

Chapitre 5

Dynamique électronique de CO_2 en champ intense : LIED

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

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

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

5.1 Structure électronique

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

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

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

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

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

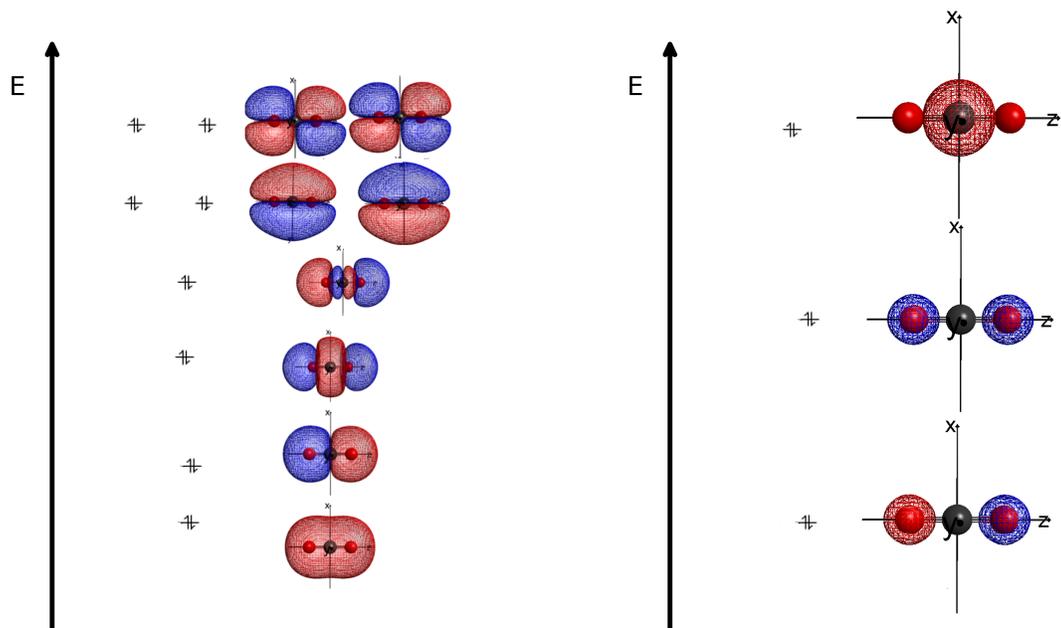


FIGURE 5.1 – Orbitales moléculaires calculées, en base 6–31G**, pour CO_2 , à $R_{CO} = 2.19 \text{ u.a.}$. Le panneau de droite montre les orbitales de coeur, celui de gauche les orbitales de valence.

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

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

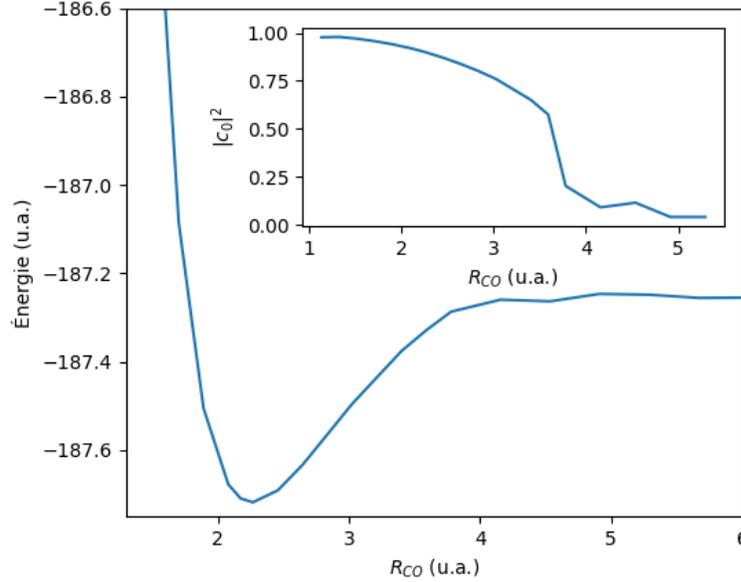


FIGURE 5.2 – Courbe d'énergie potentielle de CO_2 en fonction de R_{CO} . La figure insérée montre la valeur absolue au carré du plus grand coefficient CI.

5.2 Calculs de dynamique multiélectronique avec MEDYS

5.2.1 Modèle et détails des calculs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

en échelle linéaire, ou

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

en échelle logarithmique.

