Chapitre 3

Contrôle et optimisation de l'effet DDQ

3.1 Problématique

Contrôle actif de l'effet DDQ

Le mécanisme sous-jacent à l'effet DDQ est séduisant et quand il était proposé[82], assez révolutionaire : On ne pensait pas encore à une dynamique qui suit de près les oscillations du champ, de sorte à permettre un contrôle de cette dynamique en cherchant à la synchroniser d'une certaine manière avec le champ de force induit par le laser. Ce mécanisme DDQ suivait le modèle d'ionisation/recollision à trois étapes[33], qui en dynamique électronique est probablement le premier à proposer l'idée d'une particule quantique suivant de près les oscillations dans le temps du champ incident. Il mettait de l'avance même le rôle d'un paramètre du champ que aucun ne croirait important au début des années 90, la phase absolue, plus tard reconnu fondamentale dans le cadre de champ pulsé, sous la forme de phase CEP (pour *Carrier Enveloppe Phase*)[83]. À cet égard, il est intéressant de noter que la phase absolue a aussi été identifiée,(plus récemment que les années 90 toujours), comme paramètre de contrôle de barrières réactionnelles déformées, et/ou de chemins réactionnels ouverts par un champ IR intense[43].

Parmi les paramètres susceptibles de permettre un contrôle actif de l'effet DDQ, ou plutôt de son efficacité, on peut penser à l'intensité du champ, la forme, la durée de l'impulsion, la fréquence du champ. Les travaux précédents du groupe[37]-[38] n'ont pas manqué de souligner cela. Mais ils sont plus de nature à chercher à approfondir la compréhension au niveau de la dynamique qu'à accomplir un objectif de contrôle en soi. Les premières explorations faisant suite à la proposition originale de l'effet DDQ ont ainsi porté sur la généralité des idées DDQ par rapport à des paramètres moléculaires, dont l'effet d'un moment dipolaire permanent[36], des rotations moléculaires[44]. L'étude des champs de force dynamique des molécules polyato-

MCours.com

miques repris au chapitre précédent s'inscrit dans cette optique. Il ne s'agissait donc pas de contrôle actif de l'effet DDQ. Par contre, les travaux portant sur l'extension de cet effet dans le domaine du rayonnement Ultra-violet et visible (UV-Vis) [37],[38], avec la synchronisation du paquet d'ondes avec une porte à la dissociation exercée via la forme et la durée de l'impulsion UV-Vis, va plus dans le sens d'un tel contrôle actif. On y parle de mécanismes antagonistes dont l'exploitation vise ce contrôle actif de l'effet DDQ, quoique dans un contexte de champ UV-vis plutôt que dans celui d'un champ IR.

L'idée de contrôle actif de l'effet DDQ sous-tend les explorations du présent chapitre. Par ce "contrôle actif", on entend une action visant à faire augmenter ou diminuer selon notre volonté le contraste entre les deux situations antagonistes provenant de la synchronisation paquet d'ondes/champ de force, le piégeage vibrationel et la dissociation, dans le cas école de H_2^+ . La première question posée et abordée est à savoir si une modulation de la fréquence dans l'IR, ou plus exactement, une dérive de fréquence (frequency chirp en anglais) peut servir à cette fin de contrôle actif. La possibilité de contrôler par une dérive de fréquence des excitations vibrationelles d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent est bien connue[45],[46],[47]. Pour une molécule apolaire comme des diatomiques homonucléaires, comment cette dérive de fréquence opère, et est-elle si utile, sont des questions ouvertes, importantes pour l'optimisation de l'effet DDQ.

Revenant à la base de toute la physique de l'effet DDQ, on cherche à définir des conditions optimales de piégeage et/ou de dissociation en prenant appui sur un élément du modèle moléculaire jamais considéré auparavant, des paramètres caractérisant la trajectoire du paquet d'ondes vibrationnels tel qu'elle se présenterait dans l'évolution de la molécule libre, c'est-àdire sans champ : période de vibration effective, temps de récurrence, entre autres. Le concept de récurrence de paquet d'ondes est bien connu au niveau des rotations, et est couramment utilisé dans le contrôle de l'alignement moléculaire en champ intense[84]. La récurrence du paquet d'ondes vibrationnelles tel que celui de H_2^+ préparé par une impulsion pompe XUV ionisante précédant une impulsion sonde IR qui causerait la dissociation moléculaire, le laser dans l'expérience DDQ, n'est presque jamais évoquée. Elle jouera un rôle important dans la dernière section de ce chapitre. On verra que le délai entre l'impulsion XUV ionisante et l'impulsion IR comme on le définit dans des expériences de spectroscopie pompe-sonde[48],[49],[50], nous permettra de sonder cette structure de récurrence vibrationnelle.

