



HAL
open science

Dynamique des électrons corrélés en champ laser intense

Michel Peters

► **To cite this version:**

Michel Peters. Dynamique des électrons corrélés en champ laser intense. Autre. Université Paris Sud - Paris XI; Université Laval (Québec, Canada), 2012. Français. NNT : 2012PA112096 . tel-00712662

HAL Id: tel-00712662

<https://theses.hal.science/tel-00712662>

Submitted on 27 Jun 2012

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.

MICHEL PETERS

Dynamique des électrons corrélés en champ laser intense

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

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC, CANADA

et

à l'École doctorale Ondes et Matière de l'Université Paris-Sud 11, Orsay
dans le cadre du programme de doctorat en Physique
pour l'obtention du grade de Docteur en Physique

INSTITUT DES SCIENCES MOLÉCULAIRES D'ORSAY
FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11
ORSAY, FRANCE

Soutenance prévue le **21 juin 2012** devant la commission d'examen

Co-directeurs de thèse :

M.	Osman	ATABEK	Directeur de Recherche au CNRS (Université Paris-Sud 11)
M.	Tung	NGUYEN-DANG	Professeur Titulaire (Université Laval)

Rapporteurs :

M.	André	BANDRAUK	Professeur Titulaire (Université de Sherbrooke)
M.	Bernd	WITZEL	Professeur Titulaire (Université Laval)

Examineurs :

Mme.	Michèle	DESOUTER-LECOMPTE	Professeur (Université Paris-Sud 11)
M.	Éric	CHARRON	Maître de Conférence (Université Paris-Sud 11)

*À mes parents et oncle Rémi qui m'ont supporté,
encouragé à aller plus loin et qui n'ont jamais cessé de
croire en moi.*

*« Une idée n'est qu'un point de départ,
et rien d'autre. Dès que votre pensée se
met à l'explorer, elle se transforme. »
Picasso*

Résumé

L'avancement technologique des sources de rayonnement laser est tel qu'il permet désormais l'observation résolue en temps des phénomènes se déroulant dans les atomes et les molécules sous l'effet de champs intenses et de très courte durée [1, 2]. La complexité croissante de ces expériences et des processus auxquels elles s'intéressent suscite plusieurs questions à propos de la dynamique multiélectronique de ces systèmes. Par exemple, dans un travail récent portant sur la molécule de CO₂ [3], une technique d'imagerie moléculaire exploitant les interférences dans le signal d'émission des harmoniques élevées a été proposée. Ces interférences qui dépendent fortement de la géométrie moléculaire sont également influencées par divers effets multiélectroniques déterminant l'importance relative des différentes voies d'ionisation possibles de la molécule sondée rendant difficile leur interprétation.

Il est donc très important de développer des modèles théoriques suffisamment précis pour pouvoir s'adresser à de telles interrogations. La compréhension du déroulement de ces processus permet d'avoir une meilleure emprise sur ceux-ci et de tirer une juste part de ce type d'expérience. Ainsi, nos développements méthodologiques récents s'inscrivent dans cette ambition de dévoiler la nature des effets multiélectroniques sur la dynamique des molécules polyélectroniques dirigées par un champ laser intense. Le développement complet de ce schéma général multi-configurationnel à champ auto-cohérent dépendant du temps (TDMCSCF) [4, 5] sera présenté et illustré avec quelques résultats préliminaires obtenus pour des systèmes simples. Finalement, on discutera de quelques applications utiles de l'étude de la dynamique électronique, telle que l'imagerie moléculaire dynamique.

Abstract

Latest advances in laser sources are such that it is now possible to observe, in real-time, phenomena occurring in atoms and molecules under the effect of an intense and ultra-fast external field [1, 2]. The increasing complexity of these experiments and the processes under scrutiny give rise to a number of questions concerning the multielectron dynamics of such systems. For example, in a recent work on CO₂ molecule [3], a molecular imaging technique exploiting interference structures in the high harmonic emission signal was proposed. Such interferences are directly correlated to the molecular geometry but are also influenced by diverse multielectron effects that govern the relative importance of possible ionisation channels, making their interpretation difficult.

The development of accurate theoretical models capable of addressing such questionings thus takes a significant importance. The complete understanding of how these processes take place allow one to control them with better ease and to gain meaningful insights on these kinds of experiments. Therefore, our methodology developements are precisely intended to unveil the nature of multielectron effects on the dynamics of polyatomic molecules driven by intense laser fields. The complete development of a general Time-Dependent Multi-Configuration Self-Consistent Field (TDMCSCF) methodology [4, 5] will be presented and illustrated with preliminary results obtained for some simple molecular systems. Finally, some usefull applications of the study of electron dynamics, such as dynamic molecular imaging, will be discussed.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement mes deux codirecteurs de thèse pour la haute qualité de leur encadrement et des sujets de recherche qu'ils ont choisi de me confier. Je souligne au passage leur longue collaboration illustrée par plusieurs thèses en codirection ainsi que plusieurs articles scientifiques co-signés qui est sans aucun doute l'environnement idéal pour établir une codirection. La complémentarité des projets de recherche ainsi que les vastes opportunités de collaboration à des projets extérieurs constituent de toute évidence un milieu des plus enrichissant capable de stimuler la curiosité et parfaire la culture scientifique d'un jeune chercheur.

Mes directeurs ont su me transmettre leur souci de la rigueur scientifique, dans les développements plus formels, et l'audace d'imaginer les explications les plus farfelues en apparence, dans les études plus phénoménologiques. Ils ont su me donner les outils pour attaquer les problèmes physiques les plus fascinants ainsi que développer une capacité de réflexion pour la compréhension de ceux-ci. Je ne saurai jamais exprimer toute la gratitude appropriée envers cet héritage qu'ils m'ont légué.

Dans le cadre de ces collaborations, j'ai en outre croisé différents personnages qu'il convient ici de rendre hommage. D'abord, j'aimerais remercier François Dion et Evgeni Sinelnikov qui ont été mes premiers mentors. Ils m'ont appris mes premiers rudiments de programmation et à me débrouiller dans la jungle des systèmes UNIX. Ils sont la raison pour laquelle, aujourd'hui, je peux à mon tour revendiquer le statut de référence en matière de programmation et d'assistance informatique.

J'aimerais également remercier Catherine Lefebvre qui m'aura accompagné dans divers coins de l'Europe à titre de co-émissaire du Laboratoire de Chimie Théorique. Cette dame aux multiples contacts aura eu la gentillesse de me présenter à nombre d'acteurs de la physique attoseconde et m'aura servie de guide dans cette aventure qu'est la

cotutelle de thèse en m'aidant dans les diverses démarches administratives. Je lui doit aussi beaucoup pour les conseils de voyage qu'elle m'a transmis.

Je ne saurais oublier de mentionner chacun de mes collègues (cela inclut tous ceux que j'aurais pu oublier), plus particulièrement Senming Wang, Jérémy Viau-Trudel et Amine Jaouadi avec lesquels j'ai croisé le fer à maintes reprises dans des débats scientifiques. Ces échanges ont contribué à parfaire notre connaissance des concepts physiques. J'ai beaucoup appris d'eux sur la science mais aussi sur d'autres facettes de la vie en général. Ils sont en bonne partie responsables de la maîtrise des idées que je peux revendiquer aujourd'hui.

Lors de mes passages en France, j'ai eu des contacts très enrichissants avec plusieurs chercheurs permanents du CNRS et de l'Université Paris-Sud. Je voudrais rendre un hommage particulier à Arne Keller qui, dès la première rencontre, m'a donné une très forte impression et m'a donné le goût d'approfondir mes connaissances sur le plan plus formel et de parfaire ma maîtrise des mathématiques. Travailler avec lui aura été un très grand plaisir.

Eric Charron aura été le chef d'orchestre du projet d'imagerie moléculaire dynamique et sa maîtrise du sujet est une des raisons pour laquelle nous avons pu obtenir des résultats intéressants dès la première année. Il m'a en outre beaucoup enseigné sur la parallélisation des programmes et sur l'utilisation des serveurs de calcul sans quoi plusieurs des simulations présentées dans cette thèse seraient encore en cours d'exécution.

J'aimerais également placer quelques mots pour Amaury Sainjon, Sonia Marggi Poullain, Ines Urdaneta, Sebastien Saugout, Georges Rashev, Hervé le Rouzo ainsi que Hélène Brion-Lefebvre et Rolland Lefebvre avec qui j'ai eu d'agréables discussions scientifiques, mais surtout pour leur amitié et toutes les expériences enrichissantes (et les cafés) que j'ai pu partager avec eux.

Sur le plan plus personnel, je me dois évidemment de remercier très chaleureusement mes parents à qui je dois tout et à qui il me sera impossible de leur rendre tout ce qu'ils m'ont donné. Ils auront été les premiers à m'inciter à l'étude des sciences et à m'encourager à aller aussi loin que possible. Rien de tout ça n'aurait pu exister sans eux. J'ajoute une mention toute particulière à mon oncle Rémi, mon parrain, qui m'a

supporté moralement et monétairement dans toutes les étapes de mon éducation.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis grâce à qui, aujourd'hui, je ne suis pas devenu fou à force de travailler dans l'intangible physique théorique : ils ont su me racrocher au monde réel. J'aimerais faire une mention toute particulière à Danny Brouard qui aura été non seulement un ami proche, mais aussi un collègue avec lequel j'ai eu grand plaisir à étudier la chimie et à partager nos nombreuses « discussions philosophiques » sous la nuit étoilée.

Un énorme *jërëjëf* aussi à Mariane Ouattara qui a dû subir mes humeurs durant la rédaction du manuscrit de cette thèse et qui a veillé sa progression rapide. Finalement, à tous les autres membres de ma famille, amis et collègues que j'aurais pu oublier, je vous prie d'excuser toute omission que j'aurais pu commettre, à défaut d'avoir identifié une contribution précise, sachez qu'elles furent toutes des plus appréciées. Sachez que vous avez tous, en quelque sorte, participé à la réalisation de ce travail ainsi qu'à son aboutissement.

Cette thèse a pu être effectuée grâce au soutien financier du Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG).

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	vii
Table des figures	ix
1 Introduction	1
2 Structure électronique des molécules : Concepts de base	13
2.1 L'équation de Schrödinger : une équation dynamique fondamentale . . .	13
2.2 Structure électronique des molécules : Les méthodes <i>ab-initio</i>	14
3 Méthode multi-configurationnelle dépendante du temps	23
3.1 Méthode TDMCSCF variationnelle	23
3.1.1 Équations TDMCSCF variationnelles	23
3.1.2 Exemple : système de deux bosons indépendants	26
3.2 Méthode TDMCSCF non-variationnelle	31
3.2.1 Résolution directe de l'équation de Schrödinger	31
3.2.2 Solutions des équations de mouvement couplées : Approximation adiabatique	35
3.2.3 Effet des rotations orbitales : Transformations des intégrales	39
3.2.4 Effet des rotations orbitales : Projections le long des CSFs en base initiale	41
3.3 Exemple : molécule d'hydrogène dirigée par un laser dans une description en base minimale	43
3.3.1 Modèle et détails des calculs	43
3.3.2 Résultats des simulations numériques	49
3.3.3 Conclusions partielles et perspectives pour la méthode TDMCSCF	59
4 Description théorique des processus d'ionisation	63
4.1 Approche multiélectronique	65
4.1.1 Division des CSFs en sous-ensembles complémentaires	65

4.1.2	Exemple d'application : Molécule d'Hydrogène dirigée par laser	69
4.1.3	Résultats des simulations	73
4.1.4	Conclusions partielles et perspectives	83
4.2	Approche monoélectronique	89
4.2.1	Division des orbitales en sous-espaces complémentaires	89
4.2.2	Exemple d'application : Ionisation de LiH	93
4.2.3	Résultats des simulations	98
4.2.4	Conclusion et perspectives	116
5	Applications de l'étude de la dynamique électronique	119
5.1	Diffraction électronique assistée par laser, une opportunité d'imagerie moléculaire dynamique	119
5.2	Modèle théorique et détails des calculs	120
5.2.1	Propagation simplifiée des paquets d'ondes électroniques	120
5.2.2	Calcul de l'état initial	124
5.2.3	Résultats numériques et analyse du signal de diffraction	127
5.3	Relaxation des approximations et étude du cas de CO ₂	133
5.3.1	Algorithme d'inversion	134
5.3.2	Variations relatives aux degrés de liberté moléculaires et électroniques	140
5.3.3	Variation des paramètres du champ externe	146
5.4	Conclusions et perspectives	151
6	Conclusion	153
A	Deuxième quantification	159
B	Partition de l'espace des états : Évolution temporelle non-unitaire	165
B.1	Solution exacte	166
B.2	Intégration directe	167
C	Électron dans un champ électrique : Modèle classique	173
D	Calcul des probabilités d'ionisation double	177
E	Estimation de la largeur de l'état vibrationnel fondamental associé au mode d'élongation symétrique de CO₂	181
	Bibliographie	183

Table des figures

- 3.1 (a) Poids des trois états de configuration dans la base initiale $|\Phi_I, 0\rangle$ pour l'état électronique fondamental de H_2 dans un modèle à deux orbitales en fonction de la distance internucléaire R . (b) Énergies des trois états électroniques de H_2 engendrés dans cette base minimale en fonction de la distance internucléaire R dans l'approximation Born-Oppenheimer. 46
- 3.2 Variation au cours du temps de la probabilité d'occupation n_{σ_g} de l'orbitale non-perturbée $|\sigma_g, 0\rangle$ en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. pour deux valeurs de la force du champ : (a) $E_0 = 0.05$ u.a. ; (b) $E_0 = 0.1$ u.a.. 51
- 3.3 Variation au cours du temps de la probabilité $P_I(t)$ de trouver le système dans l'état de configuration $|I, 0\rangle$ construit à partir des orbitales non-déformées en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a. ; les rangées 1 à 3 correspondant respectivement au CSF $I \in [1 - 3]$ 52
- 3.4 Variation au cours du temps de la probabilité $|c_I(t)|^2$ de trouver le système dans l'état de configuration $|I, t\rangle$ construit à partir des orbitales déformées en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a. ; les rangées 1 à 3 correspondant respectivement au CSF $I \in [1 - 3]$ 54
- 3.5 Variations temporelles de la composante $d_{21}(t) = |\langle \sigma_u | \varphi_1, t \rangle|^2$ en fonction de la distance internucléaire R pour (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a. (première rangée) induites par une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a.. La deuxième et troisième rangée reprend des coupes de $d_{11}(t)$ (en rouge) et $d_{21}(t)$ (en bleu), respectivement pour $R = 1.7 a_0$ et $R = 15.2 a_0$ 55

- 3.6 Variations temporelles de $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ pour le cas d'une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec $E_0 = 0.05$ u.a. ; avec $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ pris le long de l'axe internucléaire. La première colonne correspond à la position du premier électron $\vec{r}_1 = (0, 0, -R/2)$ fixée sur un des centres nucléaires et la deuxième colonne à une position $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ fixée à l'origine. Les distributions sont montrées pour trois valeurs de la distance internucléaire : $R = 1.7 a_0$ (première rangée) ; $R = 4.0 a_0$ (deuxième rangée) ; et $R = 10.0 a_0$ (troisième rangée). 57
- 3.7 Variations temporelles de $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ pour le cas d'une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec $E_0 = 0.1$ u.a. ; avec $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ pris le long de l'axe internucléaire. La première colonne correspond à la position du premier électron $\vec{r}_1 = (0, 0, -R/2)$ fixée sur un des centres nucléaires et la deuxième colonne à une position $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ fixée à l'origine. Les distributions sont montrées pour trois valeurs de la distance internucléaire : $R = 1.7 a_0$ (première rangée) ; $R = 4.0 a_0$ (deuxième rangée) ; et $R = 10.0 a_0$ (troisième rangée). 58
- 3.8 Distributions de paire d'électrons $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2$ en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et de $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ calculées pour $R = 1.7 a_0$ (première colonne) et $R = 4.0 a_0$ (deuxième colonne), à trois moments t au sein de la période optique du champ externe de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. et d'amplitude $E_0 = 0.1$ u.a. : $t = 0$, l'état initial (première rangée) ; $t = T_L/4$, le maximum positif du champ (deuxième rangée) et $t = 3T_L/4$, de maximum négatif du champ (troisième rangée). 60
- 4.1 Surfaces d'énergie potentielle de la molécule H_2 (en traits pleins) et de l'ion moléculaire H_2^+ (en pointillés) engendrées par une description en base minimale dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer : en rose, l'état fondamental de H_2 ; en noir, le premier état excité de H_2 ; en bleu, le deuxième état excité de H_2 ; en orangé, état fondamental de H_2^+ ; en violet, état excité de H_2^+ 74
- 4.2 Coefficients d'interaction de configurations (CI) de la composante liée de la fonction d'onde de la molécule H_2 dirigée par une impulsion laser de 7 fs à 800 nm avec $\delta = 0$ en fonction du temps pour une distance de liaison (a) de $1.4 a_0$ et (b) de $4.0 a_0$. Les lignes rouges représentent les coefficients associés à la configuration électronique fondamentale, les lignes bleues et vertes celles associées aux première et deuxième excitations de cette configuration, respectivement. La courbe en noir illustre, en unités arbitraires, la forme du champ d'intensité maximale $I = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm² pour fins de référence. 77

- 4.3 Probabilités d'ionisation de la molécule H_2 dirigée par une impulsion laser de 7 fs à 800 nm avec $\delta = 0$ en fonction du temps pour une distance de liaison (a) de $1.4 a_0$ et (b) de $4.0 a_0$. Les courbes en rouges représentent le canal où l'électron lié repose dans l'orbitale σ_g de H_2^+ , alors que celle en vert désigne celui où il reste dans l'orbitale moléculaire σ_u . Le trait pointillé bleu indique la somme des deux canaux. La courbe en noir illustre, en unités arbitraires, la forme du champ d'intensité maximale $I = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm² pour fins de référence. 78
- 4.4 Densité électronique partielle $\gamma_i(\vec{r}, t)$ en fonction du temps en représentation des coordonnées pour les deux canaux d'ionisation simple, avec le même champ électrique qu'aux Figs (4.2) et (4.3 : (a) $i = 1$, c'est-à-dire le canal où l'électron lié repose dans l'orbitale σ_g ; (b) $i = 2$, canal où il demeure dans l'orbitale moléculaire σ_u de H_2^+ . La forme de l'impulsion laser est représentée, pour fins de référence, dans l'encart du haut. 80
- 4.5 En première rangée, les projections $|\langle \Psi_I, t | \psi_Q, t \rangle|^2$ le long des états propres instantanés $|\Psi_I, t\rangle$ de \hat{H}_{QQ} de la composante liée de la fonction d'état de la molécule H_2 soumise à une impulsion de 7 fs avec $\lambda = 800$ nm, $I = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm² et $\delta = 0$ (indiqué par un trait noir sur tous les panneaux), pour (a) $R = 1.4 a_0$ et (b) $R = 4.0 a_0$: le rouge, le vert et le bleu sont respectivement associés à Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 . En deuxième rangée, la position moyenne d'un électron lié, c'est-à-dire $\langle z(t) \rangle = \langle \psi_Q, t | \hat{z}_1 | \psi_Q, t \rangle$, en fonction du temps. 82
- 4.6 Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 1.4 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, 2.4×10^{14} W/cm², 7 fs et $\delta = 0$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d). 84
- 4.7 Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 4.0 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, 2.4×10^{14} W/cm², 7 fs et $\delta = 0$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d). 85
- 4.8 Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 4.0 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, 2.4×10^{14} W/cm², 7 fs et $\delta = \pi/2$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d). 86

- 4.9 (a) Système d'axes utilisé pour les simulations : La molécule LiH est alignée le long de l'axe x , le champ électrique polarisé perpendiculairement à l'axe moléculaire est dit positif lorsqu'il pointe en direction du proton. (b) Distributions de densité de probabilité pour les trois orbitales moléculaires en absence du champ prises le long de l'axe x : La courbe rouge, verte et bleue désignent respectivement φ_1 , φ_2 et φ_3 99
- 4.10 Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 128 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2|$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2|$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d'ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d'ionisation simple conduisant à l'ion LiH⁺ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH⁺ dans l'état de configuration $\Phi_3^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples. 101
- 4.11 Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 81 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2|$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2|$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d'ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d'ionisation simple conduisant à l'ion LiH⁺ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH⁺ dans l'état de configuration $\Phi_2^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples. 102
- 4.12 Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 13.6 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2|$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2|$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d'ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d'ionisation simple conduisant à l'ion LiH⁺ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH⁺ dans l'état de configuration $\Phi_3^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples. 104

4.13 Composantes externes du paquet d'ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 128 eV : (a) Composantes externes $\langle k_x \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l'espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH.	106
4.14 Composantes externes du paquet d'ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 81 eV : Composantes externes $\langle k_x \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l'espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH.	107
4.15 Composantes externes du paquet d'ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 13 eV : Composantes externes $\langle k_x \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l'espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH.	109
4.16 Populations de quelques états de configuration de LiH^+ en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé d'intensité $8.77 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et de fréquence centrale correspondant à une énergie de 1.5 eV, avec $\delta = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ illustrés respectivement aux panneaux (a), (b), (c) et (d). La courbe en noir correspond au canal d'ionisation associé à la formation de l'ion LiH^+ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH^+ dans l'état de configuration $\Phi_2^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation multiple totale $P_m(t)$ définie par $P_{\text{Tot}}(t) - P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples. La forme du champ est indiquée en trait pointillé sur chaque panneau. . .	111
4.17 Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH, respectivement aux panneaux (a), (b) et (c). Les conditions d'excitation sont les mêmes qu'à la figure (4.16), [panneau (a)].	112
4.18 Distributions spatiales de la densité électronique partielle en fonction du temps dans le canal d'ionisation simple de LiH conduisant à l'ion dans sa configuration électronique fondamentale. Les panneaux (a) à (d) correspondent respectivement à $\delta = 0, \pi/2, \pi$ et $3\pi/2$ pour une impulsion de même fréquence centrale et de même intensité qu'à la figure (4.16). La forme du champ externe a été tracée en noir (en unités arbitraires), pour fins d'interprétation.	114

- 5.1 Détermination de la HOMO de N_2 : (a) Potentiel effectif accommodant la HOMO ($3\sigma_g$) dans le système d'axes du modèle où le vecteur de polarisation $\vec{\epsilon}$ du champ externe pointe perpendiculairement à la molécule; (b) Diagramme de corrélation LCAO schématique des orbitales occupées de la molécule N_2 ; (c) HOMO de N_2 calculée suite au processus d'optimisation par propagation sur un temps imaginaire, les couleurs bleues et rouges référant à des signes opposés de l'amplitude de probabilité. . . . 125
- 5.2 Paquets d'ondes électroniques calculés pour N_2 (première rangée) et pour CO_2 (deuxième rangée) à différents instants au sein de la période optique T du champ externe de longueur d'onde 800 nm et d'intensité 8×10^{14} W/cm². Le système d'axes ainsi que la forme du champ sont représentés à l'encart du haut. 128
- 5.3 Figures de diffraction électronique dans l'espace des impulsions (rangée du haut) calculées pour la molécule N_2 avec trois valeurs de la longueur de liaison R sous les mêmes conditions d'excitation qu'à la figure (5.2). Le cercle pondéromoteur $C(k_x, k_y)$ correspondant à l'énergie (classique) de collision maximale est indiqué en pointillés sur chaque panneau. La rangée du bas affiche les spectres de diffraction (moyennés sur la composante longitudinale) en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale. 131
- 5.4 Orbitales moléculaires de valence de la molécule de CO_2 déterminées par le processus d'optimisation : (a) HOMO; (b) HOMO-1; (c) HOMO-2. Le vecteur de polarisation du champ électrique $\vec{\epsilon}$ pour la propagation subséquente est indiqué dans le système d'axes. Les couleurs bleues et orangées désignent un signe différent de la fonction d'onde orbitale. . 134
- 5.5 Figures de diffraction électronique calculées pour CO_2 dans une configuration géométrique étirée symétriquement (avec $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) : (En haut) dans l'espace des impulsions (k_x, k_y); (En bas) le signal moyenné sur la composante longitudinale k_x , en échelle logarithmique et normalisé à la valeur maximale. Les panneaux (a) et (b) correspondent respectivement au résultat obtenu à partir de la HOMO et de la HOMO-1 sous les mêmes conditions d'excitations que pour la figure (5.3). 137

- 5.6 Spectres de diffraction moyens (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale pour trois états initiaux d'une molécule de CO_2 étirée symétriquement (pour $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) sous les mêmes conditions d'excitations que pour la figure (5.3). Les panneaux (a) à (c) correspondent respectivement à la HOMO, la HOMO-1 et la HOMO-2. Les lignes en trait plein noir montrent la reconstruction théorique du signal, tel que discuté dans le texte, et les lignes pointillées rouges présentent les résultats des simulations numériques. Le panneau (d) affiche la moyenne incohérente du signal des trois états initiaux, en utilisant un poids égal. Les lignes verticales grises indiquent la position des zéros de la fonction $\sin^2(k_y 2R_{CO})$, pour cette valeur de la distance internucléaire R_{CO} 139
- 5.7 Perturbation du contraste de l'image de diffraction par l'inclusion paramétrique du mouvement vibrationnel : Spectres de diffraction moyens $S(k_y)$ (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique normalisés par rapport à leur valeur maximale obtenus pour la HOMO de CO_2 avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs correspondent à une situation idéale (toutes les molécules ont la même géométrie) ; celles en pointillées rouges représentent une moyenne incohérente d'une distribution normale $D(R, \sigma)$ centrée en $R = R_{CO}$ avec un écart type $\sigma = 0.2 \text{ \AA}$ simulant un état vibrationnel du mode d'élongation symétrique. Le champ électrique utilisé est de la même forme qu'à la figure (5.3). 143
- 5.8 Perturbation du contraste de l'image de diffraction par l'inclusion paramétrique du mouvement rotationnel : Spectres de diffraction moyens $S(k_y)$ (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique normalisés par rapport à leur valeur maximale obtenus pour la HOMO de CO_2 avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs correspondent à une situation idéale (toutes les molécules ont la même orientation) ; celles en pointillées rouges représentent une moyenne incohérente d'une distribution normale $D(\theta, \sigma)$ centrée en $\theta = \pi/2$ avec un écart type σ choisi tel que 90 % des molécules soient dans une ouverture de $\pm 10^\circ$ par rapport à l'axe y . Le champ électrique utilisé est de la même forme qu'à la figure (5.3). 146

- 5.9 Figures de diffraction électronique pour une molécule de CO_2 étirée symétriquement (avec $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) dans l'espace des impulsions (k_x, k_y) obtenues pour la HOMO avec une excitation multicycle : (a) Le cas d'un champ continu sur 8 périodes optiques avec une intensité constante ; (b) Le cas d'un champ pulsé dont la largeur à mi-hauteur correspond à 4 périodes optiques de l'onde porteuse ($\simeq 10 \text{ fs}$). Les deux encart du haut montrent le champ correspondant ainsi que les trajectoires classiques importantes dont l'énergie à la recollision est la plus grande : (en bleu) une trajectoire initiée lorsque le champ est positif ; (en vert) une trajectoire démarrant lorsque le champ électrique est négatif. Les cercles pondéromoteurs correspondants sont indiqués sur les distributions du bas par des cercles de même couleur. La fréquence et la force du champ électrique utilisé sont les mêmes qu'à la figure (5.3). 148
- 5.10 Spectres de diffraction moyens (intégrés sur k_x) pour la molécule de CO_2 sous un champ pulsé à partir de sa HOMO indiqués en pointillés rouges en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$; (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs sont ajoutées à titre comparatif et correspondent au cas d'une excitation avec un seul cycle optique du laser. La largeur (à mi-hauteur) du champ pulsé correspond à quatre périodes optiques de l'onde porteuse ($\simeq 10 \text{ fs}$) et la fréquence et la force du champ électrique utilisé sont les mêmes qu'à la figure (5.3). 150
- C.1 Représentation de quelques trajectoires classiques $x(t)$ démarrées en $t_0 = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega} + \Delta$ dirigées par un champ électrique avec $E = 0.05 \text{ u.a.}$ et $\omega = 0.06 \text{ u.a.}$ illustré en noir en unités arbitraires. 175

Chapitre 1

Introduction

Si l'essence de la dynamique est l'étude du mouvement d'un corps issu de l'action de forces exercées sur celui-ci, la dynamique électronique porte son attention sur les mouvements des électrons au sein des atomes et des molécules. En raison de leur charge identique, les électrons d'un système polyélectronique se repoussent mutuellement donnant lieu à un phénomène d'interaction que l'on nomme corrélation électronique. Cette interdépendance compliquée des électrons entre eux influence leur mouvements respectifs. Ainsi, dans l'étude de la dynamique électronique, le champ de force total ressenti par chaque électron orchestrant ses déplacements peut être divisé en trois contributions distinctes : *(i)* L'attraction Coulombienne découlant de l'interaction avec les noyaux chargés positivement des atomes constituant le système; *(ii)* La répulsion Coulombienne provenant de tous les autres électrons du nuage électronique; *(iii)* Tout autre champ de force externe résultant de l'interaction avec un autre système atomique ou moléculaire ou bien d'une interaction avec du rayonnement électromagnétique.

Cette thèse s'intéressera essentiellement aux forces électriques dérivant de l'interaction de molécules avec un champ laser intense. L'appellation laser intense désigne ici tout rayonnement dont la composante électrique est de force comparable aux forces de cohésion au sein des atomes et des molécules [6]. Typiquement, cela nous place entre le régime correspondant à l'ablation par laser (10^{13} W cm⁻²) [7], [8], [9] et le régime de l'ionisation au dessus du seuil (ou en anglais *Above Threshold Ionisation*, ATI) [10], [11] où la déformation du potentiel attracteur vu par les électrons est telle que toute barrière à l'ionisation disparaît complètement (vers 10^{15} W cm⁻²). En d'autres mots, la gamme d'intérêt pour la force du champ électromagnétique est située entre les forces de cohésion interatomiques et celles qui lient les électrons orbitant à proximité des noyaux.

Sous l'emprise de forces d'une telle ampleur, les électrons dans les atomes et les molécules voient leur mouvement à l'équilibre fortement perturbé et une foule de phénomènes intéressants sont susceptibles de se produire [12], [13], notamment la destruction de liens chimiques pouvant s'accompagner de la formation de nouvelles liaisons. L'objectif ultime est d'utiliser ces forces pour modifier la structure chimique d'un ensemble de réactifs donné, de façon contrôlée. Évidemment cette tâche s'avère très complexe car elle requiert une profonde compréhension de tous les mécanismes internes d'un système réactionnel donné et de son interaction avec un rayonnement externe. C'est pour cette raison qu'il est important d'élucider ces questions fondamentales, même en commençant par l'étude des systèmes moléculaires les plus simples.

L'aube du XX^{ème} siècle a vu la mécanique quantique se développer ce qui a conduit à une meilleure compréhension de la liaison chimique et de la structure moléculaire. Cela a permis l'explication de phénomènes qui ne trouvaient aucune explication en termes des théories précédentes. Encore aujourd'hui, les calculs de structure électronique sont utilisés pour prédire le comportement de composés chimiques qui n'ont encore jamais été fabriqués, notamment dans l'industrie pharmaceutique pour la recherche de molécules ayant les propriétés de solubilité souhaitées, dans les corps gras ou en milieu aqueux [14]. La dynamique électronique s'inscrit dans un cadre complémentaire à celui de la structure électronique. Si la dernière résulte en une compréhension profonde de la nature des liens chimiques et de la raison de leur stabilité, la première vise à expliquer comment ceux-ci sont formés ou rompus.

La pertinence de cette exploration théorique transcende le rêve d'établissement d'une emprise sur la structure de la matière mais devient un sujet d'actualité très en vogue avec l'essor que connaît cette nouvelle branche de la science que certains aiment appeler l'« attophysique », ou physique atto-seconde [13], [15]. Cette dernière a été rendue possible grâce à l'avènement des sources d'impulsions ultra-brèves (d'une durée de l'ordre d'une centaine d'atto-secondes) [16], [17], [18] qui permettent, dès lors, de figer les mouvements électroniques et de les sonder [2], [19], [20], à l'instar de la photographie stroboscopique [21], utilisée pour représenter le mouvement rapide d'objets à l'échelle macroscopique. Une idée analogue avait été utilisée par Zewail [22], [23], avec des impulsions laser d'une durée de l'ordre de la femto-seconde, pour sonder les mouvements nucléaires au cours des réactions chimiques, un travail qui lui a valu un prix Nobel, en 1999.

Ce sont ces mêmes impulsions laser femto-seconde qui ont ensuite été utilisées pour

la production du rayonnement atto-seconde qui doit son existence essentiellement à deux percées scientifiques majeures : (i) La suggestion d'utiliser des électrons accélérés dans un champ laser comme une sorte d'antenne quantique émettant des photons à des très hautes fréquences bien précises pour ensuite les combiner et produire une impulsion laser de haute fréquence dont le battement serait localisé dans un intervalle temporel de l'ordre d'une centaine d'atto-secondes [24], [25], [26]; (ii) La résolution des problèmes techniques reliés à l'accord de phase entre ces ondes de haute fréquence à combiner et la stabilité de la phase du laser utilisé pour exciter les électrons de cette antenne quantique qui a permis d'observer et de caractériser la première confirmation expérimentale de cette suggestion théorique [17], [27], [28].

Cette idée de l'antenne quantique est un précurseur important de ce qui est maintenant connu comme le mécanisme à trois étapes (ou, pour reprendre l'expression originale, le "*Simple Man's Model*") [26]. Ce dernier explique les phénomènes observés lors de l'ionisation optique d'atomes ou de molécules par un laser à basse fréquence, dont la production de rayonnement atto-seconde, en décomposant ce processus complexe en trois étapes élémentaires.

Premièrement, un électron est arraché du système par l'absorption de plusieurs photons, ou encore, de façon équivalente, par ionisation par effet tunnel. Dans ce régime tunnel, la probabilité d'ionisation affiche un comportement fortement non-linéaire avec la force du champ appliqué [6], [29], [30] et on observe donc un signal d'ionisation appréciable seulement au voisinage de chaque maximum du laser ce qui définit des fenêtres temporelles étroites au cours desquelles des photoélectrons sont émis.

La deuxième étape est celle de l'accélération de cet électron dans le continuum d'ionisation sous l'effet du champ électrique qui conserve son emprise sur le système total. Au cours de cette période, les électrons ionisés acquièrent de l'énergie en absorbant d'autres photons, un gain énergétique dont l'importance peut être estimée par un calcul simple de la trajectoire classique suivie par une charge électrique (l'électron) accélérée par un champ électrique sinusoïdal (le laser) et dépend du moment précis où cette charge est lancée dans ce champ de force.

Puisque celui-ci est oscillatoire, la trajectoire classique prévoit un retour à la position initiale. On devrait donc observer une collision entre l'électron ionisé et le cation du système initial. Cet événement, qui constitue la troisième étape, donne lieu à une

probabilité que ce dernier recapte cet électron qui aurait acquis un excès d'énergie. Une telle recapture s'accompagnerait de l'émission de photons dont la fréquence devrait être un multiple entier (une harmonique) de celle du laser employé pour ioniser le système ; cette émission est appelée la génération d'harmoniques d'ordres élevées.

Le mélange subséquent des différentes harmoniques, moyennant des conditions favorables, peut résulter en une impulsion très brève dont la durée est inversement proportionnelle à la largeur de la bande spectrale du rayonnement qui est combiné ; en d'autres mots, plus l'énergie cinétique acquise par un électron au moment de sa recapture est grande, plus le potentiel de produire des impulsions laser de courte durée et de haute fréquence sera important. La dernière décennie a vu des progrès formidables relatifs aux conditions favorables à la production reproductible d'impulsions atto-secondes de plus en plus courtes, de plus en plus énergétiques et d'une intensité lumineuse croissante [18], [31].

Outre la capture d'un électron au cours de sa collision avec l'ion, on compte une foule d'autres issues possibles que l'on divisera en deux catégories : (i) les collisions élastiques où le flux d'électron diffuse dans le potentiel de l'ion sans échange d'énergie ; (ii) les collisions non-élastiques où une partie de l'énergie des électrons incidents est cédée au système ionisé donnant lieu à une cascade de processus complexes influençant notamment le processus de génération des harmoniques [26].

L'énergie acquise par le système parent peut être utilisée pour induire des excitations dans le cortège d'électrons restants pouvant même résulter en l'éjection supplémentaire d'électrons, processus appelé ionisation non-séquentielle [32]. Il s'ensuit une nouvelle distribution dans l'espace du nuage électronique ce qui modifie nécessairement tout processus de recombinaison éventuel d'un électron incident. Les sources atto-secondes sont utilisées pour observer ces mouvements électroniques et pour tenter de comprendre comment la matière est réorganisée suite à ces collisions [2], [20], [33].

Ces réarrangements à l'échelle atto-seconde sont toutefois très compliqués et il est difficile de déconvoluer chacun des processus sous-jacents. C'est notamment à cet égard que les modèles théoriques plus élaborés s'avèrent utiles et permettent de dégager des informations précieuses. La possibilité de poser des approximations simplificatrices désactivant certains mécanismes de réponse d'un système à une perturbation externe est un exemple de la flexibilité des simulations théoriques qui ne trouve aucun équivalent

dans l'expérience réelle. Cela permet d'apporter un regard nouveau sur les observations et de fournir des réponses qui seraient autrement inaccessibles.

On comprend rapidement toute l'importance que revêt le développement de nouvelles méthodes calculatoires plus complètes et plus précises pour traiter les nouvelles questions que l'avancement de la science moderne soulève. Cette thèse de doctorat s'inscrit dans ce désir, dont l'audace est sans contredit manifeste, en apportant une modeste contribution aux outils de description théorique déjà disponibles des mouvements électroniques au sein des molécules interagissant avec un champ laser intense. Ces différentes approches théoriques pour le traitement des systèmes polyélectroniques peuvent se diviser en deux grandes catégories.

La première classe comprend les calculs de paquets d'ondes électroniques (la fonction définissant l'état dynamique de tous les électrons actifs) sur une grille spatiale [34], [35]. L'utilisation de ce genre de méthode est généralement limitée aux systèmes à deux électrons dont le mouvement est restreint à une dimensionnalité réduite. Cette restriction des degrés de liberté électroniques peut par exemple consister en une contraction du mouvement électronique uniquement le long de l'axe de polarisation du champ laser [34] ou bien à y maintenir le centre de masse des deux électrons considérés [35]. On devinera qu'il est difficilement envisageable d'utiliser ce type de simplification pour des systèmes comportant plus d'un électron.

Et pourtant, la croissance de la performance des microprocesseurs et de l'espace mémoire disponible permettent de repousser continuellement les limites de ces méthodes numériques. Ainsi, les approches de type grilles revendiquent la première simulation de l'ionisation dissociative non-Born-Oppenheimer de l'ion moléculaire H_2^+ [36]. Plus tard, on a validé les conclusions au sujet de l'exaltation par des états ioniques transitoires de l'ionisation de la molécule H_2 en effectuant des calculs de la dynamique des deux électrons sur une grille de six dimensions (c'est-à-dire trois dimensions pour chaque électron) [37].

Plus récemment, la puissance des ressources computationnelles disponibles a été illustrée éloquemment par une méthode de résolution des équations de Maxwell couplées à l'équation de Schrödinger dans le but d'étudier des effets collectifs sur la génération et la propagation d'harmoniques élevées dans un volume gazeux [38]. Ce travail impressionnant considère simultanément plusieurs molécules de H_2^+ traitées de façon quantique

(avec une grille en trois dimensions pour l'électron et une grille unidimensionnelle pour les noyaux) en interaction mutuelle avec un champ externe, décrit par les équations de Maxwell macroscopiques, en trois dimensions.

Cette liste non-exhaustive de quelques exemples témoigne du fait que, en dépit de la nécessité d'approximations relatives aux degrés de libertés internes et de la difficulté de généralisation des approches de type grille, celles-ci demeurent toutefois très puissantes. En outre, leur perfectionnement ininterrompu permet de dégager des observations de plus en plus élaborées. Leur utilité et leur pertinence ne sauraient donc pas être remises en question, malgré les lacunes évoquées ci-haut qu'elles présentent, par rapport aux méthodes de la deuxième catégorie.

Ces dernières regroupent toutes les approches théoriques reposant sur l'utilisation de fonctions de base. En d'autres mots, l'équation de Schrödinger est résolue en développant sa solution sur des fonctions de base. Ces dernières peuvent être, par exemple, des fonctions hydrogénoïdes (ou plus généralement, une expression invoquant des polynômes de Legendre et de Laguerre [39]), des fonctions gaussiennes [40], [41], de Bessel [42], [43] ou même des expressions plus compliquées telles que des fonctions d'Airy [44] ou toutes simples comme un ensemble d'ondes planes [45].

Les représentations les plus courantes utilisent comme base des fonctions dites de carré sommable (c'est-à-dire dont l'intégrale du module au carré sur tout l'espace donne une valeur finie), désignées L^2 . Le choix particulier de la représentation employée, en principe, importe peu, du moment que la base couvre une région spatiale suffisamment étendue pour décrire correctement le mouvement significatif des particules quantiques dont la fonction d'état est recherchée.

Dans une telle description, les opérateurs, notamment l'Hamiltonien du système, prennent la forme d'une matrice dont les éléments sont définis par des intégrales (sur les coordonnées spatiales) de cet opérateur agissant entre une paire d'états de base. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est résolue par des méthodes matricielles, sa solution ayant les caractéristique d'un vecteur dont les composantes sont précisément les coefficients du développement de la fonction d'onde en termes des états de base.

En pratique, certaines représentations permettent de calculer plus facilement les

éléments de matrice nécessaires à la résolution de l'équation dynamique. Ce genre de considération peut motiver le choix particulier d'une représentation donnée. C'est notamment le cas des bases de fonctions de type gaussiennes, très courantes dans les suites de programmes de chimie quantique. Pour ce type de base orbitale, les éléments de matrice des opérateurs courants sont toutes disponibles [46], dans une forme compacte et il peut être avantageux, lorsque cela est possible, d'utiliser de tels outils déjà développés et éprouvés.

La principale faiblesse des méthodes basées sur l'utilisation de fonctions de base est la nécessité d'employer un très grand nombre d'états de base pour représenter fidèlement l'évolution temporelle d'un système quantique. Cette circonstance est plus particulièrement susceptible de se produire dans un régime non-perturbatif, c'est-à-dire dans des conditions d'excitation violentes. Lorsque la force externe appliquée sur le système est aussi grande, son état quantique tend à se délocaliser fortement pour occuper tout l'espace. Dans un tel scénario, il est quelque peu absurde de tenter de décrire le système en termes d'orbitales L^2 qui présentent, en général, un caractère significativement localisé.

Pourtant, cela constitue un modèle non moins utile pour étudier la dynamique électronique des atomes et des molécules. Les transitions entre les différents états sont facilement identifiables et il est également possible de les désactiver, une souplesse qui trouve peu d'équivalent chez les approches de type grille. La résolution de l'équation de Schrödinger sous une forme matricielle est généralement plus rapide que la propagation d'une fonction discrétisée sur une grille étendue. Il est donc possible d'utiliser de très grandes bases d'états pour un effort computationnel comparable. Aussi, la difficulté du traitement quantique de particules délocalisées peut être contournée en employant des fonctions de bases diffuses.

Quelque soit le type d'approche, les difficultés sont analogues : la nécessité d'utiliser une base de grande dimension ou des fonctions diffuses est comparable à la nécessité d'utiliser un nombre suffisamment élevé de points et au traitement des conditions aux bornes, pour les approches utilisant des grilles discrétisées. Ainsi, de ces deux écoles de pensées, on ne trouve pas de gagnante. Chacune offre ses avantages et une façon différente d'observer les mêmes phénomènes ; elles sont complémentaires. Dans tous les cas, des approximations judicieuses sont souvent nécessaires afin de diminuer la charge de calcul nécessaire.

D'abord, on trouve une variété d'approches simplificatrices considérant la dynamique électronique en admettant l'hypothèse implicite d'électrons indépendants, méthodes dites de Hartree-Fock dépendantes du temps (TDHF) [47], [48], [49]. La fonction d'onde électronique ne décrit que l'évolution temporelle d'une seule configuration électronique. Une telle approximation est rarement valide dans des situations d'excitation par un champ intense qui est susceptible de mélanger plusieurs états électroniques et où la corrélation électronique, jouant un rôle majeur dans les divers mécanismes d'ionisation (ex : l'ionisation double non-séquentielle), est pauvrement décrite par une représentation en termes d'une seule configuration.

Ensuite, à un niveau de rigueur plus grand, les méthodes dites d'interactions de configurations (ou *Configuration Interaction*, CI) sont plus appropriées pour le traitement de systèmes polyélectroniques complexes. À ce titre, plusieurs efforts ont été concentrés à l'adaptation de la méthode de Hartree multi-configurationnelle dépendante du temps (TDMCH), originalement développée pour les calculs de propagation de paquets d'ondes nucléaires multi-dimensionnels [50], pour les systèmes à plusieurs électrons dépendants du temps menant à une approche Hartree-Fock dépendante du temps Multi-Configurationnelle (TDMCHF) [51], [52], [53]. Malgré quelques tentatives d'implantation de ce type d'approche au sein d'une suite de programmes de quanto-chimie [54], leur généralisation est limitée en raison de la nécessité de résolution d'équations différentielles couplées non-linéaires qui y sont associées.

Ainsi, en dépit de l'accessibilité de plusieurs méthodes de calcul de la dynamique électronique de systèmes simples (H_2^+ , H_2 , He) à un et deux électrons, bien peu parmi celles-ci sont envisageables pour une généralisation aux systèmes comportant un nombre d'électrons plus important. C'est donc dans ce contexte que le projet dans lequel s'inscrit cette thèse a été lancé : il s'agit de développer une approche du même type que la théorie du champ auto-cohérent multi-configurationnelle (MCSCF pour Multi-Configuration Self Consistent Field), mais dépendante du temps (TDMCSCF), tout en exploitant au maximum les outils déjà développés de la chimie quantique traditionnelle (méthodes de calcul *ab-initio* de structure électronique) dans la description de la dynamique, résolue en temps, des électrons dans les molécules polyatomiques.

Le chapitre 2 de ce manuscrit fera une couverture succincte des concepts de base de la structure électronique des atomes et des molécules polyélectroniques. Plusieurs définitions y seront introduites établissant un langage qui sera essentiel à la compréhension des analogues dépendants du temps des méthodes qui y seront décrites. Les

différents niveaux de calculs *ab-initio* seront discutés, de l’hypothèse des électrons indépendants jusqu’aux méthodes corrélées d’interaction de configuration (CI) ou à champ auto-cohérent (MCSCF).

Le chapitre 3 présente les résultats du développement de la méthode TDMCSCF conduit au cours de cette thèse de doctorat. Dans une phase exploratoire, l’utilisation d’une approche variationnelle a d’abord été considérée en raison de la forte similitude des équations d’optimisation avec la méthode MCSCF, son analogue indépendant du temps. Puis, en raison de certaines difficultés rencontrées avec les équations variationnelles obtenues, elle a été abandonnée. La première section est consacrée à ce qui a été observé et motive le passage à la formulation non-variationnelle qui est ensuite expliquée, en deuxième partie.

Dans cette deuxième approche, les équations de mouvement sont obtenues par une lecture directe de l’équation dynamique quantique, l’Équation de Schrödinger. Cette lecture engendre une description de l’évolution temporelle gouvernée par des transformations unitaires successives, à l’image de l’algorithme *Split-Operator* [55] dans l’approximation adiabatique (ou approximation à temps court). Cette formulation est ensuite illustrée avec des systèmes simples en discutant de quelques effets de corrélation qu’elle permet de reproduire. Les résultats très prometteurs que ces observations constituent ont d’ailleurs fait l’objet d’une communication dans un article scientifique [4] dont plusieurs figures ont été reprises ici.

Le succès de cette démonstration de principe constitue une motivation pour un projet visant à développer une approche générale pour le traitement théorique de la dynamique électronique d’une molécule polyatomique quelconque en exploitant les outils calculatoires déjà disponibles de la chimie quantique [56], [57], [58], [59]. Une première implantation [60], [5] a été réalisée au sein de la suite de programmes COLUMBUS [61] afin d’inclure l’effet de l’interaction avec un champ intense. Encore aujourd’hui, l’achèvement de cette mise en oeuvre de l’algorithme TDMCSCF est en cours d’exécution, certaines stratégies ayant été modifiées en partie en raison de la méthode choisie pour décrire les processus d’ionisation.

C’est principalement sur cet aspect que les travaux effectués au cours de cette thèse se sont concentrés. Le chapitre 4 regroupe les résultats méthodologiques auxquels ont conduit ces efforts de développement. L’approche qui a été préconisée est un traitement

séparé de la dynamique des électrons ionisés en évoquant un ensemble de projecteurs sur des sous-espaces orthogonaux dans le cadre d'un formalisme du type Feshbach [62]. Dans un premier temps, la séparation de l'espace des états et des opérateurs s'est effectuée en termes des états de configuration, fonctions d'onde associées à une configuration électronique décrivant tous les électrons du système à la fois. Cette formulation a été illustrée [5], [60] avec la molécule d'hydrogène et constitue la première partie du chapitre 4.

Dans un travail subséquent, il a été envisagé d'utiliser ce traitement séparé de la dynamique électronique d'ionisation plutôt en termes de l'ensemble des fonctions de base orbitales. Dans un tel cadre, les orbitales moléculaires, initialement des états mono-électroniques liées, acquièrent alors une composante ionisée affichant une délocalisation appréciable. Les états de configuration ensuite formés dans cette base permettent la description de processus d'ionisation multiple, allant jusqu'à l'ionisation totale de la molécule, et ce sans utiliser un nombre d'états de configuration élevé. À cet égard, cette deuxième approche est susceptible de fournir une description de la dynamique d'ionisation en trois dimensions de plusieurs électrons actifs sans nécessiter pour autant un temps de calcul prohibitif, un avantage nettement remarquable. Cette deuxième stratégie d'inclusion des processus d'ionisation a été illustrée pour le cas de la molécule LiH et les résultats obtenus sont présentés à la deuxième partie du chapitre 4.

Ce développement méthodologique mené à terme, les bases seraient mises en place pour approfondir les propositions d'études phénoménologiques évoquées ci-haut et illustrer les applications utiles de l'étude de la dynamique électronique et de son contrôle. À cet égard, une partie très importante de cette thèse menée en parallèle aux efforts de développements figure dans un projet d'étude de faisabilité d'un schéma d'imagerie moléculaire dynamique exploitant la diffraction électronique induite par laser (ou *Laser Induced Electron Diffraction*, LIED) [63]. Il s'agit d'utiliser le courant d'électrons prévu par le mécanisme à trois étapes pour sonder, en temps résolu, la géométrie nucléaire d'une molécule donnée selon une technique qui rappelle la diffraction électronique conventionnelle [64], [65], [66]. La différence fondamentale, ici, est que les électrons ne sont pas issus d'une photocathode externe mais du système même que l'on souhaite étudier.

Le chapitre 5 présente le modèle théorique simple qui a d'abord été envisagé, à titre exploratoire, ainsi que les résultats numériques que ce dernier a engendrés pour les molécules N₂ et CO₂. Un algorithme d'inversion complet a été proposé et la persistance

de l'image mesurée est étudiée par rapport à la relaxation partielle des hypothèses simplificatrices reliées au modèle et aux conditions expérimentales simulées [67]. Ce dernier chapitre illustre l'importance du développement de méthodes de propagation de paquets d'ondes électroniques plus sophistiquées en exposant les enjeux des effets multiélectroniques susceptibles de ce produire que le modèle initial ne pouvait retracer. Il sera intéressant, dans un avenir non lointain, de valider les conclusions obtenues précédemment avec cet exemple simple en recourant à un calcul beaucoup plus rigoureux et complet tel que ce que qui est envisagé dans les développements futurs de la méthode TDMCSCF incluant les processus d'ionisation et exploitant le maximum des ressources de la chimie quantique.

Chapitre 2

Structure électronique des molécules : Concepts de base

2.1 L'équation de Schrödinger : une équation dynamique fondamentale

L'étude de la dynamique d'un système quantique se résume à la résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi, t\rangle = \hat{H}(t) |\Psi, t\rangle \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système, soit la somme de toutes les contributions à son énergie. Le vecteur $|\Psi, t\rangle$ quant à lui désigne l'état quantique du système. C'est la solution à l'équation d'onde (2.1), appelée fonction d'onde ou fonction d'état. Celle-ci contient toutes les informations que l'on peut connaître sur l'objet étudié. Les cinq postulats de la mécanique quantique définissent la méthode à utiliser pour les extraire par l'action de divers opérateurs (voir notamment [68]). Lorsqu'ils sont associés à des grandeurs physiques réelles mesurables, ces derniers sont appelés observables. Ainsi, l'opérateur Hamiltonien est associé à l'observable de l'énergie totale du système. Un cas particulier de l'Eq. (2.1) apparaît lorsque l'Hamiltonien ne dépend pas du temps. On parle alors d'un système conservatif. Le problème qui est alors posé est de résoudre l'équation aux valeurs propres associée à \hat{H} , équation fréquemment confondue avec l'équation de Schrödinger dynamique, tandis qu'il serait plus approprié d'utiliser l'expression commune « équation de Schrödinger indépendante du temps » pour la désigner. Cette équation aux valeurs propres est de la forme :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.2)$$

où E est une constante réelle, l'énergie de l'état quantique $|\Psi\rangle$. La contrainte voulant que E soit une constante réelle découle directement du caractère hermitien des observables et entraîne des conséquences sur la forme que pourront prendre les solutions $|\Psi\rangle$ admissibles à (2.2). Cette équation admet, en général, une infinité de solutions appelées états stationnaires. Ils sont habituellement désignés par le symbole ϕ_I et la valeur propre associée, leur énergie, devient E_I . Les différentes valeurs de I correspondent à ce qu'on appelle les niveaux d'énergie du système. Nous allons effectuer un bref survol de quelques méthodes d'approximation utilisées couramment pour résoudre l'Eq. (2.2) pour les molécules polyélectroniques afin de mieux comprendre leurs analogues en dynamique moléculaire utilisés dans l'étude du comportement de tels systèmes dans un champ externe, apportant une forte dépendance sur le temps à l'Hamiltonien.

2.2 Structure électronique des molécules : Les méthodes *ab-initio*

Tel qu'il a déjà été mentionné, l'équation aux valeurs propres (2.2) est l'objet d'étude central en chimie quantique traditionnelle qui s'intéresse particulièrement aux molécules : c'est l'étude de la structure moléculaire et électronique. Pour de tels systèmes quantiques, lorsqu'ils ne sont soumis à aucune force externe (dépendante du temps ou non), l'Hamiltonien électronique \hat{H}^{El} est de la forme¹

$$\hat{H}^{\text{El}} = \sum_i^{N_e} \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, \quad (2.3a)$$

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \sum_{\alpha}^{N_{\text{Nuc}}} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (\vec{p}_i = -i\vec{\nabla}_i), \quad (2.3b)$$

où \vec{r}_i et \hat{p}_i désignent respectivement la position par rapport au centre de charges nucléaires et la quantité de mouvement $p = m_e v$ de l'électron étiqueté i de cette molécule à N_e électrons. L'indice α numérote les N_{Nuc} noyaux de charge Z_{α} de cette molécule. L'opérateur \hat{h} est fréquemment appelé Hamiltonien de coeur (core Hamiltonian, \hat{h}_{core}). C'est un opérateur monoélectronique. Souvent, on désigne par \hat{H}_{core} la somme sur tous les électrons de ces opérateurs à une particule, l'utilisation de la majuscule servant à éviter la confusion entre les deux concepts marqués par une différence subtile.

Les solutions ϕ_I , d'énergie électronique E_I , de l'équation (2.2) avec l'Hamiltonien de

1. Note : nous utiliserons, sauf indication, les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$

l'Eq. (2.3a) décrivent des états stationnaires électroniques. Chaque I désigne un niveau électronique différent et celui de plus basse énergie, appelé le niveau fondamental, est généralement celui auquel on s'intéresse le plus en chimie. Pour l'étude de la dynamique moléculaire, où les mouvements des particules chargées au sein des atomes et molécules sont examinés, les informations relatives au niveau fondamental sont incomplètes. Elles doivent être enrichies par celles découlant des états excités afin de décrire proprement l'évolution du système hors de son état d'équilibre, suite à une perturbation externe. Une telle extension de l'espace des états est essentielle pour comprendre les mécanismes d'excitation de la molécule et d'exploiter judicieusement ces derniers afin de pouvoir contrôler ses mouvements. Cette emprise peut notamment être utile pour moduler la réactivité d'une molécule donnée à l'instar d'un changement de solvant ou de l'ajout d'un catalyseur, en chimie de synthèse conventionnelle.

Le modèle théorique le plus simple pour représenter un système de N_e électrons corrélés est celui de Hartree [69], [70]. Il suppose tacitement que les N_e électrons sont presque indépendants. La fonction d'onde totale du système est écrite sous la forme d'un produit de N_e fonctions monoélectroniques appelées communément orbitales et désignées par φ_k . Cette description implique déjà l'approximation des électrons indépendants, c'est-à-dire que le problème à plusieurs électrons est formulé en termes de produits directs de solutions d'un problème monoélectronique, les orbitales moléculaires. Celles-ci s'obtiennent par la résolution de l'équation aux valeurs propres $\hat{h}_{\text{eff}} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ où \hat{h}_{eff} est un Hamiltonien effectif. Dans cette écriture, la répulsion électronique véritable est remplacée par un champ moyen, dit potentiel effectif. Cette opération est conduite itérativement par diagonalisations² successives de représentations matricielle de cet Hamiltonien effectif \hat{h}_{eff} où les orbitales obtenues servent au calcul du champ moyen qui sera au employé pour l'itération suivante. Ce processus est interrompu lorsque les énergies orbitales ϵ_i convergent à une valeur finie.

En fait, le principe de Pauli [71] demande que l'on forme une fonction antisymétrique par rapport à la permutation d'une paire d'électrons quelconque, c'est-à-dire que la fonction d'onde décrivant l'état total du système doit changer de signe lorsque les vecteurs positions \vec{r}_1 et \vec{r}_2 de ces deux électrons sont interchangés, traduisant le caractère indiscernable de ces particules quantiques. Cela conduit, toujours dans l'approximation des électrons indépendants, à la notion de déterminant de Slater [72]. Cet

2. Diagonaliser une matrice \mathbb{M} c'est trouver l'ensemble de vecteurs \mathbb{C} tels que $\mathbb{C}^{-1} \cdot \mathbb{M} \cdot \mathbb{C}$ forme une matrice diagonale, c'est-à-dire dont les éléments sont tous nuls, sauf à la diagonale. On peut montrer que le regroupement des vecteur propres de \mathbb{M} en colonnes est précisément cette matrice \mathbb{C} , à une transformation du système d'axe près.

objet mathématique présente des propriétés intrinsèques qui satisfont automatiquement le principe d'exclusion de Pauli. C'est une fonction des N_e variables électroniques $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ de la forme

$$\begin{aligned} \Phi_I^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) &= |\varphi_{k_1}(\vec{r}_1)\varphi_{k_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{k_n}(\vec{r}_{N_e})| \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(\vec{r}_1) & \varphi_{k_2}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{k_n}(\vec{r}_1) \\ \varphi_{k_1}(\vec{r}_2) & \varphi_{k_2}(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_{k_n}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_1}(\vec{r}_{N_e}) & \varphi_{k_2}(\vec{r}_{N_e}) & \dots & \varphi_{k_n}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.4)$$

c'est-à-dire, de la forme du déterminant d'une matrice dont la diagonale est formée de chacune des spin-orbitales constituant le produit de Hartree associé à une configuration électronique donnée $\varphi_{k_1}(\vec{r}_1)\varphi_{k_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{k_n}(\vec{r}_{N_e})$, où l'indice k_n désigne une spin-orbitale, un index combiné de l'orbitale et du spin de l'électron. Puisque tout déterminant comportant deux colonnes identiques s'annule, cela satisfait automatiquement l'interdiction de placer deux électrons dans la même spin-orbitale. De plus, la permutation de deux colonnes de la matrice, correspondant physiquement à la permutation de la paire d'électrons associée, entraîne le changement de signe de son déterminant et la symétrie d'échange est aussi automatiquement prise en charge correctement.

Ces fonctions déterminantales s'avèrent très utiles pour la représentation des états électroniques des systèmes de plusieurs électrons. Et pourtant, même dans le cadre strict d'un modèle d'électrons indépendants, un seul déterminant de Slater peut s'avérer insuffisant pour décrire adéquatement un état électronique ou moléculaire. Pour comprendre pourquoi, rappelons qu'un système quantique est généralement caractérisé par ce qu'on appelle un ensemble complet d'observables qui commutent (ou E.C.O.C.) [68]. Il s'agit d'un groupe d'opérateurs associés à des propriétés physiques qui commutent deux à deux, de sorte que leur mesure est simultanément évaluable et dont la compilation détermine entièrement l'état du système. Dans le cas de systèmes polyélectroniques, l'E.C.O.C. est donné par l'énergie totale (mesurée par l'opérateur \hat{H}), le carré du moment angulaire de spin total \hat{S}^2 et une de ses composantes, \hat{S}_z . Étant donné que ces opérateurs commutent tous entre eux, ils admettent des fonctions propres communes ; tout état polyélectronique peut alors être décomposé dans cette base.

Or, de façon générale, un déterminant de Slater seul n'est pas fonction propre de \hat{S}^2 . Par conséquent, on introduit la notion d'état de configuration (ou CSF, pour *Configuration State Function*, en anglais) qui est à distinguer des configurations électroniques proprement dites. Les CSFs sont définis par une combinaison linéaire de déterminants de Slater de sorte que la fonction résultante soit une fonction propre de \hat{S}^2 (et puisse

servir de base pour la représentation de toutes les observables de l'E.C.O.C.). Ce n'est que dans le cas des systèmes à couches fermées, c'est-à-dire lorsque tous les électrons sont appariés deux à deux dans les orbitales, qu'un seul déterminant de Slater constitue un état propre de \hat{S}^2 et il se confond alors avec ce que l'on désigne par l'appellation configuration électronique.

Dans un calcul au niveau Hartree-Fock (HF), on doit résoudre l'équation aux valeurs propres $\hat{h}_{\text{eff}} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ où l'Hamiltonien effectif est identifié avec l'opérateur de Fock \hat{F} qui est la somme de l'Hamiltonien de coeur \hat{h}_{core} et d'une fonction des opérateurs de Coulomb et d'échange notés respectivement \hat{J} et \hat{K} :

$$\hat{F}(\vec{r}) = \hat{h}_{\text{core}}(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{N_e/2} \left[2\hat{J}_i(\vec{r}) - \hat{K}_i(\vec{r}) \right] \quad (2.5a)$$

avec

$$\hat{J}_i(\vec{r}_1)f(\vec{r}_1) = f(\vec{r}_1) \int |\varphi_i(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d^3\vec{r}_2 \quad (2.5b)$$

$$\hat{K}_i(\vec{r}_1)f(\vec{r}_1) = \varphi_i(\vec{r}_1) \int \varphi_i^*(\vec{r}_2)f(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d^3\vec{r}_2 \quad (2.5c)$$

où f et φ_i sont des fonctions d'onde monoélectroniques.

Dans l'approche HF, l'état du système à N_e électrons est décrit par une seule configuration (un seul état de configuration, CSF) : c'est une approximation à la fonction d'onde électronique, car ce faisant on néglige la majeure partie de l'énergie d'interaction mutuelle entre les électrons, ce que l'on appelle l'énergie de corrélation électronique. Une amélioration consiste à écrire la fonction d'onde électronique sous forme multi-configurationnelle, c'est-à-dire comme une combinaison linéaire de plusieurs CSFs :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_I c_I \Phi_I^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad (2.6)$$

et l'on doit trouver simultanément, et de façon autocohérente, les OMs (qui sont utilisées dans la construction des CSFs) et les coefficients c_I du développement sur les configurations, appelé interaction de configurations (ou en anglais *Configuration Interaction*, CI) [73], [74], de sorte à résoudre l'équation (2.2). C'est l'idée principale de la méthode MCSCF (pour « Multi-Configuration Self-Consistent Field » ou méthode du Champ Autocohérent Multi-Configurationnel) [56]. Le terme interaction ici prend le sens de mélange des différents CSFs associés aux configurations électroniques.

En théorie MCSCF traditionnelle, on détermine les OMs et les coefficients c_I dans (2.6), variationnellement, c'est-à-dire en optimisant la valeur d'une observable physiquement pertinente. On démarre ce processus variationnel en considérant un certain

développement CI d'essai « initial », $|0\rangle$. Puis, on utilise, dans l'expression des CSFs, un ensemble d'orbitales d'essai « initiales », issues généralement d'un calcul au niveau Hartree-Fock. Ensuite, toute variation ultérieure des OMs et des coefficients CI est paramétrée sous la forme exponentielle suivante :

$$|\psi\rangle = e^{-i\hat{\Lambda}(\{\lambda_{rs}\})} e^{\hat{S}(\{p_n\})} |0\rangle \quad (2.7)$$

où les deux opérateurs exponentiels (des transformations unitaires) $e^{-i\hat{\Lambda}}$ et $e^{\hat{S}}$ gouvernent respectivement les rotations (transformations) orbitales et les variations des coefficients CI. Ce choix de paramétrisation exponentielle unitaire offre l'avantage de préserver l'orthonormalité des orbitales de base et du développement CI, évitant d'avoir à renormaliser la fonction d'onde à la fin de chaque itération du processus variationnel. L'application d'un principe variationnel approprié permet, par la suite, d'obtenir des équations explicites gouvernant les paramètres $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$ dont dépendent ces deux transformations unitaires. Puisqu'il gouverne les variations d'objets monoélectroniques, les orbitales moléculaires, le générateur $\hat{\Lambda}$ doit être un opérateur à une particule ; le générateur \hat{S} , quant à lui, peut en principe être quelconque, mais il doit être représenté dans la base des CSFs, c'est-à-dire celle des états à N_e particules, son domaine d'action.