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

Le champ pulsé est toujours de deux cycles optiques, de pied à pied, et sa longueur d'onde est soit $\lambda = 2100 \text{ nm}$, son intensité est $I \simeq 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2 \leftrightarrow E_0 = 0,064 \text{ u.a.}$. Le pas temporel δt vaut toujours $T_L/2000$, T_L étant la période du champ. Le vecteur de polarisation du champ forme un angle θ avec l'axe internucléaire, et cet angle sera varié dans les calculs présentés ici.

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

5.2.2 Résultats

5.2.3 Profil d'ionisation

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

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

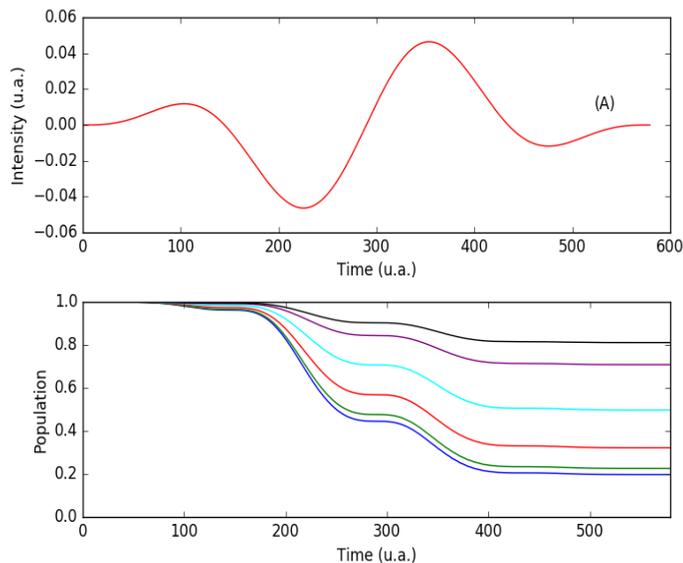


FIGURE 5.3 – Variations dans le temps de l’impulsion laser, (représentée par la valeur du champ électrique $E(t)$, à $\lambda = 2100$ nm, $I = 1.0 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2}$), au panneau supérieur et, au panneau inférieur celle de la population du CSF $|1\rangle$ de l’espace Q, en fonction de θ .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

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

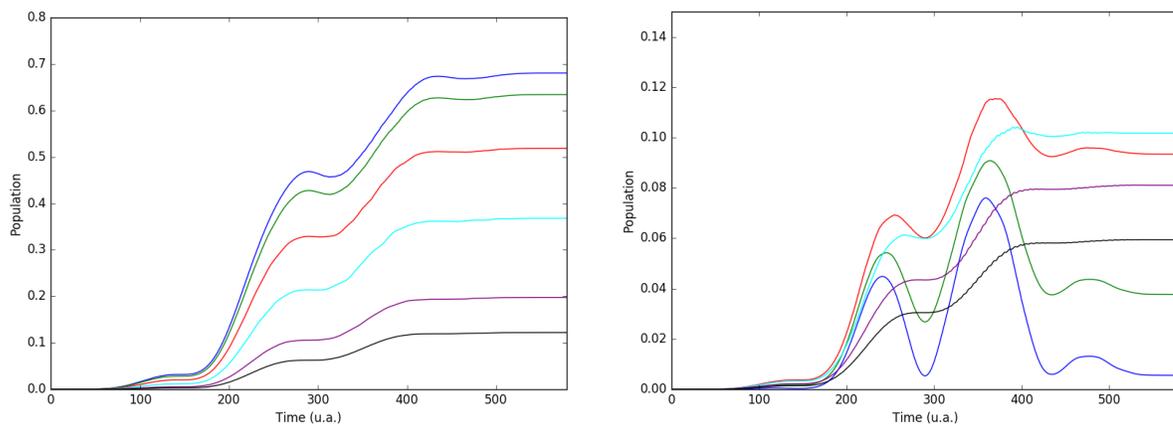


FIGURE 5.4 – Profil d’ionisation sur la voie $|1^+\rangle$ (panneau de gauche) et sur la voie $|4^+\rangle$ (panneau de droite), en fonction de θ : $\theta = 0$ (bleu), $\theta = 0.1$ (vert), $\theta = 0.2$ (rouge), $\theta = 0.3$ (cyan), $\theta = 0.4$ (violet) et $\theta = 0.5$ (noir).

