s}(\vec{r}_1) + \phi_{1s}(\vec{r}_2) | -e\vec{r} | \phi_{1s}(\vec{r}_1) + \phi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle_{\vec{r}} \quad (2.30a)$$

$$\underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{e}{2} (-\langle \phi_{1s}(\vec{r}_1) | \vec{r} | \phi_{1s}(\vec{r}_1) \rangle_{\vec{r}} + \langle \phi_{1s}(\vec{r}_2) | \vec{r} | \phi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle_{\vec{r}}) \quad (2.30b)$$

$$\underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{e}{2} \left(-\vec{IA} + \vec{IB} \right) \quad (2.30c)$$

$$\underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{e\vec{R}}{2}, \quad (2.30d)$$

et diverge avec la coordonnée internucléaire [Bates 1951]. A courte distance internucléaire, ce moment de transition a été évalué par des calculs dépendant du temps effectués par

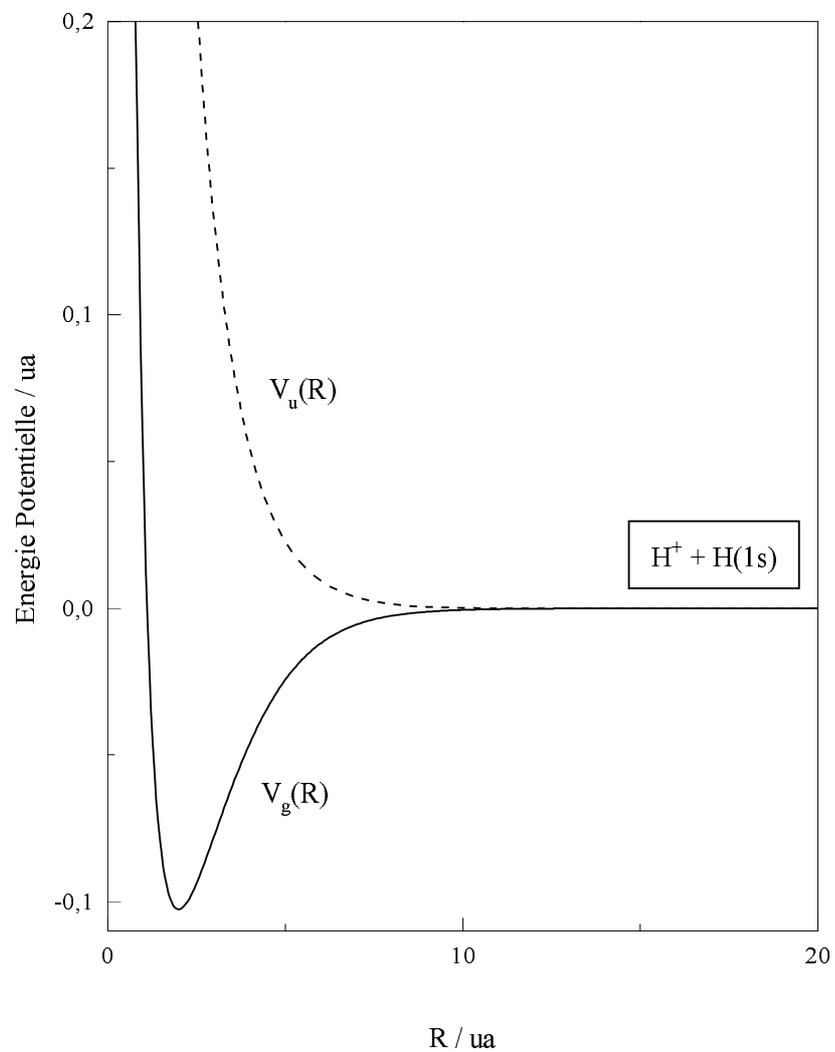


Figure 2.2:

Courbes d'énergie potentielle
des deux premiers états électroniques de H_2^+

F. Mies *et al* [Mies *et al* 1993]. Une expression analytique (en unités atomiques) a été ajustée à ces résultats

$$\begin{aligned} \mu_{ug}(R) = & -\frac{R}{2} + 0,1626(R - 2,65) \exp\left(-\frac{(R - 2,65)}{2,35}\right) + 1,0464 \exp\left(-\frac{R}{0,8}\right) \\ & + 0,2(R - 0,05) \exp\left(-\frac{(R - 0,05)^2}{0,85}\right). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Cette grandeur est représentée sur la figure (2.3), accompagnée de sa limite asymptotique (2.30d). Ces deux expressions diffèrent surtout à très courte distance ($R < 2$ ua), où la limite de l'atome uni correspond au moment de transition non nul

$$\vec{\mu}_{ug}(R) \underset{R \rightarrow 0}{\sim} \langle \phi_{2p}^{\text{He}^+}(\vec{r}) | -e\vec{r} | \phi_{1s}^{\text{He}^+}(\vec{r}) \rangle_{\vec{r}}. \quad (2.32)$$

2.3.2 Les moments de transition de l'ion hétéronucléaire HD⁺

Dans le cas de la molécule HD⁺, les deux premiers états électroniques sont corrélés aux limites décrivant l'un des deux atomes H ou D dans son état fondamental (1s). La différence de masse réduite de l'électron dans les deux isotopes induit une levée de dégénérescence d'environ 29,87 cm⁻¹ dans l'énergie asymptotique de ces deux états. Cet écart énergétique se traduit au niveau des équations par un couplage entre les symétries g et u dû à l'action de l'opérateur $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_R / 2\mu_a$ couplant mouvement électronique et mouvement nucléaire (voir équation (2.6)). L'approche adiabatique, utilisée pour la molécule H₂⁺, n'est plus justifiée dans le cas de HD⁺.

Nous avons employé la méthode des *états couplés* pour prendre en compte l'effet de cet opérateur dans nos calculs [Carrington et Kennedy 1985, Carrington *et al* 1989, Moss et Sadler 1987-88, Moss et Sadler 1989]. Dans cette approche, les deux premiers états électroniques de la molécule sont développés sur les états Born-Oppenheimer adiabatiques $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$

$$\phi_G(\vec{r}, R) = a(R)\phi_g(\vec{r}, R) + b(R)\phi_u(\vec{r}, R) \quad (2.33a)$$

$$\phi_E(\vec{r}, R) = -b(R)\phi_g(\vec{r}, R) + a(R)\phi_u(\vec{r}, R), \quad (2.33b)$$

où les fonctions g et u ont pour limite

$$\phi_g(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}^{\text{H}}(\vec{r}) + \phi_{1s}^{\text{D}}(\vec{r}) \} \quad (2.34a)$$

$$\phi_u(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\phi_{1s}^{\text{H}}(\vec{r}) + \phi_{1s}^{\text{D}}(\vec{r}) \}. \quad (2.34b)$$

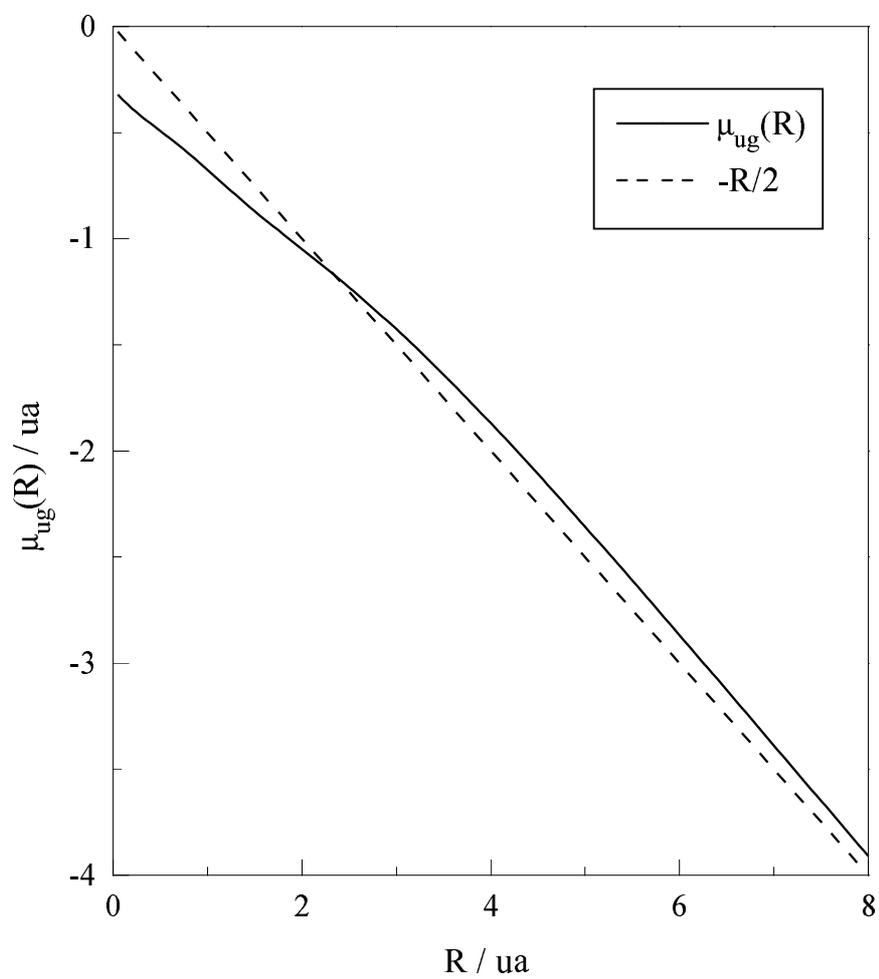


Figure 2.3: Moment de transition de H_2^+

La transformation unitaire décrite par les équations (2.33ab) fait intervenir les coefficients de mélange $a(R)$ et $b(R)$, qui vérifient

$$a^2(R) + b^2(R) = 1 . \quad (2.35)$$

Ces coefficients, obtenus par Carrington et Kennedy par diagonalisation de l'opérateur $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_R / 2\mu_a$, sont représentés sur la figure (2.4). A grande distance internucléaire, ils rejoignent tous deux la valeur $1/\sqrt{2}$, ce qui correspond effectivement aux bonnes limites asymptotiques

$$\phi_G(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \phi_{1s}^D(\vec{r}) \quad (2.36a)$$

$$\phi_E(\vec{r}, R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} - \phi_{1s}^H(\vec{r}) . \quad (2.36b)$$

A courte distance internucléaire, l'effet du terme de mélange $\vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_R / 2\mu_a$ devient négligeable et les deux premiers états électroniques de HD^+ se confondent avec les solutions adiabatiques $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$. Les coefficients $a(R)$ et $b(R)$ atteignent alors leurs valeurs limites 1 et 0.

Les courbes de potentiel $V_G(R)$ et $V_E(R)$, qui présentent le bon comportement asymptotique (levée de dégénérescence de $29,87 \text{ cm}^{-1}$), ont été obtenues en appliquant l'Hamiltonien moléculaire aux fonctions ϕ_G et ϕ_E [Carrington et Kennedy 1985]. Ces courbes sont représentées sur la figure (2.5) et un agrandissement dévoile leur comportement asymptotique.

La non-coïncidence du centre géométrique I des noyaux et du centre de masse G de la molécule induit pour HD^+ un moment dipolaire de la forme

$$\vec{\mu}(\vec{r}, \vec{R}) = -e \left(\frac{m_{\text{H}^+} + m_{\text{D}^+} + 2m_e}{m_{\text{H}^+} + m_{\text{D}^+} + m_e} \right) \vec{r} + e \left(\frac{m_{\text{H}^+} - m_{\text{D}^+}}{2m_{\text{H}^+} + 2m_{\text{D}^+} + 2m_e} \right) \vec{R} \quad (2.37a)$$

$$\approx -e \vec{r} - e \frac{\vec{R}}{6} . \quad (2.37b)$$

Le terme de couplage entre états électroniques de symétrie opposée, dû à la présence de la coordonnée électronique dans le moment dipolaire, est donc toujours présent. Les transitions entre états électroniques de même symétrie sont également permises à cause de la présence supplémentaire de la coordonnée nucléaire. Plus particulièrement, les transitions au sein d'un même état électronique sont autorisées.

En cours de dissociation, l'électron se localise sur l'un des noyaux, et il est donc correctement décrit par l'une des deux fonctions électroniques ϕ_G ou ϕ_E . A grande distance

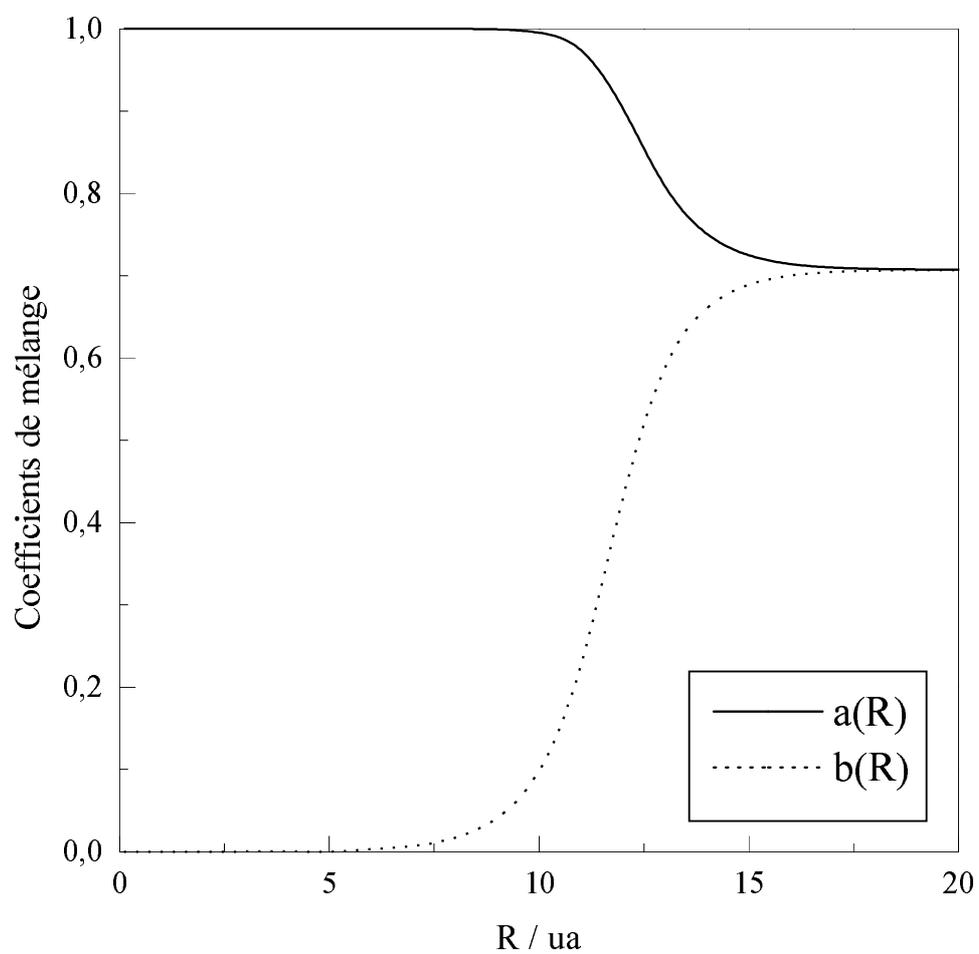


Figure 2.4: Coefficients de mélange u/g en fonction de R

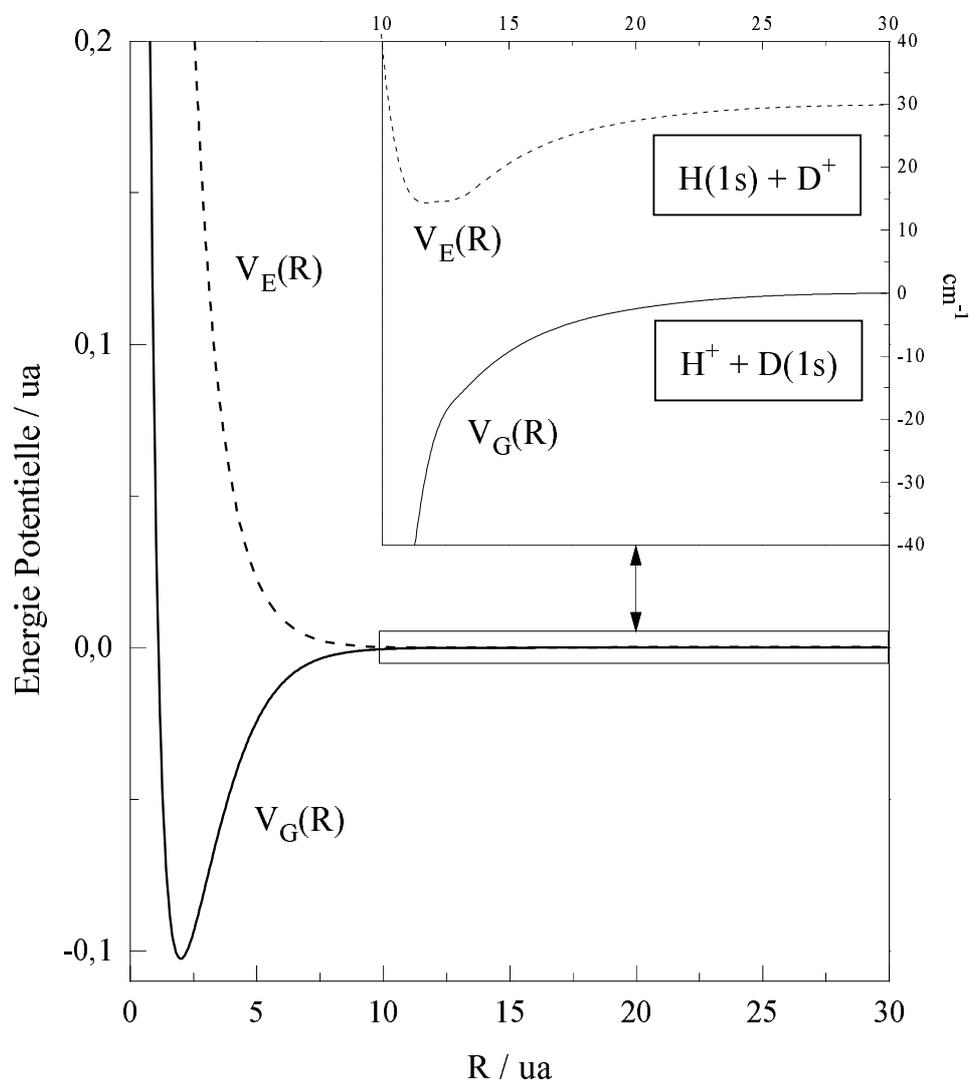
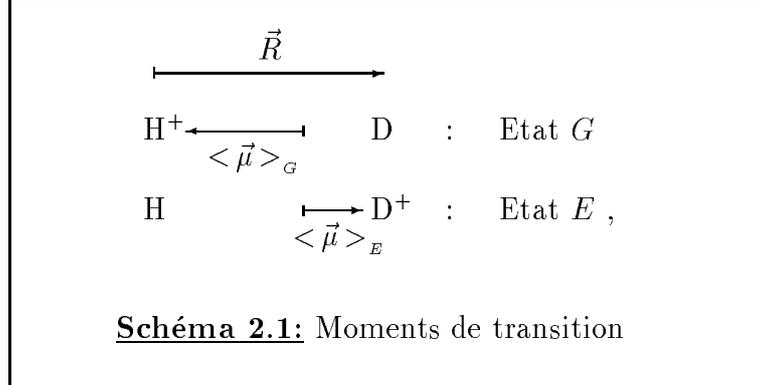


Figure 2.5:

Courbes d'énergie potentielle
des deux premiers états électroniques de HD^+ .

internucléaire, le moment de transition $\mu_{EG}(R)$ s'annule donc. En revanche, comme le montre la représentation schématique suivante du moment dipolaire de la molécule dans chacun des états électroniques considérés



les moments de transition $\mu_{GG}(R)$ et $\mu_{EE}(R)$ divergent comme $-2R/3$ et $R/3$ respectivement. Le calcul rigoureux de ces moments de transition confirme cette analyse intuitive.

Les développements (2.33ab) des états électroniques conduisent à l'expression

$$\vec{\mu}_{EG}(R) = \left\langle \phi_E(\vec{r}, R) \left| -e \vec{r} - e \frac{\vec{R}}{6} \right| \phi_G(\vec{r}, R) \right\rangle_{\vec{r}} \quad (2.38a)$$

$$= (a^2(R) - b^2(R)) \vec{\mu}_{ug}(R), \quad (2.38b)$$

et pour les transitions au sein d'un même état électronique

$$\vec{\mu}_{GG}(R) = \left\langle \phi_G(\vec{r}, R) \left| -e \vec{r} - e \frac{\vec{R}}{6} \right| \phi_G(\vec{r}, R) \right\rangle_{\vec{r}} \quad (2.39a)$$

$$= -e \frac{\vec{R}}{6} - 2 a(R) b(R) \vec{\mu}_{ug}(R), \quad (2.39b)$$

et

$$\vec{\mu}_{EE}(R) = \left\langle \phi_E(\vec{r}, R) \left| -e \vec{r} - e \frac{\vec{R}}{6} \right| \phi_E(\vec{r}, R) \right\rangle_{\vec{r}} \quad (2.40a)$$

$$= -e \frac{\vec{R}}{6} + 2 a(R) b(R) \vec{\mu}_{ug}(R). \quad (2.40b)$$

Les valeurs asymptotiques $a(R) \approx b(R) \approx 1/\sqrt{2}$ permettent d'obtenir le comportement à grande distance de ces moments de transition

$$\vec{\mu}_{EG}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} 0 \quad (2.41a)$$

$$\vec{\mu}_{GG}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} -e \frac{2\vec{R}}{3} \quad (2.41b)$$

$$\vec{\mu}_{EE}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} +e \frac{\vec{R}}{3}. \quad (2.41c)$$

Ces trois moments de transition dipolaire sont représentés sur les figures (2.6) et (2.7), accompagnés de leurs asymptotes à courte et grande distances internucléaires.

Dans l'approximation adiabatique, l'opérateur énergie cinétique $-\hbar^2 \nabla_R^2 / 2\mu$ est supposé diagonal dans la base des fonctions électroniques. Son action sur celles-ci a d'ailleurs été prise en compte dans le calcul des courbes de potentiel (voir équation (2.13)). En revanche, dans la base $\{\phi_G(\vec{r}, R), \phi_E(\vec{r}, R)\}$ décrivant correctement le comportement asymptotique des deux premiers états électroniques de HD^+ , cet opérateur n'est plus diagonal. L'introduction des coefficients de mélange $a(R)$ et $b(R)$, et tout particulièrement de leur dépendance en R , en fait un terme de couplage entre ces deux états électroniques. Cet opérateur agit sur les fonctions électro-nucléaires Born-Oppenheimer, dans la représentation des états couplés, de la façon suivante

$$\frac{\partial^2}{\partial R^2} \begin{pmatrix} F_G \phi_G \\ F_E \phi_E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \dot{\alpha}^2 & -\ddot{\alpha} - 2\dot{\alpha} \frac{\partial}{\partial R} \\ \ddot{\alpha} + 2\dot{\alpha} \frac{\partial}{\partial R} & \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \dot{\alpha}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_G \phi_G \\ F_E \phi_E \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

où $\alpha(R)$ désigne l'angle de la rotation exprimée dans les équations (2.33ab)

$$a(R) = \cos(\alpha(R)) \quad (2.43a)$$

$$b(R) = \sin(\alpha(R)). \quad (2.43b)$$

La dérivation par rapport à R de $\alpha(R)$ est exprimée par le symbole $\dot{\alpha}$ dans l'équation (2.42).

Les termes diagonaux et non-diagonaux faisant intervenir l'angle $\alpha(R)$ ou ses dérivées dans l'équation (2.42), couramment appelés termes non-adiabatiques, ont une influence minimale sur l'étude des niveaux liés de la molécule. En effet, les énergies propres rovibrationnelles de l'ion moléculaire dans son état fondamental ont été calculées avec

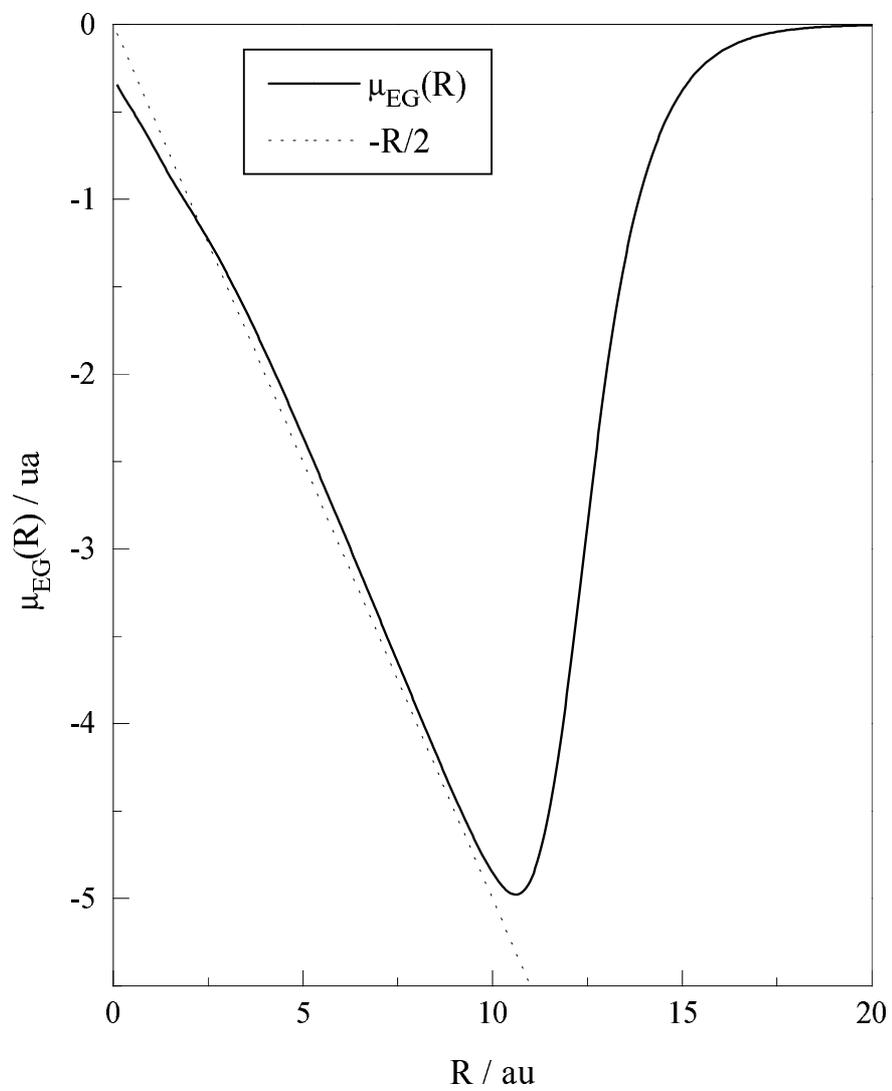


Figure 2.6: Moment de transition $\mu_{EG}(R)$

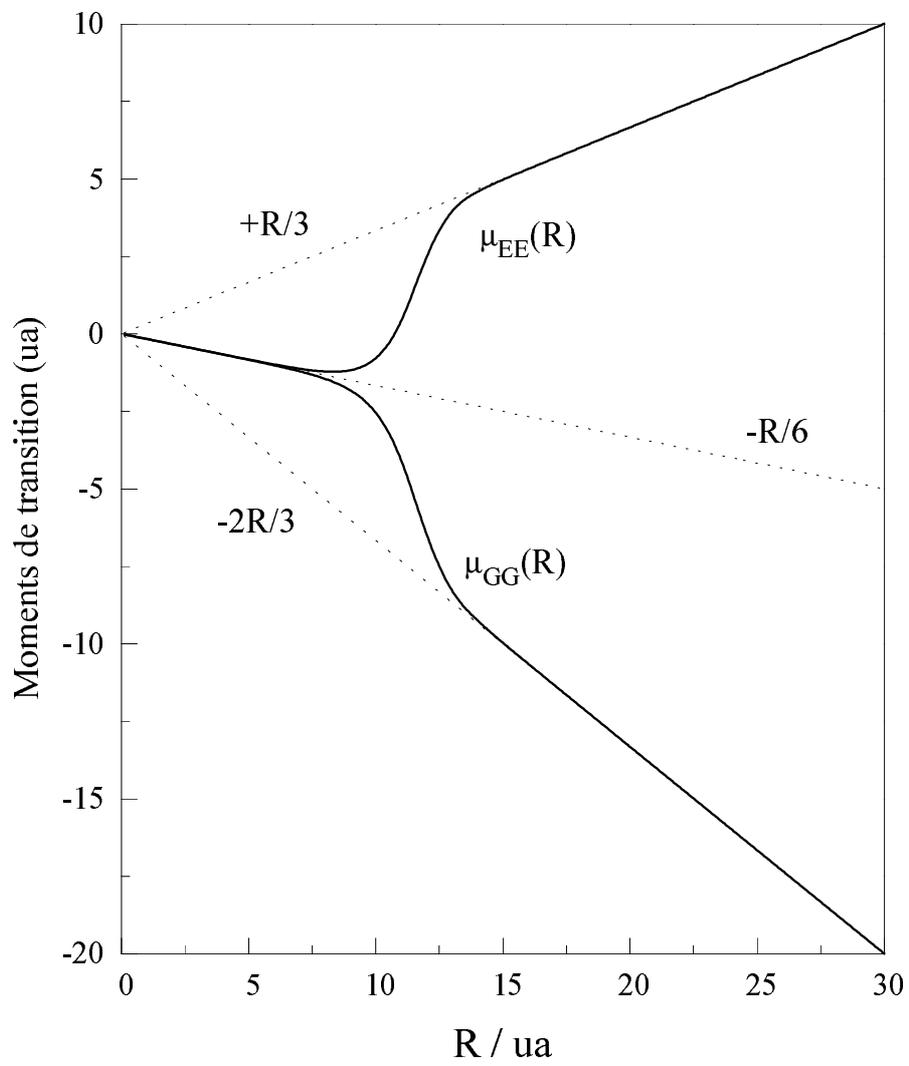


Figure 2.7:

Moments de transition $\mu_{GG}(R)$ et $\mu_{EE}(R)$.
Comparaison avec les limites asymptotiques.

[Wolniewicz et Poll 1980] et sans [Moss et Sadler 1989] ces corrections, et le désaccord obtenu ne dépasse jamais la valeur de 2 cm^{-1} , même pour les niveaux les plus élevés.

En revanche, la figure (2.4) montre clairement que les coefficients de mélange $a(R)$ et $b(R)$ varient fortement à grande distance internucléaire ($10 \text{ ua} < R < 15 \text{ ua}$). Dans ces conditions, il est important de prendre les couplages non-adiabatiques en compte dès que l'on s'intéresse aux continua de dissociation. En effet, la partie dissociative du paquet d'onde moléculaire peut atteindre très rapidement cette région où les fonctions F_G et F_E se mélangent. Ces couplages ont été introduits dans nos calculs dépendant du temps à l'aide d'un changement de base, comme nous le verrons dans les paragraphes 2.6.4 et 2.6.5 de ce chapitre.

2.4 Alignement par le champ

L'étude expérimentale de la photodissociation des molécules et plus particulièrement des ions moléculaires en champ laser intense a montré que, dans le cas d'une polarisation linéaire, les fragments étaient toujours émis préférentiellement selon la direction de l'axe de polarisation \hat{e} [Codling et Frasinski 1993]. Si l'axe de détection du "temps de vol" des ions est placé parallèlement à \hat{e} , le signal observé est constitué, pour une énergie de dissociation donnée, d'un ensemble de deux pics. Le premier correspond aux particules émises dans la direction du détecteur et le second aux fragments émis dans la direction opposée, mais réfléchis par l'action du champ électrique d'extraction. Ces pics sont généralement dénommés directs et indirects.

Cette évidence expérimentale a permis de construire des modèles théoriques dits à une dimension (1D), où la molécule est supposée parfaitement alignée dans la direction de polarisation pendant toute la durée de l'impulsion laser. Dans ces modèles, l'omission de la dépendance angulaire $\cos(\theta_R)$ dans le terme de couplage (2.29) entre états électroniques surestime bien entendu l'interaction radiative. Cependant, du fait de l'alignement très rapide des molécules avec le champ laser, ces approches unidimensionnelles restent qualitativement correctes. De plus, elles allègent notablement les calculs par rapport à un traitement 3D où la rotation moléculaire est prise en compte.

Récemment, des études expérimentales sur diverses molécules diatomiques ont expliqué le rôle crucial du champ électrique qui force la molécule à s'aligner au cours du processus de dissociation [Normand *et al* 1992, Strickland *et al* 1992]. Elles ont en particulier montré que l'explication de l'alignement des fragments par un terme de couplage

radiatif plus grand pour les molécules parallèles au champ laser (voir équation(2.29)) était insuffisante.

Parallèlement à l'explication classique du phénomène d'orientation d'un dipôle par le champ, une explication quantique [McCann et Bandrauk 1992, Charron *et al* 1993] de l'alignement s'est dégagée.

Si nous imposons l'axe de polarisation du laser comme axe de quantification pour la rotation moléculaire, les règles de sélection nous indiquent que les nombres quantiques de rotation ne peuvent varier que de la façon suivante

$$N \leftrightarrow N \pm 1 \quad (2.44a)$$

$$M \leftrightarrow M . \quad (2.44b)$$

Ici N et M désignent le nombre quantique de rotation moléculaire et sa projection sur l'axe de quantification. La molécule est généralement préparée dans son état fondamental ($N_o = 0, M_o = 0$) au début de l'impulsion. Il se produit au cours des absorptions et émissions successives de photons un phénomène de "pompage rotationnel" conduisant le système dans un état rotationnel caractérisé par un N élevé et un M toujours nul. Nous verrons dans le chapitre 3 que ce pompage rotationnel est la source principale d'alignement des fragments de la photodissociation.

2.5 Interprétation "molécule habillée" :

2.5.1 Approche de Floquet

La théorie de Floquet est une approche semi-classique [Shirley 1965] dans laquelle le champ électrique est représenté sous sa forme classique

$$\vec{E}(t) = E_o \cos(\omega t) \hat{e} , \quad (2.45)$$

où E_o désigne l'amplitude du champ, supposée constante, et ω sa pulsation. Par ailleurs le mouvement des particules est décrit quantiquement. L'Hamiltonien total du système moléculaire ne dépend alors du temps que par sa composante d'interaction dipolaire électrique, qui possède la même périodicité que le champ

$$T = \frac{2\pi}{\omega} . \quad (2.46)$$

Afin de simplifier la discussion, nous introduisons la théorie de Floquet dans le cadre de l’ion moléculaire H_2^+ , pour lequel les moments de transition $\mu_{GG}(R)$ et $\mu_{EE}(R)$ sont nuls.

