

## Chapitre 6

# Dynamique électronique de $CO_2$ en champ intense : Excitation-Ionisation

### 6.1 Problématique et motivation

Les résultats présentés ci-haut ont été obtenus par des calculs employant tous un espace actif de 22 électrons occupant toujours complètement les onze premières orbitales liés de  $CO_2$  et définissant un sous-espace  $Q$  unidimensionnel. Cependant, on permettait à l'ionisation de se produire de n'importe quelle orbitale, même si finalement seul un nombre limité d'entre elles contribuent de façon appréciable au signal d'ionisation.

On noterait que la partie holographique des spectres photoélectroniques, telle que ressortie sur les représentations en échelle linéaire de ces spectres aux figures 5.5-5.7, est toujours très symétrique (par rapport à  $k_x$ ) dans des situations d'alignement parfait (parallèle ou perpendiculaire), tandis que les spectres obtenus dans un modèle SAE[51],[53],[54],[62],[63] est typiquement polarisé dans cette direction pour donner une forme ovoïde contenant la structure holographique à faible  $|\vec{k}|$ . On se rend compte alors rapidement de la différence fondamentale entre les calculs SAE et ceux présentés ici, au niveau de la dynamique d'un électron.

Dans le modèle SAE[63], cet électron voit un potentiel dont la variation dans le temps suit les oscillations du champ et cause des transitions de l'état (l'orbitale) initial(e) à tous les autres états supportés par le pseudo-potential de départ, en particulier les états correspondant aux orbitales virtuelles de la molécule réelle. Or aucune orbitale virtuelle n'a été incluse dans les calculs de la section précédente. De plus, la dynamique multiélectronique est ici traitée non pas en terme d'un potentiel, mais en terme de matrices représentant l'Hamiltonien dans une base d'états de dimension finie, base d'orbitales moléculaires au niveau mono-électronique, base de CSF au niveau de  $N$  électrons.

Il est alors important de trouver les conditions pour que ce modèle rejoigne celui des calculs

SAE, ou du moins de bien comprendre l'origine des différences trouvées dans les observables tel que le spectre photoélectronique. Ceci constitue la motivation initiale de l'exploration que l'on va décrire dans cette section, de l'effet des orbitales virtuelles sur les spectres photoélectroniques. Mais en soi, le degré d'excitation électronique que l'on peut avoir dans le champ intense est d'un intérêt intrinsèque certain, et son étude ne peut se faire qu'en admettant des orbitales virtuelles dans l'espace actif. C'est ce qu'on va faire maintenant.

## 6.2 Modèle et détails des calculs

Étendre l'espace actif en ajoutant simplement une ou plusieurs orbitales virtuelles tout en maintenant les 22 électrons actifs est coûteux, car chaque orbitale ajoutée pouvant être la cible d'une excitation simple ou double à partir de n'importe quelle orbitale occupée, le nombre de CSF dans l'espace Q augmenterait rapidement, et le nombre de voies ioniques (nombre de valeurs de  $J^+$ ) exploserait tout aussi rapidement. En passant, ce nombre de voies ioniques pour une ionisation simple peut être évalué avec l'équation 4.3 en considérant  $\nu_T$  orbitales,  $N - 1$  électrons et  $S = \frac{1}{2}$ , pour que le couplage avec le spin de l'électron ionisé (dans l'orbitale représentant le continuum),  $s = \frac{1}{2}$ , puisse donner un état singulet pour l'ensemble des  $N$  électrons. Comme chaque voie ionique est en fait un continuum (de valeurs du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) discrétisé, une telle extension deviendrait rapidement inaccessible. De plus, un tel traitement complet s'accompagnerait nécessairement d'une perte importante au niveau de la lisibilité ou de l'intelligibilité des résultats.

En mettant l'accent sur le dernier aspect, c.-à-d. sur la compréhension de la physique, on a donc procédé en commençant avec le plus petit espace actif qui soit, constitué de deux électrons distribués dans deux orbitales seulement, dont la première est une des orbitales de valence (HOMO- $n$ ) et la deuxième, l'orbitale virtuelle (LUMO+ $n'$ ) qui lui est plus proche en énergie, et qui lui est couplée par le champ, ici considéré polarisé en  $x$ , c.-à-d. perpendiculairement à la molécule, toujours à la géométrie d'équilibre. Puis on met ensemble ces paires, (HOMO- $n$ , LUMO+ $n'$ ), pour constituer le plus grand espace actif dans cette étude. Pour décrire rapidement le type d'espace actif, nous emploierons ici une terminologie empruntée de la théorie MCSCF en Chimie Quantique. Un calcul utilisant tous les CSF qu'on peut engendrer avec  $n_{el}$  électrons (électrons actifs) et  $n_{act}$  orbitales (actives) sera désigné CAS( $n_{el}, n_{act}$ ) où CAS est l'acronyme de Complete Active Space (espace actif complet). On y joindra le préfixe TD pour rappeler que les calculs sont dépendants du temps.

La détermination de la LUMO+ $n'$  qui est couplée à une HOMO- $n$  donnée par le champ se fait par des considérations de symétrie, par rapport au groupe de symétrie de la molécule libre, car on veut simplement déterminer quelle paire d'orbitales ( $\varphi_1, \varphi_2$ ) est telle que  $\langle \varphi_1 | x | \varphi_2 \rangle \neq 0$ . Il est utile (et suffisant) de faire appel alors, comme on le fait ordinairement dans les calculs en Chimie Quantique, à un sous-groupe de  $D_{\infty h}$ . Ce sera  $D_{2h}$  ici, dans lequel  $x$  se transforme

selon la représentation irréductible  $B_{3u}$ . Le tableau 6.1 donne le produit direct  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$ , où  $\Gamma_i$ ,  $i = 1, 2$  est la représentation irréductible dans laquelle se transforme les deux orbitales  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  :

$\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$	LUMO $\equiv B_{2u}$	LUMO+1 $\equiv B_{3u}$	LUMO+2 $\equiv A_g$	LUMO+3 $\equiv B_{1u}$	LUMO+4 $\equiv B_{2u}$
HOMO : $1\pi_{g,x} \equiv B_{2g}$	$B_{3g}$	$B_{3g}$	$B_{1u}$	$A_g$	$B_{3g}$
HOMO-1 : $1\pi_{u,x} \equiv B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_g$	$B_{1u}$	$B_{2u}$
HOMO-2 : $3\sigma_u \equiv B_{1u}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3u}$	$A_u$
HOMO-3 : $4\sigma_g \equiv A_g$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$

TABLE 6.1 – Produit direct  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$  où  $\Gamma_1$  est la représentation irréductible (en  $D_{2h}$ ) de l'orbitale  $\varphi_1 = \text{HOMO}-n$ ,  $n=0-3$ , présentée à la première colonne et  $\Gamma_2$  est celle de l'orbitale  $\varphi_2 = \text{LUMO}+n'$ , présentée à la première rangée du tableau. On a un couplage entre  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  seulement si ce produit est  $A_g$ .

Il est bien connu que  $\langle \varphi_1 | x | \varphi_2 \rangle \neq 0$ , c'est-à-dire que l'on a un couplage entre  $\varphi_i$ ,  $i = 1, 2$  seulement si le produit  $\Gamma_1 \otimes B_{3u} \otimes \Gamma_2$  contient  $A_g$ . On voit donc que la HOMO-2 n'interagit qu'avec une orbitale plus haute en énergie que les cinq premières LUMO. On négligera donc ce couplage. La LUMO+1 interagit avec la HOMO-3, mais celle-ci étant de plus basse énergie et contribue bien moins au signal d'ionisation que les autres HOMO-n, on négligera cette paire aussi. On note que la LUMO n'est couplée à aucune de ces orbitales de valence.

Les calculs ont été faits avec la même base d'ondes planes, avec deux types de champ : champ pulsé avec deux valeurs de la CEP,  $\delta = 0, 3\pi/2$ , et/ou champ CW. À moins qu'elle soit spécifiée autrement, l'intensité crête est implicitement fixée à  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La longueur d'onde du champ est toujours  $2100 \text{ nm}$ .