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

5.2.4 Spectres photoélectroniques en polarisation perpendiculaire

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

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

Observations générales

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

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

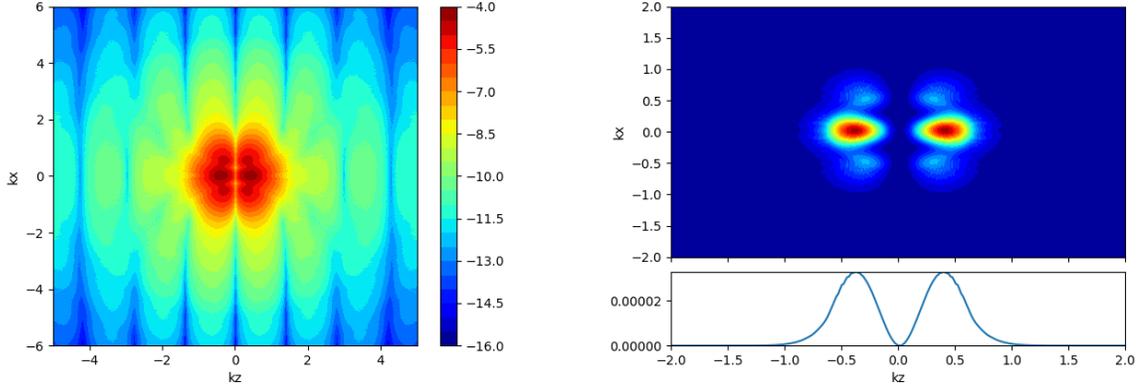


FIGURE 5.5 – Spectre d’impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $|1^+ \rangle$, correspondant à l’ionisation de CO_2 à partir de la HOMO. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

par

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

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

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

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

Effets multiorbitaires

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

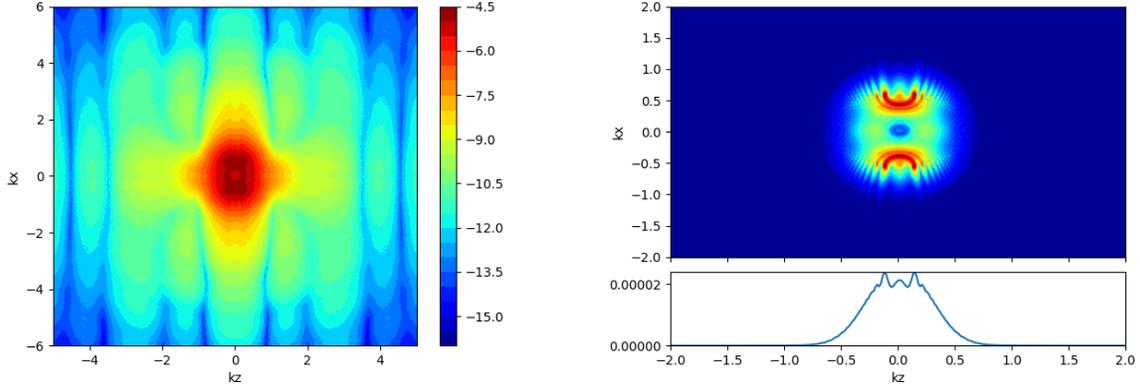
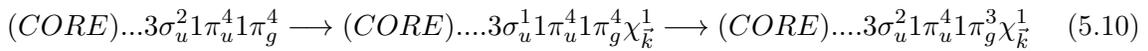


FIGURE 5.6 – Spectre d’impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $|4^+ \rangle$, correspondant à l’ionisation de CO_2 à partir de la HOMO-1. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

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



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

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

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

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

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

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

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

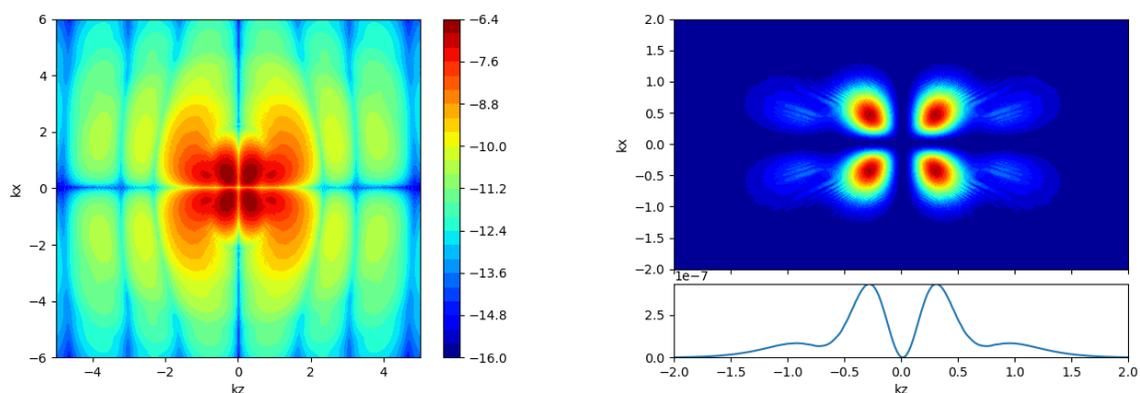


FIGURE 5.7 – Spectre d'impulsion du photoélectron accompagnant la formation du cation dans le CSF $|3^+\rangle$, correspondant à l'ionisation de CO_2 à partir de la HOMO-2. Le panneau de gauche est en échelle logarithmique et le panneau de droite en échelle linéaire.

