

Table des matières

Remerciements	i
Table des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Abréviations	xi
Introduction	1
1 Bases théoriques et méthodologie	5
1.1 Interaction lumière-matière	5
1.1.1 Équation de Schrödinger	5
1.1.2 Champs laser	6
1.1.3 Théorie des perturbations	8
1.1.4 Ionisation au-dessus du seuil	15
1.2 Méthodes numériques	16
1.2.1 Discrétisations	16
1.2.2 Description des systèmes	18
1.2.3 Détermination des états liés	20
1.2.4 États stationnaire du continuum	25
1.2.5 Évolution temporelle des systèmes perturbés	29
1.2.6 Analyse du paquet d'ondes propagé	33
Résumé	39
2 Résolution numérique de l'ESIT	41
2.1 Considérations générales	42
2.2 Méthode d'Euler	43
2.3 Méthode de Runge-Kutta	44
2.3.1 Ordre 4	47
2.3.2 Ordres supérieurs	48
2.4 Contrôle adaptatif du pas	50
2.5 Le problème de l'atome d'hydrogène	54
2.6 Méthode de Numerov	57
2.6.1 Numerov renormalisée	58
2.6.2 Comparaison	59
Conclusion	62

3	Retards d'ionisation	63
3.1	Introduction	63
3.1.1	Sur le concept des retards	64
3.1.2	Application au processus d'ionisation	67
3.1.3	Représentation du continuum	70
3.1.4	Atomes modèles	72
3.2	Molécules modèles à 2 dimensions	73
3.2.1	Description des systèmes	73
3.2.2	Analyse temporelle des dynamiques d'ionisation	76
3.3	Développement en ondes partielles	76
3.3.1	Formalisme général	77
3.3.2	Équation de Schrödinger indépendante du temps	79
3.3.3	Parties radiales du potentiel	80
3.4	Règles de sélection	83
3.4.1	Sélection par couplage avec le potentiel	84
3.4.2	Sélection par couplage avec l'état fondamental	85
3.5	Résultats	89
3.5.1	Étude préliminaire à 1D	89
3.5.2	Dynamiques d'ionisation 2D	94
	Discussion	99
4	Dynamiques nucléaires dans la molécule d'iodométhane	101
4.1	Présentation	101
4.2	Contexte expérimental	105
4.2.1	Principe de l'expérience	107
4.2.2	Spectres ATI	108
4.2.3	Probabilité d'ionisation	109
4.3	Modèle théorique	111
4.3.1	Dynamiques nucléaires	112
4.3.2	Dynamiques électroniques	116
4.3.3	Excitations Résonantes	121
4.3.4	Probabilité d'ionisation	129
4.3.5	Scénario alternatif	131
	Conclusion	134
	Conclusion	135
	Annexes	139
A	Normalisation de Strömgren	139
B	Tableaux de Butcher	143
C	Effet de la parité d'une fonction sur son développement en ondes partielles	146
D	Table de conversion des unités atomiques	150
	Bibliographie	151



Table des figures

1.1	Champ électrique d'une impulsion laser.	7
1.2	Spectre ATI obtenu par la résolution exacte de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.	15
1.3	Conséquences du choix de la taille du pas sur la justesse des approximations.	17
1.4	Représentation à 1D des différents potentiels utilisés.	19
1.5	Représentation des premiers états propres pour différents système. . .	21
1.6	Vitesse de convergence des méthodes de détermination de l'état fondamental.	24
1.7	Illustration de l'application du masque gaussien avec sur le module carré d'une fonction d'onde du continuum quelconque.	28
1.8	Dynamiques de population dans un atome modèle	34
1.9	Spectres d'électrons d'un atome modèle	35
1.10	Densité de probabilité d'un électron ionisé obtenue par la résolution numérique de l'ESDT.	38
2.1	Schéma de construction des quatre premiers points de la méthode d'Euler.	44
2.2	Schéma de construction du premier point de la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4.	48
2.3	Résolution d'une équation différentielle par la méthode de Runge-Kutta aux ordres 4 à 7.	50
2.4	Comparaison qualitative du temps de calcul dans les différentes méthodes de résolution d'équations différentielles.	51
2.5	Schéma de principe du fonctionnement de la technique du doublement de pas associée à la méthode RK4.	52
2.6	Résolution d'une équation différentielle par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 où et par la méthode du pas adaptatif.	53
2.7	Résolution d'une équation différentielle par la méthode de Runge-Kutta aux ordres 4 à 7 au bout d'une dizaine de milliers de pas.	53
2.8	Fonction d'onde coulombienne régulière et représentation du potentiel effectif.	55
2.9	Résolution de l'équation coulombienne par la méthode odeint.	56
3.1	Diffusion d'un paquet d'ondes gaussien par un potentiel courte portée. .	66
3.2	Diffusion d'une particule par un potentiel courte portée	67
3.3	Photoionisation de l'ion hélium	73

3.4	Représentation à 2D des potentiels électron-noyau.	74
3.5	Représentation à 2D des états fondamentaux.	75
3.6	Définition du repère polaire (r, θ) et de la polarisation du champ électrique par rapport au plan de la molécule.	77
3.7	Développement en ondes partielles du potentiel de la molécule diatomique ressenti par l'électron.	83
3.8	Développement en ondes partielles de l'état fondamental de la molécule diatomique.	86
3.9	Potentiel et état fondamental du modèle 1D de la molécule asymétrique.	90
3.10	Spectre et flux de photoélectrons dans l'ionisation d'une molécule modèle asymétrique	92
3.11	Retards d'ionisation anisotropes dans une molécule modèle asymétrique 1D en fonction de l'énergie de photoélectrons	94
3.12	Flux sortant 2D de photoélectrons	96
3.13	Fonction d'onde 2D sélectionnée (SCWF)	97
3.14	Retards d'ionisation résolus angulairement lors de l'ionisation à 1 photon des molécules diatomique et rectangulaire.	100
4.1	Spectre d'absorption de l'iodométhane pour des longueurs d'onde allant de 122 à 185 nm.	102
4.2	Courbes d'énergie potentielle de la molécule d'iodométhane obtenues par des calculs <i>ab initio</i>	103
4.3	Représentation des coordonnées internes de l'iodométhane.	105
4.4	Représentation des lignes de champ de la bouteille magnétique et de la trajectoires des photoélectrons.	106
4.5	Principe de l'expérience pompe-sonde.	108
4.6	Spectre ATI mesuré expérimentalement lorsque la pompe et la sonde sont synchronisée.	110
4.7	Intégrale du premier pic du spectre ATI de l'iodométhane et du xénon.	111
4.8	Représentation schématique de la chronologie dans l'ionisation à deux couleurs.	114
4.9	Propagation de la distribution vibrationnelle sur le premier état excité.	115
4.10	Probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde.	116
4.11	Potentiel électron-noyaux de l'iodométhane en fonction de la coordonnée électronique et pour une distance internucléaire donnée.	118
4.12	Évolution des paramètres d'optimisation du potentiel électron-noyaux.	119
4.13	Potentiel électron-noyaux de l'iodométhane en fonction de la coordonnée électronique et pour différentes distances internucléaires.	120
4.14	Courbes des états électroniquement liés de la molécule modèle obtenus par diagonalisation du hamiltonien électronique.	122
4.15	Spectre d'électrons de la molécule modèle pour une distance internucléaire donnée.	123
4.16	Spectre d'électrons de la molécule modèle sans résonance pour une distance internucléaire donnée.	124



4.17	Probabilité d'ionisation en fonction de l'intensité du laser sonde à une distance internucléaire donnée.	125
4.18	Probabilité d'ionisation en fonction de l'intensité du laser sonde pour différentes distances internucléaires.	126
4.19	Probabilité d'ionisation en fonction de la distance internucléaire pour plusieurs intensités du laser sonde.	127
4.20	Spectre d'électrons moyenné à une intensité et un retard pompe-sonde donnés.	128
4.21	Probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde.	130
4.22	Courbes d'énergie potentielle où est rajouté le croisement entre l'état de Rydberg résonant et l'état hypothétique.	132
4.23	Probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde.	133
C.1	Représentation de la fonction $F_{n,p}$ pour différentes valeurs de n et p	147

Liste des tableaux

2.1	Tableau de Butcher généralisé à une méthode RKM .	46
2.2	Tableau de Butcher du schéma RK4.	47
2.3	Tableau de Butcher du schéma RK5	49
2.4	Convergence des différentes techniques d'intégration visualisée à travers le déphasage entre la solution régulière numérique et analytique pour $\ell = 1$.	61
2.5	Calcul du déphasage entre la fonction d'onde d'un état du continuum d'un électron d'un atome ou d'une molécule modèle et de la fonction coulombienne régulière.	61
3.1	Variance entre potentiel exact et son développement en ondes partielles en fonction du nombre total de termes	83
B.1	Tableau de Butcher du schéma RK4	143
B.2	Tableau de Butcher du schéma RK5	143
B.3	Tableau de Butcher du schéma RK6	144
B.4	Tableau de Butcher du schéma RK7	145

Abréviations

ATI	Above Threshold Ionization
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CAS	Complete Active Space
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CI	Configuration-Interaction
CPA	Chirped Pulse Amplification
ESDT	Équation de Schrödinger Dépendante du Temps
ESIT	Équation de Schrödinger Indépendante du Temps
FFTW	Fastest Fourier Transform in the West
FFT	Fast Fourier Transform
HHG	High Order Harmonic Generation
IR	Infra Rouge
LCPMR	Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement
MBES	Magnetic Bottle Electron Spectroscopy
MCD	Magnetic Circular Dichroism
MPI	MultiPhoton Ionization
RABBIT	Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions
REMPI	Resonant Enhanced MultiPhoton Ionization
SCWF	Selected Continuum Wave Function
SO-CI	Spin-Orbit Configuration-Interaction
UV	Ultra Violet
VMI	Velocity Map Imaging
XUV	eXtreme UltraViolet

Introduction

Le début du XX^{ème} siècle aura à tout jamais marqué l'histoire des sciences physiques après que les chercheurs renommés de l'époque, non sans divergence idéologique, ont développé une façon de décrire le monde de l'infiniment petit, bouleversant le paradigme de l'intuitive *physique classique* qui prédominait jusqu'alors. Une des conclusions qui en sortit repose sur la dualité onde-corpuscule de la matière, dont la description mathématique formelle donna l'équation de Schrödinger. La *physique quantique* était née, démarrant l'ère de la physique moderne. Ces découvertes ont ouvert la voie à un nouveau champ de la physique largement exploité depuis, et jusqu'à nos jours, montrant à chaque fois la robustesse de cette théorie.

Une invention marquante a notamment vu le jour dans les années 1960, celle du laser [1] (*light amplification by stimulated emission of radiation*), héritée de l'invention une décennie plus tôt du maser (*microwave amplification by stimulated emission of radiation*). Le laser a, lui aussi, révolutionné le monde de la physique moderne de part les propriétés de la lumière émise. Il génère une lumière intense, monochromatique, et surtout cohérente, permettant enfin de pouvoir sonder la nature quantique de la matière.

Parallèlement, de grandes avancées ont été faites sur la résolution temporelle de mouvements à des échelles de plus en plus courtes, bien en deçà de la résolution de nos propres sens, initiées par l'invention de l'obturateur à la fin du XIX^{ème} siècle par E. Muybridge, qui rendit possible la décomposition de la course d'un cheval [2]. Puis les premiers stroboscopes virent le jour après le dépôt de brevet de l'ingénieur E. Gœhlich en 1917, permettant de résoudre temporellement des phénomènes se déroulant à l'échelle de la microseconde. Descendre en-dessous de cette résolution a finalement été rendu possible grâce aux lasers.

Les développements du laser ont permis de générer des impulsions de durées ultra courtes qui, couplées au sondage de la matière, ont donné accès à la résolution temporelle de mécanismes se produisant à des échelles microscopiques. La diminution de la durée des impulsions étant rendue possible technologiquement au fil des ans, à chaque ordre de grandeur temporel nouvellement accessible est associé la mise en évidence d'un phénomène de même durée. À des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde, il a été par exemple possible de suivre en temps réel le déclin associé à la luminescence des boîtes quantiques [3]. La picoseconde

permet, quant à elle, de résoudre par exemple la dynamique de transfert de proton lors d'une réaction chimique.

Les progrès technologiques continuent jusqu'à la découverte de la technique CPA (*Chirped Pulse Amplification*) [4] menant à la construction de lasers ultra intenses (10^{14} à 10^{22} W/cm²) et de durée subpicoseconde, rendant possible la résolution à l'échelle femtoseconde de dynamiques de vibration et de dissociation dans les molécules excités [5–8]. Cette découverte a notamment donné lieu aux expériences de *femtochimie*, dont A. Zewail fut un des précurseurs majeurs [9, 10]. La possibilité d'atteindre ces intensités conduit à la découverte dans les années 1980 de phénomènes hautement non-linéaires, tels que l'ionisation au-dessus du seuil (ou ATI pour *Above Threshold Ionization*) [11], ou la génération d'harmoniques d'ordres élevés (ou HHG pour *High Order Harmonic Generation*) [12, 13], et dont un travail théorique important a été réalisé [14, 15]. Le rayonnement HHG est composé de trains d'impulsions dans l'extrême ultraviolet (XUV pour *eXtreme UtraViolet*), cohérentes, et dont la durée peut atteindre la dizaine d'attosecondes¹ (1 as = 10^{-18} s) [16–18]. À cette échelle de temps, il est possible d'observer les dynamiques sub-femtosecondes des processus les plus fondamentaux comme l'effet Auger [19] ou l'effet tunnel [20]. La dynamique des électrons est, elle aussi, résolue en temps dans les atomes [21] et les molécules [22], où il a été notamment possible de suivre le déclin d'une résonance de forme dans le diazote [23, 24]. Ont également été mesurés des retards dans la photoionisation de gaz rares, comme le néon [25] ou l'argon [26], mais aussi de molécules chirales [27] ou bien même de solides [28, 29]. Toutes ces recherches constituent l'avènement de la physique attoseconde réalisée dans les dans les 2 premières décennies du XXI^{ème} siècle. [30–33].

Bon nombre de techniques de spectroscopie utilisent aujourd'hui les impulsions ultra-courtes, comme c'est le cas de la spectroscopie de type pompe-sonde. Ce type de spectroscopie résolue en temps se sert du rayonnement HHG pour exciter ou ioniser la matière et en déduire les dynamiques ultra-rapides des atomes [34] et molécules [35–37] à travers la détection des photoélectrons. Cette technique se déroule en deux temps : une impulsion pompe excite (voire ionise) une espèce chimique, initiant un certain nombre de dynamiques ; ces dynamiques sont ensuite sondées par une deuxième impulsion retardée par rapport à la première, conduisant à l'ionisation de l'espèce. L'ionisation est ensuite mesurée quantitativement en fonction du retard ajustable entre les deux impulsions (on parle de retard pompe-sonde), permettant de déduire la structure électronique du système étudié, par exemple. Les retards de photoémission, que nous étudions notamment dans cette thèse, peuvent être mesurés par ce type de spectroscopie [26, 38]. Les résolutions record peuvent être atteintes par des implé-

1. Comparer une attoseconde et une seconde revient à comparer une seconde et l'âge de l'Univers (13.7 milliards d'années) !



mentations interférométriques de ces techniques pompe-sonde, comme le *streaking* [19,39,40] ou la méthode **RABBIT** (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*) [41–43], initialement développées pour la caractérisation des impulsions attosecondes issues du rayonnement **HHG**.

Nous proposons dans cette thèse une étude théorique des dynamiques nucléaires et électroniques dans des molécules modèles *via* la résolution de l'équation de Schrödinger, faisant un lien avec les études expérimentales de spectroscopie pompe-sonde présentées plus haut. Cette thèse s'articule sur deux aspects différents et complémentaires du travail de théoricien : le développement méthodologique [Chap. 3] et l'interprétation de résultats expérimentaux à l'aide de simulations sur des modèles simples développés *ad hoc* [Chap. 4].

Dans un premier chapitre, nous évoquerons le cadre théorique utilisé pour les deux types d'études, où nous présenterons les problèmes étudiés, et nous donnerons les méthodes numériques mises à notre disposition permettant l'analyse des systèmes présentés.

Un deuxième chapitre est consacré aux méthodes numériques de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (**ESIT**) pour décrire le continuum d'ionisation des molécules. Nous comparerons notamment ces méthodes entre elles dans le cas où une solution analytique existe (atome d'hydrogène), et nous choisirons la mieux adaptée à notre cas.

Nous appliquerons cette méthode à des molécules modèles au chapitre suivant, où nous étudierons les retards de photoémission anisotropes à 2 dimensions. Plus précisément, nous verrons que ces retards d'ionisation peuvent être obtenus par une description dans le domaine spectral du système étudié, et que cette approche est tout à fait équivalente à une étude plus directe du système dans le domaine temporelle.

Dans un dernier chapitre, nous présenterons une expérience de spectroscopie pompe-sonde étudiant les dynamiques nucléaires de la molécule d'iodométhane. Nous verrons notamment que les mesures présentent des zones d'ombre au niveau de l'interprétation. Nous construirons pour cela un modèle comprenant 2 degrés de liberté traités indépendamment, et verrons qu'il permet de lever les ambiguïtés des observations expérimentales.

Chapitre 1

Bases théoriques et méthodologie

1.1 Interaction lumière-matière

Dans cette thèse, les études qui seront effectuées se placent toutes dans le cadre de la mécanique quantique. Cette approche, dont les premières évocations datent du début du XX^{ème} siècle, permet de prédire et de valider les observations physiques à l'échelle de l'atome. Appliquer cette théorie à un système microscopique quelconque permet de le décrire entièrement, qu'il soit au repos ou soumis à différentes forces qui, dans ce cadre, sont induites par un rayonnement électromagnétique. Cette théorie permet d'étudier et de comprendre les effets de l'interaction de la lumière avec la matière au niveau microscopique.

1.1.1 Équation de Schrödinger

Nous considérons dans cette thèse le cas d'atomes et de molécules en phase diluée où les interactions entre particules sont négligeables, et nous traitons le cas d'un seul électron actif. Le hamiltonien libre de toute interaction extérieure d'un tel système s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + \hat{V}_0(\hat{\mathbf{r}}), \quad (1.1.1)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ et $\hat{\mathbf{p}}$ sont les opérateurs position et quantité de mouvement et \hat{V}_0 le potentiel effectif auquel est soumis le système étudié. Un système non-perturbé est entièrement décrit par son hamiltonien \hat{H}_0 *indépendant* du temps, dont les vecteurs propres $|\varphi\rangle$ et les valeurs propres associées E , solutions de l'équation de Schrödinger *indépendante* du temps ([ESIT](#)) :

$$\hat{H}_0|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle, \quad (1.1.2)$$

sont les états propres et leurs énergies correspondantes. En présence du champ électrique d'une impulsion lumineuse, le hamiltonien devient *dépendant* du temps, et l'évolution du système est régie par l'équation de Schrödinger *dépendante* du temps¹ (ESDT) :

$$i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (1.1.3)$$

avec $|\psi(t)\rangle$ la fonction d'onde représentant l'état du système à l'instant t et où $\hat{H}(t)$ s'écrit en fonction de l'interaction avec le champ laser $\hat{w}_L(t)$:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{w}_L(t). \quad (1.1.4)$$

1.1.2 Champs laser

Les systèmes que nous étudierons aux chapitres suivants interagissent avec des impulsions laser provenant d'une source extérieure. Cette interaction sera décrite par une approche semi-classique où nous considérerons la lumière comme un champ électrique traité classiquement. Nous traiterons le cas d'électrons non-relativistes, et des intensités laser I_L ne dépassant pas 10^{16} W/cm^2 , où les effets du champ magnétique et, *a fortiori*, les effets de spin, peuvent être négligés. Le champ électrique d'une impulsion laser s'écrit :

$$\mathbf{E}_L(t) = \mathbf{E}_0 f(t) \sin(\omega_L t) \quad (1.1.5)$$

avec \mathbf{E}_0 son amplitude, ω_L sa pulsation et la fonction f décrivant l'enveloppe de l'impulsion. Les impulsions laser générées expérimentalement ont typiquement une enveloppe gaussienne. Ce type d'enveloppe est en pratique mal adaptée à une étude numérique. En effet, une fonction gaussienne n'étant jamais nulle, il faudrait exécuter les calculs sur des temps très long pour que celle-ci devienne négligeable et que le hamiltonien \hat{H}_0 [Eq. (1.1.1)] puisse décrire de nouveau le système après le passage de l'impulsion. Afin de palier ce problème, nous utilisons une enveloppe en sinus carré, qui se rapproche de la forme en cloche de la gaussienne tout en étant de durée finie. Elle s'écrit :

$$f(t) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\omega_L}{2N_L}t\right) & \text{si } t \in [0; t_L] \\ 0 & \text{sinon,} \end{cases} \quad (1.1.6)$$

où N_L est le nombre de cycle laser et t_L la durée totale de l'impulsion. Un exemple d'impulsion laser utilisée est illustré **Fig. 1.1**.

1. Cette équation régit aussi bien l'évolution d'un système dont le hamiltonien ne dépend pas du temps si le champ électrique est statique ou même nul par exemple, comme c'est le cas dans l'étude d'une collision.



Le champ laser suit les lois de l'électromagnétisme, il est en particulier soumis à l'invariance de la jauge utilisée. Autrement dit, nous pouvons toujours associer au champ \mathbf{E}_L un potentiel scalaire V_L et un potentiel vecteur \mathbf{A}_L vérifiant :

$$\mathbf{E}_L = -\nabla V_L - \frac{\partial \mathbf{A}_L}{\partial t}, \quad (1.1.7)$$

tels que le choix de la jauge les définissant n'ait aucune incidence sur celui-ci. Dans l'étude de l'interaction lumière-matière, deux jauges sont communément utilisées : la jauge longueur et la jauge vitesse. Suivant l'approximation dipolaire où nous négligeons les variations spatiales du champ électrique à l'échelle de l'atome, l'interaction en jauge longueur s'écrit :

$$\hat{w}_L(t) = \mathbf{E}_L(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}, \quad (1.1.8)$$

et en jauge vitesse :

$$\hat{w}_L(t) = \mathbf{A}_L(t) \cdot \hat{\mathbf{p}}. \quad (1.1.9)$$

Les jauges sont strictement équivalentes d'un point de vue théorique, le choix de la jauge utilisée n'a donc aucune incidence notable sur l'interprétation des résultats numériques, si ce n'est qu'elles ont tendance à converger plus rapidement en jauge vitesse.

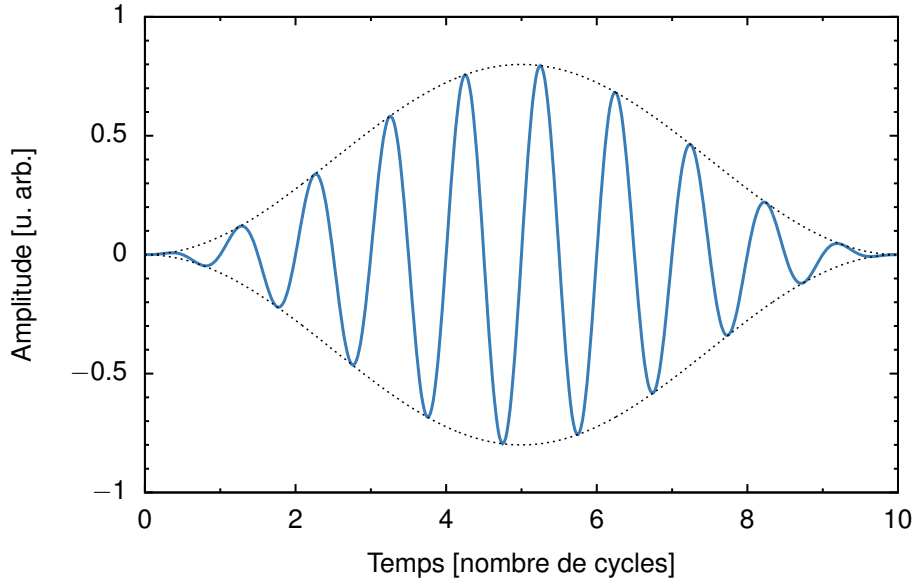


Figure 1.1 Champ électrique d'une impulsion laser de 10 cycles et dont l'enveloppe (---) est en sinus carré, voir Eq. (1.1.6).

Dans toute la suite nous nous sommes placés dans un régime d'intensités laser où l'interaction \hat{w}_L est traitée comme une « perturbation » au regard du système libre de champ. Nous développons à la section suivante comment traiter cette interaction dans ce cadre.

1.1.3 Théorie des perturbations

Une des approches permettant de décrire l'interaction \hat{w}_L utilise la théorie de perturbation qui, à elle seule, explique bon nombre d'observations. Cette théorie se base sur une approximation et a été énoncée afin de permettre la simplification de problèmes en mécanique quantique où aucune solution analytique n'existe. L'atome d'hydrogène est en fait l'unique espèce chimique pour laquelle on ait des solutions analytiques de l'ESIT, c'est-à-dire en ne considérant uniquement l'interaction proton-électron. Au-delà d'un électron, le problème n'admet pas de solution analytique. Par conséquent, le recours à des approximations est très important car il permet enfin de résoudre des cas plus complexes. Les développements évoqués dans cette section ont été grandement inspirés du livre de Cohen-Tannoudji, Diu et Laloë : *Mécanique Quantique 2* [44].

On considère un système non-perturbé entièrement décrit par son hamiltonien H_0 indépendant du temps, dont les vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ et les valeurs propres associées E_n sont solutions de l'ESIT (1.1.2). À l'instant $t = 0$, une perturbation est appliquée au système, son hamiltonien devient alors :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{w}_L(t) \quad (1.1.10)$$

avec :

$$\hat{w}_L(t) = \lambda \hat{W}(t) \quad (1.1.11)$$

où λ est un paramètre réel sans dimension très inférieur à 1, et $\hat{W}(t)$ une observable dépendant du temps du même ordre de grandeur que \hat{H}_0 .

Le système est supposé initialement dans l'état stationnaire $|\varphi_i\rangle$, état propre de $\hat{H}(t=0) = \hat{H}_0$, et, lorsque la perturbation est appliquée, cet état ne sera, généralement, plus état propre du hamiltonien perturbé $\hat{H}(t)$. Nous nous intéressons donc à l'évolution de cet état au cours de la perturbation, autrement dit la fonction d'onde dépendante du temps $|\psi(t)\rangle$, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle, \quad (1.1.12)$$

avec comme condition initiale :

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (1.1.13)$$

La perturbation $\hat{w}(t)$ étant *a priori* quelconque, la solution $|\Psi(t)\rangle$ ne pourra s'obtenir en général que de manière approchée. En régime perturbatif, c'est à dire $\lambda \ll 1$, la solution peut être approchée sous la forme d'un développement limité en puissance de λ , et la probabilité

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 \quad (1.1.14)$$



de trouver, à l'instant t , le système dans une autre état propre $|\varphi_f\rangle$ de \hat{H}_0 devient accessible. Cette probabilité fait intervenir explicitement un état propre de \hat{H}_0 , il est donc commode de représenter la solution dans la base des vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$ de ce hamiltonien non-perturbé. Le vecteur $|\psi(t)\rangle$ peut donc s'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle, \quad (1.1.15)$$

avec

$$c_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle. \quad (1.1.16)$$

Les éléments de matrice $\hat{W}_{nk}(t)$ de l'observable $\hat{W}(t)$ s'écrivent dans cette base :

$$\hat{W}_{nk}(t) = \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle. \quad (1.1.17)$$

L'équation de Schrödinger (1.1.12) se réécrit en utilisant ces développements :

$$i \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \lambda \sum_k \hat{W}_{nk}(t) c_k(t). \quad (1.1.18)$$

Lorsque $\lambda = 0$, la solution de l'Eq. (1.1.18) est triviale et donne :

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t}, \quad (1.1.19)$$

où b_n est une constante dépendant des conditions initiales et où l'état n a accumulé une phase $E_n t$. Lorsque λ est maintenant non-nul mais toujours très petit devant 1, on s'attend à ce que la solution $c_n(t)$ de l'Eq. (1.1.18) soit proche de la solution (1.1.19) telle que :

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t}, \quad (1.1.20)$$

où $b_n(t)$ est lentement variable dans le temps.