En introduisant le développement de la fonction d’onde moléculaire de l’équation (2.21) dans l’équation de Schrödinger (2.1) et en projetant l’équation obtenue sur les deux états électroniques considérés, on obtient deux équations différentielles couplées vérifiées par les fonctions d’onde nucléaires $F_g(R, t)$ et $F_u(R, t)$, que l’on peut écrire sous la forme matricielle suivante

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F_g(R, t) \\ F_u(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_R + V_g(R) & \mu_{ug}(R) E_o \cos \omega t \\ \mu_{ug}(R) E_o \cos \omega t & T_R + V_u(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_g(R, t) \\ F_u(R, t) \end{pmatrix}, \quad (2.47)$$

où T_R désigne l’opérateur d’énergie cinétique $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2$. Nous avons supposé ici que la molécule était parfaitement alignée selon l’axe de polarisation du champ laser tout au long du processus d’interaction (modèle 1D).

Le théorème de Floquet [Floquet 1883] permet de ramener ce problème dépendant périodiquement du temps à l’étude d’un Hamiltonien indépendant du temps mais agissant sur une base de dimension infinie. En effet, selon ce théorème, pour tout système d’équations différentielles à coefficients périodiques, comme le système matriciel (2.47), il existe des solutions $f_\alpha(R, t)$ pouvant se mettre sous la forme

$$f_\alpha(R, t) = \chi_\alpha(R, t) e^{-i\varepsilon t/\hbar}, \quad (2.48)$$

où α , indice de la fonction d’onde nucléaire $f_\alpha(R, t)$, désigne l’état électronique auquel elle se rapporte. $\chi_\alpha(R, t)$ est une fonction périodique de période T

$$\chi_\alpha(R, t + T) = \chi_\alpha(R, t). \quad (2.49)$$

$f_\alpha(R, t)$ est alors appelé état de quasi-énergie ε , énergie définie modulo $\hbar\omega$.

Le développement en série de Fourier de la fonction périodique $\chi_\alpha(R, t)$ conduit à

$$f_\alpha(R, t) = e^{-i\varepsilon t/\hbar} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \chi_\alpha^{(n)}(R) e^{in\omega t}. \quad (2.50)$$

Les composantes de Fourier $\chi_\alpha^{(n)}(R)$ vérifient alors le système d’équations couplées suivant

$$(T_R + V_g + n\hbar\omega) \chi_g^{(n)} + \mu_{ug} \frac{E_o}{2} (\chi_u^{(n+1)} + \chi_u^{(n-1)}) = \varepsilon \chi_g^{(n)} \quad (2.51a)$$

$$(T_R + V_u + (n-1)\hbar\omega) \chi_u^{(n-1)} + \mu_{ug} \frac{E_o}{2} (\chi_g^{(n)} + \chi_g^{(n-2)}) = \varepsilon \chi_u^{(n-1)}, \quad (2.51b)$$

qui a été obtenu en remplaçant F_g et F_u dans l'équation (2.47) par des développements analogues à (2.50) puis en identifiant les composantes de Fourier homologues, ce qui élimine la variable temporelle t des équations.

Le problème est donc ramené ici à la résolution d'un système d'équations couplées *indépendant du temps* mais de dimension infinie, tout à fait analogue aux systèmes rencontrés en théorie des collisions. Sa résolution nécessite de tronquer la base de Fourier à une valeur assurant la convergence des calculs ($-N_{max} < n < N_{max}$), tout comme dans une approche de type "close-coupling" [Burke et Seaton 71]. Ce sont d'ailleurs les techniques numériques couramment utilisées en théorie des collisions qui ont servi pour les calculs en champ laser continu dans cette approche de Floquet: technique de la coordonnée complexe [Chu 1981, He *et al* 1988-90], propagation Fox-Goodwin avec ajout d'une voie artificielle [Bandrauk et Sink 1981, Bandrauk et Shen 1993], ou méthode de Numerov renormalisée [Giusti-Suzor *et al* 1990]. Les méthodes basées sur un formalisme de demi-collision [Mies et Giusti-Suzor 1991] avec des ondes sortantes dans chacune des voies ouvertes permettent également de déterminer les rapports de branchement pour la dissociation avec absorption d'un nombre variable de photons. En outre, des solutions ont été proposées récemment pour prendre correctement en compte la divergence asymptotique du moment de transition $\mu_{ug}(R)$ (voir équation (2.30d)) [Chrysos *et al* 1993].

2.5.2 Analogie quantique

La description indépendante du temps de l'interaction rayonnement-matière peut également être obtenue par une approche entièrement quantique [Kroll et Watson 1976, Lau 1977]. Dans l'approximation dipolaire électrique, le champ est représenté par l'opérateur

$$\vec{\mathcal{E}} = i \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2V}} (a - a^\dagger) \hat{e} , \quad (2.52)$$

où V désigne un volume de dimension finie contenant le champ laser. a et a^\dagger représentent les opérateurs d'annihilation et de création de photons.

Afin de décrire convenablement le système {champ+molécule}, il est nécessaire d'effectuer le produit tensoriel de chacune des fonctions d'onde nucléaires avec les états quantifiés indiquant le nombre de photons contenus dans le volume V

$$|\alpha, n\rangle = |F_\alpha\rangle \otimes |n\rangle . \quad (2.53)$$

L'introduction de ce produit direct ainsi que le remplacement du champ $\vec{E}(t)$ par

l'opérateur (2.52) dans l'équation de Schrödinger (2.47) conduisent à un système d'équations couplées similaire au système (2.51)

$$(T_R + V_g + n\hbar\omega)|g, n\rangle + i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2V}}\mu_{ug}(\sqrt{n}|u, n-1\rangle - \sqrt{n+1}|u, n+1\rangle) = \varepsilon|g, n\rangle \quad (2.54a)$$

$$(T_R + V_u + (n-1)\hbar\omega)|u, n-1\rangle + i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2V}}\mu_{ug}(\sqrt{n-1}|g, n-2\rangle - \sqrt{n}|g, n\rangle) = \varepsilon|u, n-1\rangle \quad (2.54b)$$

Sa résolution nécessite également de tronquer la base utilisée autour de la valeur \bar{N} indiquant le nombre moyen de photons contenus dans le volume V . Nous ne considérerons donc que les valeurs de n comprises entre $(\bar{N} - N_{max})$ et $(\bar{N} + N_{max})$.

Afin de démontrer l'équivalence des approches quantiques et semi-classiques, il est nécessaire de montrer la similitude des systèmes d'équations couplées (2.51) et (2.54). La principale différence entre ces deux systèmes réside dans la façon d'explicitier le champ électrique. En électrodynamique quantique, l'expression de l'intensité radiative est donnée par la relation

$$I \equiv \frac{\bar{N} c \hbar\omega}{V} . \quad (2.55)$$

L'amplitude du champ E_o peut donc être assimilée à

$$E_o = \sqrt{\frac{2I}{c}} \equiv \sqrt{\frac{2\bar{N} \hbar\omega}{V}} . \quad (2.56)$$

Supposons que nous étudions un champ d'intensité modérée $I = 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$, et de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dans ces conditions, nous sommes en présence de $\bar{N} \approx 9 \cdot 10^{19}$ photons par cm^3 . Devant ce nombre gigantesque, les variations du nombre de photons au cours du processus deviennent négligeables, ce qui justifie l'approximation usuelle

$$\sqrt{\bar{N} - N_{max}} \approx \dots \approx \sqrt{\bar{N}} \approx \dots \approx \sqrt{\bar{N} + N_{max}} , \quad (2.57)$$

et permet la factorisation de $\sqrt{\bar{N}}$ dans les termes de couplage du système (2.54). Ces termes sont alors donnés par

$$i\sqrt{\frac{\bar{N}\hbar\omega}{2V}}\mu_{ug}(R) \equiv i\frac{E_o}{2}\mu_{ug}(R) , \quad (2.58)$$

et sont donc proportionnels à l'expression classique (voir système (2.51)) du couplage radiatif. La différence introduite par le facteur i est due à un décalage de $\pi/2$ dans le choix de l'origine des phases entre les représentations classique et quantique du champ. En effet, une description en $\sin(\omega t)$ de l'oscillation classique du champ électrique (2.45)

dans l'approche de Floquet aurait montré la stricte identité des deux systèmes d'équations couplées.

En champ intense, les approches quantique et semi-classique peuvent donc être considérées comme entièrement équivalentes, et toute approche traitant le champ laser classiquement sera d'autant mieux justifiée que le champ est fort.

2.5.3 Habillage moléculaire

Notre intérêt pour l'approche de Floquet réside dans une interprétation qualitative des processus de photodissociation. Le terme potentiel des équations (2.51) ou (2.54) est donc la grandeur sur laquelle nous allons porter notre attention. Cette matrice de potentiel a la structure non-diagonale suivante

$$\left(\begin{array}{c} \dots \\ \boxed{\begin{array}{|c|c|c|} \hline A_{n+2} & B & 0 \\ \hline B^\dagger & A_n & B \\ \hline 0 & B^\dagger & A_{n-2} \\ \hline \end{array}} \\ \dots \end{array} \right), \quad (2.59)$$

où $\boxed{A_n}$ et \boxed{B} sont les blocs deux par deux suivants

$$\boxed{A_n} = \begin{pmatrix} V_g(R) + n\hbar\omega & \mu_{ug}(R) E_o/2 \\ \mu_{ug}(R) E_o/2 & V_u(R) + (n-1)\hbar\omega \end{pmatrix} \quad (2.60a)$$

$$\boxed{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mu_{ug}(R) E_o/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.60b)$$

alors que $\boxed{0}$ symbolise la matrice nulle d'ordre deux. La notation B^\dagger rappelle dans l'équation (2.59) l'opération de conjugaison hermitique.

La structure de la matrice de potentiel (2.59) laisse entrevoir deux types d'analyse différents: une approche *diabatique*, où l'on choisit de conserver les termes de couplage radiatif sans les diagonaliser, et une approche *adiabatique*, où les termes d'interaction sont intégrés dans la structure électronique de la molécule par diagonalisation de la matrice de potentiel.

La diagonale de la matrice de potentiel diabatique $\{\dots V_g + 2\hbar\omega, V_u + \hbar\omega, V_g, V_u - \hbar\omega, V_g - 2\hbar\omega \dots\}$ peut être vue comme un réseau de courbes de potentiel translatées de l'énergie d'un nombre variable de photons (voir équations (2.51) et (2.54)).

Sur la figure (2.8), l’encadré (a) représente les deux courbes de potentiel V_g et V_u de la molécule H_2^+ .

Un processus d’absorption à partir de l’état g enlève un photon au champ, et fait donc passer l’indice photonique n de la valeur \bar{N} à la valeur $\bar{N} - 1$, avec un abaissement d’énergie de $\hbar\omega$ pour la courbe de potentiel u atteinte. Cet habillage “adiabatique” de la courbe u par un unique photon, qui consiste en une simple translation verticale de la courbe électronique u , est schématisé dans l’encadré (b), pour la longueur d’onde $\lambda = 532$ nm. Cet état final du système {champ+molécule} est symbolisé par la notation $|u, \bar{N} - 1\rangle$, ou plus simplement par $|u, 1\rangle$.

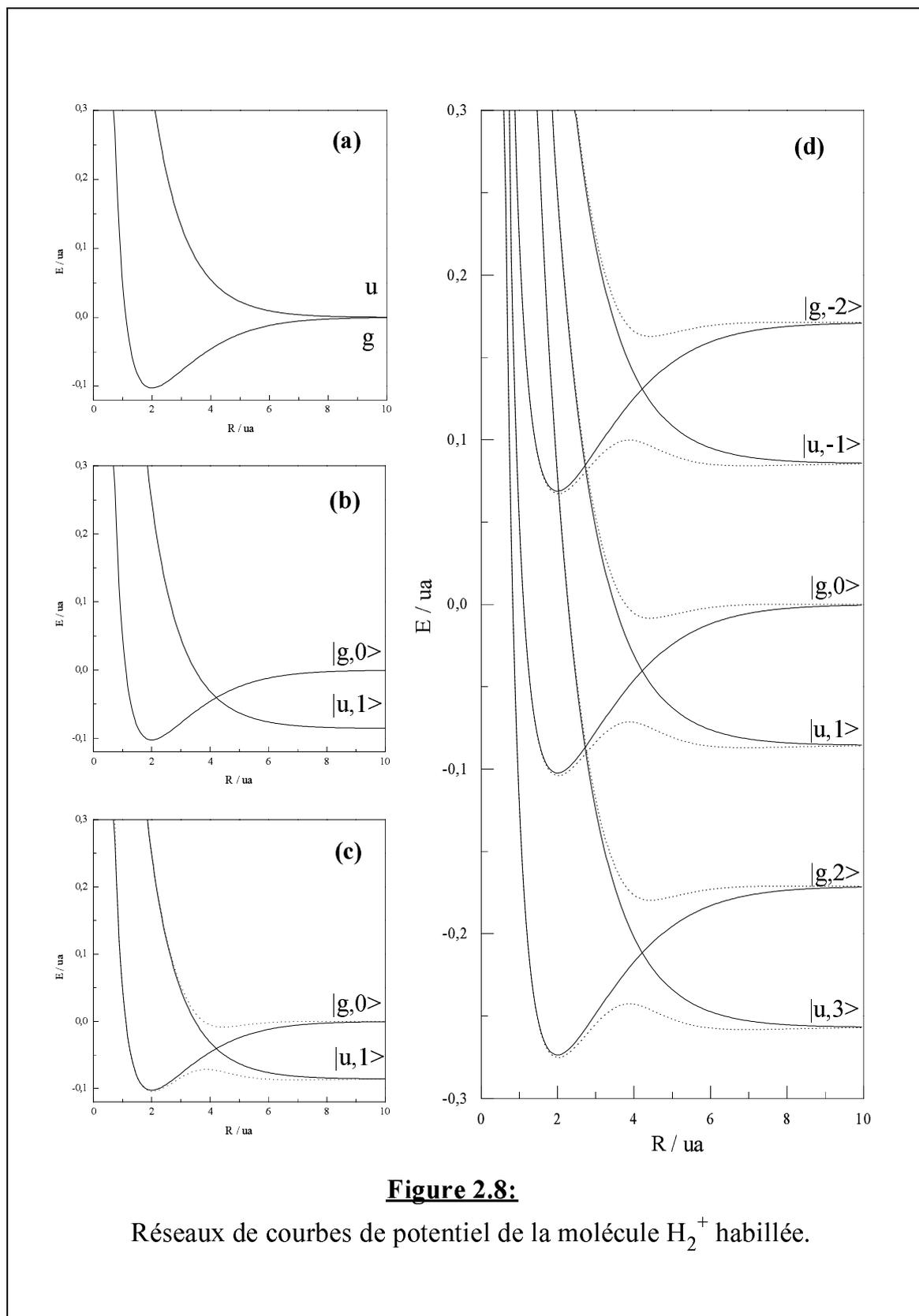
Deux photons absorbés entraînent une translation vers le bas de $2\hbar\omega$ (état $|g, 2\rangle$), etc... Inversement, un processus d’émission stimulée correspond à une translation de $\hbar\omega$ vers le haut de toute la courbe de potentiel (état $|u, -1\rangle$).

On obtient ainsi le réseau de courbes adiabatiques dessinées en traits pleins dans l’encadré (d), entre lesquelles se joue la dynamique de la fragmentation multiphotonique. Sur ces courbes de potentiel, on peut facilement repérer les distances internucléaires favorables aux transitions électroniques, puisqu’elles correspondent aux croisements entre états g et u , où les couplages radiatifs sont les plus efficaces.

L’habillage “adiabatique” s’obtient par diagonalisation de l’interaction radiative entre les états adiabatiques décrits précédemment. Il en résulte alors un réseau de courbes de potentiel où les croisements entre états g et u sont évités. Elles sont représentées en pointillé dans les encadrés (c) et (d) pour l’intensité radiative $I = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$. Ces courbes ont des variations avec la distance internucléaire plus fortes que les courbes adiabatiques du fait des levées de dégénérescence obtenues au niveau des croisements. Cependant, elles sont sans couplage entre elles, hormis des couplages d’origine cinétique induits par le mouvement des noyaux.

Plus le champ radiatif est fort, plus les courbes s’écartent dans la région des points de croisement. La dynamique nucléaire est alors bien décrite en suivant adiabatiquement ces courbes dont l’étiquette photonique n et la symétrie électronique varient avec la distance internucléaire.

Quelle que soit la perspective adoptée, quantique ou semi-classique, l’interprétation du processus de dissociation par habillage des courbes de potentiel a un grand pouvoir explicatif. Par simple inspection du réseau de courbes obtenu, on peut souvent déterminer le chemin réactionnel suivi par la molécule, selon que les croisements de courbes sont franchis *adiabatement* (avec conservation du nombre de photons décrivant le champ) ou

**Figure 2.8:**

Réseaux de courbes de potentiel de la molécule H_2^+ habillée.

adiabatement (avec échange de photons).

C'est cette approche, très similaire à celle de l'atome “habillé” par le champ [Cohen-Tannoudji *et al* 1978], qui a permis de comprendre et d'analyser les phénomènes de relâchement de la liaison chimique, de dissociation au-dessus du seuil et de piégeage vibrationnel, processus introduits dans le paragraphe 1.2 du premier chapitre.

2.5.4 Cas de l'habillage par deux couleurs cohérentes

Dans le cas où le champ laser est constitué par une superposition cohérente des deux harmoniques ω et $p\omega$, l'habillage des courbes de potentiel s'obtient de façon semblable, en utilisant le théorème de Floquet.

Si l'on note φ le déphasage entre les deux harmoniques ainsi que E_f et E_h leurs amplitudes respectives, le champ électrique

$$\vec{E}(t) = (E_f \cos(\omega t) + E_h \cos(p\omega t + \varphi)) \hat{e} \quad (2.61)$$

peut s'exprimer comme

$$\vec{E}(t) = \frac{E_f}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) + \frac{E_h}{2} (e^{ip\omega t} e^{i\varphi} + e^{-ip\omega t} e^{-i\varphi}) \hat{e}. \quad (2.62)$$

Lors de l'identification des composantes de Fourier homologues, qui permet d'obtenir un système d'équations couplées indépendant du temps (voir équation (2.51)), il apparaît donc des termes de couplages supplémentaires, dus à la présence de la $p^{\text{ième}}$ harmonique

$$(T_R + V_g + n\hbar\omega)\chi_g^{(n)} + \frac{\mu_{ug}}{2} [E_f (\chi_u^{(n+1)} + \chi_u^{(n-1)}) + E_h (e^{i\varphi} \chi_u^{(n+p)} + e^{-i\varphi} \chi_u^{(n-p)})] = \varepsilon \chi_g^{(n)} \quad (2.63a)$$

$$(T_R + V_u + (n-1)\hbar\omega)\chi_u^{(n-1)} + \frac{\mu_{ug}}{2} [E_f (\chi_g^{(n)} + \chi_g^{(n-2)}) + E_h (e^{i\varphi} \chi_g^{(n+p-1)} + e^{-i\varphi} \chi_g^{(n-p-1)})] = \varepsilon \chi_u^{(n-1)} \quad (2.63b)$$

L'habillage moléculaire consiste en la translation d'énergie $n\hbar\omega = n_f \hbar\omega + n_h p \hbar\omega$ des courbes de potentiel, ce qui s'interprète par un bilan d'absorption de n_f photons de longueur d'onde fondamentale et de n_h photons de l'harmonique.

D'après les règles de sélection régissant les transitions électroniques, la symétrie u est atteinte par échange d'un nombre total impair ($n_f + n_h$) de photons alors que la symétrie g est atteinte si ($n_f + n_h$) est pair.

Dans le cas où l'on considère un harmonique p impair, le troisième harmonique par exemple, la description de la molécule habillée se fait par translation de la courbe $V_u(R)$ d'une énergie $n\hbar\omega = (n_f + pn_h)\hbar\omega$, où la quantité $n = (n_f + pn_h)$ est donc impaire. Par contre, pour la courbe $V_g(R)$, n se doit d'être pair. La matrice potentielle associée au système d'équations couplées (2.63) possède alors la même diagonale que la matrice (2.59). La représentation diabatique des courbes habillées n'est pas modifiée par l'ajout de l'harmonique impair $p\omega$.

En revanche, si l'on considère maintenant un harmonique pair, comme le deuxième harmonique, le nombre $n = (n_f + pn_h)$ peut prendre des valeurs paires ou impaires pour chacune des deux symétries électroniques. Il en résulte un habillage diabatique double, car toute limite de dissociation peut être atteinte par absorption nette d'un nombre pair comme d'un nombre impair de photons.

Dans tous les cas, les états adiabatiques, qui incluent dans leur structure diagonale le couplage radiatif, sont affectés par la superposition cohérente des deux couleurs. En particulier, l'amplitude de la levée de dégénérescence au niveau des points de croisement est fonction de l'intensité délivrée par chacun des harmoniques et de leur déphasage. Ces propriétés peuvent modifier très sensiblement la dynamique de fragmentation de la molécule, comme nous le verrons dans le chapitre 3.

2.6 Approche dépendant du temps

2.6.1 Introduction

Un des problèmes soulevés ces dernières années dans le domaine des champs forts est celui de l'effet de la forme de l'impulsion, et en particulier de son front de montée, sur la dynamique des processus de demi-collision. Lors d'une montée trop progressive, divers processus nécessitant des intensités modérées ont le temps de se produire, pouvant entraîner une fragmentation complète du système avant même que l'intensité pic ne soit atteinte.

Cette difficulté supplémentaire, néfaste pour l'observation des effets dus à l'intensité du champ, a été soulignée par Lambropoulos [Lambropoulos 1985], et baptisée depuis "malédiction de Lambropoulos". L'apparition de ce type de problèmes a orienté les chercheurs vers la production et l'utilisation d'impulsions laser présentant un front de montée très brusque. Les impulsions très brèves, d'une durée de quelques centaines de

femtosecondes, possèdent ces caractéristiques.

Avec des impulsions de cette nature, une approche de type Floquet, où l'intensité est supposée constante tout au long du processus d'interaction, n'est plus justifiée. De nombreuses méthodes ont émergé ces dernières années [Leforestier *et al* 1991] pour prendre en compte la dépendance temporelle introduite par la forme généralement gaussienne de l'impulsion.

Dans nos simulations numériques, nous avons utilisé une méthode de propagation temporelle de paquets d'onde pour suivre l'évolution du processus. Nous présentons cette approche sur le système moléculaire H_2^+ dans les deux prochains paragraphes, et soulignons les modifications nécessaires au traitement de HD^+ dans les paragraphes suivants.

2.6.2 Propagation de la fonction d'onde de H_2^+ aligné (1D)

L'introduction de la forme temporelle de l'impulsion laser se traduit par l'expression suivante pour le champ électrique

$$\vec{E}(t) = E_o f(t) \cos(\omega t) \hat{e} , \quad (2.64)$$

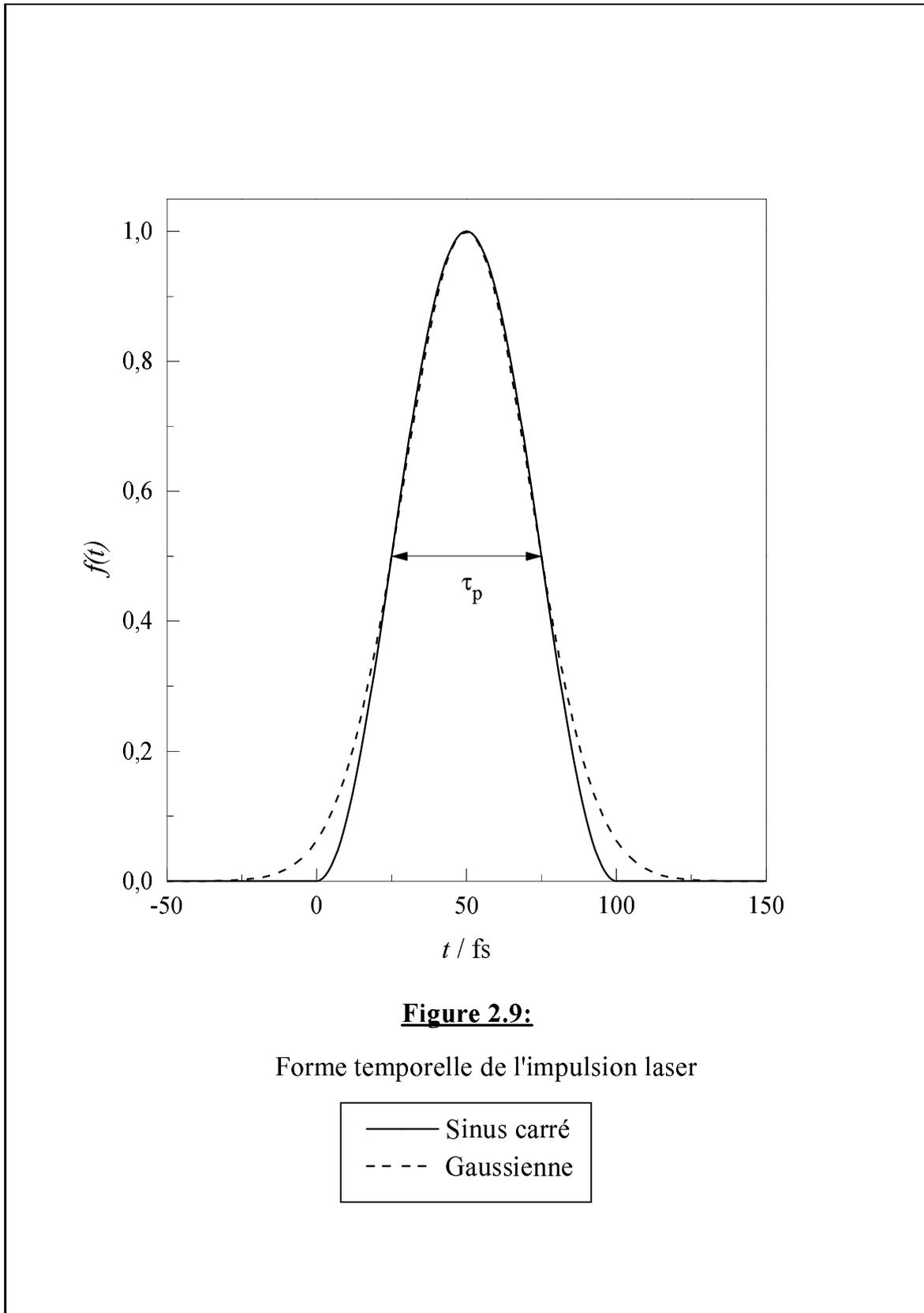
où $f(t)$ représente la forme gaussienne de l'impulsion. Afin de définir avec précision les dates de début et de fin d'impulsion, nous utilisons la fonction

$$f(t) = \sin^2 \left(\frac{\pi t}{2 \tau_p} \right) , \quad (2.65)$$

qui est très proche d'une gaussienne, et est nulle pour les valeurs initiale $t_o = 0$ et finale $t_f = 2 \tau_p$. Sa largeur à mi-hauteur est τ_p . La figure (2.9) présente une comparaison entre cette fonction en sinus carré et la gaussienne de même largeur à mi-hauteur. La différence principale entre ces deux représentations de la forme temporelle de l'impulsion se situe au niveau des longues "ailes" que possède la gaussienne pour $t < t_o$ et $t > t_f$. Dans ces parties de l'impulsion, l'intensité radiative est heureusement assez faible pour que cette différence ne modifie pas les résultats obtenus.

Une superposition cohérente des deux harmoniques ω_f et $\omega_h = p \omega_f$ sera modélisée de façon similaire par le champ électrique

$$\vec{E}(t) = f(t) \{ E_f \cos(\omega_f t) + E_h \cos(\omega_h t + \varphi) \} \hat{e} . \quad (2.66)$$



Les fonctions d'onde nucléaires $F_g(R, t)$ et $F_u(R, t)$ de l'ion moléculaire H_2^+ sont soumises à l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F_g(R, t) \\ F_u(R, t) \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \begin{pmatrix} F_g(R, t) \\ F_u(R, t) \end{pmatrix} + \mathbf{V}(R, t) \begin{pmatrix} F_g(R, t) \\ F_u(R, t) \end{pmatrix}. \quad (2.67)$$

$\mathbf{V}(R, t)$ est la matrice contenant les potentiels électroniques diagonaux ainsi que les couplages dipolaires dépendant du temps

$$\mathbf{V}(R, t) = \begin{pmatrix} V_g(R) & \mu_{ug}(R) E(t) \\ \mu_{ug}(R) E(t) & V_u(R) \end{pmatrix}. \quad (2.68)$$

Ici, la molécule est supposée alignée le long de l'axe de polarisation du laser (modèle 1D). Nous restreignons donc notre étude aux fragments directs, c'est-à-dire émis dans la direction $\theta_R = 0^\circ$ (même direction et même sens que \hat{e}), et aux fragments indirects, c'est-à-dire émis dans la direction $\theta_R = 180^\circ$ (même direction et sens opposé à \hat{e}).

Nous supposons la molécule préparée initialement (avant le déclenchement de l'impulsion laser) dans un niveau vibrationnel bien défini de l'état électronique fondamental (voir discussion du premier chapitre)

$$\begin{pmatrix} F_g(R, t_o) \\ F_u(R, t_o) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{v_o}(R) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.69)$$

Cette fonction d'onde initiale est propagée dans le temps pendant toute la durée de l'impulsion

$$\begin{pmatrix} F_g(R, t_f) \\ F_u(R, t_f) \end{pmatrix} = U(t_f \leftarrow t_o) \begin{pmatrix} F_g(R, t_o) \\ F_u(R, t_o) \end{pmatrix}, \quad (2.70)$$

en utilisant le propagateur temporel

$$U(t_f \leftarrow t_o) = U(t_f \leftarrow t_f - \delta t) \times \cdots \times U(t_o + \delta t \leftarrow t_o). \quad (2.71)$$

L'opérateur de propagation a été décomposé ici en un produit de termes agissant sur des intervalles de temps $\delta t = t_{n+1} - t_n$ pendant lesquels l'Hamiltonien moléculaire est considéré comme constant puisque le champ électrique varie peu, à condition que δt soit assez petit.

D'un point de vue numérique, le problème crucial de cette méthode de propagation réside dans la manière d'explicitier l'opérateur d'évolution

$$U(t_{n+1} \leftarrow t_n) = e^{-i (T_R \mathbf{I} + \mathbf{V}) \delta t / \hbar}, \quad (2.72)$$

où \mathbf{I} désigne la matrice identité d'ordre 2.

Bien que l'expression (2.72) décrive de manière exacte l'opérateur d'évolution de l'Hamiltonien nucléaire pour la durée δt , il est préférable d'utiliser une expression approchée pour $U(t_{n+1} \leftarrow t_n)$. En effet, le calcul *exact* d'un opérateur exponentiel ne peut s'effectuer que dans la base qui diagonalise cet opérateur, et l'évaluation directe de (2.72) nécessiterait de développer la fonction d'onde sur les états propres de l'Hamiltonien à chaque date t . Afin d'éviter cela, il faut essayer de séparer les composantes cinétique et potentielle de l'opérateur d'évolution.

De manière générale les opérateurs cinétique $T_R \mathbf{I}$ et potentiel $\mathbf{V}(R, t)$ ne commutent pas. Décomposer l'opérateur de propagation $U(t_{n+1} \leftarrow t_n)$ en un produit de deux exponentielles introduirait alors une erreur numérique de l'ordre de δt^2 , nécessitant un pas temporel δt très petit pour obtenir la convergence des calculs. En effet, le développement d'un opérateur exponentiel du type $e^{(A+B)\delta t}$ conduit à

$$e^{(A+B)\delta t} = e^{A\delta t} e^{B\delta t} + \frac{1}{2}[A, B] \delta t^2 + o(\delta t^2), \quad (2.73)$$

où $[A, B]$ désigne le commutateur $(AB - BA)$ des opérateurs A et B . En revanche, la décomposition d'un tel opérateur en produit de trois exponentielles peut permettre de gagner un ordre de grandeur dans la précision des calculs [Feit *et al* 1982]

$$e^{(A+B)\delta t} = e^{B\delta t/2} e^{A\delta t} e^{B\delta t/2} + o(\delta t^2). \quad (2.74)$$

Dans notre étude, l'opérateur d'évolution sera donc approché par le produit

$$U(t_{n+1} \leftarrow t_n) \approx \left(e^{-i T_R \mathbf{I} \delta t / 2 \hbar} \right) \left(e^{-i \mathbf{V} \delta t / \hbar} \right) \left(e^{-i T_R \mathbf{I} \delta t / 2 \hbar} \right). \quad (2.75)$$

Les termes potentiel et cinétique sont alors séparés, et leurs effets sur le paquet d'onde nucléaire peuvent être calculés indépendamment dans la base qui les diagonalise.

Il est à noter que dans l'évaluation du propagateur global (2.71) le premier terme cinétique correspondant à la date t_{n+1} (voir équation (2.75)) peut être combiné avec le dernier terme cinétique correspondant à la date t_n pour former un seul propagateur cinétique.

Afin de déterminer l'effet du propagateur potentiel sur le paquet d'onde nucléaire, un changement de base s'impose. Si l'on note $\mathbf{U}(R, t)$ la matrice de passage dans la base diagonale pour la représentation de $\mathbf{V}(R, t)$

$$\begin{pmatrix} \lambda_1(R, t) & 0 \\ 0 & \lambda_2(R, t) \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger(R, t) \mathbf{V}(R, t) \mathbf{U}(R, t), \quad (2.76)$$

l'évolution du paquet d'onde nucléaire induite par la partie potentielle du propagateur se calcule dans la base diagonale selon

$$e^{-i\mathbf{V}\delta t/\hbar} \begin{pmatrix} F_g(R, t_n) \\ F_u(R, t_n) \end{pmatrix} = \mathbf{U} \begin{pmatrix} e^{-i\lambda_1\delta t/\hbar} & 0 \\ 0 & e^{-i\lambda_2\delta t/\hbar} \end{pmatrix} \mathbf{U}^\dagger \begin{pmatrix} F_g(R, t_n) \\ F_u(R, t_n) \end{pmatrix}. \quad (2.77)$$

L'effet du propagateur cinétique est facilement obtenu en *représentation vitesse*. Les fonctions d'onde nucléaires dans cette représentation sont déterminées par transformée de Fourier

$$\begin{pmatrix} \check{F}_g(k, t_n) \\ \check{F}_u(k, t_n) \end{pmatrix} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikR} \begin{pmatrix} F_g(R, t_n) \\ F_u(R, t_n) \end{pmatrix} dR. \quad (2.78)$$

Dans cette représentation, l'opérateur $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ se transforme en l'opérateur multiplicatif $-k^2$. L'action du propagateur cinétique est donc évaluée dans l'espace réciproque selon

$$\begin{pmatrix} \check{F}'_g(k, t_n) \\ \check{F}'_u(k, t_n) \end{pmatrix} = e^{-ik^2\hbar\delta t/2\mu} \begin{pmatrix} \check{F}_g(k, t_n) \\ \check{F}_u(k, t_n) \end{pmatrix}, \quad (2.79)$$

et le retour dans l'espace des positions donne

$$e^{-iT_R\mathbf{I}\delta t/\hbar} \begin{pmatrix} F_g(R, t_n) \\ F_u(R, t_n) \end{pmatrix} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikR} \begin{pmatrix} \check{F}'_g(k, t_n) \\ \check{F}'_u(k, t_n) \end{pmatrix} dk. \quad (2.80)$$

D'un point de vue numérique, l'utilisation de procédures de transformées de Fourier rapides (FFT) rend l'étape de propagation cinétique peu coûteuse en temps de calcul. En revanche, pour la propagation potentielle, il est nécessaire de diagonaliser la matrice de potentiel $\mathbf{V}(R, t)$ (voir équation (2.76)) à chaque point de grille R et à chaque pas temporel t_n . C'est cette étape qui limite les performances de cette technique de propagation [Bandrauk et Shen 1993].