## 6.3 Résultats en TDCAS(2,2)

### 6.3.1 Espace actif 1 : {HOMO,LUMO+3}

Avec deux orbitales, deux électrons, on aurait, comme dans le cas-école de  $H_2$  en base minimale, 3 CSF dans l'espace Q, et 2 voies dans l'espace P. Les CSF de Q sont :

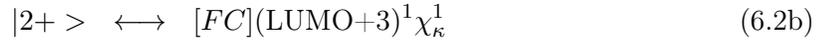
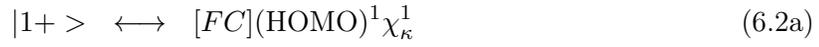
$$|1\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{HOMO})^2 \quad (6.1a)$$

$$|2\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{HOMO})^1(\text{LUMO}+3)^1 \quad (6.1b)$$

$$|3\rangle \longleftrightarrow [FC](\text{LUMO}+3)^2 \quad (6.1c)$$

où [FC] (pour *Frozen core*) désigne la configuration (à 22 électrons) de l'état fondamental de la molécule moins  $1\pi_{g,x}^2$  ( $1\pi_{g,x}$  est la HOMO). On utilisera ici HOMO-n, LUMO+n pour désigner les orbitales actives. La dynamique part d'un état initial qui est l'état fondamental (de plus basse énergie) dans la base de ces 3 CSF de Q. Il est dominé à plus que 99 % par le CSF  $|1\rangle$ .

Les deux voies ioniques ici sont



### Champ pulsé

Les résultats pour un champ pulsé sont montrés à la figure 6.1 qui montre qu'il y échange de populations entre les CSF de l'espace Q, en tenant compte du fait qu'une population non-nulle de  $|3 \rangle$  était présente déjà au temps initial. C'est surtout le CSF  $|2 \rangle$  qui gagne en population au détriment du CSF  $|1 \rangle$ , au début de l'impulsion, et ce, dû au couplage radiatif entre la HOMO et la LUMO+3. On observe en fait une oscillation de sa population, qui traduit un va-et-vient entre cet état et l'état  $|1 \rangle$ . Cette oscillation ne se voit pas bien sur le profil de la population de  $|1 \rangle$  cependant, car elle est fortement affectée par l'ionisation forte à partir de cet état. Le profil d'ionisation privilégie la formation du cation sur la voie  $|1+ \rangle$ , dominée par l'ionisation directe de la HOMO à partir du CSF  $|1 \rangle$ .

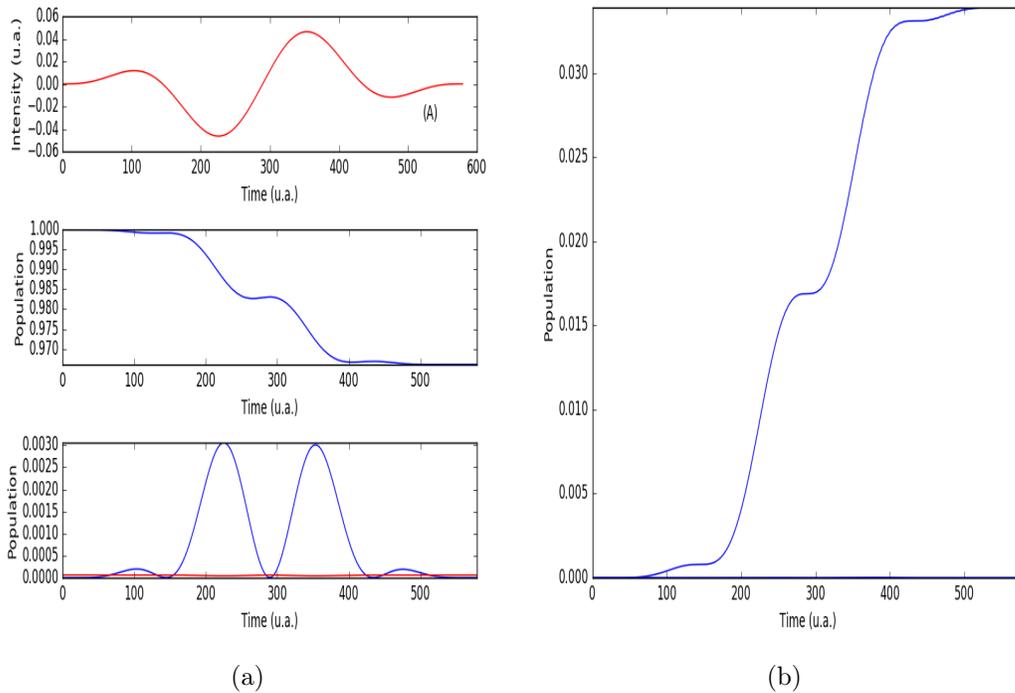


FIGURE 6.1 – Profils d'excitation et d'ionisation avec l'espace actif 1. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF  $|1 \rangle$  au panneau du centre, celles des CSF  $|2 \rangle$  (courbe en trait bleu) et  $|3 \rangle$  (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l'état ionique  $|1+ \rangle$  est montrée en trait bleu.

Le spectre de vitesse du photoélectron sur la voie  $|1+ \rangle$ , montré au panneau de gauche de la figure 6.2 est caractéristique de l'ionisation à partir de la HOMO, ayant la même structure

nodale qu'à la figure 5.5. On note cependant des différences au niveau de la forme des contours dans les lobes séparées par le plan nodal à  $k_z = 0$ , et au niveau des interférences holographiques. On peut raisonnablement associer ces différences à la contribution de la voie d'ionisation indirecte via la formation de l'état  $|2+ \rangle$ , dont le spectre photoélectronique (nouveau) est montré au panneau de droite de la figure 6.2. Il n'y pas de polarisation apportée par ce mélange de la HOMO avec la LUMO+3. Les résultats obtenus avec la même forme d'impulsion, mais avec la CEP  $\delta = 3\pi/2$  sont similaires à ce niveau.

### Champ CW

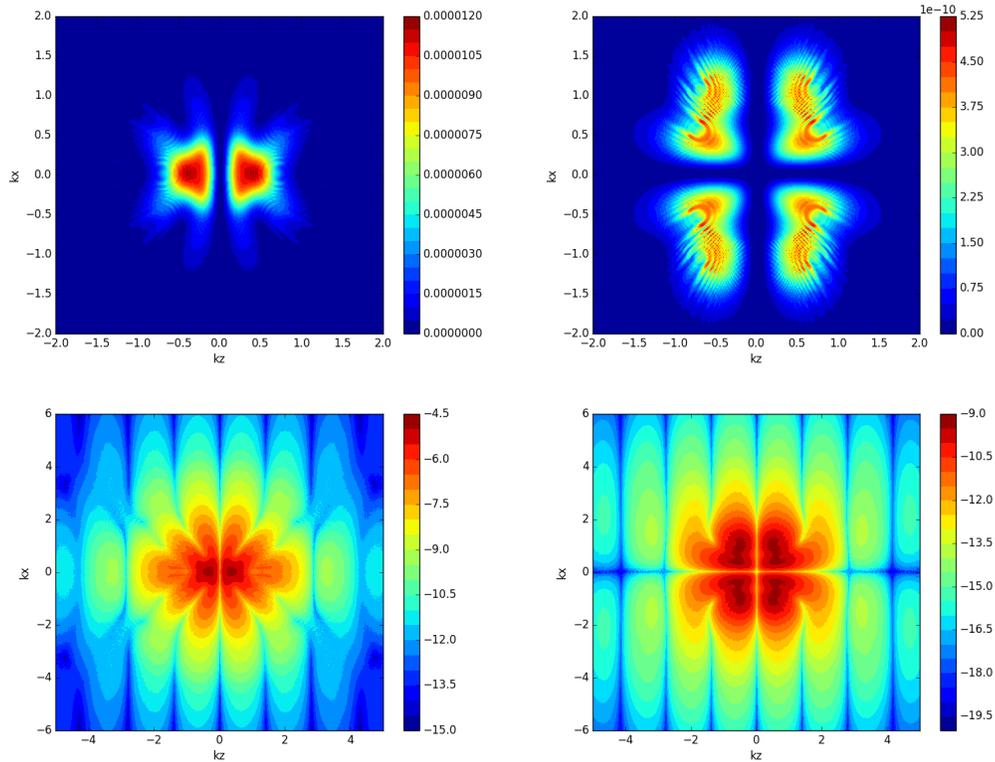


FIGURE 6.2 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique  $|1+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO), à gauche, et sur la voie ionique  $|2+ \rangle$  (ionisation à partir de la LUMO+3), à droite. Cas du champ pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Ce n'est qu'avec un champ CW que l'on trouve une légère polarisation le long de  $k_x$ , du spectre photoélectronique associé à la voie HOMO, comme le montre la figure 6.3, (panneau (a)); le panneau (b) est pour la voie  $|2+ \rangle$ , pour un cycle optique d'un champ CW à la même fréquence et intensité. Pour ce qui est de la dynamique des populations, ce qui était dit ci-haut pour le cas pulsé reste vrai pour le cas CW. En fait, les oscillations de population entre les CSF  $|1 \rangle$  et  $|2 \rangle$  de l'espace Q se répètent d'un cycle à l'autre, avec un amortissement progressif dans le temps, fort pour l'état  $|1 \rangle$ , léger mais observable pour l'état  $|2 \rangle$ , dû à l'ionisation à