En utilisant ce dernier résultat dans l'Eq. (1.1.18) et en introduisant la pulsation de Bohr en unités atomiques :

$$\omega_{nk} = E_n - E_k, \quad (1.1.21)$$

nous nous trouvons avec l'équation sur les b_n suivante :

$$i \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k \hat{W}_{nk}(t) b_k(t) e^{i\omega_{nk} t}. \quad (1.1.22)$$

Cette dernière est équivalente à l'Eq. (1.1.12), aucune solution exacte n'existe en général. Nous recourons donc ici au développement de cette solution en série de puissance de λ grâce au fait

que ce dernier coefficient est très inférieur à 1 :

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (1.1.23)$$

En injectant ce développement dans l'Eq. (1.1.22) et en procédant par identification des coefficients de même ordre q en λ des deux membres de l'égalité, on trouve :

$$i \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0 \quad (1.1.24)$$

$$i \frac{d}{dt} b_n^{(q)}(t) = \sum_k \hat{W}_{nk}(t) b_k^{(q-1)}(t) e^{i\omega_{nk}t}, \quad \forall q > 0. \quad (1.1.25)$$

Le système étant à $t = 0$ dans l'état $|\varphi_i\rangle$, les coefficients $b_n^{(q)}$ sont soumis aux conditions initiales :

$$b_n^{(0)}(t = 0) = \delta_{ni} \quad (1.1.26)$$

$$b_n^{(q)}(t = 0) = 0, \quad \forall q > 0. \quad (1.1.27)$$

L'ordre 0 se détermine de manière triviale en résolvant l'Eq. (1.1.24) avec la condition initiale (1.1.26), et donne :

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (1.1.28)$$

Les termes d'ordre suivant se détermineront par récurrence.

Solution à l'ordre 1

D'après l'Eq. (1.1.25) l'ordre 1 s'obtient en injectant la solution de l'ordre 0 dans l'Eq. (1.1.25) pour $q = 1$:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) &= \sum_k \hat{W}_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} \delta_{ki} \\ &= \hat{W}_{ni}(t) e^{i\omega_{ni}t}. \end{aligned} \quad (1.1.29)$$

En intégrant cette dernière nous avons :

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i} \int_0^t \hat{W}_{ni}(t_1) e^{i\omega_{ni}t_1} dt_1. \quad (1.1.30)$$

À l'ordre 1, l'état $|\psi(t)\rangle$ est donc obtenu en utilisant les solutions (1.1.28) et (1.1.30) dans (1.1.20) et finalement dans (1.1.15).

D'après les Eqs. (1.1.14) et (1.1.16), la probabilité de transition de l'état initial $|\varphi_i\rangle$ vers un



état $|\varphi_{f \neq i}\rangle$ est égale à $|c_f(t)|^2$. Les coefficients c_n et b_n admettant le même module, il vient :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |b_f(t)|^2. \quad (1.1.31)$$

L'état d'arrivée $|\varphi_f\rangle$ étant différent de l'état de départ, l'ordre 0 du développement de b_n [Eq. (1.1.28)] est nul. La probabilité de transition est donc donnée en utilisant (1.1.30) par :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \lambda^2 \left| \int_0^t \hat{W}_{fi}(t_1) e^{i\omega_{fi}t_1} dt_1 \right|^2. \quad (1.1.32)$$

Solution aux ordres supérieurs

La solution à l'ordre 2 est donnée par un raisonnement similaire à l'ordre 1 grâce à la récurrence (1.1.25). En utilisant les solutions des ordres inférieurs (1.1.28) et (1.1.30), l'ordre deux est donné par :

$$b_n^{(2)}(t) = - \sum_k \int_0^t \hat{W}_{nk}(t_2) e^{i\omega_{nk}t_2} dt_2 \int_0^{t_2} \hat{W}_{ki}(t_1) e^{i\omega_{ki}t_1} dt_1. \quad (1.1.33)$$

Cette dernière formule peut être réécrite afin de faciliter son interprétation en utilisant (1.1.20) comme :

$$\begin{aligned} c_n^{(2)}(t) = & - \sum_k \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 e^{-iE_n(t-t_2)} \langle \varphi_n | \hat{W}(t_2) | \varphi_k \rangle e^{-iE_k(t_2-t_1)} \\ & \times \langle \varphi_k | \hat{W}(t_1) | \varphi_i \rangle e^{-iE_i t_1}. \end{aligned} \quad (1.1.34)$$

Une interprétation de cette formule en terme de chemin quantique peut être proposée. Dans celle-ci, on suppose que les états évoluent librement, sans perturbation, hormis aux temps t_1 et t_2 pour lesquels des transitions entre états se produisent, et les diverses intégrations prennent en compte tous les temps où ces transitions peuvent possiblement avoir lieu.

Pour un état $|\varphi_k\rangle$ et des temps t_1 et t_2 donnés ($0 < t_1 < t_2 < t$), l'idée est de traduire l'intégrande en la lisant de droite à gauche. Nous partons en $t = 0$ d'un état initial $|\varphi_i\rangle$ qui évolue librement jusqu'à $t = t_1$. Cette évolution n'étant soumise à aucune perturbation pour le moment, celle-ci implique seulement un facteur de phase $e^{-iE_i t_1}$. À l'instant $t = t_1$, l'état initial subit une transition instantanée vers un état virtuel $|\varphi_k\rangle$ due à la perturbation $\hat{W}(t_1)$, impliquant l'élément de matrice de transition $\langle \varphi_k | \hat{W}(t_1) | \varphi_i \rangle$. Le système évolue librement de $t = t_1$ à $t = t_2$ dans l'état $|\varphi_k\rangle$, ce qui ajoute une phase $e^{-iE_k(t_2-t_1)}$. Au temps $t = t_2$, le système subit une deuxième transition de l'état $|\varphi_k\rangle$ vers l'état final $|\varphi_n\rangle$, portée par l'élément de matrice $\langle \varphi_n | \hat{W}(t_2) | \varphi_k \rangle$. Enfin, l'état final $|\varphi_n\rangle$ évolue librement de $t = t_2$ jusqu'au temps final t , lui ajoutant un terme de phase supplémentaire $e^{-iE_n(t-t_2)}$. Ceci vaut pour la contribution de ce chemin quantique spécifique. Pour obtenir le résultat final, il nous faut sommer les

contributions de tous les chemins quantiques possibles, c'est-à-dire intégrer sur tous les temps t_1 et t_2 ainsi que sur tous les états intermédiaires k envisageables. Nous retrouvons bien la formule de l'Eq. (1.1.34). Cette interprétation reste valide pour les ordres supérieurs suivants, ce qui donne pour un ordre q donné :

$$c_n^{(q)}(t) = \left(\frac{1}{i}\right)^q \sum_{k_1, \dots, k_{q-1}} \int_0^t dt_q \int_0^{t_q} dt_{q-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 e^{-iE_n(t-t_q)} \langle \varphi_n | \hat{W}(t_q) | \varphi_{k_{q-1}} \rangle \times e^{-iE_{k_{q-1}}(t_q-t_{q-1})} \langle \varphi_{k_{q-1}} | \hat{W}(t_{q-1}) | \varphi_{k_{q-2}} \rangle \dots \langle \varphi_{k_1} | \hat{W}(t_1) | \varphi_i \rangle e^{-iE_i t_1}. \quad (1.1.35)$$

Cas d'une perturbation sinusoïdale

Selon l'approche semi-classique de l'interaction lumière-matière, la perturbation est un champ électrique. Nous pouvons regarder ce que donne les résultats calculés précédemment lorsque la perturbation est un champ laser polarisé selon une direction x de la forme :

$$\mathbf{E}_L(t) = E_0 \sin(\omega_L t) \cdot \mathbf{e}_x, \quad (1.1.36)$$

où E_0 est l'amplitude de l'onde, ω_L sa pulsation, et où l'enveloppe $f(t)$ est supposée constante dans le temps. En choisissant la jauge longueur, l'interaction de cette perturbation avec le système se transcrit dans le hamiltonien par le terme :

$$\hat{w}_L(t) = \lambda \hat{W}(t) = \mathbf{E}_L \cdot \mathbf{r} = E_0 \sin(\omega_L t) \hat{x}, \quad (1.1.37)$$

et les éléments de matrice de la perturbation deviennent :

$$\begin{aligned} \lambda \hat{W}_{nk}(t) &= \langle \varphi_n | \hat{w}_L(t) | \varphi_k \rangle \\ &= E_0 \sin(\omega_L t) \langle \varphi_n | \hat{x} | \varphi_k \rangle \\ &= E_0 \sin(\omega_L t) d_{nk} \end{aligned} \quad (1.1.38)$$

avec d_{nk} le moment dipolaire de transition d'un état $|\varphi_k\rangle$ vers un état $|\varphi_n\rangle$. Ce dernier résultat peut se réécrire :

$$\begin{aligned} \hat{W}_{nk}(t) &= \frac{E_0 d_{nk}}{\lambda} \sin(\omega_L t) \\ &= \frac{E_0 d_{nk}}{2\lambda i} (e^{i\omega_L t} - e^{-i\omega_L t}). \end{aligned} \quad (1.1.39)$$

Nous pouvons dans un premier temps calculer exactement le vecteur d'état du système à l'ordre 1 en λ en utilisant cette perturbation dans l'Eq. (1.1.30) dans le cas d'une transition



d'un état $|\varphi_i\rangle$ vers un état $|\varphi_n\rangle$ quelconque du spectre discret :

$$\begin{aligned} b_n^{(1)}(t) &= -\frac{E_0 d_{ni}}{2\lambda} \int_0^t \left[e^{i(\omega_{ni} + \omega_L)t_1} - e^{i(\omega_{ni} - \omega_L)t_1} \right] dt_1 \\ &= \frac{E_0 d_{ni}}{2\lambda i} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega_L)t}}{\omega_{ni} + \omega_L} - \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega_L)t}}{\omega_{ni} - \omega_L} \right]. \end{aligned} \quad (1.1.40)$$

La probabilité générale à l'ordre 1 en λ [Eq. (1.1.32)] devient, dans ce cas particulier :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \lambda^2 \left| b_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{|E_0 d_{fi}|^2}{4^2} \left| \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega_L)t}}{\omega_{fi} + \omega_L} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega_L)t}}{\omega_{fi} - \omega_L} \right|^2, \quad (1.1.41)$$

où l'on remarque qu'elle sera résonnante pour une pulsation laser

$$\omega_L = \pm \omega_{fi} = \pm |E_f - E_i|. \quad (1.1.42)$$

Cette résonance est la signature de la conservation de l'énergie : le système « gagne » ou « perd » une quantité d'énergie ω_L par l'absorption ou l'émission d'un photon de même énergie. À la résonance, la probabilité (1.1.41) est maximale car l'énergie du photon incident est égale à l'écart énergétique entre les états initial et final. Dans le cas résonant, c'est-à-dire $\omega_L \sim \omega_{fi}$, le terme en $1/(\omega_{ni} + \omega_L)$ devient négligeable devant le terme auxiliaire et la probabilité peut s'écrire :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{|E_0 d_{fi}|^2}{4} \text{sinc}^2 [(\omega_{fi} - \omega_L)t/2]. \quad (1.1.43)$$

Notons que cette probabilité est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique E_0^2 , elle est autrement dit proportionnelle à l'intensité I_L du champ perturbateur, ce résultat est propre aux transitions à 1 photon.

Le développement à l'ordre suivant $b_n^{(2)}$ fera ressortir dans le calcul de la probabilité \mathcal{P}_{if} des termes en $1/(\omega_{fi} \pm 2\omega_L)$ la rendant résonante lorsque

$$\omega_L = 2\omega_{fi} = 2|E_f - E_i|. \quad (1.1.44)$$

Toujours par conservation de l'énergie, le système aura la possibilité d'absorber ou d'émettre 2 photons d'énergie ω_L . À l'instar de l'ordre 1 où la probabilité était proportionnelle à l'intensité I_L , à l'ordre 2 la probabilité est proportionnelle à I_L^2 , caractéristique d'une transition à 2 photons. Généralement, lors du processus d'absorption ou d'émission de photons par un système suivant une perturbation par un champ laser, la probabilité de transition à p photons sera donc donnée par le calcul de l'ordre $q = p$ de la théorie des perturbation. La probabilité sera donc proportionnelle à l'intensité du laser à la puissance du nombre p de photons contribuant

à la transition considérée : I_L^p .

Nous verrons au **Chap. 3** le cas de transitions à 1 photon, l'ordre 1 de la théorie des perturbations sera donc utilisé. Au **Chap. 4** nous verrons le cas de transitions à plusieurs photons, la solution aux ordres supérieurs sera donc utilisé. [Eq. (3.5.2)]

Couplage avec un continuum d'états

Dans le cas où l'énergie E_f de l'état final appartient au spectre continu du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 , ces états formant un continuum dégénéré¹, la probabilité calculée à l'Eq. (1.1.14) devient une densité de probabilité, centrée sur l'énergie finale E_f et de largeur δE . Supposons que les états propres de \hat{H}_0 soient caractérisés par un ensemble de paramètres β et leur énergie E . Si on note $\delta\beta_f$ et δE_f les intervalles de valeurs des paramètres β et E , la probabilité de trouver l'état $|\psi(t)\rangle$ dans un état $|\varphi_{\beta E}\rangle$ sur ces intervalles est donnée par :

$$\delta\mathcal{P}(\beta_f, E_f, t) = \int_{\substack{\beta \in \delta\beta_f \\ E \in \delta E_f}} d\beta dE \rho(\beta, E) |\langle \varphi_{\beta E} | \psi(t) \rangle|^2, \quad (1.1.45)$$

où $\rho(\beta, E)$ désigne la densité d'état de paramètres β et d'énergie E .

La théorie des perturbations énoncée plus haut s'applique aussi bien aux états appartenant à un continuum. On peut donc reprendre les résultats au premier ordre lorsque la perturbation est sinusoïdale où, pour rappel,

$$|\langle \varphi_{\beta E} | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle \varphi_{\beta E} | \hat{x} | \varphi_i \rangle|^2 \text{sinc}^2[(E - E_i - \omega_L)t/2]. \quad (1.1.46)$$

Si t est assez grand, le carré de la fonction sinus cardinal peut être approchée par $2\pi t \delta[(E - E_i - \omega_L)]$. Si, de plus, l'intervalle $\delta\beta_f$ est assez petit, alors la probabilité $\delta\mathcal{P}$ devient :

$$\delta\mathcal{P}(\beta_f, E_f, t) = \begin{cases} E_0^2 \frac{\pi}{2} t \delta\beta_f |\langle \varphi_{\beta_f E_f} | \hat{x} | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f) & \text{si } E_f = E_i + \omega_L \in \delta E \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (1.1.47)$$

Cette dernière étant proportionnelle au temps t , nous pouvons introduire un taux indépendant du temps $d(\delta\mathcal{P})/dt$. La densité de probabilité de transition d'un état initial $|\varphi_i\rangle$ vers un état du continuum $|\varphi_{\beta_f E_f}\rangle$ par unité de temps et par unité de $\delta\beta_f$ est alors donnée par :

$$\Gamma_{if} = \frac{1}{\delta\beta_f} \frac{d}{dt} \delta\mathcal{P}(\beta_f, E_f, t) = E_0^2 \frac{\pi}{2} |\langle \varphi_{\beta_f E_f} | \hat{x} | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta_f, E_f) \quad (1.1.48)$$

et est plus connue sous le nom de règle d'or de Fermi.

1. L'espace des états du continuum est doublement dégénéré à 1D et infiniment dégénéré à 2 et 3D.



1.1.4 Ionisation au-dessus du seuil

À de plus fortes intensités, typiquement de l'ordre de 1×10^{13} à 1×10^{14} W/cm², et pour les basse fréquences du visible, autour de l'infra-rouge, les conditions requises à l'utilisation de la théorie des perturbations pourraient ne pas être remplies. À ces intensités, le système peut absorber un nombre plus important de photons nécessaire à l'ionisation donnant lieu à des électrons plus énergétiques. Le spectre de photoélectrons résultant de ce processus exhibera plusieurs pics, tous séparés de l'énergie du photon incident comme montré dans un exemple de spectre de photoélectrons ionisés au-dessus du seuil [ATI pour [Above Threshold Ionization](#)] **Fig. 1.2.**

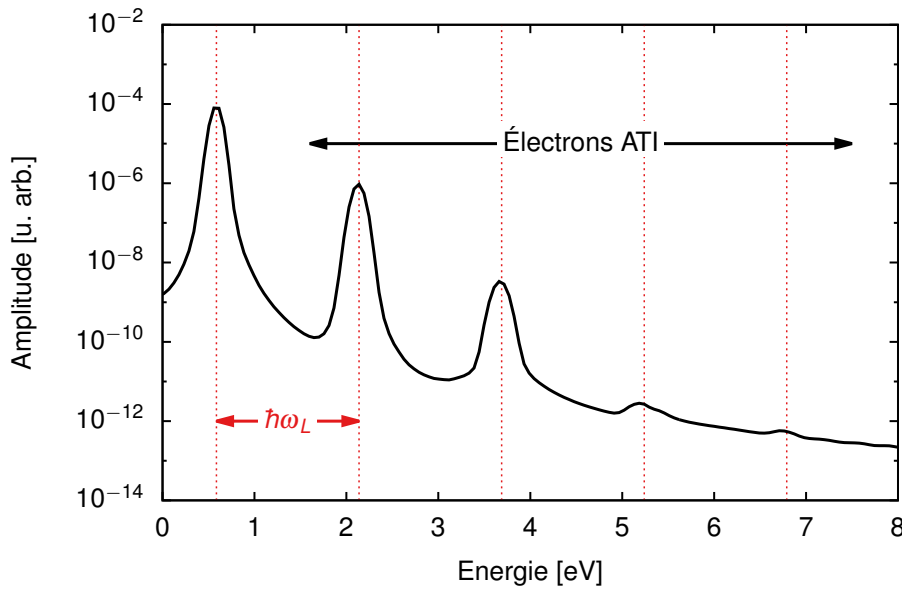


Figure 1.2 Spectre ATI obtenu par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, typique de ceux que nous verrons au **Chap. 4**. Le système est une molécule modélisant l'iodométhane (CH₃I), ionisé depuis le premier état excité par une impulsion laser infra-rouge d'une durée de 30 fs, à une intensité de 1×10^{13} W/cm² et d'énergie $\hbar\omega_L = 1.55$ eV. Les pic ATI sont séparés de l'énergie du photon incident, et leur amplitude décroît lorsque le nombre de photon augmente.

Ce phénomène d'ionisation au-dessus du seuil a été découvert par Agostini *et al.* en 1979 [11]. D'abord observé en présence d'impulsions laser de durées de l'ordre de la nanoseconde, il a ensuite été étudié avec des impulsions ne comportant que quelques cycles [45]. Ce régime d'intensité ne respecte en général pas les conditions permettant l'utilisation de la théorie des perturbations, étudier ce phénomène requiert une résolution *numérique* de l'équation de Schrödinger dépendante du temps [46].

Nous développons à la section suivante les méthodes numériques employées dans le cadre de la thèse permettant de résoudre l'ESIT et l'ESDT [Eqs. (1.1.2) et (1.1.3)] ainsi que les méthodes d'analyse des fonctions d'onde issues de la résolution de ces équations.

1.2 Méthodes numériques

La description des systèmes que nous présentons dans cette thèse fait, dans chaque cas, appel à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps. La résolution de l'**ESIT** pour un système au repos nous renseigne sur la structure de celui-ci, elle donne accès à la distribution spectrale de ses états propres ainsi qu'aux fonctions d'onde stationnaires représentant ces derniers. Dans le cas d'un continuum d'états d'énergies positives, les dynamiques de transition vers le continuum sont encodées dans la phase de ces fonctions. Nous verrons ce dernier aspect en détail au **Chap. 3**. Dans cette section, nous aborderons les diverses méthodes numériques utilisées permettant d'obtenir ces états propres à une dimension, et au-delà.

La résolution de l'**ESDT** permet d'obtenir l'évolution dans le temps du système étudié, dans la majeure partie des cas lorsque celui-ci est perturbé. Dans ces cas là, avant la perturbation, le système doit être préparé tel qu'il représente l'atome ou la molécule que nous voulons décrire au repos. Nous étudions ici des transitions induites par une perturbation laser, nous partons donc d'un état initial stationnaire qui a été obtenu préalablement. Tout au long de la propagation, nous avons accès à la fonction d'onde progressive du système, celle-ci peut faire l'objet de différentes analyses afin de tirer un maximum d'informations sur l'état considéré à un instant donné. Nous verrons que la résolution de **ESDT** peut également permettre d'obtenir numériquement les états propres stationnaires d'un système non-perturbé. Dans tous les cas, la méthode de résolution est la même, nous la verrons en détail par la suite ainsi que les méthodes d'analyse des fonctions d'onde.

1.2.1 Discrétisations

L'équation de Schrödinger, qu'elle soit dépendante ou indépendante du temps [**Eqs. (1.1.2) et (1.1.3)**], est résolue numériquement. Ceci implique que l'espace et le temps soient décrits de manière discrète. Les systèmes que l'on étudie seront donc définis sur une grille spatiale et une grille temporelle pour l'étude de l'évolution dans le temps du système. Ainsi, une variable continue x sera décrite par un ensemble discret de N_x points $\{x_0, x_1, \dots, x_{N_x}\}$ tel que

$$x_{n+1} = x_n + h, \quad (1.2.1)$$

où l'on note h le pas de la grille. Ces coordonnées étant mathématiquement continues, le pas d'une grille, c'est-à-dire l'espacement entre chaque point, doit être le plus petit possible. Nous verrons par la suite au **Chap. 2** qu'il est important que la taille du pas soit assez petite pour assurer la convergence des calculs.



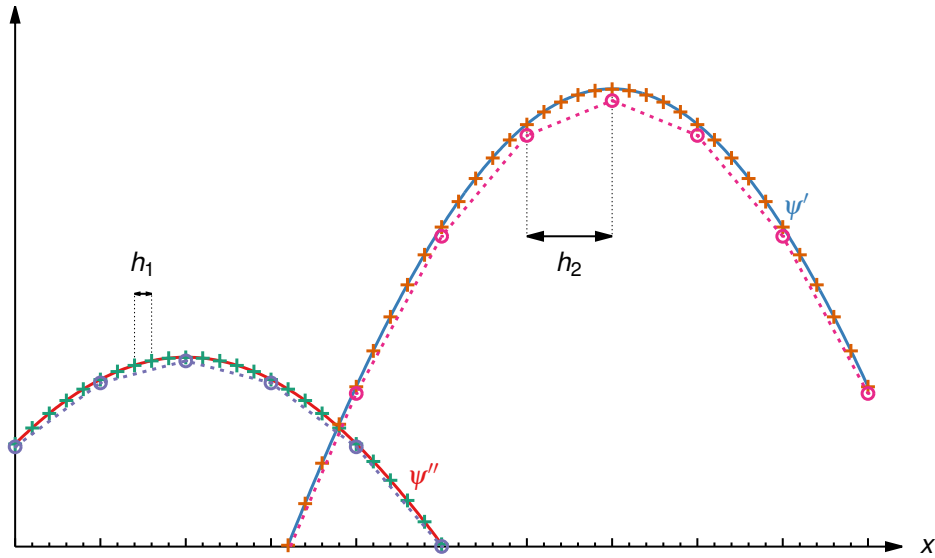


Figure 1.3 Conséquences du choix de la taille du pas sur la justesse des approximations dans l'exemple du calcul approché des dérivées première et seconde de la fonction $\psi(x) = \cos(x)$. Les fonctions exactes apparaissent en traits pleins tandis que les valeurs approchées sont indiquées par des (+) lorsque le pas est h_1 et des (o) pour h_2 , avec $h_1 < h_2$.

En règle générale, la convergence d'un calcul ne peut être assurée si et seulement si :

$$h \ll 1. \quad (1.2.2)$$

La condition (1.2.2) assure également l'utilisation correcte de divers développements de Taylor et diverses approximations, que nous verrons au **Chap. 2**, et qui sont justes uniquement sous cette condition. Si nous voulons par exemple calculer les dérivées première et seconde d'une fonction $\psi(x)$ quelconque au point x , nous recourons souvent au développement de Taylor de la fonction autour de ce point donnant les différences finies :

$$\begin{aligned} \psi'(x) &\approx \frac{\psi(x+h) - \psi(x-h)}{2h} \\ \psi''(x) &\approx \frac{\psi(x+h) - 2\psi(x) + \psi(x-h)}{h^2}. \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

La **Fig. 1.3** montre un exemple de calcul des dérivées première et seconde par différences finies [Eq. (1.2.3)] pour deux pas différents, $h_1 < h_2$. Nous voyons qu'en choisissant un pas trop grand, nous ne retrouvons pas la fonction exacte. Pour un plus petit pas en revanche, l'approximation est bonne.

La discrétisation (1.2.1) appliquée ici à la variable x s'étend aussi bien à la variable t correspondant au temps, mais également aux autres variables spatiales dans les études à plusieurs

dimensions que nous verrons par la suite.

1.2.2 Description des systèmes

Dans le cadre de l'étude des dynamiques de photoémission abordées dans cette thèse, les électrons ionisés sont supposés issus de la couche de valence des systèmes considérés, soit un potentiel d'ionisation I_p de l'ordre d'une dizaine d'eV. Nous négligeons également la corrélation entre électrons et traitons le cas d'un seul électron actif. Celui-ci ressent un potentiel moyen engendré par le noyau et les éventuels électrons non-ionisés. Nous nous plaçons aussi dans l'approximation de Born-Oppenheimer où le mouvement des noyaux, dont la masse est grande devant celles des électrons, peut être négligé comparé à celui des électrons.

Atome à 1D

À 1D, l'interaction entre l'électron et le noyau est représentée par un potentiel se comportant comme $-1/|x|$. Ce potentiel, en plus de présenter une singularité en $x = 0$, donne naissance à un état fondamental d'énergie infinie en valeur absolue et qui n'est par conséquent pas physique [47]. Nous recourons donc à un potentiel coulombien régularisé, baptisé potentiel *soft Coulomb* [48], de la forme :

$$V(x) = -\frac{Z}{\sqrt{a^2 + x^2}} \quad (1.2.4)$$

où Z est la charge effective du cœur ionique ($Z = 1$ dans le cas d'une simple ionisation) et a un paramètre qui, en plus de contourner la singularité du potentiel coulombien, permet d'ajuster l'énergie d'ionisation I_p de l'atome. La Fig. 1.4a montre l'interaction électron-noyau d'un atome modélisée par ce type de potentiel.

Molécule diatomique à 1D

Dans le cas d'une molécule diatomique composée de deux atomes de masses M_1 et M_2 distant de R , l'interaction de l'électron avec le noyau est la somme de deux potentiels *soft Coulomb* centrés sur chacun des atomes. Le potentiel s'écrit dans le référentiel du centre de masse :

$$V(x) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2 + (x - R_1)^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2 + (x - R_2)^2}}, \quad (1.2.5)$$



avec a_1 et a_2 les paramètres permettant d'ajuster l'énergie d'ionisation I_p de la molécule,

$$\begin{cases} R_1 &= -R \frac{\mu}{M_1} \\ R_2 &= R \frac{\mu}{M_2} \end{cases} \quad (1.2.6)$$

les positions des atomes dans le référentiel du centre de masse et $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ la masse réduite. Un exemple de molécule hétéronucléaire est présenté **Fig. 1.4c**. Dans le cas de la simple ionisation que nous étudions, la répartition de la charge effective devra respecter $\sum_i Z_i = 1$ pour qu'asymptotiquement la charge globale vue par l'électron soit de 1. Si nous avons à faire au cas spécifique d'une molécule homonucléaire, l'expression (1.2.5) reste valable avec $M_1 = M_2$ et $Z_1 = Z_2 = Z/2$ [voir **Fig. 1.4b**].