L'analyse des produits de la dissociation est obtenue en projetant le paquet d'onde nucléaire à la fin de l'impulsion ($t = t_f$) sur les états stationnaires dissociatifs $|g, \varepsilon\rangle$ et $|u, \varepsilon\rangle$ [Singer *et al* 1983-84]. Nous évaluons donc les amplitudes

$$c_g(\varepsilon) = e^{i\varepsilon t_f/\hbar} \langle g, \varepsilon | F_g(R, t_f) \rangle_R \quad (2.81a)$$

$$c_u(\varepsilon) = e^{i\varepsilon t_f/\hbar} \langle u, \varepsilon | F_u(R, t_f) \rangle_R. \quad (2.81b)$$

Les fonctions du continuum $|g, \varepsilon\rangle$ et $|u, \varepsilon\rangle$, normalisées en énergie, ont le comportement asymptotique oscillant habituel

$$|g, \varepsilon\rangle \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{-i\xi_g} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2 \pi k}} \frac{\sin(kR + \xi_g)}{R} \quad (2.82a)$$

$$|u, \varepsilon \rangle \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{-i\xi_u} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2 \pi k}} \frac{\sin(kR + \xi_u)}{R}, \quad (2.82b)$$

où ξ_g et ξ_u représentent les déphasages asymptotiques introduits par la diffusion sur les courbes de potentiel $V_g(R)$ et $V_u(R)$. Le vecteur d'onde k est associé à l'énergie asymptotique $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ des fonctions du continuum.

En se restreignant toujours aux deux premiers états électroniques $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$, la probabilité de dissociation pour une énergie cinétique totale ε est donnée par

$$P(\varepsilon) = |c_g(\varepsilon)|^2 + |c_u(\varepsilon)|^2. \quad (2.83)$$

La probabilité totale de dissociation peut être obtenue par l'intégration

$$P_d = \int_0^\infty P(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.84)$$

Les fragments H et H⁺, de masse égale, partagent équitablement l'énergie en excès apportée par l'absorption de photons, ce qui conduit aux expressions suivantes pour les distributions énergétiques des fragments

$$P_{H^+} \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) = P(\varepsilon) \quad (2.85a)$$

$$P_{H(1s)} \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) = P(\varepsilon). \quad (2.85b)$$

Si nous nous intéressons maintenant aux probabilités partielles d'émission des fragments dans les directions directe et indirecte (par rapport au vecteur de polarisation \hat{e}), il est nécessaire de développer la fonction d'onde électro-nucléaire obtenue à la fin de l'impulsion sur les orbitales atomiques centrées sur chacun des deux protons (voir équation (2.25))

$$\Psi(\vec{r}, R, t) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{F_g(R, t_f) + F_u(R, t_f)}{\sqrt{2}} \right) \phi_{1s}(\vec{r}_2) + \left(\frac{F_g(R, t_f) - F_u(R, t_f)}{\sqrt{2}} \right) \phi_{1s}(\vec{r}_1). \quad (2.86)$$

Les probabilités partielles d'émission d'un atome d'hydrogène (1s) d'énergie cinétique $\varepsilon/2$ dans les directions directe ($\theta = 0^\circ$) et indirecte ($\theta = 180^\circ$) sont donc données par

$$P_{H(1s)}^{direct} \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) = \frac{1}{2} |c_g(\varepsilon) + c_u(\varepsilon)|^2 \quad (2.87a)$$

$$P_{H(1s)}^{indirect} \left(\frac{\varepsilon}{2} \right) = \frac{1}{2} |c_g(\varepsilon) - c_u(\varepsilon)|^2. \quad (2.87b)$$

A chaque atome d'hydrogène émis dans une direction correspond un proton émis dans la direction opposée:

$$P_{\text{H}^+}^{\text{direct}}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) = \frac{1}{2}|c_g(\varepsilon) - c_u(\varepsilon)|^2 \quad (2.88a)$$

$$P_{\text{H}^+}^{\text{indirect}}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) = \frac{1}{2}|c_g(\varepsilon) + c_u(\varepsilon)|^2 . \quad (2.88b)$$

La population ayant survécu à l'impulsion laser peut être calculée en projetant le paquet d'onde g à une date $t \geq t_f$ sur la base vibrationnelle de l'état électronique fondamental

$$P_b = \sum_v P_v , \quad (2.89)$$

où

$$P_v = \langle \psi_v(R) | F_g(R, t_f) \rangle_R . \quad (2.90)$$

La probabilité totale de dissociation, exprimée dans l'équation (2.84), peut se retrouver grâce à la condition

$$P_d = 1 - P_b . \quad (2.91)$$

La comparaison du résultat obtenu pour la probabilité totale de dissociation calculée avec les formules (2.84) et (2.91) est un test numérique sur le caractère unitaire de notre calcul de propagation.

2.6.3 Propagation tenant compte de la rotation de H_2^+ (3D)

Afin de décrire complètement la rotation moléculaire, nous avons développé les fonctions nucléaires g et u sur la base des harmoniques sphériques $Y_{N,M}(\theta_R, \phi_R)$

$$F_g(\vec{R}, t) = \sum_{N \text{ impair}} F_{g,N}(R, t) Y_{N,M}(\theta_R, \phi_R) \quad (2.92a)$$

$$F_u(\vec{R}, t) = \sum_{N \text{ pair}} F_{u,N}(R, t) Y_{N,M}(\theta_R, \phi_R) , \quad (2.92b)$$

où la somme n'est effectuée que sur le nombre quantique de rotation N , puisque sa projection M sur l'axe \hat{e} se conserve en polarisation linéaire.

Du fait du spin nucléaire demi-entier $I = 1/2$ du proton, la fonction d'onde décrivant l'ion moléculaire H_2^+ est antisymétrique pour l'échange des coordonnées d'espace et de spin des deux noyaux. Dans l'état électronique fondamental g (symétrique), les nombres

quantiques de rotation N pairs sont donc associés aux molécules présentant un état de spin antisymétrique, alors que les N impairs correspondent aux états symétriques de spin. La statistique de Fermi-Dirac permet en outre de prévoir les proportions de molécules décrites par des spin-orbitales symétriques P_+ et antisymétriques P_-

$$P_+ = \frac{(I+1)(2I+1)}{(2I+1)^2} = 3/4 \quad (2.93a)$$

$$P_- = \frac{I(2I+1)}{(2I+1)^2} = 1/4 . \quad (2.93b)$$

Le développement (2.92) permet donc de modéliser une molécule de spin-orbitale symétrique, la description des états de spin antisymétriques nécessitant un changement de parité des harmoniques sphériques.

Nous avons utilisé ici une approche du type cas (b) de Hund, bien adaptée pour la description asymptotique des deux premiers états électroniques ${}^2\Sigma_g^+$ et ${}^2\Sigma_u^+$ de H_2^+ , où le spin électronique est découplé de l'axe internucléaire. En notant M_J et $m_s = \pm 1/2$ les projections du moment angulaire total $J = N + s$ et du spin électronique $s = 1/2$ sur l'axe de quantification \hat{e} , les états du cas (b) de Hund s'écrivent

$$|N, J, M_J\rangle = \sum_{m_s=\pm 1/2} \langle N, s; M_J - m_s, m_s | N, J, M_J\rangle Y_{N, M_J - m_s}(\theta_R, \phi_R) . \quad (2.94)$$

Cependant, l'ion H_2^+ étant toujours préparé par ionisation multiphotonique de H_2 , il serait irréaliste d'espérer construire un paquet d'onde initial représentant l'expérience avec un état de J bien défini. Un choix doit donc être fait quant à la base décrivant le processus de rotation, en sachant que les états initiaux $M_o = M_{J_o} + 1/2$ et $M_o = M_{J_o} - 1/2$ présentent des distributions finales de photofragments très semblables. C'est la base orthonormée des harmoniques sphériques $Y_{N, M}(\theta_R, \phi_R)$ que nous avons choisie ici pour décrire le mouvement rotationnel.

Les fonctions nucléaires $F_{g, N}(R, t)$ et $F_{u, N}(R, t)$, couplées par le champ, doivent satisfaire l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F_{u,0} \\ F_{g,1} \\ \vdots \\ F_{u,2N} \\ F_{g,2N+1} \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \begin{pmatrix} F_{u,0} \\ F_{g,1} \\ \vdots \\ F_{u,2N} \\ F_{g,2N+1} \end{pmatrix} + \mathbf{V}(R, t) \begin{pmatrix} F_{u,0} \\ F_{g,1} \\ \vdots \\ F_{u,2N} \\ F_{g,2N+1} \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

analogue à l'équation (2.67). La matrice $\mathbf{V}(R, t)$ inclut sur sa diagonale les potentiels électroniques g et u , corrigés par les énergies rotationnelles $E_N(R) = N(N+1)/R^2$. Les termes de couplages entre fonctions ne différant que d'une unité de moment angulaire sont également présents

$$\mathbf{V}(R, t) = \begin{pmatrix} V_u(R) & \mu_{ug}(R)E(t)V_0^1 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{ug}(R)E(t)V_0^1 & V_g(R)+E_1(R) & & 0 & 0 \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ 0 & 0 & & V_u(R)+E_{2N}(R) & \mu_{ug}(R)E(t)V_{2N}^{2N+1} \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{ug}(R)E(t)V_{2N}^{2N+1} & V_g(R)+E_{2N+1}(R) \end{pmatrix} \quad (2.96)$$

La dépendance angulaire du couplage radiatif est prise en compte grâce aux éléments de matrice

$$V_N^{N+1} = \langle Y_{N+1,M} | \cos \theta_R | Y_{N,M} \rangle_{\theta_R \phi_R} \quad (2.97a)$$

$$= (-1)^M \sqrt{(2N+1)(2N+3)} \begin{pmatrix} N+1 & 1 & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N+1 & 1 & N \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \quad (2.97b)$$

$$= \sqrt{\frac{(N+M+1)(N-M+1)}{(2N+3)(2N+1)}}. \quad (2.97c)$$

La propagation temporelle des fonctions nucléaires s'effectue de manière similaire à la propagation unidimensionnelle, en définissant comme état initial à la date $t = 0$ un état stationnaire de symétrie électronique g

$$F_g(\vec{R}, 0) = \psi_{v_0}(R) Y_{N_0, M_0}(\theta_R, \phi_R) \quad (2.98a)$$

$$F_u(\vec{R}, 0) = 0. \quad (2.98b)$$

La factorisation du propagateur temporel (2.72) en termes potentiel et cinétique (voir équation 2.75) permet de suivre le paquet d'onde nucléaire tout au long de l'impulsion laser. L'analyse des distributions énergétiques et angulaires des photofragments est alors obtenue en projetant les fonctions nucléaires à la date t_f sur les ondes planes sortantes diffusées dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k} = k\hat{k} = (k, \theta_k, \phi_k)$

$$c_g(\varepsilon, \hat{k}) = e^{i\varepsilon t_f/\hbar} \langle g, \varepsilon, \hat{k} | F_g(\vec{R}, t_f) \rangle_R \quad (2.99a)$$

$$c_u(\varepsilon, \hat{k}) = e^{i\varepsilon t_f/\hbar} \langle u, \varepsilon, \hat{k} | F_u(\vec{R}, t_f) \rangle_R. \quad (2.99b)$$

Ces ondes sortantes $|g, \varepsilon, \hat{k}\rangle$ et $|u, \varepsilon, \hat{k}\rangle$ s'expriment par leur développement sur les ondes partielles de moment angulaire N

$$|g, \varepsilon, \hat{k}\rangle = \sum_{N \text{ impair}} i^N e^{-i\xi_{g,N}} Y_{N,M_0}^*(\theta_k, \phi_k) |g, \varepsilon, N, M_0\rangle \quad (2.100a)$$

$$|u, \varepsilon, \hat{k}\rangle = \sum_{N \text{ pair}} i^N e^{-i\xi_{u,N}} Y_{N,M_0}^*(\theta_k, \phi_k) |u, \varepsilon, N, M_0\rangle, \quad (2.100b)$$

où les états du continuum $|g, \varepsilon, N, M_0\rangle$ et $|u, \varepsilon, N, M_0\rangle$ associés à la $N^{\text{ième}}$ onde partielle ont le comportement asymptotique normalisé en énergie suivant

$$|g, \varepsilon, N, M_0\rangle \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2 \pi k}} Y_{N,M_0}(\theta_R, \phi_R) \frac{\sin(kR - N\pi/2 + \xi_{g,N})}{R} \quad (2.101a)$$

$$|u, \varepsilon, N, M_0\rangle \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2 \pi k}} Y_{N,M_0}(\theta_R, \phi_R) \frac{\sin(kR - N\pi/2 + \xi_{u,N})}{R}. \quad (2.101b)$$

Les grandeurs $\xi_{g,N}$ et $\xi_{u,N}$ utilisées ici désignent les déphasages dus à la diffusion sur les surfaces de potentiel $V_g(R) + E_N(R)$ et $V_u(R) + E_N(R)$.

La probabilité de dissociation avec une énergie cinétique totale ε dans la direction \hat{k} est donnée par

$$P(\varepsilon, \hat{k}) = |c_g(\varepsilon, \hat{k}) + c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2. \quad (2.102)$$

Une intégration énergétique permet de déterminer la distribution angulaire des photofragments

$$P(\hat{k}) = \int_0^\infty P(\varepsilon, \hat{k}) d\varepsilon, \quad (2.103)$$

alors qu'une intégration sur les coordonnées angulaires donne leur distribution en énergie cinétique

$$P(\varepsilon) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\varepsilon, \hat{k}) \sin(\theta_k) d\theta_k d\phi_k. \quad (2.104)$$

Cette énergie en excès est répartie également entre les deux fragments H et H⁺. Les distributions énergétiques de chacun de ces fragments s'obtiennent donc toujours à l'aide des équations (2.85a) et (2.85b).

D'autre part, la probabilité de dissociation dans la direction opposée ($-\hat{k}$) peut s'obtenir aisément en sachant que la symétrie des harmoniques sphériques est dictée par la parité de N

$$Y_{N,M}(\pi - \theta_k, \pi + \phi_k) = (-1)^N Y_{N,M}(\theta_k, \phi_k). \quad (2.105)$$

La comparaison des probabilités d'émission dans les directions \hat{k} et $-\hat{k}$

$$P(\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) + c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon \quad (2.106a)$$

$$P(-\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) - c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon \quad (2.106b)$$

confirme donc l'analyse unidimensionnelle (2.88) obtenue pour les fragments directs et indirects à l'aide des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (2.25).

La probabilité totale de dissociation s'obtient de manière analogue à (2.84) par

$$P_d = \int_0^\infty P(\varepsilon) d\varepsilon . \quad (2.107)$$

L'analyse de la population ayant survécu à l'impulsion laser se fait par projection sur les états stationnaires liés de la molécule

$$P_{v,N} = \langle \psi_{v,N}(R) | F_{g,N}(R, t_f) \rangle_R . \quad (2.108)$$

En sommant $P_{v,N}$ sur tous les niveaux rovibrationnels $\{v, N\}$ de l'état électronique fondamental de l'ion moléculaire, on détermine la population liée P_b à la fin de l'impulsion. La comparaison (2.91) des valeurs obtenues pour P_b et P_d nous sert également à tester le caractère unitaire de notre calcul.

En champ intense, de nombreuses transitions multiphotoniques incluant des processus d'absorption aussi bien que d'émission stimulée apparaissent, ce qui peut induire une augmentation sensible du moment angulaire N décrivant la rotation moléculaire. Ce phénomène de pompage rotationnel oblige à prendre en compte un nombre important d'états de rotation dans le calcul de propagation. Cependant, il est numériquement très coûteux de diagonaliser la matrice de potentiel $\mathbf{V}(R, t)$ (2.96) à chaque étape temporelle et à chaque point de grille lorsque la base rotationnelle inclut plus d'une dizaine d'états [Bandrauk et Shen 1993]. Il s'est donc avéré nécessaire de modifier l'algorithme usuel de propagation, afin de réduire le nombre de diagonalisations.

En particulier, la décomposition du propagateur temporel en un nombre plus important de facteurs exponentiels peut permettre d'effectuer la propagation avec un seul calcul préliminaire de valeurs propres et vecteurs propres. Cette extension de l'algorithme de calcul est présentée de manière détaillée dans l'Appendice A.

2.6.4 Propagation de la fonction d'onde de HD⁺ aligné (1D)

Dans le cas de HD⁺, si la longueur d'onde utilisée approche du domaine de l'infrarouge, les moments de transition $\mu_{GG}(R)$ et $\mu_{EE}(R)$ dus au moment dipolaire permanent (2.37) ont une influence profonde sur la dynamique de fragmentation. Dans une approche tenant compte de la rotation, ces termes de couplage radiatif lient des fonctions de parité angulaire opposée au sein d'un même état électronique. Un modèle à deux états du type de celui de H₂⁺ n'est donc pas adapté à la modélisation unidimensionnelle de ce système hétéronucléaire.

Dans une approche 1D, il est nécessaire d'associer *deux* paquets d'onde nucléaires à chaque état électronique. Le premier est associé aux ondes partielles *N paires* alors que le second correspond aux ondes *impaires*. L'équation de Schrödinger décrivant la dynamique nucléaire peut alors se mettre sous la forme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} F_G^p(R, t) \\ F_G^i(R, t) \\ F_E^p(R, t) \\ F_E^i(R, t) \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \begin{pmatrix} F_G^p(R, t) \\ F_G^i(R, t) \\ F_E^p(R, t) \\ F_E^i(R, t) \end{pmatrix} + \mathbf{V}(R, t) \begin{pmatrix} F_G^p(R, t) \\ F_G^i(R, t) \\ F_E^p(R, t) \\ F_E^i(R, t) \end{pmatrix}, \quad (2.109)$$

où la matrice de potentiel inclut tous les moments de transition de HD⁺

$$\mathbf{V}(R, t) = \begin{pmatrix} V_G(R) & \mu_{GG}(R)E(t) & 0 & \mu_{EG}(R)E(t) \\ \mu_{GG}(R)E(t) & V_G(R) & \mu_{EG}(R)E(t) & 0 \\ 0 & \mu_{EG}(R)E(t) & V_E(R) & \mu_{EE}(R)E(t) \\ \mu_{EG}(R)E(t) & 0 & \mu_{EE}(R)E(t) & V_E(R) \end{pmatrix}. \quad (2.110)$$

La fonction d'onde initiale ($t = 0$) est choisie comme un état stationnaire du potentiel électronique $V_G(R)$, avec un choix arbitraire sur la parité angulaire. Un état pair conduit par exemple à

$$\begin{pmatrix} F_G^p(R, t) \\ F_G^i(R, t) \\ F_E^p(R, t) \\ F_E^i(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{v_o}(R) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.111)$$

La propagation temporelle de ces fonctions nucléaires couplées s'effectue en utilisant le développement (2.75) de l'opérateur d'évolution en termes potentiel et cinétique, comme pour H₂⁺, avec une décomposition supplémentaire (voir Appendice A) du propagateur potentiel qui évite les diagonalisations répétitives de la matrice $\mathbf{V}(R, t)$.

Dans les calculs de fragmentation de H_2^+ , l'opérateur d'énergie cinétique $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$ était supposé diagonal dans la base électronique $\{g, u\}$. Ceci suppose une variation très douce des fonctions électroniques $\phi_g(\vec{r}, R)$ et $\phi_u(\vec{r}, R)$ avec la coordonnée internucléaire. En revanche, pour HD^+ , la variation des coefficients de mélange $a(R)$ et $b(R)$ avec R (voir figure 2.4) détruit le caractère diagonal de cet opérateur. Les couplages "non-adiabatiques" (2.42) qui en résultent sont inclus dans les calculs présentés ici.

Plutôt que d'évaluer directement les dérivées des coefficients de mélange et d'écrire les couplages non-adiabatiques sous forme d'une matrice potentielle, nous avons préféré, par un changement de base électronique, effectuer la propagation cinétique dans une base diagonale pour l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$. Le passage dans la base $\{g, u\}$ adaptée se fait par la transformation

$$F_g^{p,i}(R, t) = a(R) F_G^{p,i}(R, t) - b(R) F_E^{p,i}(R, t) \quad (2.112a)$$

$$F_u^{p,i}(R, t) = b(R) F_G^{p,i}(R, t) + a(R) F_E^{p,i}(R, t) . \quad (2.112b)$$

L'évolution cinétique des fonctions nucléaires de symétrie g et u est alors effectuée dans l'espace réciproque, par une procédure de transformée de Fourier rapide, comme cela est indiqué dans les équations (2.78) à (2.80). Le changement de base inverse

$$F_G^{p,i}(R, t) = a(R) F_g^{p,i}(R, t) + b(R) F_u^{p,i}(R, t) \quad (2.113a)$$

$$F_E^{p,i}(R, t) = -b(R) F_g^{p,i}(R, t) + a(R) F_u^{p,i}(R, t) , \quad (2.113b)$$

permet le retour dans la représentation $\{G, E\}$.

Les quatre fonctions d'onde nucléaires obtenues à la fin de la propagation temporelle sont analysées d'une façon analogue aux fonctions de H_2^+ . Les distributions énergétique et angulaire du fragment H^+ sont déduites des projections $c_G^p(\varepsilon)$ et $c_G^i(\varepsilon)$ des paquets d'onde G pair et impair sur les états dissociatifs associés au potentiel électronique fondamental, puisque cet état est corrélé à la limite asymptotique $\text{H}^+ + \text{D}(1s)$

$$P_{\text{H}^+} \left(\frac{2\varepsilon}{3} \right) = |c_G^p(\varepsilon)|^2 + |c_G^i(\varepsilon)|^2 , \quad (2.114)$$

et

$$P_{\text{H}^+}^{\text{direct}} \left(\frac{2\varepsilon}{3} \right) = \frac{1}{2} \left| c_G^p(\varepsilon) - c_G^i(\varepsilon) \right|^2 \quad (2.115a)$$

$$P_{\text{H}^+}^{\text{indirect}} \left(\frac{2\varepsilon}{3} \right) = \frac{1}{2} \left| c_G^p(\varepsilon) + c_G^i(\varepsilon) \right|^2 . \quad (2.115b)$$

Le facteur d'échelle énergétique $2/3$ provient du partage inégal de l'énergie cinétique entre les deux isotopes de masses distinctes.

La partie excitée des fonctions d'onde nucléaires permet d'obtenir des probabilités similaires pour l'ion D^+ , avec un facteur d'échelle énergétique $1/3$

$$P_{D^+} \left(\frac{\varepsilon}{3} \right) = |c_E^p(\varepsilon)|^2 + |c_E^i(\varepsilon)|^2, \quad (2.116)$$

et

$$P_{D^+}^{direct} \left(\frac{\varepsilon}{3} \right) = \frac{1}{2} |c_E^p(\varepsilon) + c_E^i(\varepsilon)|^2 \quad (2.117a)$$

$$P_{D^+}^{indirect} \left(\frac{\varepsilon}{3} \right) = \frac{1}{2} |c_E^p(\varepsilon) - c_E^i(\varepsilon)|^2. \quad (2.117b)$$

2.6.5 Propagation tenant compte de la rotation de HD^+ (3D)

Pour la molécule HD^+ , les moments de transition permanents, qui couplent des états rotationnels de parités opposées au sein d'un même état électronique, interdisent la restriction de parité que nous avons effectuée pour le développement rotationnel des fonctions nucléaires de H_2^+ dans l'équation (2.92). Afin de faire converger les calculs de propagation, la prise en compte de 20 à 30 niveaux de moment angulaire *dans chaque état électronique* est donc nécessaire.

La matrice de potentiel décrivant la structure et la dynamique de l'ion moléculaire s'écrit sous la forme

$$\mathbf{V}(R, t) = \begin{pmatrix} \begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{G} & \mathbf{EG} \\ \hline \mathbf{EG} & \mathbf{E} \\ \hline \end{array} \end{pmatrix}, \quad (2.118)$$

où \mathbf{G} , \mathbf{E} et \mathbf{EG} désignent les matrices suivantes

$$\boxed{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} V_G(R) & \mu_{GG}(R)E(t)V_0^1 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{GG}(R)E(t)V_0^1 & V_G(R)+E_1(R) & & 0 & 0 \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ 0 & 0 & & V_G(R)+E_N(R) & \mu_{GG}(R)E(t)V_N^{N+1} \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{GG}(R)E(t)V_N^{N+1} & V_G(R)+E_{N+1}(R) \end{pmatrix} \quad (2.119a)$$

$$\boxed{\mathbf{E}} = \begin{pmatrix} V_E(R) & \mu_{EE}(R)E(t)V_0^1 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{EE}(R)E(t)V_0^1 & V_E(R)+E_1(R) & & 0 & 0 \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ 0 & 0 & & V_E(R)+E_N(R) & \mu_{EE}(R)E(t)V_N^{N+1} \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{EE}(R)E(t)V_N^{N+1} & V_E(R)+E_{N+1}(R) \end{pmatrix} \quad (2.119b)$$

$$\boxed{\mathbf{EG}} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{EG}(R)E(t)V_0^1 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{EG}(R)E(t)V_0^1 & 0 & & 0 & 0 \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & \mu_{EG}(R)E(t)V_N^{N+1} \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{EG}(R)E(t)V_N^{N+1} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.119c)$$

La propagation temporelle des fonctions d'ondes nucléaires couplées s'effectue en utilisant le développement du propagateur potentiel décrit dans l'Appendice A.

Dans le calcul à trois dimensions, les couplages non-adiabatiques introduits par l'opérateur d'énergie cinétique sont également pris en compte par passage dans la base diagonale $\{g, u\}$. Puisque ces termes de couplage conservent le moment angulaire N , les changements de base (2.112) et (2.113) s'opèrent sur les fonctions nucléaires G et E de même N : $F_{G,N}$ et $F_{E,N}$.

Les distributions angulaire et énergétique des fragments peuvent s'obtenir d'une manière analogue à H_2^+ , en utilisant les projections $c_G(\varepsilon, \hat{k})$ et $c_E(\varepsilon, \hat{k})$ des fonctions nucléaires $F_G(\vec{R}, t)$ et $F_E(\vec{R}, t)$ sur les ondes planes sortantes diffusées dans la direction \hat{k} par les surfaces de potentiel G et E (voir système d'équations 2.99). Pour obtenir les probabilités associées aux fragments H^+ , il faut utiliser les projections sur l'état électronique

fondamental (corrélé à la limite $H^+ + D(1s)$), alors que celles associées à l'ion D^+ sont obtenues à l'aide des projections sur l'état excité. Une dernière différence provient du partage inégal de l'énergie cinétique entre les deux fragments, qui provient bien sûr des masses différentes des deux isotopes (voir approche 1D).

Chapitre 3

Effets d'interférence et contrôle de la dynamique de fragmentation

3.1 Introduction

Nous étudions dans ce chapitre l'effet de la superposition cohérente de deux harmoniques d'un même laser sur la probabilité de dissociation de l'ion moléculaire H_2^+ . La cohérence entre les deux harmoniques ω_f et $\omega_h = p\omega_f$ est maintenue tout au long de l'impulsion, ce qui signifie que leur déphasage φ est fixé. Les intensités radiatives I_f et I_h définissent les amplitudes des champs électriques E_f et E_h associées à ces deux couleurs

$$\vec{E}(t) = f(t) [E_f \cos(\omega_f t) + E_h \cos(\omega_h t + \varphi)] \hat{e}. \quad (3.1)$$

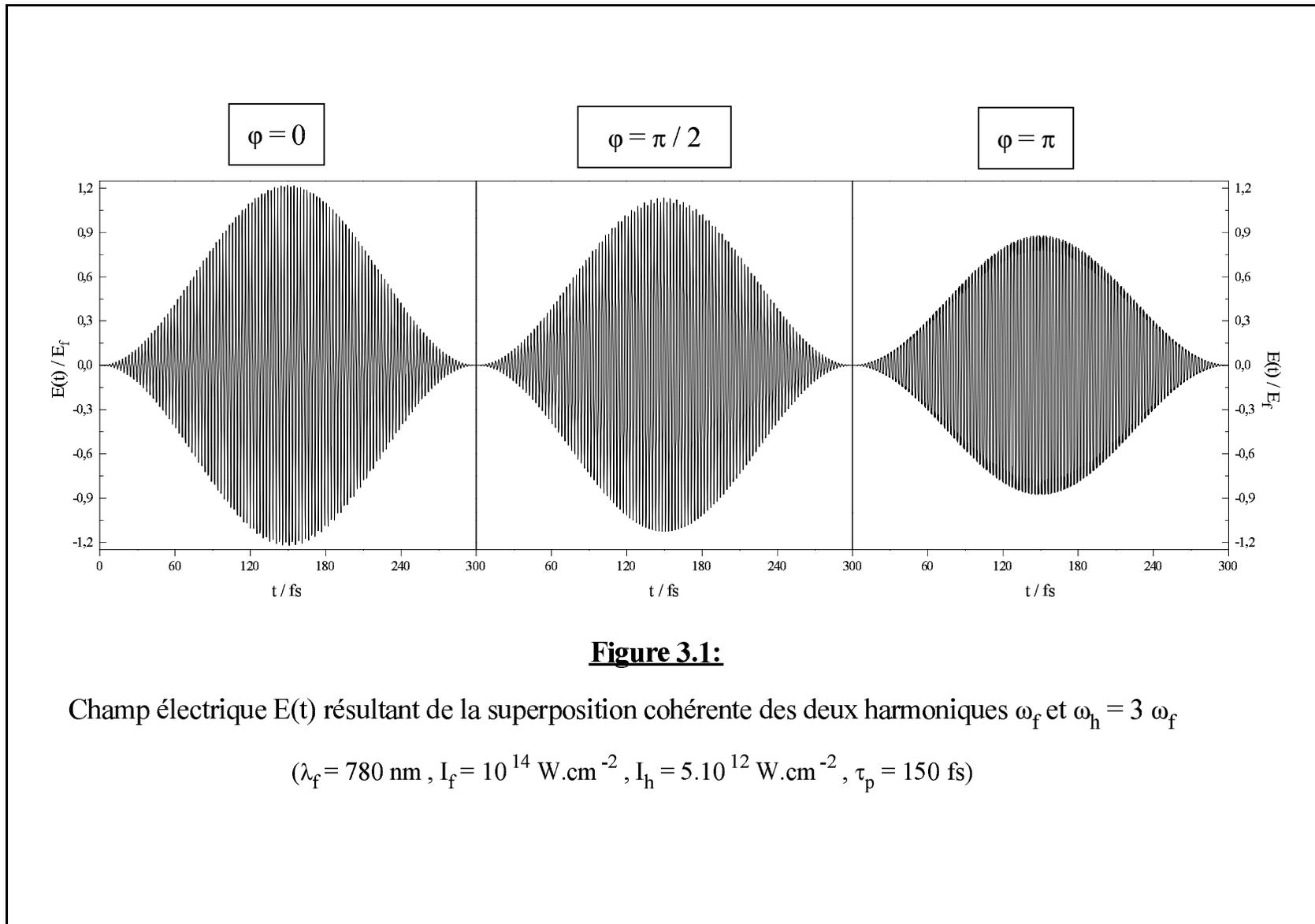
Nous nous intéressons en particulier au deuxième ($p = 2$) et au troisième ($p = 3$) harmoniques, qui sont les plus aisés à obtenir au laboratoire, par doublement ou triplement de l'harmonique fondamental. Nous avons supposé ici la même polarisation linéaire \hat{e} pour les deux couleurs, ainsi que la même enveloppe temporelle $f(t)$.

En fonction du déphasage φ , les maxima des oscillations décrivant chacun des deux champs électriques peuvent être décalés ou superposés dans le temps. Lorsqu'ils se superposent, il y a deux possibilités: ils sont soit de même signe, soit de signe opposé. Dans le premier cas, on observe un champ électrique total d'amplitude supérieure à celle de chaque harmonique, alors que dans le second l'amplitude globale est diminuée par rapport aux amplitudes de chacune des deux couleurs.

Pour le troisième harmonique $p = 3$, on observe la première possibilité lorsque $\varphi \equiv 0 [2\pi]$, alors que la seconde correspond au déphasage $\varphi \equiv \pi [2\pi]$. Cet effet de phase est illustré sur la figure 3.1 qui représente le champ électrique $E(t)$ pour les paramètres laser suivants: $I_f = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, $I_h = 5 \times 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$, $\lambda_f = 780 \text{ nm}$, $\lambda_h = 260 \text{ nm}$, lors d'une impulsion de largeur temporelle 150 fs. On constate sur ce cas particulier que l'amplitude maximale atteinte par le champ $E(t)$ au cours de l'impulsion est effectivement plus grande pour $\varphi = 0$ que pour $\varphi = \pi$.

En régime non-linéaire, on s'attend en général à ce que la dynamique moléculaire soit gouvernée par l'intensité radiative imposée au système. On s'attend donc par exemple à une augmentation de la probabilité de dissociation lorsque l'éclairement laser augmente (du moins pour les niveaux de vibration les plus bas, qui ne subissent pas de piégeage vibrationnel).

Dans le deuxième paragraphe de ce chapitre, nous nous appuierons sur plusieurs exemples combinant le premier et le troisième harmoniques ainsi que le premier et le second harmoniques pour montrer que, soumis à de telles impulsions, le système n'évolue



pas toujours dans le sens dicté par l'intuition. En effet, seul un modèle tenant compte des interférences quantiques entre les différents chemins de réaction est capable de décrire correctement la dissociation de l'ion moléculaire.

Dans le troisième paragraphe, nous utiliserons la dépendance en φ de la dynamique de fragmentation pour montrer qu'il est possible d'imposer à la molécule la voie asymptotique dans laquelle elle se dissocie. Nous expliquerons ce contrôle en termes de courbes habillées, en liaison avec les résultats décrits dans le deuxième paragraphe.

Les résultats présentés dans ces paragraphes 2 et 3 proviennent de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger à une dimension (voir chapitre 2). Nous supposons donc ici que l'ion moléculaire H_2^+ est aligné selon l'axe de polarisation du laser pendant toute la durée de l'impulsion. La validité de cette hypothèse, dont les fondements ont été discutés dans le paragraphe 4 du chapitre 2, est vérifiée dans les paragraphes 4 et 5 de ce chapitre à l'aide de résultats de calculs incluant la rotation moléculaire.

3.2 Modulation des probabilités de dissociation

Indépendamment de tout phénomène de cohérence, lorsqu'on superpose deux impulsions laser de longueurs d'onde distinctes on observe, en champ intense, un effet "coopératif" entre les deux couleurs. Dans le cas d'une superposition incohérente, le déphasage φ entre les deux harmoniques n'est pas fixé comme dans (3.1), puisqu'un photon de la seconde couleur possède un déphasage aléatoire (entre 0 et 2π) par rapport à un photon de la première couleur. Les seuls paramètres laser à prendre en compte sont alors les éclairagements laser I_f et I_h .