Patrons de diffraction LIED

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

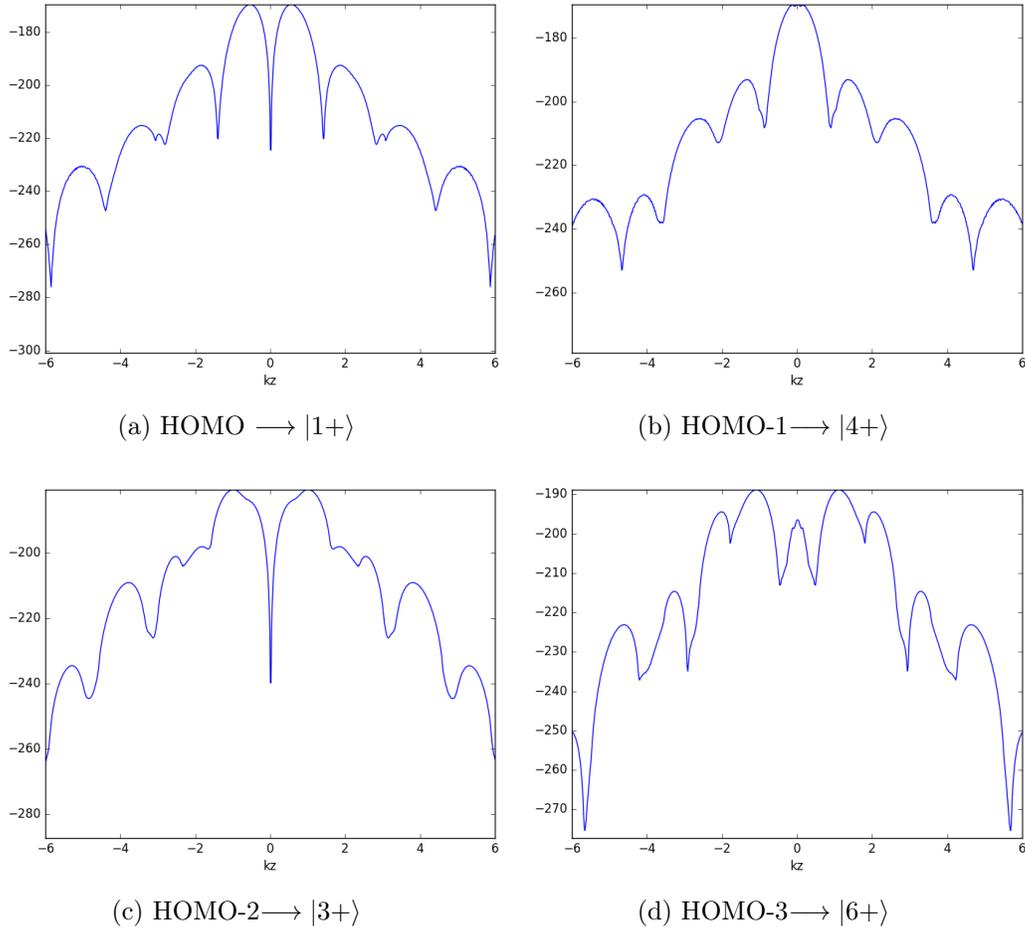


FIGURE 5.8 – Profil de $S_{log}(k_z)$ sur les voies $|J^+\rangle$ correspondant à l’ionisation à partir d’une orbitale de valence HOMO-n. La situation d’alignement correspond à $\theta = \pi/2$ partout.

