

Chapitre 4

Dynamique multiélectronique en champ intense

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

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

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

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

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

4.1 Développements méthodologiques : MEDYS

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

4.1.1 Paquet d’ondes multiconfigurationnel

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.2 Partitions de Feshbach

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

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

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

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

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

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

Un CSF quelconque aura alors la forme

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.3 TDSE partitionée et solutions à temps court

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec

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

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

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

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

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

4.1.4 Matrice Hamiltonienne en représentation des CSF

Hamiltonien moléculaire en deuxième quantification

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

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

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

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

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

où

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

est l'élément de matrice de

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Éléments de matrice de \hat{H}

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

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

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

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

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

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

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

Quand J correspond à un CSF de l'espace P, c.-à-d. $|J\rangle \leftrightarrow |J^+, \kappa\rangle$, (et I à un CSF de Q), le facteur de forme $\langle I|\widehat{E}_{r\kappa}|J^+, \kappa\rangle$ ne dépend que de la relation formelle entre la configuration du cation J^+ et celle du neutre I , et pas de la valeur de κ , qui peut être fixée à une valeur quelconque, κ_0 . Ceci fait que, si l'on ignore complètement le couplage engendré par l'Hamiltonien bi-électronique entre les espaces Q et P, alors le continuum d'ionisation peut être représenté, dans la table DRT, par une seule orbitale[71], χ_{κ_0} , et un élément de matrice typique de $H_{QP}(t)$ aura la forme

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.5 Propagation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Notons que ce sont des coefficients CI qu'on propage, et même si la dynamique de l'électron ionisé, décrite par une rotation dépendante du temps des orbitales du continuum, est factorisée de celle des électrons liés du cation, l'indiscernabilité des électrons, la symétrie de permutation (de la fonction d'onde) imposée par le principe de Pauli restent conservées à chaque étape des calculs, précisément parce que chaque CSF est une fonction antisymétrisée à N -électrons. La factorisation décrite dans eq.(4.29a) distingue, sépare la transformation de l'indice J^+ de celle de κ , mais ne distingue pas pour autant l'électron ionisé des électrons liés¹.

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

4.2 Illustration : cas école de H_2 dans un champ intense

4.2.1 Modèle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

et

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le champ pulsé est toujours de deux cycles optiques, de pied à pied, et sa longueur d'onde est soit $\lambda = 800 nm$ ou $80 nm$, son intensité est $I = 8.8 \times \frac{W}{cm^2} \leftrightarrow E_0 = 0,05 u.a.$. Le pas temporel δt vaut toujours $T_L/2000$, T_L étant la période du champ.

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

— La population des CSF liés :