Dans le Tableau 3.1 sont reportées les probabilités de dissociation du niveau initial $v_o = 1$ de l'ion moléculaire H_2^+ , soumis à une impulsion laser de largeur 150 fs. On y trouve les probabilités de dissociation à une couleur pour la longueur d'onde du laser Titane-Saphire (780 nm) ainsi que pour ses deuxième (390 nm) et troisième (260 nm) harmoniques. Les probabilités de dissociation calculées pour une superposition *incohérente* de la longueur d'onde fondamentale avec l'un de ses harmoniques y sont également reportées. Elles ont été obtenues en moyennant la probabilité de dissociation *cohérente* sur l'intervalle $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Ces résultats indiquent clairement une très grande augmentation de la probabilité de dissociation de la molécule lorsqu'on ajoute les deux harmoniques par rapport aux probabilités à une couleur. Ceci est vérifié même lorsque l'harmonique possède une intensité

bien moins grande que celle de la radiation fondamentale.

Cette augmentation sensible des probabilités de dissociation s'explique par un effet de coopération entre les deux couleurs. En effet, la molécule peut se dissocier avec une certaine énergie asymptotique en échangeant à la fois des photons d'énergie $\hbar\omega_f$ et des photons d'énergie $\hbar\omega_h$ avec le champ laser. Si les chemins de réaction prépondérants ne faisaient intervenir que des échanges de photons $\hbar\omega_f$ ou $\hbar\omega_h$ séparément, la probabilité incohérente de dissociation serait égale à la somme des deux probabilités à une couleur.

λ_f/nm	$I_f/\text{W.cm}^{-2}$	λ_h/nm	$I_h/\text{W.cm}^{-2}$	P_d
780	1×10^{14}	—	—	0,45 %
—	—	390	3×10^{13}	0,04 %
780	1×10^{14}	390	3×10^{13}	49,99 %
780	1×10^{14}	—	—	0,45 %
—	—	260	5×10^{12}	2,22 %
780	1×10^{14}	260	5×10^{12}	10,13 %

Tableau 3.1: Probabilités de dissociation de H_2^+ .
($v_o = 1$, $\tau_p = 150$ fs)

On assiste ici à une augmentation du nombre de chemins réactionnels qui entrent en compétition pour mener à une voie de fragmentation donnée, puisqu'apparaissent des chemins faisant intervenir à la fois les photons de l'harmonique et les photons de la radiation fondamentale. Cette situation explique l'augmentation constatée au niveau des probabilités de photodissociation, et nous montre également que le domaine des champs intenses est a priori favorable au contrôle de la dynamique moléculaire par effet d'interférence entre chemins réactionnels.

Afin d'observer ces effets d'interférence, il est nécessaire de maintenir la cohérence entre les deux couleurs, et donc de fixer le paramètre φ . Ceci a déjà été réalisé expérimentalement [Muller *et al* 1990, Schumacher *et al* 1994a, Sheehy et DiMauro 1994] en champ laser intense, avec des impulsions d'une durée supérieure à la picoseconde.

Supposons que cette condition soit réalisée pour l'impulsion constituée par la superposition du premier et du troisième harmonique du laser Titane-Saphire, avec les intensités lumineuses de la Table 3.1. L'impulsion laser est alors sensiblement affectée par une variation du déphasage φ entre les deux couleurs (voir figure 3.1). La probabilité de

photodissociation de la molécule est, elle aussi, fonction de ce déphasage. Sa variation avec φ est représentée dans l'encadré (a) de la figure 3.2 pour le niveau initial $v_o = 0$. Les résultats des calculs non-perturbatifs de propagation sont indiqués par les symboles \square , alors que la courbe en trait continu représente la fonction

$$g(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \cos(n\varphi) , \quad (3.2)$$

obtenue en ajustant les paramètres P_n sur les résultats du calcul. La signification physique des différents coefficients P_n de l'équation (3.2) est décrite dans l'annexe B, qui démontre que la probabilité de dissociation peut effectivement se mettre sous la forme (3.2) dans le cas d'une superposition du premier et du troisième harmoniques. Le coefficient P_0 désigne alors la probabilité incohérente de dissociation. Les facteurs P_n pour $n \geq 1$ sont les "poids" respectifs des termes d'interférence entre chemins de réaction qui diffèrent par l'échange de n photons du troisième harmonique. La somme (3.2) a pu être limitée à quatre termes lors de l'ajustement de $g(\varphi)$. Les valeurs numériques des coefficients obtenus sont données dans le Tableau 3.2.

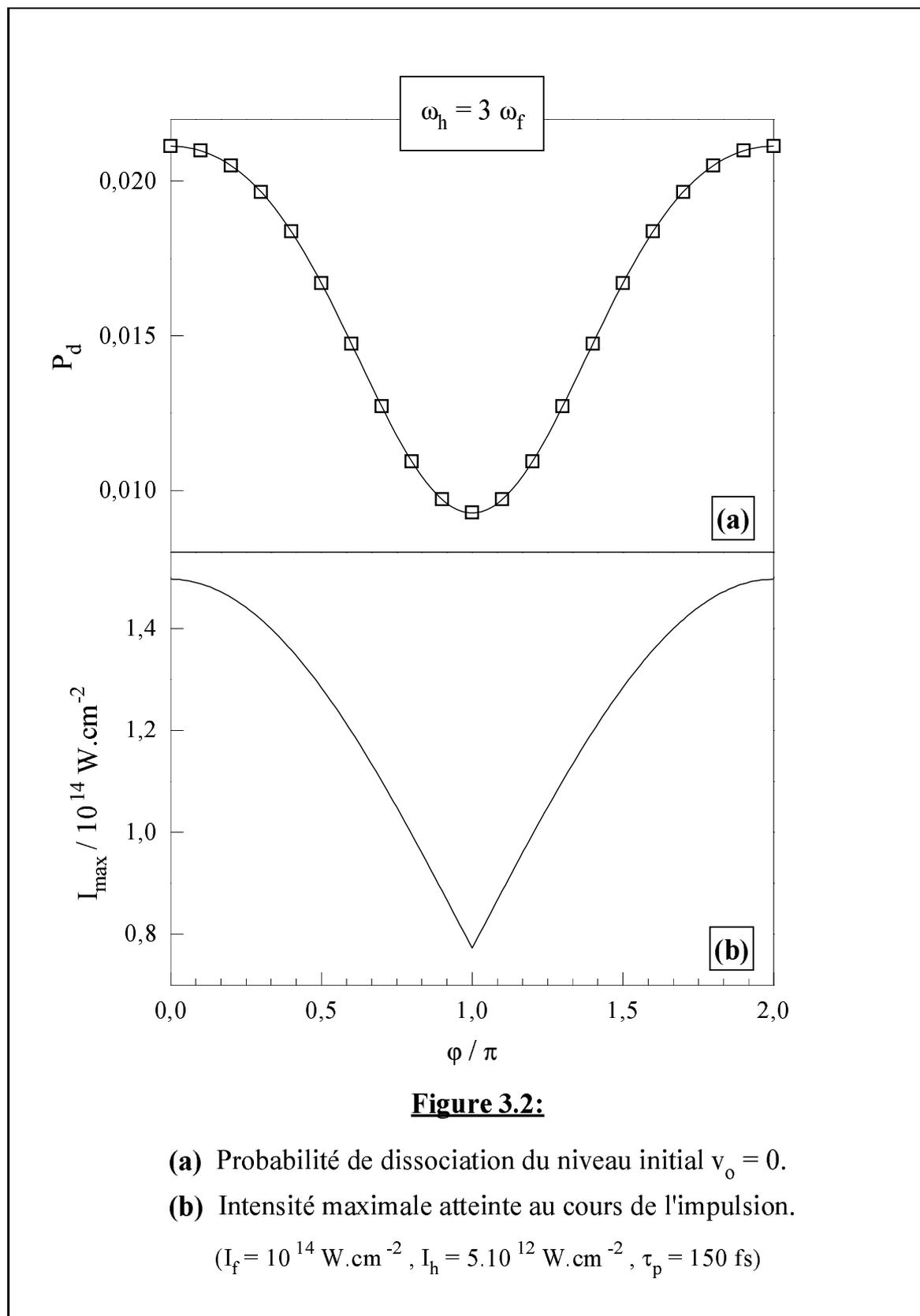
P_0	P_1	P_2	P_3
+0,01595	+0,00592	-0,00075	+0,00001

Tableau 3.2: Coefficients des termes d'interférence.

$$(v_o = 0, \lambda_f = 780 \text{ nm}, \lambda_h = 260 \text{ nm})$$

On constate la diminution rapide du poids P_n des termes d'interférence entre chemins qui diffèrent par l'échange de n photons du troisième harmonique. Bien que relativement faibles devant la probabilité incohérente P_0 , les facteurs d'interférence P_n ont une influence sur le processus de fragmentation, puisqu'ils expliquent la variation de la probabilité de dissociation ($0,93\% \leq P_d \leq 2,11\%$) avec le déphasage entre les deux couleurs.

L'encadré (b) de la figure 3.2 représente l'intensité maximale atteinte par le champ laser au cours de l'impulsion en fonction du déphasage φ . La probabilité de dissociation du niveau initial $v_o = 0$ évolue ici parallèlement à l'intensité du champ. Bien que les phénomènes d'interférence induisent une variation de cette probabilité totale de dissociation, ils ne bouleversent pas dramatiquement la dynamique du processus, puisqu'il est gouverné, dans ce cas particulier, par la valeur de l'intensité lumineuse imposée au système moléculaire.



Les résultats obtenus pour le niveau initial $v_o = 1$ sont en revanche beaucoup plus contrastés. La figure 3.3 représente, de manière similaire à la figure 3.2, la dépendance en φ de la probabilité de dissociation de cet état initial.

On constate ici que la probabilité *maximale* de dissociation est atteinte pour la valeur du déphasage qui correspond au *minimum* de l'intensité radiative.

Les poids P_n des différents termes d'interférence sont donnés dans le Tableau 3.3, accompagnés de la probabilité incohérente de dissociation P_0 .

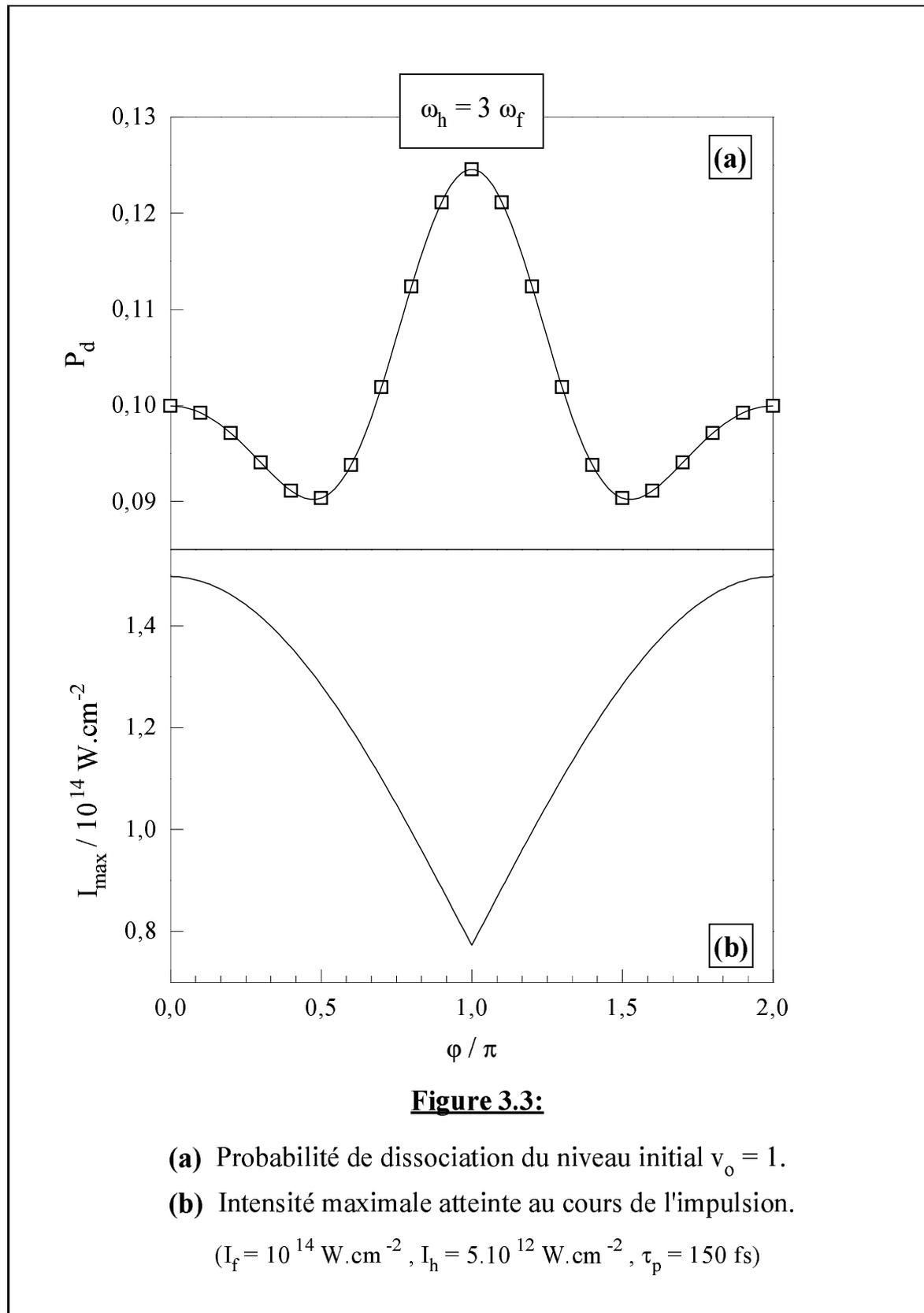
P_0	P_1	P_2	P_3	P_4
+0,10132	-0,01018	+0,01095	-0,00216	-0,00003

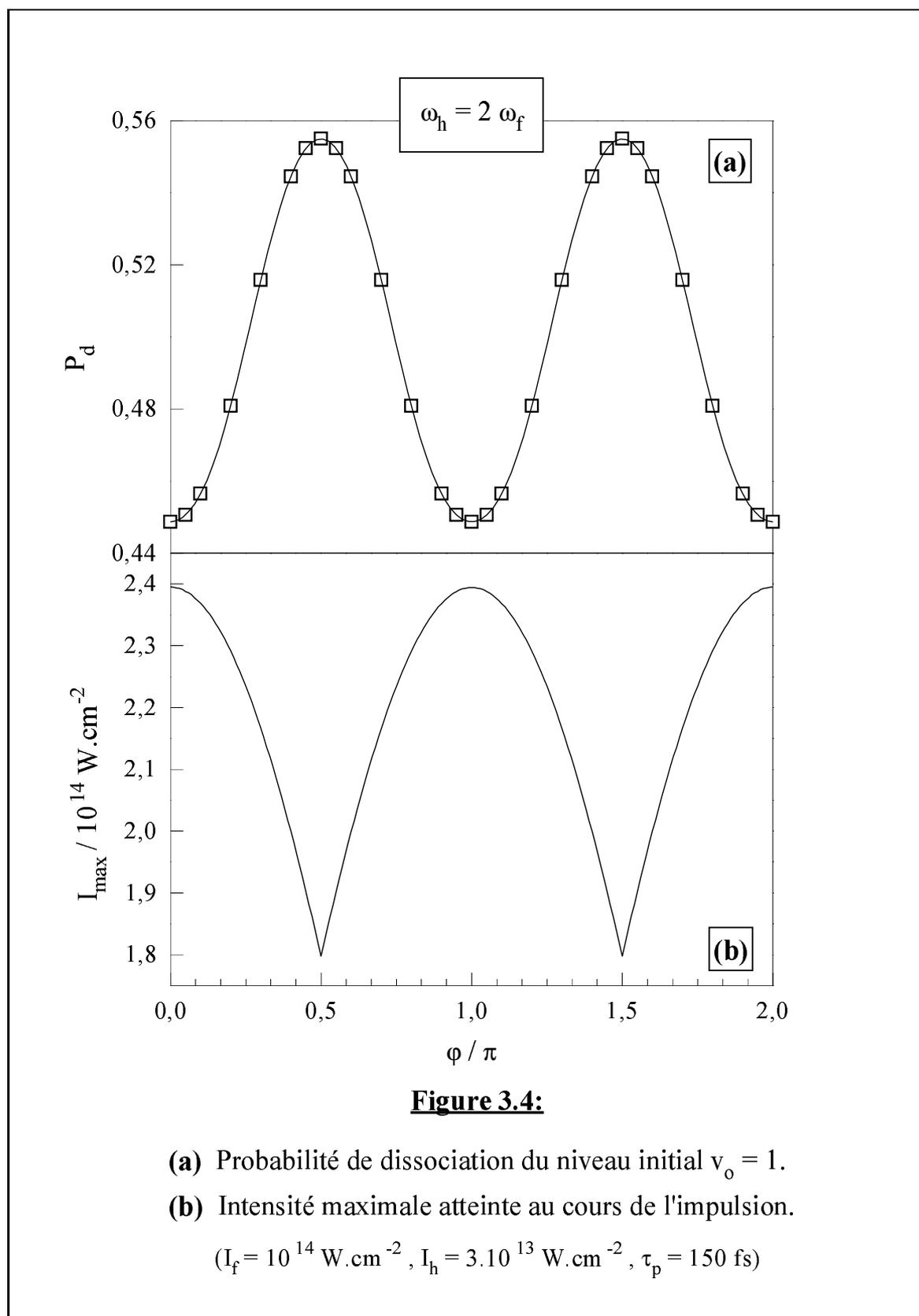
Tableau 3.3: Coefficients des termes d'interférence.
($v_o = 1$, $\lambda_f = 780$ nm, $\lambda_h = 260$ nm)

Bien que l'amplitude de ces coefficients d'interférence soit toujours faible devant la probabilité P_0 , ils parviennent à s'opposer efficacement à la tendance naturelle du système moléculaire soumis à une radiation monochromatique, qui est de présenter une dynamique évoluant parallèlement à l'éclairement laser. Sur la figure 3.3, on remarque que pour certaines valeurs du déphasage ($0 \leq \varphi \leq \pi/2$ ou $3\pi/2 \leq \varphi \leq 2\pi$), la probabilité de dissociation semble suivre la variation de l'intensité du champ laser. Les effets d'interférence entre les différents chemins réactionnels s'opposent à cette variation sur l'intervalle ($\pi/2 \leq \varphi \leq 3\pi/2$). On peut donc distinguer ici deux domaines de phase caractérisés par une dynamique de fragmentation différente.

En fait, il est possible de trouver des paramètres laser pour lesquels les effets d'interférence imposent une probabilité de dissociation qui évolue dans le sens contraire à l'intensité lumineuse sur l'ensemble du domaine de définition de φ . C'est le cas lors de la superposition de l'harmonique fondamental avec le second harmonique, pour les paramètres suivants: $I_f = 10^{14}$ W.cm⁻², $I_h = 3 \times 10^{13}$ W.cm⁻², $\lambda_f = 780$ nm, $\lambda_h = 390$ nm, avec une impulsion de largeur temporelle 150 fs. L'encadré (a) de la figure 3.4 représente la probabilité de dissociation du niveau initial $v_o = 1$ en fonction de φ pour une telle impulsion. L'encadré (b) de cette même figure représente l'intensité lumineuse maximale de l'impulsion en fonction de φ .

Dans le cas où les deux premiers harmoniques du laser sont superposés de manière cohérente, on observe une périodicité π pour la probabilité de dissociation de la molécule.





Cette périodicité, qui se retrouve également dans l'intensité maximale atteinte par le champ, peut s'expliquer à l'aide du modèle présenté dans l'annexe B. En effet, dans ce cas particulier, les règles de sélection imposent que seuls peuvent interférer, pour les probabilités totales, des chemins qui diffèrent par l'échange d'un nombre pair de photons du second harmonique. Dans ce cas, la somme (3.2) se limite aux entiers pairs, ce qui conduit à l'expression

$$g(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{2n} \cos(2n\varphi) , \quad (3.3)$$

et donne effectivement une périodicité π .

Les paramètres P_{2n} qui permettent un bon ajustement de $g(\varphi)$ (équation 3.3) sur les résultats du calcul des probabilités de dissociation sont donnés dans le Tableau 3.4.

P_0	P_2	P_4	P_6	P_8
+0,49987	-0,05407	+0,00196	+0,00093	+0,00001

Tableau 3.4: Coefficients des termes d'interférence.

($v_o = 1$, $\lambda_f = 780$ nm, $\lambda_h = 390$ nm)

On constate ici aussi la rapide diminution du poids des interférences entre chemins qui diffèrent par un grand nombre de photons du second harmonique.

Le problème de l'interprétation physique de ces résultats subsiste. Pour quelle raison la molécule se dissocie-t-elle plus facilement à faible qu'à forte intensité ? Une analyse détaillée, effectuée dans le prochain paragraphe, de la dynamique de fragmentation s'avère ici nécessaire pour comprendre ce comportement surprenant.

3.3 Contrôle de l'énergie des fragments

3.3.1 Combien de photons ?

Afin de déterminer précisément l'influence des phénomènes d'interférence sur la dynamique de la photodissociation, il est nécessaire de s'intéresser aux distributions en énergie cinétique des fragments. En effet, l'analyse de ces spectres révèle souvent de nombreux indices qui permettent de remonter au mécanisme du processus.

Les spectres d'énergie cinétique des protons issus de la photodissociation des deux niveaux initiaux auxquels nous nous sommes intéressés jusqu'à présent, $v_o = 0$ et $v_o = 1$, sont représentés sur la figure (3.5), pour la superposition des premier et troisième harmoniques avec les éclairages laser décrits dans la Table 3.1. Cette figure représente les spectres obtenus pour les déphasages $\varphi = \pi$, $\pi/2$ et 0 .

Le nombre minimum de photons requis pour dissocier ces deux niveaux initiaux avec la radiation fondamentale seule (780 nm) est $n_f = 2$, alors que la dissociation peut se produire par absorption d'un unique photon du troisième harmonique (260 nm).

Les spectres de la figure (3.5) consistent en une série de pics séparés de la moitié de l'énergie d'un photon fondamental ($\hbar\omega_f/2 = 0,8\text{ eV}$), puisque les deux fragments, H et H^+ , partagent équitablement l'énergie apportée en excès par la photoabsorption. Ces différents pics peuvent être étiquetés par le nombre *global* (n_f, n_h) de photons absorbés:

(I) : (2,0).

(II) : (3,0) dégénéré avec (0,1).

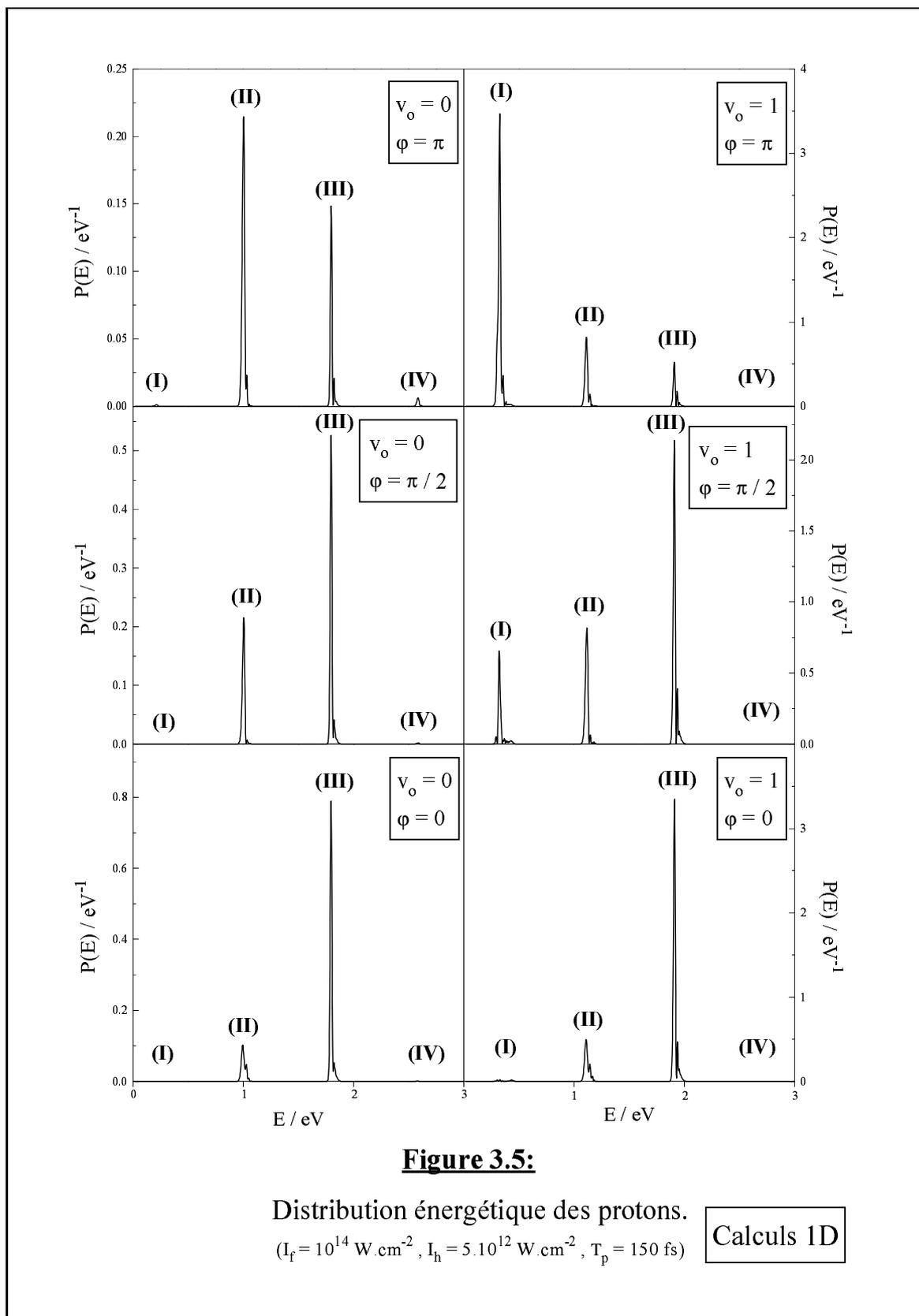
(III): (4,0) dégénéré avec (1,1).

(IV): (5,0) dégénéré avec (2,1).

La nomenclature que nous avons adoptée ici pour décrire les différentes voies de fragmentation ne doit pas faire oublier que chaque limite peut être atteinte en empruntant de nombreux chemins de dissociation, qui font intervenir absorptions aussi bien qu'émissions de photons des deux harmoniques.

On observe sur la figure 3.5, pour les deux états initiaux considérés, une forte prépondérance du pic de dissociation au-dessus du seuil (III) pour la valeur $\varphi = 0$ du déphasage. Le déphasage $\varphi = \pi$ semble au contraire privilégier les voies de dissociation qui correspondent à des limites moins énergétiques, en particulier pour le niveau initial $v_o = 1$, qui se dissocie alors principalement dans la voie (I), correspondant à un mécanisme de relâchement de la liaison chimique.

Les rapports de branchement entre ces différentes voies asymptotiques sont donnés dans le Tableau 3.5 sous forme de pourcentages. Une simple variation du déphasage entre les deux couleurs peut conduire ici à un changement dramatique de la dynamique de fragmentation: le mécanisme de la dissociation du niveau $v_o = 1$ est dicté par ce paramètre de phase.



Contrairement à ce que les études de dynamique à une couleur avaient montré, la voie de relâchement de la liaison **(I)** est favorisée ici pour la valeur du déphasage qui induit la plus petite intensité lumineuse, alors que les voies plus énergétiques de dissociation au-dessus du seuil sont favorisées pour la valeur de φ qui conduit à la plus forte intensité du champ.

v_o	φ	Voie de dissociation			
		(I)	(II)	(III)	(IV)
$v_o = 0$	π	0 %	66,3 %	31,7 %	2 %
	$\pi/2$	0 %	34 %	66 %	0 %
	0	0 %	19,7 %	80,3 %	0 %
$v_o = 1$	π	69,1 %	20,2 %	10,7 %	0 %
	$\pi/2$	17,6 %	26,5 %	55,9 %	0 %
	0	1,3 %	19,8 %	78,9 %	0 %

Tableau 3.5:

Rapports de branchement entre les différentes voies asymptotiques.
(Calculs 1D)

Les phénomènes d'interférence peuvent donc avoir une influence tout à fait fondamentale sur un processus réactif. Leurs effets sont difficiles à prévoir à priori, puisqu'ils peuvent aller à l'encontre de l'intuition habituelle. L'interprétation de la dynamique de dissociation passe donc ici par une analyse détaillée de l'interaction champ-molécule, qui peut être faite en utilisant le formalisme des courbes de potentiel habillées.

3.3.2 Interprétation par habillage des courbes de potentiel

Les différentes limites asymptotiques donnant naissance aux pics d'énergie cinétique **(I)**, **(II)** et **(III)** sont représentées sur le diagramme énergétique 3.6. Cette figure montre les courbes de potentiel habillées adiabaticquement par le champ (voir chapitres 1 et 2), obtenues en diagonalisant l'Hamiltonien de Floquet à deux couleurs pour les trois valeurs π , $\pi/2$ et 0 du déphasage du troisième harmonique.

Le résultat le plus marquant est ici la forte dépendance de l'adiabaticité des courbes de potentiel avec le déphasage entre les deux couleurs: les croisements entre courbes de potentiel de symétries g et u , qui correspondent au maximum d'efficacité des couplages

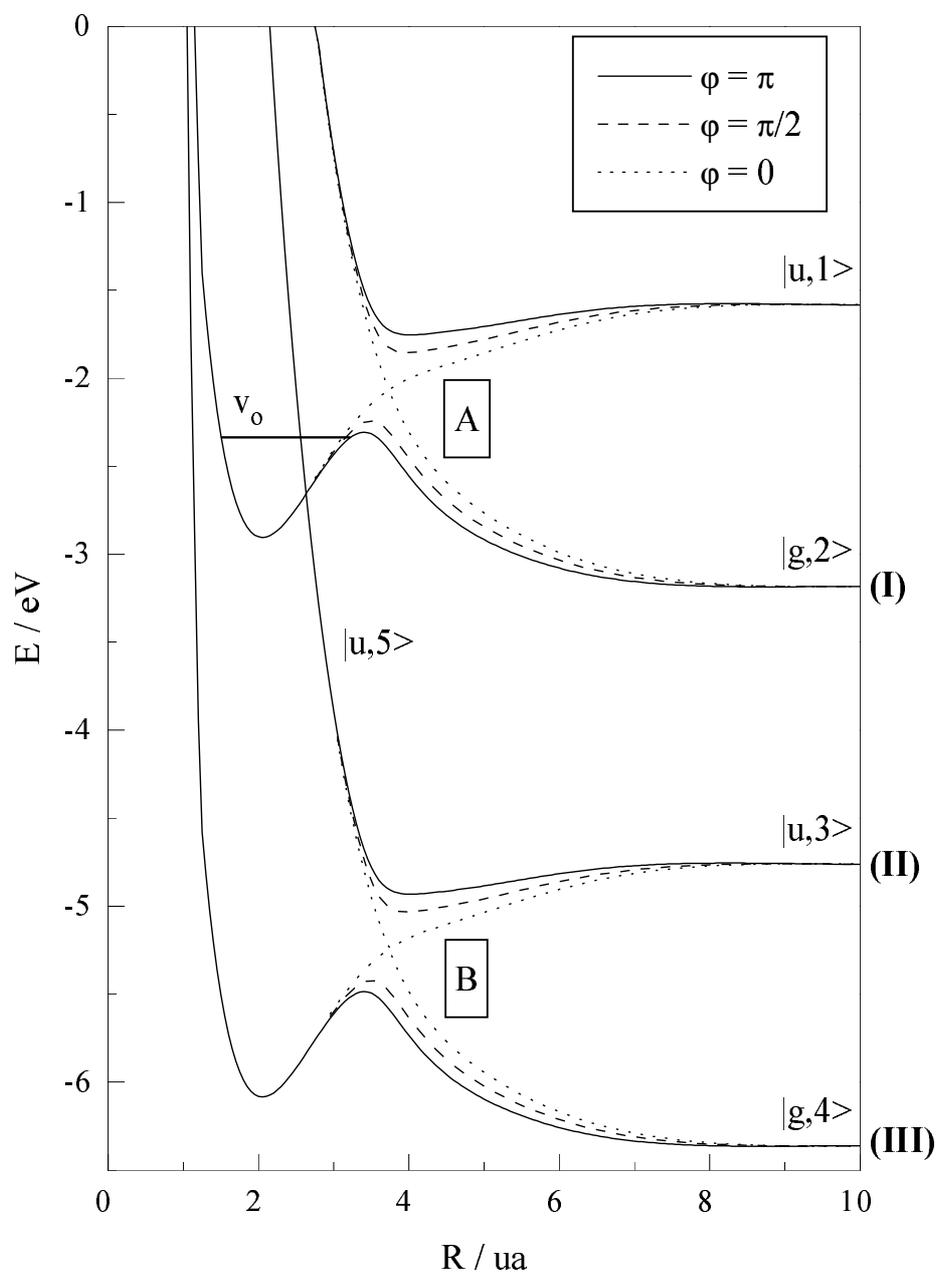


Figure 3.6:

Courbes habillées par les deux harmoniques ω_f et $\omega_h = 3 \omega_f$

$$(\lambda_f = 780 \text{ nm}, I_f = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}, I_h = 5.10^{12} \text{ W.cm}^{-2})$$

radiatifs, sont largement évités lorsque $\varphi = \pi$, alors que le déphasage $\varphi = 0$ conduit à des courbes où cette levée de dégénérescence n'est pas observable.