On peut montrer que demander la minimisation de la fonctionnelle d'énergie (la valeur moyenne de l'énergie définie par les postulats de la mécanique quantique prise pour l'état paramétré de l'équation (2.7)) est bien équivalent à résoudre l'équation aux valeurs propres (2.2), c'est ce que stipule le théorème variationnel (voir [75]). Avec la fonction d'onde $|\psi\rangle$ définie selon l'Eq. (2.7), la fonctionnelle d'énergie dépend des paramètres variationnels $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$ et s'écrit :

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \langle \psi | \hat{H}^{\text{El}} | \psi \rangle \\ &= \langle 0 | e^{-\hat{S}(\{p_n\})} e^{i\hat{\Lambda}(\{\lambda_{rs}\})} \hat{H}^{\text{El}} e^{-i\hat{\Lambda}(\{\lambda_{rs}\})} e^{\hat{S}(\{p_n\})} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

L'explicitation du membre de droite de l'Eq. (2.8) n'est pas triviale, car les générateurs des transformations unitaires concomitantes ne sont pas connus *a priori*. On utilise alors un développement, appelé série de Baker-Hausdorff, exprimant une transformation d'un opérateur \hat{A} quelconque sous le générateur \hat{T} en termes d'une expansion de commutateurs imbriqués (voir [76]) :

$$\tilde{\hat{A}} = e^{-\hat{T}} \hat{A} e^{\hat{T}} = \hat{A} + \frac{1}{1!} [\hat{A}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{A}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\hat{A}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \dots \quad (2.9)$$

Ce qui, avec $\hat{T} = \hat{S} - i\hat{\Lambda}$, donne

$$\begin{aligned} E[\psi] = \langle 0 | \left\{ \hat{H}_{\text{El}} + [\hat{H}_{\text{El}}, \hat{S}] - i [\hat{H}_{\text{El}}, \hat{\Lambda}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}_{\text{El}}, \hat{S}], \hat{S}] \right. \\ \left. - \frac{1}{2} [[\hat{H}_{\text{El}}, \hat{\Lambda}], \hat{\Lambda}] - i [[\hat{H}_{\text{El}}, \hat{\Lambda}], \hat{S}] + \dots \right\} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

À ce stade, il est difficile, sans connaître la forme explicite des générateurs $\hat{\Lambda}$ et \hat{S} qui, en principe, doit être trouvée variationnellement, d'écrire l'expression de la fonctionnelle plus en détails. C'est pour cette raison que nous définissons ces générateurs dans une forme explicite en les faisant dépendre des paramètres variationnels $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$. Les opérateurs de deuxième quantification s'avèrent fort utiles à cet égard (voir annexe A pour davantage de détails). Dans ce formalisme, l'opérateur monoélectronique hermitien $\hat{\Lambda}$ s'écrit

$$\hat{\Lambda} = \sum_{rs}^{N_{\text{Orb}}} \lambda_{rs} \hat{E}_{rs}, \quad \hat{E}_{rs} = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \quad (2.11)$$

où \hat{a}_i^\dagger et \hat{a}_i sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation associés à la $i^{\text{ème}}$ spin-orbitale de la base de dimension N_{Orb} . L'opérateur \hat{E}_{rs} décrit la transition (excitation ou relaxation) d'un électron de l'orbitale φ_s vers l'orbitale φ_r , lorsque $r \neq s$, alors que \hat{E}_{rr} compte le nombre d'électrons (au maximum deux) occupant la $r^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire. *A priori*, les coefficients λ_{rs} peuvent être complexes. Puisque $\hat{\Lambda}$ est hermitien, ils doivent satisfaire à

$$\lambda_{rs}^* = \lambda_{sr} \quad (2.12)$$

De façon analogue, on exprime l'Hamiltonien du système

$$\hat{H}(t) = \sum_{rs}^{N_{\text{Orb}}} h_{rs}(t) \hat{E}_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{rstu}^{N_{\text{Orb}}} g_{rstu}(t) \hat{e}_{rstu}, \quad \hat{e}_{rstu} = \hat{E}_{rs} \cdot \hat{E}_{tu} - \delta_{st} \hat{E}_{ru} \quad (2.13)$$

où les coefficients $\{h_{rs}\}$ et $\{g_{rstu}\}$ sont respectivement les intégrales monoélectroniques et biélectroniques dans la base d'OMs courantes³. Ils désignent les quantités :

$$h_{rs}(t) = \int \varphi_r^*(\vec{r}, t) \hat{h}(\vec{r}, t) \varphi_s(\vec{r}, t) d^3r \quad (2.14a)$$

$$g_{rstu}(t) = \int \int \varphi_r^*(\vec{r}_1, t) \varphi_t^*(\vec{r}_2, t) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_s(\vec{r}_1, t) \varphi_u(\vec{r}_2, t) d^3r_1 d^3r_2. \quad (2.14b)$$

Cette écriture permet de déterminer facilement la valeur de tous les commutateurs dépendant uniquement de $\hat{\Lambda}$ en utilisant les règles de d'anti-commutation entre opérateurs de deuxième quantification :

$$\{\hat{a}_r, \hat{a}_s^\dagger\} = \hat{a}_r \hat{a}_s^\dagger + \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r = \delta_{rs} \quad (2.15a)$$

$$\{\hat{a}_r, \hat{a}_{r'}\} = 0, \{\hat{a}_r^\dagger, \hat{a}_{r'}^\dagger\} = 0 \quad (2.15b)$$

On peut montrer, à partir de ces relations, que les commutateurs entre chacun des générateurs \hat{E}_{rs} , pour toute paire d'indices rs , se résument

$$[\hat{E}_{rs}, \hat{E}_{tu}] = \delta_{st} \hat{E}_{ru} - \delta_{ru} \hat{E}_{ts} \quad (2.16)$$

3. la variable t est ajoutée pour fins de généralité, elle n'est évidemment pas nécessaire pour la description des problèmes indépendants du temps

à un unique opérateur $\hat{E}_{r's'}$, une propriété qui rappelle les relations de commutation cyclique des opérateurs $\hat{L}_{x,y,z}$ donnant la composante du moment cinétique orbitaire. Cette propriété de commutation confère à l'ensemble des générateurs une structure de groupe et leur combinaison obéit à une loi de composition interne. Un raisonnement analogue tient pour l'ensemble d'opérateurs à deux particules \hat{e}_{rstu} dont les éléments forment aussi un groupe. Finalement, les commutateurs mixtes, c'est-à-dire entre un opérateur à une particule et un à deux particules, sont également un seul et unique générateur \hat{E}_{rs} .

Il faut donc connaître les propriétés du groupe de générateurs pertinents pour le système considéré. La mise en oeuvre de l'approche GUGA, pour *Graphical Unitary Group* [59], [57], [58], utilisée dans la plupart des logiciels de quanto-chimie, s'avère très efficace à cet égard. Cette dernière permet de connaître les éléments de matrice des générateurs dans la base des états de configuration et donc d'exprimer la variation de l'énergie comme une fonction des paramètres $\{\lambda_{rs}\}$. Pour ce qui est de \hat{S} , le générateur de la deuxième transformation unitaire, on le définit simplement comme

$$\hat{S} = \sum_{n=1}^{N_{CSF}} p_n |n\rangle \langle 0| - p_n^* |0\rangle \langle n| \quad (2.17)$$

En d'autres mots, il est un projecteur dans le sous-espace orthogonal à l'état d'essai $|0\rangle$. Pour une base orbitale de dimension N_{Orb} donnée, définissant un modèle moléculaire particulier, l'ensemble de tous les états de configuration correspondant à une valeur précise du spin total (par exemple, $S=0$, pour les singulets, $S=1$, pour les triplets, etc) et à une valeur spécifique de la composante M_S du spin total le long d'un des axes des coordonnées, forme une base complète pour ce modèle dont la dimension N_{CSF} est donnée par [56] :

$$N_{CSF} = \frac{2S+1}{N_{Orb}} \binom{N_{Orb}}{\frac{n_e}{2} - S} \binom{N_{Orb}}{\frac{n_e}{2} + S + 1} \quad (2.18)$$

L'opérateur \hat{S} , dans l'éq. (2.17), est à être exprimé dans cette base. Cette représentation permet l'écriture aisée des termes restants dans le membre de droite de l'Eq. (2.10) qui nécessite simplement la connaissance des éléments de matrice de l'Hamiltonien pris entre les différents états de configuration. Avec ceci, on aurait complété la traduction de la fonctionnelle d'énergie en termes des paramètres variationnels.

L'état d'essai $|0\rangle$ s'exprime également dans la base des états de configuration (CSF) de la façon suivante

$$|0\rangle = \sum_{I=1}^{N_{CSF}} c_I |\Phi_I\rangle \quad (2.19)$$

On rappelle que les états de configurations $|\Phi_I\rangle$ sont des vecteurs propres de l'opérateur de spin total \hat{S}^2 du système à plusieurs électrons construits en termes de déterminants de Slater. Ces derniers peuvent s'exprimer, en deuxième quantification, sous la forme

$$|\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}\dots\varphi_{r\alpha}\dots\varphi_{s\beta}\rangle = \hat{a}_{1\alpha}^\dagger\hat{a}_{2\beta}^\dagger\dots\hat{a}_{r\alpha}^\dagger\dots\hat{a}_{s\beta}^\dagger|vac\rangle \quad (2.20)$$

où $|vac\rangle$ désigne l'état du vide (l'état de la molécule sans électrons). Les coefficients c_I du vecteur d'essai sont en principe arbitraires. La résolution du problème d'optimisation a pour but de déterminer l'état quantique du système étudié.

L'application du principe variationnel se traduit donc en un ensemble d'équations aux dérivées partielles couplées pour les paramètres variationnels $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial}{\partial\lambda_{rs}} E[\psi] = 0 \quad (2.21)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial p_n} E[\psi] = 0 \quad (2.22)$$

En exprimant $E[\psi]$, défini à l'eq. (2.10), comme une matrice avec $\hat{\Lambda}$ et \hat{S} donnés aux eqs (2.11) et (2.17) puis regroupant l'ensemble des $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$ en deux vecteurs $\vec{\lambda}$ et \vec{p} respectivement, cet ensemble d'équations variationnelles peut être représenté sous la forme matricielle suivante (équations connues sous le nom d'équations de Newton-Raphson, au coeur de l'algorithme MCSCF [56]) :

$$\begin{pmatrix} \mathbb{B} & \mathbb{C} \\ \mathbb{C}^\dagger & \mathbb{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\lambda} \\ \vec{p} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \vec{w} \\ \vec{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

La matrice au membre de gauche est la matrice Hessienne de la fonctionnelle d'énergie, \mathcal{H}_E , est composée des dérivées de second ordre de l'énergie par rapport aux paramètres variationnels. Plus précisément, les blocs \mathbb{B} , \mathbb{C} et \mathbb{M} sont définis par

$$(\mathbb{B})_{(kl),(rs)} = -\frac{1}{4}\langle 0|[[\hat{H}, \hat{E}_{kl}], \hat{E}_{rs}] + [[\hat{H}, \hat{E}_{rs}], \hat{E}_{kl}]|0\rangle \quad (2.24a)$$

$$(\mathbb{C})_{(kl),n} = i\langle 0|[\hat{H}, \hat{E}_{kl}]|n\rangle \quad (2.24b)$$

$$(\mathbb{M})_{n,m} = \frac{1}{2} \left(\langle n|\hat{H}|m\rangle - \delta_{nm}\langle 0|\hat{H}|0\rangle + c.c. \right) \quad (2.24c)$$

Le vecteur constitué des blocs \vec{w} et \vec{v} est le vecteur gradient, \vec{g} . Ses composantes, les dérivées premières de l'énergie par rapport aux paramètres variationnels, sont données par :

$$\vec{w}_{(kl)} = \frac{i}{2}\langle 0|[\hat{H}, \hat{E}_{kl}]|0\rangle \quad (2.25a)$$

$$\vec{v}_n = \langle n | \hat{H} | 0 \rangle \quad (2.25b)$$

Les solutions $\vec{\lambda}$ et \vec{p} de ces équations de Newton-Raphson définissent la transformation de la fonction d'essai vers un état optimisé ; leur association en bloc forme le vecteur \vec{e} de sorte que les équations (2.23) peuvent être réécrites sous la forme compacte suivante

$$\mathcal{H}^E \vec{e} + \vec{g} = 0. \quad (2.26)$$

Chapitre 3

Méthode multi-configurationnelle dépendante du temps

3.1 Méthode TDMCSCF variationnelle

3.1.1 Équations TDMCSCF variationnelles

Dans un cadre multi-configurationnel, l'étude de la dynamique de systèmes quantiques, c'est à dire la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (2.1), peut être conduite en utilisant l'expression (2.7) de la variation de l'état ψ , mais cette dernière prend ici le sens d'une évolution temporelle de l'état quantique initial sous l'effet des forces perturbatrices qui sont appliquées. Le principe variationnel approprié pour déterminer les paramètres $\{\lambda_{rs}\}$ et $\{p_n\}$ n'en est plus un de minimisation d'énergie. L'état obtenu après l'application des transformations unitaires n'a donc plus le sens d'un état optimisé, mais plutôt celui de l'état du système évalué à un temps d'observation ultérieur à la perturbation. On doit alors remplacer le principe variationnel de minimisation de l'énergie par un principe variationnel adapté au problème dynamique.

On trouve quelques exemples d'application du principe variationnel Frenkel-Dirac [77], [78] qui ont mené à des implantations du type MCTDHF [79], [80] à partir d'une paramétrisation non-unitaire de la variation de la fonction d'état qui mènent à des équations de mouvement non-linéaires, fortement couplées très difficiles à résoudre. Une approche variationnelle alternative pour décrire de l'évolution temporelle d'un système quantique se base sur le principe d'action minimale, un concept emprunté à la mécanique lagrangienne classique. Ce dernier stipule que, parmi tous les chemins d'espace temps

possibles reliant l'état du système au temps initial t_i à celui à un temps ultérieur t_f , celui qui est réellement emprunté correspond au chemin pour lequel l'action est minimale. En mécanique classique, l'action est définie comme l'intégrale sur le temps du Lagrangien (voir [81], [82] et [75]) :

$$A(t_i, t_f) = \int_{t_i}^{t_f} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt \quad (3.1)$$

où le Lagrangien est simplement la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système :

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}, t) = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - V(q, t) \quad (3.2)$$

La condition nécessaire à l'obtention de la trajectoire que suivra le système classique est que l'action A soit stationnaire par rapport à toute déviation δq de ce chemin

$$\delta A(t_i, t_f) = 0 \quad \forall \quad \delta q \quad \left(\text{avec } \delta q(t_i) = \delta q(t_f) = 0 \right) \quad (3.3)$$

Il existe un analogue quantique au principe d'action minimale (voir [83] et [84]). L'intégrale d'action quantique est donnée par l'équation suivante :

$$A(t_i, t_f) = \int_{t_i}^{t_f} \left(\langle \psi, t | \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} | \psi, t \rangle + c.c. \right) dt \quad (3.4)$$

Le principe d'action minimale, en mécanique quantique, demande donc que $|\psi, t\rangle$ satisfasse à la condition exigeant que $A(t_i, t_f)$ soit stationnaire, pour toute variation infinitésimale $\delta|\psi, t\rangle$ de la fonction d'état, s'annulant à t_i et t_f . On fait appel maintenant à la même paramétrisation de $\delta|\psi\rangle$ qu'à l'équation (2.7), mais en remplaçant les générateurs et l'état d'essai par leur analogue plus général, c'est-à-dire sous une forme dépendante du temps. En conséquence, l'état d'essai $|0\rangle$ devient maintenant un état initial qu'on désignera par $|\psi, t_i\rangle$. En substituant l'équation (2.7) dans (3.4), on obtient comme expression de l'action quantique :

$$A(t_i, t_f) = \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t_i | e^{-\hat{S}(t, t_i)} e^{i\hat{\Lambda}(t, t_i)} \left[\hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] e^{-i\hat{\Lambda}(t, t_i)} e^{\hat{S}(t, t_i)} | \psi, t_i \rangle dt \quad (3.5)$$

L'équivalent quantique de l'équation (3.3) s'écrit :

$$\delta A(t_i, t_f) = 0 \quad \forall \quad \delta|\psi, t\rangle \quad | \quad \delta|\psi, t_i\rangle = \delta|\psi, t_f\rangle = 0 \quad (3.6)$$

On peut formellement montrer que la résolution de ce problème d'optimisation est équivalente à celle de l'équation de Schrödinger. L'idée, ici, est donc de remplacer la résolution habituelle de cette dernière par le problème variationnel équivalent.

On obtient l'expression explicite des équations d'Euler-Lagrange [82] de ce problème variationnel en prenant la dérivée fonctionnelle de l'intégrale d'action donnée en (3.5) par rapport aux paramètres variationnels $\lambda_{rs}(t)$ et $p_n(t)$ et en demandant :

$$\frac{\delta A(t_i, t_f)}{\delta \lambda_{rs}(t)} = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{\delta A(t_1, t_2)}{\delta p_n(t)} = 0 \quad (3.8)$$

où le symbole δ désigne, ici, une dérivée fonctionnelle. De manière identique au cas indépendant du temps, la transformation unitaire qui apparaît dans l'équation (3.5) peut être réécrite en termes d'une série infinie de commutateurs imbriqués, semblable à celle de l'Eq. (2.9). Si, en développant l'expression de l'action quantique de l'équation (3.5), on ne conserve que les termes de deuxième ordre (en $\delta t = t - t_i$), on obtient :

$$\begin{aligned} A^{(2)}(t_i, t_f) &= \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t_i | e^{-\hat{S}(t, t_i)} e^{i\hat{\Lambda}(t, t_i)} \left\{ \hat{H}(t) - i\frac{\partial}{\partial t} \right\} e^{-i\hat{\Lambda}(t, t_i)} e^{\hat{S}(t, t_i)} | \psi, t_i \rangle dt \\ &= \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t_i | \left\{ \hat{H}(t) - i\partial_t + [\hat{H}(t), -i\hat{\Lambda}(t, t_i)] + [\hat{H}(t), \hat{S}(t, t_i)] \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} [[\hat{H}(t), -i\hat{\Lambda}(t, t_i)], -i\hat{\Lambda}(t, t_i)] + \frac{1}{2} [[\hat{H}(t), \hat{S}(t, t_i)], \hat{S}(t, t_i)] \\ &\quad + [[\hat{H}(t), -i\hat{\Lambda}(t, t_i)], \hat{S}(t, t_i)] - i\partial_t \hat{S}(t, t_i) - \frac{i}{2} [\partial_t \hat{S}(t, t_i), \hat{S}(t, t_i)] \\ &\quad \left. + i[\partial_t \hat{\Lambda}(t, t_i), \hat{S}(t, t_i)] - \partial_t \hat{\Lambda}(t, t_i) - \frac{i}{2} [\partial_t \hat{\Lambda}(t, t_i), \hat{\Lambda}(t, t_i)] + \mathcal{O}(\delta t^2) \right\} | \psi, t_i \rangle dt \end{aligned} \quad (3.9)$$

En évaluant explicitement les opérateurs et commutateurs figurant dans l'équation (3.9) et dérivant l'expression résultante par rapport à tous les paramètres variationnels, on obtient un ensemble d'équations différentielles linéaires couplées, les équations d'Euler-Lagrange :

$$\begin{pmatrix} \mathbb{S} & \mathbb{R} \\ \mathbb{R}^\dagger & \mathbb{1} \end{pmatrix} i\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\lambda} \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{B} & \mathbb{C} \\ \mathbb{C}^\dagger & \mathbb{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\lambda} \\ \vec{p} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \vec{w} \\ \vec{v} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

On retrouve, au membre de droite, exactement les mêmes termes que ceux de l'équation Newton-Raphson (2.23) mais avec \mathcal{H}^E , \vec{g} et \vec{e} désignant leur généralisation au problème dépendant du temps. Il apparaît cependant une nouvelle matrice au membre de gauche de l'équation (3.10). Ce dernier est formé d'une matrice qui multiplie la dérivée partielle par rapport au temps du vecteur \vec{e} regroupant les paramètres variationnels ; on appellera celle-ci matrice hessienne dynamique (\mathcal{H}^D). Les blocs qui la constituent sont donnés par

les expressions suivantes¹ :

$$\mathcal{H}^D = \begin{pmatrix} \mathbb{S} & \mathbb{R} \\ \mathbb{R}^\dagger & \mathbb{1} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

où

$$(\mathbb{S})_{(kl),(rs)} = \frac{1}{2} \langle \psi, t_i | [\hat{E}_{kl}, \hat{E}_{rs}] | \psi, t_i \rangle \quad (3.12)$$

$$(\mathbb{R})_{(kl),n} = -i \langle \psi, t_i | \hat{E}_{kl} | n, t_i \rangle \quad (3.13)$$

En résumé, l'équation (3.10) peut s'écrire :

$$i \mathcal{H}^D \vec{e} = \mathcal{H}^E \vec{e} + \vec{g} \quad (3.14)$$

On doit soit intégrer analytiquement ces équations couplées, ou les résoudre numériquement en inversant \mathcal{H}^D dans un procédé itératif. Dans tous les cas, il est indispensable d'évaluer les éléments des deux matrices hessiennes ainsi que les composantes du vecteur gradient.

3.1.2 Exemple : système de deux bosons indépendants

Les équations d'Euler-Lagrange présentent un problème qui apparaît lors de leur résolution et qui n'est pas facilement appréciable à première vue. Afin de mieux illustrer comment ce principe de moindre action fonctionne, nous allons détailler la démarche pour un cas d'école simple : un système de deux bosons indépendants en l'absence d'interaction externe dans une description à deux niveaux.

Considérons un système de deux bosons identiques sans interaction mutuelle décrits par deux états dont l'énergie vaut respectivement $\frac{\hbar\omega_0}{2}$ et $-\frac{\hbar\omega_0}{2}$ (La différence d'énergie entre les deux niveaux vaut alors $\hbar\omega_0$). L'Hamiltonien d'un tel système est donné, en deuxième quantification (voir annexe A), par l'expression :

$$\hat{H} = \frac{\omega_0}{2} [\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2] \quad (3.15)$$

où les opérateurs \hat{a}_i^\dagger et \hat{a}_i sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation bosoniques, c'est-à-dire qu'ils diffèrent des opérateurs fermioniques par le fait qu'ils commutent au lieu d'anti-commuter (c'est une conséquence de la symétrie de permutation différente pour les bosons et les fermions) :

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = \delta_{ij} \quad (3.16a)$$

1. Note : $\mathbb{1}$ est la matrice identité et $|n, t_i\rangle$ est un état orthogonal à $|\psi, t_i\rangle$.

$$\left[\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_{i'}^\dagger \right] = 0, [\hat{a}_i, \hat{a}_{i'}] = 0 \quad (3.16b)$$

En outre, les bosons ne sont pas caractérisés par la propriété d'exclusion propre aux fermions interdisant de les « placer » dans la même spin-orbitale. Cela a pour conséquence que l'action de deux opérateurs de création bosoniques associés au même état orbitalaire sur l'état du vide est permise (c'est-à-dire que le résultat n'est pas nul, mais bien un état de configuration ou CSF qui est le produit direct de ces deux états orbitalaires). Pour un tel système, on distingue trois CSFs différents soit :

1. $|2, 0\rangle$: Les deux bosons sont dans le niveau fondamental
2. $|1, 1\rangle$: Un boson occupe le niveau fondamental et l'autre occupe le niveau excité
3. $|0, 2\rangle$: Les deux bosons occupent le niveau excité

Ils sont naturellement définis en deuxième quantification de la manière suivante :

$$|2, 0\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger |vac\rangle \quad (3.17a)$$

$$|1, 1\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |vac\rangle \quad (3.17b)$$

$$|0, 2\rangle = \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2^\dagger |vac\rangle \quad (3.17c)$$

La représentation matricielle de l'Hamiltonien du système, dans cette base, s'écrit donc

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} \hbar\omega_0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar\omega_0 \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Pour simplifier le traitement du problème variationnel, on ne considérera que la variation d'état gouvernant les rotations orbitalaires, c'est-à-dire que le générateur \hat{S} sera nul en tout temps² (la transformation correspondante se réduit à l'opérateur identité et les commutateurs où \hat{S} apparaît dans l'Eq. (3.9) s'annulent). La dépendance temporelle de la fonction d'onde propagée se réduit donc à l'expression simple

$$|\psi, t\rangle = e^{-i\hat{\Lambda}(t, t_i)} |\psi, t_i\rangle \quad (3.19)$$

On rappelle que le générateur $\hat{\Lambda}$ ³ est donné par :

$$\hat{\Lambda}(t, t_i) = \lambda_{11}(t) \underbrace{\left(\hat{E}_{11} - \hat{E}_{22} \right)}_{\hat{E}_{11}^s} + \lambda_{21}(t) \hat{E}_{21}^s + i\kappa_{21}(t) \hat{T}_{21} \quad (3.20)$$

2. D'ailleurs, le modèle des bosons indépendants implique que $\hat{S} = 0$.

3. On utilise, ici, une écriture différente de la section précédente pour s'assurer qu'on aura, pour les trois paramètres variationnels, des fonctions réelles facilitant ainsi l'écriture des dérivées fonctionnelles.

avec

$$\hat{E}_{rs}^s = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s + \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r \quad (3.21)$$

et

$$\hat{T}_{rs} = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r \quad (3.22)$$

L'intégrale d'action s'exprime alors de la manière suivante :

$$A(t_i, t_f) = \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t_i | e^{i\hat{\Lambda}(t, t_i)} \left[\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] e^{-i\hat{\Lambda}(t, t_i)} | \psi, t_i \rangle dt \quad (3.23)$$

L'équation (3.9) se réduit donc à :

$$\begin{aligned} A^{(2)}(t_i, t_f) = & \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t_i | \left\{ \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} + \left[\hat{H}(t), -i\hat{\Lambda}(t, t_i) \right] + \frac{1}{2} \left[\left[\hat{H}(t), -i\hat{\Lambda}(t, t_i) \right], -i\hat{\Lambda}(t, t_i) \right] \right. \\ & \left. - i \frac{\partial}{\partial t} (-i\hat{\Lambda}(t, t_i)) - \frac{i}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Lambda}(t, t_i), \hat{\Lambda}(t, t_i) \right] \right\} | \psi, t_i \rangle dt \end{aligned} \quad (3.24)$$

Sachant que $[\hat{a}_r, \hat{a}_s^\dagger] = \delta_{rs}$ et $[\hat{a}_r, \hat{a}_s] = [\hat{a}_r^\dagger, \hat{a}_s^\dagger] = 0$, on trouve, pour l'état initial $|\psi, t_i\rangle = |2, 0\rangle$, l'expression explicite de l'intégrale d'action suivante :

$$\begin{aligned} A^{(2)}(t_i, t_f) = & \int_{t_i}^{t_f} \left\{ \underbrace{\langle 2, 0 | \hat{E}_{11}^s | 2, 0 \rangle}_{= 2} \left[\frac{\omega_0}{2} - \omega_0(\lambda_{21}^2 + \kappa_{21}^2) - \dot{\lambda}_{11} + \dot{\lambda}_{21}\kappa_{21} - \dot{\kappa}_{21}\lambda_{21} \right] \right. \\ & + \underbrace{\langle 2, 0 | \hat{E}_{21}^s | 2, 0 \rangle}_{= 0} \left[-\omega_0\kappa_{21} + \omega_0\lambda_{11}\lambda_{21} - \dot{\lambda}_{21} - \dot{\lambda}_{11}\kappa_{21} + \dot{\kappa}_{21}\lambda_{11} \right] \\ & \left. + \underbrace{\langle 2, 0 | \hat{T}_{21} | 2, 0 \rangle}_{= 0} \left[\omega_0\lambda_{21} + \omega_0\lambda_{11}\kappa_{21} - \dot{\kappa}_{21} + \dot{\lambda}_{11}\lambda_{21} - \dot{\lambda}_{21}\lambda_{11} \right] \right\} dt \end{aligned} \quad (3.25)$$

En dérivant l'équation précédente par rapport à chacun des paramètres variationnels, on obtient les équations d'Euler-Lagrange pour ce système :

$$\frac{\delta A^{Quad}}{\delta \lambda_{11}(t)} = 0 \quad (3.26)$$

$$\frac{\delta A^{Quad}}{\delta \lambda_{21}(t)} = 2 \left[-2\omega_0\lambda_{21}(t) - 2\dot{\kappa}_{21}(t) \right] = 0 \quad (3.27)$$

$$\frac{\delta A^{Quad}}{\delta \kappa_{21}(t)} = 2 \left[-2\omega_0\kappa_{21}(t) + 2\dot{\lambda}_{21}(t) \right] = 0 \quad (3.28)$$

où δ désigne une dérivée fonctionnelle. On remarque immédiatement que la condition de stationnarité de l'intégrale d'action est automatiquement remplie pour toute valeur de

λ_{11} . Le système d'équations ne permet alors que de spécifier deux des trois paramètres variationnels, soit $\lambda_{21}(t) = \cos \omega_0 t$ et $\kappa_{21}(t) = -\sin \omega_0 t$, à une phase globale près. Cependant, puisque la variation $\delta|\psi, t\rangle$ doit s'annuler aux bornes t_i et t_f (cela implique la condition initiale $\lambda_{21}(t_i) = \kappa_{21}(t_i) = 0$), la seule possibilité de satisfaire à la fois cette condition et les Eqs (3.27) et (3.28) est de poser la solution triviale, c'est-à-dire $\lambda_{21}(t) = \kappa_{21}(t) = 0, \quad \forall t$. Pour un système aussi simple, nous connaissons d'avance le résultat attendu. La solution analytique est $\lambda_{11}(t) = \frac{\omega_0}{2}(t - t_i)$ avec $\lambda_{21}(t) = \kappa_{21}(t) = 0$, elle satisfait également aux équations d'Euler-Lagrange (3.26), (3.27) et (3.28) et a le bon comportement aux bornes t_i et t_f .

Il apparaît donc que l'approche variationnelle, tel que formulée en termes de la stationnarité de l'intégrale d'action quantique, n'est pas très utile. En effet, la résolution des équations d'Euler-Lagrange a conduit à une indétermination fondamentale. Afin de tenter de lever cette dernière, une approche variationnelle plus générale sera considérée. Cette généralisation du principe d'action quantique, essentiellement, consistera en l'exigence que l'intégrale d'action définie en (3.6) soit stationnaire, non seulement pour toute variation infinitésimale de l'état s'annulant aux bornes t_i et t_f , mais également pour toute variation des bornes elles-mêmes. Cette contrainte supplémentaire engendre la réécriture de l'équation (3.6) suivante :

$$\delta \left[\int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t | \hat{H} - i\partial_t | \psi, t \rangle + c.c. dt \right] = 0, \quad \begin{array}{l} \forall \delta|\psi\rangle \\ \forall \delta t_i, \delta t_f \end{array} \quad \left| \delta|\psi, t_i\rangle = \delta|\psi, t_f\rangle = 0, \quad (3.29)$$

Dans le cadre de cette extension, le terme entre crochets dans (3.29) peut se décomposer un terme qui dépend des variations de la fonction d'état (δ_ψ) et les termes qui dépendent de la variation des bornes (δt_i et δt_f) :

$$\begin{aligned} & \delta_\psi \int_{t_i}^{t_f} \langle \psi, t | \hat{H} - i\partial_t | \psi, t \rangle + c.c. dt + \delta t_f \langle \psi, t | \hat{H} - i\partial_t | \psi, t \rangle + c.c. \Big|_{t_f} \\ & - \delta t_i \langle \psi, t | \hat{H} - i\partial_t | \psi, t \rangle + c.c. \Big|_{t_i} = 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

On reconnaît immédiatement le premier terme qui a conduit à l'indétermination relevée en (3.26). Les deux autres termes suivants résultent de l'exigence supplémentaire qui a été imposée quant aux variations des bornes t_i et t_f . La seule possibilité non-triviale de satisfaire cette contrainte, quelque soit la valeur de δt_i et δt_f , est de demander :

$$\langle \psi, t | \hat{H} - i\partial_t | \psi, t \rangle + c.c. = 0, \quad \forall t \quad (3.31)$$

Reprenons maintenant le cas précédent du système modèle de deux bosons pour vérifier si cette généralisation du principe variationnel parvient à lever l'indétermination

fondamentale qui avait été remarquée. En gardant la même expression simplifiée de la variation d'état de l'Eq. (3.19), l'équation (3.31) s'écrit

$$\langle \psi, t_i | e^{i\hat{\Lambda}(t, t_0)} \left[\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] e^{-i\hat{\Lambda}(t, t_0)} | \psi, t_i \rangle + c.c. = 0 \quad (3.32)$$

Ensuite, en utilisant le développement de Baker-Hausdorff (jusqu'au deuxième ordre), on trouve

$$\begin{aligned} \langle \psi, t_i | \left\{ \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} + \left[\hat{H}, -i\hat{\Lambda} \right] + \frac{1}{2} \left[\left[\hat{H}, -i\hat{\Lambda} \right], -i\hat{\Lambda} \right] \right. \\ \left. - i \frac{\partial}{\partial t} (-i\hat{\Lambda}) - \frac{i}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Lambda}, \hat{\Lambda} \right] \right\} | \psi, t_i \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

En utilisant le même état initial $|\psi, t_i\rangle = |2, 0\rangle$, l'expression précédente devient

$$\langle 2, 0 | \hat{E}_{ee}^s | 2, 0 \rangle \left\{ \frac{\omega_0}{2} - \omega_0(\lambda_{21}^2 + \kappa_{21}^2) - \dot{\lambda}_{11} + \dot{\lambda}_{21}\kappa_{21} - \dot{\kappa}_{21}\lambda_{21} \right\} = 0 \quad (3.34)$$

En ne conservant que les termes linéaires, on trouve la contrainte supplémentaire :

$$\frac{\omega_0}{2} - \dot{\lambda}_{11}(t) = 0 \implies \lambda_{11}(t) = \int \frac{\omega_0}{2} dt = \frac{\omega_0 t}{2} \quad (3.35)$$

ce qui est bien la solution analytique attendue pour $\lambda_{11}(t)$ que l'approche variationnelle conventionnelle (sans variation des bornes) avait échoué à déterminer complètement. Pourtant, on peut montrer que cette forme de principe d'action stationnaire est bel et bien équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger. En fait, il s'agit d'un paradoxe également rencontré dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT, pour Density Functionnal Theory) dont l'origine semble résider dans les conditions aux bornes que l'on doit exiger [85], c'est-à-dire, lorsqu'on demande précisément que $\delta|\psi, t_i\rangle = \delta|\psi, t_f\rangle = 0$. Cela implique, en quelque sorte, que la fonction d'onde évaluée aux bornes t_i et t_f satisfasse à l'équation de Schrödinger. En d'autres mots, la solution à l'équation dynamique doit déjà être connue en t_i et t_f pour pouvoir utiliser ce principe variationnel dans le but de déterminer l'état du système pour tout temps compris dans l'intervalle entre ces deux bornes, un subtil détail qui avait échappé à l'analyse préliminaire lors de la mise en oeuvre initiale du projet.

La présente formulation variationnelle ne s'avérant pas très utile, la méthode utilisée a due être modifiée. Entre le choix d'utiliser d'autres approches variationnelles, soit en partant d'un principe variationnel différent, par exemple celui de Frenkel-Dirac, ou bien en invoquant une paramétrisation non-unitaire de la fonction d'état ou carrément abandonner l'idée d'une résolution variationnelle, c'est finalement cette dernière qui a été retenue. La section suivante présentera donc la méthode résultante de résolution directe

de l'équation de Schrödinger utilisant cette paramétrisation exponentielle unitaire offrant une grande souplesse dans la description quantique de l'évolution temporelle d'un système polyélectronique et discutera de ses avantages par rapport aux autres méthodes disponibles.

3.2 Méthode TDMCSCF non-variationnelle

3.2.1 Résolution directe de l'équation de Schrödinger

En raison des problèmes rencontrés qui ont été décrits à la section précédente, une méthode non-variationnelle a été développée, au sacrifice de la possibilité d'exploiter la ressemblance entre les équations d'optimisation de la version indépendante du temps et de la version dynamique. Les idées générales ayant menées à cette formulation non-variationnelle seront ici énoncées directement dans le contexte de la description de la dynamique des électrons corrélés d'une molécule polyatomique soumise à l'influence d'un champ électrique externe ultra-intense et ultra-rapide.

La présente méthode est formulée dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer [86], c'est-à-dire où les atomes de la molécule sont considérés fixes dans l'espace (absence de vibrations et de rotation de la molécule) et seuls les mouvements électroniques sont étudiés. Dans ce contexte, l'Hamiltonien de coeur (monoélectronique) de l'Eq. (2.3) est remplacé par

$$\hat{h}_i(t) = \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \sum_{\alpha}^{N_{\text{Nuc}}} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \hat{V}_L(\vec{r}_i, t), \quad (\vec{p}_i = -i\vec{\nabla}_i), \quad (3.36)$$

un Hamiltonien électronique $\hat{h}_i(t)$ dépendant du temps qui comprend le potentiel d'interaction \hat{V}_L entre la molécule et le champ électrique externe pointant dans la direction $\vec{\mathcal{E}}$. Dans le cadre de l'approximation dipolaire[87] (valable lorsque la longueur d'onde du champ externe est plus grande que les dimensions de la molécule)cette interaction s'écrit [88] :

$$\hat{V}_L(\vec{r}_i, t) = \vec{r}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (3.37)$$

en jauge longueur et

$$\hat{V}_L(\vec{r}_i, t) = -\vec{p}_i \cdot \vec{A}(t), \quad \left(\vec{\mathcal{E}}(t) = -\frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t} \right) \quad (3.38)$$

en jauge vitesse. La jauge longueur a été préférée pour l'ensemble des travaux présentés ici.

Pour une base orbitale $\{\varphi_i\}$ fixe et de dimension finie, l'Hamiltonien électronique \hat{H}^{El} peut être exprimé en deuxième quantification, de façon absolument identique à l'équation (2.13), mais, en raison de la contribution du terme $\hat{V}_L(t)$, il portera une dépendance explicite sur le temps, à l'instar de celui de l'intégrale d'action définie en (3.4). On écrit alors $\hat{H}^{\text{El}}(t)$ sous la forme générale

$$\hat{H}^{\text{El}}(t) = \hat{H}_1(t) + \hat{H}_2 \quad (3.39)$$

où les opérateurs \hat{H}_1 et \hat{H}_2 désignent respectivement les parties mono- et biélectroniques de l'Hamiltonien, définies respectivement par la somme des termes sur les intégrales monoélectroniques h_{rs} et sur les intégrales biélectroniques g_{rstu} de l'équation (2.13). On note que c'est la partie monoélectronique qui porte la dépendance sur le temps.

L'expression en deux parties (3.39) de l'Hamiltonien en termes des opérateurs de deuxième quantification implique une représentation fixe de la base orbitale. À un temps « initial » t_0 , celle-ci coïncide avec la base d'orbitales moléculaires dite « initiale », c'est-à-dire avant l'interaction avec le champ externe. Elles sont engendrées, par exemple, à l'issue d'un calcul HF ou MCSCF. De même, l'état quantique total $|\psi, t_0\rangle$, pris au temps initial, est exprimé en termes d'une généralisation au problème dépendant du temps de l'Eq. (2.19) :

$$|\psi, t_0\rangle = \sum_{I=1}^{N_{\text{CSF}}} c_I(t_0) |\Phi_I, t_0\rangle \quad (3.40)$$

c'est-à-dire en termes d'une superposition linéaire d'états de configuration (CSFs) $|\Phi_I, t_0\rangle$ construits à partir de cette même base orbitale. Les coefficients d'expansion $c_I(t_0)$ sont des quantités connues, obtenues, par exemple, d'un calcul de l'état électronique fondamental au niveau MCSCF dans cette même base orbitale.

Suivant l'esprit de la théorie standard MCSCF, c'est-à-dire du calcul des états stationnaires indépendants du temps, on adoptera, au moins au cours d'un intervalle de temps court $[t_0, t_0 + \delta t]$, une paramétrisation unitaire de la variation de la fonction d'état

$$|\psi, t_0 + \tau\rangle = \hat{U}_1(t_0 + \tau, t_0) \cdot \hat{U}_2(t_0 + \tau, t_0) |\psi, t_0\rangle, \quad \tau \in [t_0, t_0 + \delta t] \quad (3.41)$$

L'opérateur \hat{U}_1 décrit une transformation unitaire gouvernant la variation au cours du temps des différentes orbitales moléculaires de la base choisie (c'est-à-dire qu'il remplace

la transformation $\exp(-i\hat{\Lambda})$ de la formulation variationnelle). En d'autres mots, les opérateurs de deuxième quantification $\hat{a}_{r\nu}$ et $\hat{a}_{r\nu}^\dagger$ se transforment sous \hat{U}_1 de la manière suivante

$$\hat{a}_{r\nu}(t_0 + \tau) = \hat{U}_1^\dagger(t_0 + \tau, t_0) \hat{a}_{r\nu}(t_0) \hat{U}_1(t_0 + \tau, t_0) = \sum_s^{N_{\text{Orb}}} \mathbb{U}_{1,rs} \hat{a}_{s\nu}(t_0) \quad (3.42a)$$

$$\hat{a}_{r\nu}^\dagger(t_0 + \tau) = \hat{U}_1^\dagger(t_0 + \tau, t_0) \hat{a}_{r\nu}^\dagger(t_0) \hat{U}_1(t_0 + \tau, t_0) = \sum_s^{N_{\text{Orb}}} \mathbb{U}_{1,rs}^* \hat{a}_{s\nu}^\dagger(t_0) \quad (3.42b)$$

correspondant à la transformation orbitalaire

$$\varphi_r(t_0 + \tau) = \sum_s^{N_{\text{Orb}}} \mathbb{U}_{1,sr} \varphi_s(t_0) \quad (3.43)$$

les différents coefficients $\mathbb{U}_{1,sr}$ étant simplement les éléments de matrice de \hat{U}_1 en représentation des orbitales moléculaires initiales $\varphi_i(t_0)$. Cette matrice est de dimension $(N_{\text{Orb}} \times N_{\text{Orb}})$.

De façon analogue, l'opérateur \hat{U}_2 décrit la transformation unitaire qui gouverne la dynamique dans l'espace des configurations, c'est-à-dire, les variations au cours du temps des coefficients d'expansion c_I (c'est-à-dire qu'il remplace la transformation unitaire $\exp(-\hat{S})$ de la formulation variationnelle). On rappelle, ici, que ces transformations unitaires décrivent des processus dynamiques : ce sont des opérateurs d'évolution temporelle. Le fait que l'on puisse factoriser l'opérateur d'évolution temporelle en deux parties concomitantes n'est pas une chose évidente. De plus, on ne connaît pas encore la forme explicite que doivent avoir \hat{U}_1 et \hat{U}_2 afin que leur produit satisfasse l'équation de Schrödinger.

L'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$ est une transformation unitaire qui agit sur un état initial $|\psi, t_0\rangle$ pour redonner l'état propagé jusqu'au temps t , $|\psi, t\rangle$. Pour que ce dernier soit bel et bien la solution à l'équation de Schrödinger (2.1), il faut que $\hat{U}(t, t_0)$ satisfasse à certaines conditions. Il suffit de réécrire l'Eq. (2.1) en termes du propagateur $\hat{U}(t, t_0)$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (3.44)$$

avec $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbb{1}}$, condition initiale nécessaire pour que son action sur l'état initial $|\psi, t_0\rangle$ redonne trivialement la même fonction d'état. Posant $\hat{U}_1(t, t_0)$ de sorte qu'il satisfasse

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_1(t, t_0) = \hat{H}_1(t) \hat{U}_1(t, t_0) \quad (3.45)$$

où $\hat{H}_1(t)$ est la partie monoélectronique de l'Hamiltonien donné en (2.13), alors le propagateur $\hat{U}(t, t_0)$ peut-être écrit sous la forme de l'Eq. (3.41) : $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_1(t, t_0) \cdot \hat{U}_2(t, t_0)$ si $\hat{U}_2(t, t_0)$ présente la propriété

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_2(t, t_0) = \hat{H}_{2,\text{int}}(t) \hat{U}_2(t, t_0) \quad (3.46)$$

avec

$$\hat{H}_{2,\text{int}}(t) = \hat{U}_1^\dagger(t, t_0) \hat{H}_2 \hat{U}_1(t, t_0) \quad (3.47)$$

c'est-à-dire que $H_{2,\text{int}}(t)$ est l'image de \hat{H}_2 , la partie biélectronique de l'Hamiltonien de l'Eq. (2.13), sous la transformation \hat{U}_1 . On dit alors que $H_{2,\text{int}}(t)$ est la représentation d'interaction du potentiel répulsif interélectronique par rapport à \hat{U}_1 . C'est un formalisme hybride entre le point de vue traditionnel de Schrödinger (où ce sont les fonction d'ondes qui évoluent) et le point de vue dit de Heisenberg où les fonctions d'ondes sont statiques, mais ce sont plutôt les opérateurs qui changent. En d'autre mots, la façon d'observer le système s'adapte au fil de son évolution. Ici, l'action de \hat{U}_1 est implicite ; elle n'a aucun effet sur la fonction d'état si ce n'est que de changer sa signification (la définition des états de configurations) sans affecter directement les coefficients d'expansion. Cependant, les opérateurs $\hat{H}_1(t)$ et \hat{H}_2 doivent être transformés pour tenir compte de cette évolution implicite. L'action de \hat{U}_2 , quant à elle, est tout-à-fait explicite au sens où elle affecte directement les coefficients c_I et cadre donc dans la portion Schrödinger de cette représentation hybride de l'évolution temporelle.

On note que c'est la partie monoélectronique \hat{U}_1 qui porte la dépendance explicite sur le temps. Générée par \hat{H}_1 , un opérateur de forme séparable (entre les coordonnées $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$ des n_e électrons), son effet est de produire les rotations des orbitales moléculaires incluses dans le modèle. À ce stade, les électrons peuplant ces orbitales qui évoluent dans le temps se meuvent indépendamment les uns des autres. L'opérateur \hat{U}_2 vient ensuite corriger cette dynamique induite par le champ intense et décrire les mélanges d'états de configuration au-delà de l'approximation des électrons indépendants. La prise en charge de la contribution $\hat{H}_{2,\text{int}}$ pour laquelle l'effet des rotations orbitales a préalablement été appliqué (la corrélation électronique s'accomplit donc au sein des orbitales déformées) décrit les effets collectifs induits par l'interaction mutuelle qu'exercent les électrons entre eux.

En ce sens, la factorisation de l'Eq. (3.41) avec une paramétrisation unitaire des deux types de variations (rotations orbitales et dynamique CI) constitue donc un véritable schéma TDMCSCF. Cependant, il ne s'agit pas, ici, de résoudre des équations variationnelles mais bien les équations de Schrödinger pour \hat{U}_1 et \hat{U}_2 .

Dans les implantations habituelles d'un schéma MCSCF pour le calcul des états stationnaires, on doit prendre des précautions supplémentaires pour éviter une redondance dans la représentation de l'espace variationnel (voir notamment [56] pour une discussion de ce type d'effets). Cette redondance est une manifestation du fait que les rotations orbitales peuvent être traduites en changements au sein des coefficients CI, et vice-versa. Dans le contexte dynamique, une telle répétition doit être évitée pour s'assurer, en quelque sorte, de ne pas dédoubler les processus physiques réels. Le schéma de propagation non-variationnel, ici, ne donne pas lieu à un tel problème car le choix de l'opérateur générant la transformation \hat{U}_1 , bien qu'il ne soit pas unique, fixe une fois pour toutes celui du générateur de la transformation \hat{U}_2 .

Toute redondance est donc évitée car aucune des contributions à l'Hamiltonien n'est répétée au sein des générateurs de chacune des transformations, et ce peu importe le choix précis qui a été fait. Une possibilité serait, par exemple, l'inclusion dans $\hat{H}_1(t)$ d'une partie \hat{V}_{eff} du potentiel d'interaction entre les électrons, en remplaçant l'Hamiltonien de coeur \hat{H}_{core} par l'opérateur de Fock et en soustrayant à \hat{H}_2 cette même partie. Dans la mesure où $\hat{H}_1(t)$ demeure un opérateur monoélectronique, \hat{U}_1 représentera une description appropriée des rotations orbitales, la partie restante de l'Hamiltonien $\hat{H}(t) - \hat{H}_1(t)$ générant la dynamique dans l'espace des CSFs. Un autre choix admissible serait de poser $\hat{H}_1(t) = \hat{V}_L(t)$ de sorte que \hat{H}_2 soit l'Hamiltonien total du système en absence de champ. Une telle factorisation serait plus appropriée pour décrire l'interaction de molécules avec un champ de faible intensité (c'est-à-dire dans le régime perturbatif). En contraste, l'identification de $\hat{H}_1(t)$ tel que mentionné ci-haut, ou par l'opérateur de Fock est préférable pour la description de l'excitation de molécules par un champ intense (dans le régime non-perturbatif) où les mouvements électroniques induits par laser jouent un rôle dominant au sein de la dynamique totale du système.

3.2.2 Solutions des équations de mouvement couplées : Approximation adiabatique

En pratique, \hat{U}_1 est représenté par une matrice de taille $(N_{\text{Orb}} \times N_{\text{Orb}})$ agissant sur les N_{Orb} orbitales moléculaires initiales groupées dans un vecteur ; \hat{U}_2 , quant à lui, prend la forme d'une matrice de dimension $(N_{\text{CSF}} \times N_{\text{CSF}})$ multipliant le vecteur des coefficients du développement CI arrangés dans un vecteur. On souligne que l'expression factorisée de l'opérateur d'évolution temporelle est en principe exacte, dans la mesure où les équations (3.45) et (3.46) sont résolues exactement. Cela implique que si de telles

solutions étaient disponibles, il serait possible d'utiliser la factorisation de l'Eq. (3.41) pour représenter l'état système sur la durée entière de l'évolution temporelle (de $t = 0$ à $t = t_f$) en posant $t_0 = 0$ et $\delta t = t_f$. Compte tenu de la nature couplée de ces équations (le générateur $\hat{H}_{2,\text{int}}$ dépendant de la solution \hat{U}_1) il est difficile, voire impossible de les résoudre complètement, sauf pour des systèmes très simples présentant peu d'intérêt. Il est donc préférable de découper l'évolution temporelle complète en divisions de courte durée

$$[0, t_f] = [t_0, t_1] \cup [t_1, t_2] \cup \dots [t_k, t_{k+1}] \cup \dots [t_{n-1}, t_n], \quad t_0 = 0, t_n = t_f \quad (3.48)$$

Au cours de ces « tranches » de temps il est légitime de faire une approximation dite à temps court ($t - t_k \ll 1$) et écrire simplement les solutions

$$\hat{U}_1(t, t_k) \simeq e^{-i\hat{H}_1(t_k)(t-t_k)} \quad (3.49a)$$

$$\hat{U}_2(t, t_k) \simeq e^{-i\hat{H}_{2,\text{int}}(t_k)(t-t_k)} \quad (3.49b)$$

et puis l'expression (3.41) de l'évolution temporelle devient

$$\hat{U}(t, t_k) \simeq e^{-i\hat{H}_1(t_k)(t-t_k)} \cdot e^{-i\hat{H}_{2,\text{int}}(t_k)(t-t_k)} \quad (3.50)$$

Si ensuite on admet que $\hat{H}_{2,\text{int}} \simeq \hat{H}_2$, alors l'équation (3.50) se résume à un simple schéma de l'opérateur fractionné (ou, en Anglais, *split-operator*, expression qui sera désormais utilisée) [55]. Puisque ce schéma est formulé en un produit de deux termes qui ne commutent généralement pas, il est accompagné d'une erreur d'ordre deux (c'est-à-dire dont l'importance est de l'ordre de δt^2). Il est donc nécessaire de choisir un intervalle de temps $\delta t = t - t_k$ suffisamment court pour que la variation de l'Hamiltonien puisse être raisonnablement considérée négligeable (approximation adiabatique [89]). Les deux parties de l'Hamiltonien qui ne commutent pas et qui sont impliquées dans cet algorithme de l'opérateur scindé sont alors la partie mono- et biélectronique, $\hat{H}_1(t)$ et \hat{H}_2 , contrairement à la partition *split-operator* habituelle [55], soit entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Il est possible d'améliorer la précision de ce schéma en recourant à un ordre supérieur de l'opérateur fractionné, mais cela ne permettrait toutefois pas de s'acquitter de l'approximation à temps court qui a été faite concernant la dynamique au sein d'une tranche de temps $[t_k, t_{k+1}]$. Pour cela, il faut résoudre exactement les équations couplées (3.45) et (3.46), ou du moins, trouver une solution explicite à un ordre plus élevé.

L'approximation adiabatique faite précédemment a pour conséquence d'engendrer une propagation TDMCSCF de type « stroboscopique », c'est-à-dire que l'état du système évolue de $t = 0$ à $t = t_f$ par progressions infinitésimales successives, des

divisions de la durée totale en petites tranches de temps tel qu'indiqué à l'Eq. (3.48). Pour appliquer la forme factorisée de l'évolution temporelle énoncée à l'Eq. (3.41), il est nécessaire que l'état du système, au début d'une tranche de temps t_k , soit écrit sous la forme de l'Eq. (3.40) avec des coefficients CI connus et où on pose $t_0 = t_k$. Alors, à la fin de la tranche de temps (en $t = t_{k+1}$), la fonction d'état est donnée par

$$\begin{aligned} |\psi, t_{k+1}\rangle &= \hat{U}_1(t_{k+1}, t_k) \hat{U}_2(t_{k+1}, t_k) |\psi, t_k\rangle \\ &= \sum_{I=1}^{N_{\text{CSF}}} c_I(t_{k+1}) \hat{U}_1(t_{k+1}, t_k) |\Phi_I, t_k\rangle \end{aligned} \quad (3.51)$$

où on a utilisé le fait que

$$\hat{U}_2(t_{k+1}, t_k) |\psi, t_k\rangle = \sum_{I=1}^{N_{\text{CSF}}} c_I(t_{k+1}) |\Phi_I, t_k\rangle \quad (3.52)$$

Ainsi, $\hat{U}_2(t_{k+1}, t_k)$ transforme l'expansion CI initiale en une nouvelle avec de nouveaux coefficients $c_I(t_{k+1})$. Ensuite, l'action de $\hat{U}_1(t_{k+1}, t_k)$, définie par

$$\hat{U}_1(t_{k+1}, t_k) |\Phi_I, t_k\rangle = |\Phi_I, t_{k+1}\rangle, \quad (3.53)$$

remplace implicitement l'ensemble des états de configuration $\{|\Phi_I, t_k\rangle\}$ par un nouveau groupe de CSFs essentiellement identiques en termes d'occupation des différentes orbitales moléculaires du modèle, mais avec des orbitales $\{\varphi_i(t_k)\}$ substituées par leur image $\{\varphi_i(t_{k+1})\}$ sous $\hat{U}_1(t_{k+1}, t_k)$ définies selon l'Eq. (3.43). On remarque, en outre, que l'état $|\psi, t_{k+1}\rangle$, après l'action du propagateur, est de la forme souhaitée pour la tranche de temps suivante.

Le déroulement concret de cet algorithme TDMCSCF sera maintenant détaillé davantage. Typiquement, l'état initial à être utilisé pour les simulations numériques est un des états électroniques du système non perturbé (en absence du champ électrique externe). Celui-ci est exprimé en termes de la base d'orbitales optimisées pour cet état particulier, au niveau MCSCF. De là, les intégrales mono- et bi-électroniques, c'est-à-dire les quantités h_{rs} et g_{rstu} de l'équation (2.13), incluant les moments de transition entre les différentes orbitales moléculaires sont accessibles dans cette base optimale. Il est alors possible de construire la représentation matricielle des propagateurs $\hat{U}_1(t_1, t_0)$ et $\hat{U}_2(t_1, t_0)$ qui effectueront respectivement la première rotation orbitalaire et la première transformation des coefficients CI. Puis, alors qu'on progresse d'une tranche de temps à l'autre, il faut réévaluer ces intégrales dans la base nouvellement transformée afin de tenir compte de l'effet implicite de $\hat{U}_1(t_{k+1}, t_k)$. Les détails concernant la transformation des intégrales seront donnés à la section suivante. Ces transformations d'intégrales peuvent être prises en charge par un procédé absolument identique à celui retrouvé dans

un programme MCSCF standard, à l'exception près que les quantités transformées acquièrent un caractère complexe au lieu de demeurer strictement réelles.

Soulignons en outre que, bien que les quantités h_{rs} et g_{rstu} changent au cours du temps, les éléments de matrice des générateurs \hat{E}_{rs} , eux, sont statiques et ne doivent être calculés qu'une seule fois, préalablement au calcul MCSCF. En résumé, les intégrales mono- et biélectroniques ainsi que les éléments de matrice des générateurs \hat{E}_{rs} (ou de leurs analogue à deux corps \hat{e}_{rstu}) peuvent être lus directement à la sortie du calcul MCSCF qui servira à déterminer l'état initial; la construction de l'Hamiltonien et la transformation des intégrales et des coefficient d'expansion CI sont simplement adaptées pour traiter des nombres complexes et toute la partie destinée à la résolution des équations variationnelles de type Newton-Raphson peut être complètement abandonnée. À cet égard, ce schéma TDMCSCF est beaucoup plus simple que son analogue indépendant du temps. Cela laisse croire que, dans la mesure où le calcul des états stationnaires d'un système donné est accessible dans le cadre d'un modèle particulier (défini par la taille de la base orbitalaire le nombre d'électrons excitables), ce même système sera raisonnablement accessible aux calculs dynamiques dans le cadre de ce même modèle.

Il est important de mentionner les avantages que présente cet algorithme TDMCSCF par rapport aux méthodes TDMCHF couramment utilisées [52], [53], [79], [80]. Premièrement, l'évolution temporelle est explicitement unitaire, donc la norme de la fonction d'onde est automatiquement conservée, du moins en autant qu'une base finie d'orbitales moléculaire soit utilisée. Deuxièmement, il n'y a plus d'équations de mouvement non-linéaires qui doivent être résolues. En effet, dans le cadre de cette hypothèse dite à temps court, il n'y a plus du tout, à proprement parler, d'équations différentielles à résoudre puisque l'équation (3.50) donne déjà la solution à l'équation de Schrödinger. En contraste, les implantations actuelles du type TDMCHF nécessitent, à chaque tranche de temps, la renormalisation de l'expansion multi-configurationnelle de la fonction d'onde pour la résolution de l'ensemble d'équations variationnelles couplées et non-linéaires résultant de l'application du principe variationnel de Frenkel-Dirac.

Finalement, avec une expression des orbitales moléculaires en termes de fonctions de base atomiques, la méthode TDMCSCF permet d'envisager une description en temps résolu généralisable de la dynamique électronique d'un système moléculaire polyélectronique, et ce, dans les trois dimensions de l'espace sans restriction à une dimensionalité réduite, pratique courante pour les méthodes de type grille [90] et même dans certaines

implantations du type MCTDHF [52], [53]. La limitation la plus contraignante de cette approche demeure la croissance rapide du nombre d'états de configuration N_{CSF} avec l'augmentation de la taille de la base orbitale, tout comme les calculs standards MCSCF. À cet égard, le concept d'espace actif restreint [91], [92], c'est-à-dire les états de configuration parmi tous ceux qu'il est possible de former qui sont retenus au sein du modèle, revêt un caractère très important et devra être adapté au contexte dynamique afin de pouvoir décrire les mouvements électroniques de grande amplitude qui nécessitent une base orbitale étendue. Ce dernier point, tout aussi important soit-il, sera discuté au chapitre suivant.

3.2.3 Effet des rotations orbitales : Transformations des intégrales

Comme il a été mentionné précédemment, l'effet implicite de \hat{U}_1 doit être traduit pour refléter la variation dans le temps de la base orbitale. Les éléments de matrice de \hat{H} acquièrent alors une dépendance par rapport au temps qui transcende la simple variation paramétrique du terme $\hat{V}_L(t)$. Plus précisément, la dépendance sur le temps de la base peut être exprimée formellement comme :

$$|\varphi_i, t\rangle = \hat{a}_i^\dagger(t)|vac\rangle, \quad \text{où } \hat{a}_i^\dagger(t) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Orb}}} \mathbb{L}_{ji}(t)\hat{a}_j^\dagger(0) \quad (3.54)$$

c'est-à-dire en termes d'une combinaison linéaire des fonctions de base initiales avec les coefficients d'expansion \mathbb{L}_{ji} donnés par :

$$\mathbb{L}_{ji}(t) = \langle \varphi_j, 0 | \hat{U}_1(t, 0) | \varphi_i, 0 \rangle \quad (3.55)$$

Ces coefficients ne sont rien d'autre que la représentation matricielle \mathbb{U}_1 , en base des orbitales moléculaires initiales, de $\hat{U}_1(t, 0)$, l'opérateur d'évolution temporelle pour la durée totale de la propagation. Cette matrice est accumulée de façon itérative et contenue dans $\mathbb{L}(t)$

$$\mathbb{L}(t_{k+1}) = \mathbb{L}(t_k) \cdot \mathbb{U}_1(t_{k+1}, t_k) \quad (3.56)$$

où $\mathbb{U}_1(t_{k+1}, t_k)$ dénote la représentation matricielle de l'opérateur d'évolution temporelle associée à la partie monoélectronique de la dynamique, dans la base des orbitales initiales. La matrice $\mathbb{L}(t)$ est fort utile pour effectuer la transformation des intégrales mono- et biélectroniques nécessaires pour exprimer tout opérateur dans la base orbitale déformée. Les intégrales intervenant dans la partie monoélectronique $\hat{H}_1(t)$ sont

données par [93]

$$\begin{aligned} h_{rs}(t) &= \langle \varphi_r, t | \hat{H}_1(t) | \varphi_s, t \rangle \\ &= \sum_{ij}^{N_{Orb}} \mathbb{L}_{ir}^*(t) \mathbb{L}_{js}(t) h_{ij}^{(0)}(t) \end{aligned} \quad (3.57)$$

où $h_{ij}^{(0)}(t)$ est défini par

$$h_{ij}^{(0)}(t) = \langle \varphi_i, 0 | \hat{H}_1(t) | \varphi_j, 0 \rangle \quad (3.58)$$

c'est-à-dire qu'il désigne un élément de matrice de $\hat{H}_1(t)$ évalué entre une paire d'orbitales moléculaires prises au temps initial ($t = 0$); la dépendance temporelle venant tout simplement de la variation explicite par rapport au temps de $\hat{H}_1(t)$, en raison de la contribution du terme $\hat{V}_L(t)$. On note que la transformation décrite en (3.57) de toutes les intégrales monoélectroniques peut être effectuée très rapidement (il existe des bibliothèques de calcul parallélisé pouvant effectuer les opérations communes sur les matrices de façon très performante) et simultanément par une simple multiplication de trois matrices

$$\mathbb{H}_1(t) = \mathbb{L}^\dagger(t) \cdot \mathbb{H}_1^{(0)}(t) \cdot \mathbb{L}(t) \quad (3.59)$$

où les notations $\mathbb{H}_1(t)$ et $\mathbb{H}_1^{(0)}(t)$ désignent respectivement des matrices regroupant toutes les intégrales monoélectroniques $h_{rs}(t)$ dans la base des orbitales moléculaires transformées et les intégrales $h_{ij}^{(0)}(t)$ dans la base des orbitales moléculaires initiales.

Les intégrales intervenant dans la partie biélectronique $\hat{H}_{2,\text{int}}(t)$ définie par l'Eq. (3.47) sont données par

$$\begin{aligned} g_{rstu}(t) &= \int \int \varphi_r^*(\vec{r}_1, t) \varphi_t^*(\vec{r}_2, t) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_s(\vec{r}_1, t) \varphi_u(\vec{r}_2, t) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \sum_{ijkl}^{N_{Orb}} \mathbb{L}_{ri}^*(t) \mathbb{L}_{sj}(t) \mathbb{L}_{tk}^*(t) \mathbb{L}_{ul}(t) g_{ijkl}^{(0)} \end{aligned} \quad (3.60)$$

où $g_{ijkl}^{(0)}$ désigne une intégrale biélectronique évaluée entre deux paires d'orbitales moléculaires de la base initiale

$$g_{ijkl}^{(0)} = \int \int \varphi_i^*(\vec{r}_1, 0) \varphi_k^*(\vec{r}_2, 0) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_1, 0) \varphi_l(\vec{r}_2, 0) d^3r_1 d^3r_2 \quad (3.61)$$

L'étape de transformation des intégrales biélectroniques est la partie de l'algorithme TDMCSCF (et même dans le cas de la plupart des méthodes de calcul de la structure électronique utilisant des fonctions de base) qui pose la plus grande contrainte sur le temps d'exécution [94]. La somme à quatre index $[ijkl]$ qui doit être effectuée en principe pour chaque séquence à quatre chiffres $[rstu]$ numérotant les différentes intégrales

à transformer implique que le nombre d'opérations nécessaires croît très rapidement avec l'augmentation de N_{Orb} (cela représente *a priori* de l'ordre de N_{Orb}^8 opérations).

Il existe un nombre de schémas permettant, par l'usage d'approximations astucieuses, de réduire cette croissance à des puissances moindres de N_{Orb} [95], [96], [97]. On compte notamment l'exploitation de la symétrie, mais cette tâche constituera toujours un défi de taille. Contrairement à la transformation des intégrales monoélectroniques, celle des intégrales biélectroniques ne peut pas aussi simplement être traduite en termes de multiplications de matrices : ce serait plutôt une relation entre des super-matrices (en l'occurrence, des tableaux à quatre dimensions). Dans les implantations traditionnelles de la chimie quantique, on divise la somme à quatre index en quatre opérations partielles [93], cela permet de réduire le processus total en $4N_{\text{Orb}}^5$ opérations. Sous cette forme, il est possible d'imaginer une série de multiplications matricielles analogues à celle de l'Eq. (3.59) de façon à exploiter au maximum les outils du calcul parallélisé (voir notamment [98]).

3.2.4 Effet des rotations orbitales : Projections le long des CSFs en base initiale

Afin de pouvoir extraire des informations tangibles sur le système étudié, on doit traduire l'expansion de l'état quantique total, une combinaison linéaire d'états de configuration construits avec les orbitales courantes (transformées), en termes d'une expression équivalente utilisant la base orbitale initiale :

$$|\Psi, t\rangle = \sum_{I=1}^{N_{CSF}} c_I(t) |\Phi_I, t\rangle = \sum_{I=1}^{\tilde{N}_{CSF}} \tilde{c}_I(t) |\Phi_I, 0\rangle \quad (3.62)$$

où N_{CSF} , le nombre de CSFs utilisés pour le calcul dynamique (espace actif effectif), n'est pas forcément égal au nombre maximal de CSFs, \tilde{N}_{CSF} , engendrés par la base orbitale (espace actif complet). En fait, dans la mesure où chacune des N_{Orb} orbitales sont actives vis-à-vis des rotations orbitales, il sera toujours possible de calculer toute probabilité d'excitation (ou de relaxation) vers une configuration impliquant une orbitale exclue de l'espace actif dynamique de la partie CI.

Le calcul des coefficients effectifs \tilde{c}_I nécessite la connaissance de toutes les fonctions $f_{IJ}(t)$ donnant la composante de chacun des CSFs Φ_J formés dans la base courante

$\{\varphi_i(t)\}$ le long des CSFs Φ_I construit dans la base initiale $\{\varphi_i(0)\}$:

$$\begin{aligned}\tilde{c}_I(t) &= \langle \Phi_I, 0 | \Psi, t \rangle \\ &= \sum_{J=1}^{N_{CSF}} c_J(t) \underbrace{\langle \Phi_I, 0 | \Phi_J, t \rangle}_{f_{IJ}(t)}\end{aligned}\quad (3.63)$$

La forme explicite de ces fonctions f_{IJ} dépend du nombre d'électrons actifs (ou excitables) du système étudié. Par exemple, pour un système à quatre électrons, on peut les écrire comme suit

$$f_{IJ}(t) = \sum_{ijkl}^{N_{Orb}} T_J(i, j, k, l) G_I(i, j, k, l) \quad (3.64a)$$

avec

$$T_J(i, j, k, l) = \sum_{rstu}^{N_{Orb}} \mathbb{L}_{ir} \mathbb{L}_{js} \mathbb{L}_{kt} \mathbb{L}_{lu} G_J(r, s, t, u) \quad (3.64b)$$

c'est-à-dire que les transformations f_{IJ} s'expriment en termes d'une somme, ayant autant d'index qu'il y a d'électrons (ici quatre), de fonctions T_J (associées aux CSFs courants) pondérées par un poids G_I (associé au CSF sur lequel on est en train de projeter) variant selon la valeur et l'ordre des index $\{ijkl\}$. Une séquence $\{ijkl\}$ donnée correspond à un schéma d'occupation des N_{Orb} orbitales par les quatre électrons, c'est-à-dire elle correspond à un déterminant de Slater $|\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_2)\varphi_k(\vec{r}_3)\varphi_l(\vec{r}_4)|$. Les poids G_I sont les coefficients d'expansion du CSF Φ_I en termes des déterminants de Slater.

Pour les systèmes simples, il est relativement facile de déterminer ces coefficients par une simple inspection des états de configuration. Mais à mesure que le système considéré augmente en complexité, il est de plus en plus difficile de le faire. Heureusement, dans les implantations classiques de la méthode MCSCF, cette tâche est facilement réalisée, et ce de façon systématique, lors du calcul de la table DRT (pour *Distinct Row Table*). Cette dernière est le fruit de la mise en oeuvre de l'approche GUGA [59], [57], [58] qui permet, en outre, le calcul de tous les éléments de matrice des générateurs \hat{E}_{rs} indispensables pour représenter l'Hamiltonien du système.

Chaque fonction T_J , définie en Eq. (3.64b), est donnée par une somme multi-index de termes contenant chacun un produit de n_e éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $\hat{U}_1(t, 0)$ dans la représentation des orbitales moléculaires initiales. On rappelle que cette dernière est accumulée dans la matrice \mathbb{L} qui varie dans le temps, même si la dépendance temporelle explicite des T_J n'a pas été indiquée dans les notations. Chacun des produits est pondéré par le coefficient G_J , absolument identique à ce qui est

décrit au paragraphe précédent, mais associés au CSF Φ_J . Ces fonctions T_J doivent être recalculées à tout moment auquel on souhaite déterminer la valeur d'une observable.

3.3 Exemple : molécule d'hydrogène dirigée par un laser dans une description en base minimale

3.3.1 Modèle et détails des calculs

Afin d'illustrer le fonctionnement de l'algorithme stroboscopique TDMCSCF non-variationnel et de le tester, le cas simple d'une molécule d'hydrogène en interaction avec un laser polarisé linéairement sera considéré. Pour ce cas d'école, le champ externe est choisi de la forme dite onde continue (CW, pour *continuous wave*, en anglais)

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\varepsilon} E_0 \sin(\omega_L t) \quad (3.65)$$

où on posera l'axe de polarisation du laser $\vec{\varepsilon}$ le long de l'axe moléculaire (on rappelle que les noyaux sont considérés fixes : en absence de rotation et de vibration). L'interaction de ce champ avec les électrons de la molécule sera considéré en jauge longueur, c'est-à-dire elle est décrite par l'équation (3.37). Pour mieux concentrer la discussion sur le fonctionnement de la méthode, on considérera la plus petite base orbitalaire possible, soit une base constituée d'une orbitale $1s$ centrée sur chacun des atomes de la molécule. Dans cette base minimale de deux orbitales atomiques, il est possible d'engendrer au maximum deux combinaisons linéaires indépendantes qu'on désignera $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ correspondant respectivement, en $t = 0$, à la paire σ_g et σ_u d'orbitales moléculaires de H_2 en absence du champ externe. Leur expression en termes des orbitales atomiques est donnée par

$$|\sigma_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} (|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \quad (3.66a)$$

$$|\sigma_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} (|1s_A\rangle - |1s_B\rangle) \quad (3.66b)$$

où S_{AB} désigne le recouvrement entre les deux orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$. Dans cette base de deux orbitales moléculaires, on compte quatre générateurs \hat{E}_{rs} . Ainsi, la partie monoélectronique $\hat{H}_1(t)$ de l'Hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H}_1(t) = h_{11}(t)\hat{E}_{11} + h_{22}(t)\hat{E}_{22} + h_{12}(t)\hat{E}_{12} + h_{21}(t)\hat{E}_{21} \quad (3.67)$$

où $h_{11}(0) = E_g$ et $h_{22}(0) = E_u$ sont les énergies orbitales respectivement des orbitales σ_g et σ_u .