Simulations numériques : modèle et méthodologie

Pour évaluer le potentiel de tel ou tel paramètre dans l'objectif de contrôle actif de l'effet DDQ, des simulations numériques utilisant la même technique de propagation de paquets d'ondes nucléaires sur les courbes d'énergie potentielle dépendantes du temps de la figure 2.3, donc utilisant le même modèle de H_2^+ , ou plutôt de l'ionisation dissociative de H_2 , que dans les travaux précédents, ont été conduites. Rappellons d'abord ce modèle : Le système que l'on a étudié est l'ion moléculaire H_2^+ , qui est un intermédiaire dans l'explosion de Coulomb de $H_2[85]$. On considère, comme dans les travaux précédents, que la molécule (H_2^+) est alignée dans la direction de la polarisation du laser. Son ionisation tunnel, sous l'action d'une impulsion XUV de durée très courte (impulsion attoseconde) placée relativement au champ IR comme montrée à la figure 2.5, est très rapide relativement aux mouvements nucléaires. Techniquement, ceci se traduit par une transition de Franck-Condon, c'est-à-dire par une simple projection de l'état vibrationel fondamental de la molécule neutre sur les états vibrationnels du cation à l'instant initial (t = 0). On considère dans le modèle de H_2^+ juste deux états électroniques, l'état fondamental (${}^2\Sigma_g = |\sigma_g\rangle$) et le premier état excité (${}^2\Sigma_u = |\sigma_u\rangle$).

L'hamiltonien dépendant du temps décrivant le système dans ce modèle est donc

$$\underline{\hat{H}} = \hat{T}_R \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \underline{V}(R, t)$$
(3.1)

où

$$\hat{T_R} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dR^2}$$

est l'opérateur énergie cinétique radiale, et

$$\underline{V}(R,t) = \begin{pmatrix} \epsilon_g(R) & 0\\ 0 & \epsilon_u(R) \end{pmatrix} + \mu_{12}(R)E(t) \begin{pmatrix} 0 & 1\\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.2)

est la matrice énergie potentielle du système à deux états électroniques. À la diagonale de celle-ci, $\epsilon_{g(u)}(R)$ est l'énergie potentielle associée à l'état électronique $\sigma_{g(u)}$ et définie dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans la partie non-diagonale de $\underline{V}(R,t)$, $\mu_{12}(R) = \mu_{21}(R) = \langle \sigma_u | z | \sigma_{(g)} \rangle$ est le moment de transition entre les deux états électroniques. Les expressions de $\epsilon_{g(u)}$ et de μ_{12} comme fonctions analytiques de R utilisées dans les calculs numériques sont celles de Bunkin et Tugov[86]. Le champ est orienté le long de l'axe internucláire de la molécule (c.-à-d. que l'on considérait la molécule préalignée avec le champ). Les calculs utilisent la forme suivante de E(t):

$$E(t) = E_0 \cos\left(\omega t + \delta\right) \tag{3.3}$$

L'algorithme utilisée pour ces calculs emploie une méthode 'stroboscopique' qui consiste à diviser le temps de propagation total en tranches de temps très courtes, tel qu'illustré à la figure 3.1, (pour une période d'un champ en $-\sin(\omega t)$). Pendant chaque intervalle de temps infinitésimale, on considère l'hamiltonien du système comme indépendant du temps, donc que $\underline{\hat{H}}(t + \delta t) \simeq \underline{\hat{H}}(t)$. À l'intérieur d'une tranche de temps donnée, on définit le propagateur

$$\underline{\hat{U}}(t+\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{H}(t)\delta t}$$
(3.4)