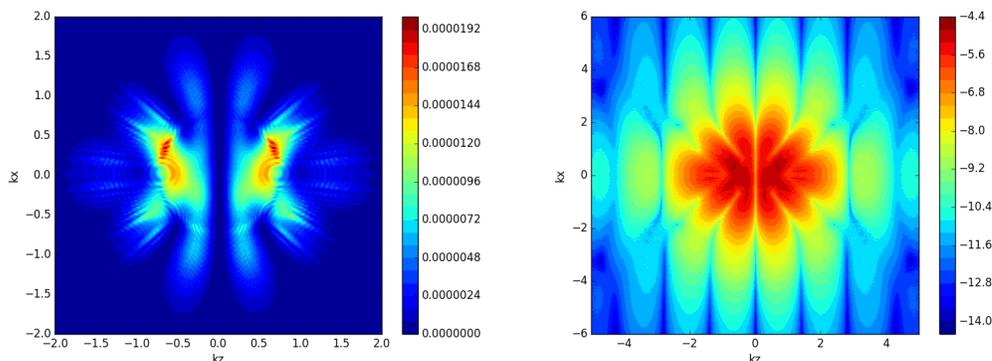


FIGURE 6.3 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

partir de ces CSF, principalement pour produire l'état ionique  $|1+ \rangle$ , (voir figure 6.9 discutée plus tard).

### 6.3.2 Espace actif 2 : {HOMO-1,LUMO+2}

Ici aussi, on a 3 CSF dans l'espace Q, et 2 voies dans l'espace P. Les CSF de Q sont :

$$|1 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^2 \quad (6.3a)$$

$$|2 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^1(\text{LUMO+2})^1 \quad (6.3b)$$

$$|3 \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{LUMO+2})^2 \quad (6.3c)$$

où  $[FC]_2$  désigne maintenant la configuration (à 22 électrons) de l'état fondamental de la molécule moins  $1\pi_{g,x}^2$  ( $1\pi_{g,x}$  est la HOMO-1). Les deux voies ioniques ici sont

$$|1+ \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{HOMO-1})^1\chi_{\kappa}^1 \quad (6.4a)$$

$$|2+ \rangle \longleftrightarrow [FC]_2(\text{LUMO+2})^1\chi_{\kappa}^1 \quad (6.4b)$$

### Champ pulsé

Les mêmes observations que pour le cas précédent peuvent être répétées ici : Le couplage radiatif entre ces deux orbitales produit une oscillation de la population des CSF  $|1 \rangle$  et  $|2 \rangle$ , particulièrement visible pour  $|2 \rangle$ , figure 6.4(a). L'ionisation se fait préférentiellement sur l'état  $|1 \rangle$  produisant l'état ionique  $|1+ \rangle$  dont la population est montrée en fonction du temps à la figure 6.4(b).

Le spectre de vitesse du photoélectron sur la voie  $|1+ \rangle$ , (ionisation majoritaire à partir de la HOMO-1 dans le CSF  $|1 \rangle$ ) montré au panneau de gauche de la figure 6.5 est à être comparé avec celui de la figure 5.6. La structure nodale est plus claire ici et des différences marquées

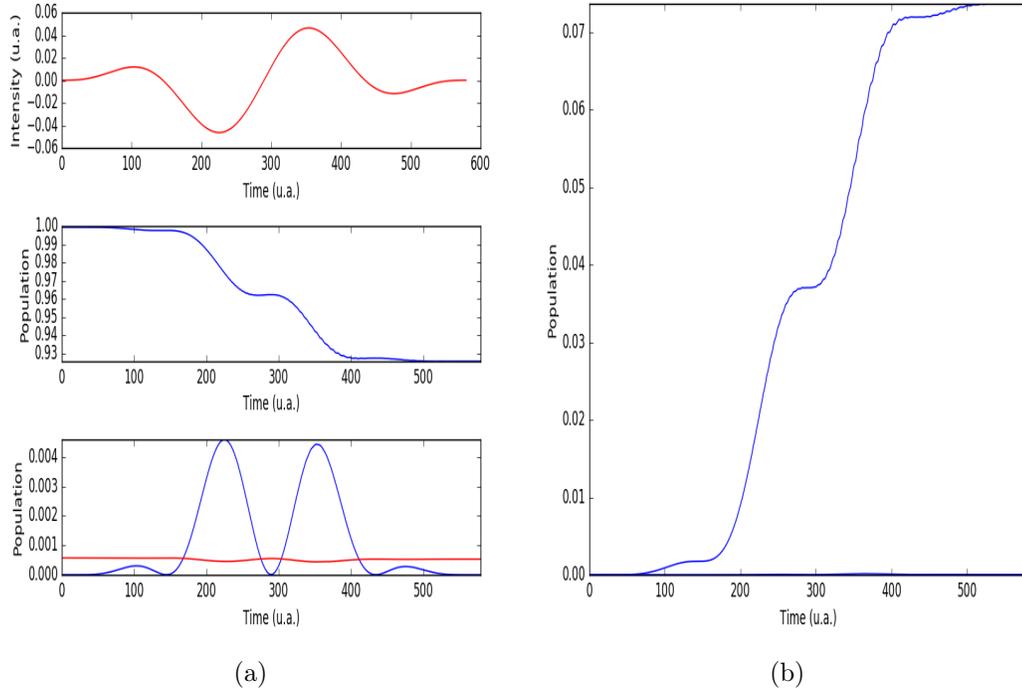


FIGURE 6.4 – Profils d’excitation et d’ionisation avec l’espace actif 2. En (a), le champ pulsé est montré au panneau du haut, la population du CSF  $|1\rangle$  au panneau du centre, celles des CSF  $|2\rangle$  (courbe en trait bleu) et  $|3\rangle$  (courbe en trait rouge) au panneau du bas. En (b), la population de l’état ionique  $|1+\rangle$  est montrée en trait bleu.

sont trouvées au niveau de la forme des contours dans les lobes séparées par le plan nodal à  $k_z = 0$ , et au niveau des interférences holographiques. Le spectre photoélectronique sur la voie  $|2+\rangle$ , ici associée à LUMO+2, est montré au panneau de droite de la figure 6.2. Il n’y a pas de polarisation du spectre le long de  $k_x$  apportée par ce mélange de la HOMO-1 avec la LUMO+2. Comme dans le cas précédent, une telle polarisation ne s’observe qu’en champ CW.

### Champ CW

La figure 6.6 montre le spectre photoélectronique pour la voie  $|1+\rangle$  dans le cas d’un champ CW, en échelle linéaire au panneau (a) et en échelle logarithmique au panneau (b). Le spectre en échelle linéaire fait ressortir une légère polarisation de ce spectre vers les valeurs négatives de  $k_x$ . La dynamique des populations des CSF liés est similaire au cas précédent, avec des oscillations de la population de  $|2\rangle$  qui se répètent d’un cycle à l’autre avec un léger amortissement. Superposés sur cette oscillation de  $|C_2(t)|^2$  qui suit de près celle du champ, on observe des oscillations de plus faible amplitude et de bien plus haute fréquence. On peut voir ces oscillations sur le panneau inférieur droit de la figure 6.7, qui compare le cas CW, à droite, au cas pulsé, à gauche, au niveau de la population des 3 CSF liés pour ce choix d’espace actif. La période des oscillations de haute fréquence correspond à 1/20-ième de celle du champ, indiquant une absorption multiphotonique d’ordre 20 pour aller de l’état  $|1\rangle$  à l’état  $|2\rangle$ .