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

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

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

— La probabilité d'ionization totale

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

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

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

4.2.2 Résultats

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

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

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

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

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

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

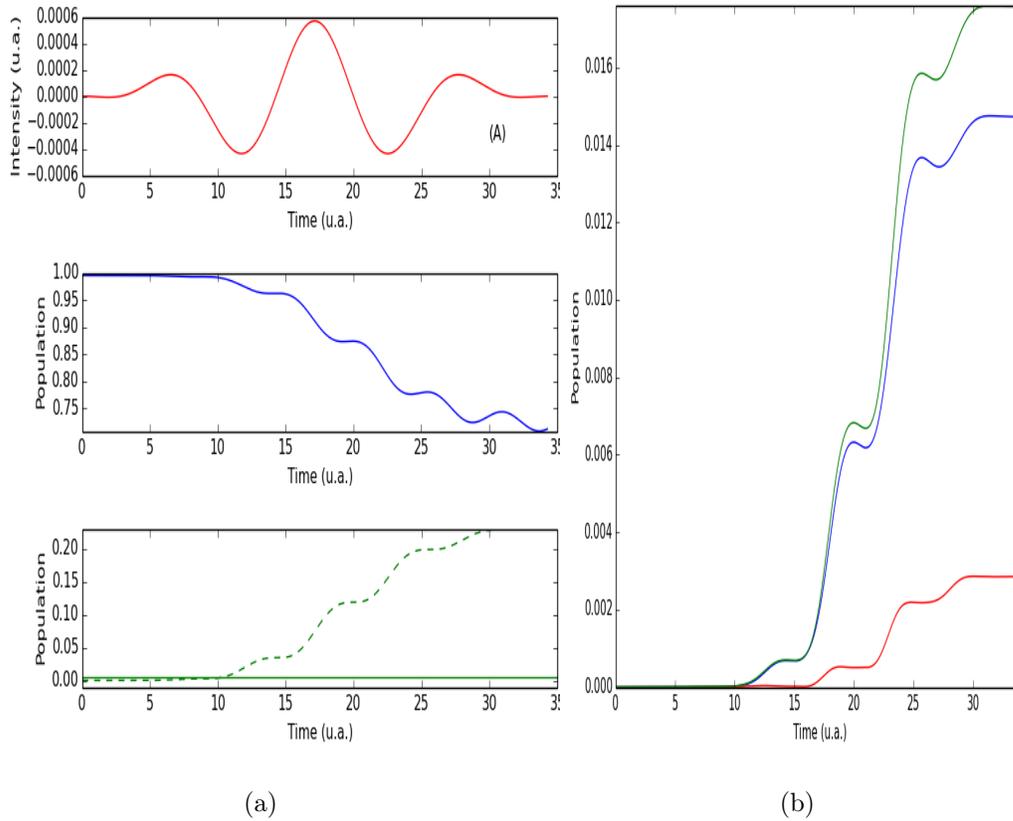


FIGURE 4.1 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF $|1\rangle$ (bleu), $|2\rangle$ (vert, en pointillé) et $|3\rangle$ (vert), de H_2 , (b) la probabilité d’ionisation sur la voie σ_g^+ (bleu) σ_u^+ (rouge) et de la probabilité d’ionisation totale (vert). La molécule est considérée à $R =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

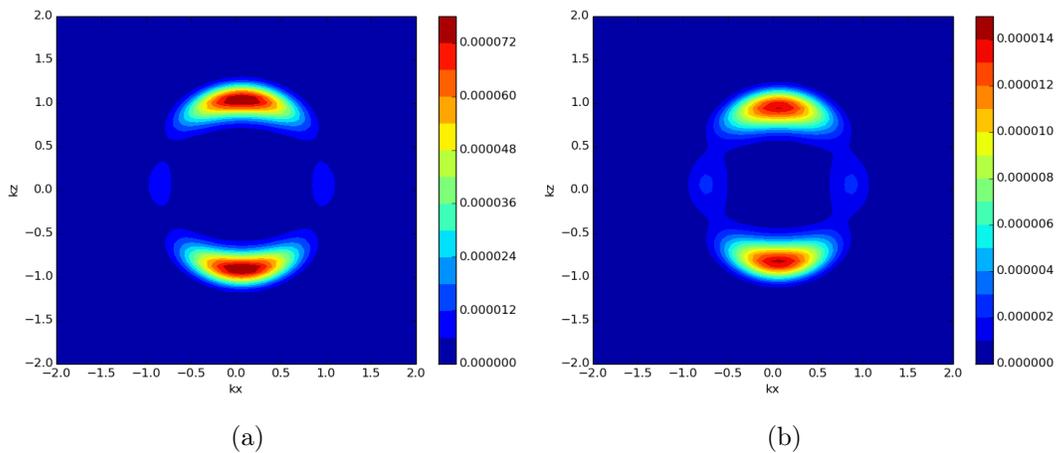


FIGURE 4.2 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique σ_g^+ (a) et σ_u^+ (b), de H_2 sous une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$.