La dynamique dans la partie monoélectronique est donc celle d'un système à deux niveaux dont le couplage est décrit par les termes $h_{12/21}(t)$ qui, en base initiale, s'écrivent

$$h_{12}^{(0)}(t) = h_{21}^{(0)}(t) = \vec{\mu}_{12} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t), \quad \vec{\mu}_{12} = \langle \sigma_g | \vec{r} | \sigma_u \rangle \quad (3.68)$$

c'est-à-dire, que les orbitales initiales σ_g et σ_u se mélangent entre elles via le moment de transition $\vec{\mu}_{12}$. La représentation choisie pour les orbitales atomiques en termes desquelles on exprimera toutes les intégrales monoélectroniques et biélectroniques (h_{rs} et g_{rstu} respectivement) est celle de la fonction de Slater [99]

$$\langle \vec{r} | 1s, \vec{R}_i \rangle = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}_i|} \quad (3.69)$$

où \vec{R}_i désigne le vecteur position relatif de l'atome sur lequel est centré la fonction de base atomique. Pour l'atome d'hydrogène, le paramètre ζ est exactement $\zeta = 1$. Par contre, même dans le cas d'une molécule aussi simple que l'ion moléculaire H_2^+ , il prend des valeurs entre 1 et 2, selon la valeur de la distance internucléaire $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ [100]. De même, dans le cas de la molécule neutre, normalement on doit optimiser ζ en fonction de R , mais ici on le posera égal à l'unité, pour fins de simplification des discussions. Avec ce choix précis de fonctions de base, toutes les intégrales mono- et biélectroniques qui interviennent dans l'écriture de l'Hamiltonien électronique sont des quantités connues sous une forme analytique facilement accessibles dans tout manuel traitant de la structure électronique des molécules [100], [101]. Dans le cas général, on devrait les calculer en faisant appel à une suite de programmes de chimie quantique telle que COLUMBUS [61] ou GAUSSIAN [102].

Cette base électronique à deux niveaux avec deux électrons engendre trois états de configuration correspondant à $S = 0$ et forment une base complète pour ce modèle. Il s'écrivent

$$|\Phi_1, t\rangle = \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger |vac\rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \quad (3.70a)$$

$$|\Phi_2, t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \right) |vac\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1 \bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2|) \quad (3.70b)$$

$$|\Phi_3, t\rangle = \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger |vac\rangle = |\varphi_2 \bar{\varphi}_2| \quad (3.70c)$$

où les notations abrégées $\varphi_i \leftrightarrow \varphi_{i\alpha}$ et $\bar{\varphi}_i \leftrightarrow \varphi_{i\beta}$ ont été utilisées pour désigner chacune des spin-orbitales. Le CSF $|\Phi_1, 0\rangle$ correspond, en absence du champ externe, à la configuration électronique σ_g^2 (configuration électronique fondamentale) alors que $|\Phi_3, 0\rangle$ est la configuration σ_u^2 . Finalement, la configuration $|\Phi_2, 0\rangle$ désigne la composante singulet de la configuration $\sigma_g^1 \sigma_u^1$. Les quatre générateurs \hat{E}_{rs} sont représentés dans cette base

par les matrices suivantes

Opérateurs diagonaux (nombres d'occupation)

$$\hat{E}_{11} \leftrightarrow \mathbb{M}_{11} = \begin{pmatrix} 2, 0, 0 \\ 0, 1, 0 \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{E}_{22} \leftrightarrow \mathbb{M}_{22} = \begin{pmatrix} 0, 0, 0 \\ 0, 1, 0 \\ 0, 0, 2 \end{pmatrix} \quad (3.71a)$$

Opérateurs non-diagonaux (transitions entre états)

$$\hat{E}_{12} \leftrightarrow \mathbb{M}_{12} = \begin{pmatrix} 0, \sqrt{2}, 0 \\ 0, 0, \sqrt{2} \\ 0, 0, 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{E}_{21} \leftrightarrow \mathbb{M}_{21} = \mathbb{M}_{12}^T \quad (3.71b)$$

Ces matrices \mathbb{M}_{ij} servent à la construction de la représentation matricielle de l'Hamiltonien total (incluant \hat{H}_2) du système. Pour la dynamique subséquente, l'état initial de la molécule qui sera considéré est l'état électronique fondamental $|\Psi_1\rangle$ qu'on écrit en termes d'une combinaison linéaire des trois CSFs du modèle

$$|\psi, t = 0\rangle = |\Psi_1\rangle = c_1(0)|\Phi_1, 0\rangle + c_2(0)|\Phi_2, 0\rangle + c_3(0)|\Phi_3, 0\rangle \quad (3.72)$$

Cet état fondamental du système est simplement obtenu en diagonalisant la matrice représentant, dans la base des CSFs, l'Hamiltonien total du système (en absence du champ externe). Le panneau (a) de la Fig. (3.1) illustre comment évolue la composante de chacun des différents CSFs construits dans la base initiale le long de l'état électronique fondamental $|\Psi_1\rangle$ à mesure que l'on fait varier paramétriquement la distance internucléaire R , dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. On remarque que $|\Psi_1\rangle$ est dominé par la configuration σ_g^2 à faibles distances alors que pour les distances plus grandes, l'état électronique fondamental est une combinaison des configurations σ_g^2 et σ_u^2 qui devient, dans la limite dissociative (ou asymptotique) $1/\sqrt{2}(|\sigma_g\bar{\sigma}_g\rangle - |\sigma_u\bar{\sigma}_u\rangle)$: on doit considérer deux déterminants de Slater avec des poids égaux mais dont les contributions sont de signe inverse de sorte que les composantes ioniques associées à chacun des CSFs s'annulent. Cela permet de retrouver la majorité de l'énergie de corrélation grande distance, c'est-à-dire l'erreur, par rapport à l'énergie exacte, de celle prédite par la théorie Hartree-Fock et donc de décrire la bonne limite de dissociation.

Le panneau (b) de la Fig. (3.1) montre les trois surfaces d'énergie potentielles (PES), c'est-à-dire les énergies des trois états propres de l'Hamiltonien $|\Psi_1\rangle$, $|\Psi_2\rangle$ et $|\Psi_3\rangle$ obtenus en diagonalisant $\hat{H}(R)$ en variant la distance internucléaire R . On remarque que la courbe illustrant la PES de l'état fondamental a bien le comportement asymptotique

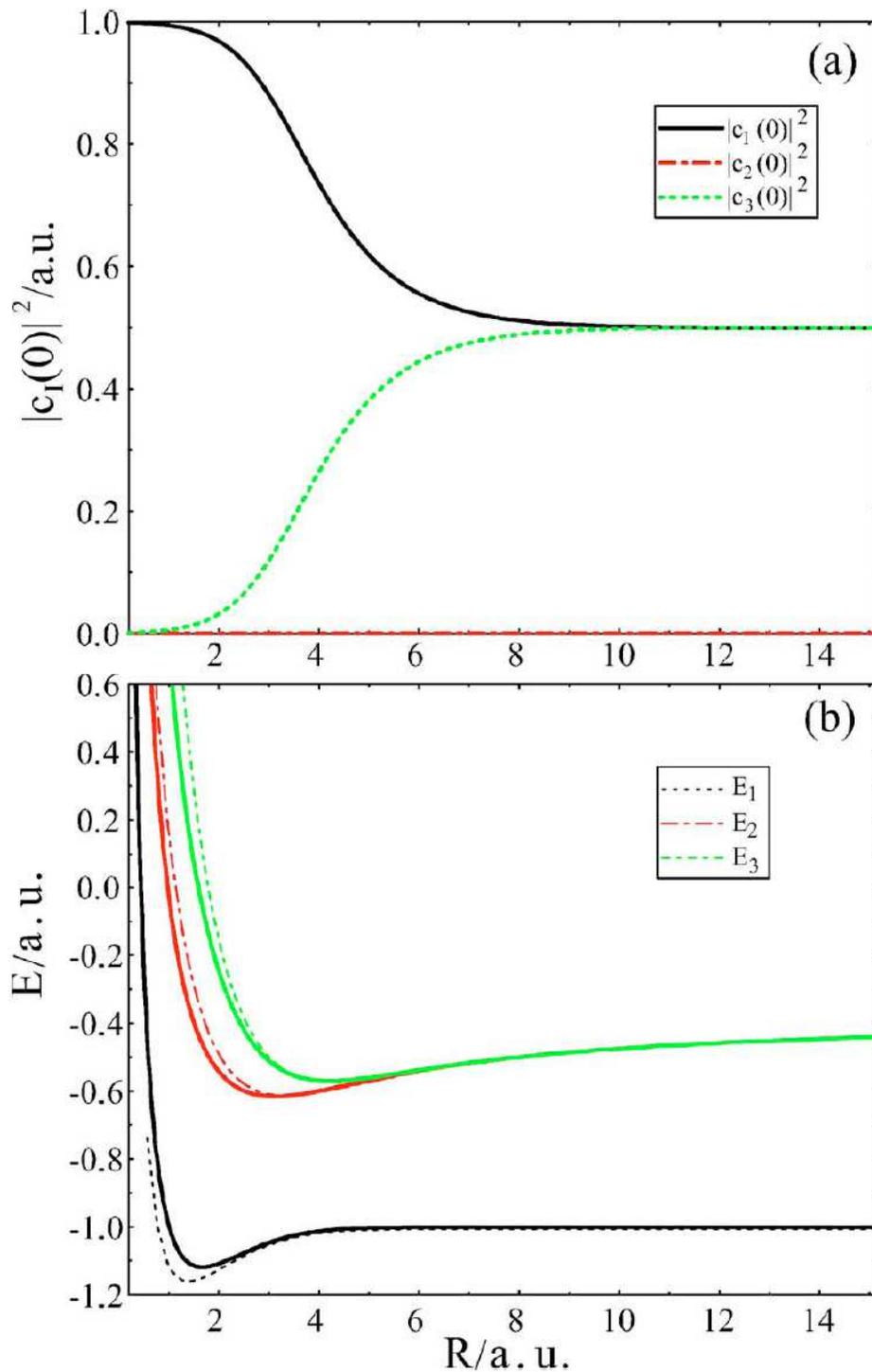


FIGURE 3.1 – (a) Poids des trois états de configuration dans la base initiale $|\Phi_I, 0\rangle$ pour l'état électronique fondamental de H_2 dans un modèle à deux orbitales en fonction de la distance internucléaire R . (b) Énergies des trois états électroniques de H_2 engendrés dans cette base minimale en fonction de la distance internucléaire R dans l'approximation Born-Oppenheimer.

attendu où l'énergie totale du système vaut $1 E_h$, soit deux fois l'énergie de l'atome d'hydrogène, démontrant bien que la molécule se dissocie dans un état covalent. À grandes distances internucléaires, l'énergie de corrélation est dominée par la corrélation d'échange [100] et on observe un bon accord avec l'énergie exacte pour ce système. Par contre, au voisinage de la géométrie d'équilibre, il y a de l'ordre de 10-20 % de l'énergie de corrélation qui n'est pas retrouvée. En ce sens, la molécule d'hydrogène constitue un système idéal, en comparaison avec les autres molécules polyatomiques, car typiquement l'énergie de corrélation relative est bien plus élevée pour un modèle en base minimale. Les corrections apportées par l'accroissement du nombre de fonctions de base peut être constaté au panneau (b) de la Fig. (3.1). On y montre, indiquées par un trait pointillé, les trois PES de plus basse énergie calculées avec une base 6-31g** engendrant, pour H_2 , au maximum 55 états de configurations. On remarque que la description de la surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental s'est nettement améliorée à faibles distances internucléaires, notamment la valeur prédite de la géométrie d'équilibre s'approche de la valeur expérimentale (approximativement $1.4 a_0$ [103]). Par contre, la description des deux autres PESs ne s'améliore pas significativement (en comparaison avec [104], par exemple), ce qui n'est pas surprenant étant donné que les orbitales moléculaires ont été optimisées pour la description de l'état fondamental. Pour un résultat plus exact, il faudrait refaire le même calcul pour chaque état excité en corrigeant les orbitales moléculaires pour l'état à optimiser. On note que le calcul des états excités est un défi important du monde de la chimie quantique et de l'étude de la structure électronique (voir notamment [105] pour une discussion à ce sujet).

La propagation de l'état initial $|\psi, t = 0\rangle = |\Psi_1\rangle$, pour une valeur fixée de la distance internucléaire R , est ensuite effectuée en utilisant le propagateur de type stroboscopique TDMCSCF de l'équation (3.50), avec le champ externe linéairement polarisé parallèlement à l'axe moléculaire qui est décrit par l'Eq. (3.65). Afin de voir plus concrètement comment le système évolue suite à cette excitation par le champ externe, différentes observables sont définies. Une donnée intéressante et très concrète est le nombre d'occupation des différentes orbitales de la base initiale. Par exemple, la probabilité n_{σ_g} de trouver un électron dans l'orbitale $1\sigma_g$ est donné par

$$n_{\sigma_g} = \frac{1}{2} \langle \psi, t | \hat{U}_1(t, 0) \hat{E}_{11} \hat{U}_1^\dagger(t, 0) | \psi, t \rangle \quad (3.73)$$

soit le nombre d'occupation de $1\sigma_g$ [la valeur moyenne de l'opérateur $\hat{U}_1(t, 0) \hat{E}_{11} \hat{U}_1^\dagger(t, 0)$] divisé par le nombre total d'électrons. La transformation sous \hat{U}_1 de l'opérateur \hat{E}_{11} est nécessaire pour que cet opérateur diagonal mesure l'occupation des orbitales initiales (en absence de l'interaction externe) et non celle des orbitales courantes.

La quantité $P_I(t)$

$$P_I(t) = |\langle I, 0 | \psi, t \rangle|^2 = |\tilde{c}_I(t)|^2 \quad (3.74)$$

est tout simplement la probabilité de trouver le système dans l'état de configuration $|I, 0\rangle$ formé à partir des orbitales de la molécule sans champ. Les coefficients $\tilde{c}_I(t)$ sont donnés par une expression analogue aux équations (3.63 - 3.64) mais adaptées à un système à deux électrons. Par exemple, $\tilde{c}_1(t)$

$$\tilde{c}_1(t) = \sum_{J=1}^{N_{\text{CSF}}} c_J(t) f_{1J} \quad (3.75a)$$

$$f_{1J} = \sum_{rs}^{N_{\text{Orb}}} T_J(r, s) G_1(r, s) = T_J(1, 1) \quad (3.75b)$$

$$T_J(1, 1) = \sum_{rs}^{N_{\text{Orb}}} \mathbb{L}_{1,r}(t) \mathbb{L}_{1,s}(t) G_J(r, s) \quad (3.75c)$$

où les coefficients d'expansion G_J sont tous nuls à l'exception de

$$\begin{aligned} G_1(1, 1) = G_3(2, 2) &= 1 \\ G_2(1, 2) = G_2(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Les quantités $|c_I(t)|^2, I = 1, 2, 3$ seront également intéressantes, pour fins de comparaison, afin d'analyser les transitions électroniques qui se déroulent entre les états de configuration formés à partir de la base orbitale déformée par le champ électrique externe.

L'observable

$$d_{ij}(t) = |\langle \varphi_i, 0 | \varphi_j, t \rangle|^2 = |\mathbb{L}_{ij}(t)|^2 \quad (3.77)$$

donne la composante le long de l'orbitale moléculaire initiale $|\varphi_i, 0\rangle$ de la fonction de base dépendante du temps $|\varphi_j, t\rangle$ et permet d'apprécier la déformation de chaque orbitale moléculaire induite par le champ laser externe.

Afin d'étudier l'effet de la force du champ externe sur la corrélation électronique dans ce système à deux électrons, des distributions de trous de corrélation [106], [107] ont été calculées. Ces dernières sont définies ici comme la fonction f_{xc} suivante

$$f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[\frac{|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2}{\tilde{\rho}(\vec{r}_1, t)} - \tilde{\rho}(\vec{r}_2, t) \right] \quad (3.78)$$

où

$$\tilde{\rho}(\vec{r}, t) = \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}', t)|^2 d^3r' \quad (3.79)$$

est une distribution de probabilité à un électron (elle diffère de la quantité appelée densité électronique par le fait que son intégrale sur tout l'espace vaut l'unité, au lieu de n_e , le nombre total d'électrons du système). La fonction $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ désigne la représentation dans la base des coordonnées du vecteur d'état à deux électrons. En module au carré, cette quantité correspond à la distribution de densité de paires électroniques (la probabilité jointe de trouver un électron en \vec{r}_1 alors qu'un autre électron est simultanément en \vec{r}_2 tout en prenant compte de l'échange de ces électrons indiscernables). La fonction de trous de corrélations définie à l'Eq. (3.78) s'annule pour toute description sous-tendue par une approximation d'électrons indépendants (dans une description Hartree-Fock, par exemple). Elle est semblable à la distribution de trous de corrélation d'échange⁴ couramment retrouvée dans la littérature des systèmes à plusieurs électrons [108], [109]. Dans le cas du présent travail, l'intérêt réside davantage dans l'étude de la variation de ces distributions de trous à mesure que l'on va d'une situation à l'équilibre sans champ vers celle d'une forte perturbation par un champ électrique externe. Ainsi, ce sera plutôt la quantité suivante qui sera examinée

$$\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) - f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, 0) \quad (3.80)$$

Cette dernière décrit effectivement des effets induits par le champ externe, c'est-à-dire ses perturbations, sur la corrélation électronique.

3.3.2 Résultats des simulations numériques

On illustre tout d'abord le fonctionnement de la méthode pour le cas d'une excitation sur un seul cycle optique d'un laser « continu » de fréquence $\omega = 0.1$ unités atomiques (u.a.) correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 2\pi c/\omega = 456$ nm. L'énergie des photons d'une telle excitation coïncide approximativement avec la condition de résonance pour $R = 5 a_0$ (la différence d'énergie orbitale vaut approximativement 0.1 u.a. lorsque $R = 5a_0$), a_0 désignant le rayon de Bohr. Deux cas ont été considérés : une situation à champ faible avec $E_0 = 0.05$ u.a. ; une situation à champ fort avec $E_0 = 0.1$ u.a., correspondant respectivement à des valeurs d'éclairement (ayant les dimensions d'une puissance par unité de surface) $I = 8.75 \times 10^{13}$ et 3.5×10^{14} Wcm⁻².

4. La distribution de trous de corrélation d'échange pour un système à N électrons est habituellement définie par $\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)/\rho(\vec{r}_1) - \rho(\vec{r}_2)$, ici notre $\Gamma^{(2)}$ est la matrice diagonale de densité de paires électroniques normalisée à $N(N-1)$ et ρ est la densité électronique (la diagonale de la matrice de densité monoélectronique) normalisée à N .

La figure (3.2) affiche les variations au cours du temps de la probabilité d'occupation n_{σ_g} de l'orbitale moléculaire non déformée (en absence du champ) $|\sigma_g\rangle$ pour une gamme de distances internucléaires R , pour les deux régimes d'éclairement discutés ci-haut. Pour les faibles valeurs de R , l'état initial du système Ψ_1 est dominé par la configuration σ_g^2 et le couplage entre les deux niveaux orbitaux est faible puisque la valeur du moment de transition μ_{12} est petite en amplitude. En conséquence, une faible proportion des populations est transférée entre les niveaux d'énergie (les orbitales σ_g et σ_u). On observe alors de très faibles oscillations de Rabi [110], en fréquence et en amplitude, de l'observable $n_{\sigma_g}(t)$ pour les deux situations d'éclairement considérées. À mesure que la valeur de R augmente et approche la région où la différence d'énergie entre les deux orbitales est en résonance avec la fréquence d'excitation, ces oscillations gagnent en importance où elles atteignent un sommet, vers $R = 5a_0$, pour ensuite disparaître complètement dans la région asymptotique où les orbitales deviennent dégénérées et où l'état initial du système devient un mélange, à poids égaux, des configurations σ_g^2 et σ_u^2 . On remarque que, pour la situation à champ fort [panneau (b)], n_{σ_g} oscille plus fortement et plus rapidement que pour celle à champ faible [panneau (a)].

La figure (3.3) affiche, pour une gamme de valeurs de R , la variation temporelle de la composition du paquet d'onde électronique en termes des CSFs construits à partir des orbitales moléculaires de la base initiale, c'est-à-dire l'observable $P_I(t)$ définie par le module au carré de la projection $\tilde{c}_I(t)$. Le panneau (a) correspond à la situation de faible éclairement et le panneau (b) à celle à champ fort, les rangées 1 à 3 correspondant respectivement au CSF $I = 1, 2$, et 3 définis dans la section précédente. Une observation frappante est le caractère similaire des variations de $P_I(t)$ affichées à la première rangée de la figure (3.3) (a) et (b) avec $n_{\sigma_g}(t)$ la probabilité d'occupation de l'orbitale σ_g montrée à la figure (3.2). De façon identique, la faiblesse des oscillations de Rabi pour les valeurs de R avoisinant la distance d'équilibre témoigne du caractère modeste de l'interaction entre les états de configuration du système exprimés dans la base orbitale en absence du champ externe. On note que, à la fois pour $R < 2 a_0$ et pour $R > 10 a_0$, la dynamique électronique (au niveau orbitalaire et du mélange des configurations) s'exprime essentiellement en termes de transferts entre σ_g^2 et σ_u^2 . Dans une gamme intermédiaire (pour $R \simeq 5 a_0$), des transferts de population vers la composante singulet de la configuration $\sigma_g^1\sigma_u^1$ sont aussi observés; une redistribution d'amplitude plutôt modeste, à champ faible, qui devient substantielle, à champ fort.

La dynamique CI nette affichée à la figure (3.3) et les variations de l'occupation $n_{\sigma_g}(t)$ présentées à la figure (3.2) dépendent toutes deux des rotations orbitales engendrées par \hat{U}_1 et des changements issus de la corrélation électronique orchestrés par

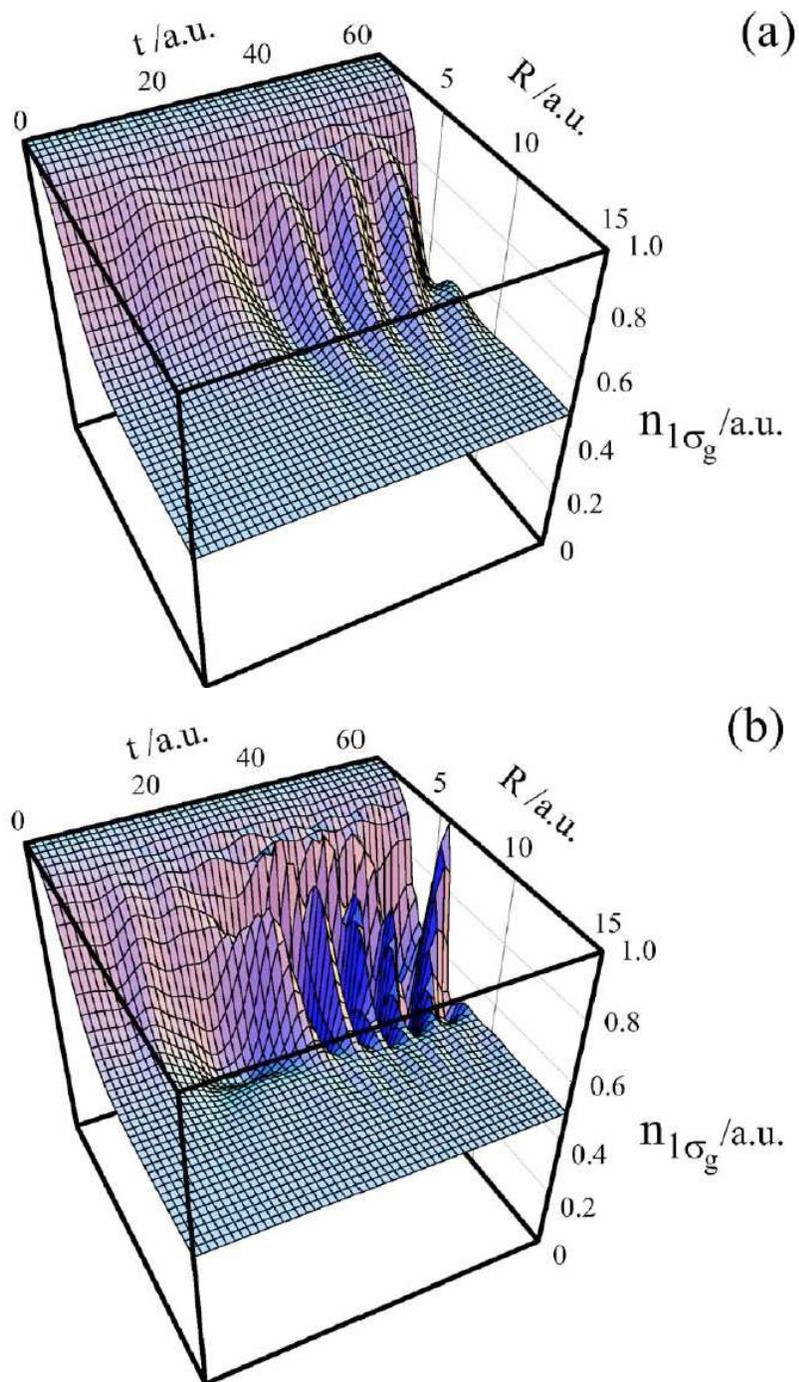


FIGURE 3.2 – Variation au cours du temps de la probabilité d’occupation n_{σ_g} de l’orbitale non-perturbée $|\sigma_g, 0\rangle$ en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. pour deux valeurs de la force du champ : (a) $E_0 = 0.05$ u.a. ; (b) $E_0 = 0.1$ u.a..

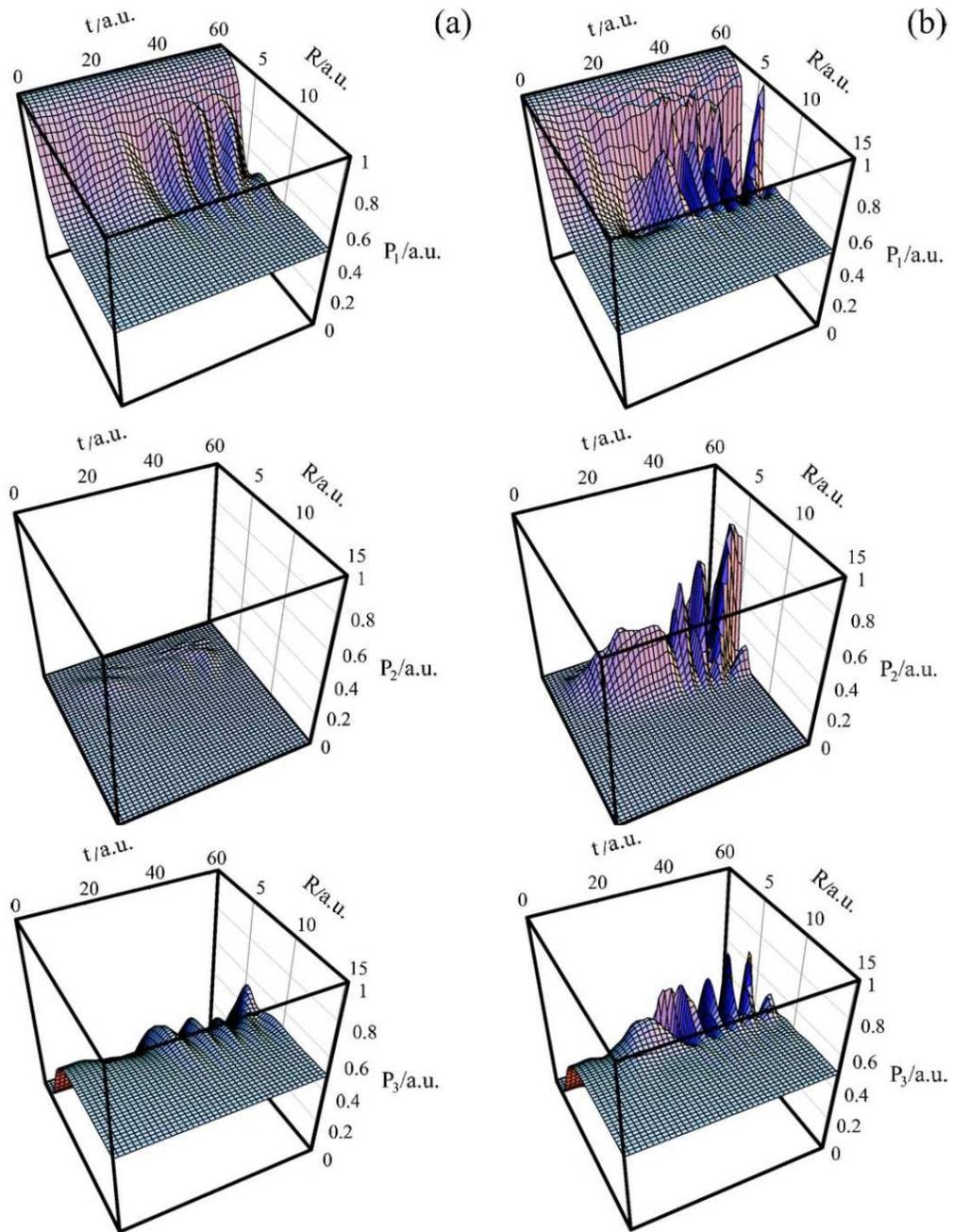


FIGURE 3.3 – Variation au cours du temps de la probabilité $P_I(t)$ de trouver le système dans l'état de configuration $|I, 0\rangle$ construit à partir des orbitales non-déformées en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a.; les rangées 1 à 3 correspondant respectivement au CSF $I \in [1 - 3]$.

l'action de \hat{U}_2 . Afin de mieux apprécier ces effets séparément, la figure (3.4) présente les variations des coefficients d'expansion $c_I(t)$ (en module au carré) pour les deux conditions d'excitation considérées, utilisant la même organisation qu'à la figure (3.3). La figure (3.5), elle, montre la déformation des orbitales moléculaires décrite par la variation des composantes $d_{11}(t)$ et $d_{21}(t)$ définies à l'Eq. (3.77) qui décrivent comment l'orbitale φ_1 se développe, au fil du temps, en termes des orbitales initiales σ_g et σ_u . La première rangée affiche une vision en trois dimensions (en fonction du temps et de la distance internucléaire) alors que les deux autres rangées exposent les coupes à valeur fixée de la longueur de liaison, soit pour $R = 1.7 a_0$ et $R = 15.2 a_0$, respectivement à la deuxième et troisième rangée.

On note d'abord que, pour le cas à faible éclairage, les rotations orbitales sont peu significatives pour les petites valeurs de R , autre témoignage du faible couplage dipolaire, non-résonant, qui prévaut ici. Déjà, en absence de champ, les effets de la corrélation électronique sont à peu près négligeables (du moins au sein de cette description modèle en base minimale); l'interaction induite par le champ de faible force ne l'exalte pas et un simple calcul TDHF serait suffisant pour décrire l'évolution temporelle du système dans cette géométrie, tel que mentionné dans [49]. Pour la région correspondant à de très grandes valeurs de la distance internucléaire, les rotations orbitales prennent une importance significative, attestant le caractère asymptotiquement divergent de l'interaction dipolaire $\mu_{12}(R)$ couplant les deux niveaux d'énergie qui amplifie les rotations orbitales induites par le champ électrique externe.

Cependant, ces mélanges ne décrivent essentiellement que l'échange de deux électrons fortement séparés dans l'espace, au voisinage de chacun un des deux noyaux de la « molécule » ainsi étirée et le potentiel répulsif interélectronique $V_{ee} = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ s'amenuise à mesure que $R \rightarrow \infty$. Il n'y a que pour la gamme de R intermédiaires que les effets des rotations orbitales (gouvernées par la transformation \hat{U}_1) et des des mélanges au sein des états de configuration (décrits par l'opérateur \hat{U}_2) opèrent de façon simultanée, alors que le moment de transition $\mu_{12}(R)$ est suffisamment important pour causer une forte interaction entre les orbitales moléculaires et que les électrons sont suffisamment proches l'un de l'autre pour donner lieu à un effet de corrélation considérable.

Une appréciation supplémentaire des effets de la corrélation électronique induite par le laser externe peut être effectuée par l'étude de la variation des distributions de trous de corrélation Δf_{xc} , définie aux Eqs (3.78) et (3.80), correspondant ici aux distributions de trous de Coulomb puisque l'état total est un singulet [111]. Les figures (3.6) et (3.7)

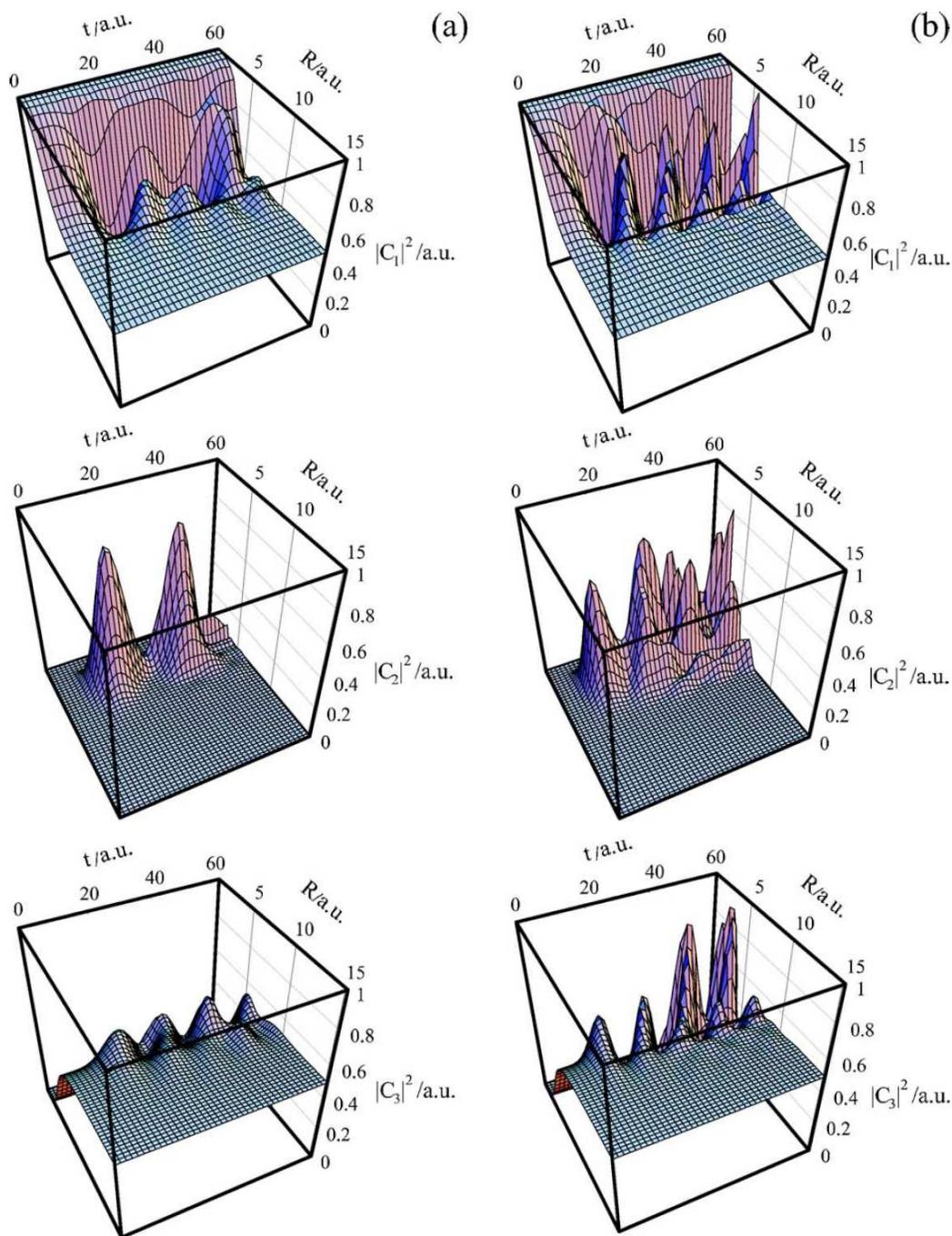


FIGURE 3.4 – Variation au cours du temps de la probabilité $|c_I(t)|^2$ de trouver le système dans l'état de configuration $|I, t\rangle$ construit à partir des orbitales déformées en fonction de la distance internucléaire R pour une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a. ; les rangées 1 à 3 correspondant respectivement au CSF $I \in [1 - 3]$.

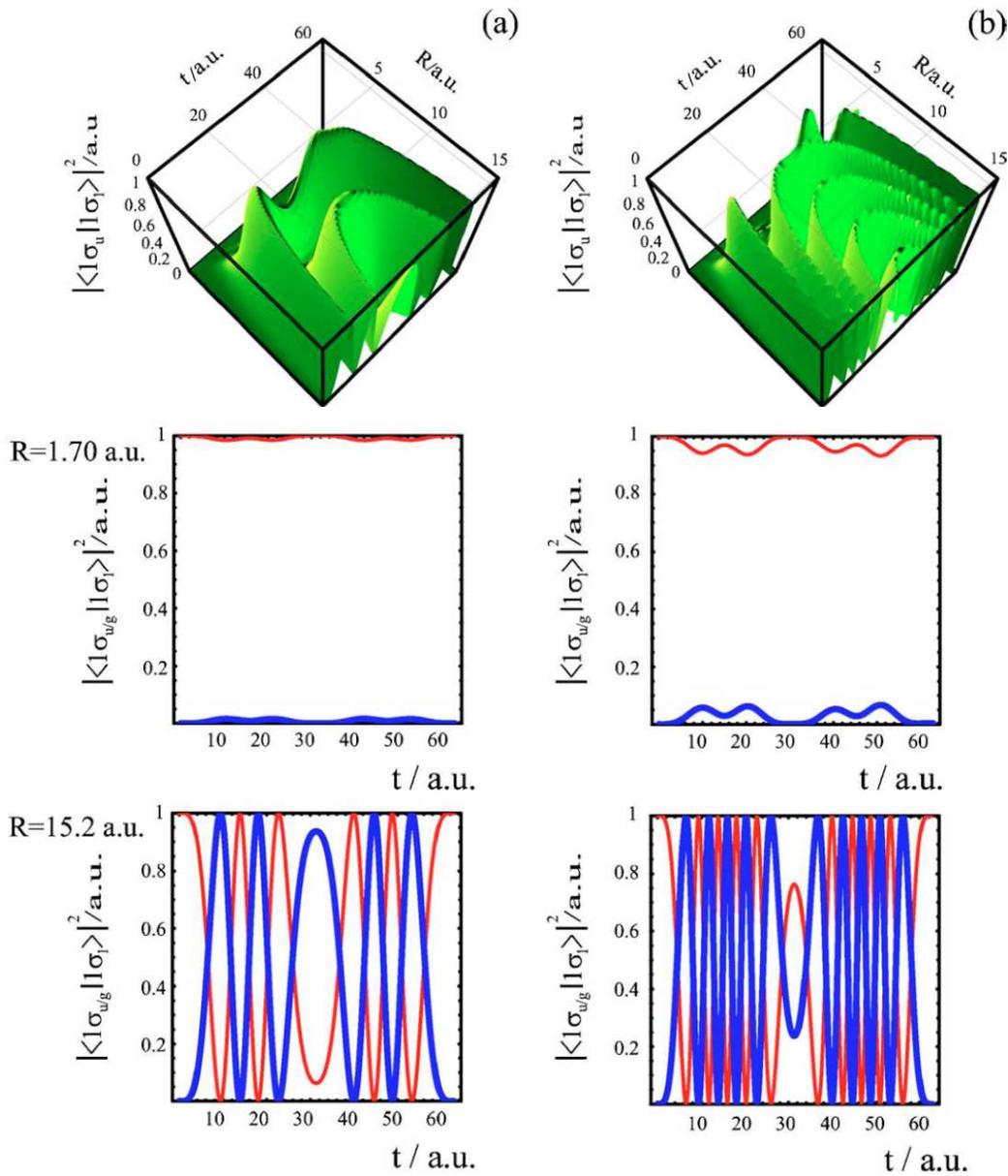


FIGURE 3.5 – Variations temporelles de la composante $d_{21}(t) = |\langle \sigma_u | \varphi_1, t \rangle|^2$ en fonction de la distance internucléaire R pour (a) $E_0 = 0.05$ u.a. et (b) $E_0 = 0.1$ u.a. (première rangée) induites par une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a.. La deuxième et troisième rangée reprend des coupes de $d_{11}(t)$ (en rouge) et $d_{21}(t)$ (en bleu), respectivement pour $R = 1.7 a_0$ et $R = 15.2 a_0$.

affichent cette quantité, respectivement pour la situation en champ faible et en champ fort. Dans chacun des cas, $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ est présentée pour deux positions \vec{r}_1 fixées du premier électron :

1. $\vec{r}_1 = \vec{R}_A = (0, 0, -R/2)$, c'est-à-dire, l'électron sied directement sur le premier proton H_A (en première colonne)
2. $\vec{r}_1 = \vec{0} = (0, 0, 0)$, c'est-à-dire, l'électron est situé au centre de la molécule, coïncidant avec la position de l'origine (en deuxième colonne)

Les figures montrent comment $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ est modifiée lorsque la position du deuxième électron $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ varie le long de l'axe internucléaire. Les résultats sont indiqués pour trois valeurs distinctes de la distance internucléaire : $R = 1.7 a_0$, la géométrie d'équilibre du modèle en base minimale, $R = 4.0 a_0$, correspondant à une élongation substantielle et $R = 10 a_0$ illustrant une situation de très grande séparation internucléaire. Pour $R = 4.0 a_0$, les variations dans la distribution de trous de Coulomb sont les plus importantes, ce qui est cohérent avec les discussions précédentes à propos de l'effet de \hat{U}_2 sur l'état électronique dépendant du temps, pour les distances internucléaires médianes de la gamme considérée. Les résultats à la géométrie d'équilibre ($R = 1.7 a_0$) affichent un effet non-négligeable du champ électrique externe sur la corrélation électronique qui est toutefois environ un ordre de grandeur plus faible que pour le cas $R = 4.0 a_0$. Finalement, à très grandes distances internucléaires ($R = 10 a_0$), cet effet, bien qu'encore présent, est pratiquement négligeable.

En regardant de plus près les graphiques des figures (3.6) et (3.7) pour $R = 4.0 a_0$, on remarque, pour les deux situations d'éclairement, une localisation périodique de la paire d'électrons au voisinage d'un des noyaux (c'est-à-dire un état à caractère fortement ionique), dont en témoignent les pics positifs de la distribution $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ pour certaines valeurs de t au sein de la période optique du champ externe quand \vec{r}_2 avoisine la position du premier électron $\vec{r}_1 = \vec{R}_A$. En outre, les fortes dépressions (pics négatifs) de $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ trouvés aux mêmes temps t pour $\vec{r}_2 = \vec{R}_B$, correspondant à la situation où un électron est situé sur un des protons (H_A) alors que le deuxième est positionné sur l'autre proton (H_B), indiquent une diminution de la probabilité de trouver la paire d'électron dans cette configuration covalente, par rapport à la situation en absence du champ. Cette localisation accrue de la paire d'électrons sur un des noyaux (celui où on avait placé \vec{r}_1) est également retrouvée pour $R = 1.7 a_0$ durant la deuxième moitié de la période optique du champ externe.

Les tracés de la deuxième colonne des figures (3.6) et (3.7), correspondant à la situation où un des électrons est situé au centre de la molécule, révèlent une tendance pour l'autre électron à être localisé davantage près d'un des noyaux au détriment de l'autre.

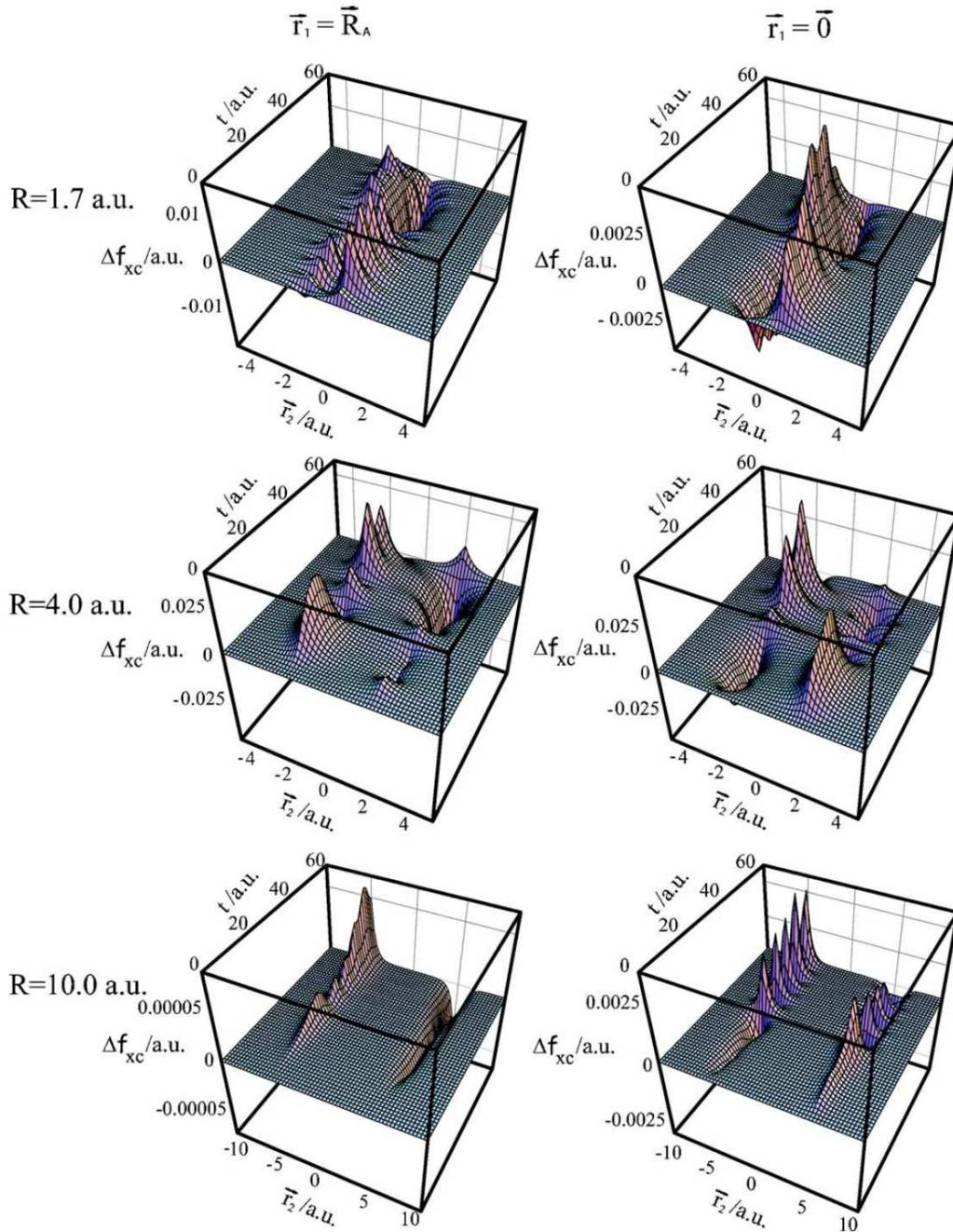


FIGURE 3.6 – Variations temporelles de $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ pour le cas d'une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec $E_0 = 0.05$ u.a.; avec $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ pris le long de l'axe internucléaire. La première colonne correspond à la position du premier électron $\vec{r}_1 = (0, 0, -R/2)$ fixée sur un des centres nucléaires et la deuxième colonne à une position $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ fixée à l'origine. Les distributions sont montrées pour trois valeurs de la distance internucléaire : $R = 1.7 a_0$ (première rangée); $R = 4.0 a_0$ (deuxième rangée); et $R = 10.0 a_0$ (troisième rangée).

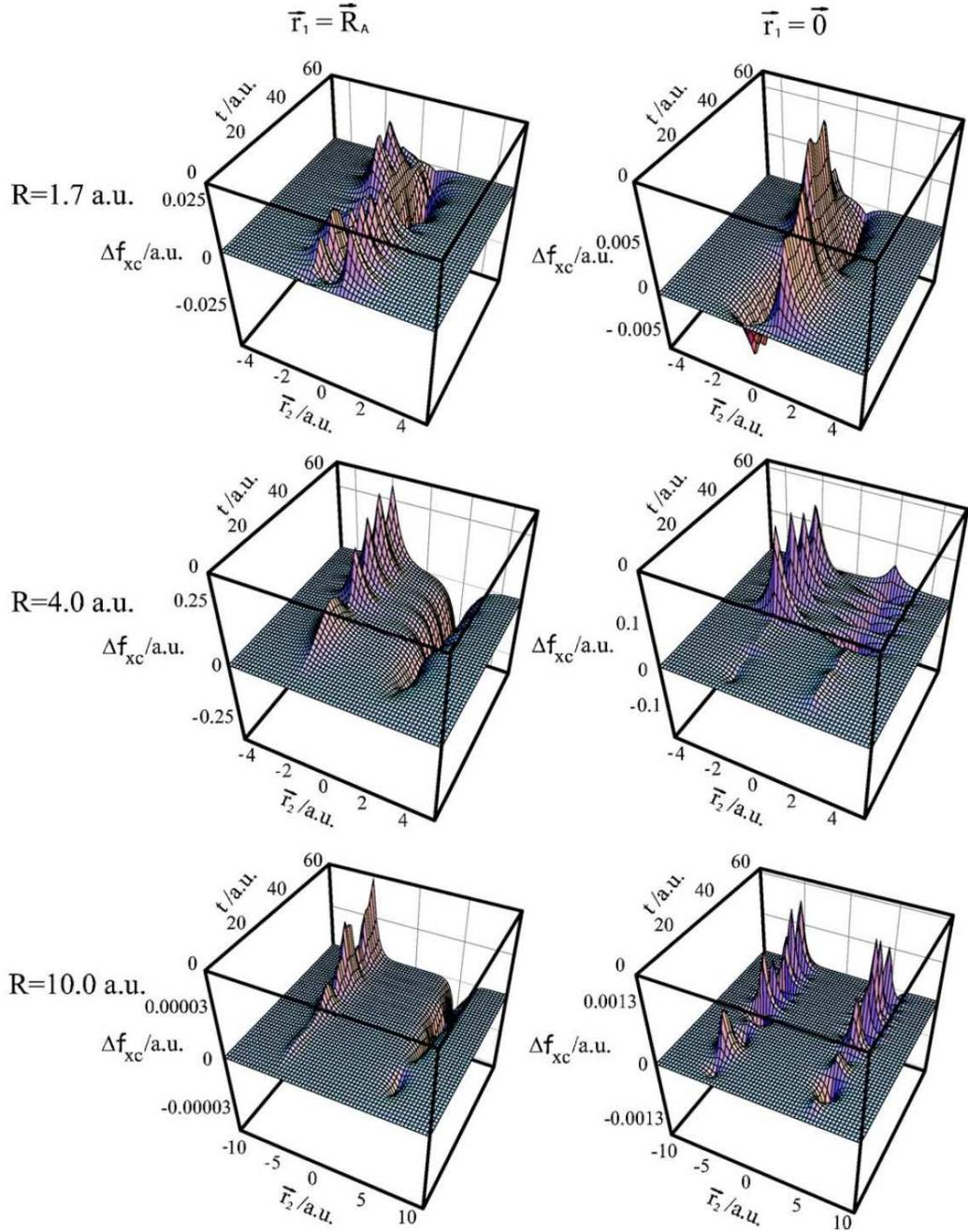


FIGURE 3.7 – Variations temporelles de $\Delta f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ pour le cas d'une excitation de fréquence $\omega = 0.1$ u.a. avec $E_0 = 0.1$ u.a.; avec $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ pris le long de l'axe internucléaire. La première colonne correspond à la position du premier électron $\vec{r}_1 = (0, 0, -R/2)$ fixée sur un des centres nucléaires et la deuxième colonne à une position $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ fixée à l'origine. Les distributions sont montrées pour trois valeurs de la distance internucléaire : $R = 1.7 a_0$ (première rangée); $R = 4.0 a_0$ (deuxième rangée); et $R = 10.0 a_0$ (troisième rangée).

Cette « localisation » asymétrique (c'est une localisation de paires électroniques faible puisque l'autre électron se trouve en $\vec{r}_1 = \vec{0}$) alterne d'un proton à l'autre au cours de la durée de l'évolution temporelle induite par le laser externe. Ce comportement est observé pour toutes les figures, à l'exception de celle pour $R = 4.0 a_0$, à droite de la figure (3.7), qui affiche un caractère fortement asymétrique dans l'oscillation au cours du temps de la localisation de paires d'électrons, corroboré par l'analyse directe de cette observable qui suit, ci-bas.

La figure (3.8) montre donc, pour la situation à champ fort, avec $R = 1.7 a_0$ et $R = 4.0 a_0$, comment se présentent les distributions de paires d'électrons définies par $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2$ pour $R = 1.7 a_0$ (dans la colonne de gauche) et pour $R = 4.0 a_0$ (dans la colonne de droite) calculées pour trois valeurs de t distinctes : $t = 0$, la distribution initiale ; $t = T_L/4$, le premier extremum (positif) du champ ; $t = 3t_L/4$, le deuxième extremum (negatif) du champ. La quantité notée $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ désigne la représentation dans l'espace des coordonnées réelles de la fonction d'onde électronique totale où on pose, dans cette figure, $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$. En d'autres mots, la fonction d'onde est évaluée pour les deux électrons positionnés le long de l'axe internucléaire de la molécule. La localisation de paires sur un seul noyau mentionnée précédemment est clairement visible le long de la diagonale définie par $z_1 = z_2$, précisément aux points (z_A, z_A) et (z_B, z_B) . Cet effet est particulièrement prononcé à la fin de la période optique du champ externe pour le cas $R = 4.0 a_0$ où un état fortement ionique est formé et survit pour la totalité de la durée de l'excitation.

3.3.3 Conclusions partielles et perspectives pour la méthode TDMCSCF

Les détails du fonctionnement de la méthode TDMCSCF non-variationnelle ont été présentés. Elle repose sur une résolution directe de l'équation de Schrödinger couplée à une paramétrisation exponentielle unitaire de la variation de la fonction d'état divisée en deux portions : les variations des fonctions de bases, appelées rotations orbitales et les changements au sein des populations des différents états de configuration, la dynamique d'interaction de configuration (CI). Cette séparation de l'évolution en deux parties concomitantes offre une grande souplesse car on peut notamment n'inclure que quelques orbitales moléculaires dans l'espace actif, n'engendrant ainsi qu'un petit nombre de CSFs au sein desquels se déroulera la dynamique. La faible portée de cet espace dynamique peut ensuite être en partie compensée par l'inclusion de toutes

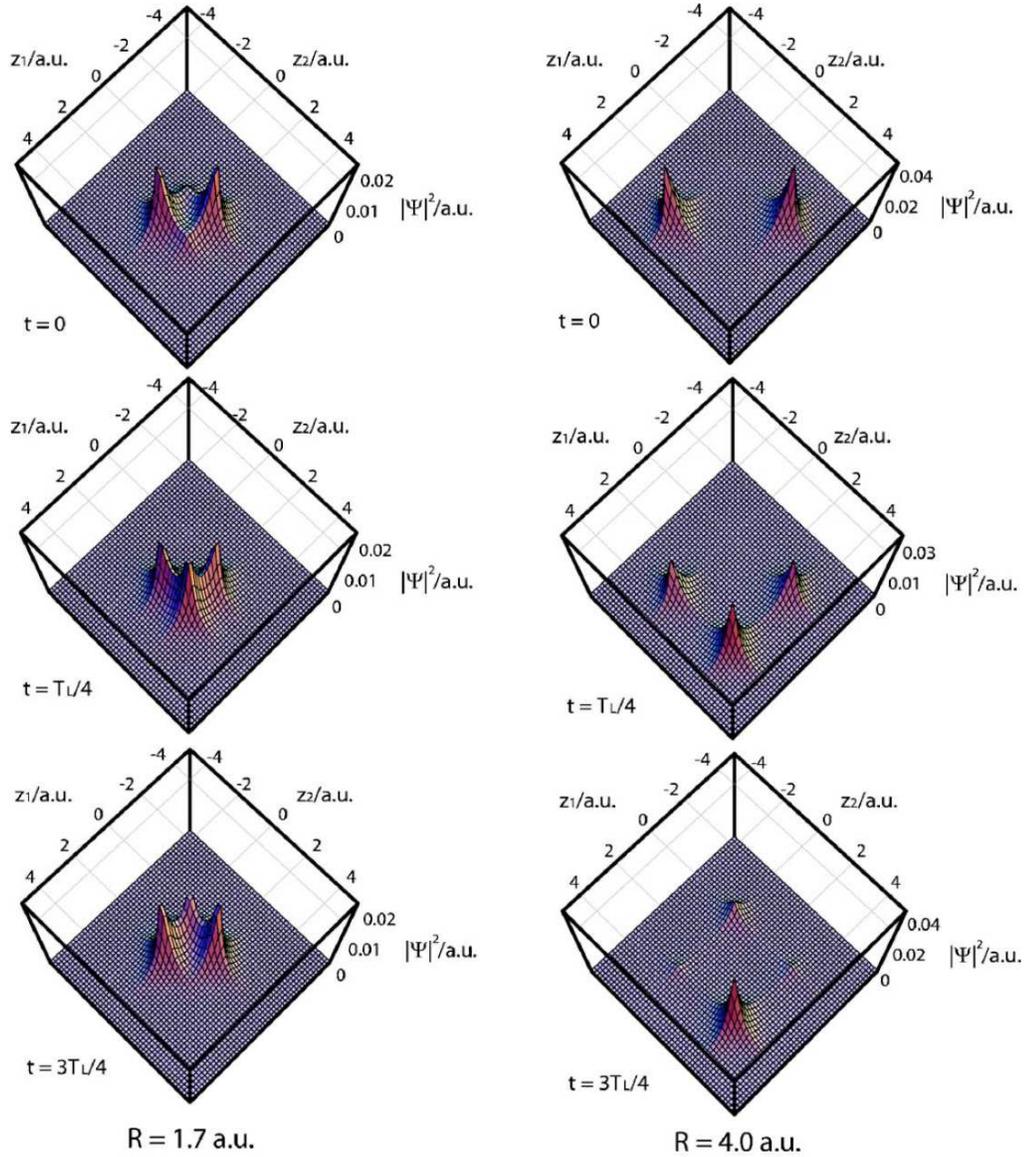


FIGURE 3.8 – Distributions de paire d'électrons $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2$ en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et de $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ calculées pour $R = 1.7 a_0$ (première colonne) et $R = 4.0 a_0$ (deuxième colonne), à trois moments t au sein de la période optique du champ externe de fréquence $\omega = 0.1 \text{ u.a.}$ et d'amplitude $E_0 = 0.1 \text{ u.a.}$: $t = 0$, l'état initial (première rangée) ; $t = T_L/4$, le maximum positif du champ (deuxième rangée) et $t = 3T_L/4$, de maximum négatif du champ (troisième rangée).

les orbitales moléculaires du modèle pour la partie des rotations orbitales. Une telle proposition permet de se libérer de la nécessité de résolution d'équations différentielles non-linéaires couplées. Le prix à payer étant l'exigence d'un intervalle d'intégration suffisamment court pour garantir la convergence numérique des résultats de propagation.

Après avoir illustré la présente méthodologie par un exemple simple d'une molécule dans une description en base minimale, on remarque que, en dépit de la naïveté du modèle, les informations que l'on peut retirer sur le système sont d'une grande richesse et que la description est suffisamment souple pour donner lieu à une physique intéressante. Par contre, plusieurs aspects doivent être améliorés afin que le modèle résultant décrive plus fidèlement le système réel. Par exemple, la géométrie d'équilibre prédite dans cette description à deux orbitales est fortement faussée : une prédiction de $R = 1.7 a_0$ par rapport à $R = 1.4 a_0$ qui est attendue pour l'état fondamental. L'augmentation du nombre de fonctions de base et/ou l'optimisation de la forme des orbitales atomiques (c'est-à-dire la variation du coefficient ζ dans l'expression (3.69) de l'orbitale de Slater) pourraient permettre d'atteindre une plus grande justesse pour cette prédiction (voir notamment [100] pour une discussion à ce sujet).

Il a aussi été mentionné que la surface d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de H_2 n'a pas tout à fait la bonne forme. Cela est causé par le faible nombre d'états de configuration engendrés par le modèle qui empêche la description appropriée des effets de corrélation (seule la corrélation d'échange est bien représentée, à grandes distances internucléaires, mais au voisinage de la géométrie d'équilibre il reste encore une grande partie de l'énergie de corrélation à recouvrir). L'augmentation de la base d'orbitales moléculaires actives, c'est-à-dire des fonctions de base utilisées pour construire les états de configuration, permettrait de générer un plus grand nombre de CSFs et donc engendrerait une meilleure description des effets de corrélation. Cet aspect est particulièrement important pour l'étude de l'effet d'un laser ultra-intense et ultra-rapide sur la corrélation électronique, c'est-à-dire que la corrélation électronique pour le système considéré doit déjà être bien décrite en absence de champ si on souhaite l'étudier dans une situation fortement perturbée par un champ électrique externe.

L'amélioration de la qualité du modèle entraîne un problème dont la résolution constitue un défi de taille : la gestion d'un nombre accru d'états de configuration. Bien que l'implantation de l'approche GUGA (pour *Graphical Unitary Group Approach*) précisément dans la création de la table DRT (pour *Distinct Row Table*) qui permet de générer symboliquement et de cataloguer tous les états de configuration d'un modèle

donné soit relativement simple et très efficace, cela n'absout pas complètement la lourde charge computationnelle entraînée par l'utilisation d'une base étendue. La seule issue possible est celle de la restriction à un nombre limité de CSFs, un espace actif restreint (RAS, pour *Restricted Active Space*) par opposition à un espace actif complet (CAS, pour *Complete Active Space*). La définition d'un RAS est une tâche bien connue et éprouvée pour l'étude de la structure électronique, mais il va sans dire que celle-ci doit être adaptée au contexte dynamique où les orbitales sont fortement déformées et où le système peut rapidement changer de configuration. Cet aspect important devra être étudié et il pourrait, à cette fin, être utile de s'inspirer du formalisme de l'opérateur d'onde de Bloch (*Bloch-wave operator*) [112].

Un autre élément fondamental qui est également relié au problème décrit ci-haut, est le souhait de décrire les processus d'ionisation des molécules ainsi que les mouvements électroniques de grande amplitude qui peuvent être observés lorsque ces dernières sont soumises à un champ laser intense. Pour ce faire, il est impératif d'inclure des états moléculaires destinés à accepter des densités électroniques dans des régions de l'espace qui sont éloignées des centres nucléaires. De tels états forment un continuum d'ionisation, au sens où l'énergie associée à un électron qui a été détaché d'une molécule peut prendre n'importe quelle valeur d'énergie, c'est-à-dire que le spectre de ses valeurs d'énergie peut varier de façon continue, il n'est plus quantifié. Une caractéristique notable des états du continuum est leur grande délocalisation dans l'espace réel. Cela se traduit par le besoin d'un grand nombre de fonctions de bases qui sont nécessaire pour les décrire, engendrant une difficulté analogue à celle décrite au paragraphe précédent. Le prochain chapitre sera consacré aux travaux qui ont été menés pour élaborer une stratégie simple permettant de simuler l'ionisation des molécules induite par un champ laser intense et de décrire les mouvements électroniques de grande amplitude.

Chapitre 4

Description théorique des processus d'ionisation

Pour l'étude des mouvements électroniques de grande amplitude ainsi que les processus d'ionisation et de recollision, il serait possible d'utiliser directement le schéma de propagation non-variationnel TDMCSCF [4] décrit au chapitre précédent. L'application directe de cette méthode de résolution de l'équation de Schrödinger rendrait une description juste seulement si la base d'orbitales utilisée, qu'elles soient localisées ou non, couvrait les régions asymptotiques où un électron irait après avoir été éjecté de la molécule. Typiquement, cela correspond à un volume qui englobe l'amplitude d'oscillation d'un électron libre (qui ne sent plus les forces électriques exercées par les noyaux) dirigé par le champ laser externe. Le nombre de fonctions de base N_{Orb} nécessaires à la fois pour bien couvrir de façon continue les régions de l'espace ainsi que le spectre en énergie peut toutefois devenir suffisamment élevé pour que l'inclusion de chacune d'entre elles pour former l'espace actif total de dimension N_{CSF} rende l'exécution des calculs plutôt impraticable.

Malgré tout, l'avantage d'une méthode formulée dans l'esprit MCSCF telle que celle présentée au chapitre précédent, par rapport à une approche de type CI, réside dans sa possibilité d'ajustement de l'espace actif (c'est-à-dire les états de configuration qui sont retenus dans la partie CI) par une sélection appropriée d'un sous-ensemble d'orbitales actives desquelles les CSFs significativement impliqués dans la dynamique CI seront construits. Dans ce cadre, une idée possible est de réserver un traitement détaillé de la dynamique CI pour les états liés alors que les électrons ionisés sont traités de manière séparée par une méthode prenant en charge les effets de la corrélation électronique à un degré de rigueur inférieur. Ce traitement séparé entre les différents sous-espaces se

prête à l'utilisation de projecteurs orthogonaux, également connue sous l'appellation de formalisme de Feshbach [62] qui sera détaillé au début de la section suivante.

D'abord, notons que la division de l'espace des états peut s'accomplir à deux niveaux distincts caractérisant ce qu'on appellera désormais (i) l'approche multiélectronique, décrite dans la première section de ce chapitre, et (ii) l'approche monoélectronique¹, présentée à la deuxième partie. Le premier schéma de partition de l'espace qui est envisageable est une distinction directe des états multiélectroniques (les états de configuration) en groupant ceux appartenant au système non-ionisé dans un premier sous-espace et tous ceux décrivant les configurations électroniques du système ionisé dans le sous-espace complémentaire. Dans un tel cadre, l'équation de Schrödinger engendre alors une paire d'équations couplées gouvernant la dynamique dans chacun des sous-espaces dont la résolution sera détaillée à la section (4.1) et constitue l'approche multiélectronique.

Une autre possibilité est d'effectuer cette partition non plus au niveau des états de configuration mais plutôt à celui des états monoélectroniques (les orbitales), d'où l'appellation « monoélectronique » pour désigner cette approche. Essentiellement, cela signifie que l'espace orbitalaire total est divisé en deux parties complémentaires. On distingue premièrement un groupe d'orbitales dites internes qui décrivent, en absence de perturbation, l'état des électrons liés. La dimension du sous-espace correspondant est égale au nombre d'orbitales actives, c'est-à-dire celles qui sont utilisées pour construire les états de configuration pour la partie CI. Cet ensemble est complété par des fonctions de base dites externes caractérisant l'état d'un électron dans le continuum d'ionisation. Les orbitales actives sont alors exprimées, en tout temps, dans cette base. Elles comportent ainsi une composante interne et une composante externe dont les détails de l'évolution temporelle sont gouvernés par la portion monoélectronique de l'algorithme TDMCSCF [voir Eq. (3.45)]. Une distinction importante, ici, est que la partition engendre une paire d'équations de mouvement couplées pour chaque orbitale active du modèle.

Si au départ (à $t = 0$), ces dernières correspondent précisément aux orbitales actives liées, au fil de l'évolution temporelle elles perdent cette signification pour devenir une superposition compliquée d'états liés et d'états du continuum. C'est en termes de ces orbitales dépendantes du temps que sont construits les états de configuration pour la partie CI de la dynamique voir Eq. (3.46)]. En principe, cette base multiélectronique

1. Il est important de souligner qu'en dépit de son appellation, l'approche monoélectronique est absolument appropriée pour la description de la dynamique électroniques de systèmes polyélectroniques.

peut alors décrire des processus d'ionisation multiple, même si aucun CSF décrivant le système ionisé n'avait été explicitement inclus dans l'espace actif multiélectronique. Cela est possible pour la simple raison que les orbitales actives, initialement au caractère strictement lié, développent ultérieurement une composante externe significative. La distribution d'électrons au sein de ces orbitales correspond physiquement à différents processus d'ionisation du système dont l'amplitude de probabilité dépend de l'importance de la composante externe des orbitales occupées. Plus de détails seront donnés en (4.2) concernant la traduction explicite de l'effet de telles rotations orbitales en termes de probabilités d'ionisation simples ou multiples.