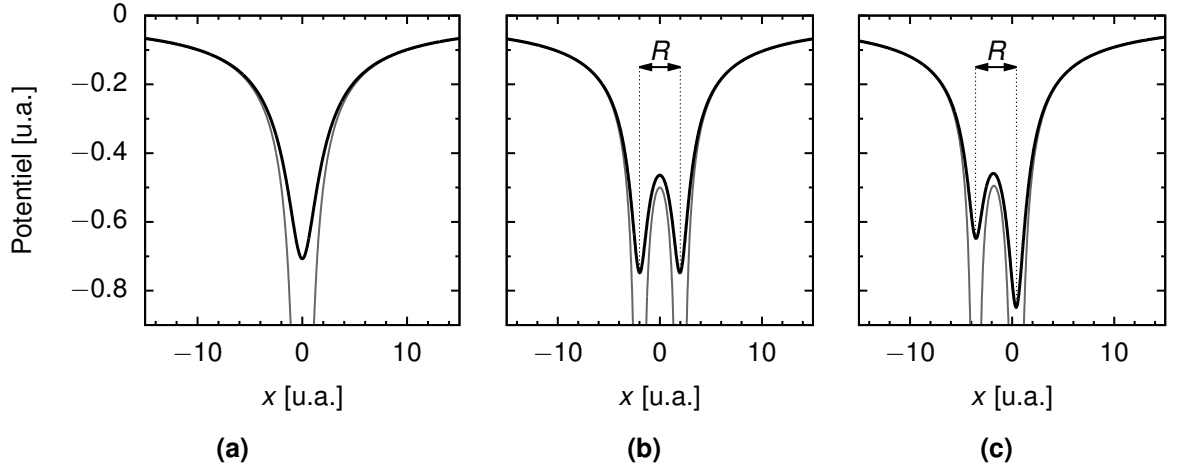


Figure 1.4 Représentation à 1D des différents potentiels utilisés. **(a)** Potentiel *soft Coulomb* atomique avec $Z = 1$ u.a., $a = \sqrt{2}$ u.a. et d' $I_p = 13.61$ eV. **(b)** Potentiel double *soft Coulomb* d'une molécule homonucléaire avec $Z = 0.5$ u.a., $R = 4$ u.a., $a_1 = a_2 = 0.8$ u.a. et d' $I_p = 14.48$ eV. **(c)** Même potentiel mais pour une molécule hétéronucléaire avec $Z_1 = 0.4$ u.a., $Z_2 = 0.6$ u.a., $M_1 = 15$ u, $M_2 = 127$ u et d' $I_p = 15.18$ eV. Dans les trois cas, le modèle *soft Coulomb* (—) est comparé au cas réel (---)

Atome et molécule diatomique à 2D

Dans le cas d'un modèle à 2 dimensions, l'atome est représenté par un potentiel central que l'on peut écrire en coordonnées polaires :

$$V(r) = -\frac{Z}{\sqrt{a^2 + r^2}}, \quad (1.2.7)$$

avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Pour une molécule diatomique, le potentiel a la forme

$$V(x, y) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2 + (x - R_1)^2 + y^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2 + (x - R_2)^2 + y^2}}, \quad (1.2.8)$$

où l'on prend l'axe x comme axe internucléaire.

1.2.3 Détermination des états liés

Comme annoncé en introduction de cette section, un des points de départ de l'étude d'un système quantique est de déterminer la distribution en énergie des états propres et leurs fonctions d'onde, valeurs et vecteurs propres du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 . Il existe plusieurs méthodes numériques permettant de les déterminer, basées sur la résolution de l'[ESIT](#) ou de l'[ESDT](#). Le point commun de ces méthodes est qu'elles imposent implicitement toutes des conditions aux limite de Dirichlet (fonction nulle en bord de boîte).

Diagonalisation du hamiltonien

Une méthode spécifique au cas 1D consiste à diagonaliser le hamiltonien non-perturbé. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer et dans le cas d'un électron actif décrit à *une dimension* celui-ci s'écrit, en unité atomique :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (1.2.9)$$

avec \hat{p} l'opérateur impulsion et $\hat{p}^2/2$ l'opérateur énergie cinétique et où l'opérateur \hat{V} représente l'interaction entre l'électron et le noyau. Nous cherchons à calculer les états propres $|\varphi_E\rangle$ d'énergie E du hamiltonien \hat{H}_0 . Pour cela, il nous faut résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}_0 |\varphi_E\rangle = E |\varphi_E\rangle, \quad (1.2.10)$$

c'est-à-dire diagonaliser le hamiltonien sur une grille. En utilisant les différences finies, l'opérateur énergie cinétique appliqué à l'état $|\varphi_E\rangle$ devient :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) \approx -\frac{\varphi_E(x_{n+1}) - 2\varphi_E(x_n) + \varphi_E(x_{n-1}))}{2h^2}. \quad (1.2.11)$$



L'opérateur énergie potentielle étant diagonal, le hamiltonien s'écrit comme la matrice $N_x \times N_x$ tridiagonale :

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{h^2} + V(x_1) & -\frac{1}{2h^2} & & & (0) \\ -\frac{1}{2h^2} & -\frac{1}{h^2} + V(x_2) & -\frac{1}{2h^2} & & \\ & -\frac{1}{2h^2} & -\frac{1}{h^2} + V(x_3) & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -\frac{1}{2h^2} \\ (0) & & & -\frac{1}{2h^2} & -\frac{1}{h^2} + V(x_{N_x}) \end{pmatrix}. \quad (1.2.12)$$

La diagonalisation de cette matrice ne trouve pas de solution analytique, nous recourrons donc à un algorithme de type QL [49] donnant une évaluation numérique précise des valeurs et vecteurs propres du système discrétisé [50]. À titre d'illustration, la **Fig. 1.5** représente les cinq premiers états propres par ordre croissant en énergie des divers systèmes mentionnés à la sous-section précédente, obtenus par diagonalisation du hamiltonien non-perturbé.

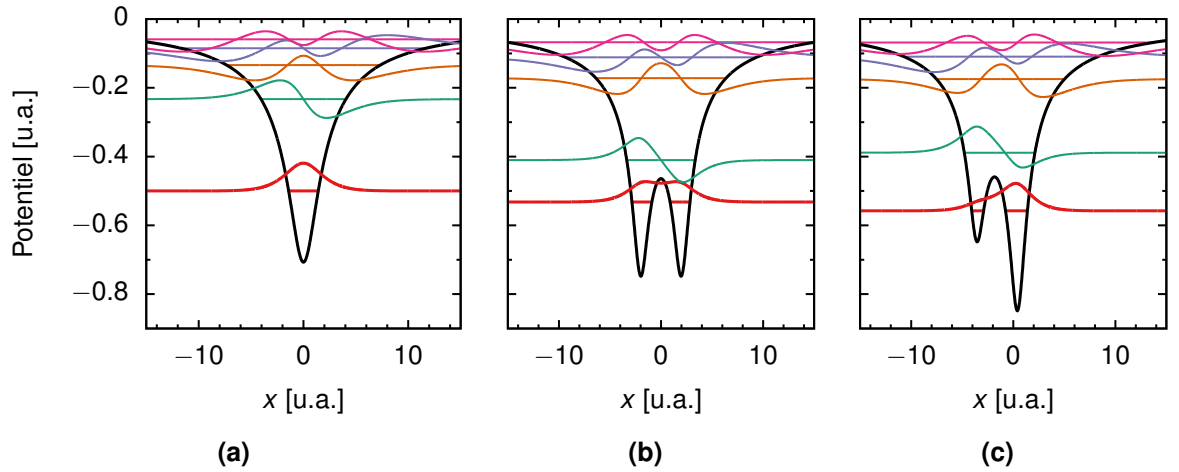


Figure 1.5 Représentation des cinq premiers états propres dans le cas (a) d'un atome, (b) d'une molécule homonucléaire, (c) d'une molécule hétéronucléaire modèle, dont les paramètres ont été donnés **Fig. 1.4**. Dans chaque cas, les états propres ont été obtenus par diagonalisation du hamiltonien non-perturbé.

L'avantage notable de cette méthode est qu'elle donne accès, en principe, à l'ensemble de la base des vecteurs propres $\{|\varphi_n\rangle\}$ du hamiltonien \hat{H}_0 discrétisé ainsi que les énergies propres E_n associées, négatives comme positives. La diagonalisation sur une grille nous donne en fait qu'une partie de ces vecteurs. En effet, la discrétisation de la coordonnée spatiale ainsi que sa taille finie nous limite qu'à un spectre fini et discrétisé en énergie. Ceci devient un problème si nous voulons accéder aux états excités proches du seuil d'ionisation ou aux états du continuum d'énergie positive, le spectre devenant (quasi) continu à ces énergies là. Cette méthode permet tout de même d'avoir une bonne estimation de la densité d'états $\rho(E)$, pourvu que le pas h

soit assez petit et le nombre de point N_x assez grand. C'est ce qui fait l'inconvénient de cette méthode : diminuer le pas et augmenter la taille de la grille font grandir le temps de calcul.

En ce qui concerne les états liés, nous ne sommes intéressés en pratique que par quelques états seulement, l'état fondamental et les premiers états excités. La recherche des états propres par cette méthode est fastidieuse puisque l'algorithme en calcule un nombre N_x . Ce nombre étant généralement compris entre 10^3 et 10^4 , les temps de calcul sont souvent longs comparés à d'autres méthodes. L'algorithme QL nous donne cependant le choix de déterminer les *énergies* propres uniquement, et les quelques *états* propres que nous cherchons peuvent être calculés autrement par des méthodes plus efficaces.

Itération inverse

Cette méthode s'utilise si on recherche un vecteur propre du hamiltonien \hat{H}_0 à une énergie propre E_n donnée. L'idée est de partir d'une estimation E de l'énergie de l'état recherché, proche de E_n à ΔE près, et d'une fonction d'essai $|\phi^{(0)}\rangle$. Cette fonction peut être choisie arbitrairement, mais, lorsque l'on traite un problème dont les symétries ont été identifiées, il est plus avantageux de choisir $|\phi^{(0)}\rangle$ en accord avec ces symétries (par exemple une fonction paire dans le cas 1D d'un potentiel symétrique si l'état recherché est l'état fondamental). Le vecteur propre est déterminé par l'itération :

$$|\phi^{(k+1)}\rangle = \frac{(\hat{H}_0 - E)^{-1}|\phi^{(k)}\rangle}{\mathcal{N}^{(k)}} \quad (1.2.13)$$

avec $\mathcal{N}^{(k)} = \sqrt{\langle \phi^{(k)} | \phi^{(k)} \rangle}$ la norme du vecteur $|\phi^{(k)}\rangle$. Cette itération converge vers le vecteur propre correspondant à la valeur propre dominante de la matrice $(\hat{H}_0 - E)^{-1}$. Les valeurs propres de cette matrice s'écrivant $(E_n - E)^{-1}$, le terme dominant est celui où E se rapproche le plus d'une énergie E_n . Les vecteurs propres de cette matrice étant les mêmes que celui du hamiltonien \hat{H}_0 , la méthode converge donc vers l'état $|\phi_n\rangle$ d'énergie E_n .

L'estimation de départ ΔE doit donc être assez petite pour qu'une seule valeur propre soit comprise dans l'intervalle. S'il en est autrement, la méthode pourrait ne pas donner le bon vecteur propre, et surtout ne pas converger. Par conséquent, cette méthode s'applique surtout pour la recherche d'états liés dont les énergies sont assez bien séparées. La méthode peut s'avérer incertaine si elle est appliquée au continuum, c'est-à-dire que l'énergie propre dont on cherche un état est positive. L'intervalle ΔE a de grande chance de comprendre plusieurs valeurs propres et la convergence vers l'état recherché n'est pas garantie.

Cette méthode peut donc s'utiliser seulement dans le cas où l'estimation de l'énergie de l'état propre recherché est bonne. En pratique, les énergies propres utilisées comme conditions initiales ont été préalablement déterminées par la diagonalisation du hamiltonien \hat{H}_0 tel



que décrit au point précédent, donnant une bonne appréciation du spectre discret en énergie du système au repos. Il suffit ensuite de quelques itérations pour avoir enfin l'état propre recherché, la méthode convergeant rapidement vers celui-ci.

Diffusion en temps imaginaire

Cette méthode est utilisée lorsque l'on recherche l'état fondamental d'un système considéré et l'énergie correspondante [51–53]. Elle se base cette fois sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (1.1.3) où l'on applique à la variable temporelle la transformation : $t \rightarrow -i\tau$, aussi appelé la rotation de Wick [54]. L'équation (1.1.3) devient une équation de diffusion :

$$-\frac{d}{d\tau}|\psi(\tau)\rangle = \hat{H}_0|\psi(\tau)\rangle, \quad (1.2.14)$$

dont les solutions sont de la forme :

$$|\psi(\tau)\rangle = e^{-\tau\hat{H}_0}|\psi_{\text{ini}}\rangle, \quad (1.2.15)$$

\hat{H}_0 étant indépendant du temps, où l'on note $|\psi_{\text{ini}}\rangle = |\psi(t=0)\rangle$ l'état initial de la propagation.

L'état initial $|\psi_{\text{ini}}\rangle$ est choisi comme pour le cas de l'itération inverse, c'est-à-dire reflétant les symétries du système le cas échéant. Cet état arbitraire se développe sur une base $\{|\varphi_n\rangle\}$ d'états propres *a priori* inconnus comme suit

$$|\psi_{\text{ini}}\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \quad c_n = \langle \varphi_n | \psi_{\text{ini}} \rangle. \quad (1.2.16)$$

Le propagateur $e^{-\tau\hat{H}_0}$ admettant les mêmes vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$ que \hat{H}_0 avec les valeurs propres $e^{-\tau E_n}$, l'évolution temporelle (1.2.14) est donnée par :

$$|\psi(\tau)\rangle = e^{-\tau\hat{H}_0}|\psi_{\text{ini}}\rangle = \sum_n e^{-\tau E_n} c_n |\varphi_n\rangle. \quad (1.2.17)$$

En faisant tendre τ vers l'infini, la somme (1.2.17) sera dominée par le terme en $e^{-\tau E_0}$ car, $\forall n > 0, E_0 < E_n$ si on se restreint au cas non-dégénéré. Nous pouvons donc écrire :

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} |\psi(\tau)\rangle = e^{-\tau E_0} c_0 |\varphi_0\rangle. \quad (1.2.18)$$

En normalisant l'état « final », nous retrouvons bien l'état fondamental du système considéré $|\varphi_0\rangle$ dont l'énergie E_0 est obtenue en évaluant $\langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle$.

Numériquement cette méthode a plusieurs avantages : elle donne un accès direct et sans équivoque à l'état fondamental du système et son énergie ; elle est basée sur les mêmes pro-

cédés utilisés pour des propagations usuelles en temps réel ; et elle converge rapidement vers l'état recherché. En réalité, cette méthode permet de déterminer un état lié $|\varphi_n\rangle$ quelconque en imposant à la fonction d'onde propagée d'être orthogonale aux fonctions d'ondes représentant les états plus bas en énergie. Mais ceci sous-entend d'avoir déterminé ces états au préalable, et l'orthogonalisation d'un nombre conséquent de fonctions est souvent source d'instabilités numériques. Dans ces travaux, la méthode de la propagation en temps imaginaire a été utilisée uniquement pour la détermination de l'état fondamental.

La **Fig. 1.6** illustre la « vitesse » de convergence de la méthode appliquée au cas simple d'un atome modèle. Pour mesurer avec quelle rapidité la méthode converge, le recouvrement entre la fonction à l'itération k et à l'itération $k - 1$ est calculé. Pour la diffusion en temps imaginaire, nous calculons $\langle \psi(t_{k-1}) | \psi(t_k) \rangle$. Elle est comparée à la méthode de l'itération inverse, où la convergence correspond au terme $\langle \phi^{(k-1)} | \phi^{(k)} \rangle$. Nous voyons que cette dernière converge beaucoup plus rapidement que la diffusion en temps imaginaire. Nous rappelons néanmoins qu'une telle rapidité de convergence vient du fait qu'il faut connaître une bonne estimation de l'énergie de l'état recherché. Dans la diffusion en temps imaginaire, aucune contrainte initiale n'est nécessaire, en revanche, la recherche d'états excités peut s'avérer fastidieuse. Chaque méthode est donc à employer selon ce que l'on cherche à calculer.

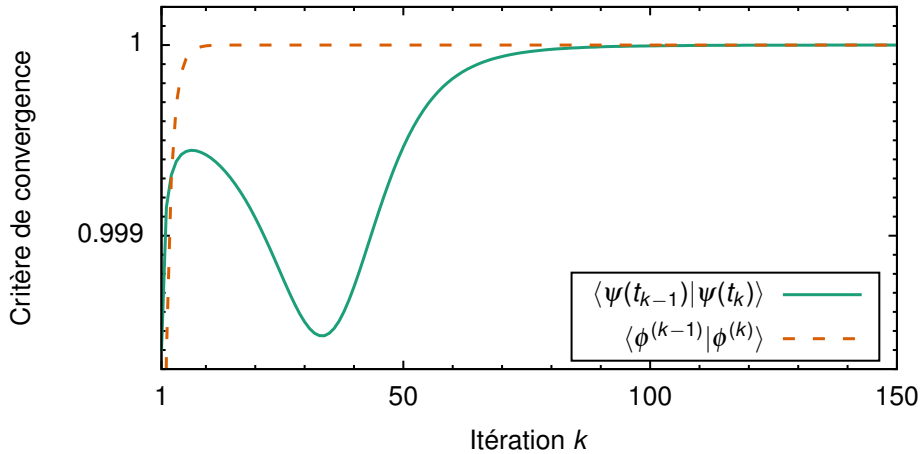


Figure 1.6 Vitesse de convergence des méthodes de détermination de l'état fondamental. Ici, le programme a été testé sur un système modèle d'atome représenté par un potentiel *soft Coulomb* [Eq. (1.2.4) avec $a = \sqrt{2}$]. La méthode de l'itération inverse (---) converge vers l'état fondamental en une dizaine d'itérations tandis que pour la propagation en temps imaginaire (—) la convergence est atteinte à partir de 100 itérations. Dans les deux cas, la fonction d'essai est une gaussienne centrée en 0, de largeur 4 u.a. et le pas de temps Δt vaut 0.1 u.a.



1.2.4 États stationnaire du continuum

Les méthodes présentées jusque-là permettent de déterminer les états propres du hamiltonien décrivant le système ainsi que leurs énergies, particulièrement adaptées aux états liés d'énergies négatives. Les fonctions d'onde représentant ces états sont toutes de carré sommable et tendent vers 0 asymptotiquement, rendant triviales les conditions à imposer à ces fonctions. Lorsqu'il s'agit de décrire le continuum, c'est-à-dire déterminer les états propres du hamiltonien, solution de l'ESIT à une énergie positive, appliquer ces méthodes peut s'avérer laborieux puisque les fonctions d'onde les représentant n'admettent pas les mêmes conditions asymptotique que pour les états liés. De plus, nous avons vu que la discrétisation du hamiltonien avait pour conséquence de discrétiser la densité d'état, ce qui n'est pas un problème pour le spectre des états liés – celui-ci étant en théorie discret également – mais peut le devenir pour les états du continuum dont le spectre est continu. Par conséquent, les états du continuum sont calculés en traitant l'ESIT comme un problème aux conditions initiales, autrement dit en l'écrivant sous forme d'une équation différentielle d'ordre 2 qui, en représentation position et dans un exemple radial, est donnée par

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\psi(r) &= E\psi(r) \\ \Rightarrow \psi''(r) + 2[E - V(r)]\psi(r) &= 0.\end{aligned}\tag{1.2.19}$$

Nous pouvons ainsi utiliser un algorithme de résolution d'équation différentielle à l'aide de conditions initiales sur la fonction $\psi(r)$ ou sa dérivée que nous connaissons *a priori*, nous savons par exemple qu'elle s'annule à l'origine.

Nous ne rentrerons pas plus dans les détails à ce stade, l'étude de la description du continuum étant étudiée dans les **Chaps. 2 et 3**. Le **Chap. 2** est une étude à part entière de la résolution numérique de l'ESIT appliquée aux états du continuum. Dans le **Chap. 3** nous nous intéressons à la description du continuum pour une transition donnée, à travers le concept de la fonction d'onde sélectionnée.

Orthonormalisation des fonctions d'onde du continuum

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'espace des états du continuum est dégénéré : à une énergie $E > 0$ correspondent plusieurs solutions normées à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ces solutions peuvent s'écrire dans une base orthonormée d'états quelconque du continuum $\{|\varphi_{E,v}\rangle\}$ à l'énergie E tel que :

$$|\Psi_E\rangle = \sum_v \langle \varphi_{E,v} | \Psi_E \rangle |\varphi_{E,v}\rangle.\tag{1.2.20}$$

Cette base n'est *a priori* pas connue, il faut donc la calculer préalablement à la construction de la fonction d'onde particulière $|\Psi_E\rangle$ que l'on recherche.

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger ne donne pas directement la base $\{|\phi_{E,v}\rangle\}$ que l'on recherche pour décrire $|\psi_E\rangle$, mais une base non-orthogonale et non-normalisée de fonction d'onde du continuum $\{|\phi_{E,v}\rangle\}$ qui dépend des conditions initiales que l'on impose et qui est arbitraire. La méthode d'orthonormalisation de Gram-Schmidt [55] permet de construire une base orthonormée à partir d'une base arbitraire. L'orthonormalisation est décrite ici en deux temps : d'abord l'orthogonalisation de la base $\{|\phi_{E,v}\rangle\}$ donnant la base orthogonale $\{|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle\}$; puis la normalisation de cette dernière pour finalement trouver $\{|\phi_{E,v}\rangle\}$.

Orthogonalisation Nous commençons par définir l'opérateur de projection sur un vecteur $|\tilde{\phi}_{E,i}\rangle$ de la base orthogonale comme :

$$\mathbb{P}_i = \frac{|\tilde{\phi}_{E,i}\rangle\langle\tilde{\phi}_{E,i}|}{\langle\tilde{\phi}_{E,i}|\tilde{\phi}_{E,i}\rangle}. \quad (1.2.21)$$

Notons $|\tilde{\phi}_{E,1}\rangle = |\phi_{E,1}\rangle$ le vecteur de départ de l'orthonormalisation. Appliquons le projecteur (1.2.21) sur un autre vecteur $|\phi_{E,2}\rangle$ de la base arbitraire :

$$\mathbb{P}_1|\phi_{E,2}\rangle = \frac{\langle\tilde{\phi}_{E,1}|\phi_{E,2}\rangle}{\langle\tilde{\phi}_{E,1}|\tilde{\phi}_{E,1}\rangle}|\tilde{\phi}_{E,1}\rangle. \quad (1.2.22)$$

Le nouveau vecteur $|\tilde{\phi}_{E,2}\rangle$ orthogonal à $|\tilde{\phi}_{E,1}\rangle$ est obtenu en retranchant cette projection au vecteur $|\phi_{E,2}\rangle$:

$$|\tilde{\phi}_{E,2}\rangle = (\mathbb{1} - \mathbb{P}_1)|\phi_{E,2}\rangle. \quad (1.2.23)$$

Le vecteur $|\tilde{\phi}_{E,2}\rangle$ est bien orthogonal à $|\tilde{\phi}_{E,1}\rangle$, le produit scalaire $\langle\tilde{\phi}_{E,1}|\tilde{\phi}_{E,2}\rangle$ est nul.

Un même raisonnement nous amène à un troisième vecteur orthogonal $|\tilde{\phi}_{E,3}\rangle$:

$$|\tilde{\phi}_{E,3}\rangle = (\mathbb{1} - \mathbb{P}_1 - \mathbb{P}_2)|\phi_{E,3}\rangle, \quad (1.2.24)$$

puis pour un vecteur $|\phi_{E,v}\rangle$ quelconque de la base arbitraire :

$$|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle = \left(\mathbb{1} - \sum_{i=1}^{v-1} \mathbb{P}_i \right) |\phi_{E,v}\rangle, \quad (1.2.25)$$

nous donnant la base orthogonale $\{|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle\}$ non normée.

Normalisation La résolution numérique de l'Eq. (1.2.19) par une quelconque méthode procure *a priori* des fonctions d'onde de norme arbitraire. Chaque vecteur de la base $\{|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle\}$



peut être normé tels que les vecteurs

$$|\varphi_{E,v}\rangle = \frac{|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle}{\sqrt{\langle \tilde{\phi}_{E,v} | \tilde{\phi}_{E,v} \rangle}} \quad (1.2.26)$$

donnent finalement la base orthonormée $\{|\varphi_{E,v}\rangle\}$ pouvant définir les états du continuum.

Les fonction d'onde du continuum de la base $\{|\tilde{\phi}_{E,v}\rangle\}$ à l'énergie E sont des fonctions qui oscillent à la période $2\pi/\sqrt{2E}$. Ce type de fonction n'étant pas de carré sommable, l'intégrale

$$\int dr |\tilde{\phi}_{E,v}(r)|^2, \quad (1.2.27)$$

décrivant le produit scalaire en représentation position où $\tilde{\phi}_{E,v}(r) = \langle r | \tilde{\phi}_{E,v} \rangle$, ne peut pas être définie. Une solution consiste à multiplier le module au carré de la fonction d'onde par une fonction gaussienne très étendue, l'intégrale devient :

$$\langle \tilde{\phi}_{E,v} | \tilde{\phi}_{E,v} \rangle = \lim_{\kappa \rightarrow 0} \int dr |\tilde{\phi}_{E,v}(r)|^2 e^{-\kappa r^2}, \quad (1.2.28)$$

où κ est un paramètre qui, en pratique, doit être très inférieur à la période d'oscillation de la fonction d'onde pour ne pas l'altérer dans la région d'intérêt. La figure **Fig. 1.7** illustre un exemple d'application de ce masque. À noter que ce masque peut également être utilisé lors du calcul des intégrales de recouvrement entre deux fonctions d'onde différentes.

L'avantage de cette méthode est que la normalisation s'effectue de manière directe, la convergence de l'intégrale (1.2.28) étant assurée par le masque gaussien. L'inconvénient est qu'elle implique de connaître la fonction d'onde sur une très large grille, au-delà même d'une limite à partir de laquelle nous la considérons être dans la région asymptotique. Une autre méthode de normalisation existe, la méthode de Strömberg. Cette méthode est moins directe puisqu'elle nécessite des étapes intermédiaires, mais elle peut être appliquée aux fonctions d'onde calculées sur une grille de taille raisonnable. Le développement détaillé de la méthode est présenté **Ann. A**.

Calcul des déphasages « courte portée »

Nous verrons au **Chap. 3** l'importance de calculer le déphasage entre les fonctions d'onde du continuum auxquelles on s'intéresse et une fonction de référence. Cette grandeur nous apporte une information quant à la dynamique d'ionisation sous-jacente qui a amené le système dans cet état du continuum. Nous présentons ici une méthode permettant de calculer ce déphasage de façon systématique.

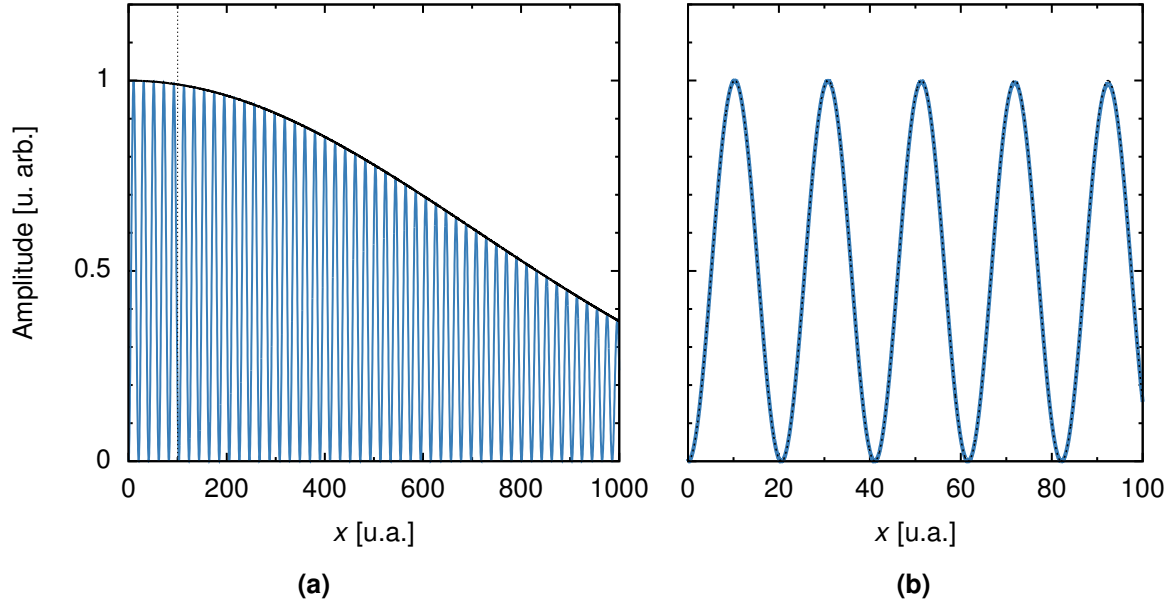


Figure 1.7 Illustration de l'application du masque gaussien (—) avec $\kappa = 1 \times 10^{-6}$ sur le module carré de la fonction d'onde d'une particule libre à une énergie $E = 0.01$ u.a. (—). La zone de l'espace où la physique nous intéresse est délimitée en pointillés en (a). Cette zone est agrandie en (b) où la fonction sans masque (- - -) y est superposée.