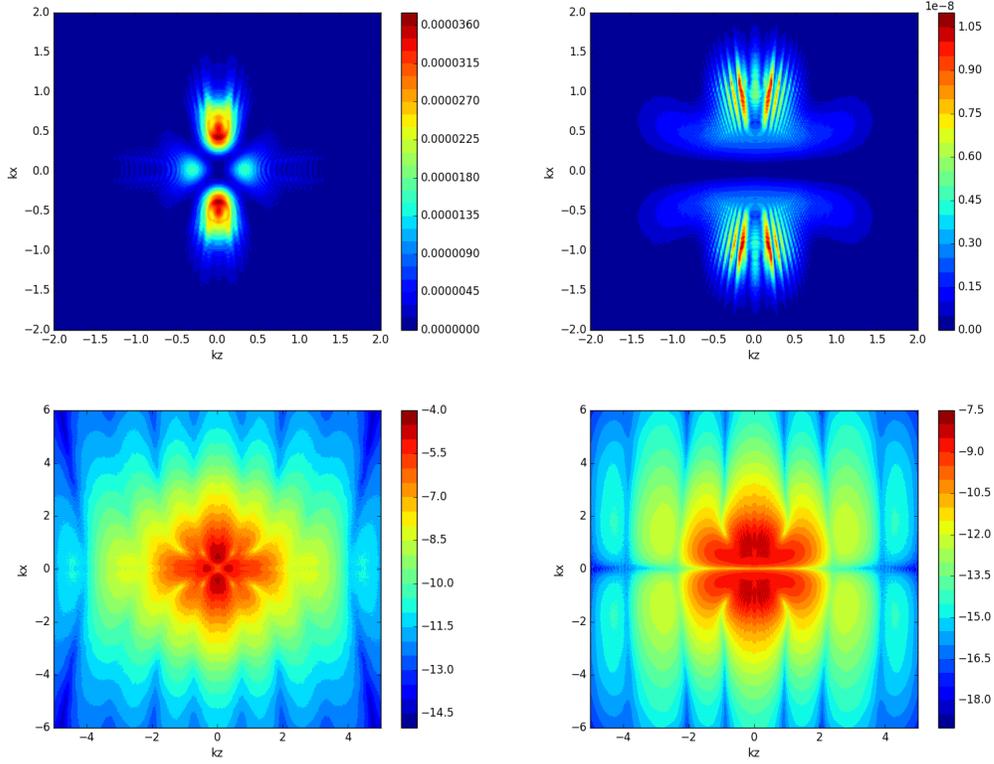


FIGURE 6.5 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (première rangée) et en échelle logarithmique (deuxième rangée) sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1), à gauche, et sur la voie ionique  $|2+\rangle$  (ionisation à partir de la LUMO+2), à droite. Cas du champ pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

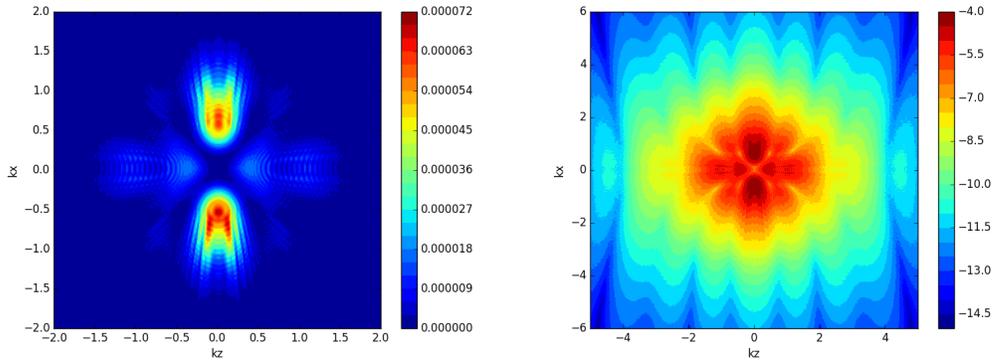


FIGURE 6.6 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+\rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

Dans la base des 3 CSF, on a trouvé que le premier état excité coïncide à 100% avec le CSF  $|2\rangle$ , et se situe à  $\Delta E_{1\rightarrow 2} = 0,51 \text{ u.a.}$  de l'état fondamental, qui est dominé, à plus de 95 %, par  $|1\rangle$ . Or l'énergie du photon de  $2.1 \mu$  est  $\omega = 2.17 \times 10^{-2} \text{ u.a.} \simeq (1/20)\Delta E_{1\rightarrow 2}$ . Les

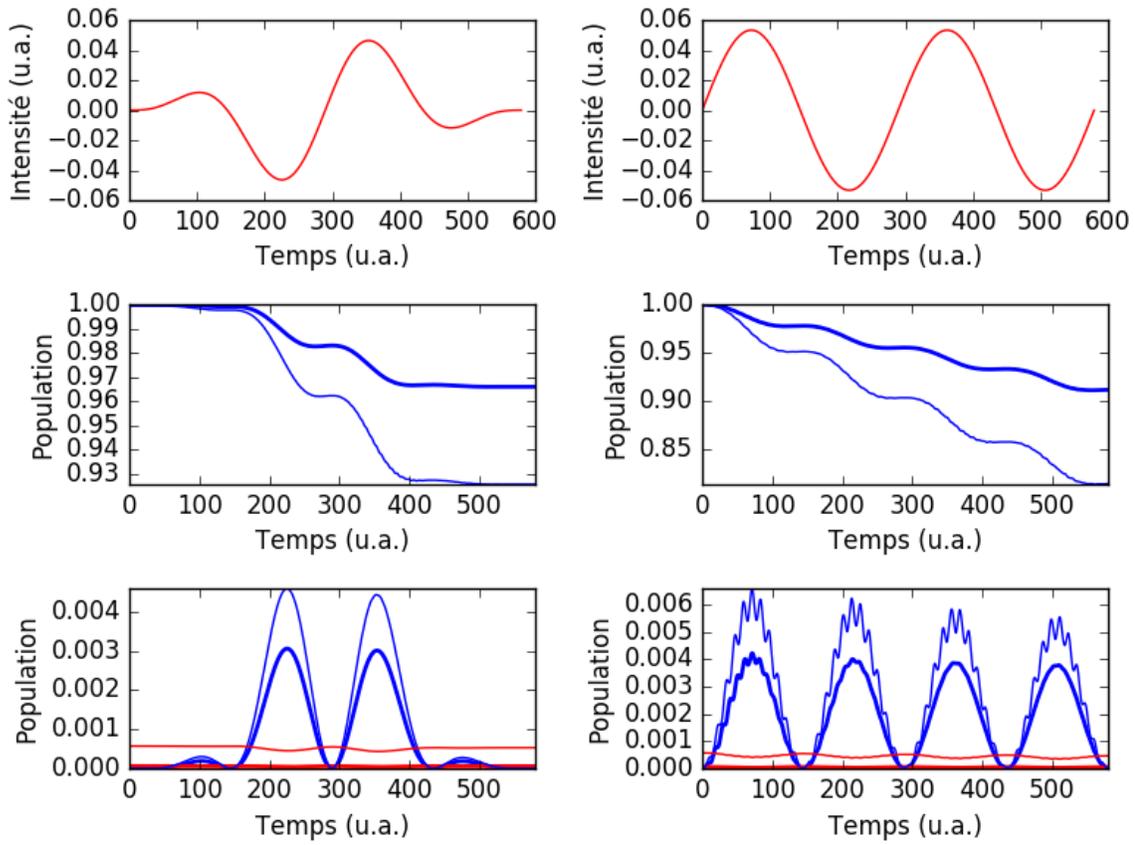


FIGURE 6.7 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée) et  $|2\rangle$  (troisième rangée) des espaces actifs 1 (lignes en trait gras) et 2 (lignes en trait mince), sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée.

oscillations à haute fréquence dans la population de  $|2\rangle$  est donc un effet multiphotonique de la dynamique d'excitation par le champ  $\lambda = 2, 1 \mu$ .

### 6.3.3 Variations avec l'intensité du champ

Une déformation (polarisation le long de  $k_x$ ) du spectre photoélectronique a été trouvée pour un champ CW, tandis qu'un champ pulsé donne toujours un spectre symétrique, en autant que l'aire de la fonction champ électrique sous le pulse est nulle. Cette déformation reste cependant très modeste, en particulier pour le spectre associé à la HOMO-1. On peut se demander si une augmentation de l'intensité du champ pourrait donner une polarisation plus marquée. On a donc répété les calculs pour les deux cas CAS(2,2) précédents en multipliant l'intensité par un facteur de 9 (ou l'amplitude  $E_0$  du champ par un facteur de 3).