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

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

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

5.2.5 Défaut d’alignement et spectre photoélectronique

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

Ionisation majoritaire à partir de la HOMO

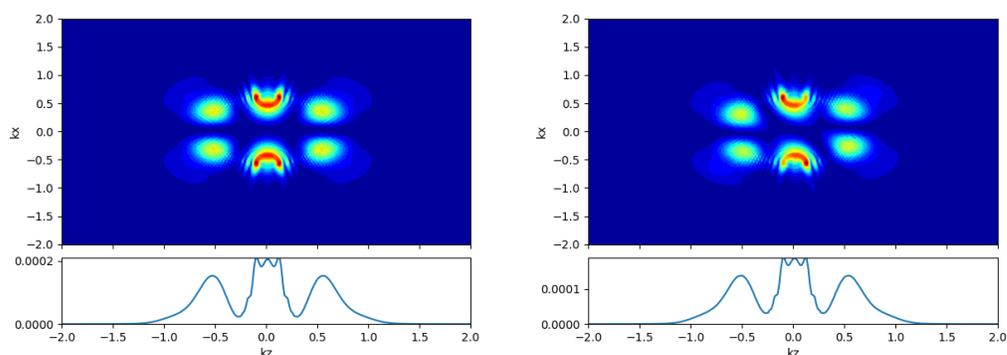
Les résultats pour l’ionisation sur la voie $|1+\rangle$ (dominée par l’ionisation à partir de la HOMO) sont regroupés à la figure 5.9. Les spectres présentés en échelle linéaire gardent une forme typique de l’alignement parallèle sur une large gamme de θ , jusqu’à $\theta \simeq 0,4\pi$ où le type de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

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

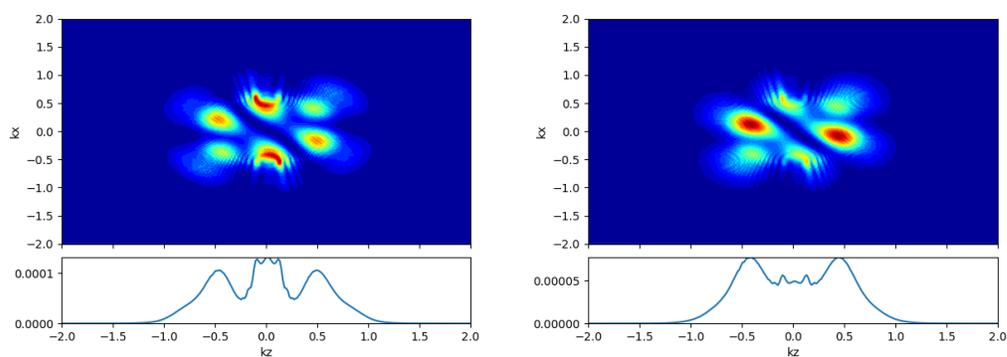
Cela signifie que V_{\parallel} (interaction avec la composante parallèle du champ) n’agit comme une perturbation, en prenant la situation de polarisation perpendiculaire comme référence, que sur une faible gamme de θ au voisinage de $\pi/2$. Ainsi, au delà de la gamme $\theta = 0,5\pi \rightarrow 0,4\pi$,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

Ionisation majoritaire à partir de la HOMO-1

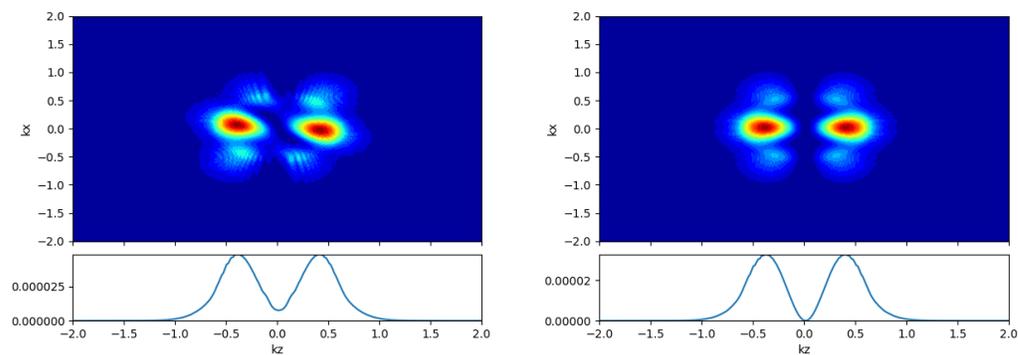
Les résultats pour l’ionisation sur la voie $|4+\rangle$, (dominée par l’ionisation à partir de la HOMO-1) sont présentés à la figure 5.10. Cette fois-ci, on voit que c’est le type de spectre associé à l’alignement perpendiculaire qui est le plus stable, étant observé sur une large gamme de θ , allant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