Pour cela, on considère une fonction de r , oscillante et réelle,

$$f(r) = A \sin \theta(r) \quad (1.2.29)$$

dont on veut connaître le déphasage

$$\eta = \theta(r) - \theta_0(r) \quad (1.2.30)$$

par rapport à une onde de référence

$$g(r) = B \sin \theta_0(r) \quad (1.2.31)$$

aussi réelle. On considère ici un déphasage indépendant de r , tel le déphasage « courte portée » imprimé dans le comportement asymptotique des ondes de diffusion d'un photoélectron par l'ion parent.

L'introduction de la fonction complémentaire

$$h(r) = B \cos \theta_0(r) \quad (1.2.32)$$



permet de développer $f(r)$ sous la forme

$$f(r) = \frac{A}{B} (\cos \eta \times g(r) + \sin \eta \times h(r)). \quad (1.2.33)$$

La détermination de η s'obtient alors en projetant $f(r)$ sur les fonctions de base $g(r)$ et $h(r)$ respectivement. Ceci peut être réalisé à l'aide du Wronskien,

$$W[u;v]|_r = u(r)v'(r) - u'(r)v(r) \quad (1.2.34)$$

qui vérifie notamment $W[u;v]|_r = -W[v;u]|_r$ et $W[u;u]|_r = 0$ en tout r . On se trouve ainsi avec

$$W[f;g]|_r = \frac{A}{B} \sin \eta \times W[h;g]|_r \quad (1.2.35)$$

$$W[f;h]|_r = \frac{A}{B} \cos \eta \times W[g;h]|_r \quad (1.2.36)$$

ce qui donne

$$\eta = -\arctan \frac{W[f;g]|_r}{W[f;h]|_r} \quad (1.2.37)$$

indépendamment du point r auquel les Wronskiens sont évalués. Le résultat reste naturellement valide si on permute les fonctions sin et cos dans les définitions initiales de f , g et h .

Cette méthode impose de choisir des fonctions de références qui se comportent comme le sinus et le cosinus d'un même argument $\theta_0(r)$. Dans le cas, par exemple, d'un potentiel courte portée, il est d'usage de choisir une particule libre comme référence, où $\theta_0(r) = kr$. Dans le cas d'un potentiel longue portée, les fonctions de référence sont les fonction coulombiennes définies au **Chap. 2**, particulièrement adaptées aux problèmes d'ionisation, la queue coulombienne du potentiel ayant un caractère universel dans les atomes et molécules.

1.2.5 Évolution temporelle des systèmes perturbés

Les méthodes que nous avons exposées jusqu'ici permettent de décrire le système au repos, c'est-à-dire sans interaction avec l'extérieur. C'est une fois que nous obtenons cette description qu'il est possible d'étudier le système sous l'effet d'une interaction, en l'occurrence d'une perturbation laser. Un état lié donné constitue la condition initiale de l'étude de l'évolution du système en présence d'un champ laser susceptible d'interagir avec celui-ci.

L'évolution dans le temps $|\psi(t)\rangle$ d'un système soumis à une perturbation $\hat{w}_L(t)$ dépendante du temps est régie par l'**ESDT** [Eq. (1.1.3)]. Sous l'effet de la perturbation, le système est

susceptible d'être ionisé, rendant ainsi les électrons libres de se propager dans tout l'espace. La résolution numérique de l'ESDT revient donc à propager un paquet d'ondes dans l'espace et le temps, tout en vérifiant que sa norme

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (1.2.38)$$

où $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$, est conservée au cours du temps, le hamiltonien étant un opérateur hermitique.

Propagation à une dimension

À 1D, le hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 tel que décrit à l'Eq. (1.2.12) est tridiagonal. Dans le cadre de notre étude, la perturbation représente l'interaction avec un laser donnée aux Eqs. (1.1.8) et (1.1.9) selon la jauge utilisée. À 1D, la matrice \hat{w}_L est diagonale en jauge longueur et tridiagonale en jauge vitesse. Le hamiltonien perturbé est représentée par la matrice tridiagonale :

$$\hat{H}(t) = \begin{pmatrix} a(x_1, t) & b_+(t) & & & (0) \\ b_-(t) & a(x_2, t) & b_+(t) & & \\ & b_-(t) & a(x_3, t) & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & b_+(t) \\ (0) & & & b_-(t) & a(x_{N_x}, t) \end{pmatrix} \quad (1.2.39)$$

où en jauge longueur :

$$\begin{cases} a(x_n, t) = -\frac{1}{h^2} + V(x_1) + E_L(t)x \\ b_+(t) = b_-(t) = -\frac{1}{2h^2} \end{cases} \quad (1.2.40)$$

et en jauge vitesse :

$$\begin{cases} a(x_n, t) = -\frac{1}{h^2} + V(x_1) \\ b_+(t) = -\frac{1}{2h^2} - i\frac{A_L(t)}{2h} \\ b_-(t) = -\frac{1}{2h^2} + i\frac{A_L(t)}{2h} \end{cases} \quad (1.2.41)$$

L'équation (1.1.3) est résolue sur une grille en temps. À l'instar de la grille spatiale, le temps est discrétisé en considérant N_t point espacés de l'incrément Δt tel que :

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t. \quad (1.2.42)$$

Nous partons d'une méthode itérative où l'équation différentielle est intégrée pas à pas par la



réurrence :

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = \hat{U}(t, t + \Delta t)|\psi(t)\rangle \quad (1.2.43)$$

faisant intervenir le propagateur :

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = \exp \left[-i \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(\tau) d\tau \right]. \quad (1.2.44)$$

Pour un pas Δt suffisamment petit, l'intégrale au sein de l'exponentielle peut être approchée comme :

$$\int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(\tau) d\tau = \hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t + O(\Delta t^3), \quad (1.2.45)$$

où l'évaluation au point intermédiaire $\Delta t/2$ nous assure une erreur en Δt^3 . En utilisant cette dernière expression dans l'Eq. (1.2.44) et en faisant un développement de Taylor à l'ordre 1 de l'exponentielle, le propagateur devient :

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t + \Delta t) &= \mathbb{1} - i\hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t + O(\Delta t^3) \\ &= \hat{U}_{\text{ap}}(t, t + \Delta t) + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (1.2.46)$$

Utiliser le propagateur approché $\hat{U}_{\text{ap}}(t, t + \Delta t)$, c'est-à-dire négliger le terme $O(\Delta t^3)$, ferait en pratique diverger la solution puisqu'il ne conserve pas la norme contrairement au propagateur exact. Il suffit pour s'en convaincre de calculer le produit scalaire de la fonction d'onde au temps $t + \Delta t$:

$$\langle \psi(t + \Delta t) | \psi(t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{U}_{\text{ap}}^\dagger \hat{U}_{\text{ap}} | \psi(t) \rangle, \quad (1.2.47)$$

où

$$\hat{U}_{\text{ap}}^\dagger \hat{U}_{\text{ap}} = \mathbb{1} + \hat{H}^2 \Delta t^2, \quad (1.2.48)$$

faisant du propagateur \hat{U}_{ap} un opérateur non-unitaire entraînant une variation non-physique de la norme et des instabilités numériques.

Afin de palier ce problème, nous employons le propagateur de Crank-Nicolson [56] :

$$\hat{U}_{\text{CN}}(t, t + \Delta t) = \left[\mathbb{1} + i\hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} \right]^{-1} \left[\mathbb{1} - i\hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} \right], \quad (1.2.49)$$

qui a le double avantage d'être un opérateur unitaire, et dont l'erreur est en Δt^3 .

Connaissant la fonction d'onde au temps t , le pas de temps suivant est finalement donné par :

$$\underbrace{\left[\mathbb{1} + i\hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} \right]}_A |\psi(t + \Delta t)\rangle = \underbrace{\left[\mathbb{1} - i\hat{H} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \frac{\Delta t}{2} \right]}_B |\psi(t)\rangle. \quad (1.2.50)$$

La propagation sur chaque pas de temps Δt est donc constituée de deux étapes : la multiplication du vecteur $|\psi(t)\rangle$ par la matrice B du membre de droite ; l'inversion de la matrice A du membre de gauche donnant enfin la fonction d'onde au pas de temps suivant. La matrice à inverser étant tridiagonale, cette opération s'effectue sans grande difficulté grâce à l'algorithme de Thomas, qui applique aux matrices tridiagonales la méthode du pivot de Gauss.

Propagation à deux dimensions

Dans le cas d'une propagation à 2D, le hamiltonien $\hat{H}(t)$ n'est pas tridiagonal. Par conséquent, la méthode de Crank-Nicolson que nous venons de décrire n'est plus adaptée. Nous utilisons à 2D un propagateur de type *split operator* basée sur la décomposition du hamiltonien en deux termes : l'opérateur énergie cinétique \hat{T} diagonal en représentation \mathbf{p} , et l'opérateur énergie potentielle \hat{V} diagonal en représentation \mathbf{r} . Une première méthode consiste à *séparer* le propagateur (1.2.44) comme suit :

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \simeq e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t}. \quad (1.2.51)$$

Toutefois, les opérateurs \hat{T} et \hat{V} ne commutent pas, on peut montrer que l'erreur est proportionnelle à Δt^2 . Une deuxième méthode consiste à développer le propagateur comme

$$e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t} \simeq e^{-i\hat{V}\Delta t/2} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t/2}, \quad (1.2.52)$$

où cette fois l'erreur est proportionnelle à Δt^3 . La récurrence (1.2.43) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} |\psi(t + \Delta t)\rangle &= e^{-i\hat{V}\Delta t/2} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t/2} |\psi(t)\rangle \\ &= \hat{U}_{\mathbf{r}} \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \hat{U}_{\mathbf{p}}(\Delta t) \hat{U}_{\mathbf{r}} \left(\frac{\Delta t}{2} \right) |\psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (1.2.53)$$

Il est commode d'appliquer les opérateurs $\hat{U}_{\mathbf{p}}$ et $\hat{U}_{\mathbf{r}}$ dans les espaces où ils y sont diagonaux, afin que l'application de l'opérateur à la fonction d'onde se résume à une simple multiplication. Si on note $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$ la fonction d'onde en représentation \mathbf{r} , alors il convient de changer d'espace lors de l'application de $\hat{U}_{\mathbf{p}}$ grâce à une transformée de Fourier, puis de revenir dans l'espace d'origine pour la deuxième application de $\hat{U}_{\mathbf{r}}$. En représentation position



l'Eq. (1.2.53) devient :

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \hat{U}_{\mathbf{r}} T F^{-1} [\hat{U}_{\mathbf{p}} T F [\hat{U}_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t)]] . \quad (1.2.54)$$

Les transformées de Fourier numériques peuvent être calculées efficacement par l'algorithme FFT implémenté dans la librairie [Fastest Fourier Transform in the West \(FFTW\)](#) [57].

1.2.6 Analyse du paquet d'ondes propagé

La fonction d'onde décrivant le système au court du temps encode toute l'information sur son état. Nous pouvons, à partir de cette fonction, calculer un certain nombre de grandeurs physiques.

Populations

Comme vu à la sous-section (1.1.3), la probabilité $\mathcal{P}_n(t)$ de trouver, à un instant t , l'état propagé $|\psi(t)\rangle$ dans un état propre $|\varphi_n\rangle$ du hamiltonien non-perturbé \hat{H}_0 est donnée par

$$\mathcal{P}_n(t) = |\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle|^2 . \quad (1.2.55)$$

Nous avons ainsi accès à tout instant à la dynamique de population des états propres $|\varphi_n\rangle$ du système. Nous montrons **Fig. 1.8a** comment évolue la population des deux premiers états liés dans le cas de l'excitation résonante d'un atome modélisé par un potentiel *soft Coulomb* [Eq. (1.2.4)]. Nous voyons que la population \mathcal{P}_0 de l'état fondamental diminue au profit de celle du premier état excité \mathcal{P}_1 , le photon ayant une énergie correspondant à l'écart énergétique des deux niveaux.

Dans le cas de l'ionisation, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon est supérieure au potentiel d'ionisation I_p , la probabilité d'ionisation $\mathcal{P}_{\text{ion}}(t)$ peut être déterminée à tout instant par :

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}(t) = 1 - \mathcal{P}_{\text{lié}}(t), \quad (1.2.56)$$

où $\mathcal{P}_{\text{lié}}(t)$ est la probabilité de trouver $|\psi\rangle$ dans tout état lié d'énergie négative. Si l'ionisation se produit suffisamment loin du seuil, la probabilité (1.2.56) peut être approchée par :

$$\mathcal{P}_{\text{ion}} \simeq 1 - \mathcal{P}_0, \quad (1.2.57)$$

c'est-à-dire qu'on néglige tout processus d'excitation vers un état lié. Cette dernière quantité est représentée **Fig. 1.8b** lors de l'ionisation du même atome.

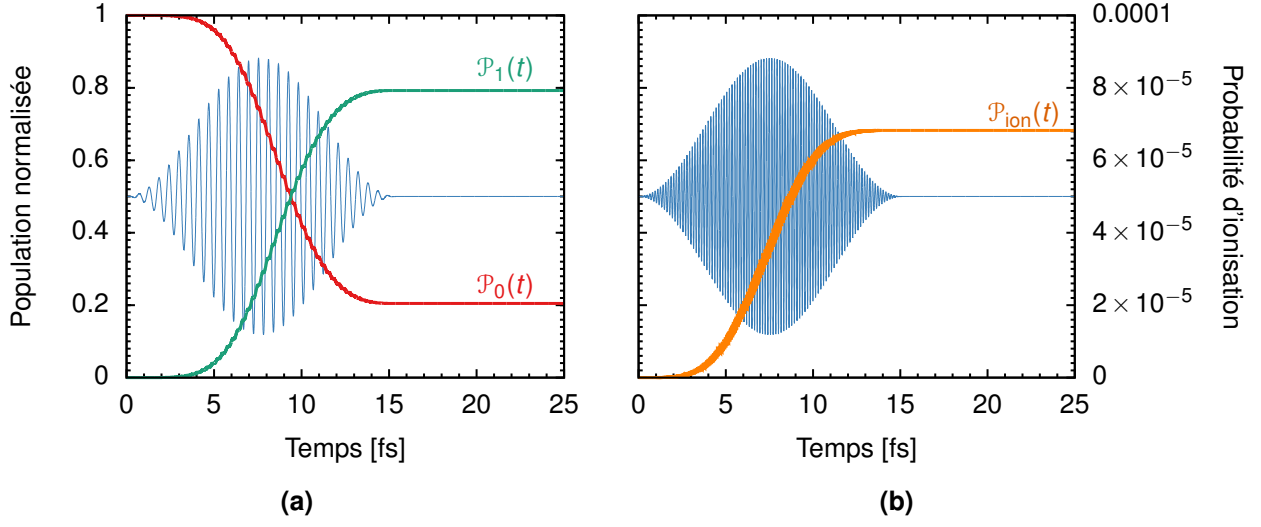


Figure 1.8 Dynamique de population dans un atome modélisé par un potentiel *soft Coulomb* à 1D avec $a = \sqrt{2}$. Les énergies des deux premiers niveaux sont calculées respectivement à -13.6 et -6.3 eV. **(a)** Excitation résonante de l'atome à une énergie de photon $\hbar\omega_L = 6.3$ eV, soit l'écart en énergie des deux niveaux. **(b)** Ionisation de l'atome à une énergie de photon $\hbar\omega'_L = 27.2$ eV. Dans les deux cas l'impulsion laser a une durée totale de 15 fs et une intensité $I_L = 1 \times 10^{12}$ W/cm².

Spectre d'électrons

Lorsqu'un système a été perturbé, il est possible d'accéder à la distribution spectrale de sa fonction d'onde à la fin de la perturbation. Le spectre d'électrons de la fonction d'onde finale est une quantité importante dans l'interprétation du phénomène de photoionisation comme nous le verrons au **Chap. 4**. Diverses méthodes numériques existent et permettent de déterminer le spectre d'électrons, comme passer par la transformée de Fourier par exemple. Nous utilisons dans cette thèse la méthode de l'« opérateur fenêtre », ou *window operator* [58], s'avérant la plus efficace.

L'opérateur fenêtre agit sur la fonction d'onde comme un filtre spectral centré sur l'énergie $E \pm \gamma$ défini par :

$$\hat{W}(E, n, \gamma) = \frac{\gamma^{2n}}{(\hat{H}_0 - E)^{2n} + \gamma^{2n}}. \quad (1.2.58)$$

Une fois le filtre appliqué, la fonction d'onde est composée uniquement de la partie possédant les énergies comprises dans la fenêtre large de 2γ . Les éléments de la matrice \hat{W} donne une évaluation de la probabilité $\mathcal{P}_\gamma(E)$ de trouver un électron dans un état de la fenêtre en énergie :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_\gamma(E) &= \langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \\ &= \sum_n |\langle \psi | \phi_n \rangle|^2 \left(\frac{\gamma^{2n}}{(E_n - E)^{2n} + \gamma^{2n}} \right). \end{aligned} \quad (1.2.59)$$



Le spectre d'électron est obtenu en calculant \mathcal{P}_γ pour des énergies comprises dans une gamme voulue. La gamme d'énergie peut aussi bien comprendre des énergies négatives, et nous verrons ainsi la population des états liés sur le spectre, que des énergies positives, et nous aurons la distribution spectrale des électrons ionisés.

La résolution de cette méthode est limitée par la demi-largeur γ qui ne peut pas être aussi fine qu'on le souhaite. En effet, la densité d'état d'énergies positives dans la « boîte » de simulation vaut $\Delta E = k\Delta k \approx 2\pi k/L$, où L est la taille de la grille de simulation. Il faut donc que γ soit très grand devant ΔE pour ne pas faire apparaître la discrétisation artificielle des états d'énergies positives. Notons que plus la grille de simulation est grande, meilleure est la résolution que la méthode *window* permet d'atteindre.

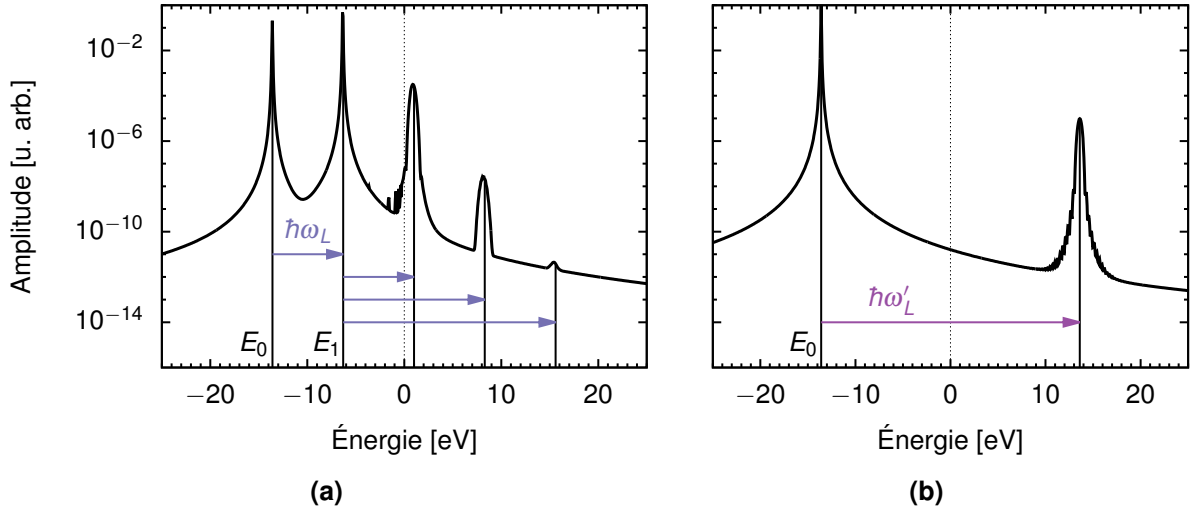


Figure 1.9 Spectres d'électrons d'un atome modélisé par un potentiel *soft Coulomb* à 1D avec $a = \sqrt{2}$. **(a)** Excitation résonante de l'atome par un photon d'énergie $\hbar\omega_L = 6.3$ eV. **(b)** Ionisation de l'atome par un photon d'énergie $\hbar\omega'_L = 27.2$ eV. Nous voyons que la fenêtre spectrale de l'opérateur *window* se reflète sur la population des états d'énergies négatives qui, idéalement, devraient apparaître sous forme de pics de Dirac.

La **Fig. 1.9** montre le spectre d'électrons de la fonction d'onde finale des deux simulations précédentes, avec en **(a)** l'excitation résonante, en **(b)** l'ionisation. Dans le cas de l'excitation, nous observons deux pics majoritaires situés aux énergies -13.6 eV et -6.3 eV, correspondant aux énergies des deux premiers états propres de l'atome modèle. Dans la zone d'énergie positive nous remarquons la présence d'au moins deux pics. Ils sont issus d'une transition depuis le premier état excité vers le continuum. En fait, nous observons ici le signe d'un processus multiphotonique : l'électron, initialement dans l'état fondamental d'énergie -13.6 eV, est promu dans le premier état excité d'énergie -6.3 eV par absorption d'un photon d'énergie 7.3 eV. Depuis ce niveau, l'électron est susceptible d'absorber un ou plusieurs photons supplémentaires, donnant naissance à des électrons ionisés d'énergies $-6.3 + 7.3 = 1$ eV, $-6.3 + 2 \times 7.3 = 8.3$

eV, nous devinons également un troisième pic à une énergie de $-6.3 + 3 \times 7.3 = 15.6$ eV.

Dans le cas de l'ionisation directe en **(b)**, nous observons un pic à -13.6 eV correspondant à l'état fondamental, et un pic dans la zone d'énergie positive correspondant aux électrons promus dans le continuum à une énergie de $-13.6 + 27.2 = 13.6$ eV.

Courant de probabilité

La méthode d'analyse des dynamiques d'ionisation dans l'approche dépendante du temps que nous verrons au **Chap. 3** repose sur des calculs de flux sortant de photoélectrons. Nous mentionnons plus tôt, dans les prémices de la sous-section **1.2.5**, que la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace était de 1 [Eq. (1.2.38)]. Nous pouvons donc associer à l'état $|\psi(t)\rangle$ une densité de probabilité :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (1.2.60)$$

telle que la probabilité $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t)$ de trouver à l'instant t la particule dans un élément de volume infinitésimal d^3r situé en \mathbf{r} vaut :

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (1.2.61)$$

La densité de probabilité est susceptible de varier au cours du temps ce qui induit, par conservation locale de la probabilité, un courant de probabilité $\mathbf{J}_0(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}_0(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.2.62)$$

Ce courant de probabilité correspond au flux traversant cette surface et est donné pour une particule libre et en unité atomique par :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_0(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2i} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= \Im \{ \psi^* \nabla \psi \}. \end{aligned} \quad (1.2.63)$$

En présence d'un champ électrique décrit en jauge vitesse, on peut montrer que le flux traversant une surface devient :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}_L |\psi|^2, \quad (1.2.64)$$

où \mathbf{A}_L est le potentiel vecteur. Dans le cas où la jauge choisie est la jauge longueur, alors l'expression (1.2.63) reste valable.



Conditions aux limites : absorption du paquet d'ondes

La propagation du paquet d'ondes est définie sur une grille spatiale finie de taille L_x , par conséquent les bords de part et d'autre de la grille sont vus comme un potentiel infini. Dans la réalité, ceci se rapproche d'un système piégé dans une boîte. Or, nous voulons modéliser des molécules en phase diluée où l'interaction électron-noyau est nulle asymptotiquement.

Dans le cas où le système est ionisé, les photoélectrons sont arrachés du noyau pour devenir libre et, moyennant une quantité non-nulle d'énergie cinétique transférée par le photon, s'éloignent du noyau à une certaine vitesse. Si ces électrons rencontrent une barrière infinie de potentiel en bord de boîte de simulation, les plus rapides seront réfléchis artificiellement, créant des interférences avec les plus lents. Ces interférences peuvent aussi revenir jusqu'au noyau et perturber les états liés. Pour éviter ce problème, nous redéfinissons des conditions aux limites adaptées. Plusieurs types de conditions existent [59–62], ici nous multiplions à chaque pas de temps la fonction d'onde par un masque « absorbant » [63] :

$$f_{\text{abs}}(x) = \begin{cases} \cos^{\gamma} \left(\frac{L_{\text{abs}} - L_x + |x|}{2L_{\text{abs}}} \pi \right) & \text{si } |x| > L_x - L_{\text{abs}} \\ 1 & \text{si } |x| \leq L_x - L_{\text{abs}} \end{cases} \quad (1.2.65)$$

où L_{abs} est la distance sur laquelle l'absorption prend effet. Cette fonction décroissante en toute fin de grille nous assure l'extinction graduelle de la fonction d'onde empêchant toute réflexion pour peu que L_{abs} soit bien choisi. La distance L_{abs} et l'exposant γ sont des paramètres qui pourront être ajustés afin d'optimiser l'effet du masque absorbant selon la taille de grille ou le pas de temps choisi pour une simulation donnée. L'application du masque se faisant à chaque pas de temps Δt , si celui est réduit de moitié, alors γ devra l'être également.

La **Fig. 1.10** illustre les conséquences de l'utilisation d'un masque absorbant lors du processus d'ionisation d'un atome modèle sur la densité de probabilité de présence de l'électron $|\psi(x, t)|^2$. En **(a)**, à un instant correspondant à la moitié de la durée de l'impulsion laser, le paquet d'ondes n'a pas atteint le bord de la boîte et la présence, ou non, d'une fonction absorbante, n'a pas d'incidence sur celui-ci. En **(b)**, à la fin de l'impulsion laser, le paquet d'ondes (—) est en partie absorbé. Sans la fonction absorbante, le paquet d'ondes (- - -) interfère avec lui-même par réflexion et perturbe le système en introduisant des artefacts modifiant l'état ionisé du système.

Taille de grille

Lorsque nous sommes intéressés par la dynamique d'ionisation, le paquet d'ondes électronique ionisé doit pouvoir évoluer « librement » (sous l'action du potentiel ionique) sur une

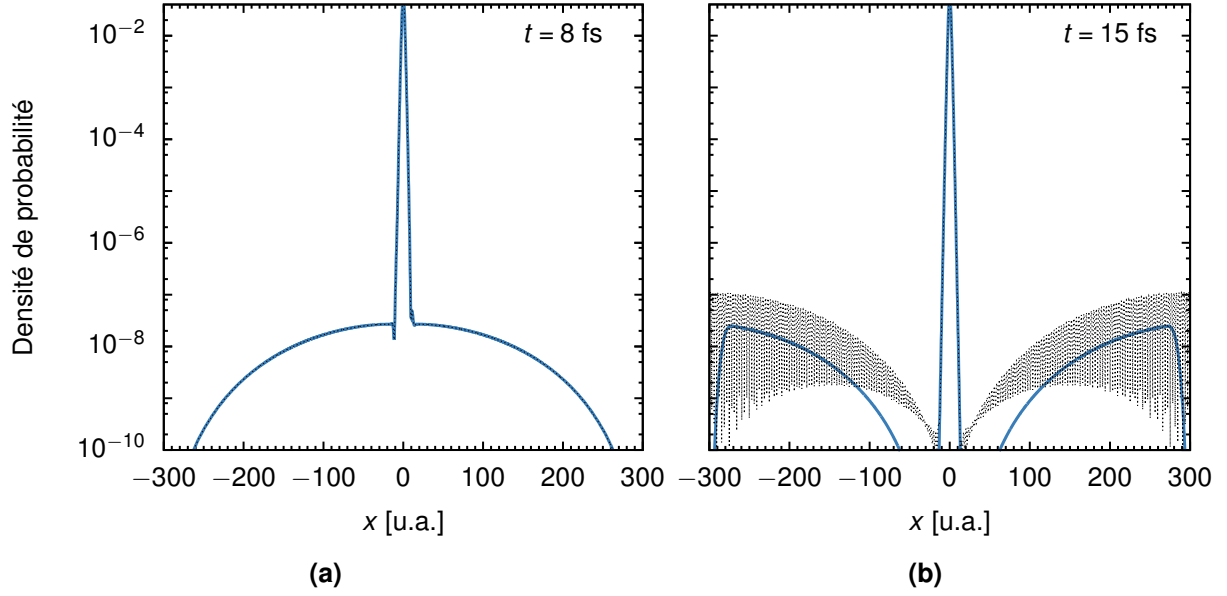


Figure 1.10 Densité de probabilité $|\psi(x, t)|^2$ d'un électron ionisé obtenue par la résolution numérique de l'ESDT dans une boîte large de 600 u.a. Le système est un atome 1D modélisé par un potentiel *soft Coulomb* ($a = \sqrt{2}$). Il est perturbé par une impulsion laser d'énergie $\hbar\omega_L = 13.6$ eV, d'intensité $I_L = 10^{12}$ W/cm², longue de $t_L = 15$ fs.

certaine distance avant d'être absorbé. Considérons le cas de l'ionisation par absorption d'un photon d'énergie ω_L . Le système étant perturbé par une impulsion laser de durée t_L et de largeur $\Delta\omega_L$, le paquet d'ondes constitué d'électrons plus ou moins rapide sera lui aussi étendu.