La figure 6.8 montre les spectres photoélectroniques obtenus à la nouvelle intensité sur la voie  $|1+\rangle$ , avec un champ pulsé aux panneaux de gauche et avec un champ CW aux panneaux de droite. En haut,  $|1+\rangle$  correspond à l'ionisation à partir de la HOMO-1 (espace actif 2 ;

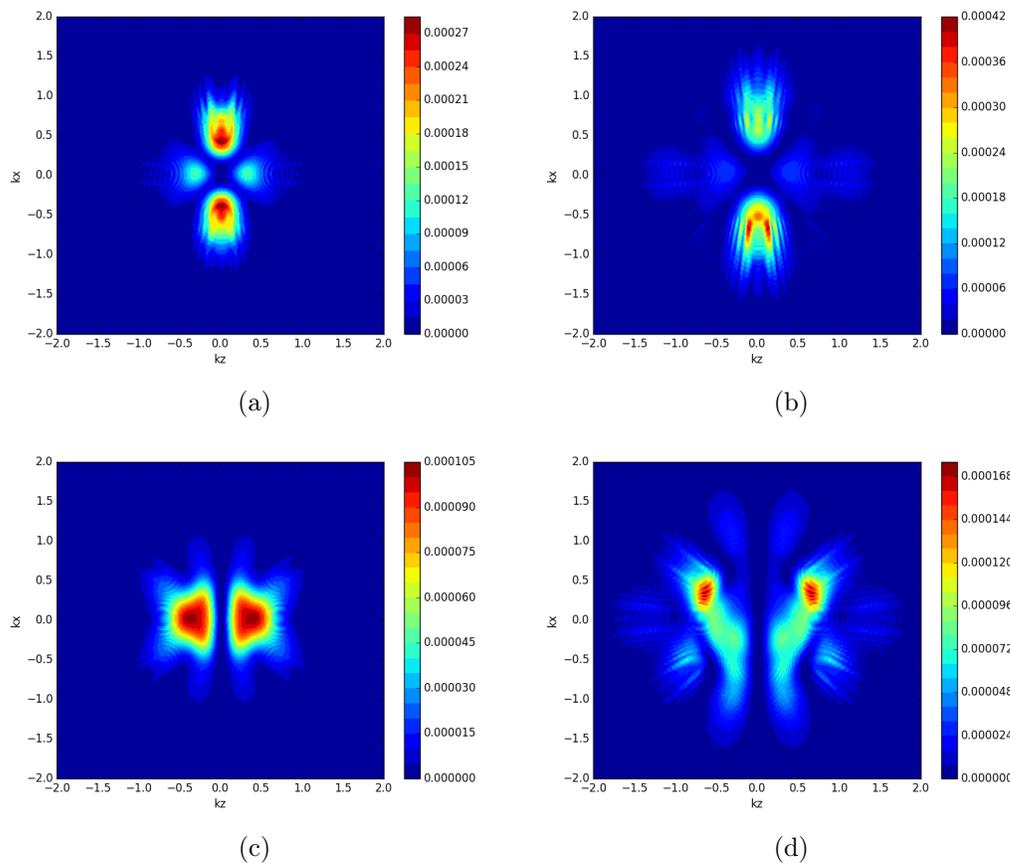


FIGURE 6.8 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire sur la voie ionique  $|1+\rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO-1 de l’espace actif 2 (première rangée) ou à partir de la HOMO de l’espace actif 1 (deuxième rangée). Le champ à  $I = 9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  est pulsé à gauche et CW à droite.

$\{\text{HOMO-1, LUMO+2}\}$ , tandis qu’en bas cet état ionique correspond à l’ionisation à partir de la HOMO (espace actif 2;  $\{\text{HOMO, LUMO+3}\}$ ). On voit clairement dans les deux cas que la polarisation du spectre quand l’on passe d’une excitation par une impulsion d’aire nulle à une en champ CW s’accroît effectivement avec une augmentation de l’intensité.

Au niveau de la dynamique d’excitation, cette augmentation de l’intensité accentue le contraste entre ces deux types d’excitation (pulsé et CW) aussi, comme on peut le voir à la figure 6.9 pour le cas de l’espace actif 2, associé à l’excitation à partir de la HOMO-2.

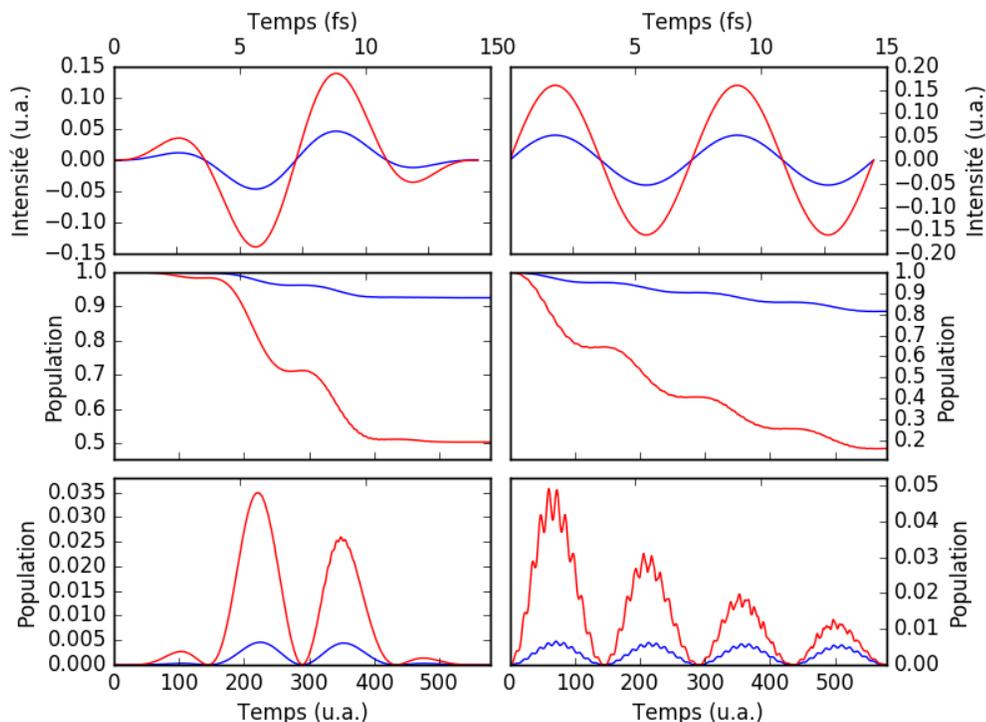


FIGURE 6.9 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée) et  $|2\rangle$  (troisième rangée) de l'espace actif 2, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) dont le profil est montré à la première rangée. Dans tous les panneaux les courbes en traits rouges correspondent à  $I = 9. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , celles en traits bleus à  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

## 6.4 Résultats : TDCAS(4,4)

### Espace actif 4 : {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}

Avec 4 électrons et 4 orbitales actives, on a 20 CSF liés (du sous-espace Q). Ces CSF correspondent aux configurations données au tableau 6.2, qui présente le nombre d'occupation des 4 orbitales de l'espace actif dans chaque CSF  $|I\rangle$ ,  $I = 1 - 20$ , tel qu'engendré et numéroté par la routine DRT de MEDYS. La notation  $H_{-n}$  dans ce tableau désigne l'orbitale HOMO- $n$ , et  $L_{+n'}$  est la LUMO+ $n'$ . L'orbitale  $H_{-2}$  ainsi que toute autre orbitale d'énergie inférieure aux 4 orbitales actives sont toujours doublement occupées.

La diagonalisation de la matrice Hamiltonien en champ nul, dans la base de ces 20 CSF de l'espace Q, confirme que l'état fondamental est constitué à pratiquement 100 % du CSF  $|1\rangle$  (on noterait que c'est le même CSF  $|1\rangle$  dans tous les cas considérés jusqu'à maintenant), avec une énergie  $E_0 = -244.86 \text{ u.a.}$ . Cette diagonalisation constitue un calcul d'interaction complète de configurations (Full CI) avec cet espace actif. Cette valeur de  $E_0$  est à être comparée avec celle obtenue au niveau SCF-HF (calcul préliminaire des OM) qui est de  $-244.57 \text{ u.a.}$ . Le premier état excité dans cette base, est à  $+0.4 \text{ u.a.}$  du fondamental et est constitué du CSF

CSF	[FC]3 $\sigma_u$	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	CSF	[FC]3 $\sigma_u$	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$
	[FC] H $_{-2}$	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$		[FC] H $_{-2}$	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$
1 >	[...] 2	2	2	0	0	11 >	[...] 2	0	2	1	1
2 >	[...] 2	2	1	1	0	12 >	[...] 2	1	1	1	1
3 >	[...] 2	1	2	1	0	13 >	[...] 2	1	0	2	1
4 >	[...] 2	2	0	2	0	14 >	[...] 2	0	1	2	1
5 >	[...] 2	1	1	2	0	15 >	[...] 2	2	0	0	2
6 >	[...] 2	0	2	2	0	16 >	[...] 2	1	1	0	2
7 >	[...] 2	2	1	0	1	17 >	[...] 2	0	2	0	2
8 >	[...] 2	1	2	0	1	18 >	[...] 2	1	0	1	2
9 >	[...] 2	2	0	1	1	19 >	[...] 2	0	1	1	2
10 >	[...] 2	1	1	1	1	20 >	[...] 2	0	0	2	2

TABLE 6.2 – La composition des 20 CSF,  $|I \rangle$ ,  $I = 1 - 20$ , de l'espace Q, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales dans chaque CSF. La notation H $_{-n}$  désigne l'orbitale HOMO-n, et L $_{+n'}$  la LUMO+n'.

|2 > pratiquement à 100 % aussi. Les deuxième et troisième états excités sont aussi pratiquement des CSF purs (les CSF |3 > et |7 > respectivement) et sont à +0.59 *u.a.* et +0.70 *u.a.*, respectivement, du fondamental.