FIGURE 3.1 – Schéma de discrétisation temporelle d'un cycle optique. Le champ de force est considéré constant à l'intérieur d'une tranche de temps.

et l'utilise pour y propager la fonction d'onde à deux composantes,

$$\underline{\Psi} = \begin{pmatrix} \chi_g(R,t) \\ \chi_u(R,t) \end{pmatrix} \longleftrightarrow |\Psi\rangle = \chi_g(R,t)|\sigma_g\rangle + \chi_u(R,t)|\sigma_u\rangle,$$

selon

$$\underline{\Psi}(R,t+\delta t) = \underline{\hat{U}}(t+\delta t)\underline{\Psi}(R,t)$$
(3.5)

Comme \hat{T}_R et $\underline{V}(R, t)$ sont des opérateurs (matrices d'opérateurs) non commutatifs, on utilise une technique de factorisation de l'opérateur d'évolution temporelle appelée formule *Split-Operator*[87].

$$\underline{\hat{U}}(t+\delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\underline{1}\hat{T}_{R}(t)\delta t + \underline{V}(R,t)\delta t)} = e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{V}(R,t)\frac{\delta t}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{1}\hat{T}_{N}\delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{V}(R,t)\frac{\delta t}{2}} + \mathcal{O}(\delta t^{3})$$
(3.6)

L'opérateur exponentiel contenant l'énergie potentielle s'applique directement en représentation des coordonnées, tandis que celui contenant l'énergie cinétique s'applique directement en représentation des impulsions, moyennant une transformée de Fourier sur le paquet d'ondes.

Finalement, lorsque le paquet d'ondes arrive à des distances internucléaires assez grandes, où l'on peut considérer le potentiel linéaire, on projète ce paquet d'ondes sur des états de Volkov[88], qui sont ensuite propagés analytiquement.

L'état initial du paquet d'ondes est

$$\underline{\Psi}(R,0) = \begin{pmatrix} \chi_g(R,0) = \psi_0(R) \\ 0 \end{pmatrix}$$
(3.7)

où ψ_0 est l'état vibrationnel fondamental de H_2 , et peut être représenté approximativement par une fonction Gaussienne

$$\psi_0(R) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha(R - R_{eq})^2}$$
(3.8)

avec $\alpha = 13.019 \ (a.u.)^{-2}$ et $R_{eq} = 1.3989 \ a.u.$ Cette fonction apparaît en rouge sur la figure 2.4c.

L'observable étudiée lors de la dynamique moléculaire dans ces expériences numériques est la probabilité que le système reste dans un état lié au cours du temps

$$P_{Li\acute{e}e}(t) = \sum_{v} |\langle v|\chi_g(R,t) \rangle|^2$$
(3.9)

 $|v\rangle$ est le v-ième état vibrationnel supporté par l'état ${}^{2}\Sigma_{g}$ du cation. Dans le cadre de ce projet, 19 états ont été utilisés pour calculer $P_{Li\acute{e}e}(t)$.

3.2 Dérive de fréquence et effet DDQ

Dans cette section, une nouvelle classe de paramètres de contrôle de l'effet DDQ est explorée. Il s'agit d'une dérive de fréquence (en anglais : frequency chirp). Cette fréquence peut être celle de l'onde porteuse du champ laser ou une fréquence entrant dans la représentation de l'enveloppe temporelle de l'impulsion. Dans le cas de la dérive de la fréquence de l'onde porteuse, on considère une variation linéaire de celle-ci à partir d'une valeur centrale ω_0 , de forme

$$\omega(t) = \omega_0 + \beta t \tag{3.10}$$

Comme la fréquence du laser est un des paramètres de contrôle important de l'effet DDQ, on s'attend à ce qu'il en soit de même pour la dérive de cette fréquence, c'est-à-dire qu'elle peut affecter la synchronisation entre le mouvement des paquets d'ondes et le champ de force dynamique sous-jacente à l'effet DDQ.