4.1 Approche multiélectronique

4.1.1 Division des états de configurations en sous-ensembles complémentaires

On introduit une partition de l'espace de Hilbert, c'est-à-dire une division de l'espace des états du système étudié en deux groupes : (i) les états liés purs, notés $|I\rangle$, où toutes les particules sont décrites par une orbitale moléculaire liante (au sens de son énergie par rapport au seuil d'ionisation) ; (ii) les états du continuum, désignés par un index d'énergie continu $|E\rangle$, où certaines particules sont décrites par une fonction représentant un état du continuum, c'est-à-dire qui accomode des densités de probabilité dans une région asymptotique de façon à représenter le détachement graduel des particules éjectées. Dans un traitement de la dynamique électronique d'une molécule à plusieurs électrons, les états de configuration associés à la première catégorie forment les configurations électroniques de la molécule neutre ; ceux de la deuxième catégorie caractérisent l'ensemble des configurations électroniques de tous les ions parents de cette molécule formés suite à chacune des ionisations successives de la molécule neutre.

Les orbitales moléculaires utilisées pour la construction des CSFs peuvent être obtenues, par exemple, suite à la diagonalisation d'un même Hamiltonien monoélectronique pris en absence du champ électrique externe dépendant du temps, exprimé dans une base orbitale appropriée. Cela engendre un ensemble d'orbitales moléculaires liées, notés $\varphi_n(\vec{r})$, $n \in \mathbb{N}$ et d'orbitales du continuum d'ionisation, identifiées χ_k , $k \in \mathbb{R}$, de sorte que $\langle \chi_k | \varphi_n \rangle = 0, \forall k, n$. Ces orbitales, prises ensemble, forment un espace complet pour l'expression d'états monoélectroniques. Si, au cours d'une évolution temporelle

subséquente, on admet que les orbitales moléculaires liées $\varphi_n(\vec{r})$ ne se mélangent, par l'action des rotations orbitales, qu'entre elles, alors cette propriété d'orthogonalité entre les orbitales liées et celles du continuum est préservée. Il s'ensuit que les CSFs $|I\rangle$, initialement liés, gardent ce caractère pour toute la durée de l'évolution temporelle. De par leur caractère orthonormé, les orbitales moléculaires ainsi définies définissent des projecteurs sur les états de configuration du modèle considéré associés à chacun des sous-ensembles

$$\hat{Q} = \sum_I |I\rangle\langle I| \quad (4.1a)$$

$$\hat{P} = \int |E\rangle\langle E| dE \quad (4.1b)$$

Le projecteur \hat{Q} est associé aux composantes le long des configurations électroniques de la molécule neutre alors que \hat{P} l'est à celles des ions parents. Découlant de l'orthogonalité préservée en tout temps et du caractère complet de la base orbitale, les projecteurs présentent les propriétés suivantes

$$\hat{Q} + \hat{P} = \hat{1} \quad (4.2a)$$

$$\hat{Q} \cdot \hat{P} = 0 = \hat{P} \cdot \hat{Q} \quad (4.2b)$$

$$i\partial_t \hat{Q} = 0 = i\partial_t \hat{P} \quad (4.2c)$$

Avec ces projecteurs ainsi définis, tout vecteur d'état $|\psi\rangle$ décrivant l'état quantique d'un système de N_e électrons peut alors être décomposé en tout temps en une composante liée $|\psi_Q\rangle$ et libre $|\psi_P\rangle$ selon

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle &= (\hat{Q} + \hat{P}) |\psi, t\rangle \\ &= |\psi_Q, t\rangle + |\psi_P, t\rangle, \quad |\psi_Q, t\rangle := \hat{Q}|\psi, t\rangle, \quad |\psi_P, t\rangle := \hat{P}|\psi, t\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

De manière semblable, l'Hamiltonien du système peut être partitionné sous la forme des quatre blocs suivants

$$\hat{H}(t) = (\hat{Q} + \hat{P}) \hat{H}(t) (\hat{Q} + \hat{P}) = \hat{H}_{QQ}(t) + \hat{H}_{QP}(t) + \hat{H}_{PQ}(t) + \hat{H}_{PP}(t) \quad (4.4)$$

où $\hat{H}_{PQ}(t)$ désigne le bloc décrivant les transferts de population des états liés vers les états du continuum. Il est donné par le produit des trois opérateurs $\hat{P} \cdot \hat{H}(t) \cdot \hat{Q}$. Le bloc $\hat{H}_{QP}(t)$ caractérise les processus inverses alors que les blocs diagonaux $\hat{H}_{QQ}(t)$ et $\hat{H}_{PP}(t)$ engendrent la dynamique restreinte à l'intérieur de leur sous-espace respectif. Plus précisément, les mouvements électroniques au sein de chacun des sous-espaces sont

régis par une paire d'équations différentielles couplées obtenues en insérant l'identité dans l'équation de Schrodinger (2.1) :

$$i\partial_t|\psi_Q, t\rangle = \hat{H}_{QQ}(t)|\psi_Q, t\rangle + \hat{H}_{QP}(t)|\psi_P, t\rangle \quad (4.5a)$$

$$i\partial_t|\psi_P, t\rangle = \hat{H}_{PQ}(t)|\psi_Q, t\rangle + \hat{H}_{PP}(t)|\psi_P, t\rangle \quad (4.5b)$$

Les solutions aux équations (4.5a) et (4.5b) sont respectivement de la forme

$$|\psi_Q, t\rangle = \hat{U}_{H_{QQ}}(t, t_0)|\psi_Q, t_0\rangle - i \int_{t_0}^t \hat{U}_{H_{QQ}}(t, t') \hat{H}_{QP}(t') |\psi_P, t'\rangle \quad (4.6a)$$

$$|\psi_P, t\rangle = \hat{U}_{H_{PP}}(t, t_0)|\psi_P, t_0\rangle - i \int_{t_0}^t \hat{U}_{H_{PP}}(t, t') \hat{H}_{PQ}(t') |\psi_Q, t'\rangle \quad (4.6b)$$

On remarque que, afin de pouvoir expliciter davantage l'état propagé jusqu'au temps t « final », on doit connaître les solutions $|\psi_Q, t'\rangle$ et $|\psi_P, t'\rangle$ à tous les temps intermédiaires t' entre les bornes d'intégration t_0 et t . Cette exigence découle du caractère couplé des équations de mouvement (4.5a) et (4.5b) : la solution pour la composante liée $|\psi_Q\rangle$ de la fonction d'état dépend de celle pour la composante ionisée $|\psi_P\rangle$, et vice-versa. Cette dépendance étant généralement difficile à contourner, on identifiera les composantes intermédiaires avec la définition suivante

$$|\psi_Q, t'\rangle = \hat{U}_{H_{QQ}}(t', t_0)|\psi_Q, t_0\rangle \quad (4.7a)$$

$$|\psi_P, t'\rangle = \hat{U}_{H_{PP}}(t', t_0)|\psi_P, t_0\rangle \quad (4.7b)$$

Cette approximation conduit à une erreur sur la dynamique d'ordre δt^2 ($\delta t = t - t_0$) et exige que la fonction d'onde électronique soit propagée en utilisant un intervalle d'intégration δt relativement court par rapport à la durée caractéristique des mouvements électroniques que l'on souhaite étudier. On peut améliorer cette approximation en ajoutant aux Eqs (4.7a) et (4.7b) des termes d'ordres supérieurs.

Le premier terme des Eqs (4.6a) et (4.6b) désigne la solution homogène des Eqs (4.5a) et (4.5b) caractérisant l'évolution au sein de chaque sous-espace, en absence de processus de transferts de population entre les deux. En opposition, le deuxième terme, lui, est un terme source associé respectivement à la recapture d'électrons et à l'ionisation, responsables de la description des transitions entre les états liés et ceux du continuum.

Le propagateur au sein des états liés $\hat{U}_{H_{QQ}}$ peut être défini directement dans le formalisme TDMCSCF non-variationnel, tel que présenté au chapitre précédent. La partie monoélectronique \hat{H}_1 de l'Hamiltonien est cependant restreinte aux orbitales moléculaires liées φ_n , générant les rotations orbitales limitées uniquement entre celles-ci. De manière similaire, la partie biélectronique $\hat{H}_{2,int}$ qui engendre un mélange des états de configuration de la molécule neutre est exprimée dans la base des CSFs construits en utilisant strictement les orbitales liées.

Le calcul du propagateur $\hat{U}_{H_{PP}}$ pour la partie ionisée, si l'on s'intéresse à la description des processus au-delà de la première ionisation, peut nécessiter des partitions additionnelles de l'espace de Hilbert. En effet, on peut imaginer une division entre les états liés du premier ion M^+ d'une molécule M et ceux produits suite aux ionisations subséquentes $M^{2+} + e, \dots M^{k+} + (k-1)e$ formant le sous-espace libre du premier ion. Ainsi, on introduira les projecteurs $\hat{Q}^{(1)}$ et $\hat{P}^{(1)}$ définis par

$$\hat{Q}^{(1)} = \sum_I \int |I^{N-1}, k\rangle \langle I^{N-1}, k| dk \quad (4.8a)$$

$$\hat{P}^{(1)} = \hat{P} - \hat{Q}^{(1)} \quad (4.8b)$$

avec les mêmes propriétés que les projecteurs associés à la molécule neutre précédemment détaillées aux Eqs. (4.3). Alors, on décompose la partie ionisée $|\psi_P\rangle$ en deux sous-composantes

$$|\psi_P, t\rangle = |\psi_{Q^{(1)}}, t\rangle + |\psi_{P^{(1)}}, t\rangle \quad (4.9)$$

et puis avec $\hat{H}_{PP}(t)$ partitionné en

$$\hat{H}_{PP}(t) = \hat{H}_{Q^{(1)}Q^{(1)}}(t) + \hat{H}_{Q^{(1)}P^{(1)}}(t) + \hat{H}_{P^{(1)}Q^{(1)}}(t) + \hat{H}_{P^{(1)}P^{(1)}}(t) \quad (4.10)$$

toute la méthode de résolution décrite ci-haut génère une paire d'équation différentielles couplées analogues aux Eqs (4.5a) et (4.5b) admettant des solutions de forme analogue à (4.6a) et (4.6b), mais en remplaçant les projecteurs \hat{Q} et \hat{P} par $\hat{Q}^{(1)}$ et $\hat{P}^{(1)}$, respectivement et $|\psi\rangle$ par $|\psi_P\rangle$.

Maintenant $\hat{U}_{H_{Q^{(1)}Q^{(1)}}}$ décrit la dynamique dirigée par le champ laser externe parmi les états de configuration liés de l'ion M^+ couplée aux mouvements électroniques dans le continuum décrits par des états de diffusion dépendants du temps. La méthode TDMCSCF stroboscopique, ici encore, peut être appliquée pour la description de l'évolution temporelle au sein des états liés de l'ion alors que le mouvement couplé de l'électron ionisé peut être défini dans un cadre différent, de sorte à faciliter la résolution des équations de mouvements et de réduire considérablement la charge de calcul impliquée. C'est d'ailleurs un des avantages principaux de cette partition des états : un

niveau différent d'approximation peut être utilisé dans chacun des sous-espaces.

Par exemple, on peut omettre, pour la partie ionisée, certaines contributions à l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{PP} . On a, notamment, le choix de négliger la force attractive exercée par les noyaux sur les électrons ionisés ainsi que la corrélation électronique, connue sous l'appellation approximation à champ fort (ou SFA, pour *Strong Field Approximation*) [6], [30], [113]. Cela permet d'utiliser la solution analytique de Volkov [114] pour décrire le mouvement d'un électron ionisé, toujours soumis au champ externe. Il est également possible d'améliorer cette description, au-delà de la SFA, en utilisant notamment la méthode Eikonal-Volkov [115] qui corrige partiellement l'omission du potentiel attractif nucléaire, ou carrément en représentant sur une grille spatiale toutes ces forces électrostatiques par un pseudo-potentiel, dans le cadre d'une méthode de type *split-operator*.

Finalement, le traitement de $\hat{U}_{H_{P^{(1)}P^{(1)}}}$ est semblable à ce qui a été décrit pour $\hat{U}_{H_{PP}}$. En outre, il pourrait également se prêter à une autre partition des états, cette fois-ci, en scindant le projecteur $\hat{P}^{(1)}$ en $\hat{P}^{(1)} = \hat{Q}^{(2)} + \hat{P}^{(2)}$, avec $\hat{Q}^{(2)} \cdot \hat{P}^{(2)} = \hat{P}^{(2)} \cdot \hat{Q}^{(2)} = 0$, etc. Cela permettrait de séparer la dynamique se déroulant dans les états liés du deuxième ion M^{2+} . En fait, l'intégralité du schéma de repartitionnement décrit ci-haut peut être réitérée jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'électron lié qui ne soit déjà traité.

4.1.2 Exemple d'application : Molécule d'Hydrogène dirigée par laser

Afin d'illustrer et de tester la méthode qui vient tout juste d'être présentée, reconsidérons le cas simple de la molécule à deux électrons H_2 soumise à une excitation par une impulsion laser polarisée linéairement, intense et ultra-brève de la forme

$$\vec{E}(t) = \vec{\epsilon} E_0 f(t) \sin(\omega t + \delta) \quad (4.11)$$

avec l'orientation du champ $\vec{\epsilon}$ pointant parallèlement à l'axe internucléaire de la molécule figée dans l'espace (c'est-à-dire en négligeant les vibrations d'élongation ainsi que la rotation). Afin de mieux cerner le fonctionnement du schéma de propagation, incluant les processus d'ionisation, une base limitée aux deux orbitales moléculaires liées de la section (3.3) sera considérée. Rappelons que, en absence de la perturbation externe, ce sont les orbitales désignées par σ_g ($1s\sigma_g$) et σ_u ($2p\sigma_u$), engendrées respectivement par la

combinaison linéaire symétrique et antisymétrique des orbitales atomiques $1s$ centrées sur chacun des deux atomes d'hydrogène de la molécule. Au fur et à mesure que la force électrique externe se déploie, ces orbitales se déforment et il est alors plus approprié de les désigner par $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$, respectivement

$$\varphi_i(t) = c_{A,i}(t)1s_A + c_{B,i}(t)1s_B \quad (4.12)$$

avec les conditions initiales pour les coefficients d'expansion $c_A(0)/c_B(0) = \pm 1$ et qui évoluent ensuite selon le schéma de propagation TDMCSCF [voir section (3.3)]. Ces deux OMs liées engendrent les trois états de configurations $|I, t\rangle$, $I = 1, 2, 3$ déjà décrits au chapitre précédent. Cette base orbitale minimale est, ici, augmentée par un nombre fini de fonctions de base χ_k pour représenter le continuum d'ionisation discrétisé. Il a été proposé plus tôt d'utiliser des états propres du même Hamiltonien monoélectronique que les orbitales σ_g et σ_u , mais cela n'est pas vraiment nécessaire. Ce qui est par contre indispensable, est leur caractère orthogonal avec les orbitales appartenant à l'espace Q . Par exemple, de simples fonctions de carré sommable (dites L^2), suffisamment espacées des centres nucléaires pour que leur recouvrement $\langle \chi_k | \varphi_n \rangle$ avec les deux orbitales liées soit à peu près négligeable, pourraient constituer un point de départ acceptable.

Dans les travaux présentés ici, le choix qui a été fait pour les χ_k est de les identifier avec des ondes planes pré-orthogonalisées par rapport à la paire initiale d'OMs liées σ_g et σ_u :

$$|\chi_k\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{i=g,u} |\sigma_i\rangle \langle \sigma_i | \chi_k \rangle, \quad \langle \vec{r} | \chi_k \rangle \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (4.13)$$

Les états de configurations appartenant à l'espace P se divisent en deux catégories :

(i) les états associés à la première ionisation qui appartiennent à l'espace $Q^{(1)}$

$$|\varphi_n, k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_n \bar{\chi}_k\rangle - |\bar{\varphi}_n \chi_k\rangle \} \quad (4.14)$$

(ii) les états associés à la double ionisation, définissant le projecteur $\hat{P}^{(1)}$

$$|k, k'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\chi_k \bar{\chi}'_{k'}\rangle - |\bar{\chi}_k \chi'_{k'}\rangle \} \quad (4.15)$$

On écrit alors la fonction d'onde du système en termes de l'expansion suivante

$$|\psi, t\rangle = \sum_{I=1}^3 c_I(t) |I, t\rangle + \sum_{n=1}^2 \int \gamma_{n,k}(t) |\varphi_n, k\rangle dk + \int \int c_{k,k'}(t) |k, k'\rangle dk dk' \quad (4.16)$$

Le premier terme est clairement la composante Q du vecteur d'état, le reste étant la composante P qui à son tour se décompose en une somme des composantes $Q^{(1)}$ et $P^{(1)}$,

soit le deuxième et troisième terme, respectivement.

Avec seulement deux électrons, $\hat{H}_{P^{(1)}P^{(1)}}$ décrit les deux électrons dans le continuum qui interagissent avec le champ laser et, en principe, aussi entre eux. On se limitera ici à une approximation du type Hartree-Fock où l'interaction mutuelle de ces électrons est prise en charge par le biais d'un champ effectif moyen, de sorte que $\hat{U}_{H_{P^{(1)}P^{(1)}}$ soit séparable en un produit de deux propagateurs monoélectroniques que l'on représente sous la forme *Split-Operator* :

$$U_{H_{P^{(1)}P^{(1)}}}(t, t_n) = \hat{U}_{1e}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \delta t) \hat{U}_{1e}(\vec{r}_2, \vec{p}_2, \delta t) \quad (4.17a)$$

$$\hat{U}_{1e}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \delta t) = e^{-i\left(\frac{p_i^2}{2}\right)\delta t/2} e^{-iV_{1e}(\vec{r}_i, t)\delta t} e^{-i\left(\frac{p_i^2}{2}\right)\delta t/2} \quad (4.17b)$$

avec le potentiel effectif monoélectronique V_{1e} défini par

$$V_{1e}(\vec{r}_i, t) = \sum_{\alpha} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) + \vec{r}_i \cdot \vec{E}(t) \quad (4.18)$$

et inclut l'interaction dipolaire entre l'électron et le champ électrique externe, la force attractive nucléaire et une répulsion interélectronique effective. Pour tous les calculs discutés ci-bas, les deux derniers types d'interaction sont remplacés par un pseudo-potentiel effectif défini par

$$\sum_{\alpha} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + V_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \rightarrow \sum_{\alpha} \frac{-0.5}{\sqrt{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|^2 + 1}} \quad (4.19)$$

Avec une telle définition, les singularités Coulombiennes au voisinage des positions nucléaires \vec{R}_{α} sont évitées et la répulsion mutuelle entre les électrons est considérée en termes d'un effet d'écran qui fait diminuer la charge nucléaire effective de chaque noyau telle que ressentie par chacun des électrons.

Typiquement, $\hat{U}_{H_{P^{(1)}P^{(1)}}$, tel qu'exprimé aux équations (4.17a) et (4.17b), agit sur une composante $P^{(1)}$ du vecteur d'état [le dernier terme de l'Eq. (4.16)] au temps t_n pour transformer les orbitales du continuum $\chi_k(t_n)$ en une nouvelle expansion, au temps t_{n+1} . De façon équivalente, si l'on souhaite que les coefficients CI de l'équation (4.16) réfèrent aux CSFs construits à partir des orbitales initiales (en absence du champ), alors son effet est de modifier les coefficients $c_{k,k'}$ dans ce qu'on appellera un point de vue passif.

La partie $\hat{H}_{Q^{(1)}Q^{(1)}}$ de l'Hamiltonien décrit l'ion moléculaire H_2^+ ainsi que l'électron qui a été ionisé qui est soumis à l'effet combiné du potentiel exercé par l'ion et celui de l'impulsion laser. On représente, à l'intérieur de chaque tranche de temps, l'action du propagateur associé $\hat{U}_{H_{Q^{(1)}Q^{(1)}}$ en termes de rotations orbitales entre les OMs liées φ_n (par la même matrice de rotation générée à partir des mêmes intégrales monoélectroniques h_{rs} que pour la molécule neutre) accompagnées des rotation des orbitales du continuum entre elles-mêmes, gouvernées par le même propagateur monoélectronique qu'à l'équation (4.17b). Ce faisant, $\hat{U}_{H_{Q^{(1)}Q^{(1)}}$ provoque des rotations des orbitales moléculaires liées indépendamment de celles du continuum et aucun changement aux coefficients CI $\gamma_{n,k}$ de l'Eq. (4.16) ne se produit, dans ce point de vue actif. De façon équivalente, dans le point de vue passif, ces rotations peuvent être traduites en modifications du contenu CI, c'est-à-dire en variations des coefficients $\gamma_{n,k}$.

L'action de $\hat{U}_{H_{QQ}}$ sur $|\psi_Q\rangle$ est donnée par le schéma standard TDMCSCF restreint aux états liés qui a déjà été amplement discuté, au chapitre précédent. Ici aussi, les transformations orbitales s'exercent de façon concomitante avec les variations des coefficients d'interaction de configurations. Puisque toutes les orbitales moléculaires liées du modèle considéré sont dans l'espace actif (c'est-à-dire qu'elles sont toutes utilisées pour la construction des CSFs liés), il est également possible d'exprimer l'effet des rotations orbitales en une variation équivalente des coefficients CI, sans perte d'information sur le contenu physique.

Les couplages entre les composantes $Q^{(1)}$ (ou Q) et $P^{(1)}$ (ou P), et vice-versa, se divisent en deux catégories : (i) les couplages non-radiatifs qui sont orchestrés par les répulsions électron-électron \hat{V}_{ee} , définis en termes des éléments de matrice g_{rstu} de l'Eq. (2.13) et qui ne dépendent du temps que par le biais des rotations orbitales ; (ii) les couplages radiatifs gouvernés par l'interaction dipolaire $V_L(t)$ entre les électrons et le champ électrique externe, dépendant explicitement du temps. Dans un régime de champ intense, ces dernières interactions sont toujours associées aux termes dominants et ainsi, les transitions issues des couplages non-radiatifs seront négligées dans les calculs reportés ici.

La dynamique sera amorcée, exactement comme il avait été fait pour le chapitre précédent, à partir de l'état électronique fondamental de la molécule neutre au repos (c'est-à-dire en absence de la perturbation du champ électrique externe). On rappelle qu'un tel état est obtenu suite à la diagonalisation de l'Hamiltonien électronique (avec $V_L = 0$) à une valeur fixée du paramètre R dans la base des CSFs construits à par-

tir d'une base d'orbitales moléculaires liées supposées optimales pour cette valeur de la distance internucléaire. Cela engendre un vecteur d'état qui, dans une description en base minimale, est une superposition de trois états de configuration, tel qu'illustré au panneau (a) de la Fig. (3.1) indiquant la composition CI de l'état fondamental électronique en fonction de la longueur de liaison R . Ce processus de diagonalisation qui avait engendré les surfaces d'Énergie potentielle (PES) du panneau (b) de la Fig. (3.1) peut également être répété pour l'ion moléculaire H_2^+ (admettant que l'électron ionisé soit exactement au seuil d'ionisation). La figure (4.1) regroupe l'ensemble des PESs obtenues au sein de ce modèle de la molécule H_2 en base minimale, incluant les deux états de son premier ion.

4.1.3 Résultats des simulations

La propagation de l'état initial est ensuite conduite pour une excitation dont la force du champ E_0 correspond à une intensité crête de $2.28 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ et une fréquence centrale ω associée à une longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$, soit celle d'un laser à amplificateur au cristal de saphir dopé au titane [116] (noté Ti :Sapphire, dans la littérature du domaine) fréquemment utilisé comme source d'impulsion laser ultra-intense et ultra-rapide [117], [118]. Dans de telles conditions, des calculs préliminaires exploratoires ont montré que la probabilité de double ionisation (mesurée par l'intégrale double de $|c_{k,k'}(t)|^2$, dans le point de vue passif) est au moins deux ordres de grandeur inférieure à celle de l'ionisation simple dans l'un ou l'autre des deux canaux σ_g et σ_u . C'est pour cette raison que les résultats concernant l'ionisation affichés ci-bas ne montreront que les variations de $\gamma_{i,k}$ correspondant à ces deux canaux, avec le vecteur d'onde $\vec{k} = (0, 0, k_z)$ restreint à des vitesses dans la direction parallèle à l'axe moléculaire. Les quantités définies par

$$\Gamma_i(t) = \int |\gamma_{i,k}(t)|^2 dk, \quad i = 1, 2 \quad (4.20)$$

$$\Gamma(t) = \Gamma_1(t) + \Gamma_2(t) \quad (4.21)$$

représentent respectivement les probabilités d'ionisation simple évaluées à un temps t fini dans le canal σ_g (Γ_1), σ_u (Γ_2) et la probabilité totale d'ionisation simple (Γ). En utilisant l'expression $\chi_k(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \chi_k \rangle$ de l'Eq. (4.13) des fonctions de bases du continuum, les distributions de probabilité $\gamma_{i,k}(t)$ sont aisément converties en représentations spatiales $\gamma_i(\vec{r}, t)$ des paquets d'ondes électroniques engendrés lors de l'ionisation de la

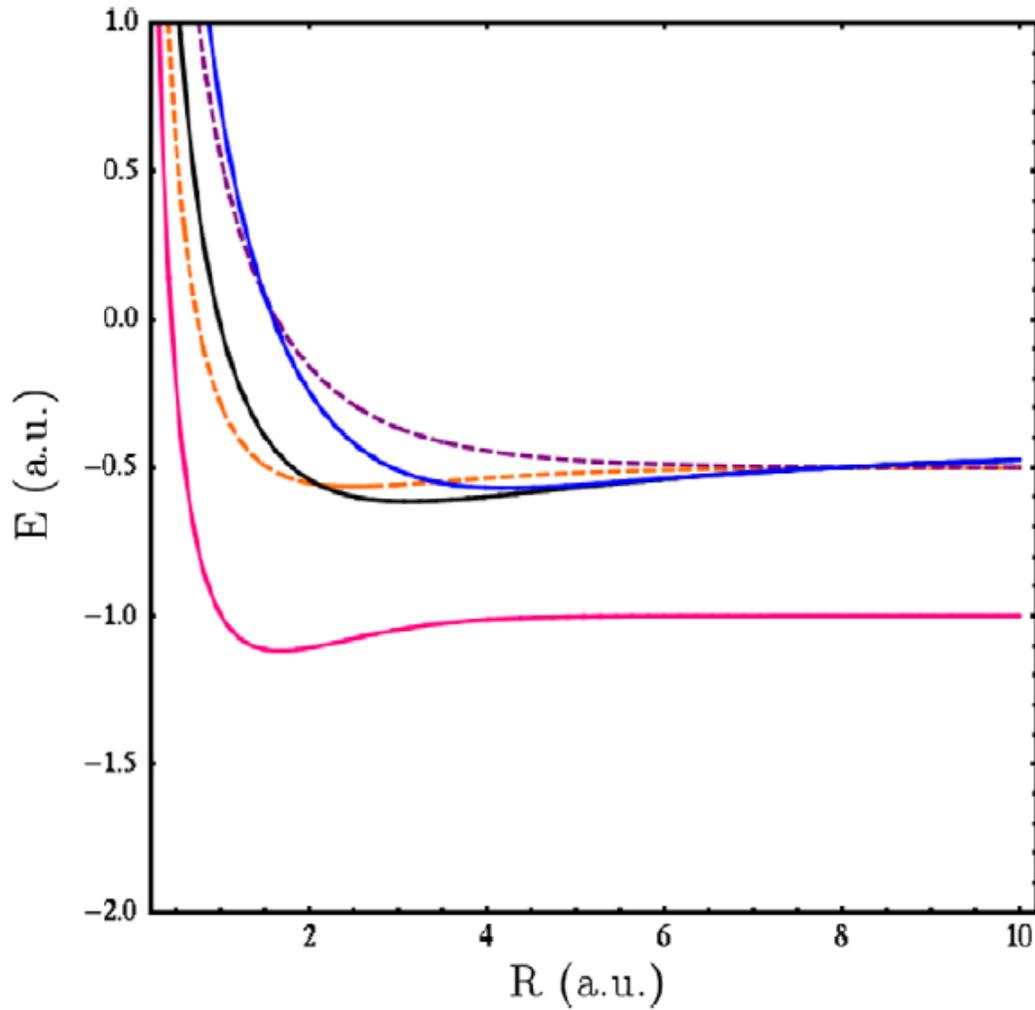


FIGURE 4.1 – Surfaces d'énergie potentielle de la molécule H_2 (en traits pleins) et de l'ion moléculaire H_2^+ (en pointillés) engendrées par une description en base minimale dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer : en rose, l'état fondamental de H_2 ; en noir, le premier état excité de H_2 ; en bleu, le deuxième état excité de H_2 ; en orangé, état fondamental de H_2^+ ; en violet, état excité de H_2^+ .

molécule H_2 , pour chacun des canaux de H_2^+ :

$$\gamma_i(\vec{r}, t) = \int \gamma_{i,k}(t) \chi_k(\vec{r}) dk \quad (4.22)$$

$$\chi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{i=g,u} \sigma_i(\vec{r}) \langle k | \sigma_i \rangle \quad (4.23)$$

Le spectre d'énergie cinétique des photoélectrons $f_i(E)$ en corrélation avec la formation de H_2^+ dans son état fondamental ou excité est obtenu en utilisant la définition suivante

$$f_i(E) = \int_{\Omega_E} |\tilde{\gamma}_{i,k}(t)|^2 dk, \quad \Omega_E = \{-\sqrt{2E}, \sqrt{2E}\} \quad (4.24)$$

$$\tilde{\gamma}_{i,k}(t) = \gamma_{i,k}(t) - \sum_{j=g,u} \langle k | \sigma_j \rangle \int \langle \sigma_j | k' \rangle \gamma_{j,k'}(t) dk', \quad i = 1, 2 \quad (4.25)$$

où le domaine Ω_E désigne tous les points k_E associés à l'énergie cinétique $E = \frac{k_E^2}{2}$ (puisque les calculs présentés ne considèrent que la composante k_z ce domaine n'englobe que deux points). Les coefficients $\tilde{\gamma}_{i,k}$ correspondent à une réexpression du paquet d'ondes $\gamma_{i,k}$, initialement associé à une combinaison linéaire d'onde planes orthogonalisées, en termes d'ondes planes régulières, base où l'opérateur d'énergie cinétique a une représentation diagonale.

Les calculs présentés dans cette section ont été réalisés en utilisant une base de 1024 ondes planes dont le vecteur d'onde \vec{k} est restreint le long de l'axe internucléaire k_z (qui coïncide avec l'axe de polarisation du laser) avec des valeurs comprises entre -16.0 et $16.0 a_0^{-1}$. Les ondes planes orthogonalisées sont ensuite construites selon Eq. (4.13). Cette restriction à une base dirigée dans la direction du champ où l'ionisation et les mouvements électroniques de grande amplitude sont susceptibles de dominer est faite afin de réduire la charge de calcul nécessaire pour la propagation, compte tenu de l'objectif posé d'illustration du fonctionnement de cette partition Feshbach de l'espace et des opérateurs.

L'évolution temporelle est divisée en pas temporels d'une durée de $1/5000$ de la période optique du champ externe. Ce dernier a été considéré sous la forme donnée à l'Eq. (4.11) où $f(t)$ est une enveloppe gaussienne de largeur à mi-hauteur 7 fs, avec une longueur d'onde $\lambda = 800$ nm et un maximum d'éclairement $I = 2.4 \times 10^{14}$ W cm $^{-2}$. Deux valeurs de la phase δ de l'onde porteuse par rapport à la modulation de l'amplitude du champ (ou CEP, pour *Carrier Envelope Phase*) ont été considérées : (i) une impulsion anti-symétrique, avec $\delta = 0$, pour laquelle la condition d'aire sous la courbe nulle découlant des équations de Maxwell est exactement satisfaite (voir [119] pour une

discussion plus complète de l'origine de cette condition) ; (ii) une impulsion symétrique, avec $\delta = \pi/2$, qui satisfait numériquement cette condition à une précision 10^{-6} u.a. près. Deux situations distinctes de géométrie nucléaires ont été étudiées : $R = 1.4 a_0$ et $R = 4.0 a_0$.

Avec cette longueur d'onde, la fréquence du laser est largement non-résonante avec les transitions électroniques envisageables à $R = 1.4 a_0$. Ce n'est donc pas surprenant de constater, au panneau (a) de la figure (4.2), que la dynamique entre les CSFs liés soit plutôt limitée. La composante liée ($|\psi_Q\rangle$) de la fonction d'onde, essentiellement décrite par l'occupation double de l'orbitale σ_g , affiche de très faibles variations des coefficients d'expansion CI. Lorsque l'on augmente la distance internucléaire, l'énergie de transition diminue et, bien que le désaccord par rapport à la fréquence d'excitation soit encore appréciable, les transferts de populations entre CSFs deviennent significatifs, comme on peut le remarquer au panneau (b) de la Fig. (4.2). On note, par ailleurs, qu'à cette géométrie, l'état initial comporte déjà une composante bien plus importante le long de la configuration σ_u^2 .

La figure (4.3) montre les probabilités d'ionisation de H_2 en fonction du temps calculées à la fois pour $R = 1.4 a_0$, au panneau (a), et pour $R = 4.0 a_0$, au panneau (b). Conformément à la discussion du paragraphe précédent, la probabilité d'ionisation totale Γ atteint des valeurs plus élevées pour la molécule dans une conformation étirée que pour celle dans sa géométrie d'équilibre, essentiellement en raison de la diminution du seuil d'ionisation à mesure que la distance de liaison augmente. Aussi, les deux canaux d'ionisation $\gamma_{1,k}$ et $\gamma_{2,k}$ gagnent en importance pour contribuer presque à raison égale, alors que pour $R = 1.4 a_0$, le signal d'ionisation est manifestement dominé par la production de H_2^+ avec l'électron lié résidant dans l'orbitale σ_g .

À la figure (4.4), les densités électroniques partielles $\gamma_i(\vec{r}, t)$ définies aux Eqs (4.22), c'est-à-dire la composante portée uniquement par les orbitales moléculaires de l'espace P , sont affichées pour les deux canaux de première ionisation [$i = 1$, au panneau (a) et $i = 2$, au panneau (b)], avec $R = 1.4 a_0$, le long de l'axe internucléaire z . Les deux graphiques présentent, alors que la perturbation du champ externe s'exerce, des pics au caractère très localisés, dans la région des faibles valeurs de z , c'est-à-dire près des centres atomiques. Ces structures peuvent être attribuées à des excitations vers des états liés de haute énergie qui sont couverts par la base d'ondes planes utilisées mais qui n'avaient pas été orthogonalisés au départ, puisqu'on n'avait retenu que les deux orbitales de plus basse énergie dans l'espace Q . Il faut donc faire preuve d'une certaine

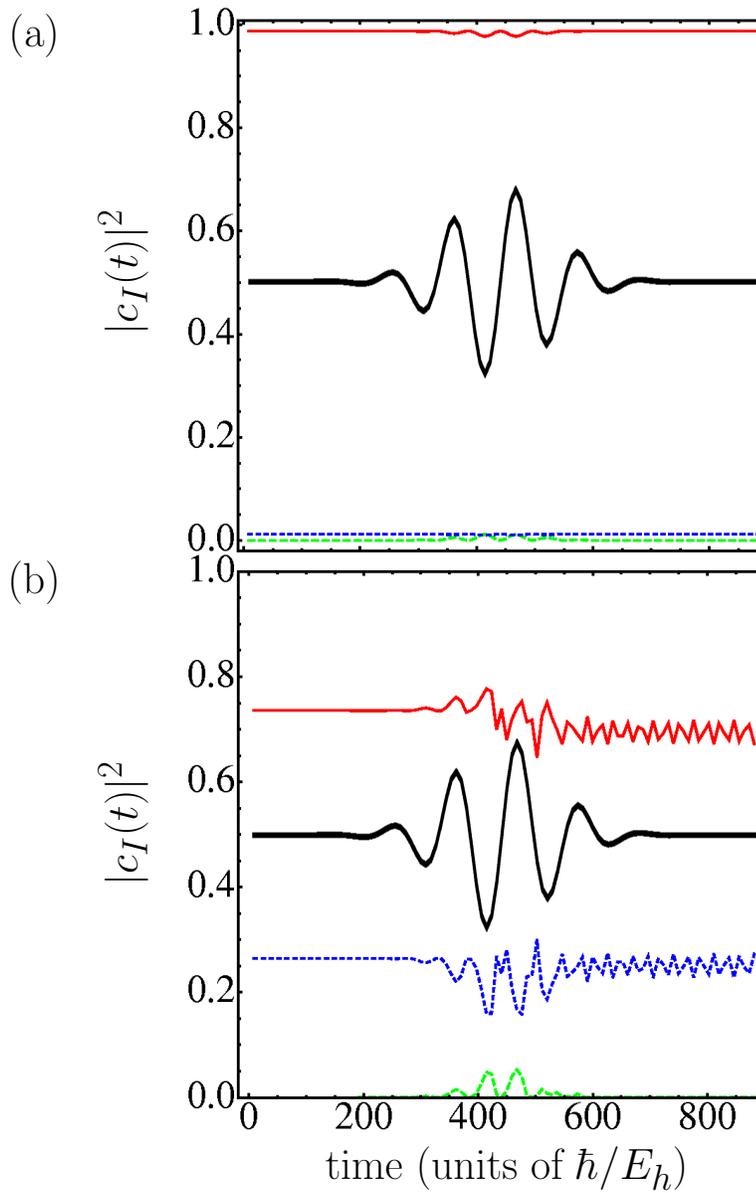


FIGURE 4.2 – Coefficients d’interaction de configurations (CI) de la composante liée de la fonction d’onde de la molécule H_2 dirigée par une impulsion laser de 7 fs à 800 nm avec $\delta = 0$ en fonction du temps pour une distance de liaison (a) de $1.4 a_0$ et (b) de $4.0 a_0$. Les lignes rouges représentent les coefficients associés à la configuration électronique fondamentale, les lignes bleues et vertes celles associées aux première et deuxième excitations de cette configuration, respectivement. La courbe en noir illustre, en unités arbitraires, la forme du champ d’intensité maximale $I = 2.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ pour fins de référence.

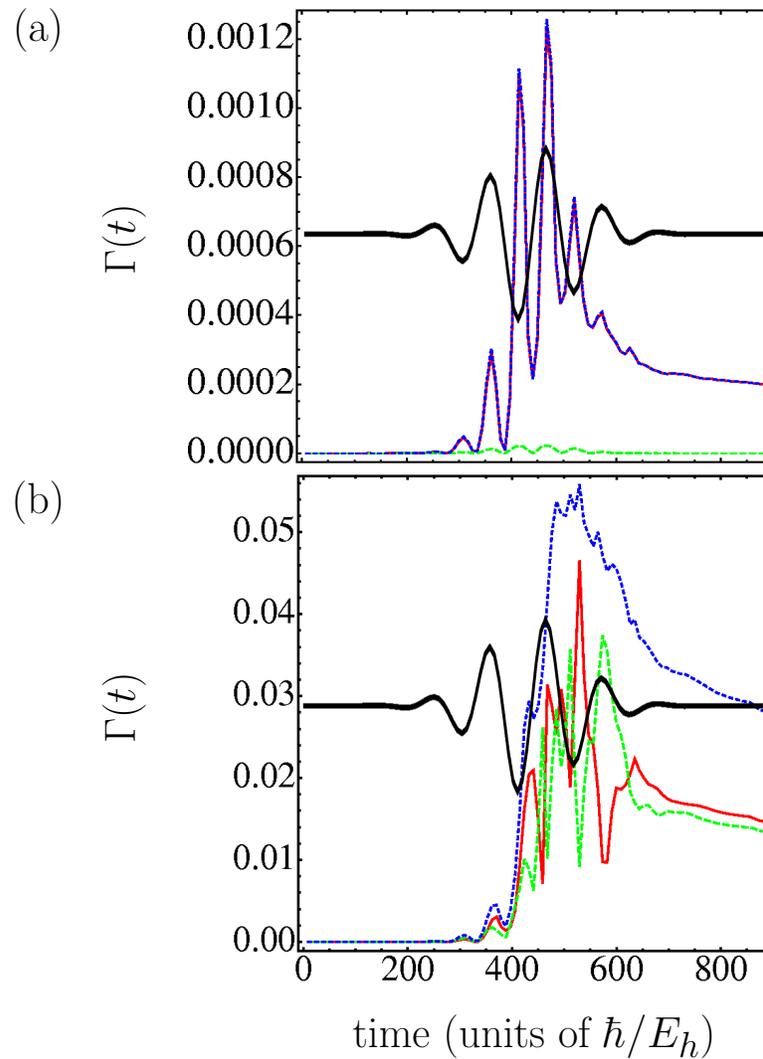


FIGURE 4.3 – Probabilités d’ionisation de la molécule H_2 dirigée par une impulsion laser de 7 fs à 800 nm avec $\delta = 0$ en fonction du temps pour une distance de liaison (a) de $1.4 a_0$ et (b) de $4.0 a_0$. Les courbes en rouges représentent le canal où l’électron lié repose dans l’orbitale σ_g de H_2^+ , alors que celle en vert désigne celui où il reste dans l’orbitale moléculaire σ_u . Le trait pointillé bleu indique la somme des deux canaux. La courbe en noir illustre, en unités arbitraires, la forme du champ d’intensité maximale $I = 2.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ pour fins de référence.

réserve pour l'interprétation des variations temporelles de Γ : ce qui était assigné comme étant purement de l'ionisation comprend en fait une certaine part d'excitation vers les états de Rydberg qui ne peut être différenciée qu'en augmentant le nombre d'états liés considérés dans le modèle ou en calculant explicitement les états du continuum comme cela avait été fait en [120] où on a rapporté un comportement semblable de la probabilité d'excitation.

Dans ce cas, aux fluctuations dans le temps de la probabilité d'ionisation se superposent des oscillations de type Rabi, manifestations des transferts de population entre les orbitales moléculaires liées et chacun de ces états de Rydberg, engendrant un profil d'excitation oscillant fortement en synchronisme avec les oscillations du champ externe. Ainsi, le profil Γ indiqué au panneau (a) de la figure (4.3) présente des fluctuations violentes épousant celles du champ laser et qui sont indiscernables, voire qui tendent à dominer les variations caractéristiques d'un profil d'ionisation attendu dans le régime tunnel [6], [33] dont il est question ici. Ce dernier semble être plus visible sur le panneau (b) de cette même figure, indiquant que les événements d'ionisation gagnent en importance par rapport aux excitations vers les orbitales moléculaires liées de plus haute énergie.

À la figure (4.4), illustrant $\gamma_1(\vec{r}, t)$, des jets d'électrons quittant la région des noyaux sont clairement identifiables. Ils sont engendrés à des temps qui correspondent aux maxima du champ électrique externe, en accord avec les prédictions de la théorie de l'ionisation par effet tunnel. Ces photoélectrons oscillent dans le continuum et retournent vers la molécule, à un moment identifiable avec le temps de recollision, en excellente conformité avec les calculs de trajectoires classiques pour un électron libre dirigé par ce champ pulsé (voir annexe C pour plus de détails). En outre, une caractéristique des plus intéressante est observée au panneau (b) de la Fig. (4.4), affichant les variations de $\gamma_2(\vec{r}, t)$, où on distingue deux structures diffuses (indiquées par des flèches rouges) qui apparaissent au voisinage des deux principaux temps de recollision attendus pour l'excitation considérée. Cela semble suggérer, à l'instar des conclusions tirées en [121] où un résultat semblable est rapporté, qu'une excitation du canal σ_g vers le canal σ_u de H_2^+ aurait été induite par la recollision de l'électron ionisé avec son ion parent.

À $R = 4.0 a_0$, les profils temporels de la densité électronique (qui ne sont pas montrés ici) sont à toutes fins identiques à celui du panneau (a) de la figure (4.4). Cette observation indique que, à cette distance internucléaire, l'ionisation résultant en H_2^+ avec l'électron lié restant dans σ_u est directe. En opposition, pour une situation à la

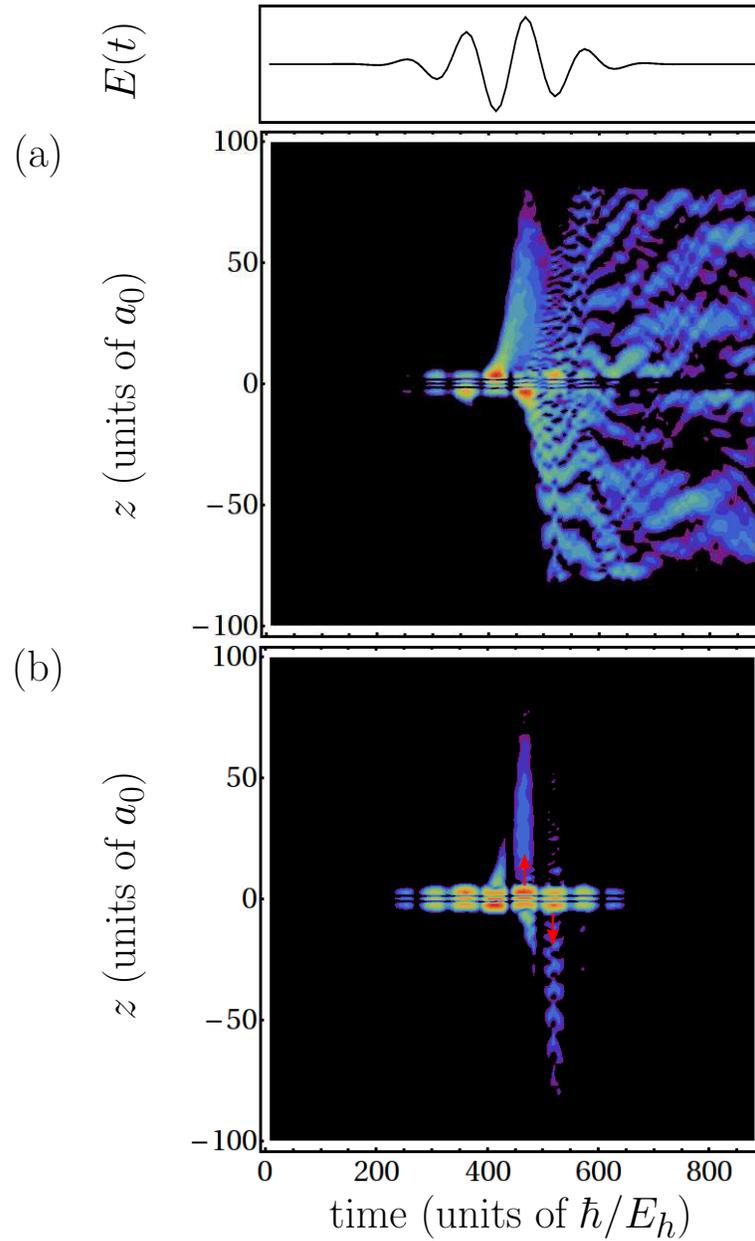


FIGURE 4.4 – Densité électronique partielle $\gamma_i(\vec{r}, t)$ en fonction du temps en représentation des coordonnées pour les deux canaux d'ionisation simple, avec le même champ électrique qu'aux Figs (4.2) et (4.3) : (a) $i = 1$, c'est-à-dire le canal où l'électron lié repose dans l'orbitale σ_g ; (b) $i = 2$, canal où il demeure dans l'orbitale moléculaire σ_u de H_2^+ . La forme de l'impulsion laser est représentée, pour fins de référence, dans l'encart du haut.

géométrie d'équilibre, cette ionisation accompagnée d'une excitation est orchestrée par la collision entre le photoélectron incident et l'ion parent d'où il avait été éjecté, tel que suggèrent les observations relevées pour le panneau (b) de la figure (4.4).

Les deux scénarios avec $R = 1.4 a_0$ et $R = 4.0 a_0$ constituent d'excellents exemples de réponse adiabatique et non-adiabatique des électrons à l'excitation conduite par le champ externe [89]. Les variations modestes des coefficients CI à $R = 1.4 a_0$ illustrées en Fig. (4.2) correspondent à un comportement adiabatique des électrons, et $|\psi_Q, t\rangle$ coïncide, à toutes fins pratiques, et ce pour l'entière durée de la propagation, avec $|\Psi_1, t\rangle$, l'état fondamental instantané du bloc lié de l'Hamiltonien dépendent du temps $\hat{H}_{QQ}(t)$ évalué ponctuellement au temps t . La première rangée de la figure (4.5) corrobore ce fait en affichant les projections le long des trois états-propres instantanés de $\hat{H}_{QQ}(t)$.

Complémentairement à l'analyse ci-haut, l'étude de la trajectoire moyenne des électrons liés, définie (en 1D) par $\langle z(t) \rangle = \langle \psi_Q, t | \hat{z}_1 | \psi_Q, t \rangle$, donne des indications d'une autre nature sur leur réponse initiée par le champ électrique externe. Le résultat obtenu se trouve sur la deuxième rangée de la figure (4.5). On remarque au panneau (a) illustrant la situation d'excitation adiabatique que les électrons suivent doucement les oscillations du champ électrique. À $R = 4.0 a_0$, la réaction du système n'est plus adiabatique, comme en témoignent les brusques variations de la projection le long de $|\Phi_1, t\rangle$ qui sont visibles, suite à la rencontre du maximum du laser, à la première rangée du panneau (b). Par ailleurs, le dipôle induit (proportionnel à $\langle z(t) \rangle$) affiche de très fortes fluctuations se superposant aux oscillations plus lentes synchronisées avec le champ externe, un mouvement de battement qui persiste après l'extinction de la perturbation, le paquet d'ondes étant une superposition d'états propres de l'Hamiltonien.

Ce caractère non-adiabatique, observé dans une conformation étirée, est également corrélé avec une plus grande dépendance par rapport à la variation de la CEP δ . À la géométrie d'équilibre, très peu de différences sont observables entre les cas $\delta = 0$ et $\delta = \pi/2$. Typiquement, tel que montré en figure (4.6) pour $\delta = 0$, la distribution de paire électroniques est, en tout temps, caractéristique d'une configuration covalente avec la localisation d'un électron au voisinage de chacun des noyaux, comme en témoignent les distributions qui ne sont piquées que le long de la droite $z_1 = -z_2$, particulièrement en $z = \pm R/2$. Le flux d'électrons ionisés n'est, par ailleurs, significatif que pour les panneaux (b) et (d), correspondant aux deux principaux maxima du champ électrique externe.

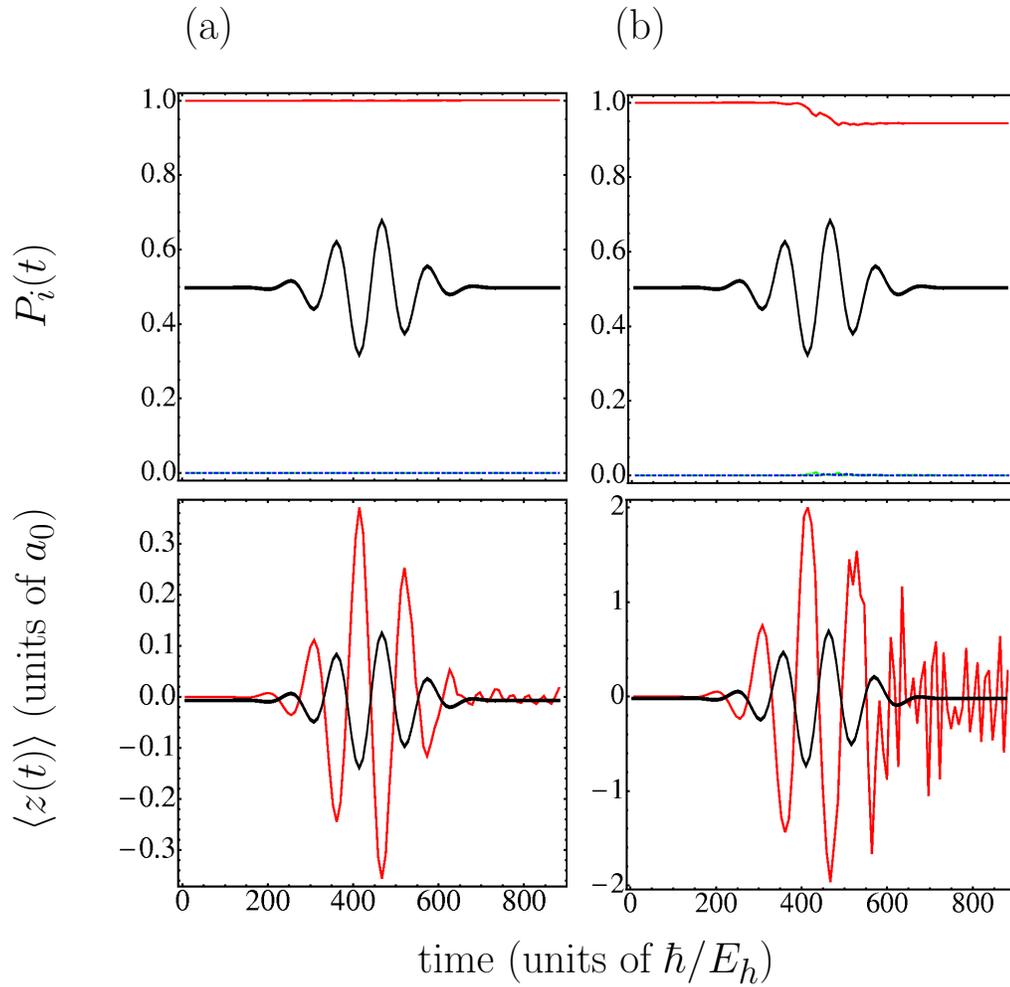


FIGURE 4.5 – En première rangée, les projections $|\langle \Psi_I, t | \psi_Q, t \rangle|^2$ le long des états propres instantanés $|\Psi_I, t\rangle$ de \hat{H}_{QQ} de la composante liée de la fonction d'état de la molécule H_2 soumise à une impulsion de 7 fs avec $\lambda = 800$ nm, $I = 2.4 \times 10^{14}$ W/cm² et $\delta = 0$ (indiqué par un trait noir sur tous les panneaux), pour (a) $R = 1.4 a_0$ et (b) $R = 4.0 a_0$: le rouge, le vert et le bleu sont respectivement associés à Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 . En deuxième rangée, la position moyenne d'un électron lié, c'est-à-dire $\langle z(t) \rangle = \langle \psi_Q, t | \hat{z}_1 | \psi_Q, t \rangle$, en fonction du temps.

La situation avec $R = 4.0 a_0$ est tout-à-fait différente. Une forte localisation de la paire électronique près du même proton, correspondant à une configuration électronique momentanée du type H^+H^- , s'observe au sein de l'impulsion laser, précisément lorsque ce dernier atteint son intensité crête. En d'autres mots, le moment où l'état à caractère ionique est formé dépend de la valeur de la CEP δ : cela se produit aux points (b) et (d) de l'impulsion sinusoïdale (avec $\delta = 0$), à la figure (4.7), et aux points indentifiées (c) et (d) de celle en cosinus ($\delta = \pi/2$) sur la figure (4.8). Cette localisation de paires électroniques subordonnée aux variations du paramètre δ semble être accompagnée d'une exaltation du courant d'électrons sortants, issus de la photoionisation de la molécule, indiquée par l'apparition de flux originant de la position de la paire d'électrons à caractère fortement ionique dans les panneaux (b)-(d) des figures (4.7) et (4.8). Ce phénomène est en ligne directe avec des travaux précédents ayant rapporté une exaltation de l'ionisation via des états « passerelles » à caractère ionique [34], [37].

On note qu'aucun signal significatif de double ionisation n'est perceptible, cela correspondrait à un flux émanant dans la région définie par des valeurs élevées à la fois pour $|z_1|$ et $|z_2|$. Dans les conditions d'excitation considérées ici, il a été trouvé que la probabilité d'ionisation double est deux à trois ordres de grandeur inférieure à celle de l'ionisation simple. Au sein du présent modèle, ces signaux d'ionisation double correspondent strictement aux processus d'ionisation double directe et/ou séquentielle [122]. La faiblesse observée, ici, du rendement d'ionisation double concorde avec les conclusions issues d'autres simulations effectuées sur le même système, mais en utilisant une dimensionnalité réduite [34], [122], [123]. L'ionisation non-séquentielle dont l'importance devrait être à des ordres de grandeur plus élevés que celle des processus séquentiels, tel que mentionné dans d'autres travaux [34], [122], [123], n'est pas possible en raison de l'omission des couplages non-radiatifs (c'est-à-dire de la contribution \hat{V}_{ee} dans \hat{H}_{PQ} et $\hat{H}_{P(1)Q(1)}$) décrivant, notamment au moment de la recollision, l'interaction entre l'électron ionisé et les autres électrons liées de la molécule, mécanisme attribué à l'origine de l'ionisation multiple non-séquentielle [32].

4.1.4 Conclusions partielles et perspectives

On a montré comment cette approche constituant en une partition de type Feshbach de l'espace de Hilbert en état liés et en état ionisés permettait de gérer adéquatement les difficultés rencontrées lors de la description théorique des processus d'ionisation et des

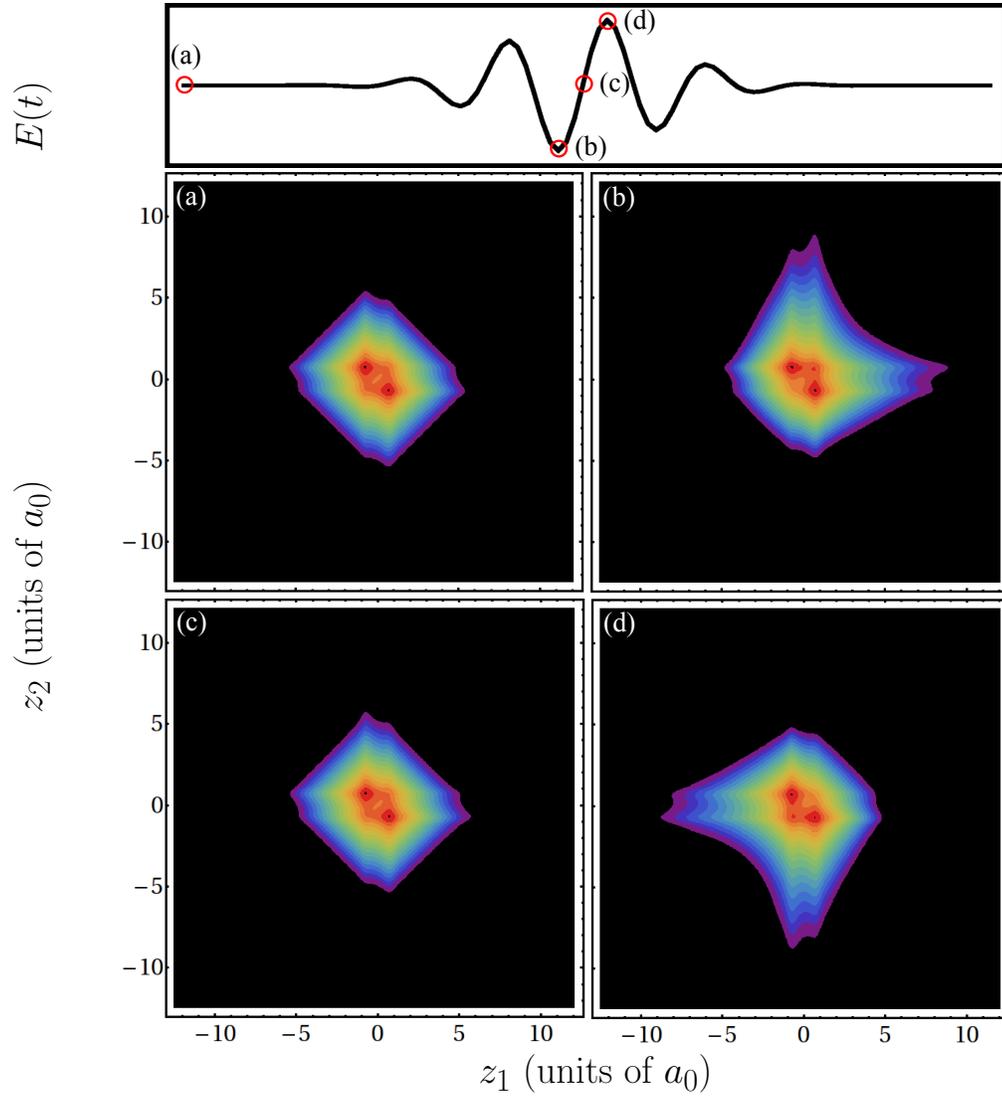


FIGURE 4.6 – Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 1.4 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, 2.4×10^{14} W/cm², 7 fs et $\delta = 0$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d).

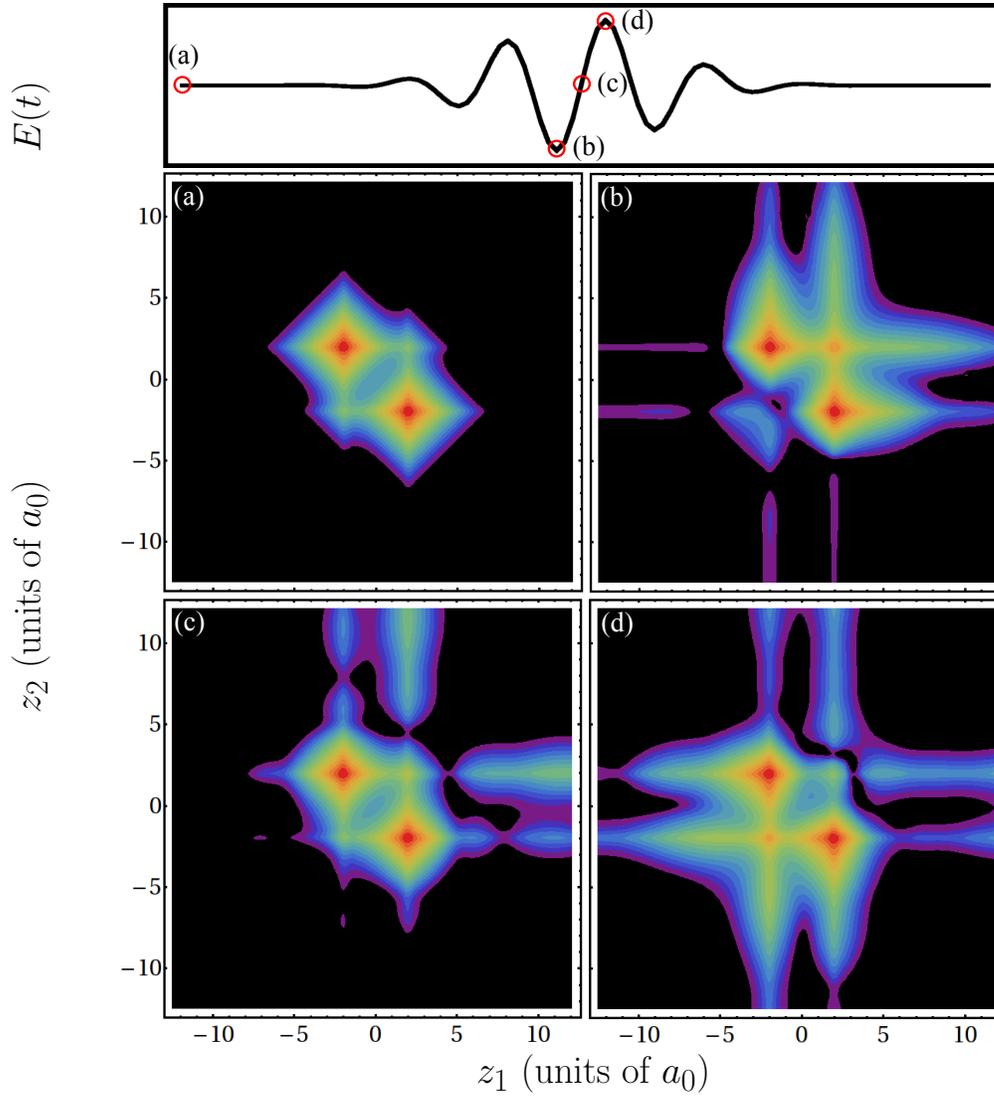


FIGURE 4.7 – Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 4.0 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, $2.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 7 fs et $\delta = 0$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d).

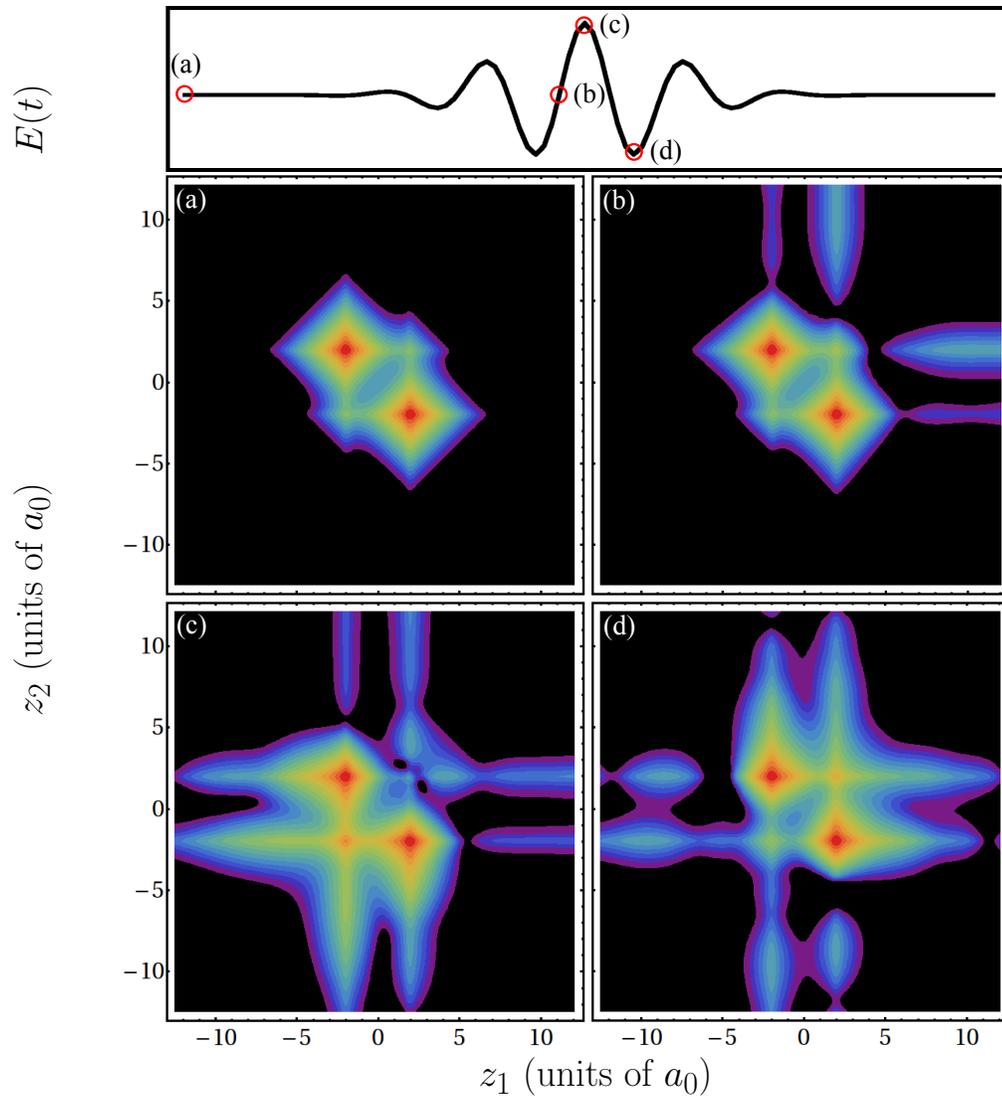


FIGURE 4.8 – Densité de probabilité de paire d'électrons (en a_0^{-6}) pour la molécule H_2 avec $R = 4.0 a_0$, montrée en fonction de $\vec{r}_1 = (0, 0, z_1)$ et $\vec{r}_2 = (0, 0, z_2)$ à quatre moments au sein de l'impulsion laser 800 nm, 2.4×10^{14} W/cm², 7 fs et $\delta = \pi/2$. Les temps correspondant aux distributions affichées dans les panneaux du bas sont indiqués sur l'encart du haut par des cercles rouges et étiquetés par les lettres (a) à (d).

mouvements électroniques de grande amplitude. Il a été illustré comment, en principe, cette approche permet la séparation claire et systématique des différentes étapes successives d'ionisation multiple et offre une grande flexibilité dans le traitement séparé de la dynamique s'exerçant au sein des états liés et ionisés. Dans l'exemple de la molécule H_2 considéré à la section précédente, une description utilisant une base minimale d'orbitales moléculaires liées engendrant trois CSFs singulets combinée à un ensemble d'ondes planes orthogonalisées pour décrire les états du continuum a été employée. La dynamique au sein des états ionisés résultant de cette description a été prise en charge par un algorithme *split-operator* d'ordre trois [voir Eq. (4.17b)] afin d'inclure les effets découlant des forces de Coulomb exercées par les noyaux de la molécule sur les électrons ionisés.