CSF	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	$\chi_\kappa$	CSF	1 $\pi_u$	1 $\pi_g$	5 $\sigma_g$	4 $\sigma_u$	$\chi_\kappa$
	H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$			H $_{-1}$	HOMO	L $_{+2}$	L $_{+3}$	
1 $^+$ , $\kappa$ >	2	1	0	0	1	11 $^+$ , $\kappa$ >	0	2	0	1	1
2 $^+$ , $\kappa$ >	1	2	0	0	1	12 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	1	1	1
3 $^+$ , $\kappa$ >	2	0	1	0	1	13 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	1	1	1
4 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	1	0	1	14 $^+$ , $\kappa$ >	0	0	2	1	1
5 $^+$ , $\kappa$ >	0	2	1	0	1	15 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	0	1	1
6 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	1	0	1	16 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	1	1	1
7 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	2	0	1	17 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	1	1	1
8 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	2	0	1	18 $^+$ , $\kappa$ >	1	0	0	2	1
9 $^+$ , $\kappa$ >	2	0	0	1	1	19 $^+$ , $\kappa$ >	0	1	0	2	1
10 $^+$ , $\kappa$ >	1	1	0	1	1	20 $^+$ , $\kappa$ >	0	0	1	2	1

TABLE 6.3 – La composition des 20 CSF,  $|J^+, \kappa \rangle$ , de l'espace P, obtenus avec l'espace actif {HOMO-1,HOMO,LUMO+2,LUMO+3}, est donnée par le nombre d'occupation de ces 4 orbitales et de l'orbitale symbolique  $\chi_\kappa$  représentant le continuum,dans chaque CSF. La notation H $_{-n}$  désigne l'orbitale HOMO-n, et L $_{+n'}$  la LUMO+n'.

L'ionisation à partir de n'importe laquelle des 4 orbitales actives, et de n'importe quel CSF du tableau 6.2 donne en tout 20 voies ioniques. L'identification de ces voies ioniques en termes de CSF  $|J^+, \kappa \rangle$  du sous-espace P est présentée au tableau 6.3.

### 6.4.1 Dynamique d'excitation

Avec cet espace actif, les opportunités d'excitation sont bien plus nombreuses que dans les calculs CAS(2,2) de la section précédente. Cependant, seul un nombre limité de CSF excités

voient leur population atteindre une valeur supérieure à  $10^{-5}$  durant la durée de l'impulsion laser. Le tableau 6.4 regroupe la valeur maximale de la population de ces CSF dans toute la durée de l'irradiation laser, à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La dynamique d'excitation peuple les CSF liés  $|3\rangle$ ,  $|7\rangle$ , à plus de 0,1 %, les CSF  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$  à  $\simeq 0,01\%$ . On a remarqué que les états  $|3\rangle$ ,  $|7\rangle$  constituent les deuxième et troisième états excités de la molécule dans la base des CSF de cet espace actif. L'état  $|3\rangle$  s'obtient du fondamental par la promotion d'un électron de la HOMO-1 à la LUMO+2, le  $|7\rangle$  de la HOMO à la LUMO+3. Le deuxième état excité n'est pas peuplé, la transition radiative HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 étant interdite. Quant aux états  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$ , ils représentent des excitations doubles (de la HOMO-1 à la LUMO+2 pour le  $|6\rangle$ , à la fois de la HOMO à la LUMO+3 et de la HOMO-1 à la LUMO+2 pour le  $|10\rangle$ ).

Champ CW				Champ pulsé			
CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$
$ 1\rangle$	0.99929	$ 10\rangle$	0.00014	$ 1\rangle$	0.99929	$ 10\rangle$	0.00013
$ 3\rangle$	0.00463	$ 12\rangle$	$5.9 \times 10^{-5}$	$ 3\rangle$	0.00330	$ 12\rangle$	$5.9 \times 10^{-5}$
$ 4\rangle$	$6.7 \times 10^{-5}$	$ 15\rangle$	$4.7 \times 10^{-5}$	$ 4\rangle$	$6.5 \times 10^{-5}$	$ 15\rangle$	$4.7 \times 10^{-5}$
$ 6\rangle$	0.00039	$ 17\rangle$	$1.5 \times 10^{-5}$	$ 6\rangle$	0.00038	$ 17\rangle$	$1.5 \times 10^{-5}$
$ 7\rangle$	0.00311			$ 7\rangle$	0.00228		

TABLE 6.4 – Population maximale,  $P_{max}$ , des CSF liés  $|I\rangle$  durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seuls les états pour lesquels  $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-5}$  sont listées.

La figure 6.10 montre, au panneau du bas, l'évolution temporelle de la population des états  $|3\rangle$ , (courbe en trait rouge),  $|7\rangle$ , (courbe en trait bleu), pour le cas du champ pulsé, à gauche, et CW, à droite. Les oscillations dans la population de ces états sont comme dans le cas des espaces actifs à deux orbitales, deux électrons. Encore une fois, on note les oscillations à haute fréquence correspondant à 20 fois la fréquence du champ, plus qu'à l'énergie de transition  $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$  ( $|7\rangle$ ). En effet, les CSF  $|3\rangle$  et  $|7\rangle$  sont à  $+0.59 \text{ u.a.}$  et  $+0.70 \text{ u.a.}$  du fondamental, soit respectivement à 27 et 32 fois l'énergie du photon de  $2.1 \mu$ ,  $\omega = 2.17 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$ . L'examen attentif des résultats pour le cas du champ CW, au panneau inférieur de la figure 6.10, montre qu'il y a 5 oscillations de haute fréquence par quart de cycle optique. Les oscillations qu'on vient de discuter ne se voient pas sur la courbe de la population de l'état  $|1\rangle$ , mais sur celle (bien plus faible) des autres CSF contribuant très faiblement à l'état initial. Typiquement, la population d'un tel CSF suit la décroissance en paliers de celle de l'état  $|1\rangle$  mais avec un patron d'oscillations fortes suivant de près celles du champ, sur lequel sont superposées des oscillations de haute fréquence comme dans la population des états excités  $|3\rangle$  et  $|7\rangle$ . C'est le cas, par exemple, de la population des CSF  $|6\rangle$ ,  $|10\rangle$  mentionnés ci-haut. La figure 6.11 montre, à titre d'illustration, celle de l'état  $|10\rangle$