Nous voulons imposer des conditions sur la dimension de la grille spatiale afin que les électrons les plus rapides n'aient pas encore atteint la zone d'absorption à la fin de l'impulsion. La taille minimale de la grille avant la zone d'absorption sera donc donnée par :

$$L_{x,\min} = v_{\text{rapide}} \times \tau_L, \quad (1.2.66)$$

où v_{rapide} , la vitesse des électrons les plus rapides, s'écrit

$$v_{\text{rapide}} = \sqrt{2 \left(\omega_L + \frac{\Delta\omega_L}{2} - I_p \right)}, \quad (1.2.67)$$

avec I_p le potentiel d'ionisation du système donné.

Nous voulons à présent que les électrons les plus lents atteignent cette distance $L_{x,\min}$, c'est-à-dire continuer la propagation après la fin de l'impulsion jusqu'à un temps t_f . Ceci déterminera la durée totale t_f pendant laquelle nous devons propager le paquet d'onde. Elle est donnée par :

$$t_f = \frac{L_{x,\min}}{v_{\text{lent}}} + \tau_L, \quad (1.2.68)$$



où cette fois nous prenons en compte la vitesse des électrons lents v_{lent} qui s'écrit de manière analogue :

$$v_{\text{lent}} = \sqrt{2 \left(w_L - \frac{\Delta\omega_L}{2} - I_p \right)}. \quad (1.2.69)$$

Résumé

Nous avons vu dans ce chapitre les bases théoriques et méthodologiques qui serviront tout le long de cette thèse. Nous avons posé le cadre de l'étude des interactions de la lumière avec la matière, allant de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante et indépendante du temps à la théorie des perturbations appliquée aux systèmes modèles d'atomes et de molécules. Nous avons également inventorié les outils adaptés à la résolution de chaque type problème, systèmes non-perturbés et systèmes perturbés, analyse dans le domaine temporelle et le domaine spectrale, ouvrant la voie aux études numériques que nous avons réalisé dans le cadre de la résolution de problèmes de dynamique de photoionisation.

Nous trouvons au chapitre suivant une étude plus poussée de la résolution numérique de l'[ESIT](#) permettant de décrire le continuum d'ionisation. Puis, suivra le **Chap. 3** qui est une étude fondamentale des dynamiques d'ionisation dans des modèles 2D de molécules, dynamiques encodées dans le domaine spectrale des fonctions d'onde sélectionnées. Nous clorons finalement cette thèse sur le **Chap. 4** où y est développé un modèle théorique permettant de comprendre et interpréter une expérience de spectroscopie pompe-sonde analysant la dynamique nucléaire de l'iodométhane à l'échelle de la femtoseconde.

Chapitre 2

Résolution numérique d'équation de Schrödinger indépendante du temps

Résoudre un problème en tant que physicien théoricien revient régulièrement à résoudre une ou plusieurs équations différentielles, parfois couplées entre elles. Celles-ci régissent les évolutions temporelles ou spatiales des systèmes étudiés. Dans le cadre de la mécanique quantique, l'équation régissant l'évolution des systèmes microscopiques est l'équation de Schrödinger.

Les solutions de cette équation pour une énergie négative sont les états liés. Plusieurs méthodes existent afin les déterminer : diagonalisation du hamiltonien non-perturbé, propagation en temps imaginaire, itération inverse, nous les avons décrites au chapitre précédent. Pour une énergie positive, les solutions sont les fonctions d'onde du continuum. Nous les déterminons dans ce chapitre en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [ESIT, Eq. (1.1.2)] sous la forme d'une équation différentielle d'ordre 2 dans le cas, premièrement, d'une particule libre, puis de l'atome d'hydrogène où l'ESIT présente la singularité coulombienne commune à toutes les espèces chimiques. Dans les deux cas, une solution analytique existe et permettra d'évaluer quantitativement la convergence de l'approche numérique.

Il existe une multitude de méthodes permettant de résoudre une équation différentielle. Elles ont été développées au cours des siècles afin de pouvoir résoudre des problèmes ne présentant pas de solution triviale ou de solution analytique. Toutes ces méthodes cherchent donc à approcher la solution avec une certaine précision que l'on veut pouvoir contrôler.

La solution approchée d'une équation différentielle est obtenue après plusieurs opérations. De façon générale, si l'on cherche une meilleure précision il faudra, par le biais d'une autre méthode, augmenter le nombre de ces opérations. Ceci se traduit en terme numérique par une augmentation du temps de calcul. Le choix de la méthode à utiliser face à une équation différentielle à résoudre dépendra donc avant tout de la précision que l'on souhaite atteindre,

et quel en est son coût.

Nous présentons dans ce chapitre diverses méthodes numériques permettant la résolution d'équations différentielles. Nous partons de la plus basique, la méthode d'Euler, pour parler ensuite de méthodes plus évoluées qui en découlent telles que la méthode de Runge-Kutta ou de Numerov.

2.1 Considérations générales

Pour plus de simplicité, le développement de ces méthodes sera détaillé à partir de la formulation d'une équation différentielle d'ordre 1 donnée par :

$$y' = f(r, y), \quad y_0 = y(r_0), \quad (2.1.1)$$

où y est la fonction de r recherchée, y' sa dérivée première, y_0 la condition initiale et f une fonction de r et y . La résolution de l'Eq. (2.1.1) se fera dans un ensemble discret $r_0 < r_1 < \dots < r_N$ où l'on note $y(r_n)$ la solution exacte et y_n la solution approchée avec $n \in [0; N]$. En notant le pas $h = r_{n+1} - r_n$ et partant des conditions initiales, nous cherchons à approcher la fonction y à chaque pas grâce à la récurrence suivante :

$$y_{n+1} = y_n + h\Phi(r_n, y_n, h), \quad (2.1.2)$$

où Φ est la fonction dite d'incrément qui diffèrera selon la méthode utilisée.

Si nous devons faire face à une équation différentielle d'ordre supérieur, il reste suffisant de comprendre l'ordre 1 pour pouvoir l'aborder car, pour une équation différentielle d'ordre m quelconque donné par :

$$\begin{cases} y^{(m)} = f(r, y, y', \dots, y^{(m-1)}) \\ y_0 = y(r_0), y'_0 = y'(r_0), \dots, y_0^{(m-1)} = y^{(m-1)}(r_0) \end{cases}, \quad (2.1.3)$$

où $y^{(m)}$ est la $m^{\text{ème}}$ dérivée de y , il suffit de poser

$$\begin{cases} y' = z_1 = f_1(r, y, z_1, \dots, z_{m-1}) \\ z'_1 = y'' = z_2 = f_2(r, y, z_1, \dots, z_{m-1}) \\ \vdots \\ z'_{m-2} = y^{(m-1)} = z_{m-1} = f_{m-1}(r, y, z_1, \dots, y^{(m-1)}) \\ z'_{m-1} = y^{(m)} = f_m(r, y, z_1, \dots, z_{m-1}) \end{cases} \quad (2.1.4)$$



pour ensuite résoudre une à une ces équations à la manière d'un ordre 1.

Nous commençons par illustrer justement les méthodes présentées par un exemple simple d'équation différentielle d'ordre 2 ayant la forme suivante :

$$y''(r) = -k^2 y(r), \quad (2.1.5)$$

avec k un paramètre sur lequel nous pourrions jouer, qui n'est pas sans rappeler l'équation de Schrödinger indépendante du temps à 1D pour une particule libre. Cette équation admet comme solution analytique :

$$y(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr), \quad (2.1.6)$$

où A et B sont des coefficients constants. Les solutions approchées données par chaque méthode seront donc comparées avec cette solution analytique nous donnant ainsi accès à leur précision.

On distingue deux types d'erreurs associées à une méthode : l'erreur locale et l'erreur globale. L'erreur locale est l'erreur faite d'un pas à l'autre. Elle est intrinsèquement liée à la discrétisation et s'écrit :

$$e(n+1) = y(r_{n+1}) - [y(r_n) + h\Phi(r_n, y(r_n), h)]. \quad (2.1.7)$$

L'erreur globale est l'erreur de la méthode après un certain nombre n de pas. Elle peut donc s'assimiler à la propagation de l'erreur local après n pas si les erreurs locales de chaque pas sont considérées du même ordre. Elle s'écrit donc :

$$E(n+1) = y(r_{n+1}) - [y_n + h\Phi(r_n, y_n, h)] \simeq [n+1]e(n+1), \quad (2.1.8)$$

où ici le deuxième argument de la fonction Φ est y_n , valeur approchée de $y(r_n)$ ayant accumulé les erreurs pendant les n premiers pas, contrairement à l'**Eq. (2.1.7)** où la valeur exacte $y(r_n)$ est utilisée.

2.2 Méthode d'Euler

Nous commençons par la plus intuitive des méthodes de résolution d'équations différentielles. Elle se base sur le développement de Taylor au premier ordre de la solution :

$$y(r+h) = y(r) + hy'(r) + \mathcal{O}(h^2). \quad (2.2.1)$$

Ainsi, la valeur de la fonction sera approchée en calculant par récurrence :

$$y_{n+1} = y_n + hy'_n = y_n + hf(r_n, y_n), \quad (2.2.2)$$

et la fonction d'incrément Φ est simplement égale à f .

Cette méthode [représentée **Fig. 2.1**] a l'avantage d'être simple, et intuitive. Une seule évaluation de la fonction f est requise à chaque pas, ce qui en fait une méthode rapide à exécuter par un ordinateur. En revanche, d'après le développement (2.2.1), l'erreur locale est en h^2 pour une erreur globale de l'ordre h atteinte en $1/h$ pas. La taille de nos grilles étant typiquement de l'ordre de 1000 u.a., il faudrait un pas de l'ordre de 10^{-4} u.a., soit « quelques » 10 millions de points pour espérer atteindre une erreur de l'ordre de 10^{-1} u.a. En conclusion, cette méthode requiert beaucoup de ressources pour un rendement peu apprécié quand on sait que d'autres méthodes plus efficaces existent.

Une classe de méthodes basée sur la méthode d'Euler a été développée afin d'améliorer cette dernière. Il s'agit des méthodes de Runge-Kutta.

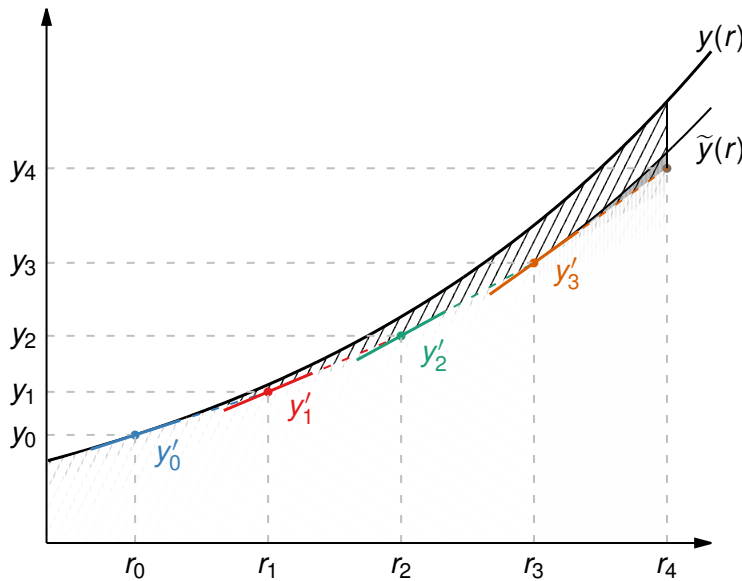


Figure 2.1 Schéma de construction des quatre premiers points y_i , $i = 1, 2, 3, 4$ de la méthode d'Euler en partant de la condition initiale $y_0 = y(r_0)$. La zone hachurée représente l'erreur globale propagée le long de r . La zone grisée représente l'erreur locale dans la construction du quatrième point en le comparant à la solution exacte \tilde{y} admettant la condition initiale $y_3 = \tilde{y}(r_3)$.

2.3 Méthode de Runge-Kutta

La méthode de Runge-Kutta [64, 65] est une amélioration de la méthode d'Euler où, au lieu d'effectuer une seule évaluation de f par pas, plusieurs seront faites à différents pas



intermédiaires. Ceci peut paraître contre-productif en terme de temps de calcul, mais nous verrons que ce n'est pas le cas car la précision en est grandement améliorée.

L'équivalent de la récurrence d'Euler [Eq. (2.2.2)] ne se fera donc pas en un seul pas mais par l'évaluation de q points intermédiaires $\{(r_{n,i}, y_{n,i})\}_{1 \leq i \leq q}$ menant aux valeurs (r_{n+1}, y_{n+1}) , avec $r_{n,i} = r_n + a_i h$ où a_i est un coefficient appartenant à $[0; 1]$ et où les dérivées en ces points intermédiaires sont notées $k_n^{(i)} = f(r_{n,i}, y_{n,i})$ [Eq. (2.1.1)].

L'idée de départ est d'intégrer l'Eq. (2.1.1) sur l'intervalle $[r_n; r_{n,i}]$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} y(r_n + a_i h) - y(r_n) &= \int_{r_n}^{r_n + a_i h} f(r, y(r)) dr \\ \Rightarrow y(r_n + a_i h) &= y(r_n) + \int_{r_n}^{r_n + a_i h} f(r, y(r)) dr. \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

En faisant le changement de variable

$$t \rightarrow u = \frac{t - t_n}{h}, \quad (2.3.2)$$

la méthode repose sur le calcul des q intégrales :

$$\int_{r_n}^{r_n + a_i h} f(r, y(r)) dr = h \int_0^{a_i} \underbrace{f(r_n + uh, y(r_n + uh))}_{g(u)} du, \quad \forall i \in [1; q], \quad (2.3.3)$$

ainsi que de l'intégrale correspondant à la dernière étape de calcul de la méthode RK4 menant à la valeur approchée y_{n+1} :

$$\int_{r_n}^{r_n + h} f(r, y(r)) dr = h \int_0^1 g(u) du. \quad (2.3.4)$$

On peut réécrire les intégrales à l'aide de la méthode de quadrature de Gauss comme :

$$\int_0^{a_i} g(u) du \approx \sum_{j=1}^{i-1} c_{i,j} g(a_j) = \sum_{j=1}^{i-1} c_{i,j} k_n^{(j)}, \quad \forall i \in [1; q], \quad (2.3.5)$$

$$\int_0^1 g(u) du \approx \sum_{i=1}^q b_i g(a_i) = \sum_{i=1}^q b_i k_n^{(i)}, \quad (2.3.6)$$

où les b_i et les $c_{i,j}$ sont les poids associés à l'approximation de l'intégrale en somme. Ces coefficients sont connus et sont propres à une méthode RK donnée. Les valeurs approchées

i	a_i	$c_{i,j}$				b_i
1	a_1	c_{11}				b_1
2	a_2	c_{21}	c_{22}			b_2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots		\vdots
q	a_q	$c_{q,1}$	$c_{q,2}$	\cdots	$c_{q,q}$	b_q
j		1	2	\cdots	q	

TABLE 2.1 – Tableau de Butcher généralisé à une méthode RKM.

$y_{n,i}$ et y_{n+1} s'obtiennent alors par les récurrences suivantes :

$$y_{n,i} = y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} c_{i,j} k_n^{(j)}, \quad \forall i \in [1; q], \quad (2.3.7)$$

$$k_n^{(i)} = f(r_{n,i}, y_{n,i}) \quad (2.3.8)$$

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^q b_i k_n^{(i)}. \quad (2.3.9)$$

Souvent, et par commodité, les coefficients a_i , b_i et $c_{i,j}$ sont présentés dans un tableau appelé tableau de Butcher [66] similaire à la Tab. 2.1.

Les méthodes de Runge-Kutta que nous présenterons par la suite associées aux équations différentielles que nous voulons résoudre seront énoncées sous un schéma dit explicite, c'est-à-dire que la valeur approchée de y_{n+1} sera déterminée grâce à la valeur au point précédent y_n , contrairement au schéma implicite où y_{n+1} est fonction de y_n et d'elle-même. Pour satisfaire ce schéma, les coefficients a_i, b_i et $c_{i,j}$ doivent respecter les conditions suivantes :

$$\sum_{j=1}^q c_{i,j} = a_i \quad \forall i > 2, \quad \sum_{i=1}^q b_i = 1, \quad \sum_{i=1}^q a_i b_i = 1, \quad (2.3.10)$$

et $\forall (i, j) \in [0; q], j \geq i, c_{i,j} = 0$.

Une méthode de Runge-Kutta sera d'ordre M (RKM) si la valeur absolue des erreurs locale et globale associées [Eqs. (2.1.7) et (2.1.8)] sont bornées tel que :

$$\begin{aligned} |e(n)| &\leq K h^{M+1} \\ |E(n)| &\leq K' h^M, \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

où K et K' sont des constantes.

D'après le schéma RKM décrit par les Eqs. (2.3.7) - (2.3.9), la fonction f sera évaluée q



fois par pas. Il a été démontré qu'un schéma RK d'ordre M donné comportera au moins M étapes [67]. Donc de façon générale : $q \geq M$. Ainsi, une méthode RK ayant un bon rendement sera une méthode où l'ordre M est égal au nombre d'étapes q .

Dans la suite nous verrons en détails l'ordre 4 et mentionnerons quelques ordres supérieurs (5 à 7) de l'algorithme de Runge-Kutta, qui sont des méthodes dont la précision s'étend de $O(h^5)$ à $O(h^8)$.

2.3.1 Ordre 4

La méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) est la plus répandue, et pour de très bonnes raisons que nous verrons après. Elle s'écrit, d'après le tableau de Butcher (2.2) associé :

$$\begin{aligned}
 k_n^{(1)} &= hf(r_n, y_n) \\
 k_n^{(2)} &= hf\left(r_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_n^{(1)}\right) \\
 k_n^{(3)} &= hf\left(r_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_n^{(2)}\right) \\
 k_n^{(4)} &= hf(r_n + h, y_n + k_n^{(3)}) \\
 y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6}k_n^{(1)} + \frac{1}{3}k_n^{(2)} + \frac{1}{3}k_n^{(3)} + \frac{1}{6}k_n^{(4)} + O(h^5)
 \end{aligned} \tag{2.3.12}$$

i	a_i	$c_{i,j}$				b_i
1	0					$\frac{1}{6}$
2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				$\frac{1}{3}$
3	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{3}$
4	1			1		$\frac{1}{6}$
j		1	2	3	4	

TABLE 2.2 – Tableau de Butcher du schéma RK4. Les coefficients a_i et $c_{i,j}$ sont rapportés dans l'évaluation des points intermédiaires $k_n^{(i)}$, et les coefficients b_i correspondent aux poids respectifs des point $k_n^{(i)}$ dans l'évaluation de y_{n+1} [voir Eq. (2.3.12)].

Dans ce schéma, représenté Fig. 2.2, 4 évaluations de f par pas sont nécessaires, dont 2 faites au demi-pas $r_n + h/2$. L'erreur globale est en $O(h^4)$ pour une erreur locale en $O(h^5)$. Le nombre q d'évaluations de la fonction f étant ici de 4, ceci participe à la robustesse de cette méthode. En effet, l'ordre 4 est le plus grand ordre vérifiant encore $q = M$ [67]. Il a finalement été démontré que, pour tout ordre $M \geq 5$, la situation $M = q$ n'est pas possible ; pour tout $M \geq 7$, $M = q + 1$ n'est pas possible ; pour tout $M \geq 8$, $M = q + 2$ n'est pas possible [68].

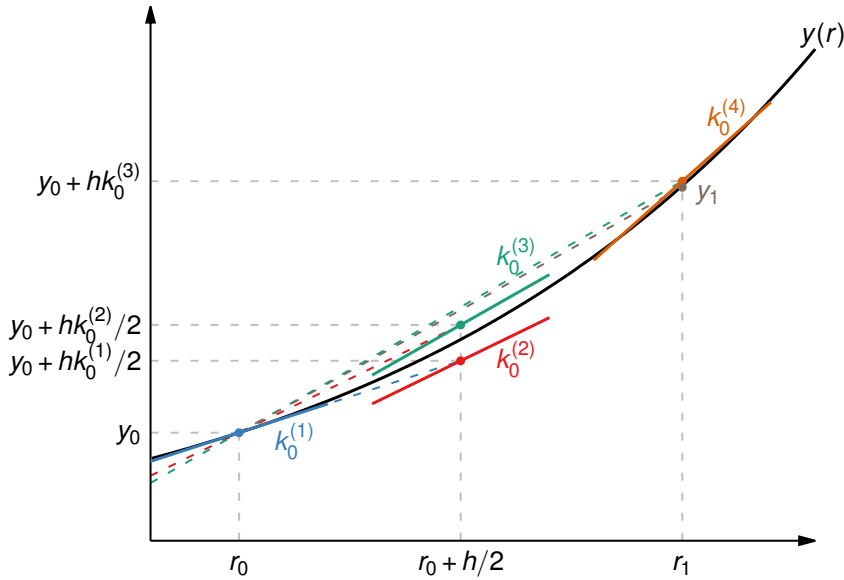


Figure 2.2 Schéma de construction du premier point y_1 de la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 en partant de la condition initiale $y_0 = y(r_0)$, via les dérivées $k_0^{(i)}$ pour $i = 1, 2, 3, 4$.

2.3.2 Ordres supérieurs

Les méthodes RKM d'ordres $M > 4$ sont moins répandues. D'une part, comme présenté dans le tableau de Butcher 2.3 dans le cas RK5 [69] (voir l'Ann. B pour les ordres 6 et 7), les poids a_i , b_i et $c_{i,j}$ sont loin d'être triviaux et l'implémentation peut-être fastidieuse la première fois (notamment pour les ordres 6 et 7). D'autre part, pour ces ordres-ci, le nombre q d'évaluations de la fonction f est supérieur à l'ordre M ce qui rend ces méthodes bien moins rentables que la méthode RK4 en terme de temps de calcul. Néanmoins, une méthode d'ordre supérieur permet d'améliorer considérablement la précision, comme en témoigne la Fig. 2.3. Sur cette figure, l'Eq. (2.1.5) est résolue avec la méthode de Runge-Kutta et pour les ordres allant de 4 à 7. Nous avons ici délibérément attribué au paramètre k (qui correspondrait à l'énergie cinétique de la particule libre) une valeur extrême, $k = 15$ u.a., qui nous permet à la fois de dépasser la limite de précision du 4^{ème} ordre tout en gardant une bonne précision pour les ordres supérieurs.

Les considérations faites sur le temps de calcul sont à prendre dans le cas où le pas h est fixe. Si dans un autre point de vue la taille du pas importe peu et seule l'erreur globale compte, alors les méthode de Runge-Kutta d'ordre supérieur à 4 deviennent cette fois-ci plus rentables. En effet, soit h_4 le pas d'une méthode RK4 donnant une erreur globale E_4 de l'ordre de h_4^4 . Alors pour une méthode d'ordre $M > 4$ admettant l'erreur globale E_M de l'ordre de h_M^M , si l'on



i	a_i	$c_{i,j}$						b_i
1	0							$\frac{16}{135}$
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$						0
3	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{32}$	$\frac{9}{32}$					$\frac{6656}{12825}$
4	$\frac{12}{13}$	$\frac{1932}{2197}$	$-\frac{7200}{2197}$	$\frac{7296}{2197}$				$\frac{28561}{56430}$
5	1	$\frac{439}{216}$	-8	$\frac{3680}{513}$	$-\frac{845}{4104}$			$-\frac{9}{50}$
6	$\frac{1}{2}$	$-\frac{8}{27}$	2	$-\frac{3544}{2565}$	$\frac{1859}{4104}$	$-\frac{11}{40}$		$\frac{2}{55}$
j		1	2	3	4	5	6	

TABLE 2.3 – Tableau de Butcher du schéma RK5

veut que cette erreur soit de l'ordre de h_4^4 , le nouveau pas h_M de cette méthode est donné par :

$$h_M^M = h_4^4 \Rightarrow h_M = h_4^{4/M}. \quad (2.3.13)$$

M étant supérieur à 4 et h_4 généralement une fraction de 1, le pas h_M sera donc supérieur à h_4 . Le temps de calcul numérique étant inversement proportionnel au pas, la méthode d'ordre supérieur deviendra plus rentable car elle sera achevée en un temps plus court que le cas $M = 4$ pour une précision identique.

C'est ce que résume la Fig. 2.4. En (a) le pas est fixé donc l'erreur globale s'améliore si l'ordre augmente, et le temps de calcul – déterminé grâce au compteur de l'horloge interne de la machine – augmente avec le nombre d'évaluations de la fonction f . En (b) l'erreur globale est fixée et le pas de chaque méthode est choisi suivant l'Eq. (2.3.13) afin de respecter cette erreur. Le temps de calcul diminue lorsque l'ordre augmente puisque h augmente, mais sans changer la précision.

Lorsque l'on résout numériquement un problème physique, il est plus apprécié de fixer le pas et de le choisir en accord avec la définition du système que l'on souhaite décrire. Par exemple, lorsqu'on résout l'équation de Schrödinger indépendante du temps, la densité numérique d'états propres solutions de l'équation est gouverné par la densité de points de la grille de résolution. Lorsque l'on cherche à décrire un continuum d'ionisation où la densité d'état est infiniment grande, le pas doit être suffisamment petit pour rendre compte de cette densité.

À des fins d'amélioration de la rentabilité *précision/temps de calcul* de la méthode de Runge-Kutta, augmenter l'ordre ne s'avère pas la meilleure solution comme argué précédemment puisque, malgré une bien meilleure précision, l'augmentation en temps de calcul est notable avec $q > M$. Une manière d'améliorer la précision d'un algorithme de résolution d'un problème aux conditions initiales par récurrence serait d'agrémenter une méthode donnée,

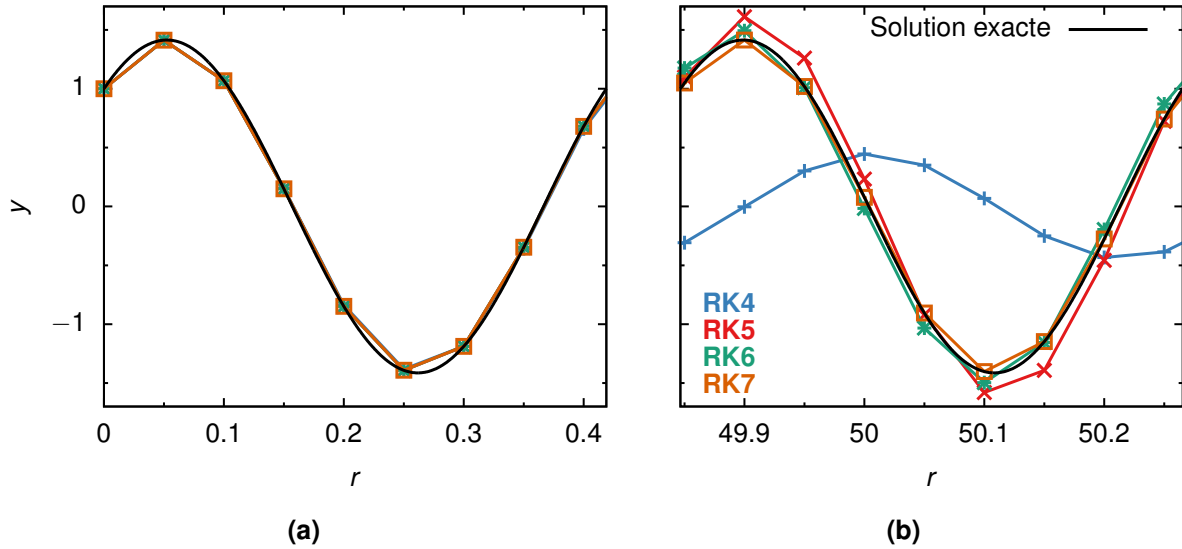


Figure 2.3 Résolution de l'équation différentielle (2.1.5) (avec $k = 15$ et $h = 0.05$) par la méthode de Runge-Kutta aux ordres 4 à 7. **(a)** Au commencement de la résolution, toutes les méthodes semblent converger vers la solution exacte (—). **(b)** Au bout d'un millier de pas, les différentes méthodes s'éloignent de la solution exacte avec, pour l'ordre 5, l'apparition d'un léger déphasage et une amplitude plus grande par rapport à la solution exacte tandis que l'ordre 4 ne donne plus la bonne solution.

telle que RK4, d'un contrôle adaptatif du pas. C'est ce que fait l'algorithme `odeint` [49] présenté ci-dessous.