Bien que l'inclusion partielle de l'interaction électron-électron soit possible en recourant à un potentiel effectif moyen, cette avenue demeure à être explorée à un niveau d'exactitude plus approfondi, en concert avec d'autres idées telles que l'approximation Eikonal-Volkov. C'est l'omission, même partielle, des effets de la corrélation électronique dans le continuum qui constitue l'approximation la plus sévère dans les travaux présentés, ici, dans cette démonstration de principe. En effet, c'est cette dernière qui a notamment provoqué l'impossibilité de description des processus d'ionisation non-séquentielle. Pour la considération de ce type d'effets, en trois dimensions, la discrétisation du continuum d'ionisation (monoélectronique) par des fonctions de base de carré sommable (L^2) pourrait être préférable au recours à la représentation de type grille qui a été utilisée ici. Pour une telle extension de la base orbitale et pour la description théorique de molécules plus complexes, une implantation de l'algorithme TDMCSCF non-variationnel incluant un traitement séparé des processus d'ionisation au sein d'une suite de programmes de chimie quantique s'avérerait très avantageuse. Un développement méthodologie de la sorte s'avère des plus prometteurs car l'inclusion des potentiels de Coulomb, à la fois des attractions nucléaires et des répulsions électroniques, via une formulation de type *split-operator* est plus aisée dans leur représentation matricielle dans la base finie (bien que nécessairement très grande) des fonctions de bases L^2 en trois dimensions.

Dans le cadre de ce travail, la dynamique électronique a été considérée à géométrie nucléaire fixée qui ne joue virtuellement que le rôle de paramètre dans l'esprit de l'approximation Born-Oppenheimer. En utilisant des états électroniques dépendants du temps ainsi paramétrés et évoluant à partir d'états électroniques orthonomés pris comme base initiale, la prochaine étape importante serait la résolution des équations de mouvement couplées pour les paquets d'ondes nucléaires définis dans cette représentation. Cela

correspondrait à des solutions au-delà du cadre Born-Oppenheimer, non-adiabatiques, au problème dynamique de l'ensemble de la molécule dans cette approche recourant à des fonctions de base. Cette phase est cruciale compte tenu des observations faites récemment d'effets des mouvements nucléaires, à l'échelle de temps de la dynamique électronique ionisation/recollision [122] et de signatures de la structure géométrique moléculaire dans les signaux d'émission d'harmoniques d'ordres élevés [124].

Les calculs présentés ici, en dépit de leur intention exploratoire, illustrent comment la présente méthodologie peut dévoiler de nouveaux phénomènes dans la dynamique électronique induite par laser, à l'échelle attoseconde. Par exemple, les trajectoires électroniques représentées à la Fig. (4.4), avec tous ses détails, indiquent clairement les oscillations de grande amplitude des électrons libérés avec des recollisions aux moments attendus au sein de l'impulsion laser. Tel qu'il avait été discuté, l'observation faite au panneau (b) de cette figure indique une excitation induite par la recollision, un effet intéressant de la dynamique électronique de diffusion inélastique. Les Figs (4.7) et (4.8) sont caractérisées par la formation, à une échelle de temps plus courte que la demi-période optique du champ 800 nm (660 as), d'une configuration ionique transitoire H^+H^- , un état passerelle menant à une exaltation du rendement d'ionisation de la molécule de dihydrogène. On a ensuite démontré comment cet effet dépend du choix de la CEP δ de l'impulsion ultra-brève.

Outre les applications de cette méthodologie à la physique attoseconde, le calcul explicite des amplitudes d'ionisation sous l'effet d'une impulsion ou d'un train d'impulsions XUV dans le régime attosecondes en fonction des paramètres géométriques pourrait être effectué afin d'obtenir un état initial non-Franck-Condon pour la propagation de paquets d'ondes nucléaires de l'ion H_2^+ , modélisant sa dissociation induite par un champ infrarouge d'une durée de l'ordre de quelques femtosecondes [1]. Les autres applications que ce développement théorique peut couvrir, une fois complètement implanté dans une suite de programmes de chimie quantique *ab-initio*, incluent les simulations réalistes des processus accompagnant la recollision électronique dirigée par laser dans les molécules polyatomiques, d'abord à géométrie fixée, puis en incluant les mouvement nucléaires.

4.2 Approche monoélectronique

4.2.1 Division des orbitales monoélectroniques en sous-espaces complémentaires

Dans la première partie du présent chapitre, une partition de l'espace de Hilbert a été proposée pour la prise en charge des phénomènes d'ionisation et la description théorique des mouvements électroniques de grande amplitude. Dans cette mise en oeuvre utilisant un point de vue passif [c'est-à-dire que l'effet des rotations orbitales dans l'espace P est traduit en termes de changements au sein des coefficients $\gamma_i(k)$], cela est équivalent à étendre l'espace des états de configuration à un très grand nombre de CSFs, incluant ceux décrivant les configurations des premiers ions de la molécule étudiée. Dans la mesure où la description des effets de la corrélation électronique est négligée, ou du moins approximée à un potentiel effectif monoélectronique, on montrera maintenant qu'il existe une représentation équivalente, dans le point de vue actif (c'est-à-dire dans l'esprit MCSCF ou les orbitales sont transformées en concert avec les changements du contenu CI), où les processus physiques reliés à la production de photoélectrons sont traduits en termes de rotations orbitales.

Dans un tel cadre, les orbitales moléculaires, initialement des orbitales strictement liées de la molécule, acquièrent, au fil du temps, une composante appréciable le long d'états monoélectroniques appartenant au continuum d'ionisation de la molécule. Ce faisant, il n'est plus nécessaire d'utiliser un nombre arbitrairement élevé d'états de configuration pour décrire avec précision de tels processus physiques. On montrera, par ailleurs, que l'espace actif complet engendré par une description en base minimale d'un système moléculaire donné, formé de CSFs à caractère strictement lié, suffit déjà pour représenter l'ionisation totale de cette molécule! Le prix à payer pour cette simplification spectaculaire étant, d'une part, le caractère moins direct du calcul des observables et, d'autre part, la difficulté de décrire complètement les effets de corrélation (à un niveau plus élaboré que par l'utilisation d'un potentiel effectif monoélectronique) sans faire intervenir des états de configuration des ions parents. À cet égard, il est possible de combiner cette approche de partition appliquée seulement à la partie monoélectronique de la dynamique à celle présentée à la première partie de ce chapitre.

La première conséquence d'un tel schéma de partition de l'espace est une définition différente des projecteurs orthogonaux \hat{Q} et \hat{P} qui sont maintenant associés à des états

monoélectroniques orbitales, plutôt qu'aux différents états de configuration. Ainsi, les relations des Eqs (4.1) sont remplacées par les définitions suivantes

$$\hat{Q} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (4.26a)$$

$$\hat{P} = \int |\chi_k\rangle\langle\chi_k| dk \quad (4.26b)$$

où on rappelle que les $|\varphi_i\rangle$ désignent les orbitales liées en absence du champ électrique externe et les $|\chi_k\rangle$ sont une représentation des états libres monoélectroniques. Les projecteurs \hat{Q} et \hat{P} ainsi définis obéissent aux mêmes propriétés mentionnées aux Eqs (4.2) et engendrent des équations de mouvement analogues aux Eqs (4.5a) et (4.5b). Pour les obtenir, il suffit d'écrire l'expression de la dépendance temporelle des orbitales moléculaires $|\varphi_i, t\rangle$ (désignant à la fois les OMs liées et du continuum)

$$|\varphi_i, t\rangle = \hat{U}_1(t, 0)|\varphi_i, 0\rangle \quad (4.27)$$

et d'écrire l'équation de Schrödinger effective pour les orbitales moléculaires en utilisant la définition (3.45) de l'opérateur \hat{U}_1

$$\begin{aligned} i\partial_t|\varphi_i, t\rangle &= \left(i\partial_t\hat{U}_1(t, 0)\right)|\varphi_i, 0\rangle \\ &= \hat{H}_1(t)\hat{U}_1(t, 0)|\varphi_i, 0\rangle = \hat{H}_1(t)|\varphi_i, t\rangle \end{aligned} \quad (4.28)$$

En insérant l'identité $\hat{Q} + \hat{P} = \hat{1}$ dans cette équation de Schrödinger effective pour la partie monoélectronique, on trouve alors

$$i\partial_t|\varphi_{i,Q}, t\rangle = \hat{H}_{1,QQ}(t)|\varphi_{i,Q}, t\rangle + \hat{H}_{1,QP}(t)|\varphi_{i,P}, t\rangle \quad (4.29a)$$

$$i\partial_t|\varphi_{i,P}, t\rangle = \hat{H}_{1,PQ}(t)|\varphi_{i,Q}, t\rangle + \hat{H}_{1,PP}(t)|\varphi_{i,P}, t\rangle \quad (4.29b)$$

où $\hat{H}_{1,AB}$ désigne l'opérateur $\hat{A} \cdot \hat{H}_1(t) \cdot \hat{B}$ et $|\varphi_{i,A}, t\rangle$ la composante $\hat{A}|\varphi_i, t\rangle$ de l'orbitale moléculaire φ_i . Les solutions aux équations (4.29a) et (4.29b) peuvent s'écrire sous la forme générale

$$|\varphi_{i,Q}, t + \epsilon\rangle = \hat{U}_{QQ}(t, t + \epsilon) \left[\hat{M}_1(t)|\varphi_{i,Q}, t\rangle + \hat{M}_2(t)|\varphi_{i,P}, t\rangle \right] \quad (4.30a)$$

$$|\varphi_{i,P}, t + \epsilon\rangle = \hat{U}_{PP}(t, t + \epsilon) \left[\hat{M}_3(t)|\varphi_{i,P}, t\rangle + \hat{M}_4(t)|\varphi_{i,Q}, t\rangle \right] \quad (4.30b)$$

où on posera

$$\hat{U}_{QQ}(t, t + \epsilon) = \exp(-i\bar{H}_{1,QQ}(t)) \quad (4.31a)$$

$$\hat{U}_{PP}(t, t + \epsilon) = \exp(-i\bar{H}_{1,PP}(t)) \quad (4.31b)$$

avec $\bar{H}_{1,AB}$ désignant une interaction moyennée sur l'intervalle temporel ϵ

$$\bar{H}_{1,AB}(t) = \int_t^{t+\epsilon} \hat{A} \cdot \hat{H}_1(t') \cdot \hat{B} dt' \quad (4.32)$$

Il s'ensuit que les matrices de couplage M_1 , M_2 , M_3 et M_4 sont choisies de sorte à ce que les Eqs (4.29a) et (4.29b) soient satisfaites. On peut montrer que ces couplages sont de la forme suivante

$$\hat{M}_1(t) = \left[\hat{1} - \frac{1}{4} (\bar{H}_{1,QP}(t) \cdot \bar{H}_{1,PQ}(t)) \right] \cdot \hat{X}(t) \quad (4.33a)$$

$$\hat{M}_2(t) = -i\hat{X}(t) \cdot \bar{H}_{1,QP}(t) \quad (4.33b)$$

$$\hat{M}_3(t) = \hat{1} - \frac{1}{2} \left(\bar{H}_{1,PQ}(t) \cdot \hat{X}(t) \cdot \bar{H}_{1,QP}(t) \right) \quad (4.33c)$$

$$\hat{M}_4(t) = -i\bar{H}_{1,PQ}(t) \cdot \hat{X}(t) \quad (4.33d)$$

avec

$$\hat{X}(t) = \left[\hat{1} + \frac{1}{4} (\bar{H}_{1,QP}(t) \cdot \bar{H}_{1,PQ}(t)) \right]^{-1} \quad (4.33e)$$

On remarque que la forme des solutions ainsi exprimées diffère de celle qui avait été présentée à la première section de ce chapitre. On privilégiera cette nouvelle expression en raison du caractère unitaire de la transformation qu'elle définit. Cette caractéristique, ici, est beaucoup plus indispensable que pour le cas de l'approche multiélectronique où, en dépit d'une structure absolument analogue des équations de mouvement couplées, les solutions suggérées engendrent une dynamique présentant des problèmes de conservation de la norme². Dans le cas de l'approche monoélectronique, cette nécessité tire son origine du fait que l'on doit reconstruire les états de configuration à partir d'états orbitaux déformés ; tout problème de conservation de la norme, à ce stade, pourrait impliquer des difficultés importantes concernant l'interprétation du sens physique des observables calculées, ce qui n'était pas aussi dramatique avec l'approche multiélectronique. Cela dit, les solutions données ci-haut pourraient tout aussi bien s'appliquer au cas multiélectronique, en remplaçant bien sûr la fonction d'onde et l'Hamiltonien monoélectroniques par leur analogues multiélectroniques.

La découverte de cette formulation unitaire étant plus récente que la publication des résultats obtenus avec l'approche multiélectronique, elle sera illustrée, ici, uniquement

2. Voir l'annexe B pour une analyse plus détaillée à cet effet.

dans le cadre de l'approche monoélectronique. Aucun motif raisonnable ne permet de croire que les conclusions tirées en (4.1) deviendraient caduques en employant ce nouveau traitement. Sous cette forme, le formalisme Feshbach pour le traitement séparé des rotations orbitales dans l'espace liée et dans l'espace des états du continuum représentera effectivement une transformation unitaire, c'est-à-dire une opération qui conserve le caractère orthonormal des fonctions de bases utilisées. Un dernier commentaire s'impose à propos du paramètre ϵ , le pas d'intégration des équations de mouvement. Les solutions demeurent unitaires pour toute valeur de ce paramètre. Cependant, en ligne avec les autres approximations qui sont déjà faites, il est impératif de choisir une valeur suffisamment faible pour éviter une erreur sur la dynamique résultante.

Suivant l'esprit TDMCSCF, on souhaite accumuler l'effet des rotations orbitales dans une matrice \mathbb{L} qui sera utilisée pour le calcul des observables ainsi que pour la transformation des intégrales mono- et biélectroniques, au début de chaque tranche de temps. Pour ce faire, il est impératif d'exprimer l'opérateur d'évolution temporelle $\hat{U}_1(t, 0)$ en termes d'une représentation matricielle \mathbb{U}_1 dans la base de toutes les orbitales moléculaires (à la fois de l'espace Q et P) du modèle

$$\mathbb{U}_1(t + \epsilon, t) = \mathbb{U}_{QQ}(t + \epsilon, t) \cdot \mathbb{U}_{PP}(t + \epsilon, t) \cdot [\mathbb{M}_1(t) + \mathbb{M}_2(t)] \cdot [\mathbb{M}_3(t) + \mathbb{M}_4(t)] \quad (4.34)$$

où les lettres doubles désignent les représentations matricielles des opérateurs définis aux Eqs (4.31) et (4.33). On note que les matrices \mathbb{U}_{QQ} et \mathbb{U}_{PP} sont complétées par l'identité $\hat{1}$ dans le sous-espace complémentaire de sorte que la transformation laisse invariante celui-ci alors que les matrices \mathbb{M}_i le sont par des zéros. On rappelle que la représentation de l'opérateur d'évolution temporelle pour la partie monoélectronique est suivie de l'accumulation de son effet dans la matrice \mathbb{L} qui est répétée successivement.

$$\mathbb{L}(t + \epsilon) = \mathbb{L}(t) \cdot \mathbb{U}_1(t + \epsilon, t) \quad (4.35)$$

Cette première portion de la propagation est évidemment accompagnée de la transformation concomitante générée par $\hat{H}_{2,\text{int}}$ qui gouverne les variations du contenu CI agissant exclusivement dans l'espace actif (multiélectronique) du modèle considéré. Les observables peuvent ensuite être évaluées au temps courant en utilisant les coefficients effectifs \tilde{c}_I donnés par des relations du type (3.63) et (3.64). Ces \tilde{c}_I sont associés aux états de configuration construits en utilisant la base orbitale initiale. On montrera, au cours de la section suivante, qu'il est possible de calculer les coefficients effectifs associés à des CSFs qui ont été exclus de l'espace actif dynamique en illustrant la présente formulation du traitement de l'ionisation en considérant le cas de la molécule d'hydrure de lithium (LiH).

4.2.2 Exemple d'application : Ionisation de LiH

Afin d'illustrer le fonctionnement de cette description des processus d'ionisation en termes des rotations orbitales, nous allons considérer le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire à quatre électrons, l'hydrure de lithium (LiH), dans sa géométrie d'équilibre. Les états moléculaires liés seront représentés dans une base 6-31g**. Pour ce système, on dénombre dans cette base 19 orbitales atomiques, soit :

5 pour l'atome H

$$(\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\})$$

14 pour l'atome Li

$$(\{1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}\})$$

Cela engendre au plus 19 combinaisons linéaires indépendantes ou orbitales moléculaires. De celles-ci, on ne retiendra que les trois orbitales caractérisées par les énergies orbitales les plus basses, désignées $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, formant pour ce modèle une base minimale. Cet ensemble d'orbitales engendre, avec quatre électrons, six CSFs singulets (avec $S = 0$) désignés $\Phi_I^{Z=0}$ composant l'espace des états de la molécule neutre :

$$|\Phi_1^{Z=0}\rangle = \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_2^2| \quad (4.36a)$$

$$|\Phi_2^{Z=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger + \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_2^1 \varphi_3^1| \quad (4.36b)$$

$$|\Phi_3^{Z=0}\rangle = \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_3^2| \quad (4.36c)$$

$$|\Phi_4^{Z=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_2^2 \varphi_3^1| \quad (4.36d)$$

$$|\Phi_5^{Z=0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_2^1 \varphi_3^2| \quad (4.36e)$$

$$|\Phi_6^{Z=0}\rangle = \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_2^2 \varphi_3^2| \quad (4.36f)$$

La base $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\}$ forme le sous-espace monoélectronique lié Q de dimension $n_q = 3$. Le sous-espace complémentaire P ajoute à l'espace Q n_p fonctions de base monoélectroniques φ_κ étiquetées $\kappa = n_q + k$, $k \in 1, n_p$ destinées à décrire les « orbitales » du continuum d'ionisation. La représentation employée dans ce premier développement exploratoire est celle de simples ondes planes. L'union de ces sous-espaces engendre, avec quatre électrons, $8 \times n_p$ nouveaux états de configuration $\Phi_I^{Z=1}(k)$ formant l'espace des états du premier ion de la molécule (c'est-à-dire qu'il y a 8 CSFs pour chaque valeur

du nombre d'onde k) :

$$|\Phi_1^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_2^1 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37a)$$

$$|\Phi_2^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_3^1 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37b)$$

$$|\Phi_3^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_2^2 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37c)$$

$$|\Phi_4^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \\ + \frac{1}{2} \left(\hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_2^1 \varphi_3^1 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37d)$$

$$|\Phi_5^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_2^1 \varphi_3^1 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37e)$$

$$|\Phi_6^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_2^2 \varphi_3^1 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37f)$$

$$|\Phi_7^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^1 \varphi_3^2 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37g)$$

$$|\Phi_8^{Z=1}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \hat{a}_{2\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger + \hat{a}_{3\alpha}^\dagger \hat{a}_{3\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{2\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_2^1 \varphi_3^2 \varphi_\kappa^1| \quad (4.37h)$$

Cette extension de la base orbitale engendre également des états décrivant l'ion LiH^{2+} issu de la double ionisation ainsi ceux de chaque étape successive jusqu'à l'ionisation totale de la molécule. Dans le cadre de ce travail exploratoire, en raison de l'objectif pédagogique de l'exercice, nous allons nous concentrer sur la première ionisation seulement.

Les CSFs $\Phi_I^{Z=1}(k)$ n'ont pas été inclus directement dans l'espace actif dynamique. L'état initial $|\psi, t=0\rangle$ qui a été considéré est simplement un état propre (l'état fondamental) de l'Hamiltonien total du système exprimé dans la base des 6 CSFs décrivant la molécule neutre :

$$|\psi, t=0\rangle = \sum_{I=1}^6 c_I(0) |\Phi_I^{Z=0}, t=0\rangle \quad (4.38)$$

Le propagateur stroboscopique $\hat{U}(t,0) = \hat{U}_1(t,0) \cdot \hat{U}_2(t,0)$ défini aux Eqs (3.45) et (3.46) vient ensuite changer cette expansion initiale de l'état sans toutefois transférer de composante le long des états ionisés $|\Phi_1^{Z=1}, t\rangle$, ces derniers ayant été exclus de l'espace actif. Il est utile de rappeler que la transformation \hat{U}_1 n'affecte pas les coefficients d'expansion mais décrit des rotations orbitales (incluant maintenant des « orbitales » du continuum d'ionisation) qui, ici, sont données plus précisément aux Eqs (4.34) et (4.35).

En principe, l'action du propagateur sur l'expression initiale de $|\psi, t\rangle$ est conduite d'une façon absolument identique à celle décrite au chapitre (3). Sur le plan opérationnel, la partition Feshbach au niveau orbitalaire entraîne quelques différences subtiles [voir les Eqs (4.34) et (4.35)] mais au final, on obtient un résultat équivalent. Par contre, dans le cadre du modèle considéré pour les fins exploratoires de cette illustration, quelques simplifications ont été introduites :

(i) Les termes de couplages $H_{1,QP}(t)$ et $H_{1,PQ}(t)$ engendrant les matrices \mathbb{M}_i de l'Eq. (4.34) ne retiennent que l'interaction dipolaire entre l'électron et le champ et ignorent, identiquement à ce qui avait été fait à la section précédente, les couplages non-radiatifs, c'est-à-dire que $H_{QP}(t)$, notamment, est identifié avec

$$\hat{Q}\hat{H}_1(t)\hat{P} \simeq \sum_{i=1}^{n_e} \vec{r}_i \cdot \vec{\varepsilon} E(t). \quad (4.39)$$

et similairement pour $H_{1,PQ}(t)$.

(ii) La représentation de \hat{U}_{PP} est plus délicate car son générateur n'est pas aisément représentable dans une base d'ondes planes. Ce ne serait pas le cas si une représentation L^2 des états du continuum (pour laquelle ces simplifications ne seraient pas nécessaires) avait été employée. Ici, on traduit l'effet du propagateur dans le sous-espace externe en traitant chaque ligne du bloc P de la matrice \mathbb{L} comme un paquet d'ondes à propager par une méthode de type grille, utilisant un algorithme *split-operator* et en identifiant $H_{1,PP}(t)$ avec

$$\hat{H}_{1,PP}(t) \simeq \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\nabla_i^2}{2} + \vec{r}_i \cdot \vec{\varepsilon} E(t) \quad (4.40)$$

L'effet de \hat{U}_{QQ} , quant à lui, est traité en considérant toutes les contributions à l'Hamiltonien monoélectronique $\hat{H}_{1,QQ}(t)$.

(iii) Pour des considérations analogues à celles du point précédent, la transformation des intégrales biélectroniques (3.60) est tronquée aux orbitales actives (plus précisément aux orbitales liées). Cela correspond à poser

$$g_{rstu} = 0, \quad \forall r, s, t \text{ ou } u < n_q \quad (4.41)$$

En d'autres mots la corrélation électronique est négligée pour toute paire d'orbitales impliquant au moins un état du continuum. De même, la transformation des intégrales monoélectroniques est cohérente avec les deux points énoncés ci-haut. Plus précisément, on utilise l'identification suivante pour les éléments impliquant au moins une orbitale du continuum

$$\begin{aligned} h_{r,k}^{(0)}(t) &= \langle \varphi_i, 0 | \hat{H}_1(t) | \chi_k, 0 \rangle \\ &\simeq \langle \varphi_i, 0 | \vec{r} | \chi_k, 0 \rangle \end{aligned} \quad (4.42)$$

ce qui, en somme, ne diffère pas énormément des approximations qui avaient été introduites à la section (4.1).

Les orbitales actives $\varphi_i(t)$, initialement au caractère strictement lié, évoluent et acquièrent une composante non-nulle le long des ondes planes orthogonalisées, par le biais de l'action de l'opérateur $\hat{U}_1(t, 0)$ selon les modalités décrites ci-haut. Il est donc possible d'envisager des transitions vers les états ionisés que l'on définit en termes des orbitales non-déformées et ce même si on a choisi de ne pas inclure ces CSFs dans l'espace actif. En d'autres mots, cette restriction de l'espace actif des configurations n'implique pas pour autant qu'une projection du type $\langle \Phi_1^{Z=1}(k), t = 0 | \psi, t \rangle$ soit nulle.

Par exemple, on trouve un bloc d'états caractérisant la configuration électronique fondamentale du premier ion LiH^+ $\Phi_1^{Z=1}(k)$ dont l'énergie varie de façon continue (évidemment discrétisée en n_p points) selon la valeur de k . La composante $A_1^{Z=1}(k)$ associée à chacun de ces états s'écrit, rappelant l'Eq (3.64)

$$A_1^{Z=1}(k, t) = \langle \Phi_1^{Z=1}(k) | \Psi, t \rangle \quad (4.43)$$

$$= \sum_{I=1}^6 c_I(t) \underbrace{\langle \Phi_1^{Z=1}(k) | \Phi_I^{Z=0}, t \rangle}_{f_{1I}(k, t)} \quad (4.44)$$

Pour expliciter davantage cette quantité, il est impératif de connaître les six fonctions de transformations dépendantes du temps $f_{1I}(k, t)$

$$f_{1I}(k, t) = \sum_{rstu=1}^{n_q+n_p} T_I(r, s, t, u) G_{1,k}^{Z=1}(r, s, t, u) \quad (4.45)$$

où les constantes $G_{1,k}^{Z=1}(r, s, t, u)$ sont simplement les coefficients d'expansion du CSF $\Phi_1^{Z=1}$ en termes des déterminants de Slater $|\varphi_{r\alpha}(0)\varphi_{s\beta}(0)\varphi_{t\alpha}(0)\varphi_{u\beta}(0)|$ et ne sont calculées qu'une seule fois. Une séquence d'index $\{r, s, t, u\}$ correspond à un schéma d'occupation des $N_{\text{Orb}} = n_q + n_p$ orbitales par les quatre électrons où l'ordre importe, relativement à la symétrie d'échange des fermions. En cohérence avec les définitions des CSFs données à l'équation (4.37a), les poids $G_{1,k}^{Z=1}$ sont nuls pour toute valeur de la séquence $\{r, s, t, u\}$ à l'exception de

$$\begin{aligned} G_{1,k}^{Z=1}(1, 1, 2, \kappa) &= G_{1,k}^{Z=1}(1, 1, \kappa, 2) = G_{1,k}^{Z=1}(\kappa, 2, 1, 1) = G_{1,k}^{Z=1}(2, \kappa, 1, 1) = \\ &- G_{1,k}^{Z=1}(1, 2, \kappa, 1) = -G_{1,k}^{Z=1}(2, 1, 1, \kappa) = -G_{1,k}^{Z=1}(1, \kappa, 2, 1) = -G_{1,k}^{Z=1}(\kappa, 1, 1, 2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

où on rappelle que $\kappa = n_q + k$ est un index orbitalaire global associé à l'onde plane φ_k . Les fonctions $T_I(r, s, t, u)$, elles, varient avec le temps. Elles sont de la forme générale

$$T_I(i, j, k, l) = \frac{1}{4} \sum_{rstu}^{N_{Orb}} \mathbb{L}_{i,r} \mathbb{L}_{j,s} \mathbb{L}_{k,t} \mathbb{L}_{l,u} G_I^{Z=0}(r, s, t, u) \quad (4.47)$$

En d'autres mots, elles s'expriment directement en termes de la matrice $\mathbb{L}(t)$ exprimant l'effet cumulatif des rotations orbitalaires gouvernées par \hat{U}_1 , le propagateur de la partie monoélectronique. Les coefficients $G_I^{Z=0}(r, s, t, u)$ désignent les poids relatifs de l'expansion en déterminants de Slater des CSFs Φ_I inclus dans l'espace actifs [ici ceux de la molécule neutre seulement, c'est-à-dire les six $\Phi_I^{Z=0}$ des Eqs (4.36a)]. À l'instar des constantes $G_{I,k}^{Z=1}(r, s, t, u)$, ces coefficients peuvent être déduits des définitions données en (4.36a). Par exemple, les poids $G_1^{Z=0}(r, s, t, u)$ sont nuls pour toute séquence $\{r, s, t, u\}$ sauf pour

$$G_1^{Z=0}(1, 1, 2, 2) = G_1^{Z=0}(2, 2, 1, 1) = -G_1^{Z=0}(1, 2, 2, 1) = -G_1^{Z=0}(2, 1, 1, 2) = 1 \quad (4.48)$$

de sorte que la transformation T_1 s'écrit

$$T_1(i, j, k, l) = \frac{1}{4} (\mathbb{U}_{1,i}^* \mathbb{U}_{1,j}^* \mathbb{U}_{2,k}^* \mathbb{U}_{2,l}^* + \mathbb{U}_{2,i}^* \mathbb{U}_{2,j}^* \mathbb{U}_{1,k}^* \mathbb{U}_{1,l}^* - \mathbb{U}_{1,i}^* \mathbb{U}_{2,j}^* \mathbb{U}_{2,k}^* \mathbb{U}_{1,l}^* - \mathbb{U}_{2,i}^* \mathbb{U}_{1,j}^* \mathbb{U}_{1,k}^* \mathbb{U}_{2,l}^*)$$

et ainsi de suite pour les cinq autres transformations.

La probabilité d'ionisation simple de la molécule $P_1^{Z=1}(t)$ menant au premier ion LiH^+ dans son état fondamental est obtenue par l'intégration (en pratique, la somme discrétisée), de façon incohérente, des amplitudes précédemment définies $A_1^{Z=1}(k, t)$:

$$P_1^{Z=1}(t) = \int |A_1^{Z=1}(k, t)|^2 dk \quad (4.49)$$

Il en va de même pour les autres canaux d'ionisation. La somme des probabilités distinctes $P_I^{Z=1}(t)$ de chaque canal correspond à la probabilité $P_1(t)$ d'ionisation simple totale, sans égard à l'énergie du photoélectron éjecté. Introduisons ensuite $P_{\text{Bound}}(t)$, la probabilité totale de garder la molécule dans un des états liés qui est tout simplement

$$P_{\text{Bound}}(t) = \sum_{I=1}^6 |\tilde{c}_I(t)|^2 \quad (4.50)$$

Alors, la probabilité totale d'ionisation P_{Tot} , incluant tous les processus d'ionisation multiple, peut s'exprimer $1 - P_{\text{Bound}}(t)$. Les probabilités d'ionisation double et des autres ionisations successives peuvent être déconvoluées en suivant un raisonnement analogue à ce qui a été présenté précédemment (voir annexe D pour plus de détails à ce sujet).

4.2.3 Résultats des simulations

Le cas d'une molécule LiH en interaction avec un champ laser pulsé d'une durée de quelques cycles optiques a été considéré à géométrie fixée. La distance de liaison a été posée à $3 a_0$ et l'axe de polarisation du champ électrique placé parallèlement à l'axe moléculaire. Les états du continuum ont été développés en utilisant 256 ondes planes le long de cet axe échantillonnant des valeurs du nombre d'onde k_x de $-6.7 a_0^{-1}$ à $6.7 a_0^{-1}$. Cela correspond à une grille spatiale couvrant $60 a_0$ de part et d'autre du centre de la molécule. Le champ laser dirigeant la dynamique électronique subséquente est de la forme

$$E(t) = E_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{2L}\right) \sin(\omega t + \delta), \quad \forall t \in \{0, 2L\} \quad (4.51)$$

où E_0 et ω sont respectivement la force et la fréquence centrale du champ électrique externe, δ est la phase relative à la modulation de l'enveloppe du champ (CEP) et L est la durée de l'excitation définie par la largeur à mi-hauteur.

L'intégration numérique de l'équation de Schrödinger a été conduite en utilisant un intervalle temporel d'au plus $1.6 \times 10^{-3} E_h/\hbar$ (ou unités atomiques de temps). Les résultats présentés ci-bas ont considéré une valeur d'éclairement fixée à 8.77×10^{13} W/cm² avec différentes valeurs de fréquence de l'onde porteuse pour une durée L correspondant à trois périodes optiques et la CEP posée à $\delta = 0$. De façon semblable à ce qui a été présenté dans les sections précédentes, la dynamique a été initiée à partir de l'état fondamental du système sans champ, obtenu par diagonalisation de l'Hamiltonien électronique total dans la base des 6 CSFs de la molécule neutre.

Le premier cas considéré est celui d'une excitation dont la fréquence centrale correspond à l'énergie d'un photon de 128 eV. Cela concorde avec l'énergie ε_1 de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie φ_1 . L'énergie d'un tel photon est bien au-delà de la limite d'ionisation expérimentale de LiH (voir les comparaisons rapportées en [125]) et est donc susceptible d'engendrer une ionisation très violente de cette molécule. Cette valeur d'énergie coïncide approximativement avec le potentiel d'ionisation de l'atome chargé Li^{2+} (calculable exactement à partir de la formule de Bohr [126]), ce qui n'est pas surprenant puisque la composition LCAO de φ_1 révèle que cette orbitale moléculaire est essentiellement dominée par la contribution de l'orbitale atomique $1s$ du lithium, ce que l'on voit aisément en inspectant le tracé des distributions de probabilités des trois orbitales actives le long de l'axe internucléaire à la figure (4.9).

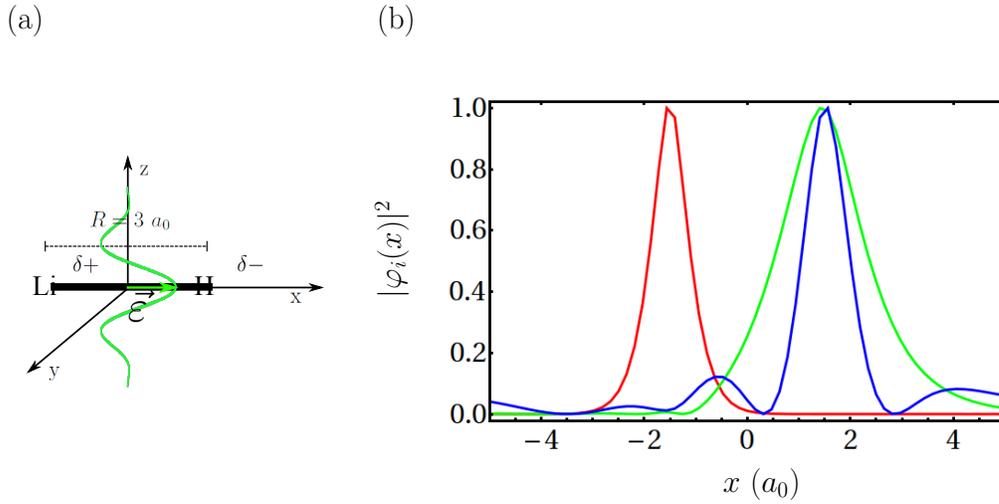


FIGURE 4.9 – (a) Système d’axes utilisé pour les simulations : La molécule LiH est alignée le long de l’axe x , le champ électrique polarisé perpendiculairement à l’axe moléculaire est dit positif lorsqu’il pointe en direction du proton. (b) Distributions de densité de probabilité pour les trois orbitales moléculaires en absence du champ prises le long de l’axe x : La courbe rouge, verte et bleue désignent respectivement φ_1 , φ_2 et φ_3 .

Les résultats des simulations obtenus pour une fréquence centrale correspondant à une énergie photonique de 128 eV sont affichés à la figure (4.10) ; l’impulsion laser excitatrice étant représentée au panneau (a). Le panneau (b) montre la variation au cours du temps de la composante principale $|\tilde{c}_1(t)|^2$ du paquet d’onde électronique, initialement dominé par l’état de configuration $\Phi_1^{Z=0}$. On remarque une chute graduelle de la population de cet état atteignant approximativement 5 %. Cela témoigne de l’excitation du système qui évolue vers un état excité. La variation temporelle de la deuxième composante la plus importante, au temps initial, est représentée au panneau (c). On remarque qu’ici aussi, la population marque essentiellement une diminution, quoique passablement caractérisée par des augmentations ponctuelles indiquant l’intervention de transitions au sein des états neutres de la molécule.

Le panneau (d) présente les probabilités de quelques processus d’ionisation de LiH en fonction du temps. La courbe en vert correspond à la probabilité totale d’ionisation P_{Tot} , sommée sur tous les canaux d’ionisation, simples et multiples. La courbe en bleu affiche la probabilité totale d’ionisation simple P_1 . On remarque qu’il y a une faible différence entre les deux courbes ce qui indique que le processus d’ionisation majori-

taire qui est observé est l'ionisation simple. Des calculs préliminaires ont montré que l'importance de la probabilité d'ionisation multiple gagnait de l'ampleur si l'intensité de l'impulsion laser était augmentée. Ce résultat indique que, dans le régime d'intensité considéré, le choix de se concentrer à l'examen de la première ionisation seule était raisonnable.

Finalement, les courbes en noir et en rouge représentent les probabilités associées aux deux principaux canaux d'ionisation simple : en noir, celui associé à la production d'un ion LiH^+ dans son état fondamental $\Phi_1^{Z=1}$; en rouge, à l'ionisation d'un électron de coeur pour produire LiH^+ dans l'état de configuration $\Phi_3^{Z=1}$. On remarque que le canal qui domine la probabilité d'ionisation simple est celui caractérisé par l'arrachement d'un électron de coeur, produisant un ion dans un de ses états excités, au détriment de l'éjection d'un électron de la couche de valence qui est généralement favorisée. Ce résultat est cohérent avec ce qui est attendu dans le cas d'une excitation à grande énergie, particulièrement dans ce cas où l'énergie du photon est résonnante avec la transition d'un électron à partir de l'orbitale φ_1 vers le continuum d'ionisation.

Si on diminue l'énergie du photon à 81 eV, une valeur bien supérieure à l'énergie de l'orbitale φ_2 , l'ionisation est alors dominée par le canal menant à la formation de l'ion dans sa configuration électronique fondamentale. Cette observation peut être effectivement dégagée par inspection du panneau (d) de la figure (4.11). En outre, on remarque une participation du canal $\Phi_3^{Z=1}$, en dépit du fait que l'énergie d'un seul photon ne soit pas suffisante pour ioniser un électron de coeur. Toutefois, la majorité des transferts de population vers $\Phi_3^{Z=1}$ s'avèrent être le fruit des rotations orbitales entre φ_1 et φ_2 qui s'amenuisent lorsque le champ électrique externe s'éteint. Finalement, la probabilité d'ionisation multiple semble beaucoup chuter par rapport au calcul précédent ; les courbes affichant $P_1(t)$ et P_{Tot} sont largement indiscernables l'une de l'autre.

Analysons maintenant la situation pour une excitation à 13.6 eV, soit approximativement la différence d'énergie orbitale entre φ_2 et φ_3 . Il est donc fort prévisible que des transferts de population substantiels soient observés entre ces deux orbitales. La figure (4.12) corrobore cette intuition en affichant les composantes du paquet d'ondes les plus pertinentes en fonction du temps. Les panneaux (b) et (c) témoignent d'une dépopulation d'environ 25 % de la configuration électronique fondamentale de LiH aux dépens du premier état excité qui dépasse rapidement le poids initial de la configuration $|\varphi_1^2\varphi_3^2|$ ($\Phi_3^{Z=0}$) pour ensuite retomber à des valeurs à peu près égales.

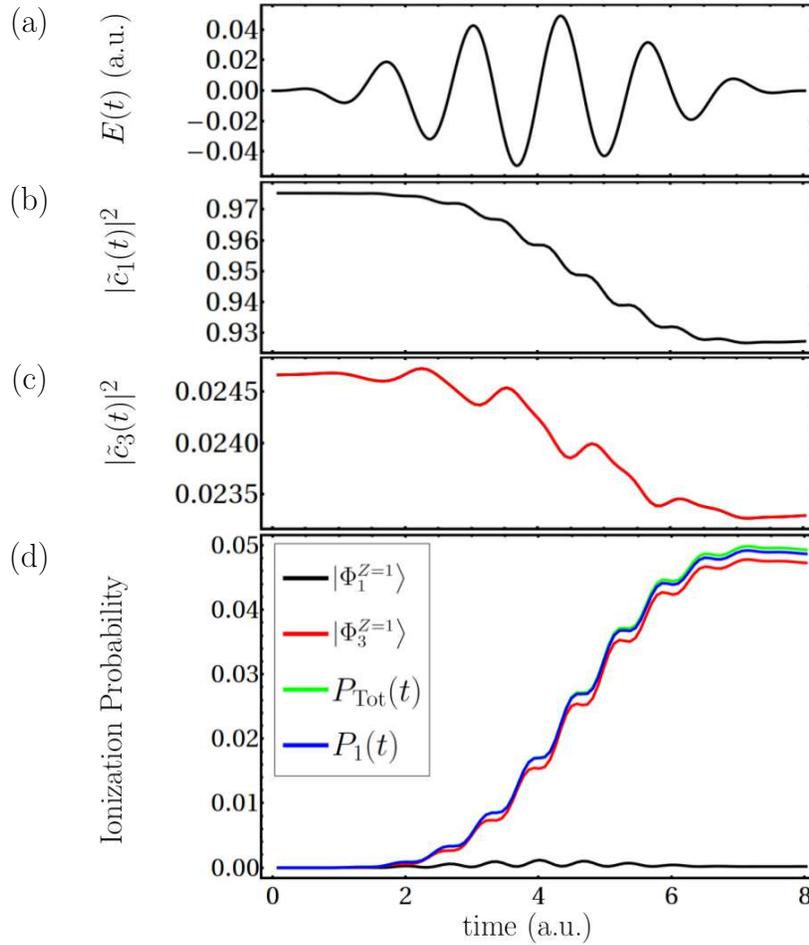


FIGURE 4.10 – Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l’effet d’un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 128 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2\rangle$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2\rangle$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d’ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d’ionisation simple conduisant à l’ion LiH^+ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH^+ dans l’état de configuration $\Phi_3^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d’ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d’ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples.

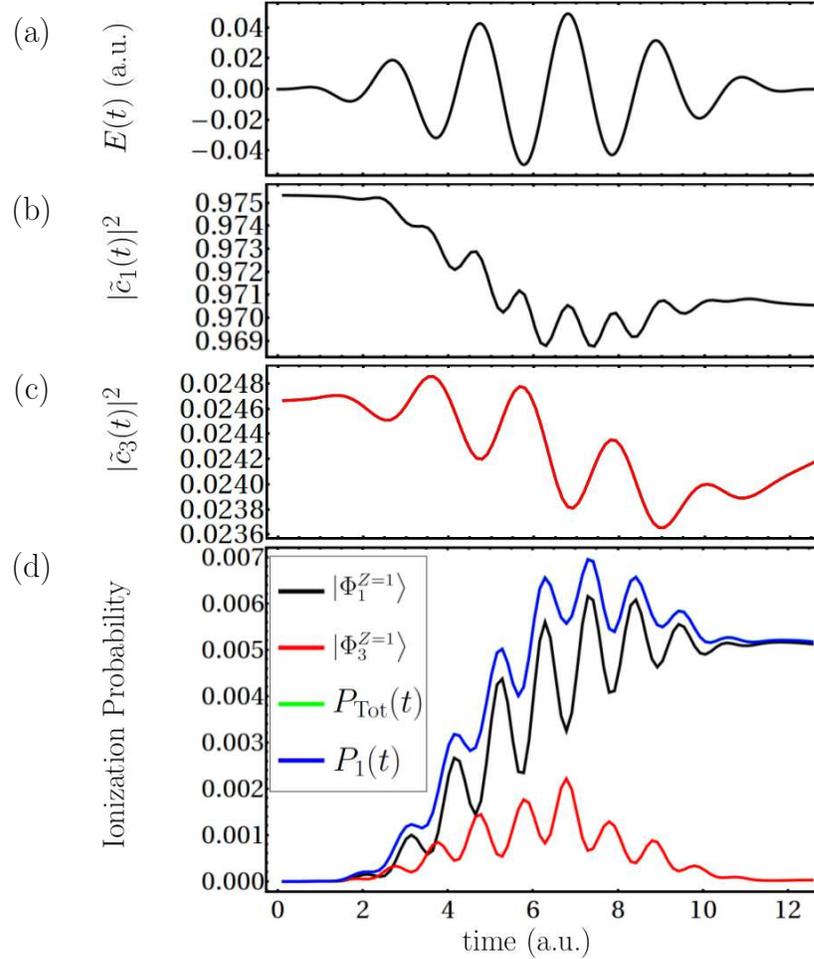


FIGURE 4.11 – Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 81 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2\rangle$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2\rangle$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d'ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d'ionisation simple conduisant à l'ion LiH^+ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH^+ dans l'état de configuration $\Phi_2^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples.

Ce basculement de la population entre φ_2 et φ_3 se manifeste également au sein des états de configuration de l'ion LiH^+ , comme on peut l'apercevoir au panneau (d). Les deux canaux principaux desquels on peut déconvoluer la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$ sont $\Phi_1^{Z=1}$ et $\Phi_2^{Z=1}$, au contraire des deux scénarios d'excitations précédents. La production d'ions LiH^+ issue de l'arrachement d'un électron de coeur apparaît marginale, ici. On forme principalement les ions dans leurs configuration électronique fondamentale, mais l'électron de valence restant peut absorber un autre photon engendrant ainsi un ion dans son premier état excité et ce de façon transitoire puisqu'on observe un échange entre les deux canaux tout-à-fait comparable à celui qui s'exerçait au sein des états de la molécule neutre.

Pour chacun des cas considérés ci-haut, il est intéressant et instructif d'examiner la composante externe (c'est-à-dire la composante P) du paquet d'ondes électronique et comment celle-ci évolue au cours du temps. À cette fin, introduisons deux types d'observables. La plus naturelle semble être la composante P des trois orbitales liées dépendantes du temps, accessible facilement par la construction de la matrice \mathbb{L} . Ainsi, le panneau (a) des figures (4.13), (4.14) et (4.15) montre ces éléments de matrice en module au carré, respectivement pour l'excitation à 128, 81 et 13.6 eV, les colonnes correspondant dans l'ordre à $\hat{P}\varphi_1(k_x, t)$, $\hat{P}\varphi_2(k_x, t)$ et $\hat{P}\varphi_3(k_x, t)$, et ce en fonction du temps.

Cette première observable a toutefois un intérêt limité puisque les orbitales ne sont pas toutes occupées en chacun des temps de l'évolution temporelle. Ainsi, on ne peut pas directement inférer l'ionisation à partir d'une orbitale donnée strictement à partir de cette information. Pour cette raison, la deuxième observable, bien que son obtention soit moins directe, possède un sens physique beaucoup plus profond et intéressant. On la désignera comme étant la densité électronique partielle dans le continuum d'ionisation $\rho_I(x, t)$ résultant de l'ionisation simple associée au canal $\Phi_I^{Z=1}$. En représentation des impulsions, cette densité partielle s'écrit

$$\tilde{\rho}_I(k_x, t) = |\langle \Phi_I(k_x) | \psi, t \rangle|^2 \quad (4.52)$$

C'est donc la distribution formée des projections (en module au carré) le long du CSF $|\Phi_I^{Z=1}(k_x)\rangle$. Dans l'espace normal, $\rho_I(x, t)$ est simplement la transformée de Fourier de cette distribution

$$\rho_I(x, t) = \left| \int \tilde{\rho}_I(k_x, t) e^{ixk_x} dk_x \right|^2 \quad (4.53)$$

Les densités électroniques partielles seront affichées, pour les trois premiers canaux d'ionisation, au panneau (b) des figures (4.13), (4.14) et (4.15).

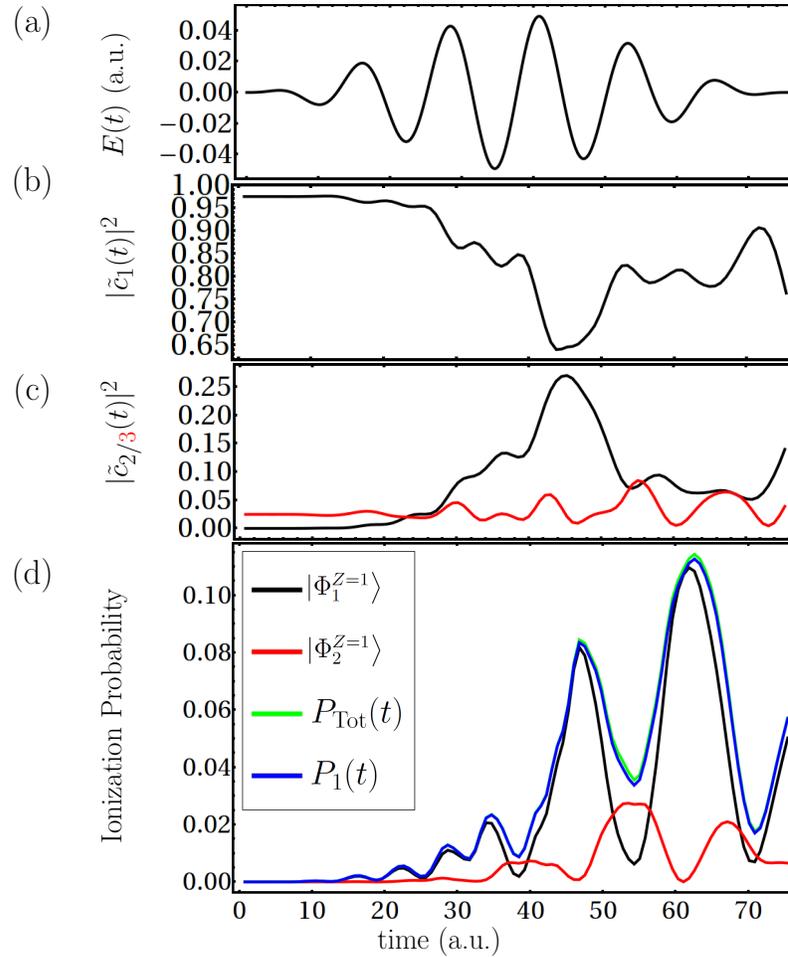


FIGURE 4.12 – Populations des différents états de configuration en fonction du temps sous l'effet d'un champ laser pulsé de fréquence centrale correspondant à une énergie de 13.6 eV, illustré au panneau (a). Les probabilités de trouver le système dans la configuration électronique $|\varphi_1^2\varphi_2^2\rangle$ et $|\varphi_1^2\varphi_3^2\rangle$ sont présentées respectivement au panneau (b) et (c). Le panneau (d) affiche les probabilités d'ionisation dans différents canaux : en noir, la probabilité d'ionisation simple conduisant à l'ion LiH^+ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH^+ dans l'état de configuration $\Phi_3^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$; en vert, la probabilité d'ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples.

Les résultats présentés à la figure (4.13) corroborent l'interprétation selon laquelle le signal d'ionisation est dominé par l'éjection d'un électron de l'orbitale φ_1 . Cela peut s'apprécier en examinant la première colonne du panneau (a) de la figure (4.13) et la troisième colonne du panneau (b). Au panneau (a), on peut remarquer une accumulation progressive et continue de composantes $\langle k_x | \varphi_1, t \rangle$ centrées autour de $k_x = 0$. Lorsque le champ électrique prend une valeur appréciable, quelques oscillations apparaissent à des valeurs élevées de $|k_x|$ pour ensuite disparaître à l'extinction du champ rappelant un profil d'excitation du type oscillations de Rabi. Ce fait semble indiquer que ces composantes éphémères sont des manifestations d'excitations vers les états de Rydbergs qui ne sont pas inclus dans la base d'orbitales de l'espace Q , mais qui sont toutefois couvertes par les états définissant le projecteur \hat{P} . Les deux autres panneaux présentent des structures au caractère beaucoup plus localisé indiquant que les transferts de population associés aux canaux impliquant les orbitales φ_2 et φ_3 sont essentiellement dominés par des processus d'excitation plutôt que par la production de photoélectrons.

Cette observation, relativement claire suite à l'inspection du panneau (a), devient beaucoup plus évidente lorsque l'évolution temporelle des trois orbitales actives est traduite en termes de densités électroniques partielles associées aux canaux d'ionisation principaux, tel que montré au panneau (b) de la figure (4.13). Les deux premières colonnes associées à des canaux d'ionisation simple où l'orbitale φ_1 demeure doublement occupée affichent une densité électronique qui demeure localisée près des centres nucléaires, laissant croire que cette densité est attribuable à la population d'états excités. Les distributions $\rho_1(x, t)$ et $\rho_2(x, t)$ sont confinées sur une distance approximativement de $3 a_0$ qui ne s'étale qu'au moment de l'extinction du champ externe. Cet étalement, attribuable à la production de photoélectrons laisse entendre que l'ionisation issue de ces deux canaux passe nécessairement par des états transitoires qui s'auto-ionisent suite à un laps de temps relativement court. La situation est dramatiquement différente pour le troisième canal (à la dernière colonne) qui est caractérisé par une augmentation continue de la densité électronique partielle et un étalement lent, indiquant le détachement de photoélectrons d'énergie cinétique faible.

La situation avec une impulsion de 81 eV présente les caractéristiques d'une physique différente. Le signal d'ionisation dominant provient de l'éjection d'électrons de l'orbitale moléculaire φ_2 . Cette interprétation s'appuie sur l'analyse du deuxième graphique du panneau (a) de la figure (4.14) qui affiche deux bandes de composantes centrées en $|k_x| = 1.75 a_0^{-1}$ marquant une accumulation continue. Cette valeur de la quantité de mouvement correspond, avec un bon accord, à l'énergie cinétique résiduelle attendue suite à l'absorption d'un photon de 81 eV à partir de l'orbitale φ_2 . On re-

marque également la présence de composantes localisées oscillant en synchronisme avec le champ externe qui sont attribuables à des excitations telles que celles évoquées au paragraphe précédent. Ces excitations expliquent les fluctuations observées pour les courbes représentant $P_1^{Z=1}(t)$ et $P_1(t)$, à la figure (4.11). En effet, le graphique illustrant la forme de $\varphi_1(t)$ est entièrement dominé par des structures caractéristiques d'excitations, montrant que les fluctuations observées pour $P_3^{Z=1}(t)$ résultent en fait des oscillations de Rabi entre divers états excités du sous-espace externe P .

Le panneau (b) de la figure (4.14) présente les distributions de densité électronique partielle pour les trois premiers canaux d'ionisation simple. Le graphique de gauche illustre la situation pour le canal d'ionisation dominant, $\Phi_1^{Z=1}$. On constate que la densité électronique partielle est largement dominée par des composantes localisées à

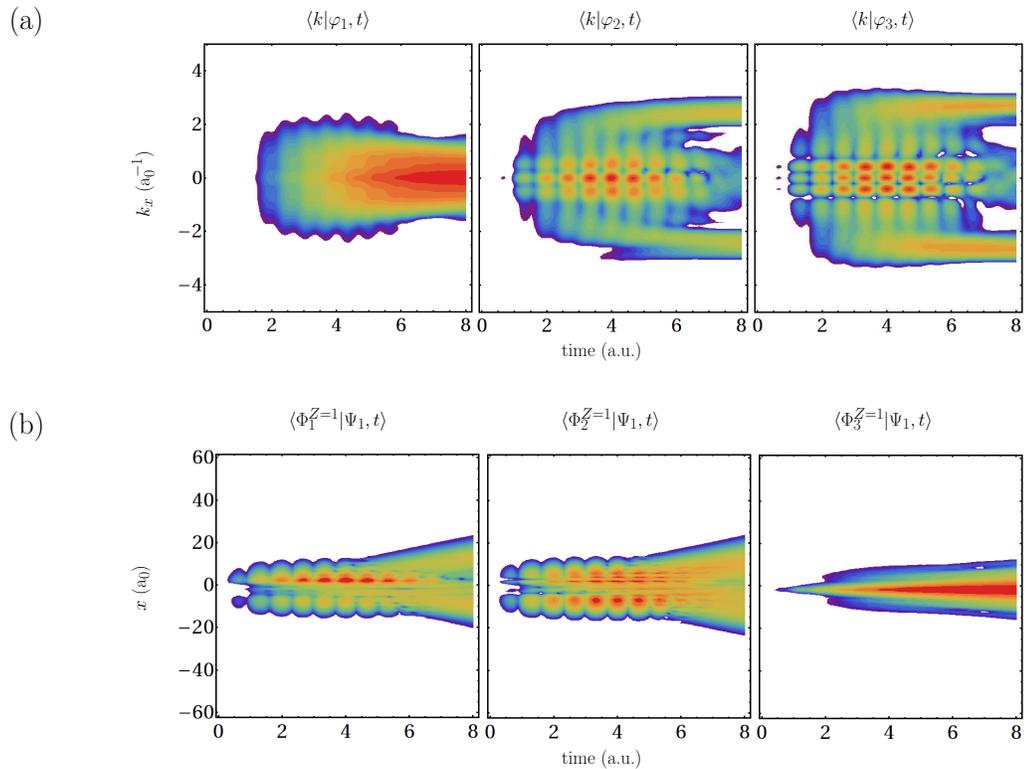


FIGURE 4.13 – Composantes externes du paquet d’ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 128 eV : (a) Composantes externes $\langle k_x | \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l’espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d’ionisation simple de LiH.

faible distances des noyaux, révélant qu'elle est issue des excitations vers des états de Rydberg. Ces composantes s'atténuent vers la fin de l'excitation pour révéler deux jets relativement diffus qui s'étendent à plus grandes distances, attribuables à un signal d'ionisation véritable. Le graphique de droite illustre la densité partielle correspondant au canal d'ionisation d'un électron de coeur ($\Phi_3^{Z=1}$). On y remarque la présence de petites stries correspondant au détachement d'électrons qui peut s'orchestrer soit par l'absorption de deux photons ou bien par l'intervention d'un état transitoire passerelle auto-ionisant. La probabilité calculée pour l'ionisation par ces processus est toutefois à des ordres de grandeur bien inférieure à celle découlant des composantes fortement localisées centrées en $x = 0$ qui représentent l'excitation vers des orbitales de haute énergie.

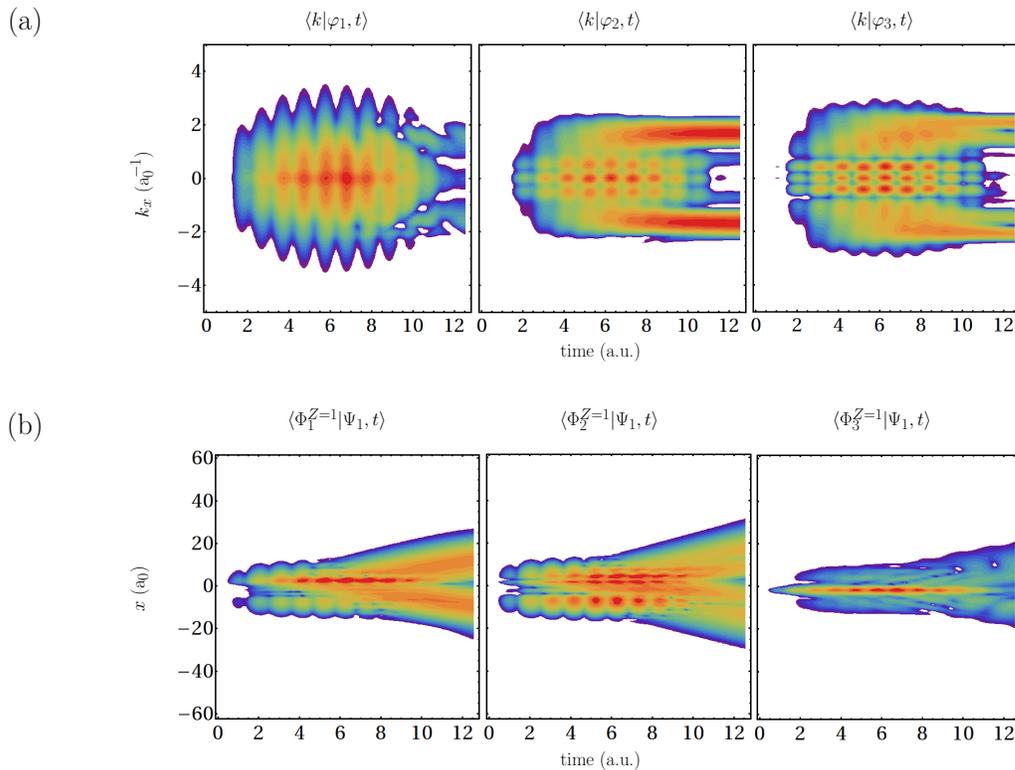


FIGURE 4.14 – Composantes externes du paquet d'ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 81 eV : Composantes externes $\langle k_x | \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l'espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH.

Finalement, les résultats obtenus à 13 eV sont groupés à la figure (4.15). L'examen du

panneau (a) semble indiquer que les trois orbitales présentent des mélanges importants avec des orbitales excitées, exclues de l'espace Q . On distingue toutefois, vers la moitié de l'impulsion, l'apparition de composantes à des faibles valeurs de $|k_x|$ qui semblent synchronisées avec les oscillations du champ électrique externe. Il est raisonnable de croire que ces composantes soient assimilables à la production de photoélectrons. La courbe de la figure (4.12) affichant la dépendance temporelle de la probabilité d'ionisation simple totale $P_1(t)$, quoique manifestement noyée dans des fluctuations issues d'oscillations de Rabi, marque une certaine persistance dont l'origine semble être ces composantes à des faibles valeurs de $|k_x|$. Le graphique de droite, correspondant à l'orbitale φ_3 , est le seul cas où ces composantes s'accumulent de façon continue, ce qui semble indiquer que cette orbitale devrait jouer un rôle important dans les configurations électroniques dominantes du signal d'ionisation véritable. Cela se manifeste également à la figure (4.12) où on a noté que l'importance du canal $\Phi_2^{Z=1}$ a surpassé celle de $\Phi_3^{Z=1}$, contrairement à la situation observée pour les deux cas d'excitation précédents.

L'analyse du panneau (b) de la figure (4.15) apporte peu de nouvelles informations si ce n'est qu'il met en exergue le caractère dominant des excitations dans le signal attribué au canal $\Phi_3^{Z=1}$. En effet, on remarque de fortes composantes centrées en $x = 0$ qui dominent largement les bouffées d'électrons diffuses formées au sein de l'impulsion. Ces dernières peuvent d'ailleurs s'observer dans les trois canaux représentés. Pour les canaux $\Phi_1^{Z=1}$ et $\Phi_2^{Z=1}$, on trouve également une importante composante diffuse près des centres nucléaires qui pourrait être attribuée à des transitions vers des états excités engendrant une polarisation forte de la molécule qui relaxe ensuite lorsque le champ électrique retourne à une plus faible valeur. Cela expliquerait l'allure des profils d'excitation qui ont été reportés au panneau (d) de la figure (4.12).

Les trois cas considérés jusqu'à maintenant correspondent à des régimes d'ionisation multiphotonique. Ce sont des cas d'excitation à haute fréquence où la voie vers la formation d'ions qui prévaut est l'absorption de quelques photons. Dans un tel cas, l'éjection de photoélectrons se fait à peu près également dans toutes les directions, tel qu'on a pu le constater aux figures (4.13), (4.14) et (4.15). Nous allons maintenant considérer un scénario à basse fréquence où le mécanisme menant à l'ionisation est l'intervention de l'effet tunnel. Dans le régime tunnel, il faut un nombre beaucoup plus élevé de photons pour arracher un électron ce qui rend la probabilité d'un tel événement bien plus infime. Ainsi, celle-ci décroît exponentiellement avec la force du champ électrique appliqué. En corrolaire, la production de photoélectrons s'effectue essentiellement au voisinage d'un des maxima du laser, donc à des moments très précis de l'évolution temporelle. Cette connaissance précise de l'amorçage de la dynamique permet, en outre, l'utilisation des

paquets d'ondes électroniques libérés comme outil d'imagerie dynamique moléculaire, tel que discuté au chapitre 5.

À cette fin, nous allons examiner le cas d'une excitation induite par une forme de champ électrique plus réaliste, soit celle correspondant à un laser Ti-Saphir dont la longueur d'onde centrale se situe approximativement à 800 nm, soit une énergie de 1.5 eV, bien en deçà de l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la molécule LiH. Les oscillations d'un tel champ de force sont beaucoup plus lentes que pour les cas qui avaient été considérés précédemment. En conséquence, lorsqu'un électron est relâché dans le continuum, il ressent un champ électrique qui pointe beaucoup plus longtemps dans une direction unique ce qui a pour effet de l'accélérer davantage dans cette même direction. Alors, en régime tunnel, les photoélectrons peuvent être mesurés

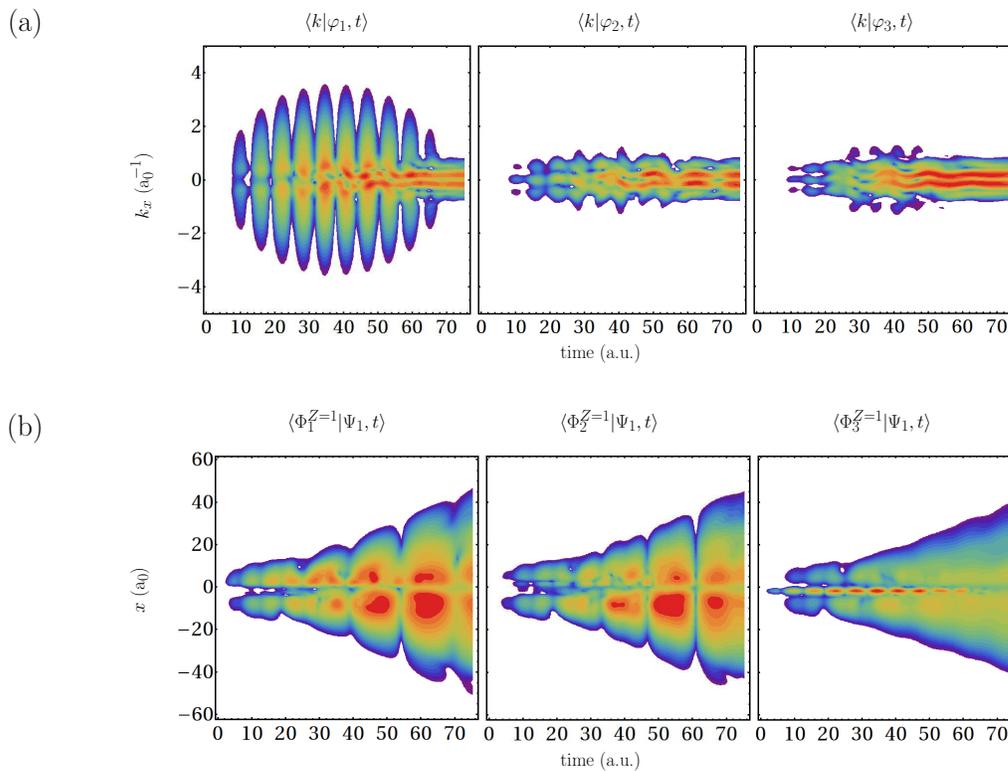


FIGURE 4.15 – Composantes externes du paquet d'ondes électronique dirigé par une impulsion laser de 13 eV : Composantes externes $\langle k_x | \varphi_i, t \rangle$ en module au carré des orbitales moléculaires dépendantes du temps incluses dans l'espace actif. (b) Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH.

à des énergies bien plus grandes et on note un caractère plus sélectif quant à leur direction d'éjection. Ce dernier effet donne lieu à une possibilité de contrôle de la direction d'éjection des électrons que nous allons examiner pour le cas de la molécule LiH qui s'avère, en outre, intéressant en raison de la présence d'un dipole électrique permanent au sein de cette molécule. Ce dernier peut entrer en compétition avec le champ externe et engendrer des effets intrigants qui pourront s'observer en faisant varier la valeur de la phase absolue δ de l'impulsion excitatrice.

Puisque l'excursion des électrons dans le continuum est plus grande, une grille différente de celle des calculs précédents a été choisie. La région spatiale couvre maintenant $400 a_0$ de part et d'autre de l'origine (sur l'axe x) et est échantillonnée par 1024 ondes planes prises sur l'axe principal de la molécule. Cela correspond, dans l'espace réciproque, à une gamme de valeurs pour le vecteur d'onde k_x de $-4.0 a_0^{-1}$ à $4.0 a_0^{-1}$. La propagation utilise un pas de temps adapté à la fréquence d'excitation fixé, ici, à $9.4 \times 10^{-3} E_h/\hbar$, soit légèrement plus long que pour les calculs à haute fréquence, mais suffisamment court pour que la dynamique soit convergée. L'impulsion excitatrice utilisée est de la même forme que celle donnée à l'équation (4.51), avec L correspondant également à trois périodes optiques du champ 800 nm et l'intensité prend la même valeur que celle des trois scénarios précédents. Ici, nous allons considérer quatre valeurs de la phase absolue δ et analyser l'effet entraîné sur les profils d'ionisation et d'excitation ainsi que sur les densité d'électrons éjectés, particulièrement la direction et l'amplitude de cette dernière.