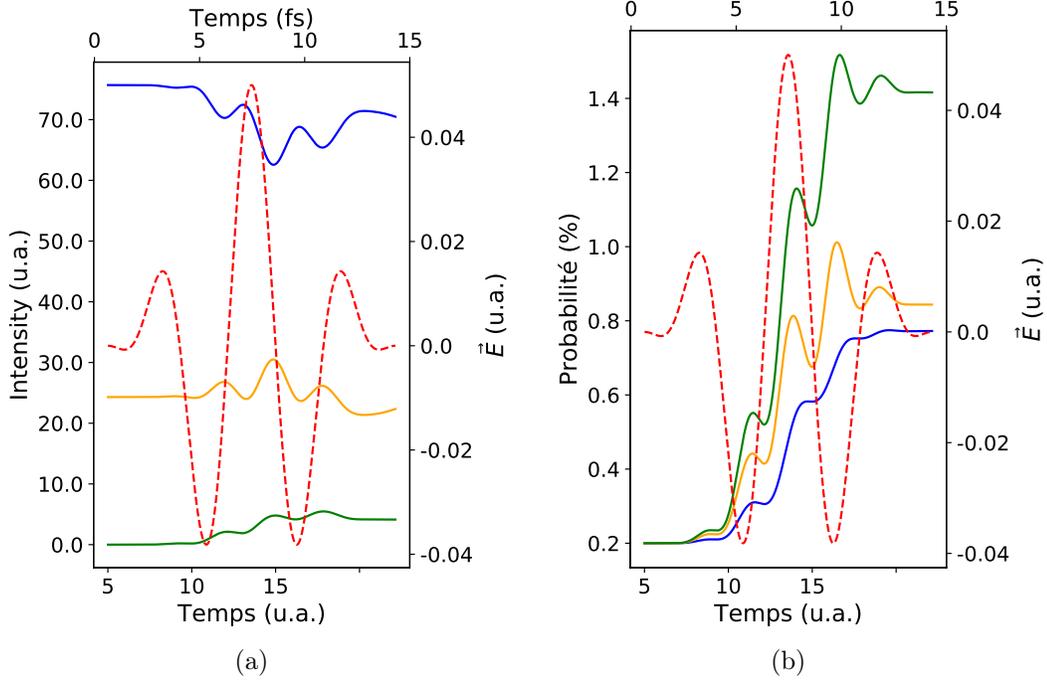


FIGURE 4.3 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF $|1\rangle$ (bleu), $|2\rangle$ (orange) et $|3\rangle$ (vert), de H_2 , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie σ_g^+ (bleu) σ_u^+ (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à $R = 4.0$ u.a.,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

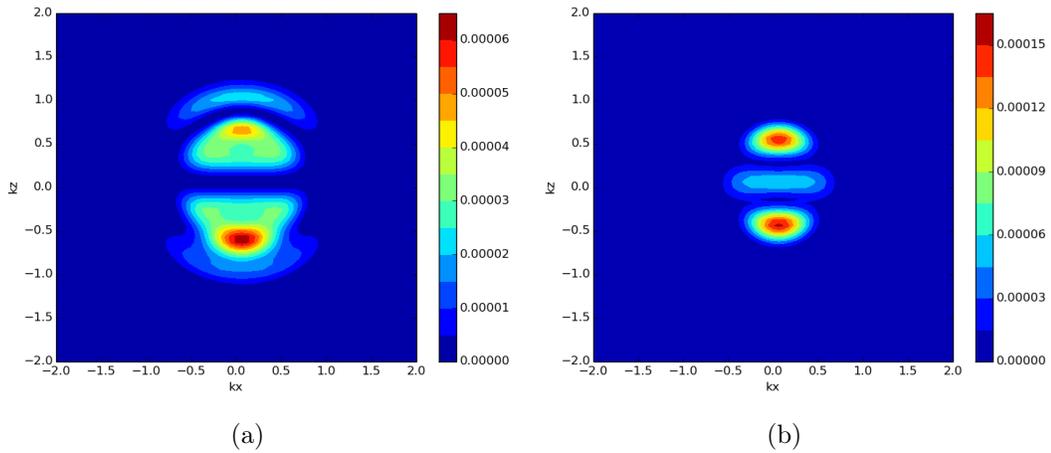


FIGURE 4.4 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique σ_g^+ (a) et σ_u^+ (b), de H_2 étirée à $R = 4$. a.u. sous une impulsion laser $\lambda = 80$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$.