Résultats : Dérive de fréquence IR de l'onde porteuse

On a d'abord effectué des calculs pour un champ continu de fréquence centrale $\omega_0 = 943 \ cm^{-1}$, et d'intensité $I = 5 \times 10^{13} \ W/cm^2$. La figure 3.2 rappelle la dépendance de la dynamique moléculaire, reflétée par la variation de $P_{Li\acute{e}e}(t)$ avec le temps, sur la phase absolue du laser pour le cas où la fréquence n'est pas modulée, soit avec $\beta = 0$ dans eq.(3.10)).

Deux valeurs de β , correspondant à une dérive de fréquence dans les deux sens, spécifiquement $\beta = \pm 0.2 \ cm^{-1}/fs$, ont ensuite été considérées, donnant, d'après eq.(3.10), soit un accroissement ou une diminution linéaire de la fréquence du champ dans le temps, figure 3.3.



FIGURE 3.2 – Évolution temporelle de la probabilité $P_{Li\acute{e}e}(t)$ que l'ion moléculaire H_2^+ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega = 943 \ cm^{-1}$, sans dérive de fréquence ($\beta = 0$), et de phase absolue $\delta = \pi$, (courbe en noir), $\delta = \frac{\pi}{2}$, (courbe en rouge) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en vert).



FIGURE 3.3 – Fonction de dérive de fréquence, $\omega(t)$, (eq.(3.10), utilisée pour les expériences numériques avec un champ laser continu de fréquence centrale $\omega_0 = 943 \ cm^{-1}$. Le graphe en rouge est pour $\beta = 0.2 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$, celui en vert pour $\beta = 0$, et celui en bleu pour $\beta = -0.2 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$.

La figure 3.4 montre les résultats pour le cas d'une dérive de fréquence négative ($\beta = -0.2 \ cm^{-1}/fs$). L'observation principale est que, à cette intensité, le système se dissocie bien plus dans ce cas,

MCours.com



FIGURE 3.4 – Évolution temporelle de la probabilité $P_{Li\acute{e}e}(t)$ que l'ion moléculaire H_2^+ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega_0 = 943 \ cm^{-1}$, avec une dérive de fréquence négative ($\beta = -0.2 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$), et de phase absolue $\delta = \pi$, (courbe en bleu), $\delta = \frac{\pi}{2}$, (courbe en jaune) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en brun).

peu importe la valeur de la phase absolue (δ) du champ laser.

Par contre, dans le cas où la fréquence du laser est modulée positivement ($\beta = 0.2cm^{-1}/fs$, cf. figure 3.5), seule une faible augmentation du piégeage par effet DDQ est observée. Plus précisément, dans le cas $\delta = 0$, la valeur de $P_{Li\acute{e}e}(t_f)$ se stabilise plus vite, vers $t = 10000 \ u.a.$, pour donner un plateau net à $\simeq 62$ %. Avec $\beta = 0$, figure 3.2 $P_{Li\acute{e}e}(t_f)$ décroit continûment et graduellement jusqu'à la valeur finale $\simeq 57$ % à $t_f(= 30000 \ u.a)$. Dans le cas dissociatif, $\delta = \pi/2$, $P_{Li\acute{e}e}(t_f)$ se stabilise plus vite avec $\beta > 0$ aussi, pour donner un plateau net à $\simeq 19$ %, légèrement plus élevé que la valeur finale pour le même cas mais avec $\beta = 0$.

Les résultats pour $\beta = -0.2 \ cm^{-1}/fs$, figure 3.4 peuvent s'expliquer par le ralentissement du mouvement des deux surfaces d'énergie potentielle (voir la figure 2.3) quand ω est ainsi modulée. Si l'on suppose que l'effet DDQ, spécifiquement la tendance de contrer la dissociation dans le cas $\delta = \pi$, est dû à la synchronisation de la fermeture de la barrière (la porte) à la dissociation avec l'arrivée des composantes les plus rapides du paquet d'ondes, alors on comprendrait facilement pourquoi ce ralentissement cause une dissociation forte dans ce cas. La même hypothèse permet de comprendre pourquoi une dérive de fréquence positive, $\beta = +0.2 \ cm^{-1}/fs$, cause un léger accroissement du piégeage : la fermeture plus tôt de la porte à la dissociation permet de piéger des composantes de vitesse plus élevées, qui se trouveraient parmi les trentaines de % de population échappée normalement (c.à.d. à $\omega = \omega_0$) dans ces conditions ($\delta = \pi$).