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



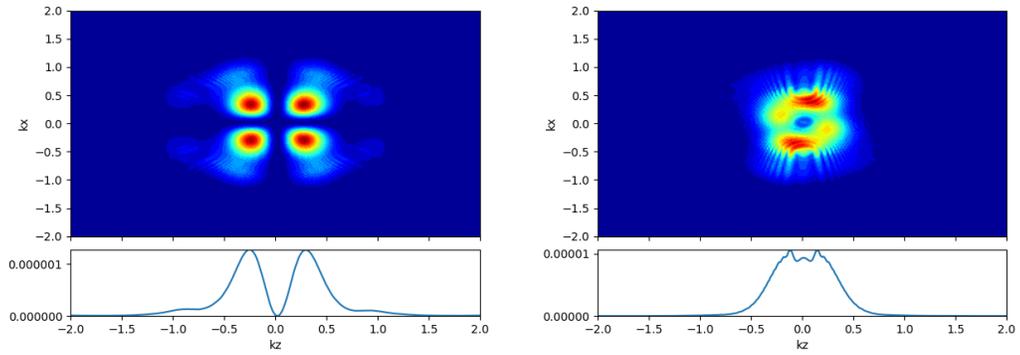
(c) Spectre photoélectronique sur la voie $|1+\rangle$ pour $\theta = 0.2 \pi$ (d) Spectre photoélectronique sur la voie $|1+\rangle$ pour $\theta = 0.3 \pi$



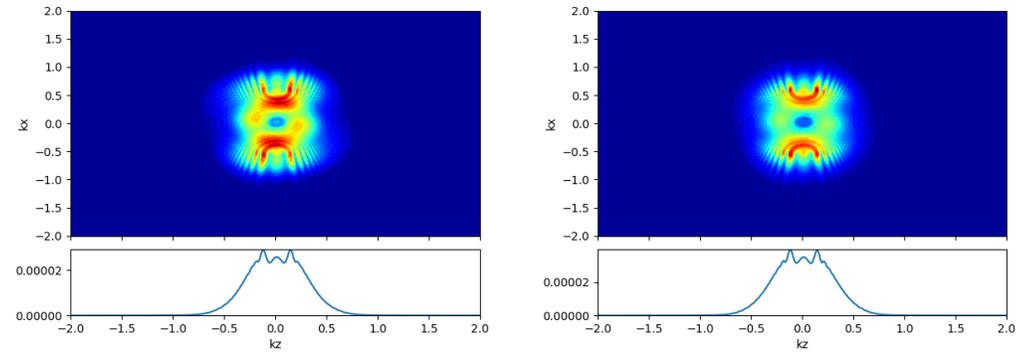
(e) Spectre photoélectronique sur la voie $|1+\rangle$ pour $\theta = 0.4 \pi$ (f) Spectre photoélectronique sur la voie $|1+\rangle$ pour $\theta = 0.5 \pi$

FIGURE 5.9

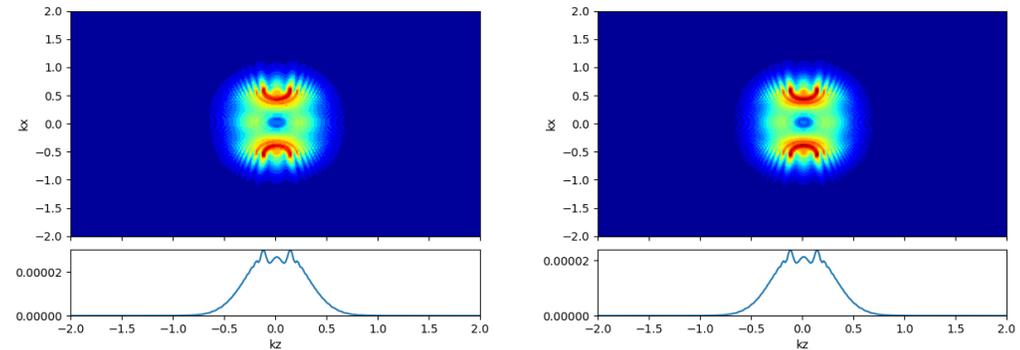
Les calculs SAE pour ce cas avaient prédit un point de transition vers $\theta = 5^\circ$ soit un peu plus tard encore que ce qui est trouvé ici. La structure du spectre observée pour un alignement perpendiculaire est donc particulièrement stable. Pour ce cas, (de la HOMO-1), le panneau de droite de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



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



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

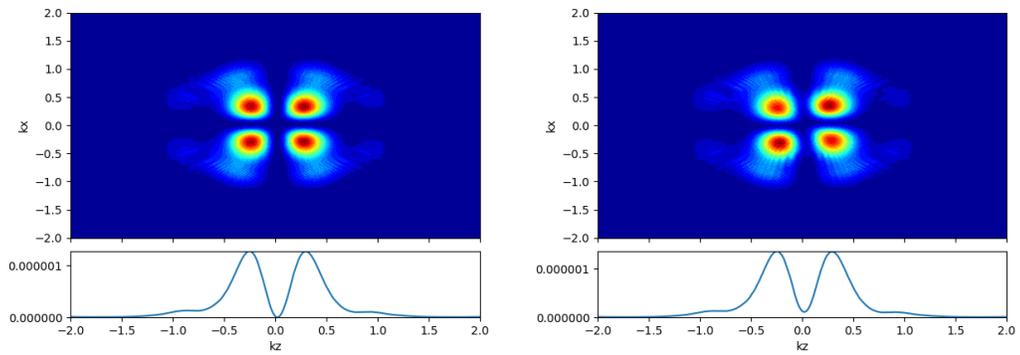


(e) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.4 \pi$ (f) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.5 \pi$