2.4 Contrôle adaptatif du pas

Associer à une méthode d'intégration d'équations différentielles un contrôle adaptatif du pas est un bon moyen si l'on veut améliorer l'efficacité de cet intégrateur à moindre frais. Dans un tel schéma, le pas h_n est cette fois-ci une variable qui sera ajustée en cours de résolution par l'algorithme en fonction d'une précision qui, elle, est fixée en amont par l'utilisateur. Avec un intégrateur de type RK4, la technique la plus directe est celle du doublement du pas, représentée schématiquement **Fig. 2.5**. À chaque itération, on effectue une résolution RK4 avec un pas de $2h_n$ menant à la solution approchée $y_n^{(1)}$, et deux résolutions avec chacune un pas de h_n menant à $y_n^{(2)}$. Notons Δ_n l'écart entre ces deux solutions, normalisé à une approche de type Euler :

$$\Delta_n = \frac{y_n^{(1)} - y_n^{(2)}}{y_n + hy_n'} \quad (2.4.1)$$

La méthode du pas adaptatif consiste à évaluer cet écart à chaque itération puis de le comparer à un écart typique ε défini en amont. Le pas h_n sera augmenté ou réduit sous les



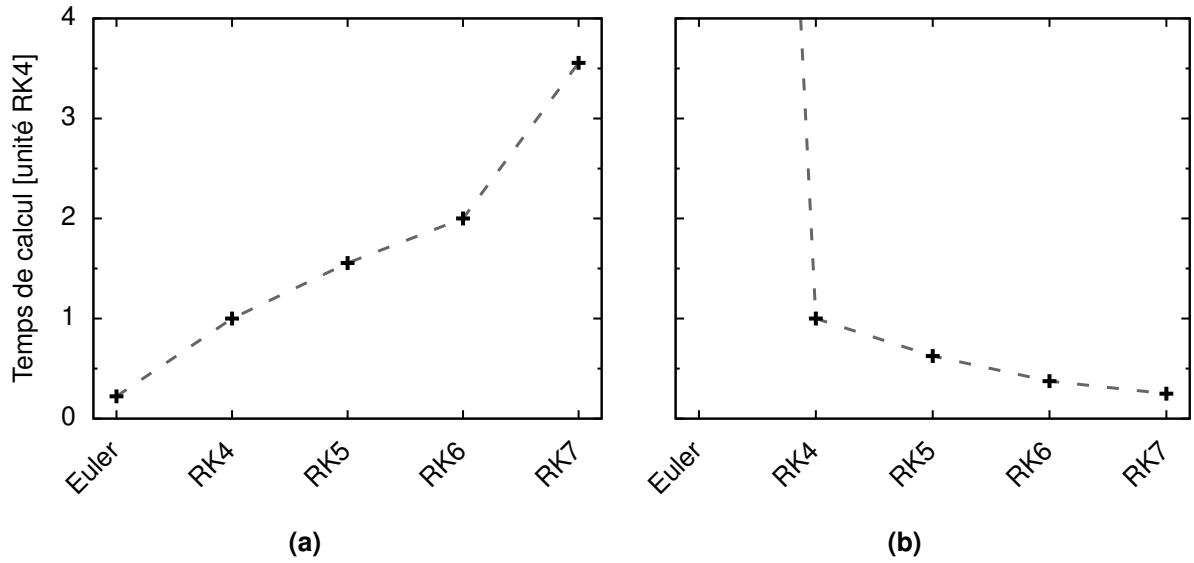


Figure 2.4 Comparaison qualitative du temps de calcul dans les différentes méthodes de résolution d'équations différentielles normalisée au temps mis par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4. **(a)** Le pas h est fixé à 0.01 et la précision d'une méthode d'ordre M est de l'ordre de h^M . **(b)** La précision est fixée à 10^{-8} et le pas de chaque méthode est déterminé selon l'Eq. (2.3.13).

conditions suivantes :

$$h'_n = \begin{cases} Sh_n \left| \frac{\varepsilon}{\Delta_n} \right|^{0.25}, & \Delta_n > \varepsilon \\ Sh_n \left| \frac{\varepsilon}{\Delta_n} \right|^{0.20}, & \Delta_n < \varepsilon \end{cases}, \quad (2.4.2)$$

avec S un facteur légèrement inférieur à 1, typiquement 0.9. Le facteur S et les exposants 0.20 et 0.25 sont des valeurs empiriques qui fonctionnent dans la pratique. Les exposants (0.20 et 0.25) sont fixés à ces valeurs afin que le pas h_n varie plus fortement lorsqu'il diminue que lorsqu'il augmente.

L'avantage d'une telle technique est que, pour une valeur de ε raisonnable, l'algorithme va accélérer de lui-même dans les régions « faciles » sans perdre en précision. Dans les zones « difficiles » d'intégration, celle-ci se fera certes lentement mais avec toujours la même précision demandée. Une zone que j'appelle « difficile » est une région où l'équation différentielle est très sensible aux conditions initiales, telle que proche d'une singularité. C'est le cas par exemple de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène où une singularité en $1/r^2$ apparaît à l'origine due au terme centrifuge radial. Nous reviendrons plus en détail sur ce point à la section suivante.

La solution numérique de l'équation différentielle (2.1.5) est représentée Fig. 2.6a avec toujours comme paramètre extrême $k = 15$. Cette fois-ci on compare la méthode de Runge-Kutta au 4^{ème} ordre avec cette même méthode où le pas est adapté. On voit ici que l'algorithme

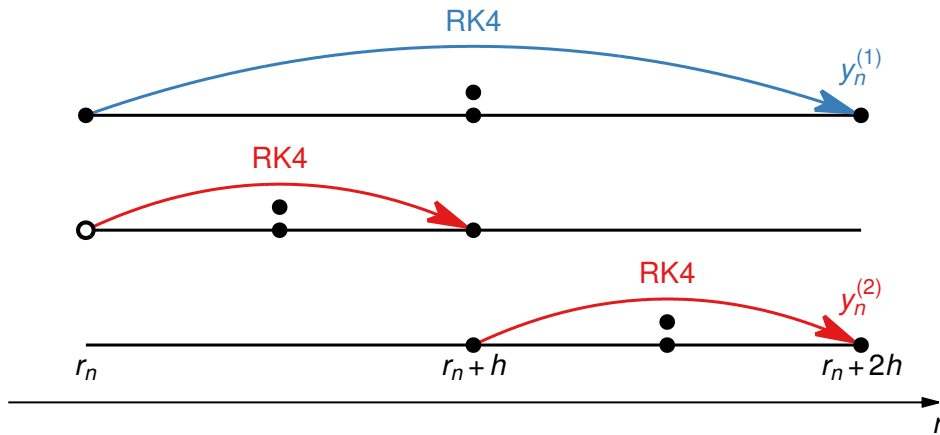


Figure 2.5 Schéma de principe du fonctionnement de la technique du doublement de pas associée à la méthode RK4. Les points noirs pleins sont les endroits où la dérivée f est évaluée, le cercle vide représente une dérivée déjà évaluée. Ce schéma compte en tout 11 évaluations de la dérivée par itération. C'est la différence entre $y_n^{(1)}$ et $y_n^{(2)}$ qui sera le critère d'ajustement du pas (2.4.2). (Schéma librement inspiré de *Numerical Recipes* [49]).

odeint, où le pas maximum est $h = 0.05$ comme dans les illustrations précédentes, est aussi bon que la méthode RK4 seule avec un pas 5 fois plus petits. En regardant les temps de calcul de chaque méthode Fig. 2.6b, on s'aperçoit que la méthode du pas adaptatif dépasse largement les autres en terme de *précision/temps de calcul*. Seule la densité de points fait ici défaut par rapport aux autres méthodes.

Comme mentionné à la Sec. 2.3.2, j'ai illustré ces méthodes avec un paramètre k permettant de mettre en valeur l'écart entre chacune d'elles. Cette valeur arbitraire correspondrait en réalité à une particule d'énergies cinétiques dépassant les 3 keV, soit par exemple l'énergie cinétique d'un électron provenant de l'ionisation d'un atome par un photon X. Or, dans le cadre de mon étude, la gamme d'énergie des photons ne dépassera jamais le seuil de l'extrême ultra-violet (XUV), ce qui correspond à des photoélectrons d'énergie cinétique de l'ordre de l'électron-Volt. On remarque en fait Fig. 2.7 que pour cette gamme d'énergie plus basse, toutes les méthodes convergent (à l'exception de la méthode d'Euler, peu précise et qui ne s'est donc pas représentée sur la figure) même après un grand nombre d'itérations.

Ces méthodes marchent donc très bien pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'une particule libre ayant une énergie cinétique de l'ordre de l'eV, et plus généralement pour les équations différentielles non-singulières et lorsque le rapport entre la fonction et sa dérivée ou sa dérivée seconde est « raisonnable ».

Si nous résolvons l'ESIT dans le cas d'un atome ou d'une molécule en revanche, la prise en compte d'un potentiel centrifuge fait apparaître une singularité dans cette équation différentielle. Une singularité peut faire croître le rapport de la fonction et de sa dérivée exponentiel-



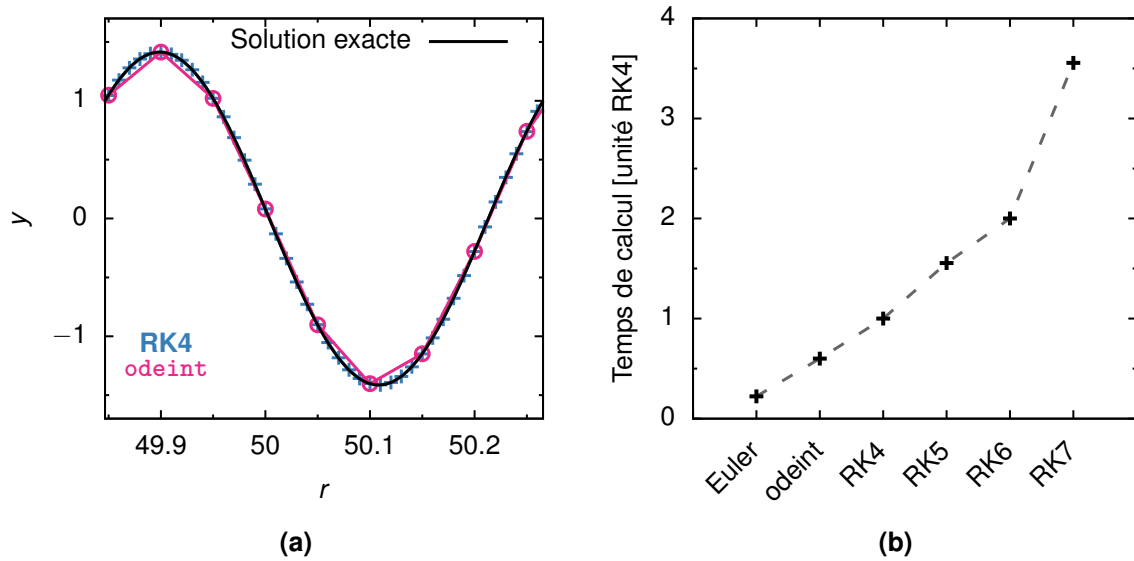


Figure 2.6 (a) Résolution de l'équation différentielle (2.1.5) (avec $k = 15$) par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 où $h = 0.01$, et par la méthode du pas adaptatif où $h = 0.05$ et $\varepsilon = 10^{-6}$. (b) Comparaison qualitative des temps de calcul de chaque méthode.

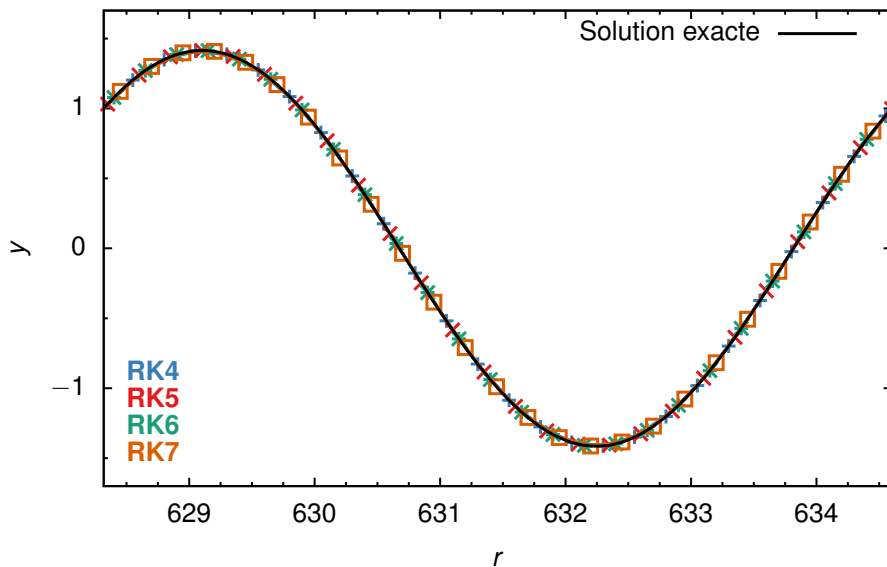


Figure 2.7 Résolution de l'équation différentielle (2.1.5) (avec $k = 1$ et $h = 0.05$) par la méthode de Runge-Kutta aux ordres 4 à 7 au bout d'une dizaine de milliers de pas. Par souci de lisibilité et pour différencier les méthodes tous les points n'ont pas été tracés.

lement à l'approche de celle-ci. Par conséquent, il est possible que la méthode d'intégration devienne instable et s'éloigne fortement de la solution exacte. C'est du moins ce qui paraît dans la littérature où il existe une multitude d'analyses de méthodes alternatives aux méthodes conventionnelles qui, elles, peuvent poser problème [70–77].

Nous proposons dans un premier temps de regarder de plus près la nature de la singularité

à laquelle nous faisons face lorsque l'on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le cas de l'atome d'hydrogène, puis, dans un second temps d'explorer une des alternatives proposées dans les articles précédemment cités.

2.5 Le problème de l'atome d'hydrogène

Nous illustrons dans cette section les conséquences de la présence d'une singularité dans l'équation différentielle que l'on cherche à résoudre à travers l'exemple bien connu des fonctions d'onde radiales de l'atome d'hydrogène, notées R_ℓ avec ℓ le nombre quantique secondaire associé au moment cinétique orbital. Ces fonctions sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale donnée en unités atomiques par :

$$\left[\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R_\ell(r) = \left[-\frac{k^2}{2} + \mathcal{V}_{\text{eff},\ell}(r) \right] R_\ell(r), \quad (2.5.1)$$

avec le potentiel effectif

$$\mathcal{V}_{\text{eff},\ell}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}. \quad (2.5.2)$$

Afin de se ramener à une forme d'équation différentielle pratique à résoudre, on a recours au changement de variable en utilisant les fonctions d'onde réduite

$$w_\ell(r) = rR_\ell(r), \quad (2.5.3)$$

aussi appelées fonctions d'onde *coulombiennes* car solutions de l'équation du même nom :

$$w_\ell''(r) = 2 \left[-\frac{k^2}{2} + \mathcal{V}_{\text{eff},\ell} \right] w_\ell(r), \quad (2.5.4)$$

avec $k = \sqrt{2E}$ où E est l'énergie de l'électron, et dont les solutions analytiques sont connues [78]. Les solutions générales de cette équation sont des combinaisons linéaires de fonctions régulières $F_\ell(r)$ et irrégulières $G_\ell(r)$ orthogonales entre elles et satisfaisant les conditions aux limites suivantes :

$$F_\ell(0) = 0 \quad (2.5.5)$$

$$G_\ell(0) = +\infty$$

$$F_\ell(r \rightarrow +\infty) = \sin \theta_\ell(r) \quad (2.5.6)$$

$$G_\ell(r \rightarrow +\infty) = \cos \theta_\ell(r),$$



où la phase asymptotique s'écrit

$$\begin{aligned}\theta_\ell(r) &= kr + \frac{1}{k} \ln 2kr - \ell \frac{\pi}{2} + \sigma_\ell \\ \sigma_\ell &= \arg \Gamma(\ell + 1 - \frac{i}{k}).\end{aligned}\tag{2.5.7}$$

Les fonctions régulières F_ℓ sont les solutions physiques qui nous intéressent, puisqu'elles partagent les mêmes conditions limite en $r = 0$ que les les fonctions d'onde du continuum.

L'équation différentielle (2.5.4) admet une singularité en $r = 0$ dominée par le terme centrifuge du potentiel effectif en $\ell(\ell + 1)/r^2$ qui est d'autant plus important que ℓ est grand et r est petit, soit dans la zone classiquement interdite représentée **Fig. 2.8**.

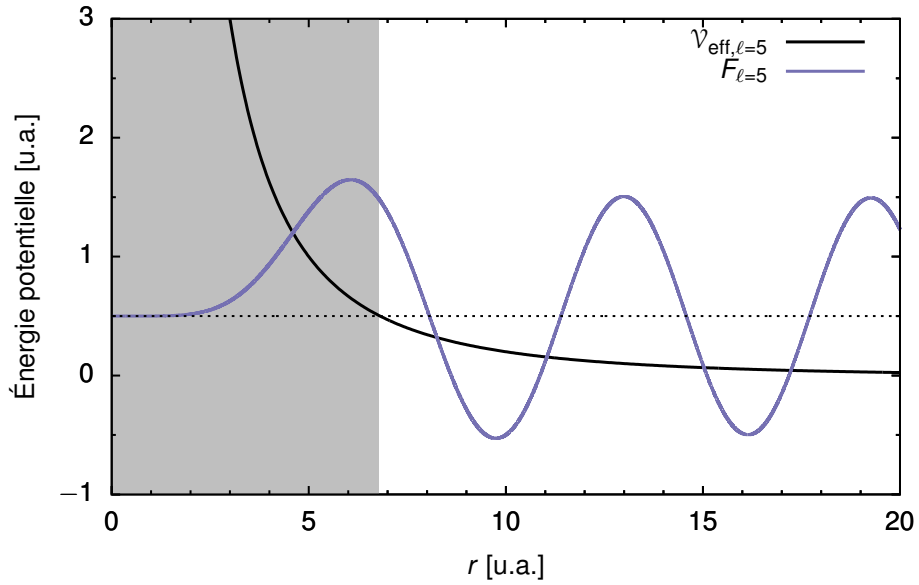


Figure 2.8 Fonction d'onde coulombienne régulière à une énergie de 0.5 u.a. et représentation du potentiel effectif dans le cas où $\ell = 5$. La partie grisée correspond à la zone classiquement interdite

Voyons ce que donne la résolution lorsque le moment cinétique ℓ est non nul. Sur la **Fig. 2.9** sont représentées les solutions de l'équation radiale en choisissant les conditions initiales telles qu'en (a) $y_1 = F_{\ell=5}(r_1)$ et en (b) $y_1 = G_{\ell=5}(r_1)$ et en utilisant l'algorithme du pas adaptatif qui est la méthode la mieux à même de résoudre ce genre de problème comme discuté **Sec. 2.4**. Avec un pas de $h = 10^{-3}$ u.a. et $\varepsilon = 10^{-15}$, la résolution est correcte pour la fonction régulière. En revanche, en imposant les conditions initiales de la solutions irrégulière [Eq. (2.5.5)], la solution numérique (◐) converge vers les conditions asymptotiques de ... la fonction régulière (—) [Eq. (2.5.6)]. La valeur analytique du premier point $G_\ell(r_1)$ étant très grande puisque $G_\ell(0) = +\infty$, l'algorithme se « branche » sur une solution régulière dont l'amplitude est comparativement énorme. Par souci de clarté, cette solution a dû être normalisée. Les

autres méthodes ne donnent pas de meilleurs résultats, même la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 7.

Une manière d'obtenir numériquement un comportement similaire à la fonction irrégulière est de procéder à une intégration en partant d'un point r_n de la région non-singulière. L'intégration se fera à la fois vers l'avant de r_n à r_N et vers l'arrière de r_n à r_1 . Ce faisant, on s'approche pas à pas de la zone problématique, et la solution numérique aura tendance à diverger à l'entrée de cette région à cause du terme en $1/r^2$. Le comportement de cette solution sera donc celui de la fonction irrégulière. Cette astuce requiert de connaître les conditions initiales au point r_n , ce qui n'est pas un problème si on connaît la solution analytiquement. Pour un cas non analytique, les conditions initiales peuvent être choisies arbitrairement, le comportement sera celui recherché. Le problème ici est que le déphasage asymptotique par rapport à une fonction de référence sera totalement arbitraire, autant que le choix des conditions initiales.

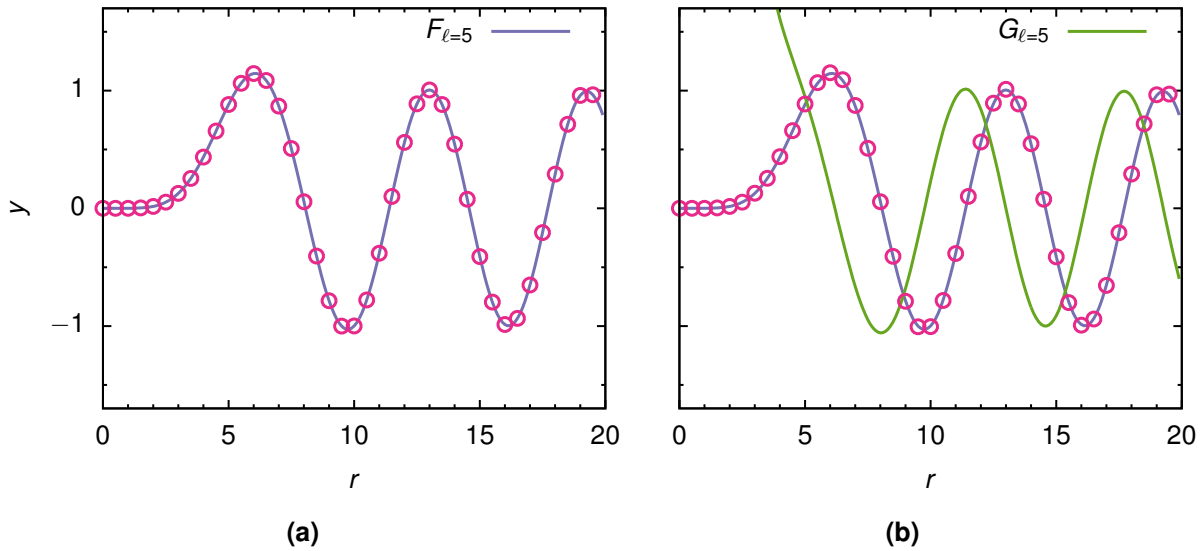


Figure 2.9 Résolution de l'équation coulombienne (2.5.4) par la méthode `odeint` (○) pour les cas (a) régulier et (b) irrégulier où $\ell = 5$ et avec $h = 10^{-3}$, $\varepsilon = 10^{-15}$. Dans le cas irrégulier, la méthode numérique converge vers la solution régulière et non irrégulière comme recherché. Les fonctions présentées sont toutes normalisées à 1 pour les comparer.

Nous voyons en fait qu'ici la méthode de Runge-Kutta agrémentée d'un contrôle adaptatif du pas est suffisante pour résoudre l'équation singulière de Coulomb d'un point de vue physique. En effet, les solutions physiques sont les fonctions régulières F_ℓ puisque les fonctions d'onde du continuum sont nulles à l'origine. Seules les fonctions irrégulières posent un problème.

Il est souvent vu dans la littérature que les méthodes de résolution d'équations différentielles que nous avons présentées jusqu'ici ne sont pas adaptées à la résolution de l'équation de Schrödinger, donnant des résultats différents selon les méthodes, en partie dû au fait que



les potentiels utilisés sont déterminés par des méthodes d'interpolation non-exactes [79]. Ceci a pour conséquence de rendre la méthode instable et de faire diverger la solution dans ces cas là. Dans cette même littérature, les auteurs ont pour alternative une autre méthode que l'on étudie ici : la méthode de Numerov, qui se dérive de deux manières pour donner également la méthode de Numerov renormalisée [voir la thèse d'Alex Clergerie [80]]. Elle est transposable à la résolution de l'équation de Schrödinger puisqu'elle s'applique à la résolution d'équations différentielles du second ordre.

Bien que dans le cas de l'atome d'hydrogène les méthodes précédentes donnent des résultats corrects, nous avons envisagé d'utiliser la méthode de Numerov qui s'avère la plus efficace de toutes.

2.6 Méthode de Numerov

Cette méthode permet de résoudre une équation différentielle du deuxième ordre du type suivant :

$$y''(r) + s(r)y(r) = 0, \quad (2.6.1)$$

où s est une fonction quelconque de r . Comme pour les méthodes précédentes, on cherche, à partir de conditions connues, la valeur approchée de la fonction au point suivant $r + h$, y_{n+1} . La différence avec les autres méthodes décrites jusque ici réside dans le fait que, pour cette méthode, la détermination de la fonction au pas suivant y_{n+1} se fait à l'aide des valeurs de la fonction aux deux pas précédents $n - 1$ et n . La méthode consiste à effectuer un développement de Taylor des solutions exactes $y(r \pm h)$ autour du point r [75, 76, 81]. Ces développements s'écrivent :

$$y(r \pm h) = y(r) \pm hy'(r) + \frac{h^2}{2}y''(r) \pm \frac{h^3}{3!}y^{(3)}(r) + \frac{h^4}{4!}y^{(4)}(r) + \dots \quad (2.6.2)$$

Additionnant les deux termes, on obtient :

$$y(r + h) + y(r - h) = 2y(r) + h^2y''(r) + \frac{h^4}{12}y^{(4)}(r) + O(h^6). \quad (2.6.3)$$

On applique le même procédé à la dérivée seconde :

$$y''(r + h) + y''(r - h) = 2y''(r) + h^2y^{(4)}(r) + \frac{h^4}{12}y^{(6)}(r) + O(h^8). \quad (2.6.4)$$

En multipliant (2.6.3) par $h^2/24$ et en lui retranchant (2.6.3)/2, les termes en h^4 s'annulent pour obtenir :

$$\frac{h^2}{24}[y''(r+h) + y''(r-h)] - \frac{1}{2}[y(r+h) + y(r-h)] = -\frac{5}{6}y''(r) - y(r) + O(h^6). \quad (2.6.5)$$

En remplaçant $y''(r)$ par sa définition (2.6.1) et en posant $\sigma(r) = s(r)h^2/12$, l'Eq. (2.6.5) devient :

$$[1 + \sigma(r+h)]y(r+h) - [2 - 10\sigma(r)]y(r) + [1 + \sigma(r-h)]y(r-h) = O(h^6). \quad (2.6.6)$$

En posant $r = r_n \equiv r_0 + nh$, en définissant $\sigma_n \equiv \sigma(r_n)$ et en introduisant y_{n+1} la valeur approchée de $y(r+h)$, la récurrence de Numerov devient :

$$[1 + \sigma_{n+1}]y_{n+1} - [2 - 10\sigma_n]y_n + [1 + \sigma_{n-1}]y_{n-1} = 0, \quad (2.6.7)$$

qui permet de déterminer y_{n+1} en connaissant la fonction aux deux pas précédents, y_{n-1} et y_n . Si, finalement, on note $\mathcal{S}_n = [1 + \sigma_n]y_n$, on obtient une formulation compacte de l'algorithme de Numerov :

$$\mathcal{S}_{n+1} - \mathcal{U}_n \mathcal{S}_n + \mathcal{S}_{n-1} = 0, \quad (2.6.8)$$

où $\mathcal{U}_n = [2 - 10\sigma_n][1 + \sigma_n]^{-1}$.

La méthode de Numerov est donc une méthode à trois points et c'est ce qui en fait sa force comparée aux méthodes du type Runge-Kutta qui sont à au moins quatre points. Dans la pratique, cette méthode offre également une meilleure précision, qui est en h^6 contre h^4 pour la méthode RK4 et est plus rapide.

Comme mentionné précédemment, il existe une autre manière de dériver cette méthode en allant plus loin dans le développement. Ceci donne lieu à la méthode de Numerov renormalisée qui comporte plusieurs avantages par rapport à son homologue, que je présente brièvement dans la section suivante.