En dépit de cette compréhension, qui peut nous apporter une satisfaction intellectuelle d'un certain degré, les résultats de cette première expérience avec les dérives de fréquence sont un peu décevants, quand l'on pense à un objectif de contrôle, car avec une dérive de fréquence dans un sens (figure 3.4), l'effet DDQ est défait complètement, le contraste piégeage/dissociation ayant disparu complètement, et dans l'autre sens on n'a qu'un gain modeste, presque insignifiant dans ce contraste. L'idée de modifier légèrement les conditions de synchronisation pour rendre le cas piégeant plus piégeant, le cas dissociatif plus dissociatif, ignore le fait qu'à long terme, la dynamique verra les paquets d'ondes s'élargir, et les cohérences fortement modifiées par rapport à celles existant dans le paquet d'ondes initial. Tout cela pourra conduire à une désynchronisation totale entre le mouvement moléculaire et le mouvement de ces surfaces engendrées par le champ. Notons que, avec $\beta = \pm 0.2cm^{-1}/fs$, la fréquence varie seulement de $\pm 7 \ cm^{-1}$ sur un cycle optique de ω_0 , mais cette variation va jusqu'à $\pm 70 \ cm^{-1}$ sur le temps d'évolution totale considéré dans ces calculs, qui est de dix cycles optiques.



FIGURE 3.5 – Évolution temporelle de la probabilité P_{lie} que l'ion moléculaire H_2^+ reste dans un état vibrationnel lié quelconque. L'ion est ici soumis à un champ laser continu à $\omega_0 = 943 \ cm^{-1}$, avec une dérive de fréquence positive ($\beta = 0.2 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$), et de phase absolue $\delta = \pi$, (courbe en noir), $\delta = \frac{\pi}{2}$, (courbe en violet) et $\delta = \frac{\pi}{4}$ (courbe en bleu clair).

Résultats : Dérive de fréquence IR de l'enveloppe d'un champ UV-Visible

Réalisant que notre compréhension de l'effet DDQ est vraiment bonne seulement à temps court, nous avons voulu comprendre l'effet de la dérive de la fréquence sur le phénomène DDQ pour des temps de pulses de l'ordre de l'échelle de temps du mouvement vibrationnel de la molécule elle même. Pour ce faire, nous avons utilisé un champ laser UV-Vis (ω) pulsé par une enveloppe qui, en principe, serait répétée périodiquement avec une fréquence ($\Omega(t)$) dans l'infrarouge et qui est donc elle-même très courte (de l'ordre de 25 fs, cf. figure 3.6).



FIGURE 3.6 – Exemple d'un pulse avec une fréquence du champ porteur $\omega = 400 \ nm$ et une fréquence de répétition du pulse de $\Omega_0 = 635 \ cm^{-1}$ (cette fréquence étant non modulée).

$$E(t) = E_0 \cos\left(\Omega(t)t + \delta\right) \cos\left(\omega t\right) \tag{3.11}$$

On a, dans un premier temps, analysé l'effet de la modulation de la fréquence de l'enveloppe, $\Omega(t)$, maintenue dans l'infrarouge. Cette expérience numérique est basée sur l'idée suivante : supposons qu'avec $\delta = \pi$, un champ de fréquence $\Omega = \Omega_0$ est synchronisé pour donner lieu à un piégeage optimal de la composante de vitesse ν_{max} (ou d'impulsion) majeur (de plus grande probabilité) du paquet d'ondes initial. Des travaux de C. Lefebvre ont par exemple, établi Ω_0 à 635 cm^{-1} pour $\hbar\omega = 3 \ eV$ ($\lambda = 400nm$). Cette composante majeure arrivera à la barrière d'énergie potentielle au temps $t_c = \frac{\pi}{2\Omega_0}$. Alors, lorsqu'on introduit une modulation de fréquence selon l'équation 3.12 (cf. figure 3.7)

$$\Omega(t) = \Omega_0 + \beta(t - t_c) \tag{3.12}$$



FIGURE 3.7 – Fonction de modulation de la fréquence de répétition du pulse $(\Omega(t))$ utilisée pour les expériences numériques d'un champ laser pulsé (vert $\beta = 8 \frac{cm^{-1}}{fs}$, rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = -8 \frac{cm^{-1}}{fs}$)