Pour une excitation à aussi basse fréquence, on observe très peu de transferts de population entre les CFSs de la molécule neutre. Il ne sera donc pas très intéressant de montrer ces quantités, c'est-à-dire ses différentes composantes $|c_I(t)|^2$. Il s'exerce malgré tout une certaine déplétion de la configuration électronique fondamentale, lorsque le champ électrique est présent, qui semble s'inverser en grande partie, à la fin de l'excitation. Cette dépopulation se fait au profit des CSFs du premier ion et tout porte à croire que les excitations vers des orbitales liées excitées (confondues avec des orbitales du continuum dans le modèle, tel que discuté en première partie de ce chapitre) y jouent un rôle dominant. Le panneau (a) de la figure (4.16) permet de constater ce transfert de population éphémère vers les états de LiH^+ pour $\delta = 0$. Les panneaux (b) à (d) présentent les mêmes quantités pour les cas où la phase δ vaut respectivement $\pi/2$, π , et $3\pi/2$. On remarque que la courbe représentant la probabilité totale d'ionisation, après avoir connu des oscillations assez fortes, retrouve une valeur quasi nulle (du moins en apparence à l'échelle du graphique), en fin de propagation.

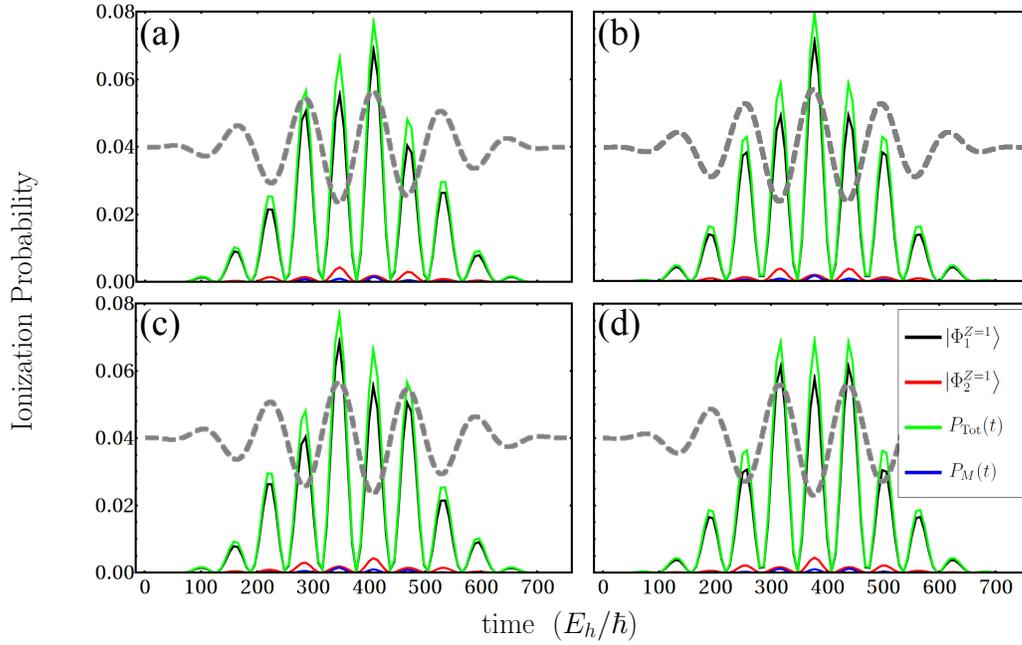


FIGURE 4.16 – Populations de quelques états de configuration de LiH^+ en fonction du temps sous l’effet d’un champ laser pulsé d’intensité $8.77 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et de fréquence centrale correspondant à une énergie de 1.5 eV, avec $\delta = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ illustrés respectivement aux panneaux (a), (b), (c) et (d). La courbe en noir correspond au canal d’ionisation associé à la formation de l’ion LiH^+ dans son état fondamental ; en rouge, celle conduisant à LiH^+ dans l’état de configuration $\Phi_2^{Z=1}$; en bleu, la probabilité d’ionisation multiple totale $P_m(t)$ définie par $P_{\text{Tot}}(t) - P_1(t)$; en vert, la probabilité d’ionisation totale P_{Tot} , incluant les ionisations multiples. La forme du champ est indiquée en trait pointillé sur chaque panneau.

L’état de configuration fondamental de LiH^+ ($\Phi_1^{Z=1}$) est celui vers lequel s’exerce le plus grand transfert de population ; il est responsable de la plus grande partie de la probabilité d’ionisation simple $P_1(t)$ (qui n’est pas montrée). Les deux CSFs suivants ($\Phi_2^{Z=1}$ et $\Phi_3^{Z=1}$) sont d’une importance approximativement un ordre de grandeur plus bas et assez comparable l’une par rapport à l’autre. La figure (4.16) ne montre que la courbe correspondant à $\Phi_2^{Z=1}$. Tout comme pour les cas considérant d’autres conditions d’excitation étudiés précédemment, la probabilité d’ionisation multiple $P_M = P_{\text{Tot}}(t) - P_1(t)$ est faible. Pour mieux apprécier la différence entre la probabilité d’ionisation totale P_{Tot} et la probabilité d’ionisation simple $P_1(t)$, la figure (4.16) présente la différence entre ces deux quantités correspondant à la courbe en bleu, la courbe en vert représentant l’ionisation totale incluant tous les canaux. Évidemment, on rappelle que les transferts de population observés vers ces CSFs ne correspondent pas entièrement à des

processus d'ionisation authentiques, mais aussi à des excitations vers des orbitales de haute énergie. Le degré d'ionisation véritable pour chacun des canaux est difficilement déconvolué, ici, sans augmentation de la taille de la base d'orbitales liées. Nous pouvons toutefois avoir une information pertinente à l'examen des graphiques de densité électronique partielle pour les trois canaux d'ionisation simple.

La figure (4.17) s'attarde au cas $\delta = 0$ et présente ces quantités pour les canaux $\Phi_1^{Z=1}$ à $\Phi_3^{Z=1}$, respectivement aux panneaux (a) à (c). Le premier constat, à l'inspection des trois graphiques est leur très grande similitude, particulièrement pour les faibles valeurs de $|x|$. Dans tous les canaux, on peut remarquer une forte dominance de structures près des centres nucléaires décrivant la densité électronique dans des états excités de la molécule. On note une formidable asymétrie indiquant une polarisation oscillant en synchronisme avec le champ externe de part et d'autre de la molécule. Le caractère dominant de ces excitations empêche de voir la véritable probabilité d'ionisation dans les courbes de la figure (4.16). Les graphiques montrant la densité électronique partielle, eux, permettent de constater la présence d'un signal clair, quoique plus faible de plusieurs ordres de grandeur, qui peut être interprété comme une manifestation véritable des processus d'ionisation de la molécule correspondants.

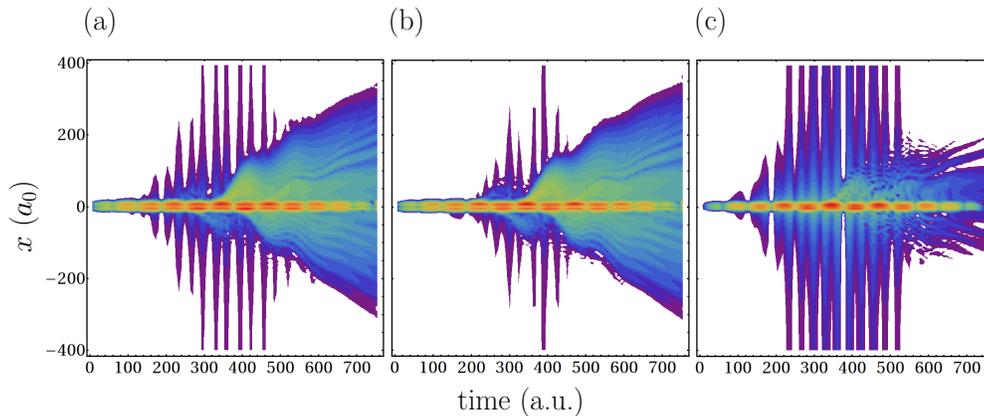


FIGURE 4.17 – Distributions spatiales de la densité électronique en fonction du temps dans les trois premiers canaux d'ionisation simple de LiH, respectivement aux panneaux (a), (b) et (c). Les conditions d'excitation sont les mêmes qu'à la figure (4.16), [panneau (a)].

Le deux premiers canaux semblent être ceux où l'ionisation se produit le plus tôt, c'est-à-dire à partir d'environ $250 E_h/\hbar$. Dans le troisième canal, il semble que l'on ne

puisse pas relever un signal substantiel avant $t = 350 E_h/\hbar$, soit approximativement une période optique plus tard. Cette observation s'explique par le fait que, pour engendrer un ion LiH^+ dans la configuration $\Phi_3^{Z=1}$, il faut arracher un électron de coeur qui est plus fortement lié aux noyaux de la molécule. Or la force du champ électrique externe ne semble pas suffisamment réduire la barrière à l'ionisation des niveaux d'énergie les plus bas et ce jusqu'à la fin de la troisième période optique de l'onde porteuse, c'est-à-dire près du maximum de l'enveloppe de modulation de l'intensité où l'ionisation devient appréciable. Outre cette différence illustrant un effet physique intéressant, les oscillations des trajectoires électroniques sont très similaires entre chacun des canaux. On remarque deux ou trois groupes de trajectoires marquées par des recollisions qui reproduisent fidèlement les prévisions du modèle classique (voir annexe C pour plus de détails).

L'effet de la variation de la phase absolue δ sera maintenant examiné en étudiant les changements de la densité électronique partielle à grandes distances $|x|$ dans le canal d'ionisation simple $\Phi_1^{Z=1}$. La figure (4.18) présente les résultats calculés avec un champ de même fréquence et de même intensité que pour la figure (4.16) en considérant quatre valeurs de la CEP : $\delta = 0, \pi/2, \pi$ et $3\pi/2$, correspondant respectivement aux panneaux (a) à (d). Dans un premier examen de la figure (4.18), on constate que l'émission de photoélectrons vers la direction positive ($x > 0$) est favorisée par rapport à l'émission dans l'autre direction. Ce constat peut être mis en lumière par l'examen deux-à-deux des panneaux (a) et (c) puis (b) et (d) correspondant à des situations d'inversion du signe du champ électrique externe (donc de la direction vers laquelle celui-ci pointe).

Les panneaux (a) et (c) présentent les résultats obtenus avec une excitation dont le profil est anti-symétrique par rapport au temps moyen de la propagation. L'impulsion correspondante possède deux extrema d'amplitude égale, mais opposés en signe. Les deux temps correspondants ($\simeq 360E_h/\hbar$ et $\simeq 420E_h/\hbar$) affichent les plus grandes probabilités d'éjection de photoélectrons. Le maximum local précédent (vers $\simeq 300E_h/\hbar$) donne lieu, lui aussi, à une contribution significative du signal d'ionisation. On remarque à ce moment, au panneau (a), que le champ positif donne lieu à une bouffée d'électrons en direction des x négatifs bien moins significative que celle produite au même moment dans la direction opposée, au panneau (c). Il s'agit d'une première observation appuyant l'affirmation voulant que l'émission de photoélectrons vers la direction positive ($x > 0$) soit favorisée par rapport à l'émission dans l'autre direction.

Les panneaux (b) et (d) dépeignent une situation d'excitation avec un profil symé-

trique par rapport au temps mitoyen de la propagation. Dans un tel cas, la forme du champ laser ne présente qu'un seul maximum global qui coïncide exactement avec le maximum de l'enveloppe de modulation de l'intensité, en $t \simeq 400 E_h/\hbar$. On remarque, ici encore, quoique ce soit plus subtil, que la bouffée libérée lorsque le champ est négatif [au panneau (d)] est plus importante que celle générée à même force du champ externe dans la direction opposée, au panneau (b). Un effet plus remarquable est également observé une période optique plus tôt (en $t \simeq 260 E_h/\hbar$). Au panneau (d), une éjection de photoélectrons est observée dans la direction des x positifs (d'ailleurs comparable en importance à celle du demi-cycle suivant pour une force du champ électrique bien plus grande) alors que, au panneau (b), aucune contribution significative n'est apportée en ce même instant.

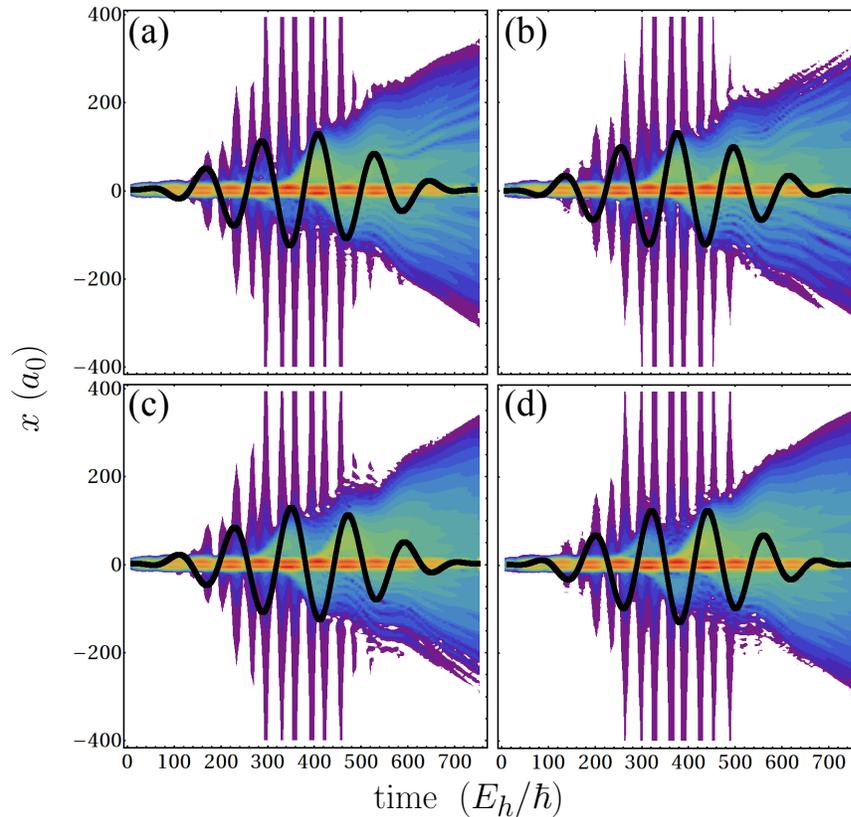


FIGURE 4.18 – Distributions spatiales de la densité électronique partielle en fonction du temps dans le canal d'ionisation simple de LiH conduisant à l'ion dans sa configuration électronique fondamentale. Les panneaux (a) à (d) correspondent respectivement à $\delta = 0, \pi/2, \pi$ et $3\pi/2$ pour une impulsion de même fréquence centrale et de même intensité qu'à la figure (4.16). La forme du champ externe a été tracée en noir (en unités arbitraires), pour fins d'interprétation.

Prises ensemble, ces observations corroborent la thèse d'une préférence du système pour l'éjection d'électrons vers la direction des $x > 0$, c'est-à-dire, du côté de l'atome d'hydrogène. Évidemment, la force du laser est amplement suffisante pour renverser cette préférence : l'électron va bien là où le champ électrique le conduit, de fait un signal d'ionisation significatif est observé dans les deux directions, mais une différence non marginale est observée dans leur importance relative. Ce fait n'est absolument pas étonnant puisqu'il a été reporté à plusieurs occasions pour des systèmes moléculaires asymétriques (voir notamment [127], [128] et les références s'y trouvant). Il existe deux mécanismes antagonistes susceptibles d'entraîner une préférence directionnelle de la production de photoélectrons. Il est très difficile de déterminer autrement que par une approche empirique lequel sera dominant pour un système donné.

Le premier mécanisme est appelé effet Stark. Il décrit l'interaction d'un champ électrique externe avec celui issu d'une distribution électronique asymétrique et l'effet de cette interaction sur l'énergie correspondant à cette distribution, sur l'énergie orbitale dans le cas qui nous intéresse. Lorsque le dipole associé à une orbitale moléculaire donnée pointe dans la même direction que le champ électrique externe, l'énergie orbitale décroît (ce qui augmente le potentiel d'ionisation effectif) et le taux d'ionisation par effet tunnel diminue (le temps requis pour que l'électron traverse le « tunnel » augmente) [128]. D'après ce mécanisme, l'ionisation est donc favorisée lorsque l'électron va dans la direction du dipole, c'est-à-dire lorsque que le champ électrique pointe en direction inverse du dipole électrique.

Le deuxième effet qui entre en jeu, simultanément avec l'effet Stark, est l'influence de la forme des orbitales qui induit naturellement une orientation préférentielle pour l'ionisation d'un électron du système à partir d'une orbitale donnée [129]. Essentiellement, l'ionisation est favorisée dans les directions correspondant aux lobes de l'orbitale moléculaire considérée (c'est-à-dire là où la fonction d'onde orbitale est localisée) et atténuée dans les directions coïncidant avec les plans nodaux de celle-ci, par un simple phénomène d'interférence. C'est cet effet de suppression de l'ionisation [130], [131], [132] qui a, entre autres, justifié l'élaboration des adaptations de la théorie ADK [29] à des systèmes moléculaires, la théorie MO-ADK [133].

Dans le cas des calculs qui sont présentés ici, il semble que c'est le deuxième effet qui emporte, du moins dans le cadre des approximations qui sont admises. La préférence de l'ionisation de LiH a été constatée pour la HOMO dans la direction de l'atome H.

La fonction d'onde orbitalaire de la HOMO de LiH est essentiellement dominée par la contribution de l'orbitale atomique $1s$ de l'hydrogène. Les photoélectrons qui sont produit via ce canal d'ionisation proviennent non seulement de l'atome d'hydrogène, mais ils sont également éjectés plus facilement dans cette direction ($x > 0$) que vers celle de l'atome de lithium.

Un tel comportement est en opposition par rapport à celui qui est attendu en vertu de l'effet Stark : le dipole associé à la HOMO pointant vers l'atome de lithium, une éjection d'électrons vers les coordonnées positives signifie un champ électrique externe négatif (dans notre choix de système d'axes) donc colinéaire avec le dipole électrique, ce qui en principe stabiliserait les électrons de la HOMO pour cette orientation du champ. Évidemment cet effet doit jouer un rôle, mais il semble que la forme de l'orbitale domine la dynamique d'ionisation dans le cadre du modèle considéré et pour les conditions d'excitation qui ont été utilisées.

4.2.4 Conclusion et perspectives

Cet exemple de l'ionisation de LiH par un laser pulsé de longueur d'onde centrale de 800 nm illustre de façon éloquentes les deux grandes écoles de pensée du contrôle quantique des processus moléculaires [134], [135], ici, du mouvement électronique dans les molécules par des champs laser intenses. Le contrôle actif est assuré par le façonnage du champ électrique externe. En modifiant des paramètres tels que la phase δ de l'onde porteuse relative à la modulation de l'enveloppe, on a pu notamment contrôler activement la direction d'éjection des photoélectrons à un instant donné. En outre, l'étude des différents scénarios d'excitation a permis de tirer beaucoup d'informations sur la structure et la dynamique du système. On a mis en lumière sa préférence directionnelle d'ionisation, une manifestation du contrôle passif de la dynamique. Cette facette du contrôle quantique des molécules est particulièrement importante car elle se base sur les mécanismes intrinsèques du système étudié et il en résulte une emprise généralement plus intuitive et robuste. Le prix à payer étant la nécessité d'une profonde compréhension des comportements du système que l'on souhaite contrôler.

Bien sûr, les conclusions qui ont été tirées dans le cadre de cette étude simple de la molécule d'hydrure de lithium ne sauraient être prises trop sérieusement. La méthode de calcul présente encore un nombre d'approximations suffisamment sévères pour jeter au moins un petit doute sur ce qui a été constaté et certaines améliorations sont en-

visageables. En contre-partie, la richesse des informations que l'on peut extraire avec la méthode TDMCSCF ainsi formulée est telle que l'on a pu illustrer son utilité pour étudier les enjeux du contrôle de la dynamique quantique de molécules polyatomiques. On rappelle que, en principe, cette formulation peut calculer l'ionisation totale d'une molécule relativement compliquée, ce qui n'est pas négligeable. Certes, cela a été fait essentiellement en termes de propagateurs monoélectroniques et c'est en ce sens que les améliorations les plus importantes doivent être apportées.

Plus précisément sur ce point, une limitation importante du modèle pour la description complète des effets de la corrélation électronique est d'une part, tel que rappelé en (4.41), l'omission de plusieurs intégrales biélectroniques sur la base orbitale initiale dans le calcul des transformation par l'équation (3.60). Ainsi, à mesure que les orbitales moléculaires initialement liées acquièrent une composante le long des orbitales du continuum, les éléments de matrice g_{ijkl} de l'équation (3.60) voient leur poids diminuer ce qui entraîne une perte de l'importance de l'effet de la corrélation électronique s'orchestrant au sein des états de configuration de l'espace actif. Physiquement cela signifie que la libération d'un électron du système réduit le potentiel électronique répulsif entre les électrons qui demeurent liés. L'omission de ces contributions n'est donc pas totalement injustifiée.

D'autre part, le choix de l'espace actif a été restreint uniquement aux états de configuration construits à partir des trois orbitales liées. Une amélioration importante serait d'étendre cet espace pour y inclure également des états de configuration correspondant aux configuration des ions de la molécule. Cela permettrait de mieux décrire les couplages non-radiatifs, tels l'ionisation double non-séquentielle, qui, présentement, ne peuvent pas être représentés dans le cadre du modèle considéré, et ce, sans égard à l'omission ou non des contributions des orbitales g_{ijkl} des orbitales de l'espace P à la transformation (3.60). Pour que de tels couplages aient lieu, les rotations orbitales seules ne suffisent pas à les décrire proprement. Il est nécessaire que l'action de l'opérateur \hat{U}_2 couvre les états de configuration appropriés, sans toutefois engendrer un espace actif trop grand qui rendrait l'exécution du calcul impraticable.

La relaxation de ces deux approximations nécessite, en premier lieu, la connaissance des intégrales biélectroniques pour les orbitales du continuum, ce qui n'est pas toujours une affaire simple, car ce sont généralement des intégrales multi-centres qui sont difficiles à évaluer [136]. Pour une représentation en termes d'ondes planes des états du continuum, on compte cependant un certain nombre de ces éléments de matrices qui

sont facilement calculables [137] et l'exploration des possibilités relatives à leur utilisation constitue certainement une avenue intéressante. Alternativement, un choix de représentation différent, par exemple, un ensemble d'orbitales atomiques couvrant un espace suffisamment grand hors du voisinage des noyaux pourrait également permettre de s'affranchir de ces difficultés. Cela au coût du traitement de matrices de grandes dimensions qui, jusqu'à maintenant, avait pu être évité en utilisant soit une solution analytique ou bien une approche numérique de type grille pour une partie de la propagation.

Cette amélioration du modèle ne saurait se faire sans également s'affranchir l'omission faite de la contribution des attractions nucléaires issue de l'approximation à champ fort (SFA). Dans les calculs présentés portant sur H_2 , l'attraction nucléaire \hat{V}_{ne} avait été prise en charge entièrement pour la dynamique dans l'espace P et il n'y a aucune raison de continuer à l'ignorer ici. Avec une représentation des états du continuum en termes d'ondes planes (normales ou orthogonalisées) cela implique une propagation numérique de type *split-operator* pour traduire l'effet de $\hat{U}_{1,PP}$. Dans une description utilisant strictement des fonctions de base de carré sommable, la totalité de la propagation pourrait être conduite en représentation matricielle, en se libérant complètement de l'approximation SFA. Cette avenue devra également être explorée en concert avec les méthodes d'accélération du calcul des transformations des intégrales biélectroniques dont le nombre nécessaire explose rapidement avec l'augmentation de la taille de la base orbitalaire.

Finalement, il faut également étudier l'impact de l'augmentation du nombre d'états liés dans le sous-espace Q sur les profils temporels d'ionisation qui actuellement sont dominés par les excitations vers des orbitales liées d'une manière disproportionnée. Une amélioration facile à implanter serait tout simplement l'inclusion des 13 autres orbitales moléculaires liées engendrés par la base d'orbitales atomiques pour ce système. Cette extension de la base orbitalaire corrigerait sans doute l'allure des profils d'ionisation, mais on peut s'attendre à ce que cela soit difficile de les « purifier » entièrement puisque la densité d'états est généralement très grande près du seuil d'ionisation [138] et que ces derniers sont tous susceptibles d'interagir en présence d'une excitation à basse fréquence. À défaut de pouvoir utiliser un très grand nombre de fonctions de base, autre possibilité permettant de déconvoluer plus proprement les processus d'ionisation purs et les excitations serait de calculer les véritables états du continuum monoélectronique et de les utiliser pour former la base orbitalaire de l'espace P , une tâche qui n'est pas des plus faciles.

Chapitre 5

Applications de l'étude de la dynamique électronique

5.1 Diffraction électronique assistée par laser, une opportunité d'imagerie moléculaire dynamique

Parallèlement au développement méthodologique décrit dans les chapitres précédents, une part importante du travail de cette thèse a été consacrée à l'étude phénoménologique de la dynamique électronique et des enjeux de la physique moderne qui la concernent [13], [15]. Tel que mentionné précédemment, le mécanisme de recollision électronique en trois étapes [24], [25], [26] donne lieu à une richesse de phénomènes physiques complexes tels que la génération d'harmoniques d'ordres élevés et l'ionisation double non-séquentielle [32]. C'est d'ailleurs la curiosité suscitée par cette vaste gamme de manifestations de l'excitation de la matière par la lumière qui a motivé le développement de ces méthodes de calcul élaborées. Ces dernières ne sauraient exister sans être appliquées à l'étude concrète des problèmes physiques qu'elles sont destinées à résoudre.

Ainsi, les recherches conduites lors de cette thèse ont notamment été consacrées à l'exploration des utilisations possibles des réponses moléculaires à une excitation par un laser ultra-rapide. De telles réactions varient selon la conformation du système sondé, il est envisageable de les exploiter pour engendrer une technique d'imagerie moléculaire dynamique [139]. Plus précisément, la diffraction électronique assistée par laser (ou LIED pour *Laser Induced Electron Diffraction*, en anglais) [63] a été au centre de ces investigations. Cette proposition d'imagerie moléculaire dynamique se base sur le mécanisme

d'ionisation et de recollision à trois étapes [26] en tirant profit du flux d'électrons redirigé vers l'ion moléculaire lors de l'étape de recollision du paquet d'ondes électronique créé par l'ionisation optique de cette même molécule.

Une telle décharge d'électrons dirigée vers une cible moléculaire permet d'envisager un schéma d'imagerie analogue aux méthodes de diffraction électronique conventionnelles [65], [64], [66] [140]. En outre, de la perspective de l'ion, la densité de courant excède 10^{10} A/cm² [141] et ce au cours d'une durée inférieure à la femtoseconde, un avantage net par rapport aux méthodes de diffraction ayant recours à une source électronique externe (une photocathode). Ce gain en densité de courant et en résolution temporelle se fait au sacrifice du caractère monochromatique de la source d'électrons [26]. En outre, il est difficile d'isoler les collisions élastiques de celles donnant lieu à un échange d'énergie. De tels événements sont susceptibles de brouiller le signal de diffraction et de rendre plus difficile l'extraction de l'information structurale recherchée [142].

Finalement, les incertitudes relatives aux degrés de liberté internes et externes de la molécule (vibrations, rotations, efficacité d'alignement) peuvent également donner lieu à des complications [141]. Le présent travail aura pour but de répondre à ces questions, de dresser un cadre au sein duquel le schéma d'imagerie peut raisonnablement être envisagé et d'élaborer un outil simple d'interprétation univoque des signatures structurales du système considéré. On verra qu'il est possible, admettant quelques contraintes sur les conditions expérimentales, d'extraire non seulement les informations géométriques relatives à la structure de la molécule (longueurs de liaison, angles de liaison) mais aussi celles sur la structure nodale de l'orbitale moléculaire dont sont issus les photoélectrons qui ont été mesurés.

5.2 Modèle théorique et détails des calculs

5.2.1 Propagation simplifiée des paquets d'ondes électroniques

En raison de la nature exploratrice du présent travail et afin de fournir un outil simple d'interprétation des résultats, la méthode de calcul des paquets d'ondes électroniques utilisée ici invoque plusieurs approximations. Le recours à des théories plus complètes telles que celle présentée aux premiers chapitres demeurera tout-à-fait

souhaitable et même préférable. L'achèvement de la méthode TDMCSCF [4], [5] pourra permettre de répondre à plusieurs interrogations qui ne peuvent être approchées autrement que par un traitement théorique à plus d'un électron actif. Il est donc important de poursuivre ces développements méthodologiques, tout en s'intéressant simultanément à leur possibles applications concrètes. Le point de départ de cette exploration a alors été établi à un niveau de calcul plus élémentaire. Cela permet de mieux saisir l'essentiel de la physique du problème, d'éviter de compliquer davantage l'interprétation des résultats et de les obtenir plus rapidement, la charge de calcul s'en trouvant allégée. La description théorique admettra donc les approximations suivantes :

- (i) L'approximation dite à un électron actif (ou SAE pour *Single Active Electron Approximation*, en Anglais) [143], [144] : La fonction d'onde et l'Hamiltonien considérés décrivent l'état d'un seul et unique électron à partir d'un état initial pris comme étant une orbitale moléculaire. L'Hamiltonien utilise un champ de force effectif où les répulsions électroniques sont décrites dans le cadre d'un modèle du type « effet d'écran » [145].
- (ii) Approximation de noyaux figés [86] : Les mouvements nucléaires (vibrations et rotations moléculaires) sont négligés pour l'étendue de l'évolution temporelle dirigée par le laser femtoseconde. De plus, l'alignement de l'axe moléculaire est supposé idéal puis la longueur de liaison est posée unique, c'est-à-dire une distribution infiniment étroite.
- (iii) Approximation à un seul cycle optique : Une seule période du champ électrique externe est considérée. Cela permet de s'assurer qu'un seul ensemble de recollisions (issues des trajectoires initiées lors du premier maximum du champ externe et qui retournent vers la fin du deuxième demi-cycle) sera observé, facilitant l'interprétation des résultats.
- (iv) Dynamique électronique dans une dimensionalité réduite : La fonction d'onde SAE s'écrit dans le plan (x, y) , la molécule considérée y étant alignée le long de l'axe y et le laser pointant perpendiculairement le long de l'axe x . L'essentiel des processus de diffraction électronique se déroule donc dans ce plan unique.

À titre de cas d'école, nous allons d'abord étudier le cas d'une molécule diatomique simple (la molécule d'azote, N_2) dans des conditions idéales puis on généralisera ensuite au cas d'une molécule triatomique avant de finalement relaxer quelques unes des

approximations qui avaient été posées. Ce scénario simple permettra de montrer clairement comment le LIED peut être utilisé comme technique d'imagerie de la géométrie moléculaire.

Les paquets d'ondes électroniques sont générés par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, en exprimant les solutions de la façon suivante

$$\psi(\vec{r}; t) = \hat{U}(t, t_0)\psi(\vec{r}; t_0) \quad (5.1)$$

où \hat{U} est un propagateur monoélectronique unitaire satisfaisant

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0) \quad (5.2)$$

avec $\hat{H}(t)$, un Hamiltonien SAE de la forme

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha})}{\sqrt{|\vec{r}_{\alpha}|^2 + a_{\alpha}^2}} + \vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (5.3)$$

\hat{p} désignant l'opérateur associé à la quantité de mouvement électronique, α étiquetant les différents noyaux du système, figés aux positions $\vec{\rho}_{\alpha}$ et $\vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{\rho}_{\alpha}$ donnant la position de l'électron relative à celle des noyaux. La charge effective Z_{α} dépend de cette position relative et la forme utilisée pour tous les calculs qui seront présentés ici est la suivante

$$Z_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}) = Z_{\alpha}^{\infty} + (Z_{\alpha}^0 - Z_{\alpha}^{\infty}) \times \exp\left(-\frac{|\vec{r}_{\alpha}|^2}{\sigma_{\alpha}^2}\right) \quad (5.4)$$

Z_{α}^{∞} représente la contribution du centre α à la charge sentie par un électron infiniment séparé des centres nucléaires, Z_{α}^0 est la charge réelle de ce noyau et σ_{α} est le seul paramètre qui a été effectivement optimisé, désignant la largeur de l'écran d'électrons « habillant » le noyau, en $\vec{\rho}_{\alpha}$, et atténuant sa charge réelle. Les Z_{α}^{∞} sont obtenus par une analyse de Muliken [146], suite à un calcul *ab-initio* sur le même système auquel on soustrait un électron, de sorte que $\sum_{\alpha} Z_{\alpha}^{\infty} = 1$. Cela signifie donc que ce potentiel SAE représente le champ de force qui est senti par l'électron actif dérivant des atomes de la molécule et des $N - 1$ autres électrons. La table (5.1) résume la valeur de tous les paramètres définissant le potentiel SAE utilisé pour les calculs portant sur N_2 et CO_2 qui seront présentés ici.

Une formulation de type *split-operator* [55] d'ordre trois est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger jumelée à une analyse des composantes asymptotiques par des ondes de Volkov. Une grille couvrant 800 points sur chaque axe (en 2D) s'échelonnant, dans l'espace des coordonnées, sur une gamme de -170 à 170 a_0 a été considérée. L'algorithme *split-operator* utilise un pas de temps $\Delta t = 5 \times 10^{-2} E_h/\hbar$. Les composantes

	N	C	O
a	1.2	1.0	1.0
σ	0.700	0.750	0.577
Z^∞	0.500	0.654	0.173
Z^0	7	6	8

TABLE 5.1 – Valeurs de tous les paramètres nécessaires pour la description du potentiel effectif monoélectronique à la fois pour la molécule N_2 et pour CO_2 données pour chaque atome individuellement.

asymptotiques sont soustraites à la partie interne de la fonction d'onde en recourant à une fonction de coupure f_c définie par

$$f_c(\eta_i) = \begin{cases} 0, & 0 < i \leq n_c \text{ ou } N_\eta - n_c \leq i \leq N_\eta \\ \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\pi \frac{i-1-n_c}{n_c-1}\right) \right], & n_c < i < 2n_c \\ 1, & 2n_c \leq i \leq N_\eta - 2n_c \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\pi \frac{i-N_\eta+2n_c-1}{n_c-1}\right) \right], & N_\eta - 2n_c < i < N_\eta - n_c \end{cases} \quad (5.5)$$

où η réfère ou bien à la coordonnée x ou y et avec $n_c = N_\eta/8$. La composante asymptotique ψ_a du paquet d'ondes électronique peut alors être définie comme

$$\psi_a(x, y; t) = [1 - f_c(x)f_c(y)] \psi(x, y; t) \quad (5.6)$$

alors que la composante interne ψ_i est la partie restante, soit

$$\psi_i(x, y; t) = f_c(x)f_c(y)\psi(x, y; t) \quad (5.7)$$

La partie interne remplace ensuite l'ancien paquet d'ondes électronique $\psi(x, y; t)$ et continue à être propagée en utilisant l'algorithme *split-operator* d'ordre trois. Chaque composante asymptotique fraîchement découpée est cependant propagée en utilisant les solutions analytiques des ondes de Volkov [114], jusqu'à un temps final pris suffisamment long, puis accumulées de façon cohérente avec les autres composantes extraites précédemment. Le temps final pour la propagation analytique est choisi de sorte que le courant sortant s'annule après l'extinction du champ externe, en d'autres mots, de manière à ce que l'accumulation des composantes asymptotiques soit complète. Typiquement, cette durée correspond à un ordre de grandeur plus élevé que celle de la période optique du champ externe.

5.2.2 Calcul de l'état initial

Le point de départ pour le calcul de l'évolution temporelle des paquets d'ondes électroniques gouvernés par l'équation (5.1) est pris comme étant l'une des orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO, pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) qui, dans une description de type SAE, sont les plus sensibles à l'ionisation par effet tunnel [6], [29], [30]. Les détails techniques de leur détermination sont donnés ici pour le cas de N_2 , une molécule diatomique accommodant 14 électrons. Le diagramme de corrélation LCAO [147] est donné schématiquement au panneau (b) de la figure (5.1) : les orbitales atomiques de type s ou p sont combinées pour engendrer des orbitales moléculaires de symétrie σ ou π . Plus précisément, on a

$$1\sigma_{g,u}^{(N_2)} \propto [1s^{(N_A)} \pm 1s^{(N_B)}] \quad (5.8)$$

$$2\sigma_{g,u}^{(N_2)} \propto [2s^{(N_A)} \pm 2s^{(N_B)}] \quad (5.9)$$

$$1\pi_u^{(N_2)} \propto [2p_y^{(N_A)} + 2p_y^{(N_B)}] \text{ or } [2p_x^{(N_A)} + 2p_x^{(N_B)}] \quad (5.10)$$

$$3\sigma_g^{(N_2)} \propto [2p_y^{(N_A)} - 2p_y^{(N_B)}] \quad (5.11)$$

où N_A et N_B symbolisent chacun des atomes d'azote de la molécule. La HOMO de N_2 est donc la troisième orbitale σ , symétrique par rapport au centre d'inversion (désignée par l'étiquette $3\sigma_g$). Elle est caractérisée par deux surfaces nodales orthogonales à l'axe internucléaire et est symétrique par rapport à tout plan de réflexion passant par l'axe principal et par rapport au plan de symétrie σ_h , perpendiculaire à l'axe internucléaire.

Dans le cadre de ce modèle simple, les orbitales moléculaires Φ_n sont identifiées comme étant les fonctions propres de l'Hamiltonien SAE de l'équation (5.3) en absence du champ externe avec le potentiel effectif affiché au panneau (a) de la figure 5.1. Le calcul de l'état initial revient donc à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2} + \sum_{\alpha=1}^2 \frac{-Z_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha})}{\sqrt{|\vec{r}_{\alpha}|^2 + a_{\alpha}^2}} - E_n \right] \Phi_n(\vec{r}, t_0) = 0 \quad (5.12)$$

où E_n désigne l'énergie orbitalaire. La propriété qui distingue une orbitale donnée est sa symétrie. On tire avantage de cette circonstance pour obtenir toutes les orbitales, une par une, en ordre croissant de leur énergie. Cela est accompli dans un cadre dépendant du temps en faisant appel à une technique de propagation sur un temps imaginaire (c'est-à-dire en posant $t = -i\tau$) [148]. À titre d'état initial ($t = 0$) pour cette « pseudo-propagation », on choisit une fonction d'essai arbitraire avec la même symétrie que

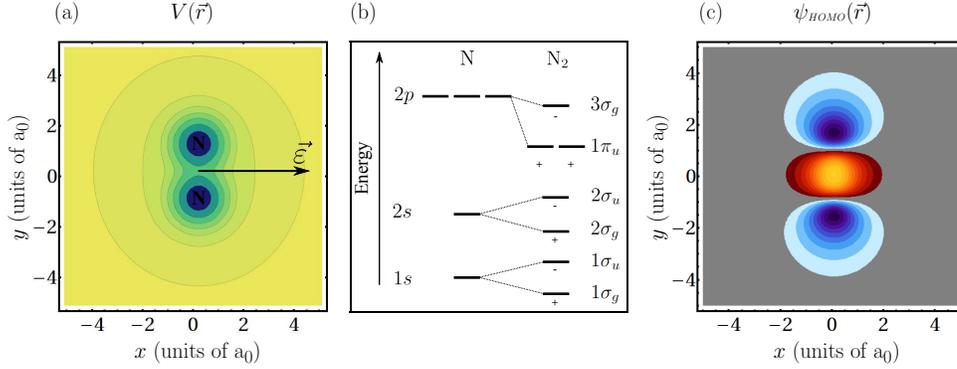


FIGURE 5.1 – Détermination de la HOMO de N_2 : (a) Potentiel effectif accommodant la HOMO ($3\sigma_g$) dans le système d'axes du modèle où le vecteur de polarisation $\vec{\varepsilon}$ du champ externe pointe perpendiculairement à la molécule ; (b) Diagramme de corrélation LCAO schématisant des orbitales occupées de la molécule N_2 ; (c) HOMO de N_2 calculée suite au processus d'optimisation par propagation sur un temps imaginaire, les couleurs bleues et rouges référant à des signes opposés de l'amplitude de probabilité.

l'état orbitalaire que l'on souhaite obtenir. Par exemple, si on souhaite déterminer la fonction propre correspondant à $1\sigma_g$ de l'Hamiltonien SAE, on peut simplement exiger que la fonction d'essai soit paire par rapport à chacun des axes x et y :

$$\psi^{(1)}(x, y; 0) \propto 1 \quad (5.13)$$

La propagation sur un temps imaginaire de cet état d'essai, puisqu'elle n'affecte pas la symétrie, converge vers l'état propre de l'Hamiltonien effectif de type σ de plus basse énergie. En effet, on peut le montrer en développant formellement l'état d'essai dans la base des orbitales Φ_n orthonormées¹ :

$$\psi^{(1)}(x, y; 0) = \mathcal{N}(0) \sum_n a_n \Phi_n(y, x) \quad (5.14)$$

\mathcal{N} désignant un facteur de normalisation. La propagation sur un temps imaginaire conduit, à un temps $t = -i\tau$, à

$$\psi^{(1)}(x, y; t) = \mathcal{N}(t) \sum_n a_n e^{-E_n \tau} \Phi_n(y, x) \quad (5.15)$$

qui converge, à un temps τ suffisamment long, vers la limite

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi^{(1)}(x, y; t = -i\tau) = \Phi_0(y, x) \quad (5.16)$$

1. Ces orbitales sont, bien sûr, ce que l'on cherche à déterminer. Il n'est toutefois pas nécessaire de toutes les trouver puisque la propagation s'effectue dans les bases $\{|\vec{r}\rangle\}$ et $\{|\vec{k}\rangle\}$.

c'est-à-dire, la représentation $|\vec{r}\rangle$ de Φ_0 , l'état propre de plus basse énergie ayant la bonne symétrie. C'est celui qui est le plus lentement dissipé par le processus de propagation non-unitaire et donc le plus rapidement amplifié suite à la renormalisation du vecteur d'état résultant. La prochaine étape est le calcul de l'état propre suivant de symétrie σ_g (puisque l'on recherche un état $3\sigma_g$) qui est orthogonal à tous ceux qui ont été préalablement déterminés. De façon identique à la première étape, on définit d'abord un état initial de la bonne symétrie

$$\psi^{(2)}(x, y; 0) \propto 1 - \Phi_0(y, x) \quad (5.17)$$

La propagation avec $t = -i\tau$ converge vers le prochain état de plus basse énergie, orthogonal à Φ_0

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi^{(2)}(x, y; t = -i\tau) = \Phi_1(y, x) \quad (5.18)$$

et le processus est répété jusqu'à ce que l'on obtienne toutes les orbitales désirées.

La propagation sur un temps imaginaire est conduite en utilisant le même algorithme *split-operator* qui a été décrit précédemment, sans le terme d'interaction avec le champ électrique externe. Le calcul considère une grille spatiale dont la dimension vaut la moitié de ce qui a été discuté à la section précédente. La symétrie et l'orthogonalité par rapport aux autres états déjà optimisés sont également corrigés à chaque tranche de temps afin de diminuer la contamination par des états de mauvaise symétrie issue d'erreurs numériques. Une fois l'état recherché obtenu, il est prolongé jusqu'aux bords de la grille spatiale par une série de zéros de sorte que le nombre de points double sur chacun des axes et que la grille résultante coïncide avec celle décrite à la section précédente. Cela requiert, pour éviter tout problème numérique subséquent, que la fonction optimisée s'annule aux bornes exigeant donc une valeur de $t = -i\tau$ suffisamment longue pour atteindre une convergence adéquate.

La qualité de la fonction ainsi calculée est donc contrôlée de la manière suivante : la variation relative de l'énergie moyenne par rapport à l'itération précédente du processus d'optimisation (le pas temporel étant fixé à $|\Delta t| = 0.1 E_h/\hbar$) doit être inférieure à 1×10^{-7} ; tout état satisfaisant ce critère est ensuite propagé en absence de champ, dans le temps « réel », et n'est retenu que dans les cas où aucune composante sortante (ou asymptotique) significative n'est produite au cours d'une durée comparable à celle des simulations pour lesquelles on souhaite utiliser cet état initial. Plus précisément, une composante sortante est dite significative si, à un point quelconque de la frontière entre la région interne et la zone asymptotique, on trouve une amplitude de probabilité (en module) excédant une valeur limite fixée à 5×10^{-5} unités atomiques. Cette constance est en outre vérifiée à chaque tranche de temps au cours de la propagation

« réelle »; sa constatation déclenche l'analyse asymptotique et est associée, en termes d'interprétation physique, à la production de photoélectrons.

À ce stade, on a un état propre de l'Hamiltonien SAE au caractère lié (puisque sa propagation libre ne produit pas de photoélectrons) dont l'énergie dépend de la valeur des paramètres définissant le potentiel effectif. Le processus ci-haut doit être repris à chaque fois que ces quantités sont modifiées. Dans le cadre de ce travail, le paramètre d'adoucissement a_α a été fixé près de l'unité. Les largeurs σ_α , quant à elles, ont été optimisées de sorte que le calcul de l'énergie orbitalaire pour l'état recherché corresponde à une valeur suffisamment proche du potentiel d'ionisation, mesuré expérimentalement par impact électronique [149]. Dans le cas de l'étude portant sur N_2 , seule la HOMO a été considérée, alors la valeur « exacte » a pu être obtenue. On verra plus tard les résultats concernant CO_2 pour lequel on a regardé, au total, trois orbitales moléculaires prises individuellement. Au final, l'optimisation des paramètres du potentiel SAE a été conduite de sorte que la déviation relative de l'énergie orbitalaire par rapport à la valeur expérimentale soit d'au plus 10%, pour les trois états considérés. Les valeurs résultantes des paramètres du pseudo-potentiel sont résumées à la table (5.1).

En principe, le potentiel effectif vu par l'électron actif pourrait varier en fonction de l'orbitale moléculaire dans laquelle il repose, à l'instar des calculs au niveau Hartree-Fock où les opérateurs de Coulomb et d'échange sont évalués pour plusieurs paires d'orbitales moléculaires [101]. Cependant, par souci d'uniformité, le même potentiel effectif a été utilisé pour chacune des situations impliquant CO_2 afin d'éviter l'introduction d'effets imprévisibles sur les signaux de diffraction. Une telle description est donc susceptible de fournir une représentation simultanée de plusieurs états de molécules complexes d'une qualité limitée. Pour les fins de l'étude de faisabilité d'un schéma d'imagerie moléculaire qui est envisagée ici, une telle description est suffisamment détaillée pour saisir l'essentiel de la physique de diffraction électronique induite par un laser intense. L'inclusion des effets plus complexes nécessite un traitement théorique au-delà de SAE où les limitations évoquées ci-haut seraient prises en charge automatiquement.

5.2.3 Résultats numériques et analyse du signal de diffraction

La figure (5.2) affiche quelques résultats de propagation obtenus pour la simulation d'une expérience de diffraction électronique dirigée par un laser dont la longueur d'onde est de 800 nm et l'intensité 8×10^{14} W/cm². La première rangée montre les paquets

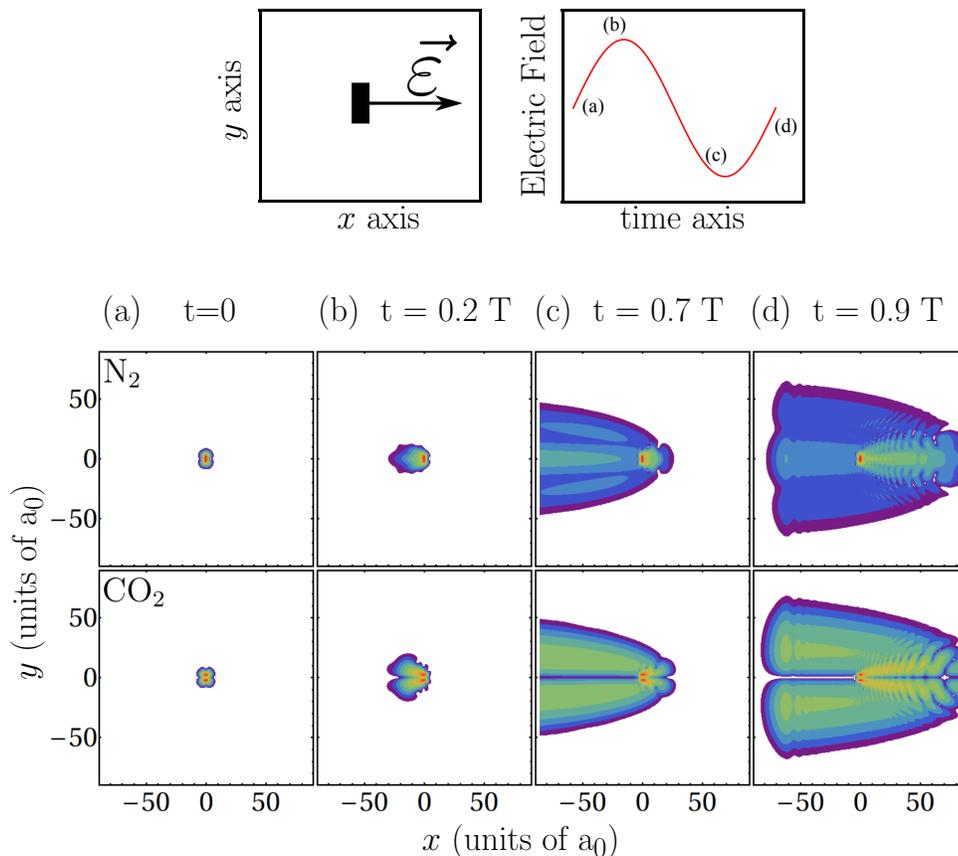


FIGURE 5.2 – Paquets d’ondes électroniques calculés pour N_2 (première rangée) et pour CO_2 (deuxième rangée) à différents instants au sein de la période optique T du champ externe de longueur d’onde 800 nm et d’intensité 8×10^{14} W/cm². Le système d’axes ainsi que la forme du champ sont représentés à l’encart du haut.

d’ondes calculés à différents instants de l’excitation « mono-cycle » pour la molécule N_2 à partir de sa HOMO alors que la deuxième rangée présente ces quantités pour la molécule de CO_2 . La forme du champ électrique ainsi que son axe de polarisation $\vec{\epsilon}$ par rapport à l’orientation de la molécule sont représentés à l’encart du haut.

Les fonctions d’ondes, au temps $t = 0$, correspondent aux HOMOs accomodées par le pseudo-potentiel défini pour chaque molécule, en absence du champ électrique externe, et calculées selon la méthode décrite à la section précédente. Dans le cas de N_2 , l’orbitale présente trois extrema séparés par deux surfaces nodales, normales à l’axe y , alors que pour CO_2 , la HOMO est de symétrie B_{1g} dans le groupe ponctuel de symétrie D_{2h} et est caractérisée par deux plans nodaux, mutuellement orthogonaux et intersec-

tant chacun des axes x et y . Exception faite de l'opération de symétrie associée au plan σ_y (c'est-à-dire le plan orthogonal à l'axe de polarisation du laser), toutes les propriétés de symétrie relatives aux réflexions sont conservées lors de l'évolution temporelle, pour une polarisation du champ externe perpendiculaire à l'axe principal de la molécule.

Au temps $t \simeq T/4$, la force électrique appliquée est maximale et la probabilité de scinder le paquet d'ondes électronique en une partie liée et une composante ionisée est la plus grande. La composante ainsi libérée démarre son excursion dans le continuum vers la direction négative de l'axe x , puisque le champ électrique est positif. Le temps $t \simeq 3T/4$ correspond approximativement au moment où la composante ionisée du paquet d'ondes atteint son extension spatiale maximale. Cela coïncide également avec l'occurrence d'un autre maximum du champ laser. Alors, le paquet d'ondes électronique peut, encore une fois, subir une scission supplémentaire engendrant une autre composante ionisée lancée dans le continuum, cette fois, dans la direction positive de l'axe x .

Finalement, aux environs de $t = T$ les composantes éjectées lors du premier demi-cycle optique commencent à retourner à proximité des noyaux et les collisions qui se pratiquent sur les centres nucléaires donnent lieu à un ensemble de structures d'interférence riches qui peut déjà être aperçu, en représentation des coordonnées. Les observations les plus importantes découlant de l'étude de ces paquets d'ondes électroniques en représentation spatiale pour la description du LIED sont, d'une part, les franges produites lors de la première éjection (vers $x < 0$) qui sont une signature des lobes des HOMOs agissant à titre de sources de photoélectrons. D'autre part, les riches structures d'interférence issues de la recollision électronique portent l'information de la géométrie de la cible (la molécule), en analogie avec l'expérience des fentes de Young [150].

Dans cette analogie, les photons sont remplacés par des électrons et, plus subtilement, les fentes de diffraction par les centres atomiques de diffusion, c'est-à-dire les lobes des HOMOs qui ne sont pas nécessairement les positions atomiques. C'est pour cette raison qui sera détaillée plus tard que, bien que N_2 ait seulement deux atomes, le signal d'ionisation issu de sa HOMO montre trois lobes le long de l'axe y dont l'interférence engendre des franges dans la figure de diffraction. En opposition, le CO_2 , en dépit de sa structure à trois atomes, a une HOMO caractérisée par deux lobes le long de l'axe y . Son schéma de diffraction (pour la HOMO) affiche donc les caractéristiques d'une interférence à deux centres, tel qu'on peut le remarquer sur la dernière rangée de la figure (5.2). À cet égard, l'analogie avec l'expérience de Young est contre-intuitive : N_2 présente trois centres de diffraction alors que CO_2 ne semble en avoir que deux.

Cependant, dans une expérience véritable, l'observable tangible n'est pas la distribution de densité électronique telle qu'affichée à la figure (5.2), mais bien la distribution d'énergie cinétique des électrons pour chaque angle de diffusion, accessible notamment par spectrométrie à temps de vol [151]. Une transformation peut ensuite être appliquée pour traduire cette information en termes d'une distribution de vitesses en deux dimensions : la composante le long de l'axe de polarisation du champ et la composante transversale. C'est cette dernière distribution que l'on cherchera à calculer, son obtention étant naturellement donnée par la transformée de Fourier $\Psi_a(k_x, k_y)$ de la composante asymptotique du paquet d'ondes électronique [elle-même définie à l'Eq. (5.6)] :

$$\Psi_a(k_x, k_y) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \int \psi_a(x, y; t) e^{-ik_x x} e^{-ik_y y} dx dy \quad (5.19)$$

Ces distributions $\Psi_a(k_x, k_y)$ seront appelées figures de diffraction dans l'espace des impulsions. Elle sont montrées à la figure (5.3), pour trois différentes valeurs de R , la distance entre les deux atomes d'azote : (a) pour la molécule N_2 dans sa géométrie d'équilibre $R = 1.1 \text{ \AA}$; (b) et (c) pour la molécule étirée à $R = 2.2 \text{ \AA}$ et $R = 4.4 \text{ \AA}$, respectivement. Les panneaux du haut montrent $\Psi_a(k_x, k_y)$ en module au carré.

Les distributions $\Psi_a(k_x, k_y)$ obtenues à la figure (5.3) présentent des morphologies assez ressemblantes les unes des autres qui rappellent la forme d'une goutte d'eau, un résultat très semblable à ce qui avait été trouvé en [141] avec une méthode et un système différents, mais dans des conditions d'excitation comparables. L'ensemble du signal accumulé semble contenu à l'intérieur d'un cercle formé par les points correspondant à l'énergie finale de la trajectoire ayant l'énergie de recollision maximale. Un calcul simple utilisant les équations de mouvement classique pour une particule chargée dans un champ électrique sinusoïdal permet d'obtenir une estimation de cette énergie maximale de $3.17U_p$ où le potentiel pondéromoteur U_p est donné par

$$U_p = \frac{\mathcal{E}^2}{4\omega^2} \quad (5.20)$$

À la suite de la collision du paquet d'ondes, les composantes correspondant à l'énergie maximale sont distribuées dans toutes les directions et forment un cercle $C(k_x, k_y)$ dans l'espace réciproque dont le rayon $|k|$ satisfait la relation $1/2 |k|^2 = 3.17U_p$. Ce cercle a été tracé en pointillés sur les panneaux de la première rangée de la figure (5.3). Les trajectoires correspondant à des énergies de recollision inférieures sont toutes comprises à l'intérieur de ce cercle $C(k_x, k_y)$. On peut d'ailleurs constater que la majeure partie du spectre de diffraction calculé est contenue dans ce cercle pondéromoteur. La partie supérieure du spectre, elle, met en exergue le caractère asymétrique de la distribution

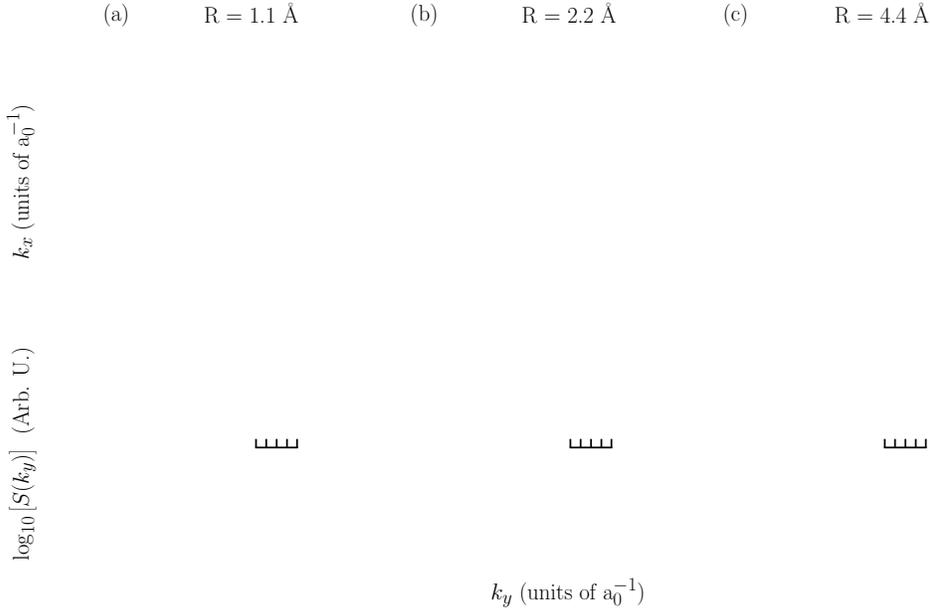


FIGURE 5.3 – Figures de diffraction électronique dans l’espace des impulsions (rangée du haut) calculées pour la molécule N_2 avec trois valeurs de la longueur de liaison R sous les mêmes conditions d’excitation qu’à la figure (5.2). Le cercle pondéromoteur $C(k_x, k_y)$ correspondant à l’énergie (classique) de collision maximale est indiqué en pointillés sur chaque panneau. La rangée du bas affiche les spectres de diffraction (moyennés sur la composante longitudinale) en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale.

$\Psi_a(k_x, k_y)$ par rapport à l’axe k_x . Cette portion de $\Psi_a(k_x, k_y)$ est attribuable à l’ionisation se produisant au cours de la deuxième moitié de la période optique du champ externe et est appelée signal direct. Ces parties du paquet d’ondes ne sont pas rattrapées par le laser puisqu’elles sont engendrées vers la fin de l’excitation mono-cycle. Elles ne correspondent donc pas à des événements de recollision et peuvent en outre développer des composantes longitudinales beaucoup plus élevées, expliquant leur exclusion du cercle pondéromoteur.

Une observation importante que l’on peut tirer est la présence de franges d’interférence semblables à celles relevées à la figure (5.2), à la fin de l’excitation. Ces structures sont plus marquées dans la portion inférieure ($k_x < 0$) du spectre. Plus intéressante encore est l’augmentation du nombre de franges observées lorsque la valeur de la longueur de liaison croît. Une analyse plus quantitative permettra de conclure que cette dernière information est précisément un des points essentiels de la technique

d'imagerie basée sur le LIED conduisant à l'extraction des informations sur la structure géométrique de la molécule. Cette analyse est conduite en effectuant une moyenne des figures de diffraction sur la composante longitudinale k_x :

$$S(k_y) = \int |\Psi_a(k_x, k_y)|^2 dk_x \quad (5.21)$$

Le spectre moyen résultant est présenté, en échelle logarithmique, à la deuxième rangée de la figure (5.3). Sous cette forme, il est plus aisé d'analyser quantitativement l'augmentation du nombre de franges observées qui résulte de l'étirement de la molécule à partir de sa géométrie d'équilibre ($R = 1.1 \text{ \AA}$) jusqu'à des valeurs deux ou quatre fois supérieures ($R = 2.2 \text{ \AA}$ et $R = 4.4 \text{ \AA}$). En utilisant la règle graduée, placée sur les panneaux du bas, on peut constater qu'il y a entre l'intervalle $0 < k_y < 1.5 a_0^{-1}$ deux fois plus de franges pour $R = 2.2 \text{ \AA}$ que pour $R = 1.1 \text{ \AA}$ et un facteur deux additionnel pour $R = 4.4 \text{ \AA}$ par rapport à $R = 2.2 \text{ \AA}$. Cette observation se résume à la relation suivante

$$R \times \Delta k_y = \beta \quad (5.22)$$

La distance internucléaire R est inversement proportionnelle à la séparation Δk_y entre deux franges du signal en représentation des impulsions. La complétion de l'analyse quantitative requiert la connaissance de la constante de proportionnalité β qui sera donnée à la section suivante. Cependant, il est utile de souligner que, même à ce niveau élémentaire d'analyse, le spectre de diffraction $S(k_y)$ peut déjà servir d'outil pour l'imagerie moléculaire. Plus précisément, par la détermination du rapport entre le nombre de franges apparaissant dans un intervalle donné (ou du Δk), on peut obtenir le degré d'excitation vibrationnelle par rapport à l'état fondamental (identifié par la géométrie d'équilibre $R = 1.1 \text{ \AA}$).

Une limite possible de cette technique apparaît être le faible nombre de franges dans les spectres pouvant rendre plus difficile l'extraction de l'information structurale, plus particulièrement dans le cas de faibles distances interatomiques. Cette circonstance est évidemment très courante, notamment lorsque la molécule est au repos dans sa géométrie d'équilibre. Cette difficulté peut cependant être contournée en changeant les paramètres du laser de façon à augmenter le potentiel pondéromoteur U_p et conséquemment le rayon du cercle pondéromoteur $C(k_x, k_y)$ de manière à englober un plus grand nombre de franges. Pour une fréquence donnée, cela correspond à augmenter l'intensité crête du laser. Par ailleurs, les paramètres du champ utilisé pour générer les résultats présentés à la figure 5.3 ont été choisis de sorte que le cercle $C(k_x, k_y)$ englobe au moins deux franges.

5.3 Relaxation des approximations et étude du cas d'une molécule triatomique : CO_2

À titre de complément à cette démonstration de la faisabilité de ce schéma de détermination de la structure moléculaire, un modèle plus réaliste (par rapport à une réalisation expérimentale éventuelle) considérera le cas d'une molécule de dioxyde de carbone (CO_2). Le choix de ce système est motivé par différentes considérations. Avec trois noyaux, la molécule est suffisamment complexe pour rendre l'extraction des informations structurales significativement difficile et audacieuse, mais est aussi suffisamment simple pour définir facilement ses propriétés d'alignement, en raison de sa structure à l'équilibre linéaire et symétrique.

Quelques unes des hypothèses de départ qui avaient été faites sont maintenues. Le mouvement électronique est encore traité dans un cadre de dimensionnalité réduite (c'est-à-dire en 2D), la dynamique se déroulant essentiellement dans un plan défini par l'axe principal de la molécule et l'axe de polarisation du champ électrique externe. La dynamique nucléaire ainsi que son couplage avec les mouvements électroniques décrivant l'éjection d'un électron d'une orbitale initiale en particulier sont toujours ignorés, à l'échelle temporelle d'une impulsion laser comportant un nombre faible de cycles optiques. Cependant, trois approximations importantes qui prévalaient dans le traitement du cas d'écoulement de la molécule N_2 sont maintenant, du moins partiellement, relaxées :

(i) L'approximation SAE est en partie réduite en considérant l'éjection d'électrons de plusieurs orbitales et leur interférence de manière incohérente.

(ii) L'alignement parfait ainsi que l'absence de vibrations des liaisons est pris en charge paramétriquement par des moyennes statistiques.

(iii) L'excitation par le champ externe n'est plus limitée à un seul cycle optique.

Dans la section suivante, un algorithme d'inversion complet, pour la détermination quantitative de la structure géométrique, est suggéré, d'une part, et, d'autre part, l'analyse des conséquences de la relaxation des approximations du modèle sur la précision et le contraste de l'image est conduite.

5.3.1 Algorithme d'inversion

L'algorithme d'inversion est étroitement relié aux propriétés nodales de l'orbitale initiale dont émanent les photoélectrons mesurés. Selon l'orientation de l'axe de polarisation du champ laser par rapport à l'alignement moléculaire, un nombre des propriétés découlant de la symétrie de l'état initial et de l'Hamiltonien peut être conservé pour toute la durée de l'évolution temporelle. C'est précisément dans ce sens que le LIED peut être utilisé comme une technique d'imagerie dévoilant non seulement la structure géométrique mais aussi les structures nodales des orbitales moléculaires contribuant au signal d'ionisation.

Pour la molécule de CO_2 sous les conditions d'excitation choisies, il est admis qu'au minimum trois des premières orbitales moléculaires de valence jouent un rôle important dans la dynamique d'ionisation, en raison de la proximité de leur énergie respective [3]. Celles-ci seront notées HOMO- n ($n = 0, 1, 2$) et la dynamique électronique sera initiée séparément à partir de chacun de ces états initiaux SAE. Leur obtention est conduite selon la même méthode appliquée pour le cas de N_2 qui avait été expliquée à la section précédente. Les trois orbitales résultant de ce processus d'optimisation sont illustrées à la figure (5.4) dans le plan (x, y) .

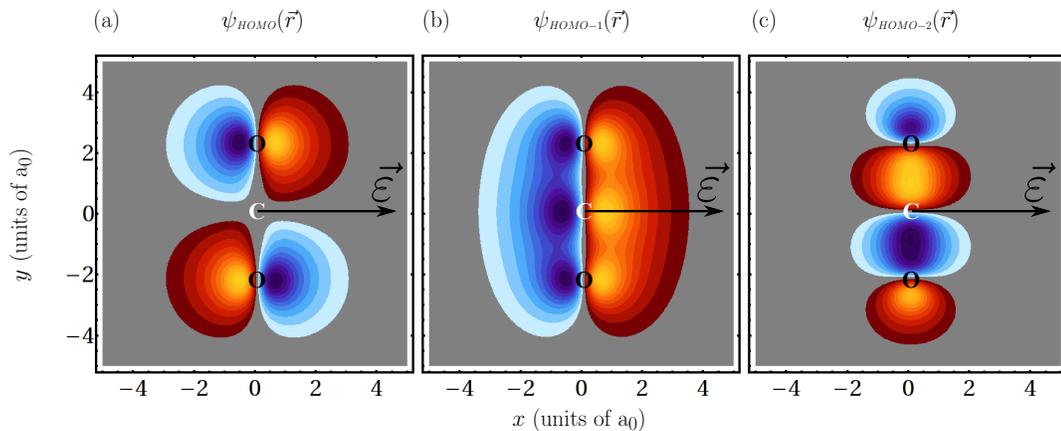


FIGURE 5.4 – Orbitales moléculaires de valence de la molécule de CO_2 déterminées par le processus d'optimisation : (a) HOMO; (b) HOMO-1; (c) HOMO-2. Le vecteur de polarisation du champ électrique $\vec{\epsilon}$ pour la propagation subséquente est indiqué dans le système d'axes. Les couleurs bleues et orangées désignent un signe différent de la fonction d'onde orbitalaire.

La HOMO de CO₂ est en fait doublement dégénérée. Sa composition LCAO est dominée par la contribution des orbitales $2p$ des deux atomes d'oxygène pointant perpendiculairement à l'axe moléculaire (l'axe y), c'est-à-dire

$$\text{HOMO} \propto [2p_x^{(O_A)} - 2p_x^{(O_B)}] \quad \text{ou} \quad [2p_z^{(O_A)} - 2p_z^{(O_B)}] \quad (5.23)$$

Cela engendre une paire d'orbitales de caractère π délocalisées hors de l'axe principal de la molécule, le long de l'axe x ou z , notées respectivement $1\pi_{g,x}$ et $1\pi_{g,z}$. Ces orbitales sont caractérisées par deux plans nodaux : (i) Un plan σ_x ou z englobant l'axe moléculaire (y); (ii) un plan σ_h orthogonal à l'axe moléculaire passant par l'origine. Les HOMOs sont symétriques par rapport au centre d'inversion, anti-symétrique par rapport aux réflexions associées aux plans nodaux. On note que l'orbitale $1\pi_{g,z}$ n'a pas été considérée dans ce modèle en deux dimensions puisqu'elle s'annule en chaque point du plan (x, y) .