2.6.1 Numerov renormalisée

La méthode de Numerov renormalisée est basée, comme son nom l'indique, sur la méthode de Numerov, **Sec. 2.6**. Elle a été introduite afin de s'affranchir de l'instabilité de l'intégrateur au niveau de régions proches d'une singularité dans le cas par exemple d'une fonction $s(r) \propto 1/r^n, n > 0$. Dans ces cas là, \mathcal{S}_n peut devenir très grand en valeur absolue et c'est à ce moment que l'intégration devient instable. Au lieu de propager \mathcal{S}_n , donc, il est judicieux de



recourir au changement de variable suivant :

$$\mathcal{S}_n \rightarrow \mathcal{R}_n = \mathcal{S}_{n+1} \mathcal{S}_n^{-1}. \quad (2.6.9)$$

Ainsi, lors de la propagation selon r , le rapport \mathcal{R}_n restera proche de 1, pourvu que le pas h soit raisonnable. Un autre avantage notable est que la récurrence à trois termes de Numerov [Eq. (2.6.8)] devient une récurrence à deux termes donnée par :

$$\mathcal{R}_n = \mathcal{U}_n - \mathcal{R}_{n-1}^{-1}. \quad (2.6.10)$$

Les conditions initiales seront, comme dans la méthode de Numerov, données par les valeurs aux deux premiers points y_0 et y_1 donnant ainsi accès au premier élément \mathcal{R}_0 . Les éléments \mathcal{R}_n suivants sont ensuite déterminés par la récurrence (2.6.10), et la solution approchée y_{n+1} est déterminée en inversant (2.6.9) :

$$\mathcal{S}_{n+1} = \mathcal{R}_n \mathcal{S}_n. \quad (2.6.11)$$

2.6.2 Comparaison

Afin de comparer l'efficacité relative des différentes méthodes numériques mentionnées ci-dessus, nous nous focaliserons plus particulièrement sur la *phase* des fonctions d'onde calculées, qui sont porteuses d'information sur les dynamiques de diffusion et d'ionisation comme nous le verrons au **Chap. 3**.

Définir et calculer un déphasage comme mentionné à la sous-section (1.2.4), implique de choisir une référence. Dans le cas d'un ion, les fonctions d'onde coulombiennes sont les fonctions de références utilisées dans le calcul du déphasage avec les fonctions d'onde du continuum de l'espèce considérée. L'ion pouvant être vu asymptotiquement comme une charge ponctuelle, son potentiel recouvre le potentiel coulombien, et le déphasage ne dépend plus de r dans la région asymptotique [Eqs. (2.5.6) et (2.5.7)].

Cette observable est d'autant plus intéressante que les solutions approchées obtenues par les différentes méthodes donnent une fonction dont l'amplitude est arbitraire si les conditions initiales sont prises asymptotiques. Il sera d'ailleurs aussi intéressant de regarder la convergence des méthodes présentées lorsque ces conditions sont choisies. Jusqu'à présent les comparaisons ont été faites en prenant des valeurs analytiques comme conditions initiales, celles-ci étant connues. En pratique on ne connaît pas analytiquement la solution (d'où le recours aux méthodes de résolution), mais certaines conditions aux limites et comportements asymptotiques doivent être respectés. Dans le cas des fonctions de Coulomb, les conditions initiales peuvent être estimées comme suit.

Lorsque $r \rightarrow 0$, nous pouvons réécrire l'Eq. (2.5.4) comme :

$$y_\ell''(r) \approx \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} y_\ell(r). \quad (2.6.12)$$

Les solutions pour cette nouvelle équation différentielle s'écrivent :

$$y_\ell(r) = Ar^\alpha \quad (2.6.13)$$

avec A une constante et α un coefficient à déterminer. À partir de cette solution, nous pouvons écrire la dérivée et réécrire la dérivée seconde comme :

$$\begin{cases} y_\ell'(r) &= A\alpha r^{\alpha-1} = \alpha r^{-1} y_\ell(r) \\ y_\ell''(r) &= A\alpha(\alpha-1)r^{\alpha-2} = \alpha(\alpha-1)r^{-2} y_\ell(r) \end{cases} \quad (2.6.14)$$

ce qui nous mène à la détermination de α :

$$\alpha = \ell + 1. \quad (2.6.15)$$

Les méthodes jusqu'ici présentées nécessitant comme conditions initiales la valeur de la fonction et sa dérivée au point de départ r_0 , leur rapport doit finalement respecter :

$$\frac{y_\ell'(r_0)}{y_\ell(r_0)} = \frac{\ell+1}{r_0}. \quad (2.6.16)$$

Nota bene

- Ces conditions initiales déterminées grâce au comportement asymptotique de l'équation différentielle (2.5.4) ne peuvent cependant s'appliquer qu'au cas régulier, car avec $\alpha = \ell + 1 > 0$ la solution tend vers 0 quand r tend vers 0, ce qui ne correspond pas au comportement des fonction irrégulières.
- La dérivée n'intervient pas dans la méthode de Numerov, nous utiliserons simplement comme conditions aux limites : $y_0^{(\ell)} = 0$ et $y_1^{(\ell)} = h^{\ell+1}$.

Nous utilisons donc à présent ce comportement comme conditions initiales, et regardons comment se comportent les différentes méthodes en calculant le déphasage asymptotique entre la solution numérique et la solution analytique correspondante par la méthode des Wronskiens [voir sous-section 1.2.4]. En procédant ainsi, le déphasage attendu est nul, ce qui nous donne directement accès à la précision des méthodes. C'est ce que nous faisons Tab. 2.4 où nous cherchons à retrouver numériquement la fonction de Coulomb régulière $F_{\ell=1}$ où le déphasage est calculé en $r = 100$ u.a. et pour plusieurs tailles de pas h .

Nous voyons dans ce tableau que, globalement, les méthodes convergent – puisque les



Méthode	h (u.a.) =	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
RK4		4.88×10^{-4}	6.33×10^{-6}	6.27×10^{-8}	5.95×10^{-10}
RK7		5.61×10^{-4}	6.25×10^{-6}	6.26×10^{-8}	5.95×10^{-10}
Odeint		5.61×10^{-4}	6.25×10^{-6}	6.26×10^{-8}	5.95×10^{-10}
Numerov		1.79×10^{-4}	1.96×10^{-8}	1.47×10^{-11}	8.15×10^{-10}
Re. Numerov		2.25×10^{-4}	2.06×10^{-7}	1.24×10^{-10}	4.67×10^{-8}

TABLE 2.4 – Convergence des différentes techniques d'intégration visualisée à travers le déphasage entre la solution régulière numérique et analytique pour $\ell = 1$.

valeurs des déphasages tendent vers 0 lorsque h tend vers 0 – à l'exception du dernier pas des méthodes de Numerov. Ce phénomène est compensé par le fait que les méthodes de Numerov convergent plus vite que les autres, où, dès une taille de pas $h = 10^{-2}$ u.a., la précision est excellente. Nous remarquons que toutes les méthodes du type Runge-Kutta procurent le même ordre de grandeur de précision. Ces méthodes ne s'avèrent finalement pas si instables.

D'après ce qui a été vu à l'instant, la méthode de Numerov se trouve être plus robuste face aux méthodes de Runge-Kutta. Nous pouvons maintenant regarder ce que donnent les calculs de déphasage pour un potentiel autre que celui de Coulomb, par exemple le potentiel *soft Coulomb*, largement utilisé dans les problèmes de physique atomique et moléculaire à dimensions réduites. C'est la **Tab. 2.5** où cette fois-ci nous comparons les méthodes de Numerov et Numerov renormalisée. Nous prenons deux exemples de potentiels : un potentiel à un centre V_{atome} modélisant un atome et un potentiel à deux centres $V_{\text{molécule}}$ modélisant une molécule diatomique :

$$\begin{aligned} V_{\text{atome}}(r) &= -\frac{1}{\sqrt{a^2 + r^2}} \\ V_{\text{molécule}}(r) &= -\frac{1}{\sqrt{a^2 + (r + R/2)^2}}. \end{aligned} \quad (2.6.17)$$

Cas	Méthode	h (u.a.) =	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Atome	Numerov		1.366797	1.472741	1.483298	1.484354
	Re. Numerov		1.484501	1.484471	1.484471	1.484471
Molécule	Numerov		1.425741	1.517780	1.526913	1.527826
	Re. Numerov		1.527957	1.527928	1.527928	1.527928

TABLE 2.5 – Calcul du déphasage entre la fonction d'onde d'un état du continuum d'un électron d'un atome ou d'une molécule modèle et de la fonction coulombienne régulière ($\ell = 1$), à une énergie de 0.5 u.a. et pris en $r = 100$ u.a. Ici $R = 2$ u.a. pour la molécule et $a = 1$ u.a. pour l'atome et la molécule.

Dans les deux cas les méthodes convergent vers la même valeur. On remarque cependant un net avantage de la méthode de Numerov renormalisée qui converge beaucoup plus vite vers cette valeur. Dans cet exemple, la singularité en $1/r^2$ n'apparaît pas, ceci peut expliquer pourquoi la méthode converge avec une grande rapidité. En présence de la singularité, la méthode ne converge pas aussi vite mais dépasse en précision les méthodes conventionnelles de Runge-Kutta, et ce pour un nombre de point raisonnable.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'application de diverses méthodes de résolution d'équations différentielles à l'équation de Schrödinger indépendante du temps : la classe des méthodes de Runge-Kutta, la méthode de Numerov et de Numerov renormalisée, montrant toutes de bons résultats pour une application à la physique numérique. Parmi celles-ci, les méthodes de Numerov sont celles qui montrent de meilleurs résultats en terme d'erreurs numériques. Nous nous sommes cependant contenté d'étudier des cas relativement simple à 1D : la particule libre et l'atome d'hydrogène. Nous verrons au chapitre suivant, qui traite de modèles de molécules à 2D, que l'ESIT fait intervenir des termes de couplage entre la fonction d'onde et le potentiel. L'implémentation des méthodes de Numerov est, par conséquent, un peu différente, tandis que les méthodes de Runge-Kutta s'adaptent plus facilement à tout type d'équation différentielle. Pour ces raisons, nous avons choisi, dans la suite, d'utiliser la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4, procurant une erreur raisonnable et dont l'implémentation est simplifiée par son caractère universel.



Chapitre 3

Retards d'ionisation

3.1 Introduction

Une série d'expériences menées à la fin des années 2000 a apporté un tout nouvel éclairage sur un processus bien connu et admis depuis longtemps, la photoémission, en le revisitant dans le domaine temporel. Ces études ont mis en évidence des retards extrêmement courts, allant de quelques femtosecondes à quelques attosecondes, lors de l'ionisation de cibles solides [28], d'atomes [25, 26] ou de molécules simples [23, 24]. Ces expériences entrent dans le cadre de la spectroscopie attoseconde utilisant la génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG) : le rayonnement XUV émis par HHG y est utilisé pour initier et/ou sonder, dans une cible secondaire, les processus d'ionisation étudiés. Elles ont toutes été réalisées en détournant les techniques interférométriques de caractérisation d'impulsions attosecondes mentionnées dans l'introduction, le *streaking* pour les impulsions uniques [16] et le RABBIT pour les trains d'impulsions [42], consistant à analyser des spectres de photoélectrons produits par le rayonnement attoseconde XUV « habillé » avec une impulsion IR.

En plus de porter sur un processus fondamental et populaire, ces premières mesures présentaient la particularité de concerner des grandeurs – les « temps d'ionisation » – dont la signification même était pour le moins incertaine au moment de leurs publications. Une intense activité théorique a donc rapidement accompagné ces résultats expérimentaux, portant sur la définition, l'interprétation et la possibilité de mesurer ces temps, et soulevant des questions plus générales sur le statut du temps en mécanique quantique.

Dans ce contexte nous menons une étude purement théorique cherchant, de manière générale, à faire le lien entre domaine temporel et domaine spectral. Nous étudions dans ce chapitre la dynamique d'ionisation de molécules modèles à 2D par absorption d'un unique photon. Nous avons effectué des calculs indépendants du temps, c'est-à-dire résolu numériquement l'ESIT, et étudié une manière de décrire le continuum d'ionisation à 2 dimensions, basé sur le

formalisme de la fonction d'onde sélectionnée, déjà validée à 1D [82]. Nous montrerons comment cette description permet de remonter, *via* la phase de la fonction d'onde sélectionnée et son amplitude, aux grandeurs caractérisant le processus, notamment les retards d'ionisation.

Nous avons en parallèle résolu numériquement l'ESDT de manière directe, en utilisant un code polyvalent de propagation de paquet d'ondes à 2 dimensions [83]. L'analyse temporelle du paquet d'ondes issu de ces propagations permet finalement de valider le formalisme de la fonction d'onde sélectionnée, et ce, pour des systèmes simples de molécules modèles comme les molécules diatomiques, mais également pour des systèmes plus complexes, en l'occurrence un modèle de molécule rectangulaire.

Rentrons dans le vif du sujet et commençons par définir ce que sont ces retards d'ionisation.

3.1.1 Sur le concept des retards

Le processus d'ionisation pouvant être vu comme une « demi-collision », celui-ci peut être décrit par un formalisme issu de la théorie des collisions. Dans ce cadre, un paquet d'ondes diffusé par un potentiel accumule une phase dite de diffusion, signe du caractère ondulatoire de la matière à l'échelle microscopique. Cette phase, qui apparaît dans le développement spectral de la fonction d'onde, est propre au processus étudié, autrement dit au potentiel diffuseur pour des conditions initiales données (énergie, moment cinétique,...). D'un point de vue temporel, la phase de diffusion se traduit en terme de retards de groupe, définis à partir des variations spectrales de celle-ci. Voyons comment ces notions sont reliées à travers un exemple simple de diffusion d'une particule par un potentiel courte portée donné en unités atomiques par :

$$V(x) = -5e^{-x^2/25}. \quad (3.1.1)$$

Dynamique du paquet d'ondes

Nous considérons une particule de masse m_p diffusée par ce potentiel décrite par un paquet d'ondes $|\psi(t)\rangle$ dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Ce paquet d'ondes est caractérisé par sa position et sa quantité de mouvement moyenne données par :

$$\langle x \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle \quad (3.1.2)$$

$$\langle p \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{p} | \psi(t) \rangle, \quad (3.1.3)$$



de largeurs respectives

$$(\Delta x)_t = \sqrt{\langle \psi(t) | \hat{x}^2 | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle^2} \quad (3.1.4)$$

$$(\Delta p)_t = \sqrt{\langle \psi(t) | \hat{p}^2 | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \hat{p} | \psi(t) \rangle^2}. \quad (3.1.5)$$

Nous faisons l'hypothèse d'un paquet d'ondes relativement localisé en x et en p , revenant à un caractère quasi-classique de celui-ci où $\langle x \rangle_t$ et $\langle p \rangle_t$ sont représentatives de la position et de la quantité de mouvement de la particule, et où nous pouvons lui associer une pseudo-trajectoire.

La densité de probabilité de présence $|\psi(x,t)|^2$ est tracée **Fig. 3.1** (courbe bleue) à différents instants de la diffusion par le potentiel (courbe noire). À l'instant initial t_1 , le paquet d'ondes est localisé en $\langle x \rangle_{t_1} = x_0$, a une largeur $(\Delta x)_{t_1} = 10$ u.a. et une énergie moyenne $\bar{E} = 54.4$ eV (2 u.a.). Quand le paquet d'ondes est hors de portée du potentiel, son évolution selon x est libre et sa position moyenne $\langle x \rangle_t$ suit une trajectoire uniforme à la vitesse $\langle p \rangle_{t_1}/m_p$, $\langle p \rangle_{t_1}$ étant sa quantité de mouvement initiale, et s'étale en x tel que l'inégalité d'Heisenberg $(\Delta x)_t (\Delta p)_t \geq \hbar/2$ est respectée¹. Lorsque le paquet d'ondes entre en interaction avec le potentiel, autour de $t = t_2$, $|\psi(x,t)|^2$ se déforme nettement et se sépare en deux structures : les composantes les plus rapides en tête du paquet d'ondes sont accélérées par le potentiel avant les plus lentes en queue du paquet d'ondes. Après la diffusion par le potentiel, en t_3 , le paquet d'ondes se situe de nouveau dans une région où il se propage librement, il retrouve sa distribution en p initiale et un profil spatial peu structuré, les composantes de queue ayant rattrapé celles de tête.

Nous comparons l'évolution du paquet d'ondes diffusé avec un paquet d'ondes de référence issu d'une propagation libre, sans interactions avec le potentiel V , et ayant les mêmes conditions initiales. Sa densité de probabilité de présence est également représentée **Fig. 3.1** (courbe en pointillés) aux mêmes instants que celle de la particule diffusée. Qualitativement, nous voyons qu'en t_3 les deux paquets d'ondes sont semblables. En revanche, le paquet d'ondes diffusé est maintenant en avance sur le paquet d'ondes de référence, puisqu'il a subi une accélération temporaire due au potentiel attracteur. Ce décalage peut être quantifié en calculant le flux $j(x_d, t)$ de chacun des paquets en une position x_d située au-delà de la portée du potentiel. Cette quantité est tracée en fonction du temps de propagation dans le cadre à droite de la **Fig. 3.1** pour les deux paquets d'ondes. Le temps de vol moyen des paquets d'ondes jusqu'au détecteur virtuel situé en x_d peut alors être évalué numériquement, donnant

$$\bar{t}(x_d) = \frac{\int t \times j(x_d, t) dt}{\int j(x_d, t) dt}. \quad (3.1.6)$$

1. En l'occurrence, le paquet d'ondes initial est choisi tel que $(\Delta x)_{t_1} (\Delta p)_{t_1} = \hbar/2$, et la quantité $(\Delta p)_t$ reste constante lorsque la propagation est libre, d'où l'étalement en x .

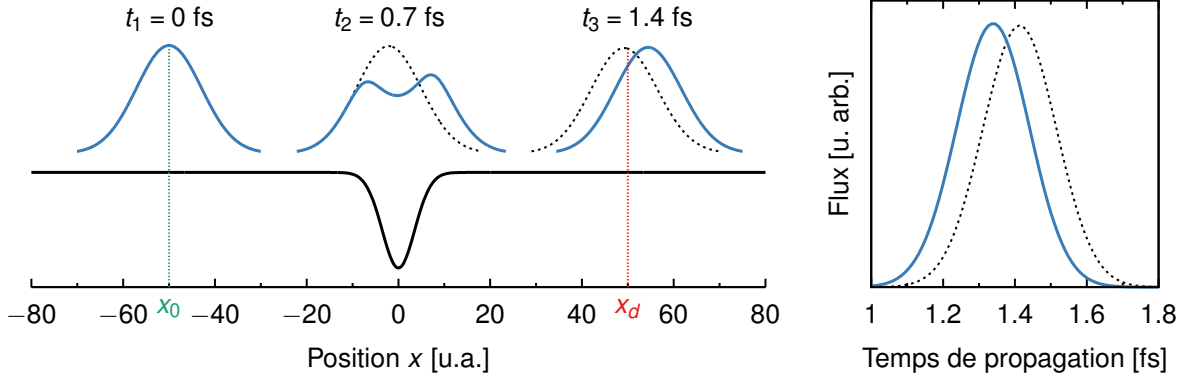


Figure 3.1 Diffusion d'un paquet d'ondes gaussien par un potentiel court portée. À gauche, densité de probabilité de présence $|\psi(x, t)|^2$ avant (t_1), pendant (t_2) et après (t_3) diffusion par $V(x)$ (—), et de la particule propagée librement (- - -), à une énergie initiale moyenne $\bar{E} = 54.4$ eV. À droite, flux calculé en x_d pour la particule diffusée (—) et pour la particule libre (- - -).

Ainsi, le retard entre le paquet d'ondes diffusé et le paquet d'ondes libre est donné par la différence des temps de vol moyens de chacun des paquets d'ondes

$$\Delta \bar{t} = \bar{t}(x_d) - \bar{t}_{\text{ref}}(x_d). \quad (3.1.7)$$

En vue des paramètres choisis pour cette simulation, nous mesurons un retard $\Delta \bar{t} = -0.07$ fs.

États stationnaires de diffusion

La dynamique de diffusion du paquet d'ondes que nous venons d'aborder peut être analysée à travers une approche stationnaire. D'après la relation de Fourier, le paquet d'ondes est exprimé comme une combinaison linéaire de fonctions stationnaires $\Psi_E(x)$ solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\psi(x, t) = \int c(E) \Psi_E(x) \times e^{-i \frac{E t}{\hbar}} dE. \quad (3.1.8)$$

Nous avons représenté **Fig. 3.2** la partie réelle de l'état stationnaire de diffusion calculée numériquement pour l'énergie moyenne du paquet d'ondes $\bar{E} = 54.4$ eV (courbe violette). Dans la région hors de portée du potentiel, soit $|x| > 10$ u.a., la fonction a le comportement d'une onde plane de nombre d'onde $k(\bar{E}) = \sqrt{2m_p \bar{E}}$, telles que sont décrites les fonctions d'onde stationnaires dans la théorie des collisions lorsque la particule évolue librement. Dans la région d'interaction, soit $|x| < 10$ u.a., la fréquence des oscillations augmente, signe de l'accélération locale de la particule à cet endroit impliquant une variation du nombre d'onde local. Cette variation locale de fréquence induit un déphasage de la fonction d'onde dans la région des x positifs par rapport à ce qu'elle aurait été si la particule était libre dans tout l'espace



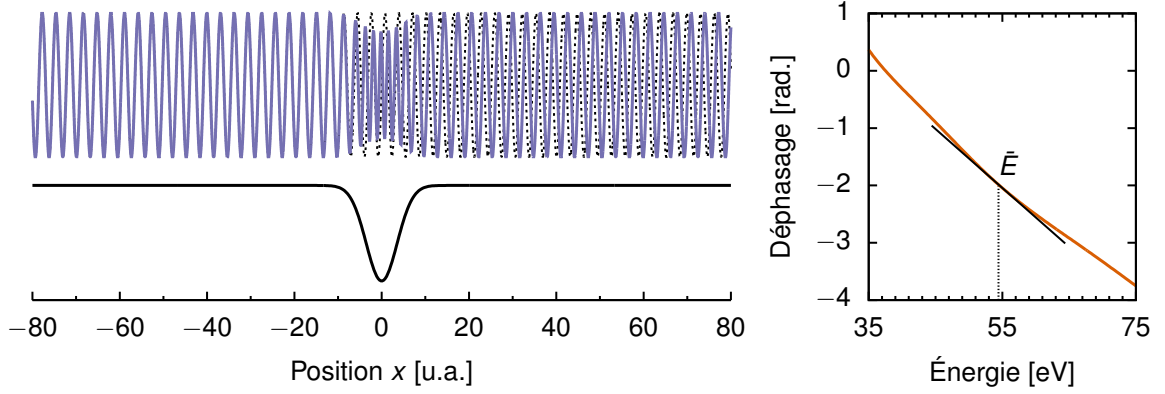


Figure 3.2 Diffusion d'une particule par un potentiel courte portée. À gauche, partie réelle de la fonction d'onde représentant la particule diffusée (—) et la particule libre (- - -) à une énergie $E = 54.4$ eV. À droite, déphasage de l'onde diffusée par rapport à l'onde libre en fonction de l'énergie. L'énergie \bar{E} représente l'énergie moyenne du paquet d'ondes dans la simulation dépendante du temps.

(courbe en pointillés). En définissant l'origine des phases par rapport à la fonction d'onde de la particule libre, celle de la particule diffusée se comporte asymptotiquement à droite du potentiel comme

$$\Psi_E(x) \sim e^{i[kx + \eta(E)]}, \quad (3.1.9)$$

où $\eta(E)$ est le déphasage entre les deux fonctions d'onde. Dans le cadre à droite de la **Fig. 3.2** nous avons représenté l'évolution de ce déphasage en fonction de l'énergie pour le potentiel gaussien considéré. Le retard de groupe est défini par la dérivée spectrale de $\eta(E)$

$$\tau(\bar{E}) = \left. \frac{\partial \eta(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}, \quad (3.1.10)$$

et est attendu équivalent à la différence de temps de vol définie à l'**Eq. (3.1.7)** dans la mesure où, dans l'approche dépendante du temps, le paquet d'ondes est suffisamment peu structuré pour que l'énergie moyenne \bar{E} soit représentative de l'énergie de la particule. Dans notre exemple, nous mesurons effectivement un retard de groupe $\tau(\bar{E}) = -0.07$ fs, c'est la même valeur que nous mesurons pour $\Delta \bar{t}$ par l'analyse dynamique du paquet d'ondes.

3.1.2 Application au processus d'ionisation

Les considérations faites précédemment s'appliquent au cas d'une particule diffusée par un potentiel, présentant de manière intuitive le concept de *retards*. Appliquer ce concept au cas de l'ionisation implique de considérer ce processus comme une « demi-collision » du point de vue du photoélectron. La dynamique de photoionisation peut ainsi être décrite à partir du retard de groupe associé à la phase spectrale accumulée par le photoélectron au cours du

processus. Cette phase est la signature des interactions avec le cœur ionique et est propre à chaque système et à chaque voie d'ionisation.

En appliquant la théorie des perturbation à l'ordre minimal nécessaire pour décrire exactement la photoémission (ordre q pour l'ionisation impliquant q photons), on montre que la phase d'ionisation est issu de trois contributions :

- la phase ϕ provenant du rayonnement responsable de l'ionisation et caractéristique de la source employée ;
- la phase ϑ acquise lors de la transition, correspondant à l'argument des éléments de la matrice de transition [voir **Eq. (1.1.17)**] ;
- le déphasage η induit par le potentiel ionique lorsque le photoélectron quitte l'ion parent, dans l'état final.

La première contribution dépend uniquement de la source laser, la phase ϕ est donc la même pour toutes les espèces ionisées par un même champ électrique. Cette phase est importante lorsque l'impulsion présente une dérive spectrale de sa phase, ou lorsque plusieurs sources sont impliquées dans l'ionisation. Elle joue notamment un rôle central dans les expériences de spectroscopie pompe-sonde, et plus particulièrement dans les techniques telles que le **RABBIT** [42, 43] ou le *streaking* [16, 84].

La deuxième contribution se manifeste dès lors que l'on considère des transitions multiphotoniques résonantes impliquant un état transitoire, état propre du système. On peut montrer que la phase ϑ est nulle lorsque l'on considère une transition à 1 photon, où l'opérateur de transition est réel (ou au moins de phase constante).

La troisième contribution est une phase de diffusion du même type que dans le cas d'une collision comme présenté précédemment, et caractérise la dynamique de collision sur un potentiel, la différence entre photoionisation et collision résidant dans les conditions initiales de la diffusion. Cette contribution participe à la dynamique de tout processus d'ionisation, et c'est à elle que se réfèrent les premières expériences de photoionisation atomique résolues en temps, effectuées dans l'argon [26] et le néon [25].

Dans ce chapitre nous nous plaçons dans le cadre de transitions à 1 photon, issues de l'interaction des systèmes avec un même laser. Par conséquent, nous nous concentrerons sur la phase η uniquement, les deux autres contributions ne prenant pas part aux retards calculés dans l'étude des dynamiques d'ionisation. Ainsi, le calcul des retards de photoémission par les approches dépendante et indépendante du temps suit une procédure plus ou moins semblable au cas des collisions.



Approche dépendante du temps

La façon la plus intuitive et la plus directe de mettre en évidence les retards d'ionisation est d'étudier l'évolution de l'état $|\psi(t)\rangle$ d'un électron au cours du temps lorsque le système est ionisé. Cette évolution est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps [ESDT] notée ici en unités atomiques et en représentation position :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \hat{H}(t)\psi(\mathbf{r},t). \quad (3.1.11)$$

La différence avec le processus de collision réside dans le choix de l'état initial. Dans le cas de l'ionisation, l'état initial est un état lié du système considéré. De plus, il faut considérer ici l'interaction avec le champ électrique pour que l'ionisation se produise. Le hamiltonien total $\hat{H}(t)$ incluant la partie non-perturbée du système et le champ laser en jauge vitesse s'écrit :

$$\hat{H}(t) = -\frac{\Delta}{2} + \hat{V}_0(\mathbf{r}) - i\nabla \cdot \mathbf{A}_L(t), \quad (3.1.12)$$

avec \hat{V}_0 le potentiel décrivant l'interaction avec le noyau, et \mathbf{A}_L le potentiel vecteur dérivant du champ électrique.