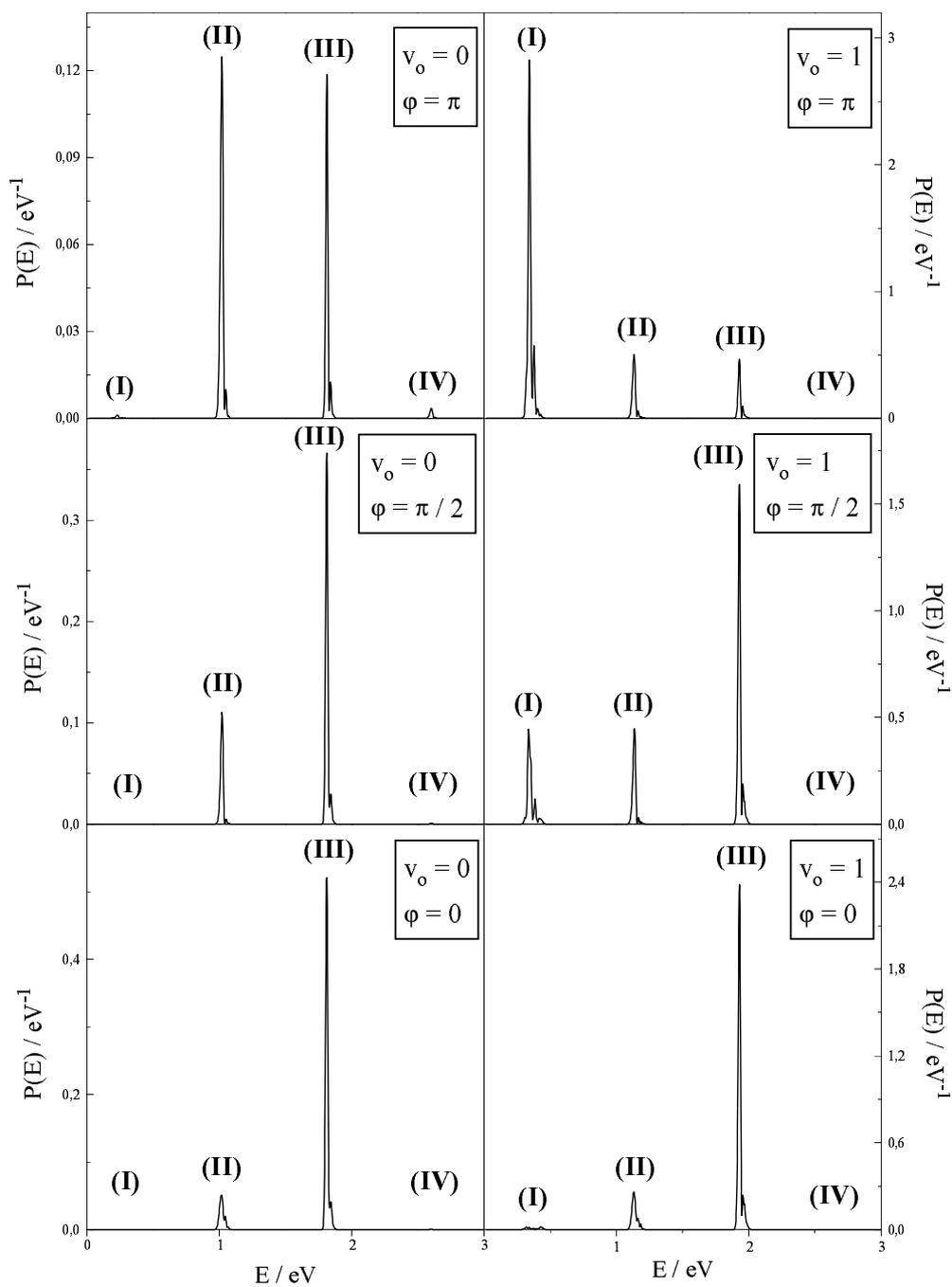
Pour les trois valeurs de φ , la levée de dégénérescence au niveau du croisement **A** est insuffisante pour permettre la dissociation du niveau initial $v_o = 0$ dans la voie **(I)**. La fragmentation de la molécule s'explique alors par un échange initial de $(5, 0) \equiv (2, 1)$ photons, qui conduit le système sur la courbe $|u, 5\rangle$. Aux environs du croisement **B**, deux possibilités s'offrent au système moléculaire: soit il franchit diabatement ce croisement pour atteindre finalement la limite **(III)**, soit il effectue un passage adiabatique vers la limite **(II)**. La compétition entre ces deux processus est en fait arbitrée par l'amplitude de la levée de dégénérescence en **B**. Un grand écart énergétique entre ces deux courbes, comme pour $\varphi = \pi$, conduit à une dissociation préférentielle dans la voie **(II)**, alors que le déphasage $\varphi = 0$ favorise le passage adiabatique vers **(III)**.

Le niveau initial $v_o = 1$, plus énergétique, est le siège d'une compétition entre d'autres mécanismes. La levée de dégénérescence en **A** est en effet suffisante pour permettre une forte dissociation dans la voie **(I)** lorsque $\varphi = \pi$. En revanche, pour la valeur $\varphi = 0$, une haute barrière de potentiel empêche le système de se dissocier par relâchement de la liaison. La dissociation se produit alors selon le même mécanisme que pour le niveau $v_o = 0$, par passage adiabatique du croisement **B** vers la limite **(III)**.

Cette interprétation des spectres énergétiques 3.5 en termes de courbes habillées est bien adaptée à la description des effets d'interférence, puisque ce modèle fait intervenir tous les chemins de réaction (même exotiques) que peut emprunter la molécule pour se dissocier.

Dans le cas $\varphi = 0$ présenté ici, nous avons pu diriger le système dans la voie asymptotique correspondant au mécanisme de dissociation au-dessus du seuil, alors que ce n'était pas le chemin de réaction privilégié sous une radiation monochromatique. Ceci montre qu'un choix judicieux des paramètres laser, et en particulier de φ , peut permettre une modification sensible de la dynamique des processus de fragmentation. Une approche fructueuse du contrôle de la réactivité moléculaire sous champ laser est donc possible par utilisation de ces effets d'interférence.

Il reste cependant à s'affranchir du modèle à une dimension que nous avons conservé jusqu'à présent pour des raisons de simplicité, et à s'assurer que le contrôle obtenu ici survit à l'introduction de la rotation moléculaire dans nos simulations numériques. L'utilisation d'un développement de la fonction d'onde moléculaire sur une base d'harmoniques sphériques (voir chapitre 2) nous a permis d'effectuer des calculs où aucun degré

**Figure 3.7:**

Distribution énergétique des protons.

 $(I_f = 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}, I_h = 5 \cdot 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}, T_p = 150 \text{ fs})$

Calculs 3D

de liberté n'était figé. Les résultats obtenus pour les spectres d'énergie cinétique sont donnés sur la figure 3.7, et les valeurs des rapports de branchement entre les différentes voies de dissociation sont reportées dans le Tableau 3.6.

v_o	φ	<i>Voie de dissociation</i>			
		(I)	(II)	(III)	(IV)
$v_o = 0$	π	0,7 %	56,5 %	41,2 %	1,6 %
	$\pi/2$	0 %	25,2 %	74,8 %	0 %
	0	0 %	14,9 %	85,1 %	0 %
$v_o = 1$	π	74,2 %	15 %	10,8 %	0 %
	$\pi/2$	24 %	19 %	57 %	0 %
	0	2,1 %	15,6 %	82,3 %	0 %

Tableau 3.6:

Rapports de branchement entre les différentes voies asymptotiques.
(Calculs 3D)

La comparaison des figures 3.5 et 3.7 démontre la très bonne description qualitative que donne un modèle à une dimension pour la dissociation en champ laser intense. Une comparaison plus précise des valeurs numériques (voir Tables 3.5 et 3.6) révèle bien entendu un certain désaccord entre les deux modèles, mais l'inclusion de la rotation moléculaire ne modifie pas ici la dynamique des processus. Une description plus détaillée des effets de rotation est effectuée dans le paragraphe suivant, qui s'intéresse à l'alignement observé expérimentalement pour les fragments de la dissociation [Codling et Frasinski 1993] dans le cas d'une impulsion excitatrice monochromatique. L'effet d'une superposition cohérente de deux harmoniques sur les distributions angulaires des fragments sera étudié dans le cinquième paragraphe.

3.4 Alignement par absorption multiphotonique

De nombreuses expériences ont montré que les impulsions laser intenses de *polarisation linéaire* induisent une dissociation très anisotrope des ions moléculaires. En effet, on ne détecte une présence notable de fragments que dans la direction de l'axe de polarisation \hat{e} . Ce résultat a été expliqué récemment par deux études expérimentales

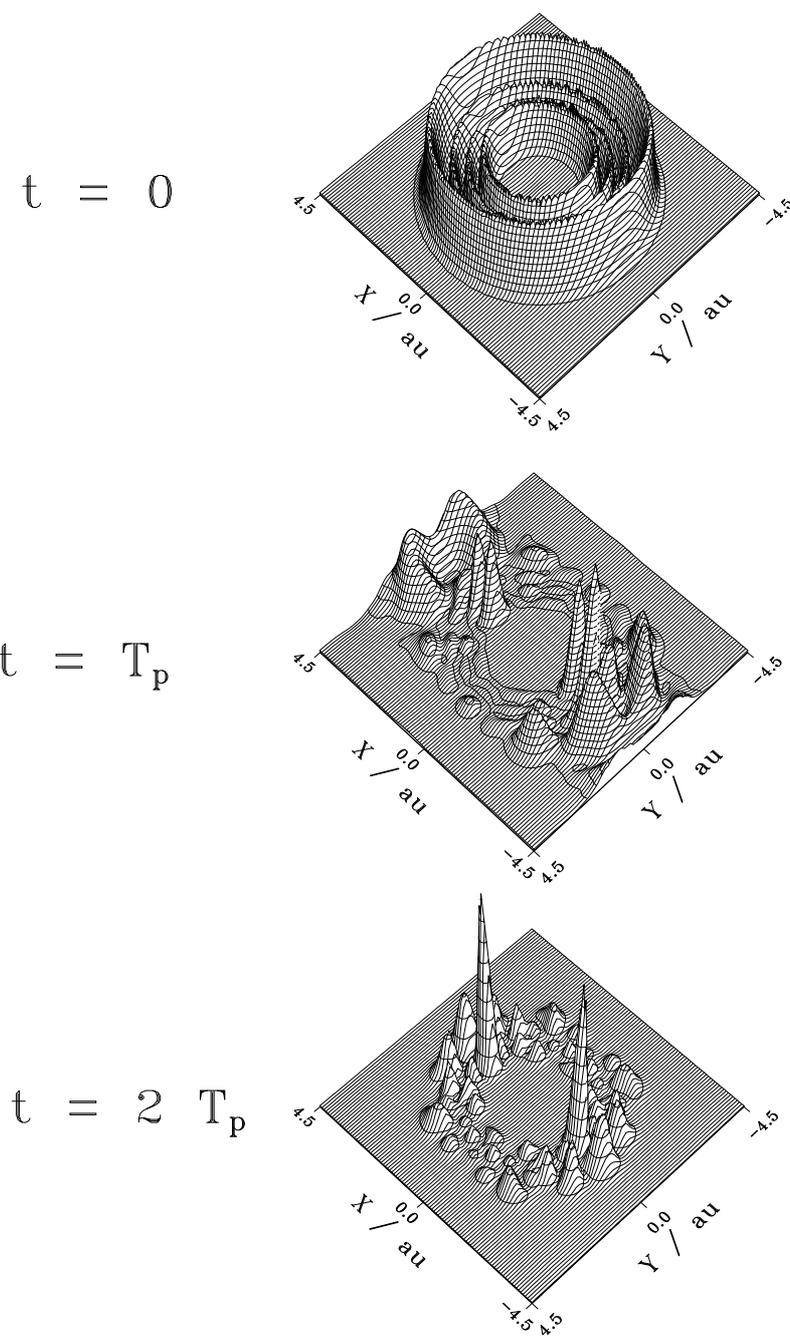


Figure 3.8:

Alignement du paquet d'onde nucléaire

($\lambda = 780$ nm, $I = 10^{14}$ W.cm $^{-2}$, $T_p = 150$ fs)

[Normand *et al* 1992, Strickland *et al* 1992] qui ont démontré que le champ électrique force les molécules à s'aligner selon \hat{e} , même si la durée de l'impulsion est très inférieure à la période de rotation moléculaire. Elles ont également montré l'insuffisance d'une explication basée sur la comparaison des sections efficaces différentielles de dissociation des molécules parallèles à \hat{e} et orthogonales à \hat{e} .

Dans un premier temps, ce résultat a permis aux théoriciens de développer des modèles *unidimensionnels* négligeant l'influence de la rotation moléculaire sur la dynamique de fragmentation (voir chapitre 2). Cependant, afin de mieux comprendre comment interviennent les transferts de moment angulaire entre le champ radiatif et la molécule, il s'est avéré nécessaire d'inclure les degrés de libertés rotationnels dans les calculs non-perturbatifs. Dans ce paragraphe, notre intérêt se porte sur la compréhension du phénomène d'alignement, et nous nous restreignons donc à des impulsions monochromatiques pour simplifier.

La visualisation du paquet d'onde nucléaire de la molécule à différentes dates au cours d'une impulsion permet de suivre la rotation moléculaire en temps réel. La figure 3.8 représente le module carré de ce paquet d'onde avant, au sommet, et à la fin d'une impulsion d'une durée totale 300 fs. La molécule est initialement dans un état rovibrationnel totalement isotrope ($v_o = 3$, $N_o = 0$, $M_o = 0$), et elle est soumise à un champ laser de longueur d'onde $\lambda = 780$ nm et d'intensité 10^{14} W.cm⁻². Au milieu de cette impulsion ($t = 150$ fs), on constate que la molécule s'est déjà orientée parallèlement à \hat{e} (axe X de la figure), et que les fragments sont émis préférentiellement dans cette même direction. La photographie effectuée à la fin de l'impulsion ($t = 300$ fs) indique que les molécules qui ne se sont pas dissociées sont également alignées. On constate donc un bon accord qualitatif entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques: l'anisotropie constatée au niveau de la distribution angulaire des fragments résulte bien de l'alignement forcé des molécules.

L'analyse détaillée de la dépendance en intensité de ces distributions angulaires permet d'expliquer ce phénomène avec des arguments quantiques. La figure 3.9 représente les distributions angulaires des protons issus de la photodissociation de H₂⁺ en champ fort, pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse. L'état initial de la molécule diffère du cas précédent par le niveau de rotation impair $N_o = 1$. Cette figure démontre l'augmentation de l'alignement des fragments dans la direction de l'axe \hat{e} ($\theta = 0^\circ$ ou $\theta = 180^\circ$) lorsque l'éclairement laser augmente. Cet alignement est bien plus prononcé que pour une transition $\Sigma - \Sigma$ à un photon en champ faible, dont les distributions angulaires, également représentées sur la figure 3.9, sont caractérisées par une enveloppe en $\cos^2(\theta)$.

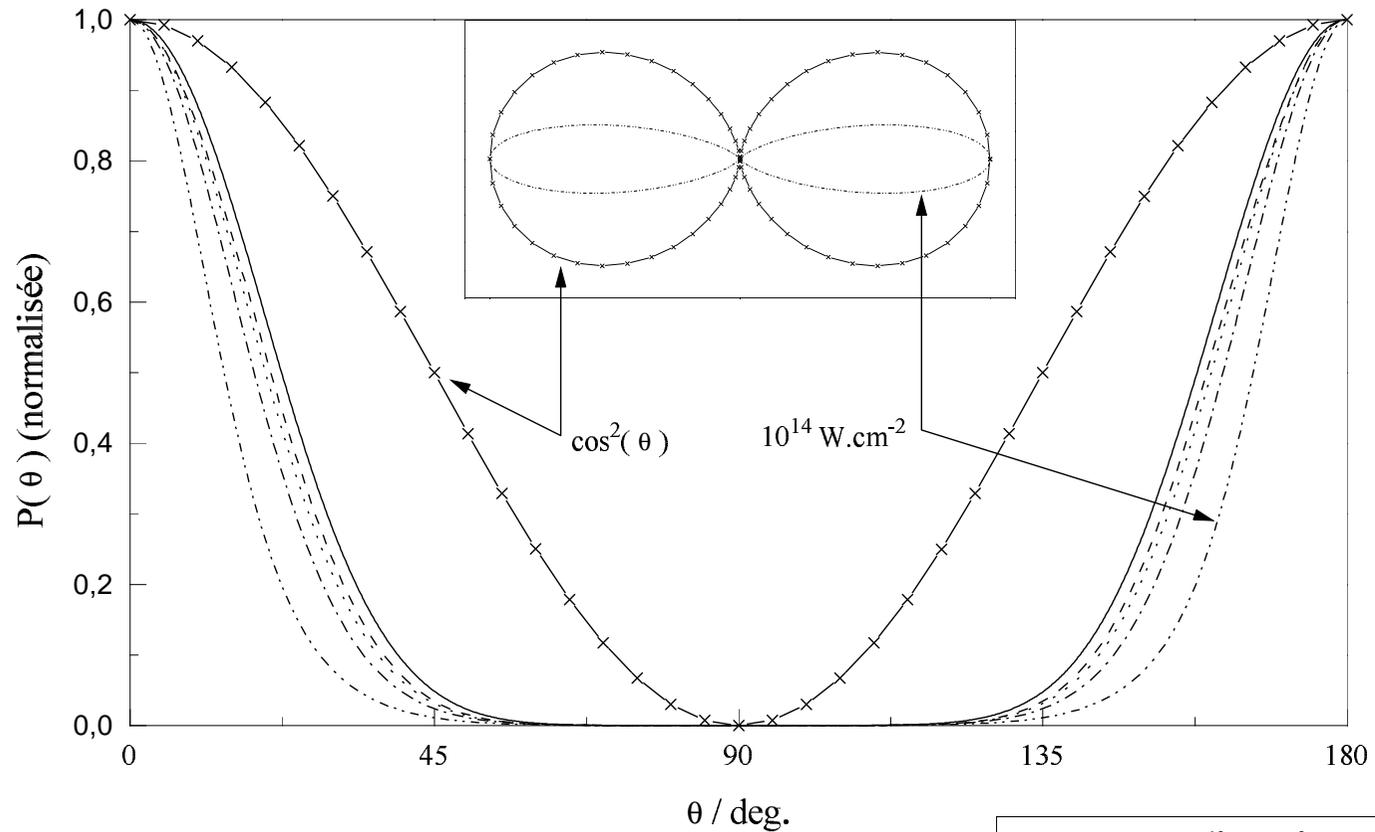
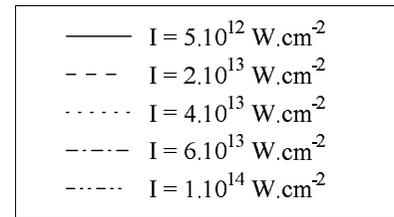
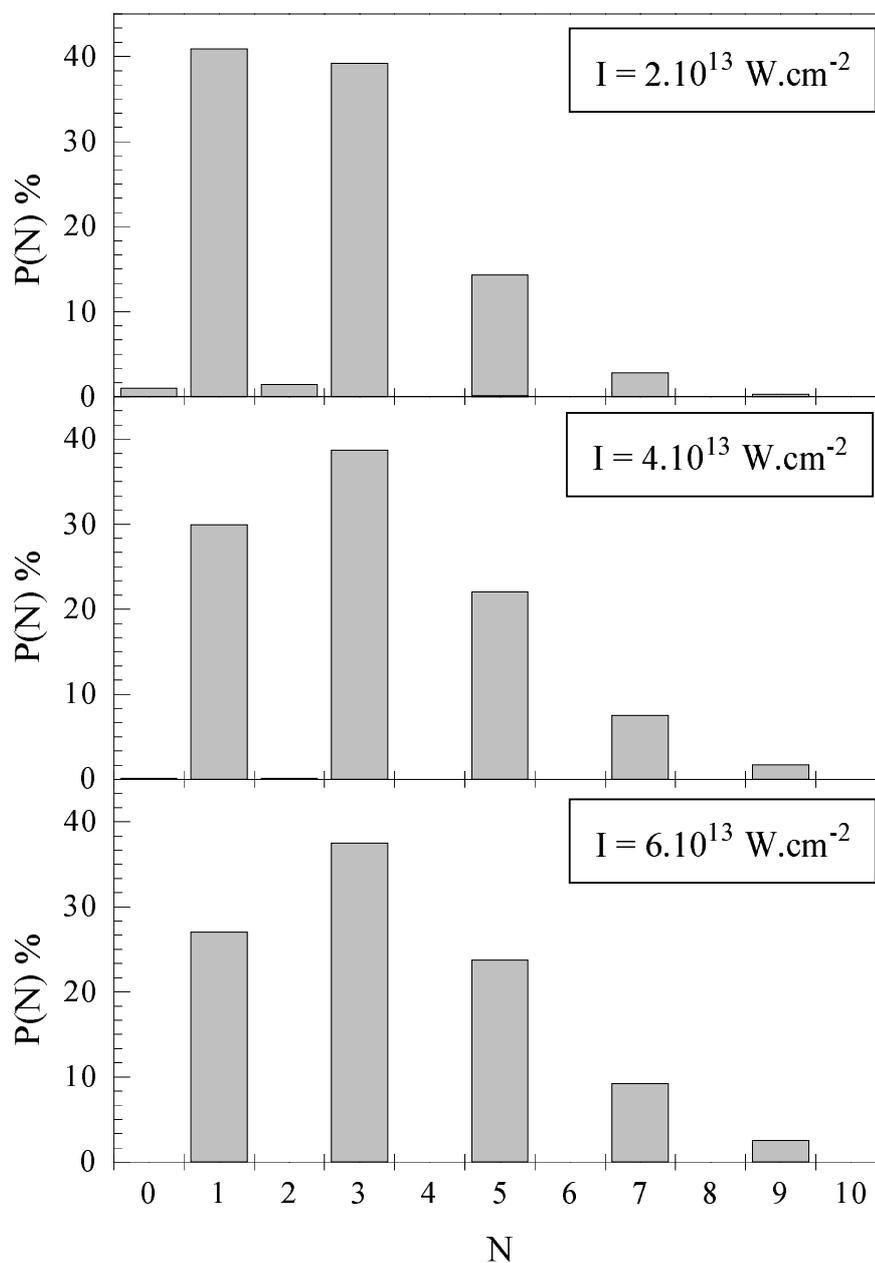


Figure 3.9:
Distributions angulaires des protons
($\lambda = 780 \text{ nm}$, $\tau_p = 150 \text{ fs}$, $v_o = 3$, $N_o = 1$, $M_o = 0$)



**Figure 3.10:**

Distribution rotationnelle de la partie dissociative du paquet d'onde

($\lambda = 780 \text{ nm}$, $\tau_p = 150 \text{ fs}$, $\nu_o = 3$, $N_o = 1$, $M_o = 0$)

L'analyse asymptotique de la partie dissociative du paquet d'onde permet de déterminer la contribution de chaque harmonique sphérique Y_{N,M_0} à la probabilité totale de dissociation. Avec les impulsions laser qui conduisent aux distributions angulaires de protons représentées sur la figure 3.9, H_2^+ se dissocie essentiellement dans la première voie ouverte, qui est la voie baptisée **(I)** précédemment. Elle correspond à un bilan global d'absorption de deux photons de 780 nm, et est donc de symétrie électronique g . Ceci est confirmé par la décomposition du paquet d'onde présentée sur la figure 3.10, qui montre que seules les composantes de moment angulaire impair (parité associée à la symétrie g) contribuent à la dissociation. On a ici une idée de la quantité de moment angulaire que le champ transmet à la molécule. Par ailleurs, on remarque que plus l'intensité laser est forte, plus la dynamique de fragmentation implique de grands moments angulaires N , avec une projection M restant fixée à la valeur initiale M_0 généralement petite. Ces états correspondent à des harmoniques sphériques de plus en plus "piquées" sur l'axe de quantification \hat{e} . Le phénomène d'alignement peut donc s'expliquer par un *pompage rotationnel* vers des états de grand moment angulaire.

3.5 Asymétrie des distributions angulaires

Lorsqu'on superpose deux harmoniques de manière cohérente, le deuxième paragraphe de ce chapitre nous a montré qu'on observe une modulation de la probabilité totale de dissociation avec le déphasage entre les deux couleurs. Cette variation se retrouve bien entendu au niveau des densités angulaires de probabilité. Cependant, un effet plus intéressant peut être obtenu lorsqu'il s'agit de deux harmoniques de parités différentes, car on peut alors briser la symétrie du champ électrique $\vec{E}(t)$ pour certaines valeurs du déphasage. La figure 3.11 représente le champ électrique associé à une impulsion laser de largeur 150 fs constituée par la superposition cohérente d'une radiation fondamentale ($\lambda_f = 780$ nm, $I_f = 4.10^{13}$ W.cm⁻²) et de son second harmonique ($\lambda_h = 390$ nm, $I_h = 4.10^{12}$ W.cm⁻²). Pour les valeurs $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi$ on constate une forte asymétrie du champ résultant, dont l'amplitude atteint sa valeur maximale dans des directions opposées. En revanche, pour $\varphi = \pi/2$, les contributions positives et négatives de $\vec{E}(t)$ s'équilibrent et la symétrie du champ est rétablie.

Ce phénomène est responsable de l'asymétrie que l'on observe dans les distributions angulaires à deux couleurs. Sur la figure 3.12, on voit la probabilité d'émettre un proton dans la direction θ lorsque le système moléculaire H_2^+ est soumis à chacun des trois champs laser représentés sur la figure 3.11. Le déphasage $\varphi = 0$ favorise l'émission directe des ions

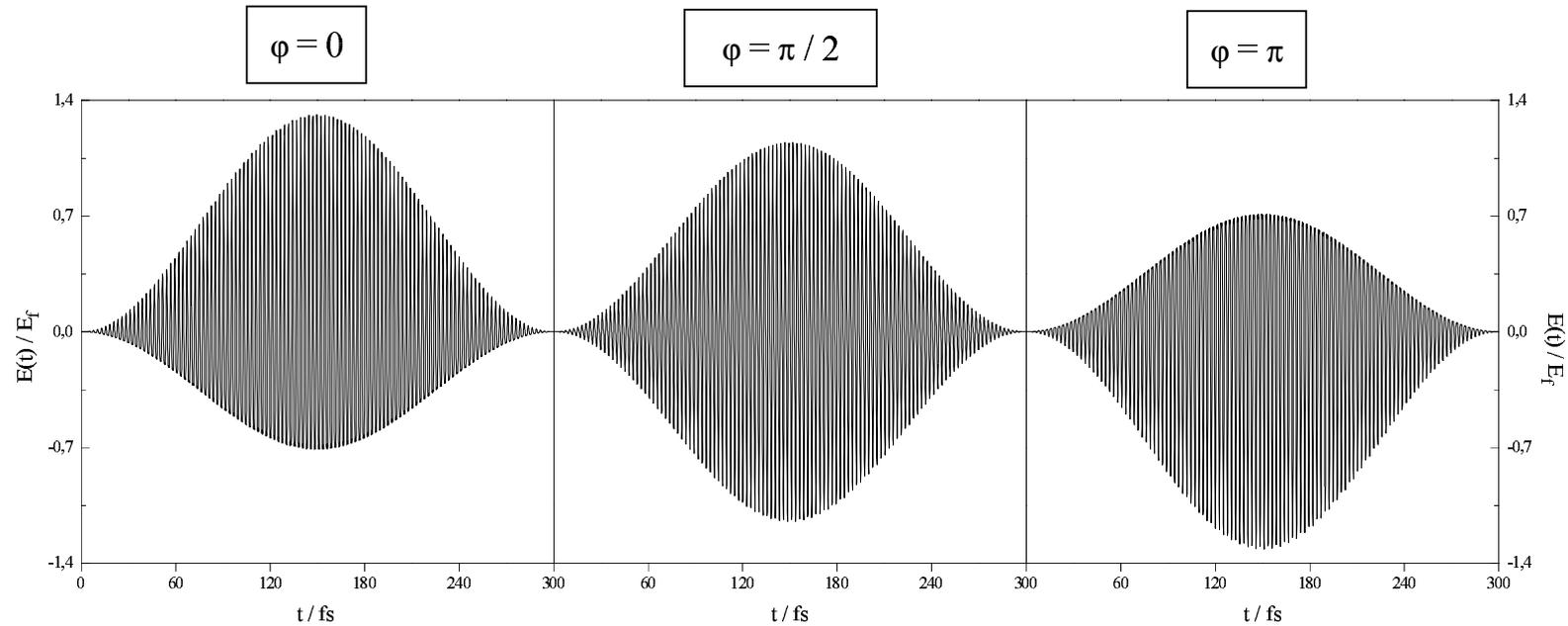
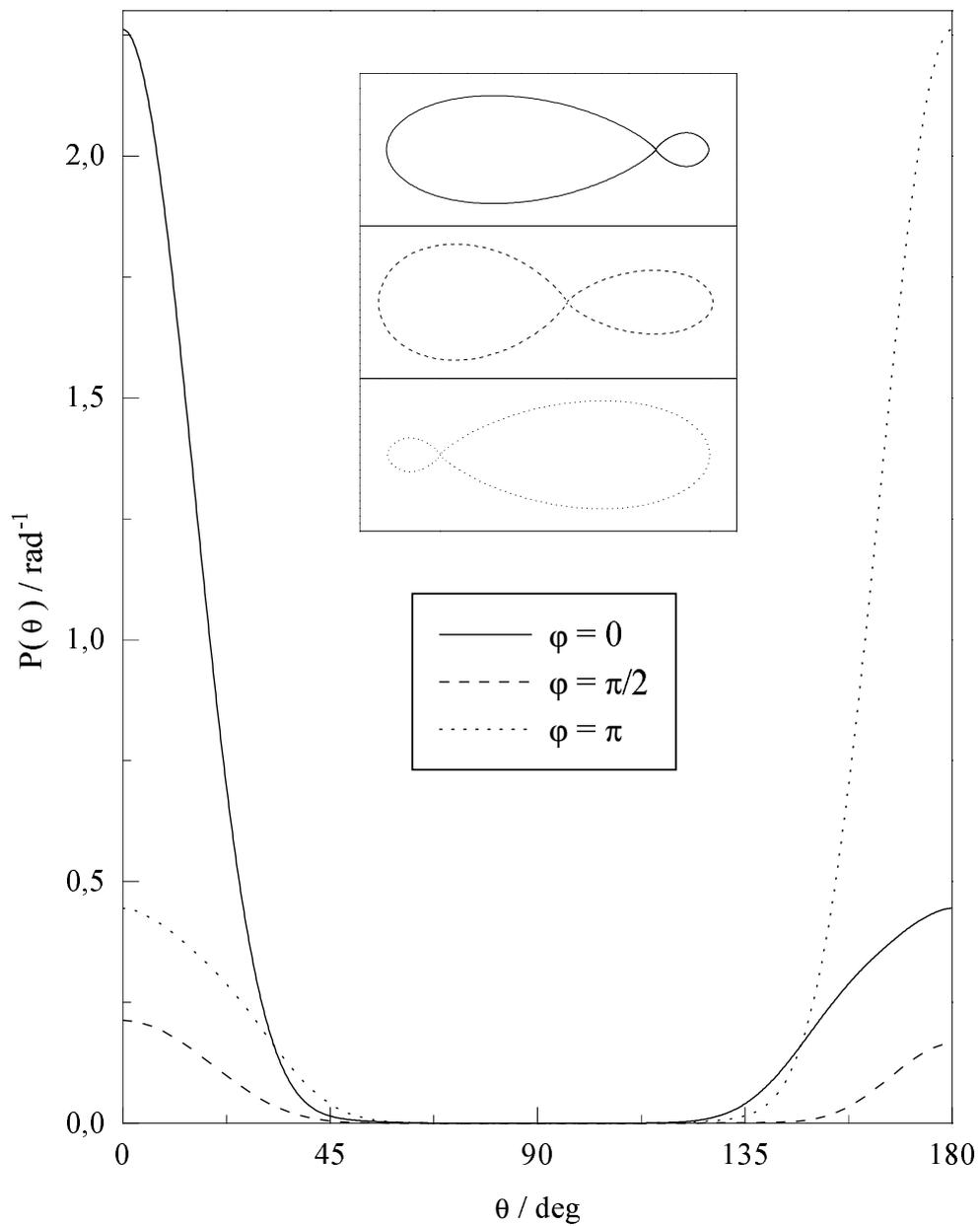


Figure 3.11:

Champ électrique $E(t)$ résultant de la superposition cohérente des deux harmoniques ω_f et $\omega_h = 2 \omega_f$

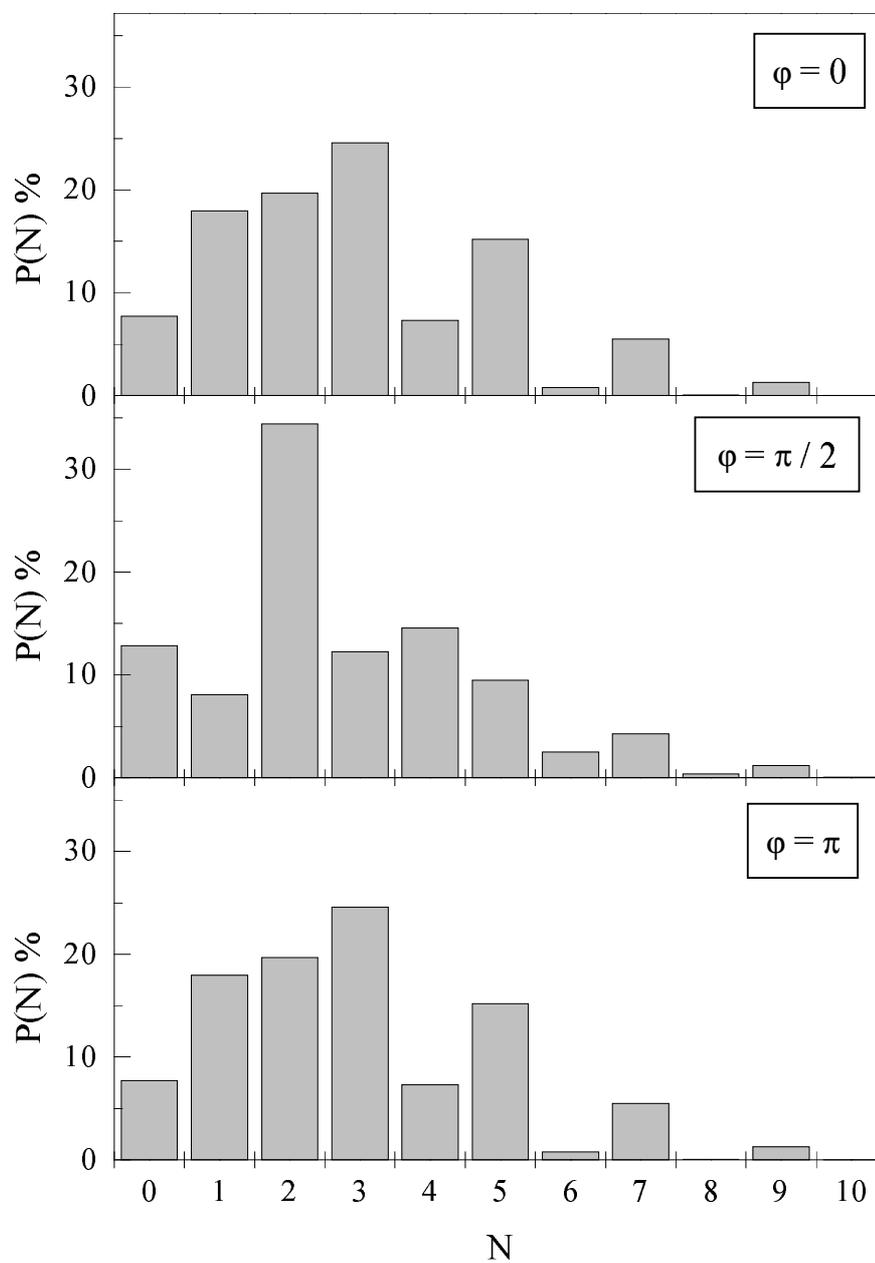
$$(\lambda_f = 780 \text{ nm}, I_f = 4.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}, I_h = 4.10^{12} \text{ W.cm}^{-2}, \tau_p = 150 \text{ fs})$$

**Figure 3.12:**

Distribution angulaire des protons.