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

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

ou

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

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

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

ou

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

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

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

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

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

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

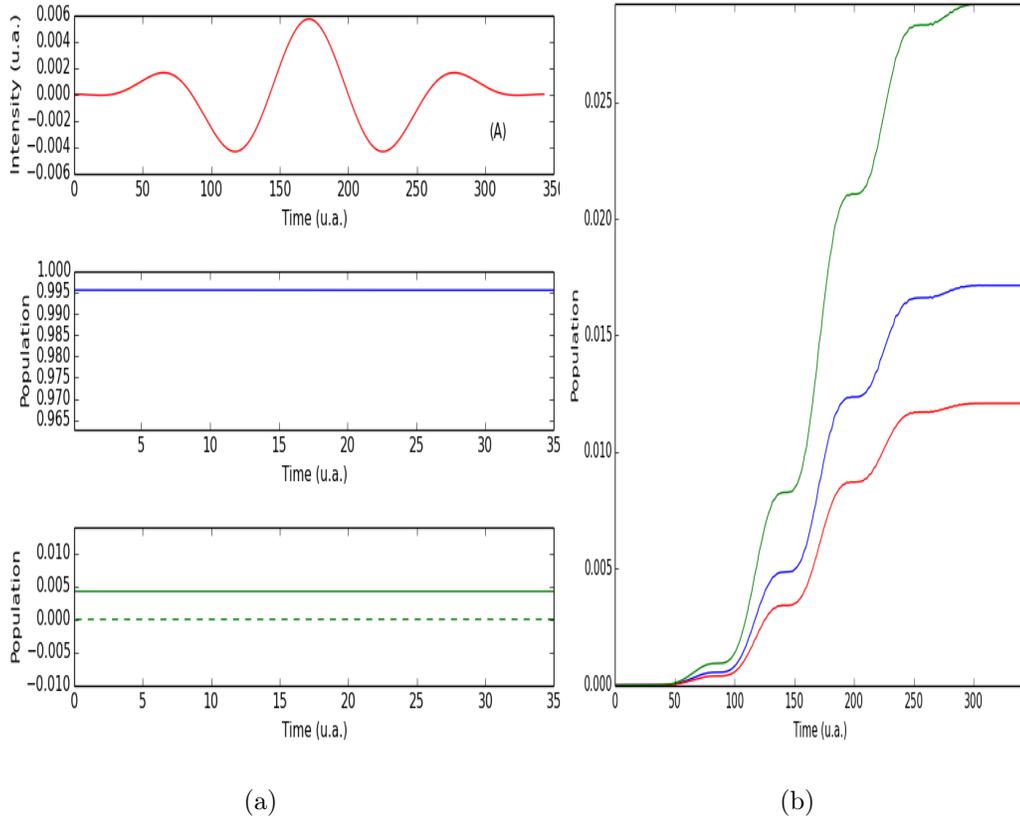


FIGURE 4.5 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF $|1\rangle$ (bleu), $|2\rangle$ (vert, en pointillé) et $|3\rangle$ (vert), de H_2 , (b) la probabilité d’ionisation sur la voie σ_g^+ (bleu) σ_u^+ (rouge) et de la probabilité d’ionisation totale (vert). La molécule est considérée à $R =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

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

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

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

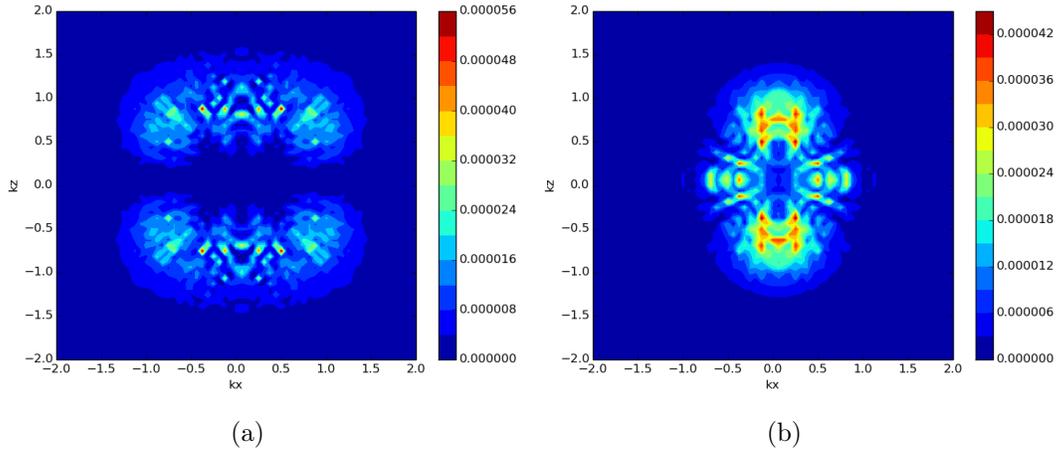


FIGURE 4.6 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique σ_g^+ (a) et σ_u^+ (b), de H_2 sous une impulsion laser $\lambda = 800$ nm, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$.