La deuxième orbitale occupée d'énergie la plus élevée, HOMO-1, est également doublement dégénérée. Les deux états correspondants s'expriment en termes d'une combinaison linéaire dominée par les contributions des orbitales atomiques $2p$ des trois atomes de la molécules qui sont perpendiculaires à l'axe principal, c'est-à-dire

$$\text{HOMO-1} \propto [2p_x^{(O_A)} + 2p_x^{(C)} + 2p_x^{(O_B)}] \quad \text{ou} \quad [2p_z^{(O_A)} + 2p_z^{(C)} + 2p_z^{(O_B)}] \quad (5.24)$$

Ces orbitales, désignées par $1\pi_{u,x}$ et $1\pi_{u,z}$, sont caractérisées par un plan nodal englobant l'axe principal (y) et l'axe perpendiculaire à l'orientation des orbitales atomique $2p$ utilisées dans leur expansion linéaire (respectivement l'axe z et l'axe x pour $1\pi_{u,x}$ et $1\pi_{u,z}$). Les HOMO-1 sont anti-symétriques par rapport au centre d'inversion de la molécule et par rapport à l'opération de réflexion décrite par leur plan nodal. Elles sont toutefois symétriques par rapport au plan de symétrie normal à l'axe moléculaire. Tout comme pour les HOMOs, cette propriété de symétrie est conservée pour une polarisation le long de l'axe x .

Finalement, la HOMO-2, identifiée $3\sigma_{2,u}$, n'est pas dégénérée. Elle peut être exprimée, dans une description simple, en termes d'une combinaison linéaire anti-symétrique des orbitales $2p$ des trois atomes qui pointent dans la direction de l'axe moléculaire. Plus exactement, il s'agit en fait d'une contraction des orbitales hybrides sp des atomes d'oxygène avec l'orbitale $2p$ restante de l'atome de carbone, donc soit comme

$$\text{HOMO-2} \propto [2p_y^{(O_A)} - 2p_y^{(C)} - 2p_y^{(O_B)}] \quad \text{ou bien} \quad [sp_{y+}^{(O_A)} - 2p_y^{(C)} + sp_{y-}^{(O_B)}] \quad (5.25)$$

où les orbitales hybrides $sp_{y\pm} \propto 2p_y \pm 2s$ diffèrent légèrement d'une orbitale pure de type $2p$. L'orbitale $3\sigma_{2,u}$ de symétrie cylindrique, elle est donc symétrique par rapport à

toute rotation ou réflexion passant par l'axe principal de la molécule. Elle présente deux surfaces nodales passant par les positions de chacun des deux atomes d'oxygène ainsi qu'un plan nodal, normal à l'axe moléculaire, passant par l'origine. La HOMO-2 est anti-symétrique par rapport l'opération de réflexion décrite par ce dernier plan nodal, une propriété qui est conservée pour toute la durée de l'évolution temporelle induite par un champ polarisé le long de l'axe x .

C'est en imposant les propriétés nodales décrites ci-haut, dans le cadre de la propagation sur un temps imaginaire, qu'ont été obtenues les orbitales moléculaires représentées à la figure (5.4). L'optimisation des paramètres du potentiel effectif SAE données au tableau (5.1) conduit à des valeurs du seuil d'ionisation respectivement de 13.57, 17.77 et 22.28 eV pour la HOMO, HOMO-1 et HOMO-2. Celles-ci se comparent d'une façon convenable (avec une déviation relative inférieure à 10 %) aux valeurs expérimentales qui sont respectivement de 13.77, 19.7 et 20.27 eV [149]. Les figures de diffraction obtenues, pour une molécule de CO_2 étirée symétriquement (avec $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$), à partir de la HOMO et HOMO-1 sont présentés à la figure (5.5).

On remarque, tout comme pour le cas de la molécule N_2 représenté à la figure (5.3), que les distributions $\psi_a(k_x, k_y)$ sont en bonne partie contenues dans le cercle pondéromoteur. Puisque la molécule est suffisamment étirée, il est en outre possible d'apercevoir plusieurs franges d'interférence que la moyenne sur la composante longitudinale k_x permet de mettre en exergue. Deux observations importantes méritent d'être soulignées : (i) La structure d'interférence des deux figures est fortement différente ; la position des minima du premier spectre correspond à celle des maxima du deuxième. (ii) Le spectre obtenu pour la HOMO-1 présente une structure dédoublée qui semble être une signature de la diffraction à trois centres. L'interprétation plus détaillée des franges d'interférence sera conduite dans les paragraphes suivants.

On rappelle que, pour une polarisation du champ externe perpendiculaire à la molécule, la propriété de symétrie qui permet l'extraction de la structure nodale est associée au plan de symétrie σ_v , normal à l'axe moléculaire : HOMO et HOMO-2 sont anti-symétriques par rapport à l'opération de réflexion que ce plan décrit alors que HOMO-1 est symétrique. Cette propriété est conservée pour l'évolution temporelle dirigée par un champ dont l'axe polarisation passe par cet axe. Ce fait est à l'origine de l'interprétation complète de la structure d'interférence obtenue pour ces trois orbitales.

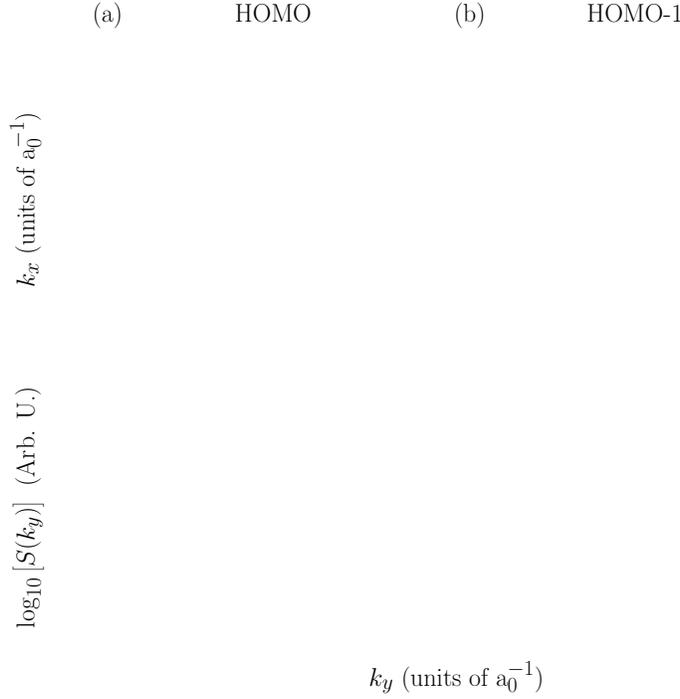


FIGURE 5.5 – Figures de diffraction électronique calculées pour CO₂ dans une configuration géométrique étirée symétriquement (avec $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) : (En haut) dans l’espace des impulsions (k_x, k_y) ; (En bas) le signal moyenné sur la composante longitudinale k_x , en échelle logarithmique et normalisé à la valeur maximale. Les panneaux (a) et (b) correspondent respectivement au résultat obtenu à partir de la HOMO et de la HOMO-1 sous les mêmes conditions d’excitations que pour la figure (5.3).

Le parfaite conservation de cette propriété de symétrie lors de l’évolution temporelle du paquet d’ondes électronique admise, la HOMO et la HOMO-2 peuvent s’écrire approximativement sous la forme

$$\Phi_n(\vec{r}, t) \simeq f(x, y - R_{CO}) - f(x, y + R_{CO}) \quad (5.26)$$

ce qui, dans l’espace réciproque, se traduit en

$$\tilde{\Phi}_n(\vec{k}, t) \simeq (e^{iR_{CO}k_y} - e^{-iR_{CO}k_y})\tilde{f}(\vec{k}) \quad (5.27)$$

En module au carré, cette fonction a un comportement en $\sin^2(k_y 2R_{CO})$ et s’annule pour tout $k_y = n\pi/R_{CO}$, $n \in \mathbb{Z}$. Chaque $k_y(n)$ constitue en fait une prévision de la position précise de la $n^{\text{ème}}$ frange d’interférence destructive. Pour le cas de la HOMO-1, une analyse semblable peut être conduite, en adaptant le développement approximatif de la fonction d’état à la symétrie de celle-ci. Cette orbitale peut donc s’écrire simplement

$$\Phi_n(\vec{r}, t) \simeq f(x, y - R_{CO}) + f(x, y + R_{CO}) + f(x, y) \quad (5.28)$$

Sa transformée de Fourier, en module au carré, est de la forme $[1 + 2 \cos(k_y R)]^2$ et s'annule pour tout $k_y = (2n + 1)\pi/R_{CO}$, $n \in \mathbb{Z}$. On pourrait également envisager une combinaison LCAO plus générale

$$\psi(\vec{r}) = c_1 f(x, y - R_{CO}) \pm c_1 f(x, y + R_{CO}) + c_2 f(x, y) \quad (5.29)$$

avec les coefficients c_1 et c_2 appropriés. La traduction dans l'espace réciproque de cette expansion d'état conduit, en module carré, au résultat

$$|\tilde{\Psi}(k_x, k_y)|^2 = (2 + |\gamma|^2 \pm 2 \cos(2k_y R) + (2 \pm 2) \operatorname{Re}[\gamma] \cos(k_y R)) |\tilde{f}(k_x, k_y)|^2 \quad (5.30)$$

avec $\gamma = c_2/c_1$. Cette dernière relation permet non seulement de retrouver la longueur de liaison R_{CO} grâce à la position des zéros mais aussi de déconvoluer les poids LCAO c_1 et c_2 des différentes orbitales atomiques en considérant le rapport σ de l'amplitude entre deux pics successifs qui peut être relié à γ . Plus précisément, pour la HOMO-1, ce rapport est donné par

$$\sigma = \frac{|\tilde{\Phi}_{\text{HOMO-1}}(k_x, k' = (2n + 1)\pi)|^2}{|\tilde{\psi}_{\text{HOMO-1}}(k_x, k' = 2n\pi)|^2} = \frac{2 + |\gamma|^2 + 2 - 4 \operatorname{Re}[\gamma]}{2 + |\gamma|^2 + 2 + 4 \operatorname{Re}[\gamma]} \quad (5.31)$$

ce qui conduit à la relation

$$\gamma_{\pm} = \frac{2(-1 - \sigma \pm 2\sqrt{\sigma})}{\sigma - 1} \quad (5.32)$$

Le rapport d'intensité pour la structure de pics dédoublée, estimé à partir des résultats numériques, se révèle être $\sigma \simeq 1/11.8$ ce qui correspond à un paramètre γ très proche de l'unité (1.097). Les résultats de cet algorithme d'inversion sont présentés à la figure (5.6) en superposition avec les spectres de diffraction calculés numériquement pour une molécule étirée symétriquement en situation d'alignement idéal. Si on fait abstraction de la diminution progressive du signal de diffraction pour les $|k_y|$ plus élevés, l'algorithme d'inversion a clairement la capacité de reconstruire les structures d'interférence calculées numériquement : les oscillations du signal correspondant à la HOMO ainsi que le dédoublement des pics d'intensité relative différente de celui de HOMO-1 sont reproduits de façon satisfaisante. Plus précisément, les zéros d'interférence destructive calculés numériquement correspondent à ceux de l'algorithme d'inversion. Cela offre donc définitivement la possibilité d'extraction de l'information sur la structure géométrique de la molécule, à savoir les distances internucléaires, en utilisant

$$R_{CO} = \frac{n\pi}{k_y^0(n)}, \quad \text{ou} \quad R_{CO} = \frac{(2n + 1)\pi}{k_y^0(n)}, \quad \forall n > 1 \quad (5.33)$$

où $k_y^0(n)$ est la position (en représentation des impulsions) du $n^{\text{ème}}$ zéro du spectre de diffraction. Dans la section suivante, la robustesse de cette proposition d'imagerie moléculaire sera analysée par rapport à la variation des différents paramètres du système étudié et aux hypothèses du modèle théorique qui ont été posées.

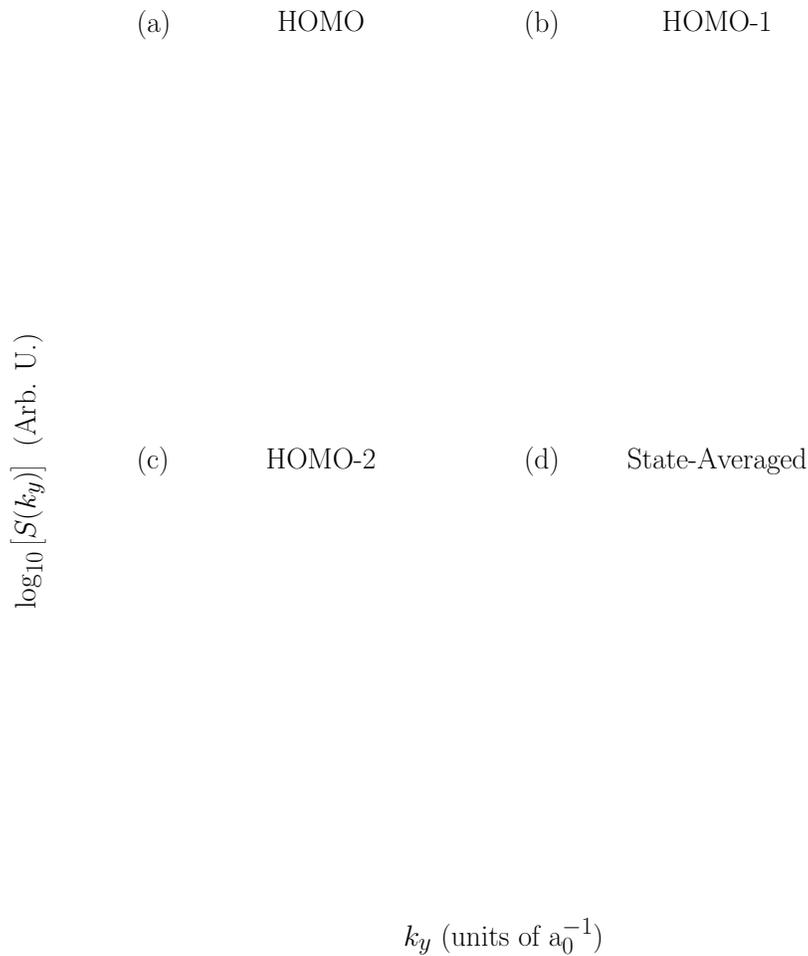


FIGURE 5.6 – Spectres de diffraction moyens (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale pour trois états initiaux d’une molécule de CO₂ étirée symétriquement (pour $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) sous les mêmes conditions d’excitations que pour la figure (5.3). Les panneaux (a) à (c) correspondent respectivement à la HOMO, la HOMO-1 et la HOMO-2. Les lignes en trait plein noir montrent la reconstruction théorique du signal, tel que discuté dans le texte, et les lignes pointillées rouges présentent les résultats des simulations numériques. Le panneau (d) affiche la moyenne incohérente du signal des trois états initiaux, en utilisant un poids égal. Les lignes verticales grises indiquent la position des zéros de la fonction $\sin^2(k_y 2R_{CO})$, pour cette valeur de la distance internucléaire R_{CO} .

5.3.2 Variations relatives aux degrés de liberté moléculaires et électroniques

Même en demeurant dans le cadre de l'approximation SAE, la dynamique électronique du problème d'ionisation/recollision pourrait, en principe, être initiée à partir non seulement de la HOMO mais également d'une des autres orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie. Dans le cadre de ce travail, les trois orbitales de plus haute énergie (HOMO- n , $n = 0, 1, 2$) ont été considérées séparément afin d'estimer ce que donnerait le spectre résultant de l'interaction des trois canaux d'ionisation correspondant. Les spectres individuels ont d'abord été regroupés à la figure (5.6), respectivement aux panneaux (a) à (c). Trois observations importantes peuvent être dégagées :

- (i) Pour tous les états initiaux (HOMO- n), le spectre issu des simulations numériques présente des minima (des zéros) très abrupts, fortement localisés à des endroits bien précis de la coordonnée k_y , en accord avec les prédictions de l'algorithme d'inversion qui nous permet d'extraire l'information géométrique recherchée. Plus précisément, en effectuant l'analyse sur les 8 premiers pics, on retrouve une valeur calculée de $R_{CO} = 4.814 \text{ \AA}$ alors que la valeur paramétrée était de 4.8 \AA , correspondant à une déviation relative de moins de 0.3 % (le même exercice retourne une valeur déviant d'au plus 3 %, aux géométries avoisinant l'équilibre).
- (ii) L'observation de séquences bien définies de zéros dans les spectres requiert des électrons de haute énergie ($|k| > 1a_0^{-1}$), correspondant essentiellement aux électrons rétrodiffusés.
- (iii) Une superposition incohérente avec des poids égaux des trois HOMO- n engendre un spectre de diffraction, affiché au panneau (d) de la figure (5.6), qui présente des minima tout aussi bien définis desquels l'information géométrique peut être extraite avec une précision comparable.

Ainsi, pour tous les cas considérés, la structure détaillée de la figure de diffraction continue de refléter la symétrie des orbitales moléculaires d'où émanent les électrons. Cette lecture persiste malgré que ces photoélectrons diffusent dans le potentiel de l'ion précisément parce que certaines symétries moléculaires du système sont conservées durant son évolution temporelle sous l'effet combiné des forces coulombiennes et du champ laser.

Cette robustesse du schéma d'imagerie peut être comprise en termes plus formels en faisant appel à la théorie des groupes [152], [153]. Soit une molécule isolée appartenant à un groupe de symétrie particulier, on pourra toujours écrire un Hamiltonien monoélectronique qui appartient également à ce groupe. Cela signifie que cet Hamiltonien commute avec chacune des opérations de symétrie du groupe et qu'ils admettent des fonctions propres communes. En conséquence, les fonctions propres de cet Hamiltonien forment une base pour la représentation des opérations de symétrie correspondantes.

Dans un cadre dépendant du temps, si on imagine que certaines propriétés de symétrie moléculaire sont conservées, en d'autres mots, que le système dynamique se réduit à un sous-groupe de symétrie du premier, alors, en tout temps, l'Hamiltonien SAE dépendant du temps associé à ce problème monoélectronique dynamique appartient également à ce sous-groupe de symétrie de l'ensemble initial. En conséquence, toutes les propriétés de symétrie associées aux éléments appartenant à ce sous-groupe sont également conservées, en tout temps, pour tous les états propres de cet Hamiltonien SAE dépendant du temps.

Un raisonnement analogue tient au-delà de l'approximation SAE puisque les états moléculaires décrivant plusieurs particules peuvent s'exprimer en termes de produits directs des états décrivant une particule isolée. Alors, il est raisonnable de croire que les états électroniques décrivant plusieurs électrons conserveront toutes les propriétés de symétrie associées aux éléments appartenant au groupe engendré par le produit direct approprié de sous-groupes de symétrie. L'extraction des informations géométriques du système polyélectronique semble demeurer possible, en dépit de l'inclusion d'effets multiélectroniques. Évidemment, la lecture de ces informations ne saurait se faire dans un cadre orbitalaire, mais bien en termes d'états à plusieurs électrons.

La lecture faite jusqu'à maintenant des figures de diffraction réfère au scénario idéal d'une molécule dans une configuration géométrique fixe et parfaitement alignée par rapport à l'axe de polarisation du champ externe. Dans une expérience réelle, les molécules présentent des mouvements de vibrations et de rotation se manifestant à des échelles temporelles bien plus longues que celle du mouvement électronique, justifiant leur omission dans le présent modèle où ils prennent la forme de paramètres géométriques. Par contre, la distribution de ces paramètres géométriques sur une gamme de valeurs dont la largeur est appréciable demeure possible. En d'autres mots, même si les paquets d'ondes vibrationnels et rotationnels ne varient pas sur la durée de l'évolution temporelle considérée, rien ne permet de poser leur étendue comme étant infiniment étroite.

De telles distributions des paramètres géométriques sont susceptibles d'altérer le contraste observé dans les figures de diffraction. Une analyse de ces effets a été conduite en effectuant des moyennes incohérentes sur une série de calculs indépendants en supposant une forme du champ externe identique à celle des simulations précédentes. Dans un premier temps, le paramètre R_{CO} , c'est-à-dire la distance internucléaire, a été varié. Puis, dans un deuxième temps, le paramètre θ , représentant l'angle entre l'axe moléculaire et l'axe de polarisation du champ externe, a été modifié.

Ainsi, au voisinage de $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et de $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$, 21 calculs séparés ont été réalisés en parcourant la gamme $[R_{CO} - 1, R_{CO} + 1]$ (en \AA) tout en maintenant la symétrie C_{2v} de la molécule ainsi que la polarisation perpendiculaire du champ externe. La détermination subséquente de la moyenne incohérente de cette série de résultats correspond à une inclusion paramétrique du mouvement vibrationnel. En rapprochement avec l'état vibrationnel fondamental d'un oscillateur harmonique [126], le poids respectif de chacun des calculs dans le spectre final est donné par une distribution gaussienne $D(R, \sigma)$ normalisée sur l'intervalle fini $R \in [R_{CO} - 1, R_{CO} + 1]$ (en \AA) :

$$D(R, \sigma) = N(\sigma) \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.34)$$

où σ désigne l'écart-type de cette distribution normale et $N(\sigma)$ la constante de normalisation nécessaire pour renormaliser la distribution sur l'intervalle fini de valeurs de R . La largeur σ de la distribution a été fixée à 0.2 \AA , ce qui correspond à une largeur bien supérieure à celle caractéristique de l'état vibrationnel fondamental pour le mode de vibration symétrique de CO_2 (voir annexe E pour une estimation de cette quantité). Le spectre moyen résultant a ensuite été « filtré » pour ne retenir que le signal correspondant aux électrons de plus haute énergie. Plus exactement, les composantes satisfaisant $|k| > 3.15 a_0^{-1}$, une condition fixée en fonction de l'énergie de recollision classique maximale. La soustraction du signal de faible énergie permet d'augmenter significativement le contraste de l'image de diffraction.

Les distributions $S(k_y)$ présentées à la figure (5.7) pour les deux géométries considérées sont obtenues en intégrant le spectre de diffraction moyen correspondant sur la coordonnée k_x . Les courbes en traits pointillés rouges se rapportent à ces moyennes incohérentes alors que celles en traits noirs présentent les résultats d'une situation idéale, c'est-à-dire avec $\sigma = 0$. On constate, dans chacun des cas, que la structure de $S(k_y)$ est pratiquement invariante par rapport à la largeur de la distribution de R_{CO} . Le contraste de l'image, après inclusion paramétrique des mouvements vibrationnels, demeure lar-

gement suffisant pour une détermination précise de la position des franges qui ne sont pas sensiblement déplacées et donc l'extraction de la géométrie moléculaire demeure possible.

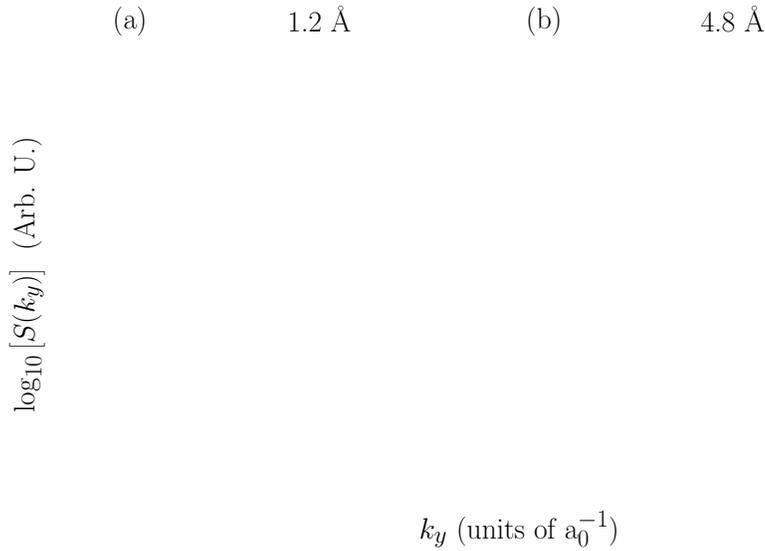


FIGURE 5.7 – Perturbation du contraste de l'image de diffraction par l'inclusion paramétrique du mouvement vibrationnel : Spectres de diffraction moyens $S(k_y)$ (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique normalisés par rapport à leur valeur maximale obtenus pour la HOMO de CO₂ avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs correspondent à une situation idéale (toutes les molécules ont la même géométrie); celles en pointillées rouges représentent une moyenne incohérente d'une distribution normale $D(R, \sigma)$ centrée en $R = R_{CO}$ avec un écart type $\sigma = 0.2 \text{ \AA}$ simulant un état vibrationnel du mode d'élongation symétrique. Le champ électrique utilisé est de la même forme qu'à la figure (5.3).

Une analyse plus complète de cette robustesse de l'image de diffraction peut être conduite en analysant le comportement de la transformée de Fourier de la HOMO par rapport à une variation $\Delta \vec{R}$ de la distance de liaison :

$$\tilde{\Phi}(\vec{k}, t) \simeq \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}) \tilde{f}(\vec{k}, t) \quad (5.35)$$

En développant $\vec{k} \cdot (\vec{R} + \Delta \vec{R})$ en termes de k_x , k_y et de l'angle Θ que forme \vec{R} dans le plan (x,y) avec l'axe y , on trouve :

$$\vec{k} \cdot (\vec{R} + \Delta \vec{R}) = k_x(R + \Delta R) \sin \Theta + k_y(R + \Delta R) \cos \Theta \quad (5.36)$$

qui, pour des valeurs faibles de Θ (ce qui correspond bien à la configuration d'alignement perpendiculaire du champ par rapport à l'axe moléculaire), conduit ultimement à :

$$|\tilde{\Phi}(\vec{k}, t)|^2 \simeq [\sin(k_y R) + k_y \Delta R \cos(k_y R)]^2 |\tilde{f}(\vec{k}, t)|^2 \quad (5.37)$$

La sensibilité du contraste de l'image de diffraction par rapport à ΔR se comporte à peu près linéairement en k_y . En d'autres mots, pour des valeurs de dispersions de longueurs de liaison ΔR faibles, l'image de diffraction est affectée significativement seulement lorsque $|k_y| \gg 1/\Delta R$. Cette analyse est entièrement transposable au cas d'une variation anti-symétrique des deux distances de liaisons R_{CO} , correspondant à un mouvement vibrationnel de faible amplitude au sein du mode d'élongation anti-symétrique. De même, un mouvement de déformation hors du plan devrait donner le même effet que les variations symétriques des liens CO considérées ci-haut. Il semble donc présumable que les figures de diffraction obtenues en incluant les mouvements vibrationnels complets ne soient pas moins lisibles que celles montrées à la figure (5.7) et desquelles la distance de liaison CO peut être extraite sans ambiguïté.

L'effet de l'inclusion paramétrique du mouvement rotationnel sera maintenant examiné. À cet égard, il est utile de rappeler que l'alignement d'un ensemble de molécules peut être réalisé, sur le plan expérimental, par une première impulsion laser qui crée un paquet d'ondes rotationnel entrant en phase périodiquement après extinction du champ [154]. Cela donne lieu, en des instants bien précis, à une situation d'alignement très prononcé. D'une durée de quelques pico-secondes, ces moments sont suffisamment longs pour permettre d'effectuer une expérience d'imagerie moléculaire, par exemple de diffraction électronique assistée par laser. L'acquisition de ces images se déroulant à l'échelle temporelle des mouvements électroniques, il est plus que raisonnable de considérer l'axe de la molécule figé, négligeant alors les mouvements rotationnels. Cette situation d'alignement n'est toutefois pas atteinte parfaitement et le paquet d'ondes rotationnel correspondant est, en réalité, caractérisé en tout temps par une largeur non-nulle.

L'influence d'une telle distribution des angles d'alignement moléculaire sur le contraste des images de diffraction est étudiée de façon analogue à ce qui avait été présenté pour les mouvements vibrationnels. Ici, la moyenne porte sur 41 calculs distincts où l'angle θ entre la molécule et l'axe de polarisation du champ $\vec{\varepsilon}$ est varié sur un intervalle de $[0, \pi]$ (en rad). Chaque simulation est pratiquée avec le même état initial, donc en considérant l'axe moléculaire parallèle à l'axe y . Ensuite, la fonction d'onde finale est transformée par application d'une rotation du système d'axes. Ce faisant, le vecteur $\vec{\varepsilon}$ coïncide avec l'axe x d'avant la rotation, ce qui équivaut à une variation de l'angle

d'alignement moléculaire Θ par rapport à l'axe y . Ainsi, chacun des 41 calculs est alors exprimé dans le référentiel du laboratoire, tel que représenté à la figure (5.4), et leur somme pondérée est associée au spectre de diffraction d'un ensemble de molécules dont le degré d'alignement présente une incertitude.

Pour effectuer la moyenne incohérente de ces différents spectres de diffraction une distribution $D(\theta, \sigma)$ analogue à celle de l'éq. (5.34) est utilisée avec $\theta \in [0, \pi]$. La valeur de σ a été choisie de sorte que 90 % de la population décrite par $D(\theta, \sigma)$ soit contenue dans une ouverture de $\pm 10^\circ$ par rapport à l'axe y , une distribution modérément étroite centrée en $\theta = \pi/2$. Ce choix correspond à un scénario d'alignement moléculaire, certes extrême, toutefois accessible expérimentalement [155]. Le spectre de diffraction moyen est intégré sur k_x en omettant, tout comme pour l'analyse précédente, les points correspondant aux énergies de recollision les plus faibles. Le signal $S(k_y)$ résultant est affiché à la figure (5.8) en pointillés rouges en comparaison avec le cas d'un alignement parfait, en traits noirs. Pour les deux valeurs de R_{CO} considérées, $S(k_y)$ présente un contraste acceptable, quoique plus sensible à la variation de σ que ce qui a été constaté à la figure (5.7), tout en reproduisant toutes les franges de la molécule parfaitement alignée.

Une analyse plus détaillée de la robustesse du contraste de l'image de diffraction par rapport à l'inclusion paramétrique du mouvement rotationnel peut être conduite en écrivant le terme $\vec{k} \cdot \vec{R}$ dans la transformée de Fourier de la HOMO de CO₂ sous la forme suivante

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = k_x R \sin \Theta + k_y R \cos \Theta = k_y R \cos \Theta \left(1 + \frac{k_x}{k_y} \tan \Theta\right) \quad (5.38)$$

Pour les valeurs faibles de Θ , on obtient la distribution de probabilité correspondante

$$|\tilde{\Phi}(\vec{k}, t)|^2 \simeq \sin^2[k_y R (1 + k_x/k_y \Theta)] |\tilde{f}(\vec{k}, t)|^2 \quad (5.39)$$

Ce résultat implique que la sensibilité du contraste par rapport à la variation de l'orientation moléculaire Θ est prévue être plus accentuée lorsque $|k_y/k_x| \ll 1$. L'examen des panneaux (b) de la figure (5.8) confirme ce pronostic : les franges d'interférence destructive sont moins accentuées pour $|k_y| < 1 a_0^{-1}$. Malgré tout, la position des franges est aisément déterminable et il est toujours possible d'extraire l'information structurale recherchée, en autant que le degré d'alignement de l'ensemble de molécules sondé soit suffisant.

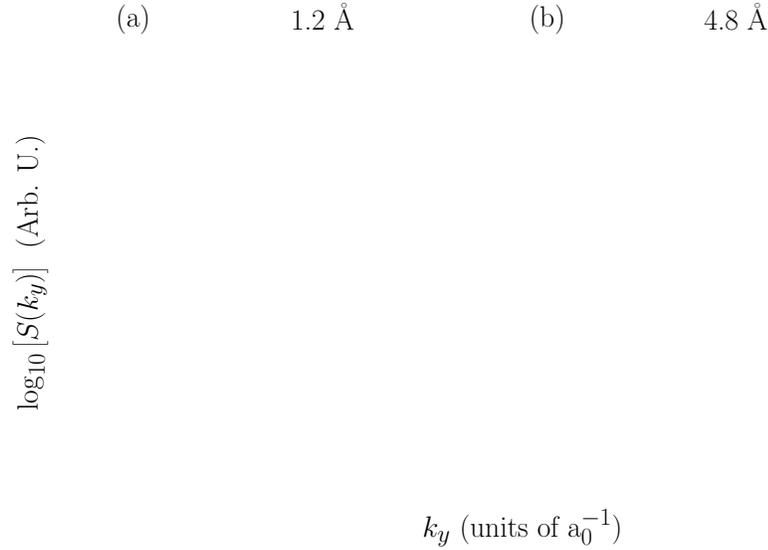


FIGURE 5.8 – Perturbation du contraste de l’image de diffraction par l’inclusion paramétrique du mouvement rotationnel : Spectres de diffraction moyens $S(k_y)$ (intégrés sur k_x) en échelle logarithmique normalisés par rapport à leur valeur maximale obtenus pour la HOMO de CO_2 avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs correspondent à une situation idéale (toutes les molécules ont la même orientation) ; celles en pointillées rouges représentent une moyenne incohérente d’une distribution normale $D(\theta, \sigma)$ centrée en $\theta = \pi/2$ avec un écart type σ choisi tel que 90 % des molécules soient dans une ouverture de $\pm 10^\circ$ par rapport à l’axe y . Le champ électrique utilisé est de la même forme qu’à la figure (5.3).

5.3.3 Variation des paramètres du champ externe

Afin de consolider la validité de ce schéma d’imagerie moléculaire, le cas plus réaliste d’une excitation multi-cycle sera maintenant examiné pour les mêmes valeurs de fréquence et d’intensité qu’aux sections précédentes. Deux scénarios seront comparés : d’une part, une excitation à amplitude constante et, d’autre part, une excitation dont l’intensité est modulée par une enveloppe en sinus au carré toutes deux d’une durée totale équivalant à huit périodes optiques de la fréquence centrale. Pour chaque cas, la forme du champ électrique externe est présentée, en rouge, à la première rangée de la figure (5.9), respectivement aux panneaux (a) et (b). Les spectres de diffraction correspondant à ces conditions d’excitation sont présentés à la deuxième rangée de la figure (5.9) pour $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$ en supposant un alignement idéal de la molécule et une absence de mouvements de vibration.

Pour chacun des scénarios d'excitation, deux trajectoires classiques $x(t)$ importantes correspondant aux énergies de recollision les plus grandes ont été représentées à la première rangée de la figure (5.9). La courbe en vert correspond à une trajectoire démarrant en un temps t_i à proximité d'un maximum positif du champ externe et, en bleu, à une qui est initiée au voisinage d'un extremum négatif du laser. Le moment t_c auquel la recollision se produit peut être trouvé en cherchant l'intersection $x(t) = 0$, $t > t_i$ de la trajectoire correspondante. Ce faisant, en substituant t_i et t_c dans les équations de mouvement classique pour un électron dirigé par le champ électrique considéré, on trouve, en $t = t_c$ pour les deux trajectoires du panneau (a), une quantité de mouvement incidente $|p(t_c)| = 3.15 a_0^{-1}$ correspondant à une énergie cinétique $p^2/2m$ valant approximativement 3.17 fois le potentiel pondérateur U_p .

Les électrons associés à la première trajectoire [représentée par la ligne bleue du panneau (a)], en supposant une collision élastique rapide, sont diffusés dans toutes les directions avant de continuer à être accélérés dans le champ. Cela se traduit, dans la représentation des impulsions, par des points distribués uniformément sur un cercle (exception faite des règles de sélection évoquées à la section 5.3.1) dont le rayon vaut $|p(t_c)|$ et dont le centre est décalé de la valeur d'accélération résiduelle entre t_c et le temps final de la propagation t_f . Ainsi, puisque la première trajectoire donne lieu à une recollision en $t \simeq 0.95T_L$, le décalage est à peu près négligeable ($\simeq 0.12 a_0^{-1}$). Puisque cette trajectoire correspond à l'énergie maximale de recollision, les autres trajectoires analogues initiées près de ce premier t_i sont très semblables, en termes de décalages, mais correspondent à un cercle de plus faible rayon. En conséquence, elles conduisent au remplissage du cercle correspondant.

Pour la deuxième trajectoire (en vert), les électrons continuent leur accélération sur une durée approximative d'un demi-cycle optique après quoi une nouvelle période commence et le décalage résiduel ne change plus. Au cours de cette accélération de t_c à $t \simeq t_c + T_L/2$, les électrons acquièrent un fort décalage de $4.87 a_0^{-1}$, une situation fort différente de celle observée pour les trajectoires associées au premier maximum du champ. La portion du paquet d'ondes électronique éjectée lors du deuxième maximum du champ se distribue dans un cercle de même rayon $|p(t_c)|$ mais centré en $(k_x = 4.87, k_y = 0)$, elle correspond aux composantes formant la tache supérieure encadrée en vert sur le panneau du bas de la colonne (a).

Dans le cas d'un champ pulsé, le portrait est sensiblement différent. En raison de la modulation de l'intensité, les trajectoires classiques qui donnent lieu à des collisions sont

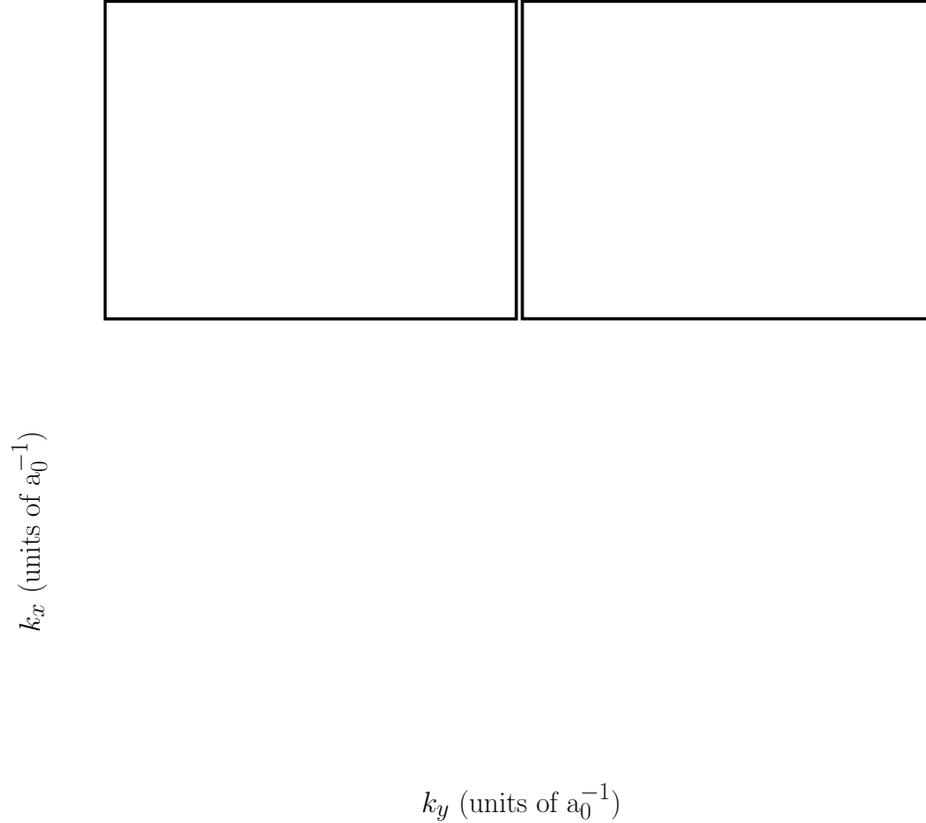


FIGURE 5.9 – Figures de diffraction électronique pour une molécule de CO_2 étirée symétriquement (avec $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$) dans l'espace des impulsions (k_x, k_y) obtenues pour la HOMO avec une excitation multicycle : (a) Le cas d'un champ continu sur 8 périodes optiques avec une intensité constante ; (b) Le cas d'un champ pulsé dont la largeur à mi-hauteur correspond à 4 périodes optiques de l'onde porteuse ($\simeq 10 \text{ fs}$). Les deux encart du haut montrent le champ correspondant ainsi que les trajectoires classiques importantes dont l'énergie à la recollision est la plus grande : (en bleu) une trajectoire initiée lorsque le champ est positif ; (en vert) une trajectoire démarrant lorsque le champ électrique est négatif. Les cercles pondéromoteurs correspondants sont indiqués sur les distributions du bas par des cercles de même couleur. La fréquence et la force du champ électrique utilisé sont les mêmes qu'à la figure (5.3).

caractérisées par une énergie cinétique plus faible. En effet, si on effectue une analyse identique à celle faite ci-haut pour le cas du champ continu (ou *cw*), on trouve pour les trajectoires avoisinant les deux maxima du champ électrique des valeurs d'énergie cinétique à la collision de 2.8 et $3.1 U_p$, respectivement pour les trajectoires indiquées par les courbes bleue et verte. La première trajectoire (en vert) ressemble davantage à celle du cas *cw* car la portion du champ servant à « rattrapper » les électrons est

située dans une portion de l'enveloppe qui varie lentement. Ce n'est pas le cas pour la deuxième trajectoire (en bleu) ce qui explique son énergie de recollision passablement plus faible.

Les décalages résiduels, dus à l'accélération dans le champ électrique après la collision, sont respectivement de -2.12 et $2.29 a_0^{-1}$ pour la courbe en bleu et celle en vert. D'après les prévisions du modèle classique, la collision se produit, dans les deux cas, près d'un des zéros du champ externe. Dans le premier cas, l'intégrale du champ évaluée entre le temps de recollision t_c et le temps final t_f , $\int_{t_c}^{t_f} E(t) dt$, est supérieure à zéro ce qui donne effectivement un décalage négatif des vitesses finales pour cette collision. Le deuxième cas se produit approximativement à un demi-cycle de décalage et cette intégrale est alors de signe inverse. Les cercles pondéromoteurs correspondants sont indiqués sur le panneau du bas de la colonne (b) de la figure (5.9). On constate que deux groupes de composantes de rayon différent sont distribués de part et d'autre de l'axe k_y . Cette observation traduit un accroissement de la symétrie du spectre de diffraction dans l'espace des impulsions (par rapport au cas cw) résultant de la forme du champ électrique.

Pour les deux formes de champ considérées, le spectre de diffraction semble présenter des franges suffisamment contrastées pour permettre l'extraction de la structure géométrique. Le résultat obtenu avec le champ à amplitude constante est nettement plus clair que celui où l'intensité est modulée. Dans le premier cas, les composantes que le passage à une excitation multi-cycle ajoute au spectre de diffraction constituent un enrichissement d'informations direct sans toutefois embrouiller le signal. Il n'y a donc, ici, aucun problème relatif au contraste des images de diffraction. La situation est légèrement différente avec le champ pulsé où la région centrale paraît moins bien lisible et où les franges de diffraction ne sont clairement distinguables que pour les composantes dont la valeur de $|k_x|$ est élevée. Dans la mesure où il est possible de mesurer ce signal plus faible que les composantes centrales, l'analyse quantitative de la géométrie moléculaire demeure possible.

Afin de vérifier que c'est bien le cas, les spectres de diffraction moyens (intégrés sur k_x) seront examinés pour le cas susceptible de présenter des difficultés (c'est-à-dire celui de l'excitation pulsée). Afin d'améliorer le contraste entre les franges d'interférences, seul le signal correspondant aux électrons satisfaisant l'inégalité $|k_x| > 3.15 a_0^{-1}$ a été retenu. Cela permet, d'une part, de ne pas tenir compte de la région où les deux cercles associés aux collisions principales se recouvrent et où le spectre est susceptible

de présenter une structure d'interférence plus compliquée et, d'autre part, de s'affranchir du signal des électrons de basse énergie, peu pertinent au regard de la diffraction électronique. La figure (5.10) montre les distributions résultantes pour CO_2 avec, au panneau (a), $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$ et, au panneau (b), $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits rouges pointillés correspondent au spectre moyen obtenu dans le cas multi-cycle en comparaison avec celles en traits noirs continus désignant celui pour le cas d'excitation par un seul cycle optique du champ externe.

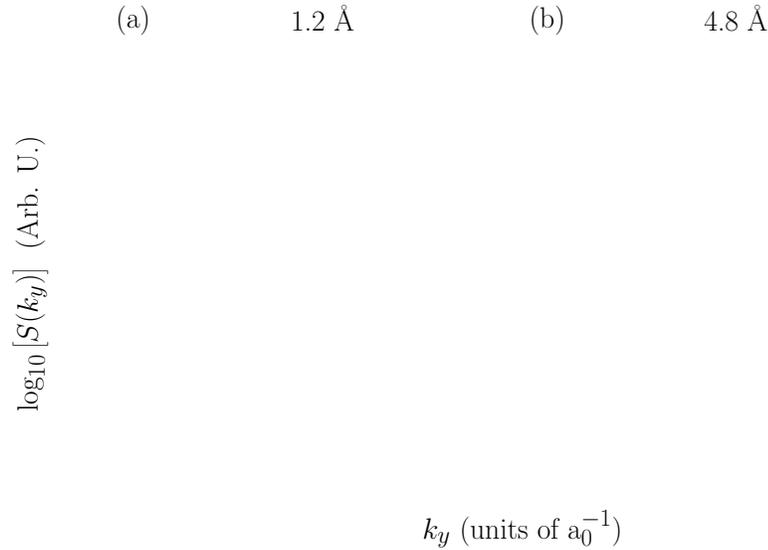


FIGURE 5.10 – Spectres de diffraction moyens (intégrés sur k_x) pour la molécule de CO_2 sous un champ pulsé à partir de sa HOMO indiqués en pointillés rouges en échelle logarithmique et normalisés par rapport à leur valeur maximale avec (a) $R_{CO} = 1.2 \text{ \AA}$; (b) $R_{CO} = 4.8 \text{ \AA}$. Les courbes en traits pleins noirs sont ajoutées à titre comparatif et correspondent au cas d'une excitation avec un seul cycle optique du laser. La largeur (à mi-hauteur) du champ pulsé correspond à quatre périodes optiques de l'onde porteuse ($\simeq 10 \text{ fs}$) et la fréquence et la force du champ électrique utilisé sont les mêmes qu'à la figure (5.3).

L'inspection des deux panneaux de la figure (5.10) permet de confirmer que les franges d'interférence sont toujours visibles. Le contraste semble évidemment réduit mais demeure toutefois amplement suffisant pour un pronostic précis de la géométrie moléculaire. On remarque, par ailleurs, que les distributions chutent moins rapidement avec l'augmentation de $|k_y|$ ce qui permet une lecture plus aisée du signal de diffraction. L'obtention de ces plateaux est rendue possible par le choix de filtre dans l'intégration des composantes longitudinales qui permet d'éliminer la région centrale dominant toutes les distributions $S(k_y)$ présentées jusqu'à maintenant. En outre, l'utilisation de ce filtre

a permis de dévoiler un deuxième minimum d'interférence destructive pour la géométrie d'équilibre qui n'était pas visible dans le spectre résultant de l'excitation mono-cycle. Il semble donc que le passage à une excitation comportant plusieurs périodes optiques comporte quelques avantages. La principale difficulté devant être adressée apparaît être la faiblesse du signal dans les régions du spectre où les franges de diffraction sont lisibles. Dans une expérience véritable, si l'accroissement des cycles d'acquisition permet de mesurer des données significatives, cette difficulté semble contournable.

5.4 Conclusions et perspectives

Une méthode simple, toutefois non moins robuste, a été proposée pour l'extraction de la structure géométrique d'une molécule à partir du spectre des photoélectrons de molécules linéaires symétriques dirigées par un laser polarisé. Elle s'applique à tout système moléculaire suffisamment symétrique pour laquelle la HOMO, ou toute autre orbitale contribuant de façon significative au signal d'ionisation, présente des propriétés de symétrie propres à son identification univoque et permettant alors une interprétation simple des structures d'interférence des figures de diffraction produites. La plausibilité de ce schéma d'imagerie moléculaire, établie au niveau SAE, est prévue être maintenue malgré l'inclusion d'effets multi-électroniques, contrairement à ce qui avait été trouvé dans un travail antérieur similaire [156] où l'approximation SFA avait été posée, ce qui n'est pas le cas ici.

L'organisation détaillée de l'image de diffraction reflète la symétrie de l'état électronique duquel l'électron mesuré émane, dans la mesure où cette symétrie est conservée à un degré appréciable pour toute la durée de l'évolution temporelle du système sous l'effet combiné des forces de Coulomb exercées par l'ion parent et de celle découlant du champ laser externe. Dans des conditions favorables à l'éjection d'électrons dans un canal d'ionisation unique, cette lecture est possible en termes des propriétés de symétrie de l'orbitale moléculaire (c'est-à-dire que l'état électronique à considérer dans l'algorithme d'inversion est un état monoélectronique). Lorsque plusieurs canaux d'ionisation interviennent simultanément à une importance comparable, cette lecture devra se faire dans le cadre de propriétés de symétrie d'états à plusieurs électrons.

Si une telle interprétation demeure accessible, le processus d'acquisition d'imagerie moléculaire qui en résulte, puisqu'il repose sur le mécanisme de recollision, est plus ra-

pide que les mouvement nucléaires. Il est donc possible de l'utiliser pour engendrer une séquence d'images stroboscopiques dont l'accumulation produirait un film illustrant la dynamique vibrationnelle. Ce schéma pourrait être concrétisé expérimentalement en utilisant diverses méthodes spectroscopiques telles que l'analyseur à temps de vol ou un appareil d'imagerie par cartographie de vitesse (*Velocity Map Imaging Spectrometer*, VMI) [157]. Ces techniques sont présentement utilisées en physique atomique, moléculaire et optique et offrent une résolution en énergie $\Delta\epsilon/\epsilon$ de l'ordre de 1 % ou mieux à 50 eV, ce qui s'avère largement suffisant pour distinguer les séparation de franges d'interférences suggérées dans les présentes simulations.

La source de rayonnement considérée dans cette étude théorique correspond à un laser typique de longueur d'onde centrale de $\simeq 800$ nm tel que ce qui est produit par les cavités Titane-Saphir couramment utilisées pour générer des impulsions femto-seconde. D'autres calculs préliminaires indiquent que cette proposition pourrait également être utilisée efficacement avec des impulsions ne comportant que quelques cycles optiques dans le domaine infra-rouge (entre 1 et 3 microns) qui sont actuellement développées [158], [159], [160], [161]. Notamment, une impulsion à cycle unique a été produite à une longueur d'onde $\lambda = 1.8\mu\text{m}$ [162] et il serait fort intéressant d'explorer son potentiel pour l'imagerie moléculaire. Dans un tel régime, des énergies de collision plus élevées sont observées conduisant à des longueur d'onde de de Broglie plus courtes et donc à une augmentation de la résolution spatiale pour une même intensité laser.

Au plan méthodologique, il sera également très intéressant de poursuivre les développements présentés au chapitre 4 en vue d'une description plus élaborée de la dynamique d'ionisation incluant, de façon cohérente, l'interaction entre plusieurs canaux d'ionisation et l'inclusion d'effets de la corrélation électronique. Ce faisant, il sera possible non seulement de valider l'hypothèse avancée sur la persistance du schéma d'imagerie dynamique mais également d'apporter une compréhension plus complète de l'influence des mouvements électroniques puis de déterminer plus précisément les limites d'applicabilité de la technique. En outre, dans des conditions où la dynamique électronique perturbe fortement l'image recueillie, il pourrait être instructif d'examiner comment les variations de ces interférences pourraient permettre de sonder cette fois-ci les oscillations du cortège électronique.

Chapitre 6

Conclusion

Les travaux conduits dans le cadre de cette thèse ont conduit à l'obtention d'une méthode non-variationnelle de propagation de paquets d'ondes électroniques basée sur un schéma TDMCSCF. Issue d'une lecture simple de l'équation de Schrödinger, cette approche s'est avérée prometteuse quant à ses capacités à jeter un peu de lumière sur la physique régissant les effets dynamiques de la corrélation électronique. L'examen des distributions de densité de paires électroniques a notamment révélé la richesse des informations que cette description théorique pouvait fournir.

Des améliorations importantes à la méthode actuelle sont toutefois envisageables et contribueraient à augmenter cette diversité des renseignements qu'il est possible d'extraire de ces simulations théoriques. Un exemple remarquable est la prise en charge des mouvements nucléaires vibrationnels et de leur interdépendance avec les déplacements au sein du cortège électronique découlant des excitations et éventuellement des divers processus d'ionisation ou de recollision. En considérant une base d'orbitales moléculaires suffisamment complète, il est envisageable que le laser transfère une partie de la population vers des états électroniques anti-liants ce qui aurait pour effet de diminuer la force effective de la liaison chimique, engendrant, dès lors, un mouvement des atomes correspondants. L'effet de ce déplacement des centres atomiques, à son tour, pourrait moduler la réponse électronique à l'excitation externe et il serait intéressant d'étudier plus en profondeur cette avenue. Des travaux sont déjà conduits dans notre groupe dans cette optique.

Une autre dimension apportée par les améliorations à la méthode de propagation concerne un aspect plus pragmatique. Un point majeur qui avait été soulevé est l'ex-

plosion rapide des états de configurations associée à l'augmentation de la taille de la base orbitale qui est nécessaire pour bien décrire les mouvements électroniques de grande amplitude. La voie de l'utilisation d'un espace actif dynamique adaptatif demeure à ce jour inexploitée pour les applications aux problèmes de calculs de paquets d'ondes électroniques. Le recours à une telle mesure pourrait permettre significativement d'accélérer les opérations impliquées dans les simulations à haut degré de précision. L'avènement d'une percée de la sorte trouverait une utilité évidente pour le calcul de la dynamique des électrons ionisés qui, tel qu'il avait été mentionné au chapitre 4, peut faire intervenir un très grand nombre d'états de configuration du système ionisé, en raison de la pluralité des orbitales du continuum monoélectronique. Dans le cadre du présent travail, deux aspects ont rendu possible la résolution des équations de mouvement pour la dynamique d'ionisation sans évoquer un espace actif restreint adapté au fil de l'évolution temporelle :

(i) Le choix de représentation des états du continuum qui a permis un calcul rapide, analytique ou numérique, de l'évolution temporelle malgré le fait qu'il y ait un très grand nombre d'états de configuration ; ceux-ci se divisent en un très petit nombre de canaux, notamment parce que la taille de la base orbitale liée est suffisamment modeste.

(ii) L'utilisation de l'approximation à champ fort (SFA) dont la conséquence est notamment l'omission des effets de corrélation électronique. Cela justifie une traduction de l'opérateur d'évolution temporelle en termes d'un propagateur monoélectronique rendant possible la résolution des équations de mouvement sans pour autant considérer directement la dynamique dans l'espace des états de configuration.

Une conséquence inévitable des choix qui ont été faits, particulièrement le recours aux ondes planes pour décrire les orbitales du continuum mono-électronique, est la résolution séparée des équations dynamique pour le système neutre et pour ses différents ions (en fait on peut aussi avancer que c'est cette séparation même qui permet cette représentation, une question de point de vue). La prise en charge de cette division de l'espace des états et des opérateurs est assurée par la définition de projecteurs orthogonaux, dans un formalisme dit de Feshbach. Deux options sont envisageables, séparément ou simultanément, et ont été explorées individuellement au cours de cette thèse, au chapitre 4. D'abord, la séparation peut tout naturellement être définie dans l'espace des configurations électroniques. C'est la première voie qui a été explorée dans une formulation de type *Full-CI*. Et puis, cette même partition peut également s'exercer directement

dans l'espace orbitalaire, comme il a été illustré en deuxième partie du chapitre 4 dans une tournure plus authentique à l'esprit (TD)-MCSCF.

L'algorithme ainsi élaboré, il a été mis à l'épreuve dans des simulations de la dynamique d'ionisation en régime multiphotonique et tunnel. En dépit de l'imposition de plusieurs hypothèses simplificatrices, la méthode s'est avérée suffisamment complète pour permettre l'observation de phénomènes physiques intéressants. Dans le cas de H_2 , l'examen de densités de paires électroniques, incluant la composante ionisée a révélé une exaltation de l'ionisation causée par la formation d'un état transitoire à caractère ionique. L'étude portant sur LiH, elle, a montré un exemple intéressant de contrôle du mouvement électronique : une opposition du contrôle actif sur la direction d'éjection des électrons et du contrôle passif du système caractérisé par un dipôle permanent pour lequel une direction d'éjection des électrons favorable peut être établie. D'autre part, l'analyse de ce système plus compliqué a permis d'entrevoir une sélectivité potentielle de l'ionisation dans différents canaux, en variant les paramètres du champ d'excitation, constituant une avenue intéressante pour sonder des états orbitaires individuellement.

Ce développement méthodologique ne saurait se passer de quelques enrichissements. Un aspect très important qu'il faudra continuer à améliorer concerne la description des effets de corrélation, encore décrits de façon incomplète. Dans la déroulement de ces travaux, la relaxation de l'approximation SFA n'a été approchée, jusqu'à maintenant, que partiellement. Il est absolument impératif de trouver un moyen astucieux de compléter cet aspect sans quoi une description des couplages non-radiatifs issus de la corrélation électronique et des effets physiques qui en découlent est impossible. Un autre aspect qui est relativement important, est l'augmentation de la dimensionnalité de la description du mouvement des électrons ionisés. Si cela a été réalisé complètement en trois dimensions pour la première ionisation de H_2 , il en est tout autrement pour la deuxième ionisation et pour le traitement d'autres molécules plus compliquées. À cet égard, la formulation utilisant une partition de l'espace orbitalaire pourrait s'avérer très efficace et la concrétisation de cette amélioration n'est donc probablement pas si lointaine. Cela permettrait d'étudier entre autres l'interaction avec des champ polarisés circulairement ou avec des molécules planaires voire des systèmes s'étendant dans les trois dimensions.

Finalement, un point qui mérite considération concerne les profils d'ionisation résolus en temps qui affichent une contribution substantielle des processus d'excitation, tel que mentionné à maintes reprises au chapitre 4. Une solution possible serait d'augmenter la taille de la base orbitalaire pour couvrir ces manifestations physiques dans la

partie interne de la dynamique ce qui entraînerait aussi l'enrichissement du contenu physique d'une telle description. Le prix à payer serait l'accroissement du nombre de canaux d'ionisation impliquant ces nouvelles orbitales moléculaires et conséquemment une augmentation de la charge de calcul. Ce point particulier motive les développements précédemment évoqués en vue d'adapter le concept d'espace actif restreint au contexte dynamique. Toutes ces avenues potentielles visant le raffinement des simulations théoriques s'inscrivent dans le souhait d'obtenir une compréhension plus profonde des phénomènes en champ intense, de la structure moléculaire et électronique et puis des stratégies disponibles pour leur contrôle.

Cette thèse présente, entre autres, un exemple d'application de ce type de calculs dans le contexte de l'imagerie dynamique moléculaire. Cette dernière revêt une importance particulière dans sa capacité à sonder les milieux réactionnels et à agir en concert avec diverses expériences de contrôle de la dynamique moléculaire pour mieux vérifier sa qualité et contribuer à son optimisation. Le schéma d'imagerie envisagé ici repose sur la diffraction électronique induite par laser, c'est-à-dire, sur le flux d'électrons associé à la recollision électronique, la phase finale du mécanisme à trois étapes. S'il a pu être montré sans grande surprise que le signal de diffraction subséquent présente une signature de la géométrie de la molécule cible au moment de la recollision, le fait qu'on puisse également en extraire des informations sur la structure nodale de l'état électronique initial est certainement plus inattendu. La technique affiche une certaine robustesse par rapport aux incertitudes expérimentales la limitation la plus sensible étant l'exigence d'un fort degré d'alignement.

Ces conclusions ayant été tirées à partir de simulations numériques reposant sur un modèle simplifié, il est impératif de les corroborer dans le cadre d'une approche théorique plus élaborée incluant notamment des effets multiélectroniques pour tenir compte de l'interaction cohérente de tous les canaux d'ionisation susceptibles de contribuer au signal de diffraction. Un modèle capable de décrire le mouvement électronique en trois dimensions sera en outre nécessaire pour examiner la proposition d'imagerie pour des systèmes moléculaires non-linéaires mais aussi pour définir de nouvelles observables. Cette tâche pourrait constituer un test important pour les développements méthodologiques envisagés relatifs à l'algorithme TDMCSCF. Ultimement, le développement de ces outils complets incluant une description complète des processus d'ionisation multiples, de l'effet de la corrélation électronique et des mouvements nucléaires transcende cette preuve de principe d'une méthode d'imagerie mais trouve une foule d'applications pour lesquelles bien des questions restent sans réponse.

Notamment, le domaine de la spectroscopie des harmoniques élevées suscite un vaste engouement et plusieurs effets compliqués sont susceptibles d'interagir entre eux. Les calculs de dynamique moléculaire seront d'une grande utilité pour permettre de d'éclaircir les interrogation qui s'y rattachent. Plus récemment, un schéma d'imagerie des mouvements électroniques basé sur une technique d'interférométrie a été proposé [2]. Ce type de nouveau développement entraîne inmanquablement des problèmes inédits auquel les théoriciens seront plus que motivés à s'attaquer. Cet exemple illustre l'inséparabilité des travaux concrets effectués par les expérimentateurs et des activités moins tangibles conduits par les numériciens. En outre, cela constitue une preuve que la recherche sur l'électron n'est absolument pas terminée ; au contraire, elle n'en est qu'à ses premiers balbutiements.

Annexe A

Deuxième quantification

Les termes opérateurs de création et d'annihilation¹ sont habituellement rencontrés dans l'étude de la mécanique quantique, notamment pour la description de l'oscillateur harmonique. Dans ce contexte, ils désignent des opérateurs agissant sur un état propre vibrationnel pour créer ou annihiler un *quantum* d'excitation. Par exemple, l'action de l'opérateur de création sur l'état vibrationnel fondamental retourne une fonction qui est proportionnelle au premier état excité. Dans le cadre de cette thèse, toutefois, ces opérateurs sont associés à un concept fort différent en signification, mais pourtant très semblable au niveau formel. Ils sont employés, ici, dans la description d'un système de n particules identiques pour ajouter ou enlever des éléments au système.

Supposons un ensemble de n bosons qui seraient placés dans un puits de potentiel supportant des états propres notés $\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_k$. On considèrera un état quantique décrivant ces n particules dans lequel tous les bosons sont au niveau fondamental Φ_0 . Cet état à n particules sera noté $|n\rangle$. Puisque les particules sont des bosons, n peut être n'importe quel entier positif. On introduit ensuite un état où aucune de ces particule n'est présente, appelé état du vide, et noté $|vac\rangle = |0\rangle$. On peut maintenant introduire les opérateurs de deuxième quantification \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger définis par

$$\hat{a}_0|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{A.1a}$$

$$\hat{a}_0^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{A.1b}$$

1. Cette description succincte de la deuxième quantification est largement inspirée d'une section de *Lectures on Quantum Mechanics*, de Gordon Baym [163]. Plus de détails et des exemples d'application peuvent être trouvés dans cet ouvrage et dans les références qui s'y rattachent.

Ces opérateurs relient donc l'état quantique de n particules dans l'état Φ_0 à celui de $n \pm 1$ particules dans ce même état. C'est précisément dans ce sens que \hat{a}_0 peut être considéré comme un opérateur d'annihilation d'une particule dans l'état Φ_0 alors que, similairement, \hat{a}_0^\dagger est un opérateur de création d'une particule dans ce même état. Lorsque les particules qu'ils décrivent sont des bosons, les opérateurs de deuxième quantification obéissent à la relation de commutation suivante :

$$[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = 1 \quad (\text{A.2})$$

La relation (A.2) peut s'obtenir simplement en faisant agir le commutateur sur l'état $|n\rangle$ et en utilisant les définitions (A.1) :

$$\begin{aligned} [\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] |n\rangle &= (\hat{a}_0 \hat{a}_0^\dagger - \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0) |n\rangle \\ &= [(n+1) - n] |n\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Ce formalisme est très utile pour représenter les états et les opérateurs d'un système à n corps. Par exemple, l'état $|n\rangle$ peut simplement s'écrire

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_0^\dagger)^n |vac\rangle \quad (\text{A.4})$$

L'opérateur $\hat{N}_0 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0$ mesure le nombre de particules dans l'état Φ_0 :

$$\hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 |n\rangle = a_0^\dagger \sqrt{n} |n\rangle = n |n\rangle \quad (\text{A.5})$$

Supposons maintenant que les particules associées aux opérateurs de deuxième quantification sont des fermions. En raison du principe d'exclusion, il n'existe que deux états pour lesquels toutes les particules sont dans l'état fondamental Φ_0 avec la même valeur de spin, soit $|0\rangle$ et $|1\rangle$ puisqu'on ne peut pas mettre deux fermions dans le même état. On définit alors les propriétés d'action des opérateurs de deuxième quantification pour les fermions de la manière suivante

$$\hat{a}_0 |0\rangle = 0 \quad \hat{a}_0 |1\rangle = |0\rangle \quad (\text{A.6a})$$

$$\hat{a}_0^\dagger |0\rangle = |1\rangle \quad \hat{a}_0^\dagger |1\rangle = 0 \quad (\text{A.6b})$$

de sorte que, dans la base $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger s'écrivent sous forme matricielle

$$\hat{a}_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \hat{a}_0^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

La condition $\hat{a}_0^\dagger |1\rangle = 0$ assure que l'on ne puisse pas placer deux fermions dans le même état. Aussi, $(\hat{a}_0)^2 = (\hat{a}_0^\dagger)^2 = 0$. Les opérateurs \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger obéissent à une relation d'anti-commutation :

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger\} := \hat{a}_0 \hat{a}_0^\dagger + \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 = 1 \quad (\text{A.8})$$

Considérons maintenant une situation où les particules peuvent occuper les deux premiers niveaux du puits de potentiel, Φ_0 et Φ_1 . Plusieurs états sont admissibles dans le cas où les $n = n_0 + n_1$ corps sont des bosons. On utilisera la notation $|n_1, n_0\rangle$ pour désigner un état de n particule où n_0 d'entre elles sont dans l'état Φ_0 et $n_1 = n - n_0$ occupent le niveau $\Phi_1 = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_0 |1\rangle$. Les opérateurs de création et d'annihilation ont alors les propriétés généralisées découlant des définitions des Eqs (A.1)

$$\hat{a}_0 |n_1, n_0\rangle = \sqrt{n_0} |n_1, n_0 - 1\rangle \quad \text{et} \quad \hat{a}_0^\dagger |n_1, n_0\rangle = \sqrt{n_0 + 1} |n_1, n_0 + 1\rangle \quad (\text{A.9a})$$

$$\hat{a}_1 |n_1, n_0\rangle = \sqrt{n_1} |n_1 - 1, n_0\rangle \quad \text{et} \quad \hat{a}_1^\dagger |n_1, n_0\rangle = \sqrt{n_1 + 1} |n_1 + 1, n_0\rangle \quad (\text{A.9b})$$

À partir de ces résultats, on peut montrer que

$$[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = [\hat{a}_1, \hat{a}_1^\dagger] = 1$$

et que les commutateurs impliquant toute autre paire d'opérateurs sont nuls

$$[\hat{a}_0, \hat{a}_1^\dagger] = [\hat{a}_1, \hat{a}_0^\dagger] = [\hat{a}_0, \hat{a}_1] = [\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1^\dagger]$$

Puisque l'ordre dans lequel l'action de l'opérateur de création est sans importance pour les bosons, tous les états $|n_1, n_0\rangle$ peuvent être construits à partir de l'état du vide $|vac\rangle = |0, 0\rangle$ en appliquant \hat{a}_0^\dagger et \hat{a}_1^\dagger à répétition :

$$|n_1, n_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_0!}} \frac{1}{\sqrt{n_1!}} \left(\hat{a}_0^\dagger\right)^{n_0} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} |0, 0\rangle \quad (\text{A.10})$$

Le nombre total de particules se mesure en utilisant l'opérateur \hat{N} défini par :

$$\hat{N} = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \quad (\text{A.11})$$

Si maintenant on considère le cas où les particules distribuées sur deux niveaux Φ_0 et Φ_1 sont des fermions dans le même état de spin, alors on a maintenant quatre états possibles notés :

$$|0, 0\rangle, |0, 1\rangle, |1, 0\rangle \text{ et } |1, 1\rangle$$

L'action des opérateurs de création et d'annihilation, ici, est plus délicate. Premièrement, pour les opérateurs agissant sur Φ_1 :

$$\hat{a}_1^\dagger |0, 0\rangle = |1, 0\rangle \quad \hat{a}_1^\dagger |0, 1\rangle = |1, 1\rangle \quad (\text{A.12a})$$

$$\hat{a}_1^\dagger |1, 0\rangle = \hat{a}_1^\dagger |1, 1\rangle = 0 \quad (\text{A.12b})$$

$$\hat{a}_1 |0, 0\rangle = \hat{a}_1 |0, 1\rangle = 0 \quad (\text{A.12c})$$

$$\hat{a}_1 |1, 0\rangle = |0, 0\rangle \quad \hat{a}_1 |1, 1\rangle = |0, 1\rangle \quad (\text{A.12d})$$

\hat{a}_1^\dagger et \hat{a}_1 ajoutent ou enlèvent une particule dans le niveau Φ_1 . On définit ensuite l'action de \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger dans les cas où Φ_1 n'est pas occupé :

$$\hat{a}_0^\dagger|0,0\rangle = |0,1\rangle \quad \hat{a}_0^\dagger|0,1\rangle = 0 \quad (\text{A.13a})$$

$$\hat{a}_0|0,1\rangle = |0,0\rangle \quad \hat{a}_0|0,0\rangle = 0 \quad (\text{A.13b})$$

Maintenant, on doit faire plus particulièrement attention pour établir la définition de \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger lorsqu'ils agissent sur un état où le niveau Φ_1 est déjà occupé, de sorte à respecter la symétrie d'échange de fermions. En utilisant une combinaison d'opérateurs pour interchanger les deux fermions de l'état $|1,1\rangle$, on tentera de compléter cette définition :

$$|1,1\rangle \rightarrow |0,1\rangle = \hat{a}_1|1,1\rangle \quad (\text{Enlever 1 particule de } \Phi_1)$$

$$|0,1\rangle \rightarrow |1,0\rangle = \hat{a}_1^\dagger\hat{a}_0|0,1\rangle \quad (\text{Transfert de } \Phi_0 \text{ à } \Phi_1)$$

$$|1,0\rangle \rightarrow |1,1\rangle = \hat{a}_0^\dagger|1,0\rangle \quad \text{Ajouter 1 particule à } \Phi_0$$

On obtient donc un état $\hat{a}_0^\dagger\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_0\hat{a}_1|1,1\rangle = \hat{a}_0^\dagger|1,0\rangle$ qui doit être de signe opposé à celui de l'état initial $|1,1\rangle$. Ainsi, on doit nécessairement avoir :

$$\hat{a}_0^\dagger|1,0\rangle = -|1,1\rangle \quad (\text{A.14})$$

de façon à obtenir des états adéquatement anti-symétrisés. Pour compléter la définition de \hat{a}_0 et \hat{a}_0^\dagger , on écrit

$$\hat{a}_0^\dagger|1,1\rangle = \hat{a}_0|1,0\rangle = 0 \quad (\text{A.15a})$$

$$\hat{a}_0|1,1\rangle = -|1,0\rangle \quad (\text{A.15b})$$

Ainsi, on peut montrer que ces opérateurs de création et d'annihilation ainsi définis obéissent aux relations d'anti-commutation :

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger\} = 1 \quad (\text{A.16a})$$

$$\{\hat{a}_1, \hat{a}_1^\dagger\} = 1 \quad (\text{A.16b})$$

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_0\} = \{\hat{a}_1, \hat{a}_1\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_0^\dagger\} = \{\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_1^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.16c})$$

et également, pour toute paire « hybride » les anti-commutateurs sont tous nuls :

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_1^\dagger\} = \{\hat{a}_1, \hat{a}_0^\dagger\} = \{\hat{a}_0, \hat{a}_1\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1^\dagger\} = 0$$

Ces relations d'anti-commutation sont les conséquences de l'anti-symétrie des états décrivant les fermions. Les états $|n_1, n_0\rangle$ sont obtenus en utilisant une combinaison ordonnée des opérateurs \hat{a}_0^\dagger et \hat{a}_1^\dagger agissant sur l'état du vide :

$$|n_1, n_0\rangle = \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_0^\dagger\right)^{n_0} |0,0\rangle \quad (\text{A.17})$$

on note qu'il n'est plus nécessaire d'utiliser explicitement un facteur de normalisation puisque n_0 et n_1 valent soit 0 ou 1. Aussi, on souligne que la convention fixée exige que \hat{a}_0^\dagger doit agir en premier, ce qui était sans importance dans le cas des bosons.