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

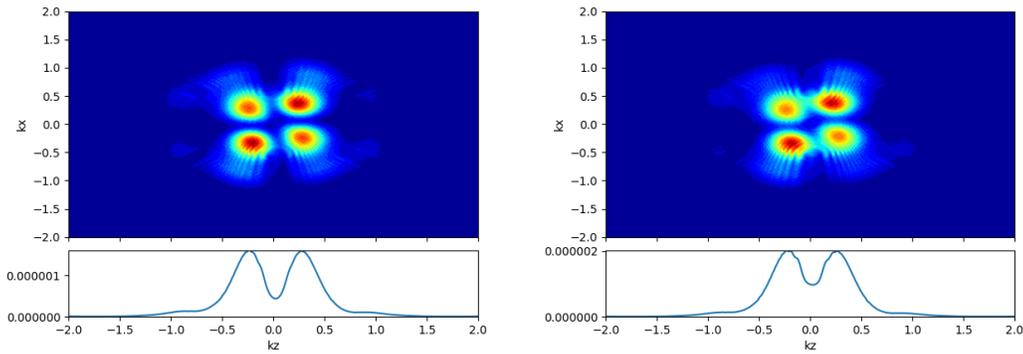
polarisation perpendiculaire. V_{\parallel} agit réellement comme une perturbation et ce, sur une grande gamme de θ au voisinage de $\pi/2$, et la lecture de symétrie dans le sous-groupe de la polarisation perpendiculaire est tout à fait adéquate.