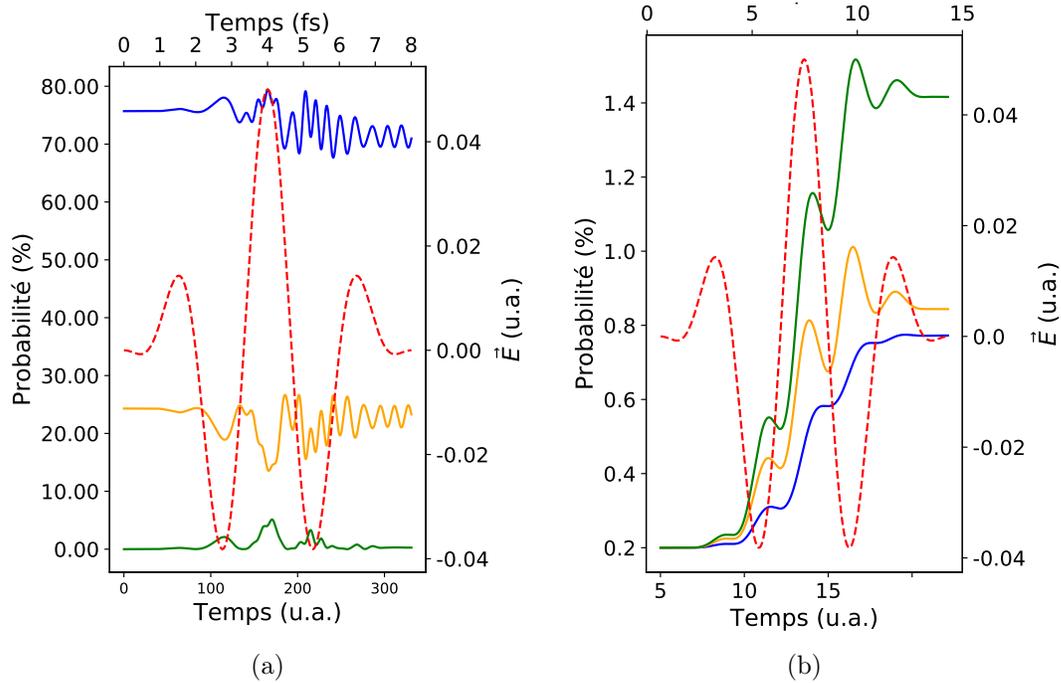


FIGURE 4.7 – Évolution temporelle de (a) la population du CSF $|1\rangle$ (bleu), $|2\rangle$ (orange) et $|3\rangle$ (vert), de H_2 , (b) la probabilité d'ionisation sur la voie σ_g^+ (bleu) σ_u^+ (orange) et de la probabilité d'ionisation totale (vert). La molécule est considérée ici à $R = 4.0$ u.a.,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

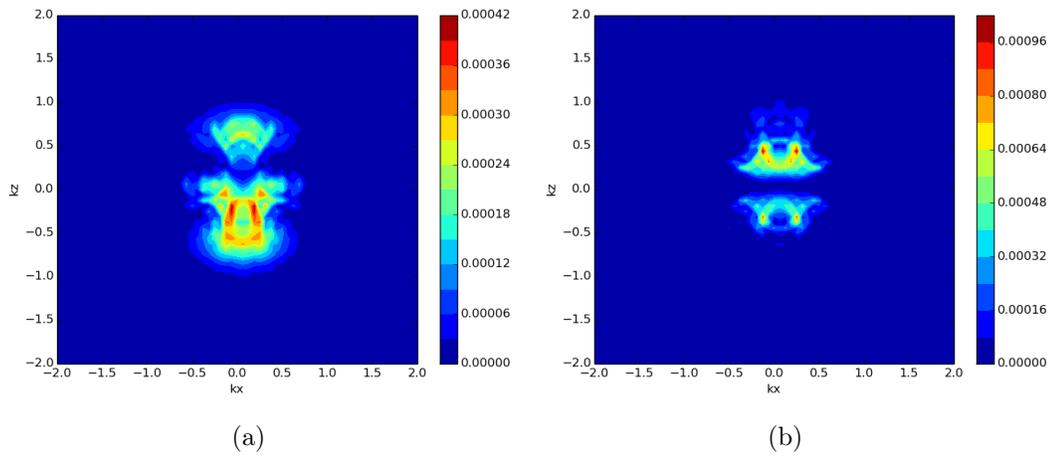


FIGURE 4.8 – Spectre de quantité de mouvement (ou de vitesse) du photoélectron sur la voie ionique σ_g^+ (a) et σ_u^+ (b), de H_2 étirée à $R = 4.0 \text{ u.a}$ sous une impulsion laser $\lambda = 800 \text{ nm}$, à $I = 8.78 \times 10^{13} \frac{W}{cm^2}$.

[McCours.com](https://www.mccours.com)