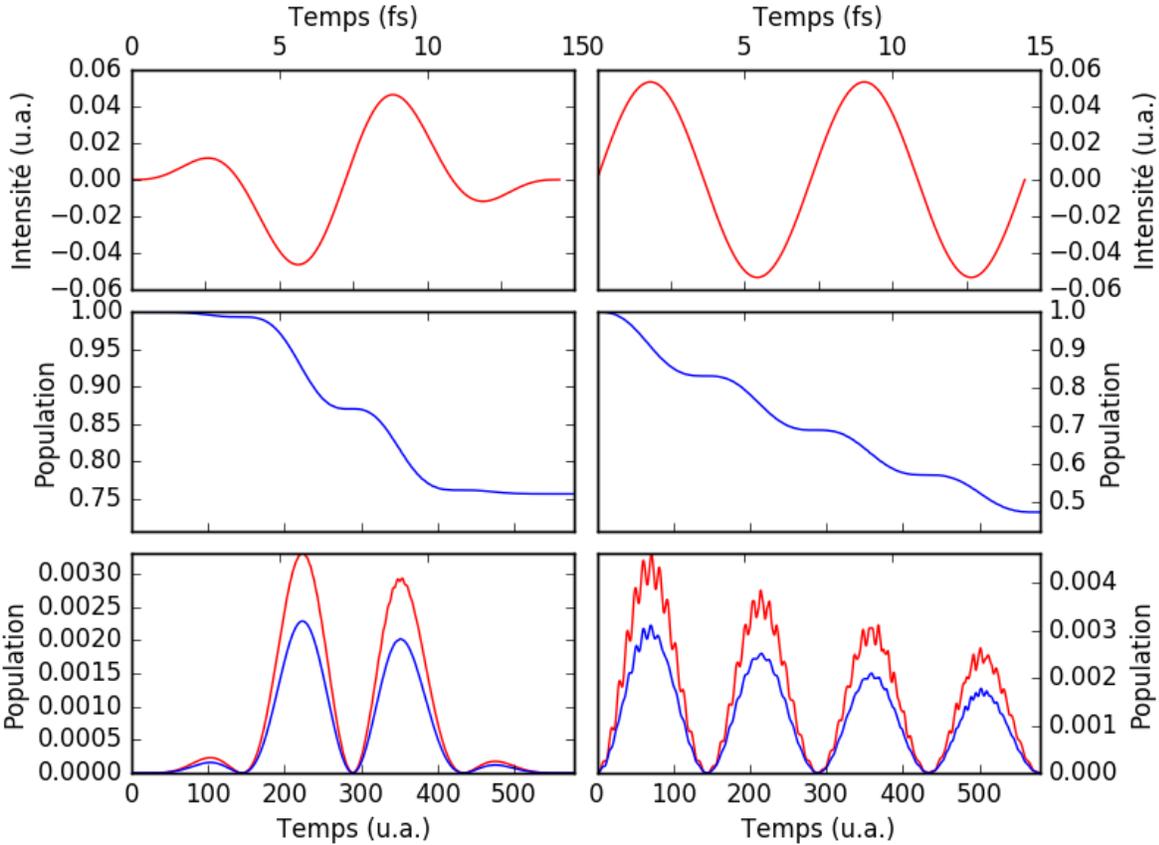


FIGURE 6.10 – Population des états liés  $|1\rangle$  (deuxième rangée),  $|3\rangle$  (troisième rangée en rouge) et  $|7\rangle$  (troisième rangée en bleu) de l'espace actif TDCAS(4,4) sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) de  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  dont le profil est montré à la première rangée.

#### 6.4.2 Dynamique d'ionisation

Il n'est pas surprenant que l'ionisation se produit principalement sur les deux voies  $|1+\rangle$  et  $|2+\rangle$ , correspondant à l'ionisation à partir de la HOMO et de la HOMO-1 respectivement. Le tableau 6.5 regroupe les voies ioniques dont la population dépasse  $10^{-5}$  durant le temps d'excitation laser.

La figure 6.12 montre, au panneau du bas, le profil d'ionisation sur la voie  $|1+\rangle$  (courbe en trait épais bleu) et  $|2+\rangle$  (courbe en trait rouge) obtenu dans le présent calcul TDCAS(4,4). Ces résultats sont à être comparés avec les résultats correspondant obtenus avec l'espace actif 1 et 2 (la population du même état ionique atteint dans ces calculs TDCAS(2,2) est tracée en trait plus fin de même couleur). Le champ est pulsé à gauche et CW à droite. On voit qu'avec le plus grand espace actif (le présent espace 4), l'écart entre la probabilité d'ionisation à partir de la HOMO et celle à partir de la HOMO-1 (différence entre la courbe en bleu et la courbe en rouge) est plus marqué, au profit de la formation du cation sur la voie correspondant à

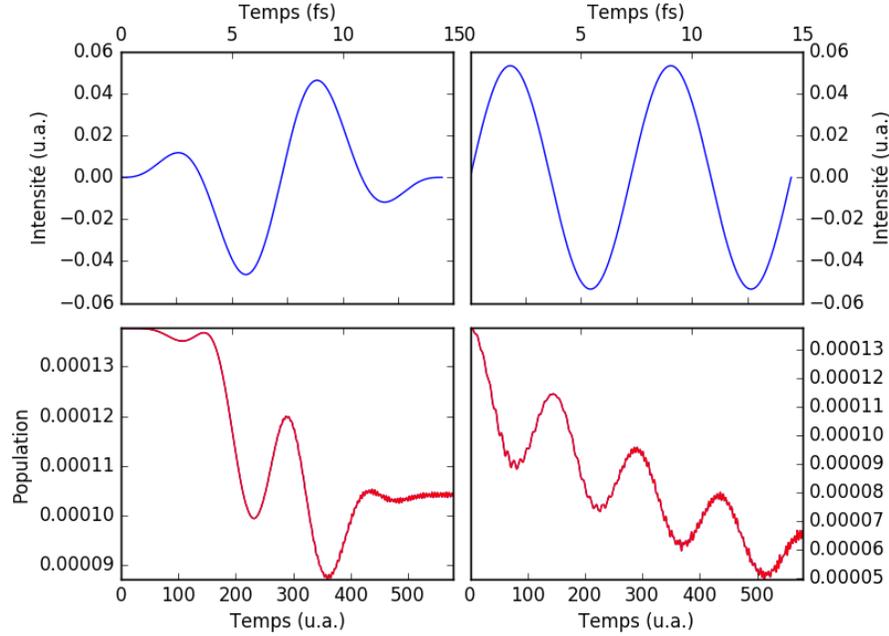


FIGURE 6.11 – Population du CSF  $|10\rangle$  de l'espace actif 4, sous le champ pulsé (à gauche) ou CW (à droite) d'intensité  $I = 1. \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , dont le profil est montré à la première rangée.

Champ CW				Champ pulsé			
CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$	CSF	$P_{max}$
$ 1+\rangle$	0.14	$ 6+\rangle$	$6.0 \times 10^{-4}$	$ 1+\rangle$	0.08	$ 6+\rangle$	$2.0 \times 10^{-4}$
$ 2+\rangle$	0.37	$ 9+\rangle$	$3.0 \times 10^{-4}$	$ 2+\rangle$	0.16	$ 9+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 3+\rangle$	$3.0 \times 10^{-4}$	$ 10+\rangle$	$2.0 \times 10^{-4}$	$ 3+\rangle$	$2.0 \times 10^{-5}$	$ 10+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 4+\rangle$	$1.0 \times 10^{-4}$	$ 15+\rangle$	$8.0 \times 10^{-4}$	$ 4+\rangle$	$4.0 \times 10^{-4}$	$ 15+\rangle$	$< \times 10^{-5}$
$ 5+\rangle$	$1.3 \times 10^{-3}$			$ 5+\rangle$	$5.0 \times 10^{-4}$		

TABLE 6.5 – Population maximale,  $P_{max}$ , sur les voies ioniques  $|J^+\rangle$  durant le temps d'irradiation par le champ CW ou pulsé à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Seules les voies pour lesquelles  $P_{max} \geq 1.0 \times 10^{-4}$  sont listées.

l'ionisation à partir de la HOMO-1.

Pour ce qui est des spectres photoélectroniques, la figure 6.13 regroupe ceux appartenant aux voies d'ionisation  $|1^+\rangle$ ,  $|2^+\rangle$ , et la figure 6.14 ceux des voies  $|4^+\rangle$  et  $|5^+\rangle$ , le tout obtenu avec un champ CW. Si les spectres pour les voies principales  $|1^+\rangle$  et  $|2^+\rangle$ , figure 6.13, sont faciles à comprendre, reflétant simplement l'ionisation à partir de la HOMO et de la HOMO-1, (ou du CSF  $|1\rangle$  et  $|3\rangle$  de la molécule neutre), respectivement, ceux pour les voies  $|4^+\rangle$  et  $|5^+\rangle$ , figure 6.14, sont plus difficiles à analyser. En effet, celui sur  $|4^+\rangle$  par exemple porte clairement la marque de l'ionisation à partir de la LUMO+3 (c'est la même distribution, avec les mêmes structures d'interférences holographiques que pour celle montrée au panneau supérieur à droite de la figure 6.3). Or le CSF  $|4+\rangle$  correspond à la configuration