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



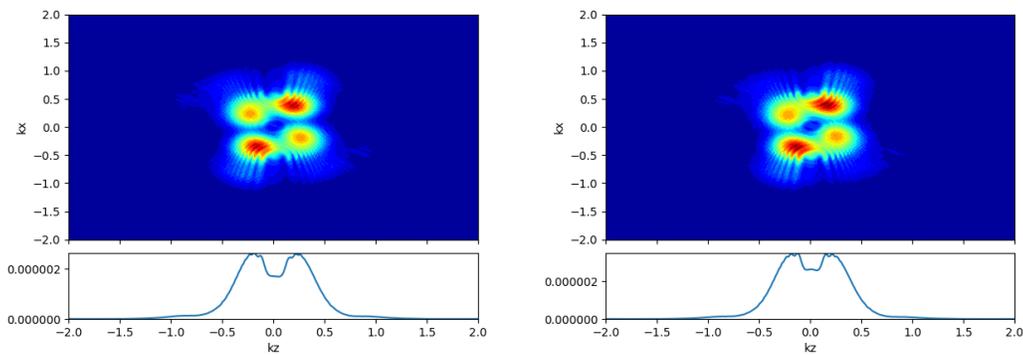
(a) $\theta = 0$

(b) $\theta = 0.01 \pi$



(c) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.02 \pi$

(d) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.03 \pi$



(e) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.04 \pi$

(f) Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.05 \pi$

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

5.2.6 Variations avec R_{CO}

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

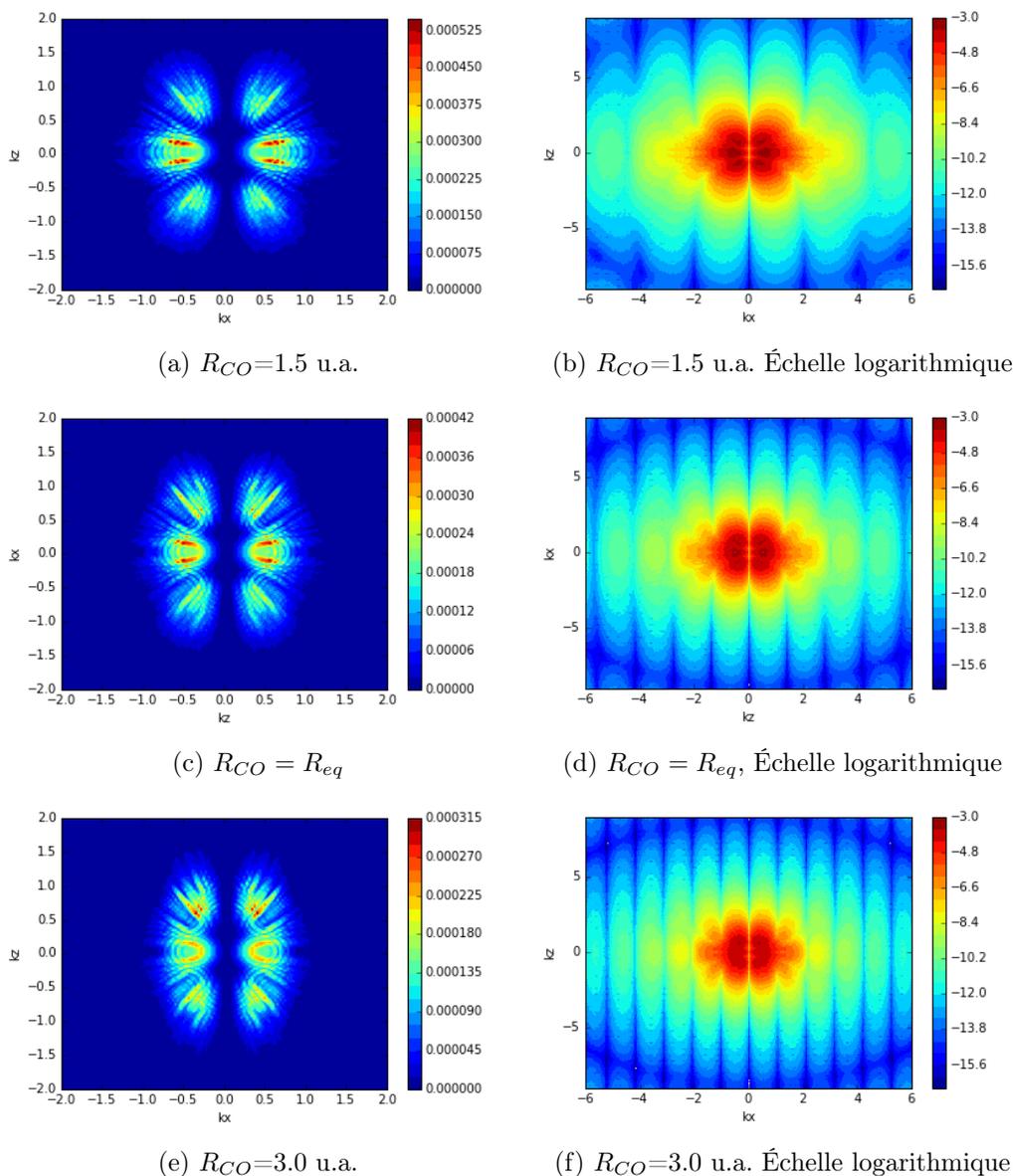


FIGURE 5.12 – Spectre photoélectronique sur la voie $|4+\rangle$ pour $\theta = 0.5$ avec diverses géométries moléculaires

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

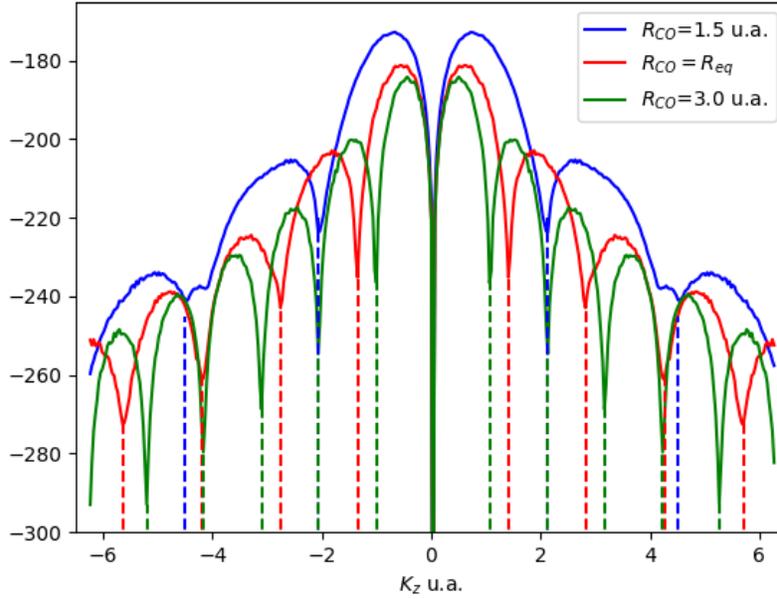


FIGURE 5.13 – S_{log} de la voie ionique $|4+\rangle$ de CO_2 à $R_{CO} = 1.5 \text{ u.a.}$, $R_{CO} = R_{eq}$. et $R_{CO} = 3.0 \text{ u.a.}$

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

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

[MCours.com](https://www.MCours.com)