$(\lambda_f = 780 \text{ nm}, \lambda_h = 390 \text{ nm}, I_f = 4.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}, I_h = 4.10^{12} \text{ W.cm}^{-2})$

$(v_o = 3, N_o = 1, M_o = 0)$

**Figure 3.13:**

Distribution rotationnelle de la partie dissociative du paquet d'onde

$$(\lambda_f = 780 \text{ nm}, \lambda_h = 390 \text{ nm}, I_f = 4.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}, I_h = 4.10^{12} \text{ W.cm}^{-2})$$

$$(v_o = 3, N_o = 1, M_o = 0)$$

vers le détecteur ($\theta = 0^\circ$) par rapport à l'émission indirecte (c'est-à-dire dans la direction opposée $\theta = 180^\circ$). En revanche, pour $\varphi = \pi/2$, l'asymétrie entre les probabilités directe et indirecte est réduite, ce qui va dans le sens du rétablissement de la symétrie du champ laser de la figure 3.11. Les probabilités angulaires, comme les probabilités totales, ne suivent pas toujours le comportement du champ classique. Il est impossible de réduire notre interprétation à une simple comparaison avec la forme de l'impulsion puisque, d'un point de vue quantique, l'explication de cette asymétrie est liée à des phénomènes d'interférence. Ce sont les termes d'interférence dûs à la présence simultanée de chemins réactionnels conduisant à la symétrie électronique g et à la symétrie u qui expliquent ce phénomène. En effet, dans le cas de la superposition du premier et du second harmonique d'un laser, la molécule peut se dissocier avec une même énergie asymptotique dans des voies possédant ces deux symétries électroniques. Les voies g sont associées aux moments angulaires N impairs alors que les voies u le sont aux moments pairs. Les symétries globales des paquets d'onde dissociatifs sortant dans ces voies g et u dégénérées sont donc identiques, ce qui permet d'observer des interférences dans les distributions angulaires des fragments. En appelant $c_g(\varepsilon, \hat{k})$ et $c_u(\varepsilon, \hat{k})$ les amplitudes de probabilité de dissociation à l'énergie ε dans la direction \hat{k} avec les symétrie g et u respectivement, la probabilité (voir chapitre 2) d'émettre un proton dans la direction \hat{k} s'écrit

$$P(\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) + c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon . \quad (3.4)$$

D'autre part, la symétrie des harmoniques sphériques est dictée par la parité de N (voir équation 2.105). La probabilité d'émettre un proton dans la direction opposée $-\hat{k}$ s'écrit donc

$$P(-\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) - c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon . \quad (3.5)$$

La décomposition de la fonction d'onde de H_2^+ en terme d'ondes partielles N (voir figure 3.13) révèle l'origine interférentielle du phénomène d'asymétrie. Bien que la molécule se dissocie toujours essentiellement dans la voie (**I**), les moments angulaires N pairs *et* impairs contribuent à la fragmentation. Contrairement au cas monochromatique de la figure 3.10, on assiste, pour une énergie de dissociation donnée, à un mélange $g - u$. Ce mélange est responsable de l'asymétrie que l'on observe dans les distributions angulaires à deux couleurs, *via* le terme croisé $2 \mathcal{R}e (c_g^*(\varepsilon, \hat{k}) c_u(\varepsilon, \hat{k}))$ qui différencie les équations (3.4) et (3.5).

Une analyse détaillée de la dépendance en phase des différents termes du module carré de l'équation (3.4) permet de prévoir certaines modifications subies par les distributions angulaires des fragments lorsqu'on change le paramètre φ . En particulier, on

peut montrer (voir Appendice B) qu'ajouter π à la variable φ revient à “renverser” les distributions angulaires en envoyant directement sur le détecteur les ions qui partaient dans la direction opposée et *vice versa*.

La superposition cohérente de deux harmoniques d'un laser permet donc de manipuler la dynamique de dissociation avec une meilleure sélectivité qu'avec des impulsions monochromatiques, puisqu'on peut imposer non-seulement une direction, mais aussi un sens d'émission privilégié pour les fragments.

Chapitre 4

Sélectivité isotopique par photodissociation de HD^+

4.1 Introduction

Nous étudions dans ce chapitre la photodissociation de HD^+ . Nous nous intéresserons tout d'abord à la dynamique de fragmentation de cet ion hétéronucléaire lorsqu'il est soumis à une impulsion laser monochromatique. Nous chercherons surtout à comprendre l'origine des différences de comportement entre les deux dérivés H_2^+ et HD^+ .

Dans le troisième paragraphe, nous utiliserons la méthode du contrôle cohérent pour différencier les deux premières voies asymptotiques de dissociation, qui sont corrélées aux limites $\text{H}^+ + \text{D}(1s)$ et $\text{H}(1s) + \text{D}^+$. Nous nous limiterons à la superposition des deux premiers harmoniques d'un même laser, afin de proposer un scénario qui permette de séparer les protons des deutérons.

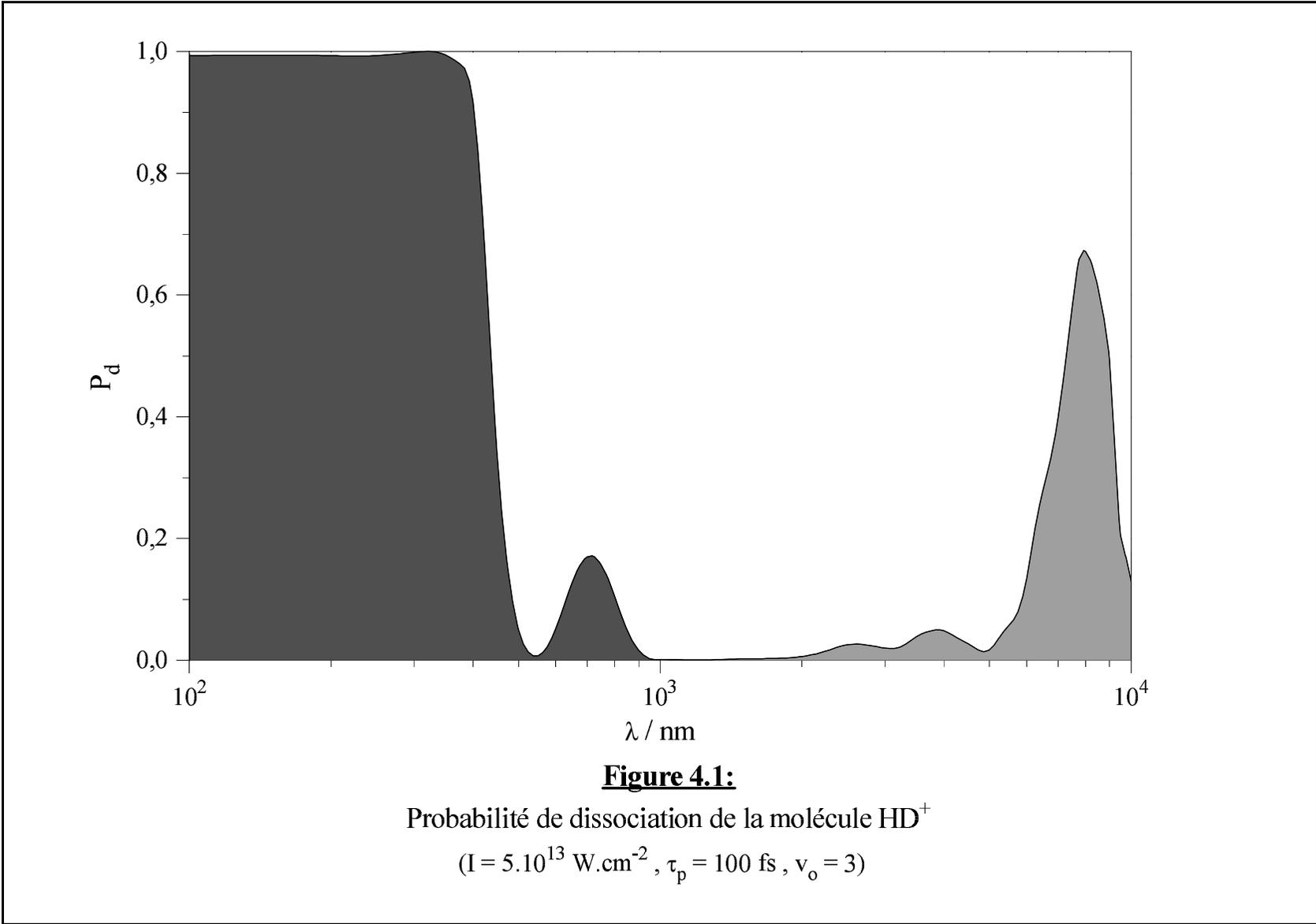
La plus grande partie des résultats numériques présentés ici provient du modèle unidimensionnel à quatre états introduit dans le chapitre 2. Quelques calculs incluant la rotation moléculaire seront présentés en fin de chapitre afin de tester la validité de ces résultats.

4.2 Photodissociation de HD^+

Dans notre modélisation théorique, la principale différence de structure entre les ions H_2^+ et HD^+ est la levée de dégénérescence asymptotique des deux premiers états électroniques de HD^+ (voir figure 5 du chapitre 2). En outre, la non-coïncidence du centre de charge et du centre de masse du système moléculaire hétéronucléaire HD^+ donne naissance à un moment dipolaire permanent que ne possède pas son homologue isotopique H_2^+ . Sans champ laser, ce moment dipolaire est à l'origine des phénomènes de relaxation rovibrationnelle observés dans de nombreuses expériences, qui s'expliquent par des processus d'émission spontanée. Nous allons voir qu'en champ laser intense ce moment de transition permanent peut également, dans certaines conditions, modifier totalement la dynamique de fragmentation.

La figure 4.1 représente la probabilité de dissociation du niveau initial $v_o = 3$ de la molécule HD^+ soumise à une impulsion de largeur temporelle 100 fs et d'intensité lumineuse $5.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, en fonction de la longueur d'onde excitatrice (échelle logarithmique). Il apparaît ici deux domaines de fréquences induisant une bonne efficacité du processus de photodissociation.

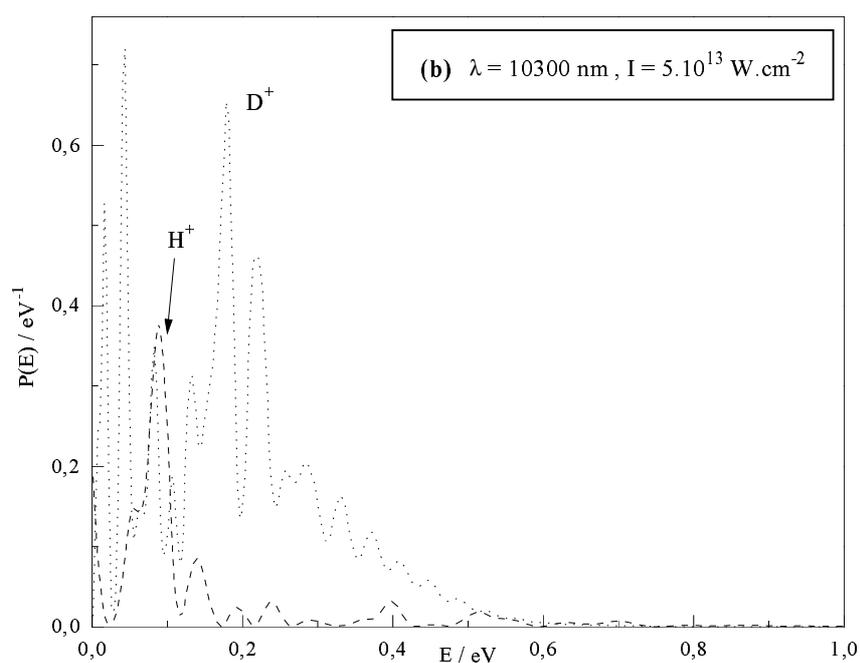
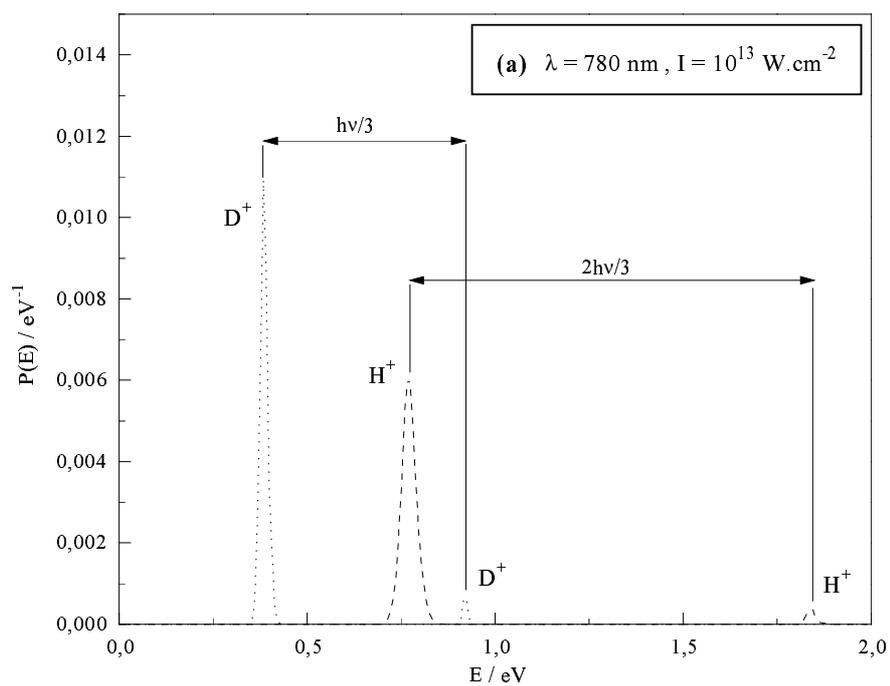
Dans le premier domaine, celui des longueurs d'onde sub-micrométriques, les transi-



tions entre états électroniques G et E , conduisent à des spectres d'énergie cinétique analogues à ceux déjà observés pour H_2^+ . Pour $\lambda = 780$ nm, les distributions énergétiques des protons et des deutérons sont représentées dans l'encadré (a) de la figure 4.2. Les probabilités de sortie dans chaque voie asymptotique ($H^+ + D(1s)$ et $H(1s) + D^+$) sont sensiblement égales, et la dissociation se produit principalement avec un bilan d'absorption de deux photons. Dans ce cas particulier, l'écart énergétique entre les deux voies asymptotiques est négligeable devant l'énergie de dissociation $E_{v_0} + 2\hbar\omega$, et le flux dissociatif se répartit de la même façon dans ces deux voies quasiment dégénérées. On peut remarquer également une largeur double pour les pics de protons par rapport à ceux des deutérons, qui provient du rapport des masses entre les deux isotopes.

Avec des longueurs d'onde supérieures à quelques microns, on entre dans le domaine des transitions infra-rouges, appelées traditionnellement transitions vibrationnelles. Les spectres d'énergie cinétique des fragments sont alors radicalement différents (voir encadré (b) de la figure 4.2 pour $\lambda = 10,3$ μm). Bien que l'on puisse encore distinguer une succession de pics séparés d'une énergie correspondant à l'absorption d'un nombre variable de photons au-dessus du seuil, on constate une grande différence entre les probabilités de sortie dans chaque voie asymptotique. Pour ce cas particulier, la probabilité de dissociation dans la voie $H^+ + D(1s)$ est de $P_{H^+} = 2,62$ % alors que dans la voie $H(1s) + D^+$ on obtient $P_{D^+} = 7,51$ %. Par ailleurs, on observe ici des deutérons émis avec une énergie cinétique qui s'étend jusqu'à 0,5 eV. Cette énergie asymptotique considérable ne peut être obtenue en partant du niveau initial $v_0 = 3$ qu'en absorbant *au moins* 30 photons de 10,3 μm . Nous sommes donc en présence d'un processus extrêmement non-linéaire, avec intervention de multiples chemins réactionnels combinant absorption et émission stimulée.

Le moment dipolaire permanent de HD^+ contribue de manière significative à la fragmentation de la molécule dans ce domaine de fréquences. En effet, un calcul n'en tenant pas compte conduit à la probabilité totale de dissociation insignifiante $P_d = 0,04$ %, alors que la valeur obtenue lorsqu'on tient compte de tous les couplages radiatifs est $P_d = 10,13$ %. Comme le montre l'encadré (a) de la figure 4.3, la fragmentation de la molécule donne lieu, à la fin de l'impulsion, à une large redistribution de la population liée sur les différents niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. On peut également constater que cette redistribution se produit indifféremment sur les niveaux $v < v_0$ (émission stimulée) et $v > v_0$ (absorption). Si l'on annule arbitrairement le moment de transition permanent, on supprime pratiquement ce pompage vibrationnel (voir encadré (b) de la figure 4.3). Au cours de l'impulsion, les états électroniques G et E sont intimement mélangés par le champ intense, pour donner naissance aux états habillés adiabatiques

**Figure 4.2:**Distribution cinétique des fragments H^+ et D^+ $(v_0 = 3, \tau_p = 100 \text{ fs})$

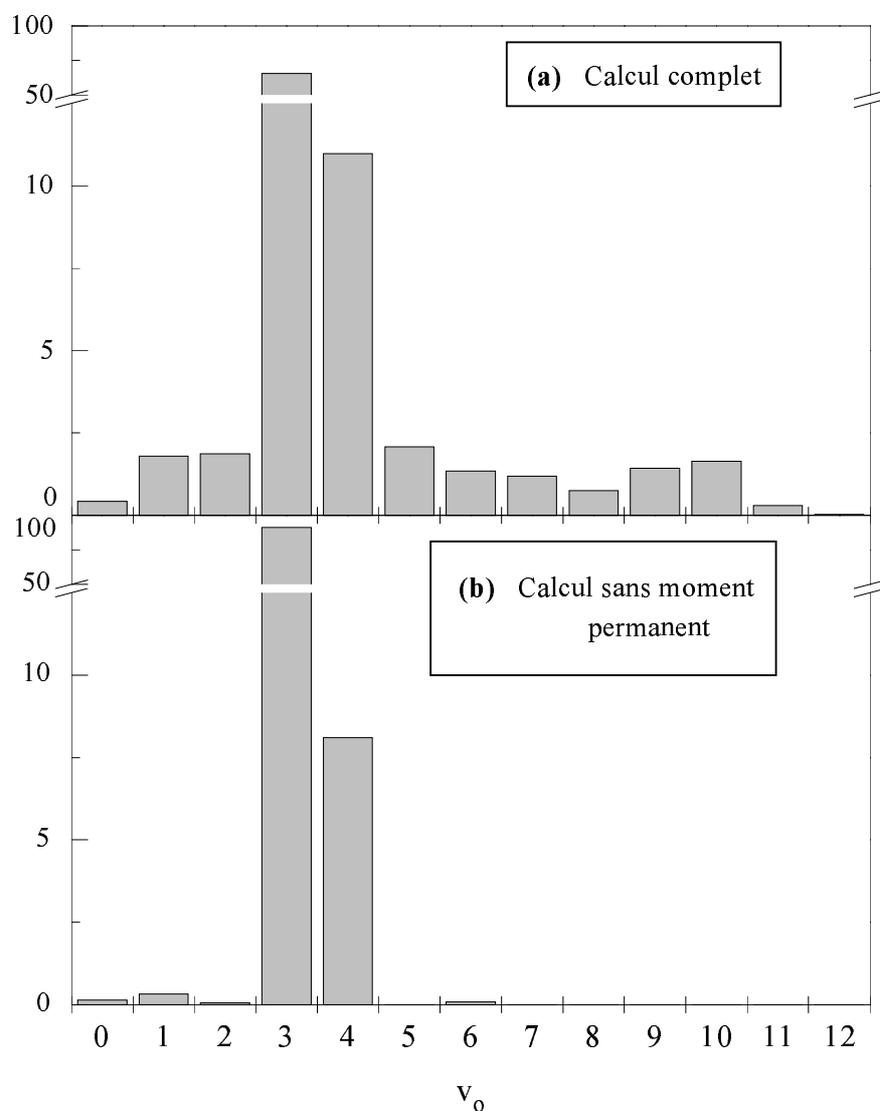


Figure 4.3:

Distribution vibrationnelle de la partie liée du paquet d'onde
à la fin de l'impulsion

$$(\lambda = 10300 \text{ nm}, I = 5.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}, v_0 = 3, \tau_p = 100 \text{ fs})$$

(voir chapitres 1 et 2). Il faut donc être prudent dans l'interprétation du mécanisme de dissociation. L'expliquer par une simple succession de transitions vibrationnelles du niveau initial $v_0 = 3$ vers des niveaux de plus en plus excités du même état électronique pour aboutir finalement au continuum nucléaire est certainement trop simplificateur. Cependant, dans cette limite des grandes longueurs d'onde, il est clair que les transitions au sein d'un même état électronique ($G \leftrightarrow G$ et $E \leftrightarrow E$) ont une influence cruciale sur la dynamique de fragmentation.

4.3 Sélectivité isotopique

Afin de différencier les deux limites de dissociation $\text{H}^+ + \text{D}(1s)$ et $\text{H}(1s) + \text{D}^+$, plusieurs approches sont possibles. La première serait d'exploiter la différence obtenue à grande longueur d'onde entre les probabilités de sortie dans chacune des voies. Cependant, un scénario de contrôle basé sur cet effet serait sensiblement affecté par l'ionisation multiphotonique des fragments neutres $\text{D}(1s)$ et $\text{H}(1s)$ après dissociation. Ce phénomène parasite peut en effet, s'il est assez fort, rétablir la symétrie entre la production totale d'ions H^+ et D^+ , et donc rendre les deux voies de dissociation indiscernables si la détection se fait uniquement par comptage d'ions. Il serait alors nécessaire de maintenir l'intensité lumineuse à un niveau assez faible pour éviter ce phénomène d'ionisation, ce qui limite les possibilités de contrôle.

Pour nous affranchir de telles contraintes, nous avons préféré partir à la recherche de paramètres laser qui séparent spatialement les protons des deutérons, en privilégiant l'émission directe (directement vers le détecteur, *i.e.* $\theta = 0^\circ$) pour l'une de ces espèces tout en favorisant l'émission indirecte (direction opposée au détecteur, *i.e.* $\theta = 180^\circ$) pour l'autre.

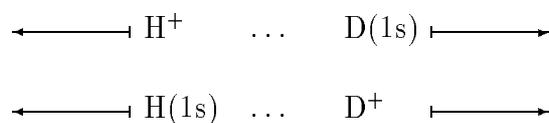


Schéma 4.1: Stratégie de contrôle

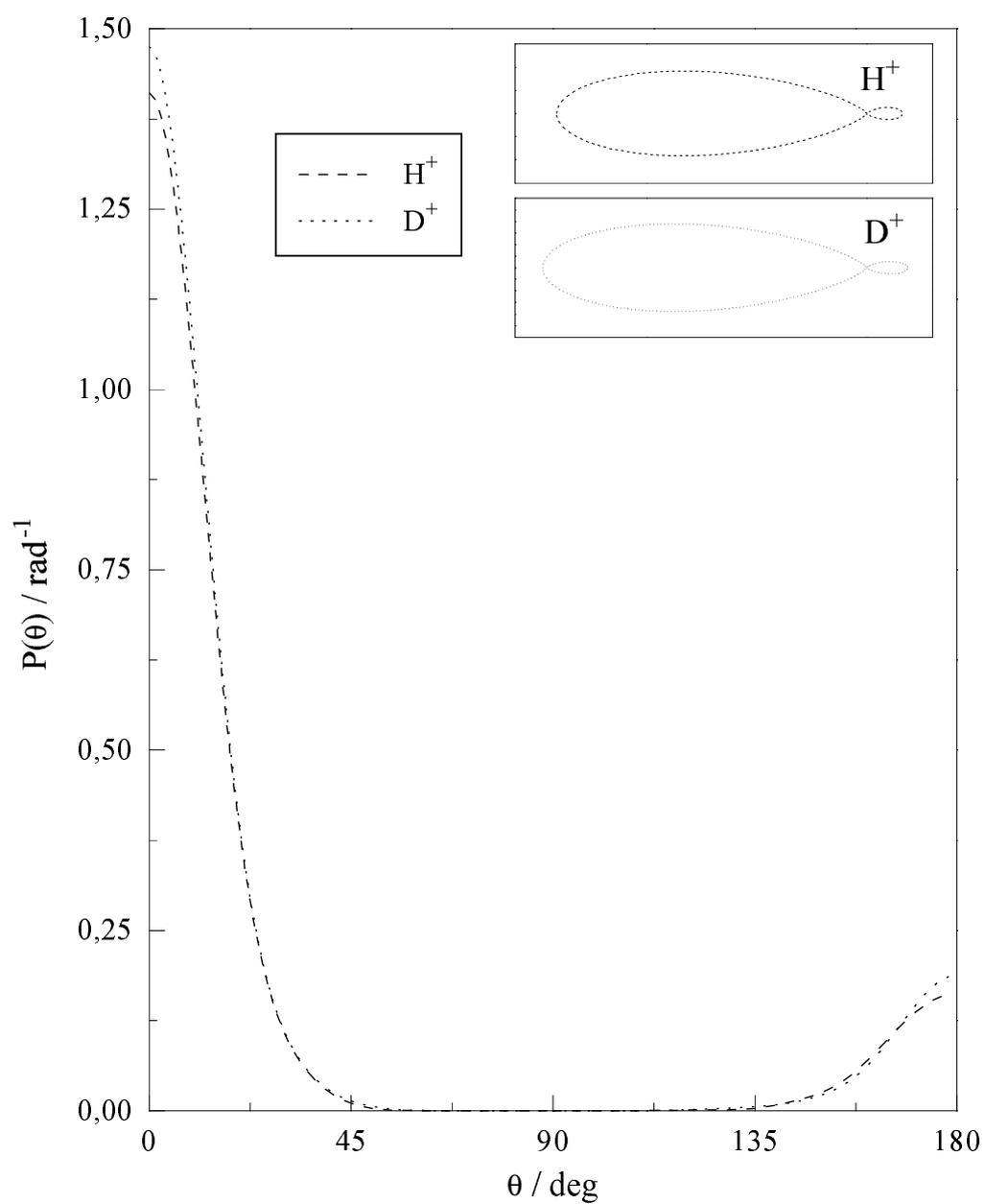
En effet, dans ce cas, l'ionisation des fragments neutres ne pourrait que renforcer la séparation des protons et de deutérons. Afin d'observer un tel phénomène, nous avons vu

dans le chapitre précédent qu'il était nécessaire de superposer de manière cohérente deux harmoniques de parités opposées d'un même laser.

La figure 4.4 illustre les distributions angulaires de protons et de deutérons que l'on obtient lorsqu'on se place dans le domaine optique favorisant les transitions électroniques. Nous sommes partis du niveau rovibrationnel initial ($v_o = 3$, $N_o = 0$, $M_o = 0$), avec les paramètres laser $\lambda_f = 780 \text{ nm}$, $I_f = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\lambda_h = 390 \text{ nm}$, $I_h = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ et $\varphi = 55^\circ$. Les deux inserts de cette figure représentent, sous forme polaire, les distributions angulaires des deux ions. Dans ce domaine où le moment dipolaire permanent qui caractérise HD^+ ne joue pas, on constate que la molécule se comporte de manière très similaire à H_2^+ (voir figure 3.12).

En fait une simple comparaison du Schéma 4.1 avec le Schéma 2.1 (page 45) représentant le comportement asymptotique des moments de transition $\mu_{GG}(R)$ et $\mu_{EE}(R)$ nous montre que pour atteindre l'objectif fixé, il est nécessaire de se déplacer vers le domaine infra-rouge qui amplifie le rôle de ces moments de transition. En effet, ces deux moments de transitions, qui sont relatifs aux états électroniques décrivant les deux configurations du Schéma 4.1, pointent dans des directions opposées.

L'encadré (a) de la figure 4.5 représente la probabilité de dissociation du niveau initial $v_o = 0$ de la molécule HD^+ soumise à une impulsion de largeur temporelle 100 fs constituée par la superposition cohérente suivante: $\lambda_f = 10,3 \mu\text{m}$, $I_f = 5 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\lambda_h = 5,15 \mu\text{m}$, $I_h = 2 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, en fonction de la différence de phase φ entre les deux harmoniques. Contrairement au cas de H_2^+ , la probabilité totale de dissociation ne présente pas la périodicité π mais 2π pour la variable φ , ce qui n'est pas surprenant dans ce domaine de fréquences pour un ion hétéronucléaire (voir Appendice B). Les encadrés (b) et (c) de cette même figure précisent les probabilités d'émission directe et indirecte des deux espèces ioniques H^+ et D^+ . Ces résultats nous amènent à la conclusion suivante: un choix judicieux des paramètres laser, et en particulier du déphasage entre les deux harmoniques, permet de diriger la dynamique de fragmentation du système moléculaire. En effet, en choisissant $\varphi = 0$, on peut piloter la dissociation de HD^+ de telle sorte que presque tous les ions H^+ soient éjectés vers l'avant et les D^+ vers l'arrière. Ce résultat intéressant ouvre de nouvelles perspectives pour le contrôle cohérent des processus de fragmentation moléculaire, d'autant plus qu'il survit sur un large domaine de déphasage ($-\pi/4 \leq \varphi \leq \pi/4$ et $3\pi/4 \leq \varphi \leq 5\pi/4$). Dans l'exemple présenté ici, seul le déphasage $\varphi = \pi/2$, qui correspond au rétablissement de la symétrie du champ laser (voir

**Figure 4.4:**

Distributions angulaires des fragments H^+ et D^+

($\lambda_f = 780 \text{ nm}$, $I_f = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\lambda_h = 390 \text{ nm}$, $I_h = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\varphi = 55^\circ$)

($v_o = 3$, $N_o = 0$, $M_o = 0$)

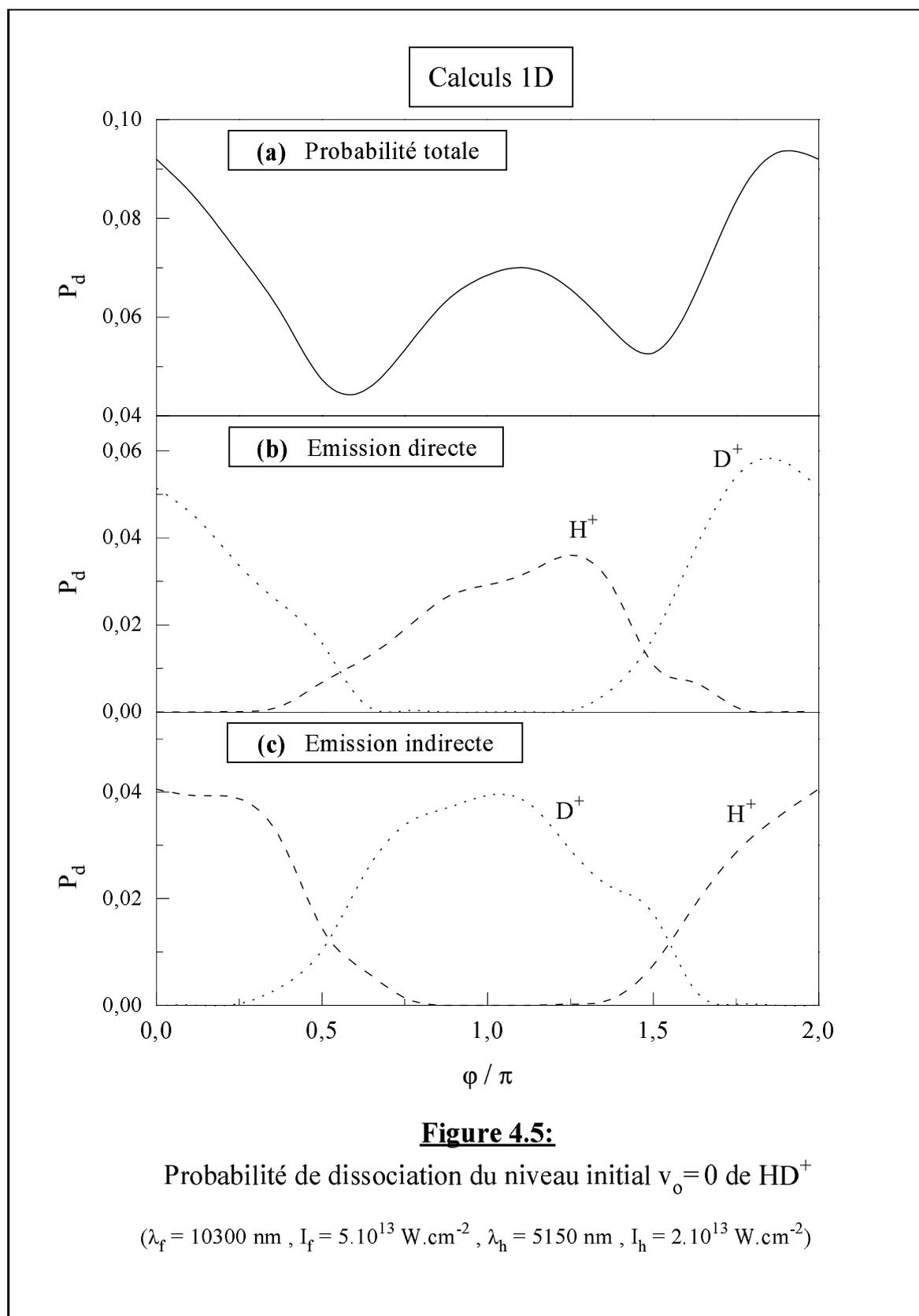


figure 3.11), est défavorable à la séparation des deux ions.

Ceci dit, le calcul présenté jusqu'à présent ne concernait qu'un seul niveau vibrationnel initial, ce qui n'est pas une situation expérimentalement réaliste. Afin de tester la robustesse de ce processus de séparation, nous avons effectué, en fixant le déphasage à la valeur $\varphi = 0$, plusieurs calculs partant de divers états initiaux. Les pourcentages d'émission indirecte de l'ion H^+ et d'émission directe de D^+ obtenus lors de ces calculs exploratoires sont reportés dans la Table 4.1. Par ailleurs, le Tableau 4.2 présente la part des ions H^+ dans le signal indirect et la part des ions D^+ dans le signal direct, afin de donner une idée de la "pureté" isotopique obtenue dans chaque direction.

<i>Niveau initial</i> v_o	$\left(\frac{H_{indirect}^+}{H_{direct}^+ + H_{indirect}^+} \right)$	$\left(\frac{D_{direct}^+}{D_{direct}^+ + D_{indirect}^+} \right)$
0	100,00 %	100,00 %
1	99,99 %	100,00 %
2	99,98 %	99,99 %
3	99,22 %	99,67 %
4	83,72 %	96,85 %

Tableau 4.1: (Calculs 1D)

Sélectivité du sens d'émission des ions H^+ et D^+ .

<i>Niveau initial</i> v_o	$\left(\frac{H_{indirect}^+}{H_{indirect}^+ + D_{indirect}^+} \right)$	$\left(\frac{D_{direct}^+}{H_{direct}^+ + D_{direct}^+} \right)$
0	100,00 %	100,00 %
1	100,00 %	100,00 %
2	99,99 %	99,99 %
3	99,60 %	99,35 %
4	95,80 %	87,39 %

Tableau 4.2: (Calculs 1D)

Sélectivité du sens d'émission des ions H^+ et D^+ .

Ces résultats indiquent clairement que le phénomène de séparation persiste, même avec une distribution initiale assez large ($v_o = 0-4$) de niveaux vibrationnels, comme dans la plupart des expériences.