avec un paramètre β négatif ($\beta = -0.2 \ cm^{-1}/fs$), les parties du paquet d'ondes correspondant à des composantes de vitesses plus élevées arrivant plus tôt à la barrière d'énergie potentielle, verront celles-ci se fermer plus tôt aussi, c'est-à-dire qu'elles seraient synchronisées (pour un piégeage optimal) avec la partie de la droite $\Omega(t)$ avec $t < t_c$, où $\Omega(t < t_c) > \Omega_0$. De même, les parties du paquet d'ondes ayant des composantes de vitesse plus lentes arrivent plus tard à la région de la barrière, et seront bien synchronisées avec la portion de la droite $\Omega(t)$ avec $t > t_c$, où $\Omega(t > t_c) < \Omega_0$. Selon ce raisonnement une modulation de fréquence négative augmentera le piégeage, tandis que pour une modulation de fréquence positive, le contraire se produira, et la probabilité de dissociation augmentera.

La figure 3.8 montre les résultats des calculs de paquet d'ondes dans ce cas, (avec $\hbar\omega = 3 \ eV$ correspondant à $\lambda = 400 \ nm$, Ω_0 à 635 cm^{-1} , $I = 5 \times 10^{13} \ W/cm^2$), où l'on peut voir un peu cet effet de synchronisation fine. Sans dérive de Ω , le piégeage est de 35%. Cette probablité est montée de $\simeq 1$ % avec une dérive positive ($\beta = 8 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$) de Ω . Elle diminue par la même quantité avec une dérive négative, $\beta = -8 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$.

Si on se rappelle que la seule confirmation expérimentale de l'effet DDQ [39] en est une dans ce régime (champ UV-Vis, à $\lambda = 800 \ nm$, synchronisation avec l'enveloppe du pulse plutôt), qui permet de penser qu'une situation de piégeage peut être réalisée expérimentalement en



FIGURE 3.8 – Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié $(P_{liée})$ pour l'ion moléculaire H_2^+ soumis à un champ pulsé $(\Omega_0 = 635 \ cm^{-1}$ et $\omega = 400nm)$ avec modulation la fréquence de répétition du pulse(vert $\beta = 8 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$, rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = -8 \ \frac{cm^{-1}}{fs}$).

opposition avec une de dissociation forte, ce résultat, modeste soit-il, est significatif, car il démontre que

- 1. la compréhension de la physique en terme de synchronisation paquet-d'ondes/champ est correcte
- 2. une optimisation du contraste (observable) de l'effet DDQ dans ce régime UV-Vis est possible avec une dérive de fréquence (de répétition théorique) de l'enveloppe du pulse.

Il reste à comprendre, (et cette compréhension en soi est fondamentalement intéressante), comment la dynamique serait affectée si la modulation dans le temps porte sur la fréquence de l'onde porteuse ω , qui se trouve ici dans l'UV-Vis, c'est-à-dire si le champ plutôt est de la forme

$$E(t) = E_0 \cos\left(\Omega t\right) \cos\left(\omega(t)t + \delta\right) \tag{3.13}$$

avec le même type de fonction de dérive de fréquence qu'à l'équation 5.12f, c.à.d.

$$\omega(t) = \omega_0 + \beta t \tag{3.14}$$

Comme un champ UV-Vis est dans le régime des hautes fréquences, c'est l'image de la molécule habillée qui s'impose. La figure 3.10 présente les surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental et le premier état excité habillés par n et n-1 photons ($\hbar\omega_0 = 3 \ eV$, soit $\lambda = 400 \ nm$) respectivement, c.à.d. dans un seul bloc Floquet. en fait, la figure montre, en vert, les deux courbes d'énergie potentielle des deux états déplacées par l'énergie d'un nombre



FIGURE 3.9 – Fonction de modulation de fréquence de la fréquence du champ porteur $(\omega(t))$ utilisée pour les expériences numériques d'un champs laser pulsé (vert $\beta = 0.54 \frac{eV}{fs}$, rouge $\beta = 0$ et noir $\beta = 0.54 \frac{eV}{fs}$)