Finalement, on peut étendre les cas précédents à un nombre infini d'états Φ_k . Alors, les relations de commutation et d'anti-commutation ainsi que les états $|n_k, \dots, n_1, n_0\rangle$ peuvent s'écrire sous la forme générale suivante :

- Pour les bosons, \hat{a}_i et \hat{a}_i^\dagger obéissent aux relations de commutation :

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (\text{A.18a})$$

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0 \quad (\text{A.18b})$$

et tout état $|n_k, \dots, n_1, n_0\rangle$ s'écrit :

$$|n_k, \dots, n_1, n_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_k!}} \cdots \frac{1}{\sqrt{n_1!}} \frac{1}{\sqrt{n_0!}} (\hat{a}_k^\dagger)^{n_k} \cdots (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} (\hat{a}_0^\dagger)^{n_0} |vac\rangle \quad (\text{A.19})$$

- Pour les fermions, \hat{a}_i et \hat{a}_i^\dagger obéissent aux relations d'anti-commutation :

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (\text{A.20a})$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.20b})$$

et tout état $|n_k, \dots, n_1, n_0\rangle$ s'écrit :

$$|n_k, \dots, n_1, n_0\rangle = (\hat{a}_k^\dagger)^{n_k} \cdots (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} (\hat{a}_0^\dagger)^{n_0} |vac\rangle \quad (\text{A.21})$$

Annexe B

Partition de l'espace des états : Évolution temporelle non-unitaire

L'utilisation du formalisme de Feshbach pour traiter séparément la dynamique dans deux sous-espaces distincts offre des avantages évidents et discutés amplement au chapitre 4 qu'on ne réitérera pas ici. En contre-partie, la solution proposée dans la première partie (c'est-à-dire pour l'approche multiélectronique) représente une évolution temporelle non-unitaire qu'il n'est pas facile de remarquer à première vue, encore moins de retracer son origine.

Pour pallier cette difficulté, les solutions ont été écrites sous une forme différente qui conduit maintenant à une évolution unitaire, correspondant à une renormalisation systématique et non-arbitraire. On présentera ici un exemple simple d'un système à deux niveaux pour faire ressortir l'existence de ce problème d'unitarité et suggérer quelques pistes expliquant son origine. Finalement, on donnera quelques indications à propos de la solution choisie pour contourner cette difficulté.

On supposera un système à deux niveaux dont l'état $|\psi, t\rangle$ s'écrit sous la forme d'un vecteur à deux composantes :

$$|\psi, t\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Pour simplifier, sans perte de généralité, on supposera ces deux niveaux dégénérés et caractérisés par une interaction dépendante du temps de la forme

$$\hat{V}(t) = \hat{\mu}E(t) \quad (\text{B.2})$$

qui, dans la base à deux état s'écrit :

$$\hat{V}(t) = E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

avec $E(t) = E\delta(t - t_0)$, pour simplifier l'intégration des équations de mouvement sans perte de généralité. Ces dernières, avec l'Hamiltonien de l'équation (B.2) sont de la forme :

$$i\partial_t c_1(t) = E(t)c_2(t) \quad (\text{B.4a})$$

$$i\partial_t c_2(t) = E(t)c_1(t) \quad (\text{B.4b})$$

ou alors, sous une forme matricielle équivalente

$$i\partial_t \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Ces équations différentielles couplées sont exactement de la même forme que les équations (4.5a) et (4.5b) mais, ici, la séparation s'effectue au sein de deux niveaux seulement afin de simplifier la discussion. L'avantage avec un système aussi simple, est que la solution exacte est connue et on pourra ainsi comparer les solutions obtenues en utilisant différentes approches.

B.1 Solution exacte

La manière la plus simple d'obtenir la solution exacte pour un tel système est d'utiliser une pré-diagonalisation, c'est-à-dire une réécriture des équations de mouvement de sorte à les découpler. On note que la pré-diagonalisation est approchable facilement pour un système à deux niveaux, mais devient impraticable pour les systèmes physiques compliqués que l'on souhaite étudier. Pour obtenir un ensemble d'équations différentielles découplées, il suffit d'introduire deux quantités :

$$\bar{c}(t) = \frac{c_1(t) + c_2(t)}{2} \quad (\text{B.6a})$$

$$\Delta(t) = \frac{c_1(t) - c_2(t)}{2} \quad (\text{B.6b})$$

On forme un nouveau vecteur d'état avec ces deux quantités qu'on insère dans l'équation de Schrödinger. En substituant les définitions des équations (B.4), on obtient :

$$i\partial_t \bar{c}(t) = E(t)\bar{c}(t) \quad (\text{B.7a})$$

$$i\partial_t\Delta(t) = -E(t)\Delta(t) \quad (\text{B.7b})$$

Les équations de mouvement pour ces quantités sont explicitement découplées. Leur solution est de la forme :

$$\bar{c}(t) = \bar{c}(0)e^{-iE\Theta(t-t_0)} \quad (\text{B.8a})$$

$$\Delta(t) = \Delta(0)e^{iE\Theta(t-t_0)} \quad (\text{B.8b})$$

où on définit la fonction $\Theta(t)$ comme étant la primitive de la fonction de Dirac $\delta(t)$:

$$\Theta(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t > t_0 \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

En réorganisant les solutions ci-haut, on trouve

$$c_1(t) = c_1(0) \cos(E\Theta(t - t_0)) - ic_2(0) \sin(E\Theta(t - t_0)) \quad (\text{B.10a})$$

$$c_2(t) = c_2(0) \cos(E\Theta(t - t_0)) - ic_1(0) \sin(E\Theta(t - t_0)) \quad (\text{B.10b})$$

qui représente une évolution unitaire en tout temps.

La primitive $\Theta(t - t_0)$ de la fonction de Dirac n'est pas formellement définie en $t = t_0$ (pas plus que la fonction de Dirac qui diverge en ce point) ce qui dans la majorité des applications n'est pas un problème car ces fonctions sont utilisées dans des intégrales. Ici, pour que la solution continue d'être définie en $t = t_0$, on introduit $\Theta(0) = \frac{1}{2}$. Dans le cas de la solution exacte, le choix de la valeur particulière importe peu. On verra toutefois que c'est précisément cette valeur qui doit être choisie lorsqu'on approche l'intégration des équations (B.4) de façon directe.

B.2 Intégration directe

La solution obtenue par intégration directe des équations (B.4) est de la forme

$$c_1(t) = c_1(0) - i \int_0^t E(t')c_2(t') dt' \quad (\text{B.11a})$$

$$c_2(t) = c_2(0) - i \int_0^t E(t')c_1(t') dt' \quad (\text{B.11b})$$

Cette écriture met bien en exergue le caractère couplé des solutions : la solution pour c_1 dépend de celle pour c_2 via le deuxième terme des équations (B.4), et vice-versa.

Dans la première partie du chapitre 4, on a contourné ce problème en évoquant une approximation à temps court pour laquelle le terme de couplage devient invariant. En d'autres mots, cela signifie, ici, qu'on pose $c_i(t') = c_i(0)$:

$$c_1(t) = c_1(0) - i \int_{0t}^t E(t') c_2(0) dt' = c_1(0) - iE\Theta(t - t_0)c_2(0) \quad (\text{B.12a})$$

$$c_2(t) = c_2(0) - i \int_0^{0t} E(t') c_1(0) dt' = c_2(0) - iE\Theta(t - t_0)c_1(0) \quad (\text{B.12b})$$

Un premier constat : la forme de cette solution est fortement différente de celle obtenue par pré-diagonalisation, particulièrement pour les valeurs élevées de E , ce qui met en évidence la l'erreur sur la dynamique où le paramètre δt (l'intervalle d'intégration) est remplacé, ici, par la force de l'interaction E . En d'autres mots, pour les faibles valeurs de E , l'approximation à temps court engendre une erreur faible sur la dynamique (il suffit d'examiner le développement en série des fonctions $\cos(E\Theta(t - t_0))$ et $\sin(E\Theta(t - t_0))$ autour de $E = 0$ pour constater que 1 et $E\Theta(t - t_0)$ correspondent à une erreur d'ordre E^2).

Par contre, tel que mentionné, l'évolution résultante n'est pas unitaire. La norme du vecteur d'état correspondant aux solutions ci-haut, en $t > t_0$ s'écrit :

$$\begin{aligned} |c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 &= [c_1(0) + iEc_2(0)] [c_1(0) - iEc_2(0)] \\ &\quad + [c_2(0) + iEc_1(0)] [c_2(0) - iEc_1(0)] \\ &= [|c_1(0)|^2 + |c_2(0)|^2] (1 + E^2) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

L'expansion initiale ne reste donc normée que si $E = 0$!

Bien sûr, pour ce système modèle, on peut intégrer les Eqs (B.11) sans évoquer d'approximation à temps court. Cependant, on verra qu'un autre problème surgit en examinant les solutions obtenues. Évaluées à $t > t_0$ celles-ci prennent la forme

$$c_1(t) = c_1(0) - i \int_{0t}^t E(t') c_2(t') dt' = c_1(0) - iEc_2(t_0) \quad (\text{B.14a})$$

$$c_2(t) = c_2(0) - i \int_0^{0t} E(t') c_1(t') dt' = c_2(0) - iEc_1(t_0) \quad (\text{B.14b})$$

On remarque alors qu'elles dépendent des solutions évaluées en $t = t_0$. Par cohérence, celles-ci doivent s'écrire sous une forme identique :

$$c_1(t_0) = c_1(0) - iE \int_0^{t_0} \delta(t' - t_0) c_2(t') dt' = c_1(0) - iE\Theta(0)c_2(t_0) \quad (\text{B.15a})$$

$$c_2(t_0) = c_2(0) - iE \int_0^{t_0} \delta(t' - t_0) c_1(t') dt' = c_2(0) - iE\Theta(0)c_1(t_0) \quad (\text{B.15b})$$

C'est précisément ici que la définition précise de $\Theta(0)$ intervient. Pour l'instant, on posera de façon *ad-hoc* $\Theta(0) = k$, une constante à déterminer (qu'on devine être entre 0 et 1). L'évaluation de Θ dans le résultat ci-haut conduit à

$$c_1(t_0) = c_1(0) - iEk c_2(t_0) \quad (\text{B.16a})$$

$$c_2(t_0) = c_2(0) - iEk c_1(t_0) \quad (\text{B.16b})$$

qu'on réorganise aisément sous la forme

$$c_1(t_0) = \frac{1}{1 + (Ek)^2} [c_1(0) - iEk c_2(0)] \quad (\text{B.17a})$$

$$c_2(t_0) = \frac{1}{1 + (Ek)^2} [c_2(0) - iEk c_1(0)] \quad (\text{B.17b})$$

En substituant ce résultat dans les équations (B.14), on trouve

$$c_1(t) = \left[1 - \frac{E^2 k}{1 + (Ek)^2} \right] c_1(0) - \left[\frac{iE}{1 + (Ek)^2} \right] c_2(0) \quad (\text{B.18a})$$

$$c_2(t) = \left[1 - \frac{E^2 k}{1 + (Ek)^2} \right] c_2(0) - \left[\frac{iE}{1 + (Ek)^2} \right] c_1(0) \quad (\text{B.18b})$$

Calculons maintenant la norme de l'état propagé afin de fixer la valeur k pour laquelle l'évolution conserve la norme :

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = \frac{[1 + (Ek)^2 - E^2 k]^2 + E^2}{[1 + (Ek)^2]^2} [|c_1(0)|^2 + |c_2(0)|^2] \quad (\text{B.19})$$

En d'autres mots, la norme $|c_1(0)|^2 + |c_2(0)|^2$ est conservée si

$$[1 + (Ek)^2 - E^2 k]^2 + E^2 = [1 + (Ek)^2]^2 \quad (\text{B.20})$$

Après quelques manipulations, cette expression se simplifie en

$$1 + E^2(k - 1)^2 = 1 + (Ek)^2 \quad (\text{B.21})$$

qui admet comme solution unique $k = 1/2$. L'état propagé avec cette valeur de k , donne, en $t > t_0$

$$c_1(t) = \frac{1}{1 + E^2/4} \left[\left(1 - \frac{E^2}{4} \right) c_1(0) - iE c_2(0) \right] \quad (\text{B.22a})$$

$$c_2(t) = \frac{1}{1 + E^2/4} \left[\left(1 - \frac{E^2}{4} \right) c_2(0) - iE c_1(0) \right] \quad (\text{B.22b})$$

Le propagateur pour ce système s'écrit alors, en représentation matricielle :

$$\mathbb{U}(t > t_0, 0) = \frac{1}{1 + E^2/4} \begin{pmatrix} 1 - \frac{E^2}{4} & -iE \\ -iE & 1 - \frac{E^2}{4} \end{pmatrix} \quad (\text{B.23})$$

Pour ce propagateur, on a vérifié que la norme est conservée et on peut montrer que son application représente une transformation unitaire. Toutefois, il n'est pas pour autant acquis que la solution correspondante soit exempte d'erreur sur le résultat de la dynamique. Pour le constater, il suffit d'examiner les coefficients de l'équation (B.22), c'est à dire les éléments de matrice de \mathbb{U} en comparaison avec ceux de l'équation (B.10).

Ces éléments de matrices étant un rapport fini convergent de deux polynomes en E peuvent se développer, au voisinage de $E = 0$, en une série entière d'une infinité de termes (des puissances entières $c_n(E - 0)^n$). Cela laisse penser qu'en termes de qualité des solutions, l'erreur est inférieure au cas précédent ce qui implique que l'erreur sur la dynamique est moins grande. En comparant les résultats, on constate effectivement qu'on passe à une erreur d'ordre E^3 , une amélioration principalement attribuable au fait que les termes en $\cos(\Theta(t - t_0))$ sont mieux décrits. La description du terme en $\sin(\Theta(t - t_0))$ n'est pas sensiblement améliorée.

La solution exacte à ce problème est approchable en écrivant les équations de mouvement (B.4) sous une forme récursive, c'est-à-dire en substituant indéfiniment les solutions intermédiaires $c_i(t')$ dans les équations (B.11). Par exemple, une première récursion donnerait :

$$c_1(t) = c_1(0) - i \int_0^t E(t') \left[c_2(0) - i \int_0^{t'} E(t'') c_1(t'') dt'' \right] dt' \quad (\text{B.24a})$$

$$c_2(t) = c_2(0) - i \int_0^t E(t') \left[c_1(0) - i \int_0^{t'} E(t'') c_2(t'') dt'' \right] dt' \quad (\text{B.24b})$$

puis une autre :

$$\begin{aligned} c_1(t) &= c_1(0) - i \int_0^t E(t') c_2(0) dt' \\ &+ i^2 \int_0^t E(t') \int_0^{t'} E(t'') \left[c_1(0) - i \int_0^{t''} E(t''') c_2(t''') dt''' \right] dt'' dt' \end{aligned} \quad (\text{B.25a})$$

$$\begin{aligned} c_2(t) &= c_2(0) - i \int_0^t E(t') c_1(0) dt' \\ &+ i^2 \int_0^t E(t') \int_0^{t'} E(t'') \left[c_2(0) - i \int_0^{t''} E(t''') c_1(t''') dt''' \right] dt'' dt' \end{aligned} \quad (\text{B.25b})$$

Par induction, on obtient :

$$c_1(t) = \sum_{k=0}^{\infty} [(-1)^k I^{(2k)}(E,t)] c_1(0) - i [(-1)^k I^{(2k+1)}(E,t)] c_2(0) \quad (\text{B.26a})$$

$$c_2(t) = \sum_{k=0}^{\infty} [(-1)^k I^{(2k)}(E,t)] c_2(0) - i [(-1)^k I^{(2k+1)}(E,t)] c_1(0) \quad (\text{B.26b})$$

où on définit $I^{(k)}(E, t)$ ainsi :

$$I^{(k)}(E, t) = \int_0^t E(t) I^{(k-1)}(E, t') dt', \quad I^{(0)}(E, t) = 0 \quad (\text{B.27})$$

c'est-à-dire que $I^{(k)}(E, t)$ est la $k^{\text{ème}}$ intégrale de $E(t)$. En examinant les coefficients des solutions récursives, on constate qu'ils ne sont rien d'autre que les développements en série de la fonction $\cos(E(t))$ et $\sin(E(t))$: les solutions récursives sont donc exactes. Il semble donc que l'intégration directe puisse également conduire au bon résultat dans la mesure où les solutions intégrales générales (B.11) sont d'abord développées infiniment sous la forme d'une série de Dyson **avant** d'être intégrées explicitement [voir (B.26)]. Un avantage de cette façon de faire est qu'il n'est plus nécessaire d'ajouter *ad-hoc* une définition de $\Theta(0)$ pour retrouver une évolution unitaire.

Par contre, dans le cas de systèmes plus intéressants, il est à peu près impossible d'écrire de tels développements infinis et la solution directe unitaire proposée s'avère donc beaucoup plus pragmatique. Dans le cadre de cette thèse, cette formulation a été généralisée à des systèmes dont le nombre de niveaux non-dégénérés peut être arbitraire et où la forme du champ $\delta(t - t_0)$ prend le sens d'une interaction moyennée sur un intervalle d'intégration court. Le résultat est donné en deuxième partie du chapitre 4 et découle de l'analyse faite ici sur un cas d'école. D'ailleurs, si on examine les équations (4.33) décrivant les couplages entre les deux sous-espaces, en remplaçant la quantité scalaire $E(t)$ par les opérateurs $\hat{A} \cdot \vec{H}(t) \cdot \hat{B}$ appropriés avec $\vec{H}(t) = \int_0^t \hat{V}(t') dt'$ défini en (B.2), on remarque que celles-ci sont absolument identiques à l'écriture du propagateur \mathbb{U} de l'équation (B.23).

Annexe C

Électron dans un champ électrique : Modèle classique

Supposons un électron dans le vide placé en t_0 à l'origine $\vec{r}(t_0) = 0$ à vitesse nulle $\vec{v}(t_0) = 0$. On soumettra, de façon soudaine en $t = t_0$, cet électron à l'effet d'un champ électrique continu $\vec{\mathcal{E}}(t)$ de la forme

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\varepsilon}E \sin \omega t \quad (\text{C.1})$$

où $\vec{\varepsilon}$ est un vecteur unitaire orienté vers la direction positive de l'axe x . Le potentiel d'interaction décrivant un tel système physique, en jauge longueur, s'écrit

$$\vec{V}_L(t) = -q\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (\text{C.2})$$

Les définitions de la force et de l'accélération données en mécanique classique s'écrivent :

$$\vec{F}(t) = m\vec{a}(t) \quad (\text{C.3a})$$

$$\vec{F}(t) = -\nabla\vec{V}_L(t) = \vec{\varepsilon}qE \sin \omega t \quad (\text{C.3b})$$

Puisque le champ externe est polarisé linéairement selon l'axe x , on peut associer l'accélération $\vec{a}(t)$ avec la quantité $\frac{d^2}{dt^2}x(t)\vec{\varepsilon}$ qui est alors exprimée de la façon suivante¹ :

$$\vec{a}(t) = \frac{d^2}{dt^2}x(t)\vec{\varepsilon} = -\vec{\varepsilon}E \sin \omega t \quad (\text{C.4})$$

Dès lors, le mouvement est initié le long de l'axe x avec une accélération $\vec{a}(t_0)$ découlant de l'action soudaine du champ externe. Puisque $\vec{v}(t_0) = 0$, la vitesse atteinte, en $t > t_0$,

1. On rappelle que, pour un électron, la masse et la charge valent, respectivement $m = 1$ et $q = -1$ (en unités atomiques)

par cet électron est alors simplement donnée par :

$$\vec{v}(t) = \int_{t_0}^t a(t') dt' = \frac{d}{dt} x(t) \vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon} \frac{E}{\omega} (\cos \omega t - \cos \omega t_0) \quad (\text{C.5})$$

Puis, étant donné que $\vec{r}(t_0) = 0$, la position de l'électron en $t > t_0$ est donnée par :

$$\vec{r}(t) = \int_{t_0}^t \vec{v}(t') dt' = x(t) \vec{\varepsilon} = -\vec{\varepsilon} \frac{E}{\omega^2} [\sin \omega t - \sin \omega t_0 - (t - t_0) \omega \cos \omega t_0] \quad (\text{C.6})$$

On remarque que les solutions $\vec{v}(t)$ et $\vec{r}(t)$ dépendent du moment t_0 auquel la dynamique est amorcée. Cela conduit à un vaste ensemble de trajectoires que l'on cherchera maintenant à caractériser. À cette fin, on se placera dans le contexte pour lequel cette lecture simplifiée en termes d'un modèle basé sur les équations de mouvement classique est utilisée. Ce portrait naïf tente de décrire la recollision d'un paquet d'ondes électronique avec son ion parent afin de caractériser le spectre des énergies de collision. Ici, on remplace un paquet d'ondes par une particule classique qui est libérée de son potentiel attracteur (celui de l'ion parent) au moment t_0 par un processus d'ionisation optique.

Cet événement donne un sens physique au paramètre t_0 qui, dans des conditions² où le mécanisme d'ionisation principal est l'effet tunnel, devra se situer au voisinage de $t = (\frac{1}{4} + n) \frac{2\pi}{\omega}$ ou $t = (\frac{3}{4} + n) \frac{2\pi}{\omega}$, $n \in \mathbb{Z}$, c'est-à-dire près d'un extrema du champ externe. On étudiera donc quelques trajectoires $x(t)$ initiées près du premier maximum positif du champ électrique sinusoïdal. Les résultats obtenus pour cinq scénarios différents où $t_0 = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega} + \Delta$ sont présentés à la figure (C.1).

Dans cet intervalle temporel, la probabilité d'ionisation est maximale en $t = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega}$. Si on pose $t_0 = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega}$ dans l'équation (C.6), on obtient la trajectoire $x(t)$ tracée en vert ($\Delta = 0$) à la figure (C.1). On remarque que cette trajectoire revient en $x = 0$ ce qui correspond physiquement à la recollision d'un électron qui aurait été ionisé en $t_0 = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\omega}$. On cherchera donc le point de croisement t_c pour lequel $x(t_c) = 0$, $t_c > t_0$, cela correspond à résoudre :

$$\sin \omega t_c - \sin \omega t_0 = (t_c - t_0) \omega \cos \omega t_0 \quad (\text{C.7})$$

qui pour $\omega t_0 = \frac{\pi}{2}$ se réduit à

$$\sin \omega t_c = \sin \omega t_0 = 1 \quad (\text{C.8})$$

2. Les trajectoires classiques représentées plus loin correspondent à champ électrique externe dont les paramètres sont $E = 0.05$ et $\omega = 0.06$, en unités atomiques.

qui a pour solution $t_c = \frac{\pi}{2\omega} + n\frac{2\pi}{\omega}$, $n \in \mathbb{Z}$: la première recollision se produit exactement une période optique plus tard et il existe une infinité d'autres collisions ultérieures. En outre, on constate que la vitesse au moment de la collision $\vec{v}(t_c) = 0$ est nulle. L'énergie cinétique correspondante $v^2/2m$ vaut également zéro et cette collision fixe le minimum d'énergie du spectre des électrons diffusant dans le potentiel de l'ion.

On remarque également que l'équation (C.7) n'a pas de solution pour $t_0 < \frac{\pi}{2\omega}$: aucune trajectoire initiée juste avant un extremum du champ ne peut donner lieu à l'observation d'une collision, ces trajectoires correspondent à ce qu'on appelle du signal direct d'ionisation. Puis, les trajectoires qui sont démarrées tout juste après un extremum du champ électrique externe donnent lieu à un nombre fini de collisions, intermédiaire entre les deux situations discutées jusqu'à maintenant.

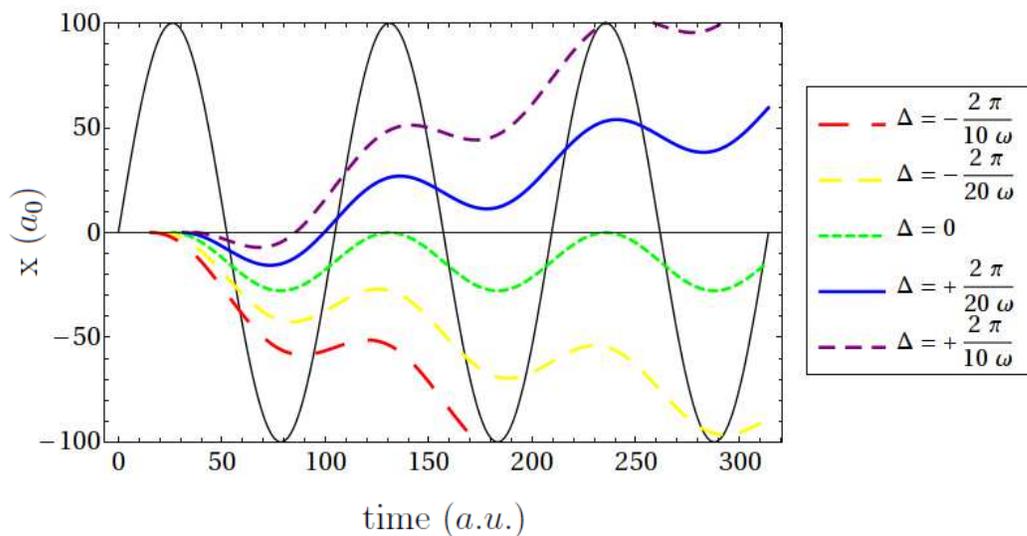


FIGURE C.1 – Représentation de quelques trajectoires classiques $x(t)$ démarrées en $t_0 = \frac{1}{4}\frac{2\pi}{\omega} + \Delta$ dirigées par un champ électrique avec $E = 0.05$ u.a. et $\omega = 0.06$ u.a. illustré en noir en unités arbitraires.

Si, en variant la valeur de Δ , on répète l'exercice consistant à trouver t_c satisfaisant l'Eq. (C.7) et en déterminant $\vec{v}(t_c)$, on trouve la borne supérieure du spectre d'énergie de collision des électrons vers $t_0 \simeq \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{20}\right)\frac{2\pi}{\omega}$, valant $3.17U_p$, où U_p désigne le potentiel pondérateur

$$U_p = \frac{E^2}{4\omega^2} \quad (\text{C.9})$$

associé à l'énergie moyenne d'oscillation d'un électron dans le champ sinusoïdal ($2U_p$). Le tracé $x(t)$ correspondant à l'énergie de collision de $3.17U_p$ est représenté en bleu, à la figure (C.1). Les excursions initiées tout juste avant ou après $t_0 \simeq (\frac{1}{4} + \frac{1}{20}) \frac{2\pi}{\omega}$ sont appelées respectivement les trajectoires longues et courtes et sont toutes caractérisées par une énergie cinétique à la collision inférieure.

Dans une interprétation simple du spectre des photoélectrons, on réfère à cette trajectoire d'énergie de collision maximale pour identifier le domaine correspondant au signal de diffraction électronique. Dans cette lecture naïve, on suppose que les électrons incidents sont diffusés élastiquement dans toutes les directions, de façon instantanée, avant de poursuivre leur mouvement dirigé par le laser qui, ultimement dans une expérience véritable, serait éteint.

Au cours de cette diffusion élastique, la vitesse $\vec{v}(t_c)$ incidente, initialement orientée le long de l'axe x , est réorientée de sorte à ce que ses composantes puissent être non nulles sur tous les axes, mais en conservant son module $|\vec{v}(t_c)|$. Cette distribution des composantes forme un cercle (dans un modèle en deux dimensions comme celui considéré dans le cadre de ce travail) ou une sphère dans l'espace des vitesses, dont le rayon est précisément ce module.

Suite à cette diffusion rapide, les électrons, ressentant toujours la force électrique externe, continuent leur accélération et acquièrent, en t_f correspondant à l'extinction du champ, un décalage résiduel donné par $\vec{v}_S(t_f) = \int_{t_c}^{t_f} \vec{a}(t) dt$. La conséquence de ce dernier est le déplacement du centre du cercle ou de la sphère pondéromotrice, une translation décrite par la quantité $\vec{v}_S(t_f)$. Chaque trajectoire donnant lieu à une collision est caractérisée par un rayon et un décalage résiduel qui lui sont propres.

Le cercle pondéromoteur (ou la sphère) correspondant à la collision d'énergie maximale englobe celui issu des autres trajectoires initiées au cours du même extremum du champ externe. La somme cohérente de toutes ces contributions engendre le spectre final des photoélectrons diffusés (on rappelle que le spectre des photoélectrons total inclut aussi le signal direct). Le calcul de ces cercles est un élément important dans l'interprétation qualitative des résultats numériques présentés au chapitre 5.

Annexe D

Calcul des probabilités d'ionisation double

On montrera ici que le calcul des projections le long d'états de configuration correspondant à des ionisations multiple est tout-à-fait possible dans le cadre de cette formulation monoélectronique. En effet, de tels processus sont déjà pris en charge dès que la dimension n_p du sous-espace externe atteint une valeur donnée. Par exemple, $n_p = 1$ suffit pour décrire, grossièrement certes, des processus de double ionisation ; $n_p = 2$ peut capturer jusqu'à la quatrième ionisation ; etc.

Cependant, il faut au minimum deux états du continuum pour couvrir toutes les situations de couplage de spin pour la molécule doublement ionisée, et de façon générale, n_e états pour les scénarios d'ionisation totale. Pour le réaliser, on effectuera d'abord un dénombrement des états de configuration pour la molécule LiH dans la base minimale des trois orbitales considérées, au chapitre 4. Supposons, dans un premier temps, qu'on ait $n_p = 1$. Au total, cela engendre 20 états de configuration :

6 CSFs pour la molécule neutre :

ce nombre ne dépend pas de n_p

8 CSFs pour le premier ion :

il y a 8 façons de distribuer les trois électrons restants dans les trois orbitales de la molécule, 1 seule façon de placer un électron dans une orbitale de l'espace P

6 CSFs pour le deuxième ion :

il y a 6 façons de distribuer les deux électrons non-ionisés dans les trois orbitales liées et 1 seule de placer deux électrons dans une orbitale du continuum, les spins partiels S_p devant alors être forcément être nuls

Aucun état de configuration ne correspond aux ionisations subséquentes. Si maintenant $n_p = 2$, cela engendre 50 états de configuration :

6 CSFs pour la molécule neutre

16 CSFs pour le premier ion :

il y a 8 façons de distribuer les trois électrons restants dans les trois orbitales de la molécule et 2 façons de placer un électron dans une des deux orbitales

18 CSFs pour le deuxième ion (avec $S_p = 0$) :

il y a 6 façons de distribuer les deux électrons non-ionisés dans les trois orbitales liées et 3 moyens de placer deux électrons dans les trois orbitales du continuum

3 CSFs additionnels pour le deuxième ion (avec $S_p = 1$) :

on doit ajouter la possibilité de double ionisation d'électrons de même spin soit les 3 états de configuration correspondant à $S_p = 1$ pour le neutre qu'on multiplie par la seule façon de placer deux électrons de même spin dans deux états du continuum

6 CSFs pour le troisième ion (avec $S_p = \frac{1}{2}$) :

il n'y a qu'un couplage de spin possible pour l'ionisation triple d'un système à quatre électrons avec, ici, les 3 façons de placer un électron lié dans une des trois orbitales de l'espace interne multipliées par les 2 configurations à couche ouverte possibles d'obtenir en distribuant trois électrons dans deux orbitales

1 CSF pour la molécule complètement ionisée :

il n'existe qu'une façon de placer quatre électrons dans deux états du continuum

Finalement, pour un système comportant seulement quatre électrons appariés tel que LiH, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres états du continuum monoélectronique puisque toutes les situations de couplage de spin sont déjà couvertes. Bien sûr il faut quand même un grand nombre de ces états pour que le mouvement électronique dans le continuum soit représenté avec une bonne résolution. Ainsi, de façon générale, pour LiH avec 3 orbitales liées qu'on enrichit avec n_k orbitales libres, le nombre d'états de configuration qu'il est possible de former est

$$6 + \frac{17n_k}{2} + \frac{53n_k^2}{12} + n_k^3 + \frac{n_k^4}{12}$$

6 CSFs pour la molécule neutre

$\frac{16n_k^2}{2}$ CSFs pour le premier ion :

il y a 8 façons de distribuer les trois électrons restants dans les trois orbitales de la molécule multipliées par les n_k façons de placer un électron dans une des deux orbitales

$\frac{6}{2}(n_k + n_k^2)$ CSFs pour le deuxième ion (avec $S_p = 0$) :

il y a 6 façons de distribuer les deux électrons non-ionisés dans les trois orbitales

liées multipliées par les n_k moyens de placer deux électrons appariés dans les orbitales du continuum plus $n_k(n_k - 1)/2$ façons de le faire dans des orbitales différentes.

$\frac{3}{2}(n_k^2 - n_k)$ CSFs additionnels pour le deuxième ion (avec $S_p = 1$) :

on doit ajouter la possibilité de double ionisation d'électrons de même spin soit les 3 états de configuration correspondant à $S_p = 1$ pour le neutre qu'on multiplie par toutes les $n_k(n_k - 1)/2$ façons de placer deux électrons de même spin (donc non-appariés) dans deux états du continuum

$\frac{3}{3}(n_k^3 - n_k)$ CSFs pour le troisième ion (avec $S_p = \frac{1}{2}$) :

il n'y a qu'un couplage de spin possible pour l'ionisation triple d'un système à quatre électrons avec, ici, les 3 façons de placer un électron lié dans une des trois orbitales de l'espace interne multipliées par les $\frac{nk^3 - nk}{3}$ configurations à couche ouverte possibles lorsqu'on distribue trois électrons dans n_k orbitales soit les $\frac{1}{3}n_k(n_k - 1)(n_k - 2)$ possibilités de placer les électrons dans des orbitales différentes plus $n_k(n_k - 1)$ façons d'avoir une paire d'électrons appariés.

$\frac{1}{12}(n_k^4 - n_k^2)$ CSFs pour la molécule complètement ionisée :

il y a $\frac{1}{12}n_k(n_k - 1)(n_k - 2)(n_k - 3)$ façons de placer les électrons dans des orbitales différentes, plus $\frac{6}{12}n_k(n_k - 1)(n_k - 2)$ possibilités où deux électrons sont dans la même orbitale, puis $\frac{6}{12}n_k(n_k - 1)$ moyens de placer les deux paires d'électrons appariés dans n_k orbitales.

On comprend bien l'utilité d'avoir au minimum $n_k = n_e$ orbitales dans le sous-espace externe afin d'inclure la possibilité d'ionisation totale du système où chacun des électrons arrachés peut avoir une énergie différente. Du moment que cette circonstance est satisfaite, tout ces scénarios sont couverts et décrits en termes de rotations orbitales. Nous allons maintenant considérer un état de configuration de la molécule doublement ionisée et donner quelques indications sur le calcul de la probabilité correspondante.

Supposons que les deux électrons qui demeurent liés sont placés dans l'orbitale de plus basse énergie. Cela signifie que $S_p = 0$ le spin partiel pour la molécule neutre est nul. On peut placer les deux électrons restants dans deux orbitales φ_k et φ'_k qu'on identifiera aux index orbitales $\kappa = n_q + k$ et $\kappa' = n_q + k'$. Un tel schéma de distribution des 4 électrons dans les différentes orbitales correspond au bloc d'états électroniques identifiés à l'état électronique fondamental du deuxième ion de LiH.

Les CSFs $|\Phi_1^{Z=2}(k, k')\rangle$ correspondants varient selon la valeur de κ et κ' et s'ex-

priment comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater du type

$$|\varphi_{1,\alpha}\varphi_{1,\beta}\varphi_{\kappa,\alpha}\varphi_{\kappa',\beta}|$$

plus précisément :

$$|\Phi_1^{Z=2}(k, k')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa'\beta}^\dagger + \hat{a}_{1\alpha}^\dagger \hat{a}_{1\beta}^\dagger \hat{a}_{\kappa'\alpha}^\dagger \hat{a}_{\kappa\beta}^\dagger \right) |vac\rangle \leftrightarrow |\varphi_1^2 \varphi_\kappa^1 \varphi_{\kappa'}^1| \quad (\text{D.1})$$

Les amplitudes de probabilité $A_1^{Z=2}(k, k', t)$ se calculent tout aussi facilement que celles données en deuxième partie du chapitre 4 :

$$\begin{aligned} A_1^{Z=2}(k, k', t) &= \langle \Phi_1^{Z=2}(k, k') | \Psi, t \rangle \\ &= \sum_{I=1}^6 c_I(t) \underbrace{\langle \Phi_1^{Z=2}(k, k') | \Phi_I^{Z=0}, t \rangle}_{f_{1I}^{Z=2}(k, k', t)} \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

il est seulement nécessaire de connaître six (puisque seulement six états de configuration ont été inclus dans l'espace actif multiélectronique) nouvelles transformations $f_{1I}^{Z=2}(k, k', t)$ qui sont données formellement par

$$f_{1I}^{Z=2}(k, k', t) = \sum_{rstu=1}^{n_q+n_p} T_I(r, s, t, u) G_{1,k,k'}^{Z=2}(r, s, t, u) \quad (\text{D.3})$$

où les $G_{1,k,k'}^{Z=2}(r, s, t, u)$ sont les coefficients d'expansion du CSF $|\Phi_1^{Z=2}(k, k')\rangle$ en termes des déterminants de Slater $|\varphi_{r\alpha}(0)\varphi_{s\beta}(0)\varphi_{t\alpha}(0)\varphi_{u\beta}(0)|$. Ces coefficients sont tous nuls, sauf :

$$\begin{aligned} G_{1,k,k'}^{Z=2}(1, 1, \kappa, \kappa') &= G_{1,k,k'}^{Z=2}(1, 1, \kappa', \kappa) = G_{1,k,k'}^{Z=2}(\kappa', \kappa, 1, 1) = G_{1,k,k'}^{Z=2}(\kappa, \kappa', 1, 1) = \\ &= -G_{1,k,k'}^{Z=2}(1, \kappa, \kappa', 1) = -G_{1,k,k'}^{Z=2}(\kappa, 1, 1, \kappa') = -G_{1,k,k'}^{Z=2}(1, \kappa', \kappa, 1) = -G_{1,k,k'}^{Z=2}(\kappa', 1, 1, \kappa) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Les fonctions $T_I(r, s, t, u)$, correspondent aux six états de configuration de l'espace actif :

$$T_I(i, j, k, l) = \frac{1}{4} \sum_{rstu}^{N_{Orb}} \mathbb{L}_{i,r} \mathbb{L}_{j,s} \mathbb{L}_{k,t} \mathbb{L}_{l,u} G_I(r, s, t, u) \quad (\text{D.5})$$

et s'utilisent de la même façon qu'au chapitre 4 avec la différence que les index orbitales $\{ijkl\}$ qui seront parcourus seront ceux projetant sur des configurations du deuxième ion, de sorte que différents éléments de la matrice \mathbb{L} sont utilisés pour le calcul de la projection. La seule difficulté véritable réside dans l'indentification des coefficients $G_{1,k,k'}^{Z=2}(r, s, t, u)$ pour lesquels le dénombrement des états de configurations possibles facilite la tâche. Une fois que ces définitions sont accessibles, le calcul des probabilités d'ionisation pour les canaux correspondants est approchable sans difficulté supplémentaire à ce qui a été présenté au chapitre 4.

Annexe E

Estimation de la largeur de l'état vibrationnel fondamental associé au mode d'élongation symétrique de CO₂

Soit l'élongation symétrique de CO₂ : $\tilde{\nu}_{obs} = 1388 \text{ cm}^{-1}$, on supposera $\psi_0(x)$, une distribution de l'élongation $R_{CO} = x$ de la forme de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique :

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar^2}} \quad (\text{E.1})$$

En posant $k = 1820 \text{ N m}^{-1}$ et $\mu = 26.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ [164], on trouve une valeur de α

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{1820 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \times 26.6 \times 10^{-27} \text{ kg}}{(1.05 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})^2}\right)^{1/2} \\ &= 6.64 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Selon l'écriture de notre distribution :

$$g(x) = N(\sigma) \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{E.3})$$

on exprime σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} = 3.88 \times 10^{-12} \text{ m} \quad (\text{E.4})$$

ce qui représente un point tournant ne se situant qu'à peine à $\pm 0.05 \text{ \AA}$ de la position d'équilibre.

Bibliographie

- [1] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T. T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller, V. Serov, P. Johnsson, M. Swoboda, T. Remetter, A. L'Huillier, S. Zherebtsov, G. Sansone, E. Benedetti, F. Ferrari, M. Nisoli, F. Lépine, M. F. Kling, and M. J. J. Vrakking. Molecular dissociative ionization and wave-packet dynamics studied using two-color xuv and ir pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :123005, Sep 2009.
- [2] J. Mauritsson, T. Remetter, M. Swoboda, K. Klünder, A. L'Huillier, K. J. Schafer, O. Ghafur, F. Kelkensberg, W. Siu, P. Johnsson, M. J. J. Vrakking, I. Znakovskaya, T. Uphues, S. Zherebtsov, M. F. Kling, F. Lépine, E. Benedetti, F. Ferrari, G. Sansone, and M. Nisoli. Attosecond electron spectroscopy using a novel interferometric pump-probe technique. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :053001, Jul 2010.
- [3] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum, and Misha Yu Ivanov. High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules. *Nature*, 460 :972, 2009.
- [4] T. Tung Nguyen-Dang, Michel Peters, Sen-Ming Wang, Evgueni Sinelnikov, and François Dion. Nonvariational time-dependent multiconfiguration self-consistent field equations for electronic dynamics in laser-driven molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 127(17) :174107, 2007.
- [5] Thanh-Tung Nguyen-Dang, Michel Peters, Sen-Ming Wang, and François Dion. Toward ab-initio simulations of multiple ionization processes in intense laser field. *Chemical Physics*, 366(1-3) :71 – 84, 2009. Attosecond Molecular Dynamics.
- [6] L. V. Keldysh. *JETP*, 20 :1307, 1965.
- [7] R. Srinivasan and V. Mayne-Banton. Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation. *Applied Physics Letters*, 41(6) :576–578, 1982.
- [8] A. Demchuk S. Preuss and M. Stuke. *Applied Physics A*, 61 :33, 1995.
- [9] Richard E Russo, Xianglei Mao, Haichen Liu, Jhanis Gonzalez, and Samuel S Mao. Laser ablation in analytical chemistry-a review. *Talanta*, 57(3) :425 – 451, 2002.

- [10] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1127–1130, Apr 1979.
- [11] P. B. Corkum, N. H. Burnett, and F. Brunel. Above-threshold ionization in the long-wavelength limit. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :1259–1262, Mar 1989.
- [12] T. Brabec and F. Krausz. *Rev. Mod. Phys.*, 72, 2000.
- [13] Ferenc Krausz and Misha Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :163–234, Feb 2009.
- [14] Clifford E. Dykstra, Gernot Frenking, Kwang S. Kim, and Gustavo E. Scuseria. Chapter 1 - computing technologies, theories, and algorithms. the making of 40 years and more of theoretical and computational chemistry. In Clifford E. Dykstra, Gernot Frenking, Kwang S. Kim, and Gustavo E. Scuseria, editors, *Theory and Applications of Computational Chemistry*, pages 1 – 7. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [15] Matthias F. Kling and Marc J.J. Vrakking. Attosecond electron dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 59(1) :463–492, 2008.
- [16] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Aug, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522) :1689–1692, 2001.
- [17] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Rieder, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. *Nature*, 414 :509, 2001.
- [18] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Polletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, and M. Nisoli. *Science*, 314 :443, 2006.
- [19] M. F. Kling, C. Siedschlag, A.-J. Verhoef, J. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking. *Science*, 312 :246, 2006.
- [20] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakolev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz. *Nature*, 419 :803, 2002.
- [21] Harold Edgerton. *Electronic Flash, Strobe*. The MIT Press, 3 edition, 1987.
- [22] A. H. Zewail. *J. Phys. Chem. A*, 104 :5660, 2000.
- [23] Ahmed Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, (39) :2586–2631, 2000.
- [24] M. Y. Kuchiev. *JETP*, (45) :404, 1987.
- [25] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1599–1602, Mar 1993.

- [26] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994–1997, Sep 1993.
- [27] Th. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hansch. Optical frequency metrology. *Nature*, pages 233–237, 2002.
- [28] A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hansch, and F Krausz. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, 421 :611–615, 2003.
- [29] M. V. Ammosov, N. D. Delone, and Krainov V. P. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, 64 :1191, 1986.
- [30] H. R. Reiss. *Phys. Rev. A*, 22 :1786, 1980.
- [31] George D Tsakiris, Klaus Eidmann, Jrgen Meyer ter Vehn, and Ferenc Krausz. Route to intense single attosecond pulses. *New Journal of Physics*, 8(1) :19, 2006.
- [32] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, and K. C. Kulander. Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :2642–2645, Nov 1992.
- [33] M. Uiberacker, Th. Uphues, A. J. Verhoef, V. Yakolev, M. F. Fling, J. Raushenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. *Nature*, 446 :627, 2007.
- [34] A. D. Bandrauk and H. Lu. *Journal of Modern Optics*, 53 :35–44, 2006.
- [35] S. Baier, C. Ruiz, L. Plaja, and A. Becker. *Phys. Rev. A*, page 033405, 2006.
- [36] Szczepan Chelkowski, Tao Zuo, Osman Atabek, and André D. Bandrauk. Dissociation, ionization, and coulomb explosion of h_2^+ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent schrödinger equation. *Phys. Rev. A*, 52 :2977–2983, Oct 1995.
- [37] Kenji Harumiya, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Isao Kawata, and André D. Bandrauk. Intense laser-field ionization of h_2 enhanced by two-electron dynamics. *Phys. Rev. A*, 66 :043403, Oct 2002.
- [38] E. Lorin, S. Chelkowski, and A. Bandrauk. A numerical maxwell-schrodinger model for intense laser-matter interaction and propagation. *Computer Physics Communications*, 177(12) :908 – 932, 2007.
- [39] G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk. High-order harmonic generation from two-center molecules : Time-profile analysis of nuclear contributions. *Phys. Rev. A*, 70 :011404, Jul 2004.
- [40] S. F. Boys. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society*

- of London. *Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063) :542–554, 1950.
- [41] Clementi E. *IBM J. Res. and Dev.*, 9 :2–19, 1965.
- [42] H R Reiss and V P Krainov. Generalized bessel functions in tunnelling ionization. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 36(20) :5575, 2003.
- [43] Vladimir I. Usachenko and Shih-I Chu. Strong-field ionization of laser-irradiated light homonuclear diatomic molecules : A generalized strong-field approximation linear combination of atomic orbitals model. *Phys. Rev. A*, 71 :063410, Jun 2005.
- [44] T.-T. Nguyen-Dang, F. Châteauneuf, S. Manoli, O. Atabek, and A. Keller. Tunnel ionization of h_2 in a low-frequency laser field : A wave-packet approach. *Phys. Rev. A*, 56 :2142–2167, Sep 1997.
- [45] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57 :1169–1177, Jun 1940.
- [46] Peter M.W. Gill. *Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions*, volume 25 of *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press, 1994.
- [47] K. Kulander. *Phys. Rev. A*, 36 :2726, 1987.
- [48] M. Horbatsch, H. J. Ludde, and R. M. Dreizler. *J. Phys. B*, 25 :3315, 1992.
- [49] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis, and H. B. Schlegel. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 :233, 2005.
- [50] M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer. *Phys. Rep.*, 324 :1, 2000.
- [51] N. A. Nguyen and A. D. Bandrauk. *Phys. Rev. A*, 73 :03278, 2006.
- [52] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi. *Laser Phys.*, 13 :1064, 2003.
- [53] J. Zanghellini, M. Kitzler, T. Brabec, and A. Scrinzi. *J. Phys. B*, 37 :763, 2004.
- [54] T. Kato and H. Kono. *Chem. Phys. Lett.*, 392 :533, 2004.
- [55] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger. *J. Comp. Phys.*, 47 :410, 1982.
- [56] R. Sheppard. *Ab-initio Methods in Quantum Chemistry*, volume II of *Adv. Chem. Phys.* Wiley, New-York, 1987.
- [57] J. Paldus. *The Unitary Group*, volume 22 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1981.
- [58] I. Shavitt. *The Unitary Group*, volume 22 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1981.
- [59] I. Shavitt. *Quantum Chem. Symp.*, 11 :131, 1977.
- [60] T. Nguyen-Dang, M. Peters, S. Wang, and F. Dion. Strong field ionization of many electron systems : A quantum chemical challenge. *Laser Physics*, 19 :1521–1534, 2009. 10.1134/S1054660X09150407.

- [61] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Bhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Hchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. J. M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schler, M. Seth, E. A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D. R. Yarkony, S. R. Brozell, E. V. Beck, and J.-P. Blaudeau. Columbus, *An ab initio electronic structure program, release 5.9.1*. 2006.
- [62] H. Feshbach. *Ann. Phys.*, 5 :357, 1962.
- [63] T. Zuo, A. D. Bandrauk, and P. B. Corkum. *Chem. Phys. Lett.*, 259 :313, 1996.
- [64] J. C. Williamson and A. H. Zewail. Ultrafast electron diffraction. 4. molecular structures and coherent dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98 :2766, 1994.
- [65] Hyotcherl Ihee, Vladimir A. Lobastov, Udo M. Gomez, Boyd M. Goodson, Ramesh Srinivasan, Chong-Yu Ruan, and Ahmed H. Zewail. Direct Imaging of Transient Molecular Structures with Ultrafast Diffraction. *Science*, 291(5503) :458–462, 2001.
- [66] Vladimir A. Lobastov, Ramesh Srinivasan, and Ahmed H. Zewail. Four-dimensional ultrafast electron microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102(20) :7069–7073, 2005.
- [67] M. Peters, T. T. Nguyen-Dang, C. Cornaggia, S. Saugout, E. Charron, A. Keller, and O. Atabek. Ultrafast molecular imaging by laser-induced electron diffraction. *Phys. Rev. A*, 83 :051403, May 2011.
- [68] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume 1. Hermann, 1998.
- [69] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01) :111–132, 1928.
- [70] V. Fock. *Z. Physik*, 61 :126, 1930.
- [71] W. Pauli. *Z. Physik*, 31 :765, 1925.
- [72] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34 :1293–1322, Nov 1929.
- [73] B. and Roos. A new method for large-scale cl calculations. *Chemical Physics Letters*, 15(2) :153 – 159, 1972.
- [74] R.F. Hausman Jr., S.D. Bloom, and C.F. Bender. A new technique for describing the electronic states of atoms and molecules - the vector method. *Chemical Physics Letters*, 32(3) :483 – 488, 1975.
- [75] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume 2. Hermann, 1998.

- [76] E. Borisovich Dynkin. *Sbornik : Mathematics*, 25 :155, 1949.
- [77] P. A. M. Dirac. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [78] A. D. McLachlan. *Mol. Phys.*, 8 :39, 1964.
- [79] M. Nest, T. Klamroth, and P. Saalfrank. The multiconfiguration time-dependent hartree–fock method for quantum chemical calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 122(12) :124102, 2005.
- [80] M. Nest, R. Padmanaban, and P. Saalfrank. Time-dependent approach to electronically excited states of molecules with the multiconfiguration time-dependent hartree-fock method. *The Journal of Chemical Physics*, 126(21) :214106, 2007.
- [81] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 1959.
- [82] R. Courant and D. Hilbert. *Methods of Mathematical Physics*, volume 1. Interscience Publications, New York, 1972.
- [83] S. T. Epstein. *Variation Method in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1974.
- [84] J. Schwinger. *Quantum Mechanics : Symbolism of Atomic Measurements*. Springer, 2003.
- [85] Robert van Leeuwen. Causality and symmetry in time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 80(6) :1280–1283, Feb 1998.
- [86] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :457, 1927.
- [87] M. Göppert-Mayer. *Ann. Physik*, 9 :273, 1931.
- [88] A. D. Bandrauk, E. E. Aubanel, and J. M. Gauthier. *Molecules in Laser Fields*. M. Dekker, New-York, 1994.
- [89] M. Born and V. Fock. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 51 :165, 1928.
- [90] A. D. Bandrauk and H. Lu. *J. Phys. B*, 38 :2529, 2005.
- [91] Jeppe Olsen, Bjorn O. Roos, Poul Jorgensen, and Hans Jorgen Aa. Jensen. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *The Journal of Chemical Physics*, 89(4) :2185–2192, 1988.
- [92] Katharina Boguslawski, Konrad H. Marti, and Markus Reiher. Construction of casci-type wave functions for very large active spaces. *The Journal of Chemical Physics*, 134(22) :224101, 2011.
- [93] I. Shavitt. *Modern theoretical chemistry : Methods of electronic structure theory*. Number vol. 3. Plenum Pr., 1977.
- [94] Kazuto Nakata, Tadashi Murase, Toshihiro Sakuma, and Toshikazu Takada. A parallel algorithm for generating molecular integrals over mo basis sets. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 149(1) :351 – 357, 2002.

- Scientific and Engineering Computations for the 21st Century - Methodologies and Applications Proceedings of the 15th Toyota Conference.
- [95] Nelson H. F. Beebe and Jan Linderberg. Simplifications in the generation and transformation of two-electron integrals in molecular calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 12(4) :683–705, 1977.
- [96] Toshikazu Takada and Fukashi Sasaki. Improved transformation algorithm of two-electron integrals from atomic orbital basis to a symmetry orbital basis. *International Journal of Quantum Chemistry*, 18(5) :1157–1163, 1980.
- [97] Jonathan N. Hurley, David L. Huestis, and William A. Goddard. Optimized two-electron-integral transformation procedures for vector-concurrent computer architectures. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(17) :4880–4883, 1988.
- [98] Charles W. Bauschlicher. An efficient two-electron integral transformation for vector-concurrent computer architectures. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 76 :187–193, 1989. 10.1007/BF00527472.
- [99] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36 :57–64, Jul 1930.
- [100] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 1. McGraw-Hill, 1974.
- [101] I.N. Levine. *Quantum chemistry*. QUANTUM CHEMISTRY. Prentice Hall, 2000.
- [102] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [103] K.P. Huber and G. Herzberg. “*Constants of Diatomic Molecules*” in *NIST Chemistry WebBook*. NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov>, (retrieved September 2, 2011).
- [104] T.E. and Sharp. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2(0) :119 – 169, 1970.

- [105] Leticia González, Daniel Escudero, and Luis Serrano-Andrés. Progress and challenges in the calculation of electronic excited states. *ChemPhysChem*, 13(1) :28–51, 2012.
- [106] R. McWeeny. *Rev. Mod. Phys.*, 32 :335, 1960.
- [107] R. F. W. Bader and H. Essen. *Local Density Approximation in Quantum Chemistry and Solid State Physics*. Plenum, New-York, 1984.
- [108] X.-Y. Pan, V. Sahni, and L. Massa. *J. Chem. Phys.*, 125 :034103, 2006.
- [109] E. G. Valderama and J. Ugalde. *J. Math. Chem.*, 37 :217, 2005.
- [110] B. W. Shore. *The Theory of Coherent Atomic Excitation*, volume 1. Wiley-Interscience, New-York, 1990.
- [111] C A Coulson and A H Neilson. Electron correlation in the ground state of helium. *Proceedings of the Physical Society*, 78(5) :831, 1961.
- [112] G. Jolicard. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 46 :83, 1995.
- [113] F H M Faisal. Multiple absorption of laser photons by atoms. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 6(4) :L89, 1973.
- [114] D. M. Wolkow. ber eine klasse von lsungen der diracschen gleichung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 94 :250–260, 1935. 10.1007/BF01331022.
- [115] Olga Smirnova, Michael Spanner, and Misha Ivanov. Analytical solutions for strong field-driven atomic and molecular one- and two-electron continua and applications to strong-field problems. *Phys. Rev. A*, 77 :033407, Mar 2008.
- [116] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of ti :al₂o₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(1) :125–133, Jan 1986.
- [117] B. Schenkel, J. Biegert, U. Keller, C. Vozzi, M. Nisoli, G. Sansone, S. Stagira, S. De Silvestri, and O. Svelto. Generation of 3.8-fs pulses from adaptive compression of a cascaded hollow fiber supercontinuum. *Opt. Lett.*, 28(20) :1987–1989, Oct 2003.
- [118] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs. *Opt. Lett.*, 22(8) :522–524, Apr 1997.
- [119] D B Milosevic, G G Paulus, D Bauer, and W Becker. Above-threshold ionization by few-cycle pulses. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(14) :R203, 2006.
- [120] G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk. Three-dimensional time-profile analysis of high-order harmonic generation in molecules : Nuclear interferences in h₂⁺. *Phys. Rev. A*, 71 :053407, May 2005.
- [121] Stefanie Gräfe and Misha Yu. Ivanov. On the electron localization dynamics induced by laser-driven electronic rescattering. *Journal of Modern Optics*, 55(16) :2557–2572, 2008.

- [122] Sébastien Saugout, Christian Cornaggia, Annick Suzor-Weiner, and Eric Charon. Ultrafast electronuclear dynamics of h_2 double ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :253003, Jun 2007.
- [123] Manfred Lein, Thomas Kriebich, E. K. U. Gross, and Volker Engel. Strong-field ionization dynamics of a model h_2 molecule. *Phys. Rev. A*, 65 :033403, Feb 2002.
- [124] André D. Bandrauk, Szczepan Chelkowski, Shinnosuke Kawai, and Huizhong Lu. Effect of nuclear motion on molecular high-order harmonics and on generation of attosecond pulses in intense laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :153901, Oct 2008.
- [125] Darrell D. Ebbing. Configuration interaction study of the lithium hydride molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 36(5) :1361–1370, 1962.
- [126] D.A. McQuarrie and J.D. Simon. *Physical chemistry : a molecular approach*. University Science Books, 1997.
- [127] D. Dimitrovski, C. P. J. Martiny, and L. B. Madsen. Strong-field ionization of polar molecules : Stark-shift-corrected strong-field approximation. *Phys. Rev. A*, 82 :053404, Nov 2010.
- [128] H. Li, D. Ray, S. De, I. Znakovskaya, W. Cao, G. Laurent, Z. Wang, M. F. Kling, A. T. Le, and C. L. Cocke. Orientation dependence of the ionization of co and no in an intense femtosecond two-color laser field. *Phys. Rev. A*, 84 :043429, Oct 2011.
- [129] A. S. Alnaser, C. M. Maharjan, X. M. Tong, B. Ulrich, P. Ranitovic, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, C. L. Cocke, and I. V. Litvinyuk. Effects of orbital symmetries in dissociative ionization of molecules by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. A*, 71 :031403, Mar 2005.
- [130] G. N. Gibson, R. R. Freeman, and T. J. McIlrath. Dynamics of the high-intensity multiphoton ionization of n_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 67 :1230–1233, Sep 1991.
- [131] S L Chin, Y Liang, J E Decker, F A Ilkov, and M V Ammosov. Tunnel ionization of diatomic molecules by an intense $\text{co } 2$ laser. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(10) :L249, 1992.
- [132] T D G Walsh, J E Decker, and S L Chin. Tunnel ionization of simple molecules by an intense $\text{co } 2$ laser. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26(4) :L85, 1993.
- [133] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 66 :033402, Sep 2002.
- [134] R. de Vivie-Riedle, L. Kurtz, and A. Hofmann. *Pure Appl. Chem.*, 73 :525, 2001.
- [135] M. Shapiro and P. Brumer. *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*. Wiley, New York, 2003.

- [136] F. E. Harris and H. H. Michels. Multicenter integrals in quantum mechanics. ii. evaluation of electron-repulsion integrals for slater-type orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 45(1) :116–123, 1966.
- [137] David E. Ramaker. One-center two-electron integrals arising in electron-ion scattering calculations. *Journal of Mathematical Physics*, 13(2) :161–169, 1972.
- [138] F. Merkt. Molecules in high rydberg states. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(1) :675–709, 1997.
- [139] A.D. Bandrauk and M. Ivanov. *Quantum Dynamic Imaging : Theoretical and Numerical Methods*. CRM Series in Mathematical Physics. Springer, 2011.
- [140] Peter Reckenthaeler, Martin Centurion, Werner Fuß, Sergei A. Trushin, Ferenc Krausz, and Ernst E. Fill. Time-resolved electron diffraction from selectively aligned molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :213001, May 2009.
- [141] M. Spanner, O. Smirnova, P. B. Corkum, and M. Ivanov. *J. Phys. B*, 37 :L243, 2004.
- [142] M. Meckel, D. Comtois, D. Zeidler, A. Staudte, D. Pavicic, H. C. Bandulet, H. Ppin, J. C. Kieffer, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Laser-induced electron tunneling and diffraction. *Science*, 320(5882) :1478–1482, 2008.
- [143] Kenneth C. Kulander, Kenneth J. Schafer, and Jefferey L. Krause. Single-active electron calculation of multiphoton process in krypton. *International Journal of Quantum Chemistry*, 40(S25) :415–429, 1991.
- [144] Manohar Awasthi, Yulian V. Vanne, Alejandro Saenz, Alberto Castro, and Piero Decleva. Single-active-electron approximation for describing molecules in ultra-short laser pulses and its application to molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, 77 :063403, Jun 2008.
- [145] E. Clementi and D. L. Raimondi. Atomic screening constants from scf functions. *The Journal of Chemical Physics*, 38(11) :2686–2689, 1963.
- [146] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao[single bond]mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833–1840, 1955.
- [147] R.S. and Mulliken. The nitrogen molecule correlation diagram. *Chemical Physics Letters*, 14(2) :137 – 140, 1972.
- [148] K.T.R. Davies, H. Flocard, S. Krieger, and M.S. Weiss. Application of the imaginary time step method to the solution of the static hartree-fock problem. *Nuclear Physics A*, 342(1) :111 – 123, 1980.
- [149] S. G. Lias. “*Ionization Energy Evaluation*” in *NIST Chemistry WebBook*. NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov>, (retrieved September 2, 2011).

- [150] Thomas Young. The bakerian lecture : Experiments and calculations relative to physical optics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 94 :1–16, 1804.
- [151] C Cornaggia. Electron-ion elastic scattering in molecules probed by laser-induced ionization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(16) :161002, 2009.
- [152] R. McWeeny. *Symmetry : an introduction to group theory and its applications*. International encyclopedia of physical chemistry and chemical physics : Mathematical techniques. Pergamon Press ; [distributed in the Western Hemisphere by Macmillan], 1963.
- [153] F.A. Cotton. *Chemical applications of group theory*. Wiley India Pvt. Ltd., 2008.
- [154] H. Stapelfeldt. Alignment of molecules by strong laser pulses. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 26 :15–19, 2003. 10.1140/epjd/e2003-00064-2.
- [155] W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters, M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, R. Taieb, J. Caillat, A. Maquet, P. Monchicourt, B. Carre, and P. Salieres. Coherent control of attosecond emission from aligned molecules. *Nature Physics*, 4 :545, 2008.
- [156] Yulian V. Vanne and Alejandro Saenz. Alignment-dependent ionization of molecular hydrogen in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 82 :011403, Jul 2010.
- [157] O. Ghafur, W. Siu, P. Johnsson, M. F. Kling, M. Drescher, and M. J. J. Vrakking. A velocity map imaging detector with an integrated gas injection system. *Review of Scientific Instruments*, 80(3) :033110, 2009.
- [158] C. Vozzi, G. Cirmi, C. Manzoni, E. Benedetti, F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, O. Svelto, S. De Silvestri, M. Nisoli, and G. Cerullo. High-energy, few-optical-cycle pulses at 1.5 μm with passive carrier-envelope phase stabilization. *Opt. Express*, 14(21) :10109–10116, Oct 2006.
- [159] Takao Fuji and Toshinori Suzuki. Generation of sub-two-cycle mid-infrared pulses by four-wave mixing through filamentation in air. *Opt. Lett.*, 32(22) :3330–3332, Nov 2007.
- [160] D. Brida, M. Marangoni, C. Manzoni, S. De Silvestri, and G. Cerullo. Two-optical-cycle pulses in the mid-infrared from an optical parametric amplifier. *Opt. Lett.*, 33(24) :2901–2903, Dec 2008.
- [161] Olivier Chalus, Philip K. Bates, Mathias Smolarski, and Jens Biegert. Mid-ir short-pulse opcpa with micro-joule energy at 100khz. *Opt. Express*, 17(5) :3587–3594, Mar 2009.
- [162] Bruno E. Schmidt, Andrew D. Shiner, Philippe Lassonde, Jean-Claude Kieffer, Paul B. Corkum, David M. Villeneuve, and François Légaré. Cep stable 1.6 cycle laser pulses at 1.8 μm . *Opt. Express*, 19(7) :6858–6864, Mar 2011.

- [163] Gordon Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. Lecture notes and supplements in physics. Reading, Mass. : The Benjamin/Cummings Pub., 1969.
- [164] H. Kuhn, H.D. Försterling, and D.H. Waldeck. *Principles of physical chemistry*. John Wiley, 2009.