L'expérience de contrôle cohérent que nous proposons ici pourrait être réalisée en utilisant un laser infra-rouge, comme le laser à CO_2 , qui peut délivrer des impulsions de longueur d'onde voisine de $10,6 \mu\text{m}$, avec des éclaircissements atteignant les valeurs que nous avons utilisées dans nos simulations numériques. Les explorations que nous avons effectuées en doublant la durée d'impulsion n'indiquent aucune altération du phénomène. Cependant, pour atteindre des durées plus réalistes, de l'ordre de la picoseconde, une modification substantielle de notre calcul numérique est indispensable, en introduisant par exemple une décomposition asymptotique du paquet d'onde [Heather 1991], qui permet la propagation analytique de sa partie dissociative [Keller 1994].

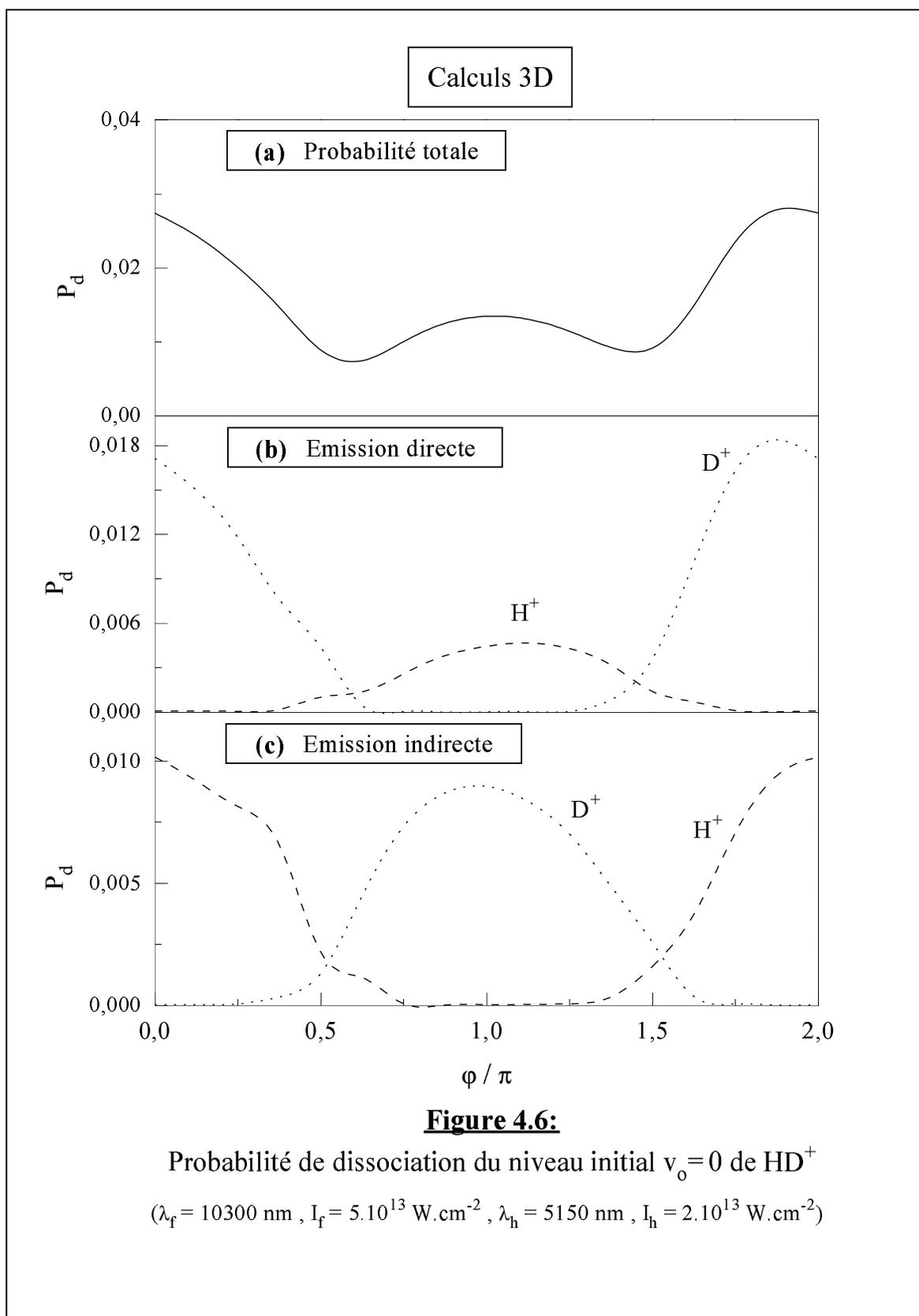
Il faut encore s'assurer que le contrôle obtenu ici survit à l'introduction de la rotation moléculaire dans nos simulations numériques. Les résultats des calculs tridimensionnels effectués pour le niveau initial $v_o = 0$ sont présentés sur la figure 4.6. La comparaison de ces résultats avec ceux de la figure 4.5 indique clairement la validité du modèle à quatre états supposant une molécule alignée, et confirme la séparation possible des protons et des deutérons dans certains domaines de phase.

Une exploration systématique nous a permis de constater la persistance de cet effet pour divers niveaux initiaux de la molécule. Les valeurs numériques obtenues sont reportées dans les Tables 4.3 et 4.4 suivantes.

<i>Niveau initial</i>			$\left(\frac{\text{H}_{indirect}^+}{\text{H}_{direct}^+ + \text{H}_{indirect}^+} \right)$	$\left(\frac{\text{D}_{direct}^+}{\text{D}_{direct}^+ + \text{D}_{indirect}^+} \right)$
v_o	N_o	M_o		
0	0	0	99,35 %	99,81 %
0	1	0	99,43 %	99,84 %
0	1	± 1	98,82 %	99,70 %
1	0	0	99,13 %	99,70 %
2	0	0	97,81 %	99,46 %

Tableau 4.3:

Sélectivité du sens d'émission des ions H^+ et D^+ .
(Calculs 3D)



Niveau initial			$\left(\frac{H_{indirect}^+}{H_{indirect}^+ + D_{indirect}^+} \right)$	$\left(\frac{D_{direct}^+}{H_{direct}^+ + D_{direct}^+} \right)$
v_o	N_o	M_o		
0	0	0	99,69 %	99,61 %
0	1	0	99,73 %	99,65 %
0	1	± 1	99,32 %	99,48 %
1	0	0	99,48 %	99,50 %
2	0	0	98,78 %	99,02 %

Tableau 4.4:

Sélectivité du sens d'émission des ions H^+ et D^+ .
(Calculs 3D)

Ces résultats évoluent parallèlement aux résultats des calculs unidimensionnels. Par ailleurs, ils confirment la robustesse de ce processus, qui n'est pas altéré par un mélange initial de divers états rotationnels de la molécule.

L. DiMauro et B. Sheehy [Sheehy et DiMauro 1994] ont effectué récemment une première étude expérimentale, avec deux couleurs cohérentes, de la photodissociation de HD^+ . Ils ont utilisé des impulsions picosecondes générées par un laser Nd:YAG de longueur d'onde 1064 nm pour le fondamental et 532 nm pour le second harmonique. Ils ont pu estimer l'intensité des deux couleurs à environ $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ par comparaison avec des expériences de photoionisation du Xe. La figure 4.7 présente un exemple caractéristique des résultats expérimentaux, sous forme de la dépendance en phase des rapports $H_{direct}^+/H_{indirect}^+$ et $D_{direct}^+/D_{indirect}^+$. L'abscisse de ce graphe est la position, en millimètres, d'une vis micrométrique permettant de faire varier le chemin optique parcouru par l'harmonique, et est donc proportionnelle au déphasage φ . On constate que les deux rapports varient de manière parallèle, et oscillent de part et d'autre de l'unité. Il existe donc bien, avec ce mélange d'harmoniques de parités opposées, une *asymétrie* entre les probabilités d'émission directe et indirecte, qui est fonction du déphasage entre les deux couleurs.

Un calcul modèle supposant les éclairissements laser fixés aux valeurs spéculées par les expérimentateurs, et partant du niveau initial $v_o = 3$, nous a permis de retrouver ce phénomène. La figure 4.8 représente les résultats obtenus par simulation numérique pour une durée d'impulsion beaucoup plus courte que dans les expériences: 150 fs. Ce résultat ne prétend pas reproduire avec précision l'expérience, mais veut simplement souligner

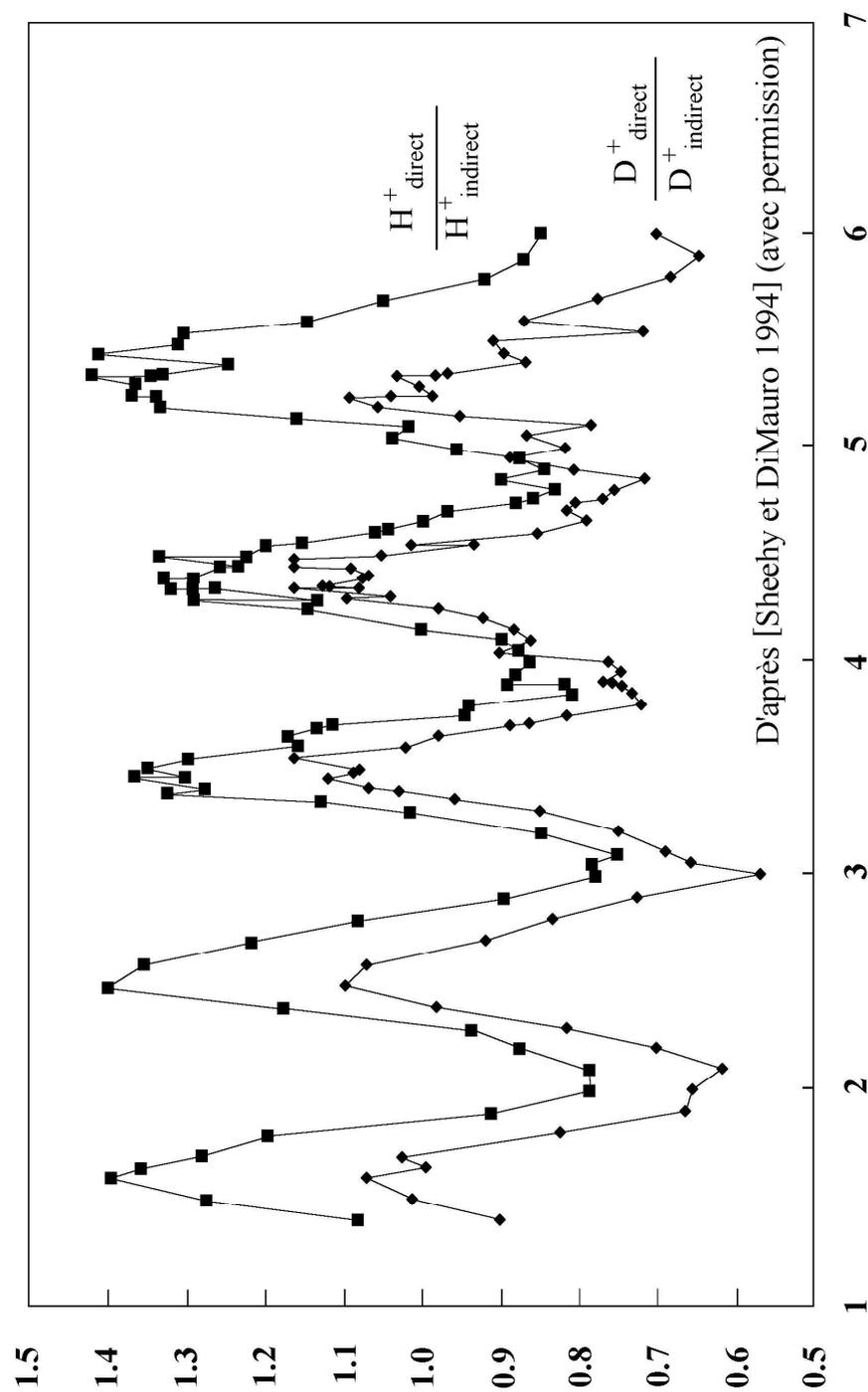


Figure 4.7: Résultats expérimentaux

($\lambda_f = 1064$ nm, $I_f = 10^{13}$ W.cm $^{-2}$, $\lambda_h = 532$ nm, $I_h = 10^{13}$ W.cm $^{-2}$)

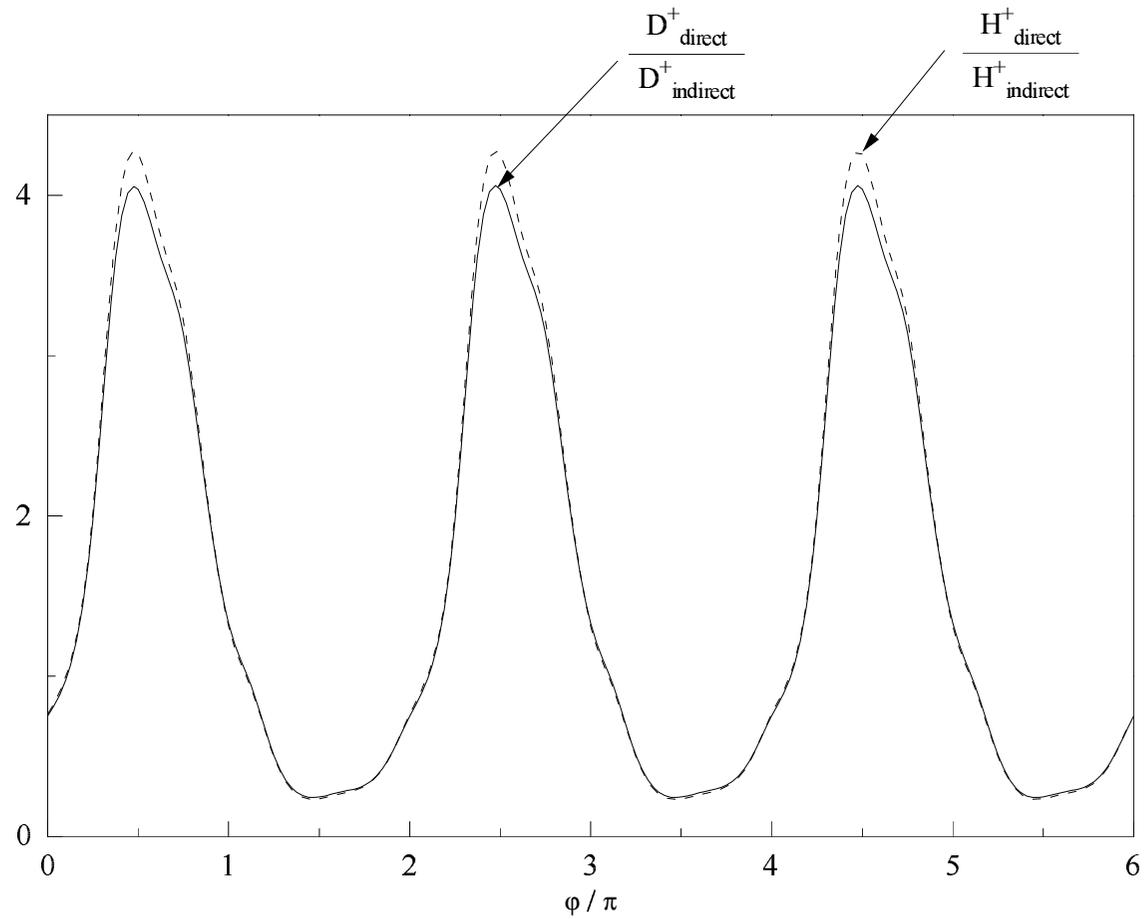


Figure 4.8:

Rapport entre les probabilités d'émission directe ($\theta = 0^\circ$) indirecte ($\theta = 180^\circ$)

($\lambda_f = 1064 \text{ nm}$, $I_f = 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\lambda_h = 532 \text{ nm}$, $I_h = 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, $\tau_p = 150 \text{ fs}$, $\nu_o = 3$)

l'accord qualitatif obtenu pour la description du processus de dissociation. Notons en particulier l'accord sur les directions d'émission: pour ces longueurs d'onde optiques, les deux ions H⁺ et D⁺ sont émis dans la même direction. La séparation angulaire des deux isotopes mise en évidence par nos calculs demanderait l'utilisation de lasers infra rouges, domaine où le doublement de fréquence à fort éclairement pose des problèmes techniques spécifiques, dont la résolution est délicate.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous sommes parvenus à montrer la place de choix qu'occupe la méthode du contrôle cohérent [Shapiro *et al* 1988] dans le cadre de la manipulation optique de la dynamique moléculaire en champ laser intense. Nos simulations numériques ont montré que les mécanismes de réaction sont très sensibles aux divers paramètres expérimentaux et en particulier au déphasage entre les deux harmoniques, ce qui rend possible un contrôle efficace de la dynamique de fragmentation. Le mélange cohérent de deux harmoniques d'un même laser conduit en effet à l'apparition de termes d'interférence dans l'expression des différentes probabilités de dissociation. Ces termes croisés proviennent de la compétition entre les différents chemins de réaction menant à la même limite asymptotique. Même si un raisonnement basé sur une description classique du champ laser peut parfois s'avérer utile (comme pour comprendre l'origine de la dissymétrie entre les émissions directe et indirecte des fragments), seule une approche tenant compte de tous ces chemins de réaction est capable de décrire quantitativement le processus de dissociation.

De nombreuses études théoriques avaient déjà démontré la réelle efficacité de cette méthode en champ faible. En champ intense, la multitude de chemins réactionnels qui interfèrent pouvait *a priori* faire craindre un effet de moyenne risquant de rendre inopérant un tel scénario de contrôle. Nous assistons en fait à la situation inverse. L'abondance de chemins réactionnels rend les effets d'interférence extrêmement riches, et leur contribution affecte profondément la dynamique de dissociation. Le domaine des champs forts s'est également avéré très propice à des scénarios de contrôle robustes. En effet, soumis à une interaction intense, des états initiaux (vibration, rotation, ...) voisins réagissent de manière similaire. En outre, on s'affranchit des critères de résonance, indispensables en champ faible pour observer des transitions radiatives multiphotoniques. La conjugaison de tous ces facteurs positifs explique pourquoi de nombreuses expériences utilisant deux couleurs cohérentes se sont développées ces dernières années dans l'étude de l'ionisation multiphotonique des atomes [Schumacher *et al* 1994a] et de la dissociation en champ fort [Schumacher *et al* 1994b, Sheehy et DiMauro 1994]. Un avenir prometteur s'ouvre donc pour le contrôle des réactions de fragmentation dans ce domaine, avec de précieuses possibilités de comparaison entre expérience et théorie.

Sur ce dernier plan, la rapide progression des méthodes numériques de résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps nous laisse entrevoir de nombreuses et riches perspectives. Même si un traitement complet de tous les degrés de liberté de la molécule, électroniques comme nucléaires, est encore hors de portée à court terme, les simulations numériques deviennent de plus en plus réalistes, comme le montre la prise en

compte de la rotation des molécules dans ce travail. Ces progrès ouvrent la voie vers le traitement de systèmes moléculaires plus complexes, où les expériences sont actuellement en avance sur la théorie. En effet, plusieurs expériences récentes ont étudié la compétition entre ionisation et dissociation ainsi que l'ionisation dissociative de diverses molécules polyatomiques [Cornaggia *et al* 1992-94, Codling et Frasinski 1993].

Les études portant sur le contrôle de la dynamique de fragmentation moléculaire constituent un domaine de recherche ouvert, en plein développement. De nombreuses approches ont été proposées (contrôle cohérent, contrôle optimal [Judson et Rabitz 1992], contrôle par adaptation de la forme temporelle d'une impulsion [Tannor et Rice 1985]) correspondant à des stratégies différentes. Leur application aux phénomènes multiphotoniques n'a pas toujours été envisagée, et elle pourrait permettre d'agir avec une plus grande efficacité sur les processus atomiques et moléculaires.

Quelques rares études expérimentales et théoriques ont également abordé ce problème dans le domaine de la matière condensée. Avec l'introduction de techniques élaborées de fabrication, il est devenu possible de créer des matériaux semi-conducteurs dont la dimension est de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie associée à des électrons d'énergie 1 – 100 meV [Gross *et al* 1994]. La description du mouvement électronique au sein de ces matériaux nécessite un traitement quantique, où les phénomènes d'interférence ont une grande importance. Les propriétés électroniques ne sont plus gouvernées par les phénomènes habituels de transport, mais par la structure du paquet d'onde associé à chaque électron. La possibilité de transfert d'information repose alors sur notre capacité à la “coder” par modification contrôlée des phases et amplitudes des composantes de Fourier du paquet d'onde électronique. Le succès d'une telle manipulation dépend de notre habilité à contrôler les interférences quantiques régissant la dynamique électronique. Les méthodes de contrôle cohérent développées en phase gazeuse pourraient certainement être appliquées avec profit à ce type de problèmes.

Appendice A

Evaluation numérique de l'opérateur d'évolution

A.1 Principe général

Considérons une matrice de potentiel quelconque $\mathbf{V}(R, t)$. Il est toujours possible de la décomposer en sa partie diagonale \mathbf{V}_d , généralement fonction de la distance internucléaire, plus une combinaison linéaire de matrices *constantes* \mathbf{V}_j associées à des coefficients linéaires $\alpha_j(R, t)$, fonctions du temps et de la coordonnée R

$$\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{V}_d(R) + \sum_{j=1}^n \alpha_j(R, t) \mathbf{V}_j . \quad (\text{A.1})$$

A l'aide de cette décomposition, l'opérateur $e^{-i\mathbf{V}\delta t/\hbar}$, associé à la propagation potentielle, peut être assimilé aux $(2n + 1)$ facteurs

$$e^{-i\frac{\mathbf{V}}{\hbar}\delta t} \approx e^{-i\frac{\mathbf{V}_d}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} e^{-i\frac{\alpha_1\mathbf{V}_1}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} \dots e^{-i\frac{\alpha_n\mathbf{V}_n}{\hbar}\delta t} \dots e^{-i\frac{\alpha_1\mathbf{V}_1}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} e^{-i\frac{\mathbf{V}_d}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} . \quad (\text{A.2})$$

D'un point de vue numérique, ce développement du propagateur temporel introduit une erreur de l'ordre de δt^3 . Cet algorithme permet donc de conserver la précision offerte par la technique de décomposition habituelle (2.74).

Chaque matrice constante \mathbf{V}_j peut être mise sous sa forme diagonale \mathbf{D}_j à l'aide d'une matrice unitaire de changement de base \mathbf{U}_j

$$\mathbf{D}_j = \mathbf{U}_j \mathbf{V}_j \mathbf{U}_j^\dagger . \quad (\text{A.3})$$

Chaque propagateur exponentiel de l'équation (A.2) est alors évalué dans la base diagonale de la matrice potentielle correspondante, ce qui conduit à l'expression

$$e^{-i\frac{\alpha_j\mathbf{V}_j}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} = \mathbf{U}_j^\dagger e^{-i\frac{\alpha_j\mathbf{D}_j}{\hbar}\frac{\delta t}{2}} \mathbf{U}_j . \quad (\text{A.4})$$

Le calcul des vecteurs propres \mathbf{U}_j et valeurs propres \mathbf{D}_j des différentes parties (A.1) de la matrice potentielle ne doit donc être effectué qu'une seule fois dans cette approche. Leurs valeurs sont ensuite utilisées tout au long de la propagation temporelle. La partie dépendant du temps et de la coordonnée internucléaire du propagateur est en effet incluse dans les coefficients scalaires $\alpha_j(R, t)$.

Malgré le plus grand nombre $(2n+1)$ d'opérateurs à utiliser, cette méthode augmente sensiblement la rapidité du calcul, en supprimant les nombreuses diagonalisations indispensables dans l'approche standard. En pratique, la décomposition (A.1) de la matrice de potentiel peut se limiter à un nombre restreint de facteurs, qui dépend directement du nombre de moments de transitions pris en compte dans le calcul.

A.2 Application à la propagation 3D de H_2^+

Dans le cas de H_2^+ , nous avons utilisé la décomposition suivante de la matrice d'énergie potentielle

$$\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{V}_{mol}(R) + \mu_{EG}(R) E(t) \mathbf{V}_{EG}, \quad (\text{A.5})$$

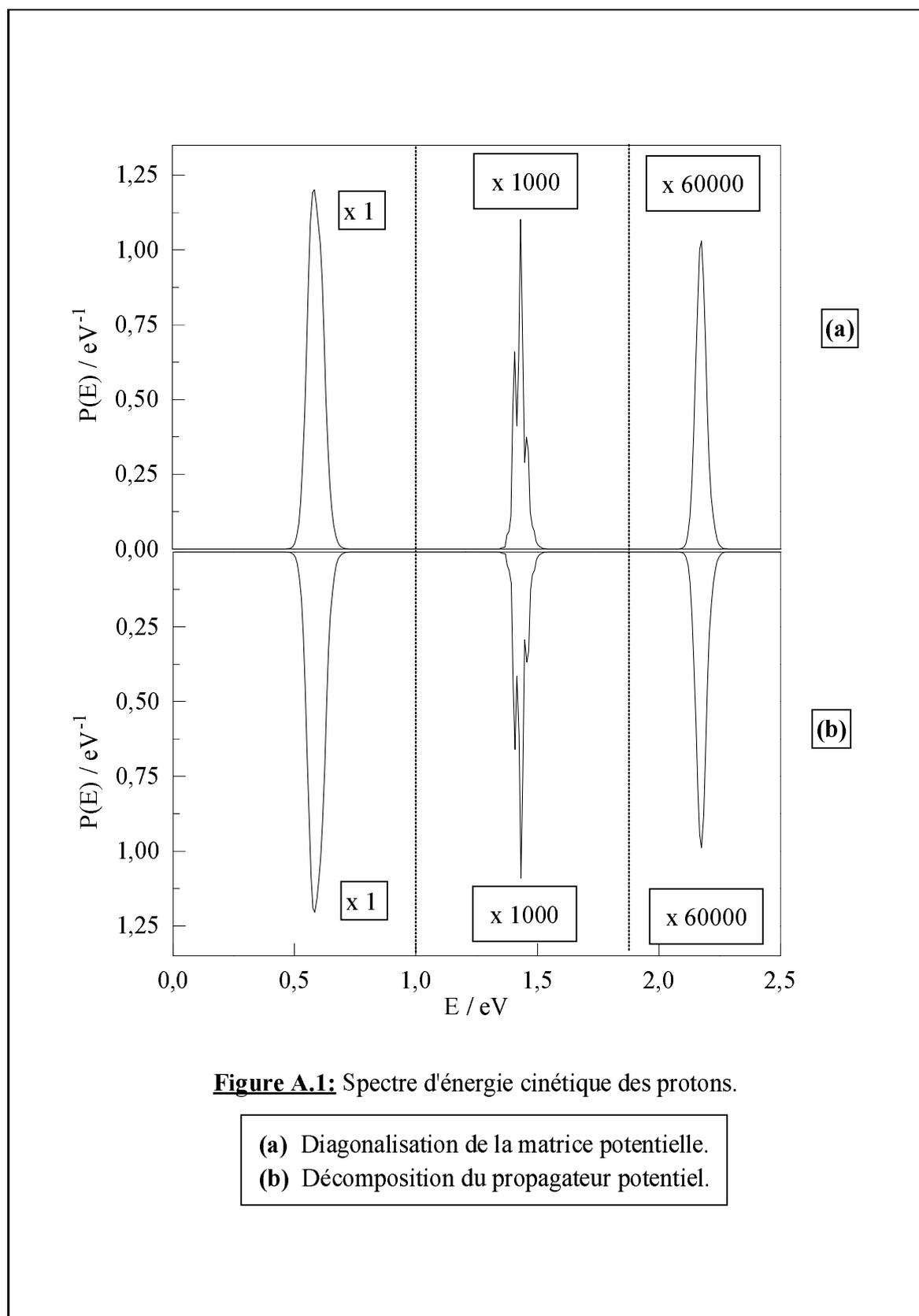
où $\mathbf{V}_{mol}(R)$ désigne la partie diagonale de la matrice de potentiel, alors que \mathbf{V}_{EG} représente le terme de couplage. La matrice $\mathbf{V}_{mol}(R)$ inclut donc les potentiels électronique g et u ainsi que les termes d'énergie rotationnelle $E_N = N(N + 1)/R^2$, alors que la matrice tridiagonale constante \mathbf{V}_{EG} contient les termes de couplage V_N^{N+1} (2.97).

Le tableau suivant compare les résultats numériques obtenus avec l'algorithme de diagonalisation de $\mathbf{V}(R, t)$ à chaque point de grille et à chaque étape temporelle $t_n = n \delta t$ à ceux obtenus par la méthode de décomposition du propagateur potentiel décrite ci-dessus. La fonction d'onde initiale (2.98) correspond au niveau ($v_o = 3$, $N_o = 1$, $M_o = 0$) de l'état électronique fondamental. Le champ laser est constitué d'une impulsion de largeur $\tau_p = 75$ fs, d'intensité $6,0 \cdot 10^{13}$ W.cm $^{-2}$ et de longueur d'onde $\lambda = 780$ nm. La base angulaire (2.92) utilisée pour décrire la rotation moléculaire a été tronquée à 26 harmoniques sphériques, quantité assurant la convergence des calculs. Le pas temporel δt a été fixé à un centième de la période radiative T . Les calculs ont été effectués sur la version 2 d'un Cray Y-MP.

Méthode de Propagation	P_b	P_d	Temps de calcul
Diagonalisation	0,80213	0,19778	13783 s
Décomposition	0,80249	0,19741	1721 s

Tableau A.1: Comparaison des deux méthodes de propagation.

La figure (A.1) représente par ailleurs les distributions d'énergie cinétique des protons obtenues par ces deux méthodes. Les deuxième et troisième pics, qui correspondent respectivement à l'absorption globale de trois et quatre photons, ont été agrandis d'un facteur 1000 et 60000 afin d'être visibles sur la même échelle que le premier pic. La figure (A.2) présente finalement une comparaison des distributions angulaires (2.103) calculées à l'aide de ces deux variantes. Ces résultats numériques, entièrement superposables sur un même graphique, sont représentés sous forme symétrique afin de les distinguer séparément.



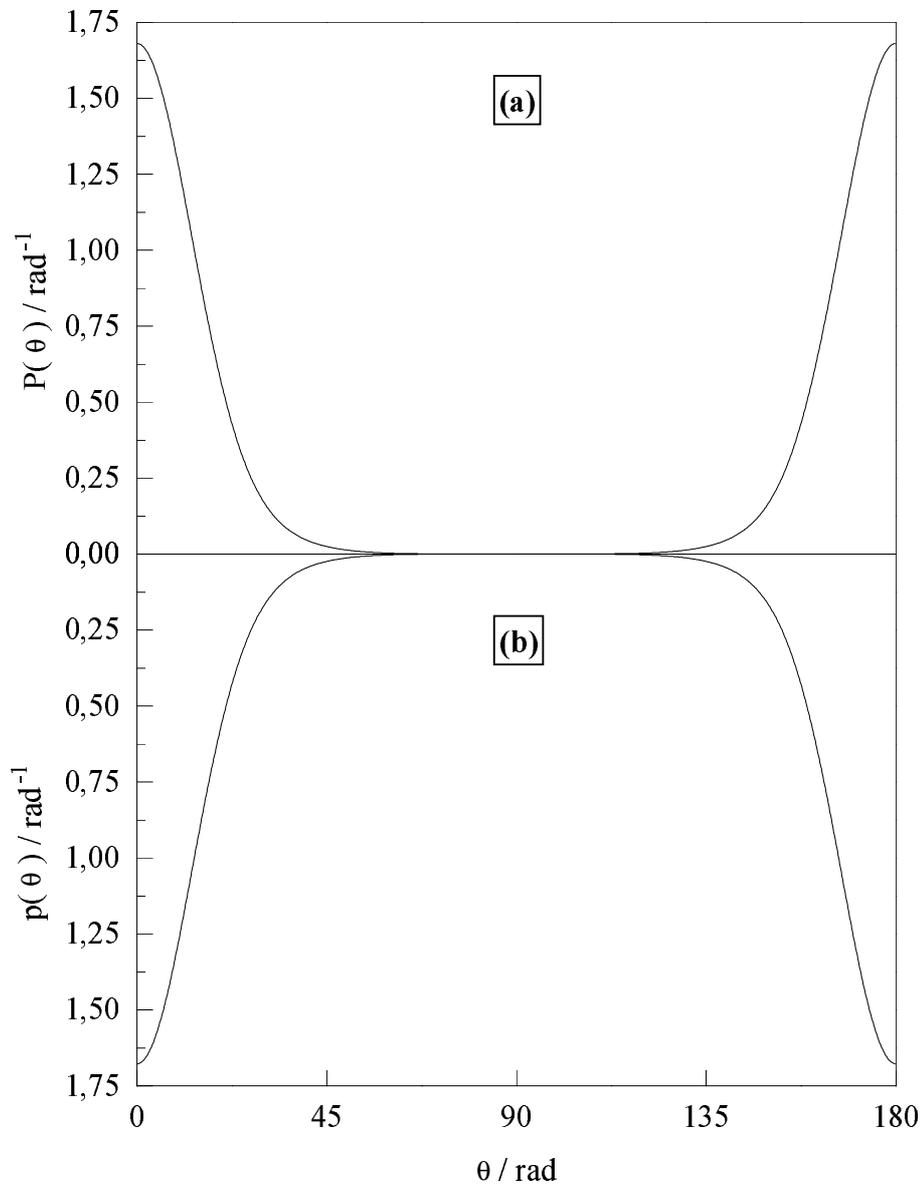


Figure A.2: Distribution angulaire des protons.

- (a) Diagonalisation de la matrice potentielle.
- (b) Décomposition du propagateur potentiel.

Pour une précision de calcul atteignant le même ordre de grandeur, la méthode proposée ici s'avère donc sensiblement plus efficace que la propagation standard, du point de vue du temps de calcul. Le nombre de moments angulaires à prendre en compte (entre 20 et 30) dans la plupart des simulations numériques que nous avons effectuées justifie amplement l'utilisation de cette décomposition du propagateur potentiel.

A.3 Application à la propagation 1D de HD⁺

Dans le développement unidimensionnel de la propagation des fonctions d'onde nucléaires de HD⁺, nous utilisons la décomposition suivante pour la matrice potentielle

$$\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{V}_{mol}(R) + (\mu_{GG}(R) \mathbf{V}_{GG} + \mu_{EE}(R) \mathbf{V}_{EE} + \mu_{EG}(R) \mathbf{V}_{EG}) E(t). \quad (\text{A.6})$$

La matrice $\mathbf{V}_{mol}(R)$ ne contient ici que les potentiels électroniques diagonaux, et joue le rôle de $\mathbf{V}_d(R)$ dans l'équation (A.1). En revanche, \mathbf{V}_{GG} , \mathbf{V}_{EE} et \mathbf{V}_{EG} désignent les matrices constantes

$$\mathbf{V}_{GG} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{V}_{EE} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{V}_{EG} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

L'opérateur d'évolution associé au potentiel diagonal $\mathbf{V}_{mol}(R)$ est évalué directement sans changement de base, alors que les autres propagations potentielles sont effectuées chacune dans la base diagonale correspondante (voir équation A.4). Pour le propagateur associé au potentiel \mathbf{V}_{EG} , la matrice de changement de base \mathbf{U}_j s'écrit

$$\mathbf{U}_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

et les valeurs propres associées sont $\pm\mu_{EG}(R) E(t)$. Une simplification supplémentaire apparaît à grande distance internucléaire, où le moment de transition dipolaire $\mu_{EG}(R)$ s'annule (voir figure 2.6). Le développement (A.6) de la matrice $\mathbf{V}(R, t)$ se limite alors à trois termes, et le propagateur associé à \mathbf{V}_{EG} tend vers l'opérateur identité.