FIGURE 3.10 – Surface d'énergie potentielle pour l'état fondamental et le premier état excité habillés par n photons, et celle du premier état excité habillé par n - 1 photons, ainsi que l'éffet de la modulation de fréquence sur le croisement à 1 photons

n que lconque de photons, et en rouge, celle de l'état excité habillé par n-1 photons. Le croisement entre cette surface (état excité (Σ_u) habillé par n-1 photons et la surface d'énergie potentielle fondamentale (Σ_g) habillée par n photons est appelé croisement à 1 photon. On a déjà expliqué que ce croisement est associé à la dissociation par relâchement de liaison (Bond Softening) de la molécule après absorption d'un photon. Tant que ce croisement (R_x) est à droite de la géométrie d'équilibre (R_e) , cet effet de relâchement de liaison serait plus important plus R_x est proche de R_e , car la barrière d'énergie potentielle qui s'y ouvre, une fois le couplage entre ces états habillés est diagonalisé, s'offre alors plus aux états vibrationnels de plus basse énergie, qui domine la distribution Franck-Condon du paquet d'ondes initial.

Sur la figure 3.10, les flèches en rouge et en bleue indiquent le mouvement de ce croisement à 1 photon engendré par la modulation de la fréquence UV-Vis. On peut voir que R_x se déplace vers des distances internucléaires plus grandes lorsque la dérive de fréquence est négative. On s'attend donc à ce que l'effet de ce déplacement serait d'augmenter le piégeage vibrationnelle, car la probabilité de dissociation à travers ce croisement à 1 photon diminuera. Une dérive de fréquence positive aura l'effet exactement contraire, c'est-à-dire qu'elle déplacera R_x vers des distances internucléaires plus faibles, faisant augmenter la probabilité de dissociation. La figure 3.11 présente les résultats pour ce cas avec $\hbar\omega_0 = 3 \ eV$, et ω modulée selon l'équation (3.14).



FIGURE 3.11 – Évolution temporelle de la probabilité de rétention du système dans un état vibrationnel lié $(P_{liée})$ pour l'ion moléculaire H_2^+ soumis à un champ pulsé ($\Omega = 635 \ cm^{-1}$ et $\omega_0 = 400 nm$) avec modulation la fréquence du champ porteur (noir $\beta = 0.54 \ \frac{eV}{fs}$, rouge $\beta = 0$ et bleu $\beta = 0.54 \ \frac{eV}{fs}$).

On voit que, en gros, la probabilité $P_{li\acute{e}}$ que le système reste lié en fonction du temps pour ce type de dérive de fréquence UV-Vis suit assez bien les tendances prédites sur la base du schéma de déplacement de R_x montré à la figure 3.10. Avec une dérive positive de ω , on observe une bonne diminution de $P_{li\acute{e}}(t_f)$, qui passe de 0.3 à 0.1 (de 30 à 10 %). Par contre, dans le cas d'une dérive de fréquence négative, si une augmentation de $P_{li\acute{e}e}(t_f)$ était trouvée, celle-ci est très faible. Avec le déplacement de R_x vers des valeurs plus grandes, le point de croisement est poussé à un niveau plus élevé sur l'échelle d'énergie, en effet. Mais, comme le moment de transition $\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$ augmente avec R, l'ouverture en énergie au décroisement augmente aussi, de sorte à continuer à permettre la dissociation à partir des mêmes états vibrationnels pertinents du paquet d'ondes Franck-Condon. Le résultat net est que la dérive de fréquence négative ne produit pratiquement pas de changement dans $P_{li\acute{e}}(t_f)$.

Il est à noter qu'en faisant varier la fréquence dans le temps selon eq.(3.14), avec ω_0 dans l'UV-Vis, on est en train de jouer sur le positionnement du croisement à un photon, R_x , et de l'ouverture (energy gap), ou la barrière, qui s'y crée, par rapport à la position des niveaux vibrationels de la molécule sans champ. Il n'y est pas question d'une synchronisation quelconque dans le temps. C'était seulement au niveau de la dérive de la fréquence Ω de l'enveloppe (considérée décrite par une fonction périodique) que cette idée de synchronisation apparait.

MCours.com