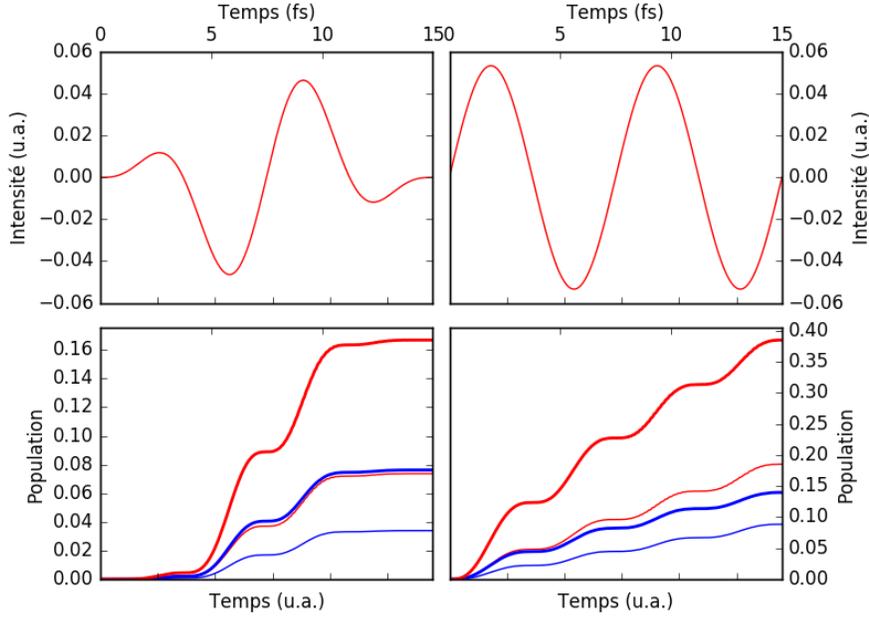


FIGURE 6.12 – Profil d’ionisation, obtenu dans le présent calcul TDCAS(4,4), sur la voie  $|1+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO (courbe en trait épais bleu), et  $|2+ \rangle$ , correspondant à l’ionisation à partir de la HOMO-1 (courbe en trait épais rouge). La population du même état ionique atteint dans les calculs TDCAS(2,2) est tracée en trait plus fin de même couleur. Le champ, montré aus panneaux supérieurs, est pulsé à gauche et CW à droite.

$$(\text{HOMO-1})^1(\text{HOMO})^1(\text{LUMO+2})^1 \chi_{\kappa}^1.$$

Ces deux faits ne peuvent se comprendre que si l’on admet que l’électron ionisé vient de la LUMO+3 qui était pré peuplée par une excitation simple de la HOMO. En même temps, on doit avoir une excitation simple de la HOMO-1 vers la LUMO+2 pour donner une population de 1 à chacune de ces OM. Le signal sur cette voie  $|4+ \rangle$  ne serait donc possible que si l’on avait une double excitation. C’est en effet ce que représente le CSF lié  $|10 \rangle$  du neutre, qui, on l’avait vu, est le quatrième état en importance parmi ceux de l’espace Q à être peuplé durant l’excitation laser.

De même, la voie  $|5+ \rangle$  ne peut être atteinte qu’après une double excitation des électrons de la HOMO-1 pour les mettre dans la LUMO+2, soit par la formation au préalable de l’état  $|6 \rangle$  du neutre (le troisième en importance dans le tableau 6.10) directement, ou via la formation de l’état  $|3 \rangle$ . Le spectre associé à la voie  $|5+ \rangle$  porte effectivement la signature de l’ionisation à partir de la LUMO+2, C’est la même distribution, avec les mêmes structures d’interférences holographiques que pour celle montrée au panneau supérieur à droite de la figure 6.6.

On remarquera que les spectres avec le champ CW ne sont pas symétriques par rapport à

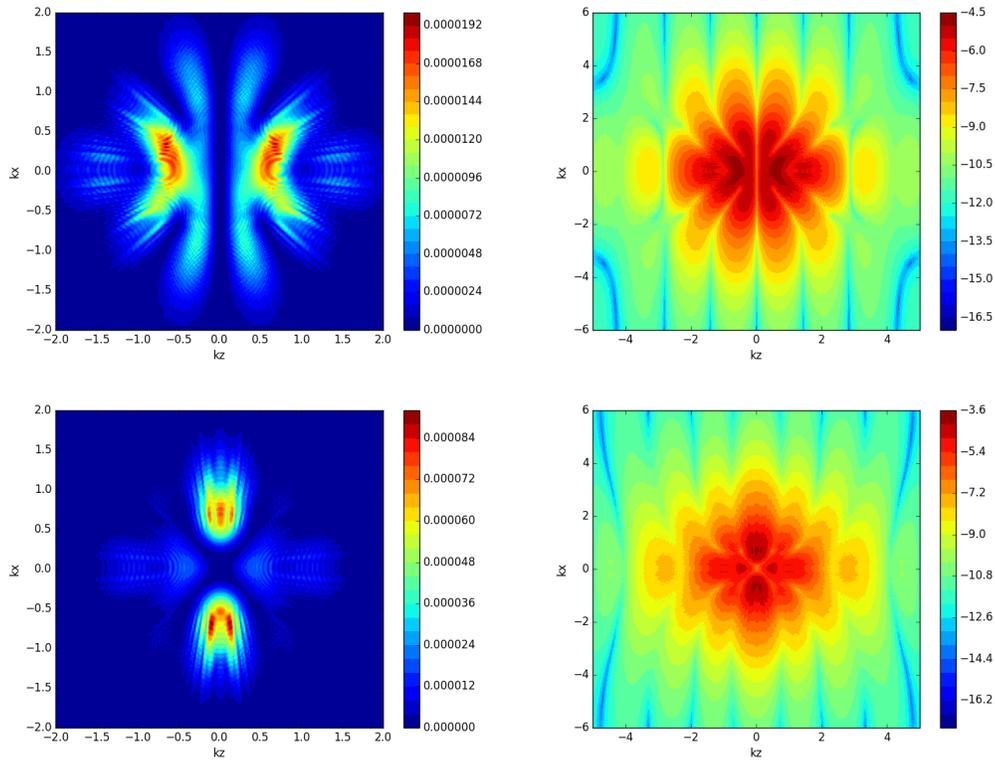


FIGURE 6.13 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|1+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et  $|2+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$

l'inversion en  $k_x$ . Ils sont légèrement polarisés dans cette direction. Les mêmes spectres pris avec un champ pulsé, non montrés ici, sont symétriques par rapport à cette inversion en  $k_x$ .

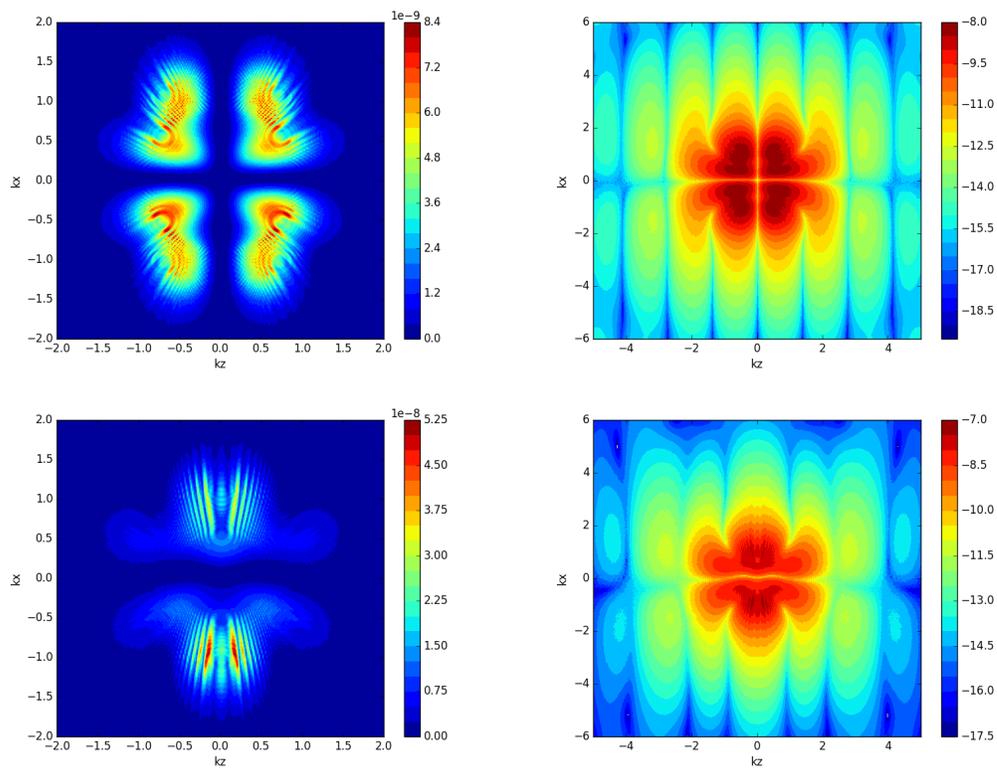


FIGURE 6.14 – Spectre photoélectronique en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique (à droite) sur la voie ionique  $|4+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO, en haut) et  $|5+ \rangle$  (ionisation à partir de la HOMO-1, en bas) en champ CW à  $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$