Le calcul est facilité pour les termes de couplages permanents \mathbf{V}_{GG} et \mathbf{V}_{EE} , puisqu'ils n'agissent que sur les fonctions nucléaires G et E respectivement. Le changement de base décrit par la matrice de passage

$$\mathbf{U}_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

permet d'obtenir les états propres des propagateurs associés aux potentiels \mathbf{V}_{GG} et \mathbf{V}_{EE} . Leurs valeurs propres associées sont, de manière analogue à (A.8), $\pm\mu_{GG}(R) E(t)$ et $\pm\mu_{EE}(R) E(t)$.

A.4 Application à la propagation 3D de HD^+

Bien que le nombre d'états couplés pris en compte soit bien plus élevé que dans la propagation de HD^+ aligné (1D), la décomposition utilisée pour la matrice de potentiel présente la même structure que (A.6)

$$\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{V}_{mol}(R) + (\mu_{GG}(R) \mathbf{V}_{GG} + \mu_{EE}(R) \mathbf{V}_{EE} + \mu_{EG}(R) \mathbf{V}_{EG}) E(t). \quad (\text{A.10})$$

Les matrices constantes \mathbf{V}_{GG} , \mathbf{V}_{EE} et \mathbf{V}_{EG} contiennent uniquement les termes V_N^{N+1} non-diagonaux décrivant la dépendance angulaire des couplages (2.119a), (2.119b) et (2.119c). La diagonalisation numérique de ces matrices fournit les matrices de vecteurs propres \mathbf{U}_j constantes qui permettent le calcul du propagateur potentiel (A.2) pendant toute la durée de l'impulsion. La disparition asymptotique du moment de transition $\mu_{EG}(R)$ permet, comme dans le cas (1D), de limiter la décomposition (A.10) à trois termes potentiels à grande distance internucléaire.

La restriction de parité (2.92) qui s'applique aux fonctions d'onde de H_2^+ n'est plus valable pour un ion hétéronucléaire comme HD^+ . La convergence des calculs nécessite alors de développer les fonctions nucléaires sur une base rotationnelle incluant jusqu'à 80 états, ce qui rend cette technique de décomposition du propagateur potentiel indispensable sur la génération actuelle d'ordinateurs.

Appendice B

Analyse des effets d'interférence

Dans cet appendice, nous présentons l'analyse qui peut être faite, en champ laser intense, des effets d'interférence sur les processus de photodissociation. Nous nous limitons tout d'abord à l'étude de ces effets pour les probabilités intégrées sur toutes les coordonnées spatiales, dans le cas de la molécule H_2^+ . Nous nous intéressons ensuite aux interférences que subissent les distributions angulaires. Nous concluons enfin par une extension au cas hétéronucléaire de HD^+ .

B.1 Déphasages induits par absorption et émission stimulée

Considérons un champ laser polarisé linéairement constitué par la superposition cohérente de deux harmoniques déphasés de φ

$$\vec{E}(t) = (\cos(\omega_f t) + \cos(\omega_h t + \varphi)) \hat{e} , \quad (\text{B.1})$$

où $\omega_h = p\omega_f$ désigne la fréquence du $p^{\text{ième}}$ harmonique. La représentation quantique de ce champ électrique est donnée par l'opérateur

$$\vec{\mathcal{E}} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_f}{2V}} (a_f + a_f^\dagger) \hat{e} + i\sqrt{\frac{\hbar\omega_h}{2V}} (a_h e^{i\varphi} + a_h^\dagger e^{-i\varphi}) \hat{e} , \quad (\text{B.2})$$

où a_f et a_f^\dagger (respectivement a_h et a_h^\dagger) désignent les opérateurs d'annihilation et de création de photons d'énergie $\hbar\omega_f$ (respectivement $\hbar\omega_h$). Avec la convention choisie en (B.1) pour le déphasage entre les deux couleurs, les facteurs $e^{\pm i\varphi}$ sont associés aux opérateurs décrivant les photons d'énergie $\hbar\omega_h$ dans la représentation quantique du champ.

Le système {champ+molécule} peut être décrit par le produit tensoriel de l'état moléculaire et de l'état du champ (voir équation (2.53))

$$|\alpha, n_f, n_h\rangle = |F_\alpha\rangle \otimes |n_f\rangle \otimes |n_h\rangle . \quad (\text{B.3})$$

Une transition dipolaire électrique entre les deux états de symétrie opposée $\alpha \equiv g$ et $\alpha \equiv u$ se traduit par l'apparition (en cas d'émission) ou la disparition (en cas d'absorption) d'un photon du champ. Les processus d'absorption et d'émission stimulée sont donc décrits par les opérateurs a et a^\dagger . D'après (B.2), la fonction d'onde de l'ion moléculaire est multipliée par le facteur de phase $e^{i\varphi}$ lors de l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_h$, alors que l'émission stimulée d'un photon de même énergie se traduit par le déphasage $e^{-i\varphi}$ pour la fonction d'onde de la molécule.

B.2 Critères d'interférence

Considérons deux chemins quelconques d'excitation de la molécule, numérotés par le nombre global de photons échangés avec le champ (n_f, n_h) et (n'_f, n'_h) . Un indice n_h positif indique par exemple l'absorption de n_h photons de l'harmonique, alors qu'une émission stimulée sera représentée par un indice n_h négatif.

L'expression de la probabilité de dissociation d'une molécule comporte des termes d'interférence entre deux chemins d'excitation distincts si ces deux chemins conduisent au même état final. Ceci se traduit dans la pratique par les deux critères suivants:

- ★ Les deux chemins doivent aboutir à la même énergie asymptotique.
- ★ Les deux chemins doivent aboutir à une même symétrie moléculaire.

Dans le cas de la molécule H_2^+ , et après avoir effectué l'intégration sur les coordonnées angulaires, la symétrie moléculaire est entièrement décrite par la symétrie de l'état électronique. L'absorption ou l'émission d'un photon se traduit pour cette molécule diatomique homonucléaire par un changement de symétrie électronique. Pour le nombre de photons échangés au cours du processus, les deux critères donnés ci-dessus deviennent alors

$$n_f + p n_h = n'_f + p n'_h \quad (\text{B.4a})$$

$$(n_f + n_h) \text{ et } (n'_f + n'_h) \text{ ont même parité ,} \quad (\text{B.4b})$$

ce qui peut également s'écrire

$$n_f + p n_h = n'_f + p n'_h \quad (\text{B.5a})$$

$$(p - 1) \times (n_h - n'_h) \text{ est pair .} \quad (\text{B.5b})$$

Le critère (B.5b) est en fait toujours vérifié dans le cas des harmoniques p impairs. Il ne s'applique donc qu'aux harmoniques pairs, pour lesquels il s'exprime sous la forme

$$(n_h - n'_h) \text{ est pair .} \quad (\text{B.6})$$

B.3 Analyse des effets d'interférence

La densité de probabilité $P(\varepsilon)$ de dissociation pour l'énergie asymptotique ε correspondant au bilan énergétique du chemin d'excitation (n_f, n_h) peut s'exprimer à l'aide

de la somme cohérente des amplitudes de probabilité associées à tous les chemins qui interfèrent avec (n_f, n_h) . Si le $j^{\text{ième}}$ chemin vérifiant les critères d'interférence (B.5a) et (B.5b) fait intervenir l'échange de n_j photons de l'harmonique, il est possible d'expliciter la dépendance de $P(\varepsilon)$ avec φ sous la forme

$$P(\varepsilon) = \left| \sum_j A_j(\varepsilon) e^{i n_j \varphi} \right|^2 . \quad (\text{B.7})$$

Le développement de ce module carré permet de décomposer la probabilité $P(\varepsilon)$ en une somme incohérente de probabilités dues à chaque chemin réactionnel plus une somme de termes d'interférence entre les différents chemins d'excitation

$$P(\varepsilon) = \sum_j |A_j(\varepsilon)|^2 + \sum_{j_1} \sum_{j_2 > j_1} 2 \operatorname{Re} \left(A_{j_1}^*(\varepsilon) A_{j_2}(\varepsilon) \right) \cos((n_{j_2} - n_{j_1})\varphi) . \quad (\text{B.8})$$

B.3.1 Cas des harmoniques pairs

Pour les harmoniques pairs, comme le second, seuls interfèrent dans la densité de probabilité $P(\varepsilon)$, et donc dans la probabilité totale P_d , les chemins qui diffèrent d'un nombre pair de photons de l'harmonique (voir équation B.6). La dépendance en φ des probabilités $P(\varepsilon)$ et P_d est alors donnée par une somme de termes oscillants comme $\cos(2q\varphi)$, où q est un entier quelconque (voir équation B.8). Ces grandeurs sont donc des fonctions périodiques, de périodicité π , pour le paramètre φ . Elles présentent également une symétrie caractéristique par rapport à la valeur $\pi/2$, puisque les probabilités en $(\varphi = \pi/2 - \zeta)$ et $(\varphi = \pi/2 + \zeta)$ sont identiques.

B.3.2 Cas des harmoniques impairs

Dans le cas d'un harmonique impair, comme le troisième, la condition (B.5b) est toujours vérifiée. Des chemins combinant un nombre pair comme un nombre impair de photons de l'harmonique peuvent donc interférer dans le calcul de la densité de probabilité $P(\varepsilon)$ et de la probabilité totale de dissociation P_d . D'après (B.8), la dépendance en φ de P_d se met alors sous forme d'une somme de termes oscillant comme $\cos(q\varphi)$, où q est un nombre entier. La périodicité de la probabilité de dissociation est la période commune à tous ces termes: 2π .

B.4 Effets d'interférence sur les distributions angulaires

Si l'on s'intéresse aux probabilités angulaires $P(\hat{k})$ données par

$$P(\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) + c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon, \quad (\text{B.9})$$

(voir chapitre 2) on constate qu'en principe les interférences entre chemins conduisant à la symétrie électronique g et chemins conduisant à la symétrie électronique u sont permises. Ceci n'est pas surprenant puisque l'état g et l'état u sont associés à des harmoniques sphériques de parité N opposée. Les fonctions d'onde électro-nucléaires (g , N impair) et (u , N pair) ont alors la même symétrie pour l'opération d'échange des coordonnées nucléaires. Les chemins faisant intervenir l'échange d'un nombre total ($n_f + n_h$) pair peuvent donc interférer avec ceux caractérisés par une quantité ($n'_f + n'_h$) impaire. Le critère (B.4b) ne s'applique plus pour le calcul des densités angulaires de probabilité.

La partie interférentielle de $P(\hat{k})$ est donc une somme de termes oscillant comme $\cos(q\varphi)$, où q est un entier de parité quelconque (voir équation B.8). La périodicité de la grandeur angulaire $P(\hat{k})$ pour le paramètre φ est de 2π .

Par ailleurs, la probabilité d'émission d'un fragment dans la direction opposée s'exprime comme

$$P(-\hat{k}) = \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) - c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon. \quad (\text{B.10})$$

La comparaison des équations (B.9) et (B.10) indique donc l'existence d'une *asymétrie* $P(\hat{k}) \neq P(-\hat{k})$ s'il est possible d'atteindre une même énergie asymptotique avec les symétries électroniques g et u simultanément.

B.4.1 Cas des harmoniques impairs

Dans le cas des harmoniques impairs, il est impossible d'atteindre une même énergie asymptotique avec les symétries électroniques g et u simultanément car le critère énergétique (B.5a) s'y oppose. En effet, pour une énergie donnée, ($n_f + n_h$) et ($n'_f + n'_h$) ont la même parité lorsque p est impair puisque

$$n_f + n_h = n'_f + n'_h + (p - 1) \times (n'_h - n_h). \quad (\text{B.11})$$

Il existe donc autant de fragments émis dans la direction \hat{k} que dans la direction opposée $-\hat{k}$.

B.4.2 Cas des harmoniques pairs

En revanche, si l'on s'intéresse aux harmoniques pairs, il est possible d'atteindre une énergie asymptotique donnée par absorption d'un nombre total ($n_f + n_h$) pair ou impair de photons. Les amplitudes $c_g(\varepsilon, \hat{k})$ et $c_u(\varepsilon, \hat{k})$ peuvent donc être non-nulles simultanément. Il est alors possible d'observer une *asymétrie* dans la densité angulaire de probabilité: $P(\hat{k}) \neq P(-\hat{k})$.

Pour la dépendance en phase des distributions angulaires, la multiplicité des chemins réactionnels en compétition rend l'interprétation moins aisée. Dans l'équation (B.9) intervient *a priori* la somme de trois termes:

$$P(\hat{k}) = \int_0^\infty \left[|c_g(\varepsilon, \hat{k})|^2 + |c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left(c_g^*(\varepsilon, \hat{k}) c_u(\varepsilon, \hat{k}) \right) \right] d\varepsilon . \quad (\text{B.12})$$

Les chemins de réactions qui interfèrent dans les expressions de $|c_g(\varepsilon, \hat{k})|^2$ et $|c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2$ sont donnés par les deux critères (B.4a) et (B.4b). Ces chemins ne peuvent différer que par un nombre *pair* de photons de l'harmonique (voir B.6). D'après (B.8), la dépendance en phase de ces deux probabilités peut donc se mettre sous la forme

$$|c_g(\varepsilon, \hat{k})|^2 = \sum_q P_q^g(\varepsilon, \hat{k}) \cos(2q \varphi) \quad (\text{B.13a})$$

$$|c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 = \sum_q P_q^u(\varepsilon, \hat{k}) \cos(2q \varphi) . \quad (\text{B.13b})$$

En revanche, pour les chemins réactionnels qui interfèrent dans l'expression du terme croisé entre symétries g et u , le critère de parité (B.4b) n'est pas vérifié, et il doit être remplacé par

$$(n_f + n_h) \text{ et } (n'_f + n'_h) \text{ sont de parité opposée} . \quad (\text{B.14})$$

Un raisonnement analogue à celui du deuxième paragraphe de cet appendice nous montre que les chemins qui interfèrent pour le calcul du terme croisé diffèrent d'un nombre *impair* de photons de l'harmonique. D'après (B.8), ce terme peut donc s'écrire

$$2 \operatorname{Re} \left(c_g^*(\varepsilon, \hat{k}) c_u(\varepsilon, \hat{k}) \right) = \sum_q P_q^{ug}(\varepsilon, \hat{k}) \cos((2q + 1) \varphi) . \quad (\text{B.15})$$

Modifier le paramètre φ affecte donc sensiblement les distributions angulaires. En particulier, changer φ en $\varphi + \pi$ change le signe du terme croisé entre symétries g et u (voir équation B.15) sans modifier les probabilités (B.13a) et (B.13b). Ce changement du

paramètre de phase transforme donc les probabilités angulaires $P(\hat{k})$ et $P(-\hat{k})$ en

$$P(\hat{k}) \longrightarrow \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) - c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon \quad (\text{B.16a})$$

$$P(-\hat{k}) \longrightarrow \int_0^\infty |c_g(\varepsilon, \hat{k}) + c_u(\varepsilon, \hat{k})|^2 d\varepsilon, \quad (\text{B.16b})$$

expressions qu'il est utile de comparer à (B.9) et (B.10). Ajouter π au déphasage revient donc à "renverser" le signal d'ion, en envoyant directement sur le détecteur les fragments qui partaient dans la direction opposée et *vice versa*.

B.5 Extension à HD^+

La dynamique d'interaction de l'ion hétéronucléaire HD^+ avec un rayonnement laser est caractérisée par deux domaines de longueurs d'onde.

Pour les longueurs d'onde optiques, on assiste uniquement à des transitions électroniques entre les deux états G et E . Seul le moment dipolaire $\mu_{EG}(R)$ (voir chapitre 2) est donc important. Dans ces conditions, la molécule HD^+ se comporte de manière similaire à H_2^+ , et les effets d'interférence observés peuvent être analysés de la même façon.

En revanche, pour des longueurs d'onde situées dans l'infrarouge lointain, on peut observer, en plus des transitions électroniques $G \leftrightarrow E$, des transitions rovibrationnelles $G \leftrightarrow G$ ainsi que des transitions $E \leftrightarrow E$. Les moments dipolaires μ_{GG} et μ_{EE} ont alors une influence sensible sur la dynamique de fragmentation. Dans ces conditions, on ne peut plus associer à l'échange d'un photon un changement de symétrie électronique, et la condition d'interférence (B.4b) n'est plus valide. Les expressions des probabilités partielles et totale de dissociation présentent alors la périodicité 2π pour la variable φ , même dans le cas d'harmoniques pairs.

Références bibliographiques

[Agostini *et al* 1979]

Agostini P., Fabre F., Mainfray G., Petite G. et Rahman N. K. 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127.

[Allendorf et Szöke 1991]

Allendorf S. W. et Szöke A. 1991 *Phys. Rev. A* **44**, 518

[Asaro *et al* 1988]

Asaro C., Brumer P. et Shapiro M. 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1634.

[Atabek *et al* 1994]

Atabek O., Chrysos M. et Lefebvre R. 1994 *Phys. Rev. A* **49**, R8.

[Atabek et Jolicard 1994]

Atabek O. et Jolicard G. 1994 *Phys. Rev. A* **49**, 1186.

[Aubanel *et al* 1993]

Aubanel E. E., Gauthier J. M. et Bandrauk A. D. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 2145.

Aubanel E. E., Conjussteau A. et Bandrauk A. D. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, R4011.

[Bandrauk et Sink 1978]

Bandrauk A. D. et Sink M. L. 1978 *Chem. Phys. Lett.* **57**, 569.

[Bandrauk et Sink 1981]

Bandrauk A. D. et Sink M. L. 1981 *J. Chem. Phys.* **74**, 1110.

[Bandrauk *et al* 1992]

Bandrauk A. D., Gauthier J. M. et McCann J. F. 1992 *Chem. Phys. Lett.* **200**, 399.

[Bandrauk et Shen 1993]

Bandrauk A. D. et Shen H. 1993 *J. Chem. Phys.* **99**, 1185.

[Bandrauk *et al* 1994]

Bandrauk A. D., Gauthier J. M. et McCann J. F. 1994 *J. Chem. Phys.* **100**, 340.

[Baranova *et al* 1990]

Baranova N. B., Chudinov A. N. et Zel'dovich B. Y. 1990 *Opt. Comm.* **79**, 116.

[Bates 1951]

Bates D. R. 1951 *J. Chem. Phys.* **19**, 1122.

[Baumert *et al* 1990]

Baumert T., Bühler B., Thalweiser R. et Gerber G. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64**, 733.

[Baumert *et al* 1991]

Baumert T., Grosser M., Thalweiser R. et Gerber G. 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753.

[Brumer et Shapiro 1986]

Brumer P. et Shapiro M. 1986 *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541.

[Brumer et Shapiro 1987-89]

Brumer P. et Shapiro M. 1987 *Faraday Disc. Chem. Soc.* **82**, 177.

Brumer P. et Shapiro M. 1989 *J. Chem. Phys.* **90**, 6179.

Brumer P. et Shapiro M. 1989 *Accounts Chem. Res.* **22**, 407.

Brumer P. et Shapiro M. 1989 *Chem. Phys.* **139**, 221.

[Brumer et Shapiro 1992]

Brumer P. et Shapiro M. 1992, dans *Coherence phenomena in atoms and molecules in laser fields*, édité par Bandrauk A. D. et S. C. Wallace, NATO ASI Series, vol. B287, 291.

[Brumer et Shapiro 1994]

Brumer P. et Shapiro M. 1994, dans *Molecules in laser fields*, édité par Bandrauk A. D., M. Dekker Inc., 287.

[Bucksbaum *et al* 1990]

Bucksbaum P. H., Zavriyev A., Muller H. G. et Schumacher D. W. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1883.

[Burke et Seaton 71]

Burke P. G. et Seaton M. J. 1971 dans *Methods in Computational Physics*, Atomic and Molecular Scattering **10**, 1-80, Academic Press N.Y.

[Carrington et Kennedy 1985]

Carrington A. et Kennedy R. A. 1985 *Mol. Phys.* **56**, 935.

[Carrington *et al* 1989]

Carrington A., McNab I. R. et Montgomerie C. A. 1989 *J. Phys. B* **22**, 3551.

[Chan *et al* 1991]

Chan C. K., Brumer P. et Shapiro M. 1991 *J. Chem. Phys.* **94**, 2688.

[Charron *et al* 1993]

Charron E., Giusti-Suzor A. et Mies F. H. 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71**, 692.

[Charron *et al* 1994a]

Charron E., Giusti-Suzor A. et Mies F. H. 1994 *Phys. Rev. A* **49**, R641.

[Charron *et al* 1994b]

Charron E., Giusti-Suzor A. et Mies F. H. 1994 soumis à *Phys. Rev. Lett.*

[Chelkowski *et al* 1992-93]

Chelkowski S., Zuo T. et Bandrauk A. D. 1992 *Phys. Rev. A* **46**, R5342.

Chelkowski S., Zuo T. et Bandrauk A. D. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 3837.

[Chen *et al* 1990]

Chen C., Yin Y. Y. et Elliot D. S. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64**, 507.

Chen C. et Elliot D. S. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1737.

[Chen *et al* 1993]

Chen Z., Brumer P. et Shapiro M. 1993 *J. Chem. Phys.* **98**, 6843.

[Chrysos *et al* 1993]

Chrysos M., Atabek O. et Lefebvre R. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 3845.

Chrysos M., Atabek O. et Lefebvre R. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 3855.

[Chu 1981]

Chu S. I. 1981 *J. Chem. Phys.* **75**, 2215.

[Chu 1991]

Chu S. I. 1991 *J. Chem. Phys.* **94**, 7901.

[Codling *et al* 1988]

Codling K., Frasiniski L. J. et Hatherly P. A. 1988 *J. Phys. B* **2**, L433.

[Codling et Frasiniski 1993]

Codling K. et Frasiniski L. J. 1993 *J. Phys. B* **26**, 783, Topical Review.

[Cohen-Tannoudji *et al* 1977]

Cohen-Tannoudji C., Diu B. et Lalo F. 1977 *Mécanique Quantique*, édition Hermann.

[Cohen-Tannoudji *et al* 1978]

Cohen-Tannoudji C. et Reynaud S. 1978 dans *Multiphoton Processes*, édition J. Wiley, New York.

[Cohen-Tannoudji *et al* 1987]

Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J. et Grynberg G. 1987 *Photons et Atomes: Introduction à l'Electrodynamique Quantique*, InterEditions/Editions du CNRS.

Invariance de Jauge : pages 11, 109 et 272.

[Cornaggia *et al* 1985-86]

Cornaggia C., Morellec J. et Normand D. 1985 *J. Phys. B* **18**, L501.

Cornaggia C., Normand D., Morellec J., Mainfray G. et Manus C. 1986 *Phys. Rev. A* **34**, 207.

[Cornaggia *et al* 1992-94]

Cornaggia C., Normand D. et Morellec J. 1992 *J. Phys. B* **25**, L415.

Cornaggia C., Schmidt M. et Normand D. 1994 *J. Phys. B* **27**, L123.

[Dantus *et al* 1989]

Dantus M., Rosker M. J. et Zewail A. H. 1989 *J. Chem. Phys.* **89**, 6113.

Dantus M., Rosker M. J. et Zewail A. H. 1989 *J. Chem. Phys.* **89**, 6128.

[Fedorov *et al* 1975]

Fedorov M. V., Kudrevatova O. V., Makarov V. P. et Samokhin A. A. 1975 *Opt. Comm.* **13**, 299.

[Feit *et al* 1982]

Feit M. J., Fleck J. A. et Steiger A. 1982 *J. Comput. Phys.* **47**, 412.

[Floquet 1883]

Floquet G. 1883 *Ann. Ec. Normale Supér.* **12**, 47.

[Freeman *et al* 1988]

Freeman R. R., Bucksbaum P. H. et McIlrath T. J. 1988 *IEEE J. Quant. Elec.* **24**, 1462.

[Freeman et Bucksbaum 1991]

Freeman R. R. et Bucksbaum P. H. 1991 *J. Phys. B* **24**, 325, Topical Review.

[Gibson *et al* 1991]

Gibson G. N., Freeman R. R. et McIlrath T. J. 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1230.

[Giusti-Suzor *et al* 1990]

Giusti-Suzor A., He X., Atabek O. et Mies F. H. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64**, 515.

[Giusti-Suzor et Mies 1992]

Giusti-Suzor A. et Mies F. H. 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3869.

[Gross *et al* 1993]

Gross P., Neuhauser D. et Rabitz H. 1993 *J. Chem. Phys.* **98**, 4557.

[Gross *et al* 1994]

Gross P., Ramakrishna V., Vilallonga E., Rabitz H., Littman L., Lyon S. et Shayegan M. 1994 *Phys. Rev. B* **49**, 11100.

[He *et al* 1988-90]

He X., Atabek O. et Giusti-Suzor A. 1988 *Phys. Rev. A.* **38**, 5586.

He X., Atabek O. et Giusti-Suzor A. 1990 *Phys. Rev. A.* **42**, 1585.

[Heather 1991]

Heather R. W. 1991 *Compt. Phys. Comm.* **63**, 446.

[Heather et Mies 1991]

Heather R. W. et F. H. Mies 1991 *Phys. Rev. A* **44**, 7560.

[Jolicard et Atabek 1992]

Jolicard G. et Atabek O. 1992 *Phys. Rev. A* **46**, 5845.

[Judson et Rabitz 1992]

Judson R. S. et Rabitz H. 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500.

[Keller 1994]

Keller A. 1994 *soumis à Phys. Rev. A.*

[Krause *et al* 1990]

Krause J., Shapiro M. et Brumer P. 1990 *J. Chem. Phys.* **92**, 1126.

[Kroll et Watson 1976]

Kroll N. M. et Watson K. M. 1976 *Phys. Rev. A* **13**, 1018.

[Kurizki *et al* 1989]

Kurizki G., Shapiro M. et Brumer P. 1989 *Phys. Rev. B* **39**, 3435.

[Lambropoulos 1985]

Lambropoulos P. 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2141.

[Lau 1977]

Lau A. M. F. 1977 *Phys. Rev. A* **16**, 1535.

[Leforestier *et al* 1991]

Leforestier C., Bisseling H., Cerjan C., Feit M. D., Friesner R., Guldberg A., Hammerich A., Jolicard G., Karrlein W., Meyer H.D, Lipkin N., Roncero O. et Kosloff R. *J. Comput. Phys.* **94**, 59.

[Lu *et al* 1992]

Lu S. P., Park S. M., Xie Y. et Gordon R. J. 1992 *J. Chem. Phys.* **96**, 6613.

[McCann et Bandrauk 1992]

McCann J. F. et Bandrauk A. D. 1992, dans *J. Chem. Phys.* **96**, 903.

[Mies et Giusti-Suzor 1991]

Mies F. H. et Giusti-Suzor A. 1991 *Phys. Rev. A* **44**, 7547.

[Mies *et al* 1993]

Mies F. H., Giusti-Suzor A., Kulander K. C. et Schafer K. J. 1993, dans *Super-Intense Laser-Atom Physics*, édité par B. Piraux, A. L'Huillier et K. Rzazewski, NATO ASI Series, vol. B316, 329.

[Mies *et al* 1994]

Mies F. H., Giusti-Suzor A., Charron E., DiMauro L. F. et Yang B. 1994 *submitted to J. Phys. B*, Topical Review.

[Moss et Sadler 1987-88]

Moss R. E. et Sadler I. A. 1987 *Mol. Phys.* **61**, 905.

Moss R. E. et Sadler I. A. 1988 *Mol. Phys.* **64**, 165.

[Moss et Sadler 1989]

Moss R. E. et Sadler I. A. 1989 *Mol. Phys.* **66**, 591.

[Muller *et al* 1990]

Muller H. G., Bucksbaum P. H., Schumacher D. W. et Zavriyev A. 1990 *J. Phys. B* **23**, 2761.

[Muller 1992]

Muller H. G. 1992, dans *Coherence phenomena in atoms and molecules in laser fields*, édité par Bandrauk A. D. et S. C. Wallace, NATO ASI Series, vol. B287, 89.

[Normand *et al* 1986]

Normand D., Cornaggia C. et Morellec J. 1986 *J. Phys. B* **19**, 2881.

[Normand *et al* 1992]

Normand D., Lompré L. A. et Cornaggia C. 1992 *J. Phys. B* **25**, L497.

[Park *et al* 1991]

Park S. M., Lu S. P. et Gordon R. J. 1991 *J. Chem. Phys.* **94**, 8622.

[Peek 1965]

Peek J. M. 1965 *J. Chem. Phys.* **43**, 3004.

Peek J. M. 1965, *Document n°8513*, Chief Photoduplication Service, Library of Congress, Washington 25 D.C., ADI Auxiliary Publication Project.

[Potvliege et Smith 1991-94]

Potvliege R. M. et Smith P. H. G. 1991 *J. Phys. B* **24**, L641.

Potvliege R. M. et Smith P. H. G. 1992 *J. Phys. B* **25**, 2501.

Potvliege R. M. et Smith P. H. G. 1994 *Phys. Rev. A* **49**, 3110.

[Protopapas *et al* 1994]

Protopapas M., Knight P. L. et Burnett K. 1994 *Phys. Rev. A* **49**, 1945.

[Rose *et al* 1989]

Rose T. S., Rosker M. J. et Zewail A. H. 1989 *J. Chem. Phys.* **91**, 7415.

[Schafer et Kulander 1992]

Schafer K. J. et Kulander K. C. 1992 *Phys. Rev. A* **45**, 8026.

[Schumacher *et al* 1994a]

Schumacher D. W., Weihe F., Muller H. G. et Bucksbaum P. H. 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1344.

[Schumacher *et al* 1994b]

Schumacher D. W. et Bucksbaum P. H. 1994 *Abstract DAMOP Bulletin of the Am. Phys. Soc.* **39**, n°2, 1087.

[Shapiro et Brumer 1986]

Shapiro M. et Brumer P. 1986 *J. Chem. Phys.* **84**, 4103.

[Shapiro *et al* 1988]

Shapiro M., Hepburn J. W. et Brumer P. 1988 *Chem. Phys. Lett.* **149**, 451.

[Shapiro et Brumer 1991-93]

Shapiro M. et Brumer P. 1991 *J. Chem. Phys.* **95**, 8658.

Shapiro M. et Brumer P. 1992 *J. Chem. Phys.* **97**, 6259.

Shapiro M. et Brumer P. 1993 *J. Chem. Phys.* **98**, 201.

[Sheehy et DiMauro 1994]

Sheehy B. et DiMauro L. 1994 *Résultats en cours de publication.*

[Shirley 1965]

Shirley J. H. 1965 *Phys. Rev. B.* **138**, 979.

[Singer *et al* 1983-84]

Singer J., Freed K. F. et Band Y. B. 1983 *J. Chem. Phys.* **79**, 6060.

Singer J., Freed K. F. et Band Y. B. 1984 *J. Chem. Phys.* **80**, 3064.

Singer J., Freed K. F. et Band Y. B. 1984 *J. Chem. Phys.* **81**, 3091.

[Smith 1990]

Smith I. W. 1990 *Nature* **343**, 691.

[Szöke *et al* 1991]

Szöke A., Kulander K. C. et Bardsley J. N. 1991 *J. Phys. B* **24**, 3165.

[Strickland *et al* 1992]

Strickland D. T., Beaudoin Y., Dietrich P. et Corkum P. B. 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2755.

[Tannor et Rice 1985]

Tannor D. J. et Rice S. A. 1985 *J. Chem. Phys.* **83**, 5013.

[Vander Wal *et al* 1990]

Vander Wal R. L., Scott J. L. et Crim F. F. 1990 *J. Chem. Phys.* **92**, 803.

[Vershuur *et al* 1989]

Vershuur J. W., Noordam L. D. et van Linden van den Heuvell H. B. 1989 *Bulletin of the Royal Society of Science* **58**, 293.

[Wolniewicz et Poll 1980]

Wolniewicz L. et Poll J. D. 1980 *J. Chem. Phys.* **73**, 6225.

[Yang *et al* 1991]

Yang B., Saeed M., DiMauro L. F., Zavriyev A. et Bucksbaum P. H. 1991 *Phys. Rev. A* **44**, R1458.

[Yang et DiMauro 1993]

Yang B. et DiMauro L. F. 1993 *Laser Physics* **3**, 398.

[Yao et Chu 1992-93]

Yao G. et Chu S. I. 1992 *Chem. Phys. Lett.* **197**, 413.

Yao G. et Chu S. I. 1993 *Phys. Rev. A* **48**, 485.

[Yin *et al* 1992]

Yin Y. Y., Chen C. et Elliot D. S. 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2353.

[Yuan et Georges 1978]

Yuan M. et George T. F. 1978 *J. Chem. Phys.* **68**, 3040.

[Zavriyev *et al* 1990]

Zavriyev A., Bucksbaum P. H., Muller H. G. et Schumacher D. W. 1990 *Phys. Rev. A* **42**, 5500.

[Zavriyev *et al* 1993]

Zavriyev A., Bucksbaum P. H., Squier J. et Salane F. 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1077.

RESUME

La méthode du *contrôle cohérent* d'une réaction est basée sur la superposition de deux harmoniques d'un même laser, avec un déphasage constant entre elles. Ceci génère des *effets d'interférence* qui permettent de favoriser un chemin réactionnel dans un processus multivoies. Cette approche a été appliquée au calcul de la dissociation d'ions moléculaires par impulsions laser intenses, en cherchant à contrôler l'importance relative des différents mécanismes de fragmentation: dissociation au-dessus du seuil, relâchement de la liaison chimique et piégeage vibrationnel. Nous utilisons une méthode de propagation temporelle de paquets d'onde qui revient à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Nous montrons qu'il est possible d'imposer une direction d'émission et une énergie cinétique aux fragments de la dissociation. Une application à la séparation angulaire des fragments H^+ et D^+ , émis dans des directions opposées lors de la dissociation de l'ion moléculaire HD^+ , est également décrite.

SUMMARY

We have theoretically studied the dissociation process of diatomic molecular ions submitted to an intense and short pulsed laser radiation. In order to control the dissociation dynamics, we have used the *coherent control* method, which is based on the superposition of two harmonics of the same laser with a constant phase shift. This creates *quantum interference effects* which are very sensitive to the value of the phase shift between the two colors, thus allowing a good control. We have performed a full non-perturbative wave-packet propagation, which is equivalent to numerically solve the time-dependent Schrödinger equation. This approach allowed us to predict a selective control of the kinetic energy and the direction of emission of the photofragments. An application to the angular separation of the isotopes H^+ and D^+ , which are emitted in opposite directions in the fragmentation of the HD^+ molecular ion, is also presented.