Temps de vol numériques La solution numérique de l'Eq. (3.1.11) permet d'évaluer le flux sortant $j(r_d, t)$ au niveau d'un détecteur virtuel situé sur une sphère de rayon r_d . Pour une direction $\Omega = (\theta, \varphi)$ quelconque,

$$j(\mathbf{r}_d, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}_d, t) \cdot \mathbf{n}, \quad (3.1.13)$$

où

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}_d, t) = \Im \{ \psi^*(\mathbf{r}_d, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) |_{\mathbf{r}_d} \} + \mathbf{A}_L(t) |\psi(\mathbf{r}_d, t)|^2 \quad (3.1.14)$$

est le flux évalué en \mathbf{r}_d au temps t , \mathbf{n} le vecteur unitaire sortant normal à la surface. Le temps de vol de l'électron jusqu'au détecteur virtuel est défini comme le temps moyen

$$\bar{t}(\mathbf{r}_d) = \frac{\int t \times j(\mathbf{r}_d, t) dt}{\int j(\mathbf{r}_d, t) dt}, \quad (3.1.15)$$

et les retards d'ionisation peuvent ensuite être calculés de deux manières :

— par rapport à un système de référence,

dans ce cas, le temps moyen (3.1.15) est évalué à la même position dans les deux systèmes :

$$\Delta \bar{t}(\Omega) = \bar{t}(r_d, \Omega) - \bar{t}_{\text{ref}}(r_d, \Omega); \quad (3.1.16)$$

— par rapport à une direction de référence, dans le même système, dans ce cas, une direction $\Omega_{\text{ref}} = (\theta_{\text{ref}}, \varphi_{\text{ref}})$ est choisie arbitrairement comme référence, et les retards d'ionisation par rapport à cette direction sont donnés par

$$\Delta \bar{t}(\Omega) = \bar{t}(r_d, \Omega) - \bar{t}(r_d, \Omega_{\text{ref}}), \quad (3.1.17)$$

où la dépendance en Ω est maintenant explicitée.

Dans ces deux cas, les retards d'ionisation doivent être évalués dans la zone (dite asymptotique) à partir de laquelle le potentiel diffuseur devient égal au potentiel de référence. Ainsi, pour un angle solide Ω donné, ils ne doivent plus dépendre de la distance r_d .

Approche indépendante du temps

Comme dans le cas des collisions, l'approche indépendante du temps consiste à caractériser la dynamique d'ionisation *via* le concept de retard de groupe. Il s'agit donc de calculer des phases dans le domaine spectral, dont les dérivées pourront être évaluées numériquement. Le retard de diffusion est donc déterminé en calculant le déphasage des fonctions d'onde du continuum $\Psi_E(\mathbf{r})$, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à une énergie E positive

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi_E(\mathbf{r}) = E\Psi_E(\mathbf{r}). \quad (3.1.18)$$

Une attention particulière est apportée à ces fonctions d'onde puisque, contrairement au processus de collision, l'électron est issu d'une transition d'un état lié du système considéré vers le continuum, induite par l'interaction avec le champ électrique, ce qui revient à modifier les conditions initiales de la diffusion.

3.1.3 Représentation du continuum

Le continuum électronique d'un atome ou d'une molécule est infiniment dégénéré (doublement pour un modèle 1D). Par conséquent, il existe une infinité de bases possibles pour définir le continuum d'ionisation d'un tel système [85, 86]. Toutes les représentations existantes sont parfaitement équivalentes lorsqu'il s'agit de calculer des grandeurs physiques, néanmoins, certaines peuvent être moins pratiques que d'autres, ou paraître quelque peu obscures quant à l'interprétation que l'on en fait.

Ondes de diffusion entrantes

Il est possible de traiter la photoémission en représentant le continuum à partir d'ondes de diffusion héritées de la théorie des collisions, en considérant ce phénomène comme une



« demi-collision » comme mentionné précédemment. Les fonctions d'onde du continuum pouvant être assimilées à des ondes planes puisque l'électron est *libre*, les ondes adaptées au traitement de l'ionisation extraites du formalisme des collisions sont les ondes dites « entrantes ». Ceci peut paraître contre-intuitif si l'on considère l'ionisation comme un *après-collision*, cependant, ces ondes incluent bel et bien le caractère *libre* du système [87, 88].

Une deuxième subtilité intervient lorsque l'on définit la phase de diffusion. Une onde de diffusion est une fonction complexe dont la phase se trouve dans l'argument de l'amplitude de transition dipolaire, de l'état initialement lié vers l'état final du continuum. La phase de diffusion est ainsi dénommée par abus de langage « phase du dipôle », obscurcissant son origine physique : il arrive que le retard de groupe associé à cette phase soit interprété à tort comme « le temps nécessaire à l'absorption d'un photon », celui-ci étant davantage lié au potentiel d'interaction.

Fonction d'onde sélectionnée

Une autre approche développée dans notre groupe permet de simplifier l'analyse du processus d'ionisation, utilisant un formalisme original procurant une interprétation directe et transparente vis-à-vis de la dynamique du paquet d'ondes [82]. L'idée est de décrire le continuum à partir de la fonction d'onde sélectionnée par la transition [Selected Continuum Wave Function (SCWF)].

Cette fonction, solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (3.1.18), est définie à partir d'une base orthonormée $\{|\Psi_{E,j}\rangle\}$ arbitraire de fonctions d'onde du continuum (aussi solution de l'ESIT) à une énergie spécifique. Pour une transition à 1 photon d'un état initialement lié $|\phi_{\text{ini}}\rangle$ d'énergie E_{ini} vers le continuum à une énergie E , la SCWF est définie, dans le cadre de la théorie des perturbations, par

$$|\Psi_{E,\text{SCWF}}\rangle = \int_j \langle \Psi_{E,j} | \hat{d} | \phi_{\text{ini}} \rangle |\Psi_{E,j}\rangle \quad (3.1.19)$$

où les $|\Psi_{E,j}\rangle$ sont les états dégénérés du continuum d'énergie E , et \hat{d} est l'opérateur dipolaire électrique associé à la transition considérée. Cette fonction d'onde a la particularité d'être réelle, indépendante de la base $\{|\Psi_{E,j}\rangle\}$, et encode toutes les informations liées au processus d'ionisation dans sa phase et dans l'amplitude du dipôle de transition $\langle \Psi_{E,j} | \hat{d} | \phi_{\text{ini}} \rangle$. La dynamique de diffusion lors d'un processus d'ionisation peut ainsi être interprétée directement à partir des caractéristiques asymptotiques de la SCWF, dont la phase de ses oscillations.

Calcul des déphasages

Il ne faut pas perdre de vue que la mesure d'une phase ne peut pas se faire de façon absolue. Il est nécessaire de définir une référence. Le déphasage radial entre la fonction d'onde sélectionnée $\Psi_{E,SCWF}$ et une fonction de référence arbitraire $\Psi_{E,ref}$, à la distance d'un détecteur virtuel r_d et pour une orientation Ω donnée, peut se calculer comme

$$\eta(E, \Omega) = -\arctan \frac{W[\Psi_{E,SCWF}; \Psi_{E,ref}]|_{r_d}}{W[\Psi_{E,SCWF}; \Psi_{E,cpl}]|_{r_d}}, \quad (3.1.20)$$

où $W[f; g]$ est le Wronskien radial des fonctions f et g , et $\Psi_{E,cpl}$ une fonction d'onde complémentaire construite de sorte que $\{|\Psi_{E,ref}\rangle, |\Psi_{E,cpl}\rangle\}$ constitue une base radiale orthonormée pour le continuum à l'énergie E dans la direction Ω [voir **Sec. 1.2.4, p. 27**]. Le déphasage $\eta(E, \Omega)$ est indépendant de la distance r_d tant qu'il est évalué dans une région où les potentiels du système considéré et de la référence sont égaux comme mentionné précédemment. Finalement, le retard de groupe associé à ce déphasage est évalué à l'énergie moyenne \bar{E} du paquet d'ondes par l'**Eq. (3.1.10)** que nous généralisons à 3D :

$$\tau(\bar{E}, \Omega) = \left. \frac{\partial \eta(E, \Omega)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}, \quad (3.1.21)$$

3.1.4 Atomes modèles

Le formalisme de la **SCWF** a été validé dans un premier temps sur des modèles simples d'atomes à 1D (symétriques présentant une résonance de forme, asymétriques) mais également dans le cas de l' He^+ à 3D initialement dans l'état $2p_0$ [voir **Fig. 3.3**] où l'asymétrie de l'état initial est responsable de l'asymétrie de la dynamique d'ionisation. Dans ces cas modèles, qui ont fait l'objet d'une publication [82], les retards d'ionisation sont calculés par l'approche indépendante du temps grâce aux déphasages de la **SCWF**, et ont été comparés à ceux calculés en utilisant l'approche dépendante du temps et l'évaluation des flux de photoélectrons. Dans chacun des cas présentés dans cet article, la correspondance entre les deux approches est excellente. Il est notamment montré que la **SCWF** encode bien l'anisotropie de la photoémission, celle-ci provenant du potentiel ou de l'état initial. Ce formalisme permet une interprétation claire et transparente quant à la dynamique de photoémission se déroulant à l'échelle de l'attoseconde : celle-ci est contenue dans la phase asymptotique des fonctions d'onde sélectionnées, ce qui permet d'interpréter les retards d'ionisation comme étant liés à la diffusion des électrons par le cœur ionique, plutôt qu'à une dynamique de transition.

Ces travaux préliminaires constituent une première preuve de concept dans la validation du formalisme de la **SCWF**, et ouvre à l'étude plus approfondie du cas des molécules, intro-



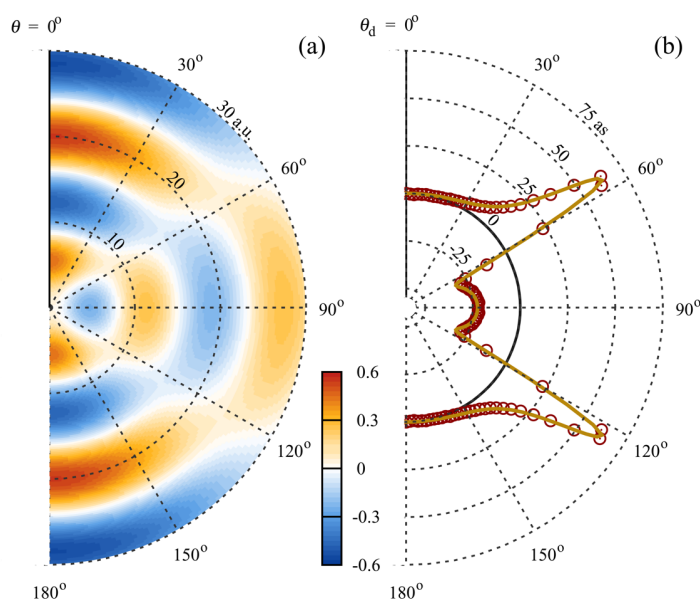


Figure 3.3 Photoionisation de l'ion hélium, initialement dans l'état $2p_0$, par une impulsion d'énergie centrale $\hbar\omega=17.06$ eV. (a) Fonction d'onde du continuum sélectionnée par une transition à 1 photon à une énergie $E = 3.46$ eV (coupe dans le plan zx). (b) Retards d'ionisation en fonction de l'angle de détection des photoélectrons θ_d : $\Delta \bar{t}$ (cercles) ; τ (courbe pleine). Les retards ont été définis par rapport à la détection selon la direction de référence $\theta_d=0$. Figure extraite de [82]

duisant davantage d'anisotropie au sein du système. Les calculs à 3D étant lourd (sauf dans un cas très simple comme un atome à 1 électron tel que l' He^+), nous choisissons de décrire le modèle à 2 dimensions. La SCWF n'a pas encore été étudiée dans le cas de molécules à 2D, nous proposons dans cette thèse un développement complet de la méthode assorti d'applications à des cas modèles de molécules diatomiques, pour tendre ensuite vers des systèmes plus complexes.

3.2 Molécules modèles à 2 dimensions

3.2.1 Description des systèmes

Nous commençons l'étude 2D en présentant les modèles de molécules que nous utiliserons ensuite pour l'application du formalisme de la fonction d'onde sélectionnée à 2 dimensions. Nous partons d'un système simple de molécule diatomique homonucléaire. Ce système est assez simple pour qu'il constitue notre modèle standard, il permettra par la suite d'ouvrir notre champ d'investigation à des cas où l'anisotropie est plus prononcée, allant d'une autre géométrie où les atomes sont plus écartés, jusqu'à des modèles de molécules comportant plus de deux cœurs, nous verrons en particulier le modèle d'une molécule rectangulaire, analogue

2D du cyclobutadiène (C₄H₄).

Potentiels

La modélisation de l'interaction électron-noyau a été faite à l'aide de potentiels *soft Coulomb*. Dans le cas d'une molécule homonucléaire représentée **Fig. 3.4a**, le potentiel à 2D est donné en coordonnées cartésiennes par :

$$V(x,y) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a^2 + (x - R/2)^2 + y^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a^2 + (x + R/2)^2 + y^2}}, \quad (3.2.1)$$

où les deux atomes sont orientés selon l'axe x . Dans la suite, les paramètres seront ajustés pour que le potentiel d'ionisation soit celui de la molécule de H₂⁺ à géométrie d'équilibre : $I_p \simeq 15.4$ eV, $a \simeq 0.51$ u.a., $R = 1.4$ u.a. Enfin, la molécule étant homonucléaire on a $Z_1 = Z_2 = 1/2$ u.a.

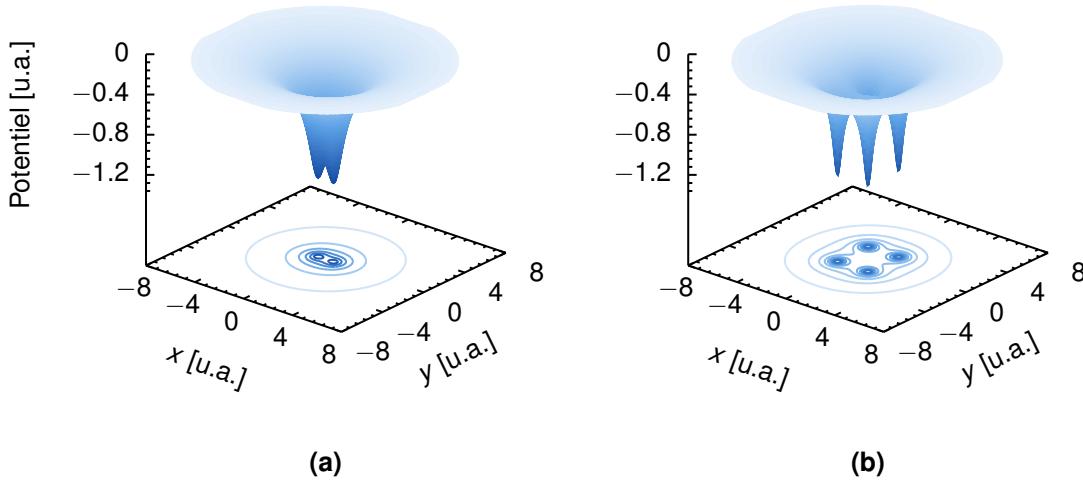


Figure 3.4 Représentation à 2D du potentiel électron-noyau dans le cas **(a)** d'une molécule diatomique où $R = 1.4$ u.a. et $a \simeq 0.51$ u.a., $I_p \simeq 15.4$ eV ; **(b)** d'une molécule rectangulaire où $R_x = 2.5$ u.a., $R_y = 3$ u.a. et $a = 0.25$ u.a., $I_p \simeq 11.6$ eV.

Dans le cas d'une molécule rectangulaire [**Fig. 3.4b**], le potentiel sera aussi représenté par des potentiels *soft Coulomb*, au nombre de 4 cette fois, modélisant chacun des 4 cœurs. Le potentiel d'une telle molécule prend la forme suivante en coordonnées cartésiennes :

$$V(x,y) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a^2 + (x - R_x/2)^2 + (y - R_y/2)^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a^2 + (x + R_x/2)^2 + (y - R_y/2)^2}} - \frac{Z_3}{\sqrt{a^2 + (x + R_x/2)^2 + (y + R_y/2)^2}} - \frac{Z_4}{\sqrt{a^2 + (x - R_x/2)^2 + (y + R_y/2)^2}}, \quad (3.2.2)$$



avec R_x (resp. R_y) la distance séparant deux noyaux selon la direction x (resp. y), et où nous considérerons une molécule homonucléaire, soit $Z_i = Z = 1/4, \forall i = [1, 4]$, avec comme paramètres $R_x = 2.5$ u.a., $R_y = 3.0$ u.a., et d' $I_p \simeq 11.6$ eV.

État fondamental

Dans la suite, nous considérerons, dans tous les cas, des transitions à 1 photon partant de l'état fondamental. Cet état de plus basse énergie contient toutes les symétries du système considéré : pour un système dont le potentiel est pair en x et pair en y comme c'est le cas dans nos modèle, l'état fondamental associé sera lui aussi pair en x et pair en y .

L'état fondamental $|\varphi_0\rangle$ de chacun de nos systèmes a été calculé par une méthode de propagation en temps imaginaire identique au cas 1D, couplée à un propagateur du type *séparé* (*split operator*) faisant appel à une série de transformées de Fourier [Chap. 1 p. 32]. Nous représentons **Fig. 3.5** l'état fondamental des systèmes **(a)** diatomique d'énergie $E_0 = 15.4$ eV, **(b)** rectangle, mentionnés précédemment. Nous remarquons premièrement que l'état fondamental est, dans les deux cas, relativement bien localisé puisqu'il ne s'étend pas sur plus d'une dizaine d'unités atomiques. Dans un deuxième temps, il est bien le reflet du potentiel dont il est issu. Dans la molécule diatomique, l'état fondamental est allongé suivant l'axe moléculaire x , se répartissant équitablement au niveau des deux centres du potentiel. Dans la molécule rectangle, le même constat peut être dressé : une distribution équiprobable autour des quatre centres du potentiel, ce qui lui donne une forme rectangulaire au sommet.

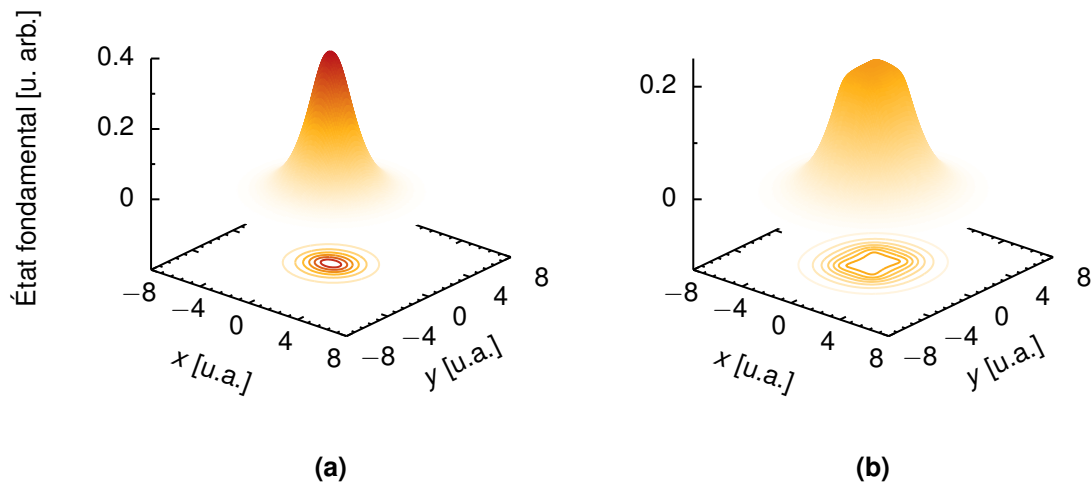


Figure 3.5 Représentation à 2D de l'état fondamental dans le cas **(a)** du modèle de molécule diatomique à une énergie $E_0 = -15.4$ u.a. ; **(b)** de la molécule rectangulaire, $E_0 = -11.6$ u.a. Dans les deux cas, l'état fondamental a été calculé par une propagation en temps imaginaire.

3.2.2 Analyse temporelle des dynamiques d'ionisation

Nous venons de définir le système tel qu'il est au repos, en modélisant l'interaction électron-noyau et en déterminant l'état fondamental de l'électron. Ceci constitue le point de départ de notre étude, qu'il s'agisse de l'approche dépendante ou indépendante du temps.

Dans l'approche indépendante de temps, les dynamiques d'ionisation sont étudiées de manière directe grâce à un code polyvalent développé par la précédente doctorante du groupe Marie Labeye [83]. Dans ce code, l'[ESDT](#)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, t) = \hat{H}(x, y, t) \psi(x, y, t) \quad (3.2.3)$$

est résolue sur une grille cartésienne (x, y) munie des incréments numériques Δx et Δy , et l'évolution du paquet d'ondes $\psi(x, y, t)$ est déterminée pas à pas dans le temps par la méthode de l'*opérateur séparé* où se succèdent les changements de représentation (position, quantité de mouvement) *via* une suite de transformées de Fourier de la fonction d'onde [voir **Chap. 1**, p. 32]. Le système est initialement dans l'état fondamental déterminé plus haut, et interagit avec le champ électrique du laser décrit en jauge vitesse, donnant lieu au phénomène d'ionisation. Il est donc possible de déterminer et d'analyser l'état du système au cours de l'ionisation, dans la limite de l'incrément numérique Δt que nous déterminerons plus tard. Cette méthode est une résolution numériquement exacte de l'[ESDT](#), la solution numérique $\psi(x, y, t)$ converge vers la solution exacte lorsque Δx , Δy et Δt tendent vers 0.

Dans l'approche stationnaire, nous résolvons également l'[ESIT](#) de manière numériquement exacte, mais en utilisant un développement en ondes partielles du système, décrivant le problème dans le système de coordonnées polaires (r, θ) où $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ et θ est l'angle que fait le vecteur position avec l'axe x [voir **Fig. 3.6**].

3.3 Développement en ondes partielles

Nous cherchons à valider le formalisme de la fonction d'onde sélectionnée [[SCWF](#)] à travers les retards d'ionisation anisotropes dans nos molécules modèles. Nous rappelons que la [SCWF](#) est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [[ESIT](#)] à une énergie $E > 0$ spécifique. Il existe plusieurs manières de résoudre cette équation à 2D. Nous choisissons, parmi ces méthodes, un développement en ondes partielles. Ce formalisme permet la discrétisation de la variable θ en moments angulaires $\ell \in \mathbb{N}$ et, par séparation des variables radiale r et angulaire θ , de résoudre le système d'équations radiales couplées à l'aide d'une méthode telle que celle de Runge-Kutta présentée au **Chap. 2**.



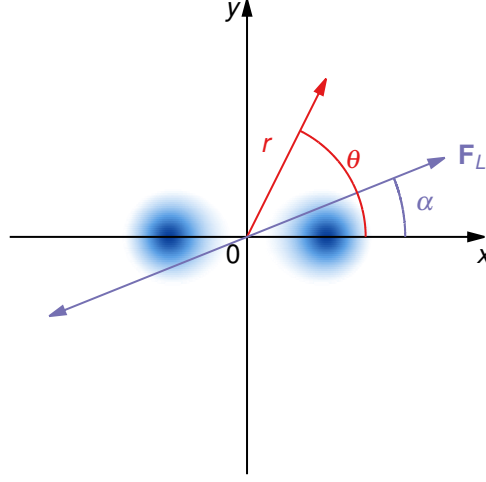


Figure 3.6 Définition du repère polaire (r, θ) et de la polarisation du champ électrique \mathbf{F}_L par rapport au plan de la molécule.

3.3.1 Formalisme général

Notre problème est donc à 2 dimensions. Nous pouvons nous réduire à résoudre l'équation de Schrödinger radiale en séparant les variables radiale r et angulaire θ . Ceci peut être fait en développant les fonctions d'onde et le potentiel en ondes partielles, à l'instar du développement standard des orbitales 3D en harmoniques sphériques. Ce développement est très utilisé dans le cadre de la théorie de la diffusion, il s'agit de décrire les fonctions sur une base discrète d'ondes planes pour la dépendance en θ . À 2 dimensions, une fonction F peut se développer sur une telle base de fonctions angulaires en séparant la partie radiale de la partie angulaire :

$$F(r, \theta) = \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} f_{\ell}(r) F_{\ell}(\theta), \quad (3.3.1)$$

où les fonctions $F_{\ell}(\theta)$ jouent le même rôle des harmoniques sphériques $Y_{\ell}^m(\theta)$ en 3D et sont solutions du Laplacien :

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} F_{\ell}(\theta) = -\ell^2 F_{\ell}(\theta) \quad (3.3.2)$$

$$\Leftrightarrow F_{\ell}(\theta) = A e^{i\ell\theta} + B e^{-i\ell\theta}, \quad \ell \in \mathbb{N}, A \text{ et } B \in \mathbb{C}. \quad (3.3.3)$$

De la solution générale [Eq. (3.3.3)], nous choisissons pour simplifier une solution de la forme $F_{\ell}(\theta) = A e^{i\ell\theta}$ ($\ell \in \mathbb{Z}$). Toutes les fonctions que nous utiliserons et développerons de cette manière par la suite sont réelles (le potentiel et les fonctions d'onde, nous y reviendrons).

Nous retenons donc les solutions réelles de l'Eq. (3.3.2). Ces solutions sont de la forme

$$Y_\ell^\pm(\theta) = \begin{cases} \frac{C_\ell^+}{2}(F_\ell(\theta) + F_{-\ell}(\theta)) = C_\ell^+ \cos(\ell\theta) \\ \frac{C_\ell^-}{2i}(F_\ell(\theta) - F_{-\ell}(\theta)) = C_\ell^- \sin(\ell\theta) \end{cases}, \ell \in \mathbb{N}, \quad (3.3.4)$$

où l'exposant \pm distingue les solutions paires (en cosinus) des solutions impaires (en sinus) respectivement, et où les C_ℓ^\pm sont des coefficients de normalisation. Ces fonctions forment une base orthonormée telle que

$$\int_0^{2\pi} Y_\ell^p(\theta) Y_{\ell'}^{p'}(\theta) d\theta = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{p,p'}, \ell, \ell' \in \mathbb{N} \text{ et } p, p' = [-, +], \quad (3.3.5)$$

et les coefficients de normalisation sont donnés par

$$\begin{cases} C_\ell^- = C_\ell^+ = \frac{1}{\sqrt{\pi}}, \forall \ell > 0, \\ C_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \end{cases} \quad (3.3.6)$$

où la dépendance en \pm disparaît et où C_0^- n'est pas défini car $\sin(\ell\theta) = 0$ pour $\ell = 0$.

Dans cette étude, les fonctions utilisées se développeront sur la base des fonctions $Y_\ell^p(\theta)$ comme suit :

$$F(r, \theta) = \sum_{p=-}^{+} \sum_{\ell=0}^{\infty} f_\ell^p(r) Y_\ell^p(\theta). \quad (3.3.7)$$

Les parties radiales s'écrivent, en projetant (3.3.7) sur $|Y_\ell^p\rangle$ et en intégrant θ de 0 à 2π :

$$f_\ell^p(r) = \int_0^{2\pi} F(r, \theta) Y_\ell^p(\theta) d\theta. \quad (3.3.8)$$

Cette réécriture des fonctions est intéressante et très pratique à plusieurs égards. Tout d'abord, comme nous l'avons vu, ce développement sépare la partie radiale et la partie angulaire d'une fonction définie à deux dimensions en coordonnées polaires. Donc, quand nous développerons une fonction d'onde en ondes partielles : $\Psi(r, \theta) = \sum \varphi_\ell(r) Y_\ell(\theta)$, la résolution de l'équation de Schrödinger à deux dimensions sera ramenée à une équation à 1D pour chaque ℓ . Il nous faudra donc résoudre l'équation pour chaque $\varphi_\ell(r)$ de façon *couplée*, puis reconstruire $\Psi(r, \theta)$ par la suite en développant les φ_ℓ sur les Y_ℓ .

Il est à noter que ce développement contient, dans le cas général, une infinité de termes et donc, théoriquement, cela donne lieu à une infinité d'équations du second ordre à résoudre. Nous verrons par la suite que les symétries du système peuvent être utilisées à notre avantage



dans le cas de molécules simples : les calculs convergent en se limitant à seulement quelques termes du développement (typiquement une dizaine). C'est d'ailleurs pour des raisons de symétrie que ce développement devient pratique. Il révèle en fait toute la symétrie d'un système. On peut notamment remarquer que le poids du terme f_0 d'une fonction F quelconque, s'il existe, rend compte de l'isotropie de la fonction F . Plus le poids de f_0 est grand par rapport aux poids des termes $f_{\ell>0}$, plus la fonction F tend vers un caractère isotrope.

Illustrons cela par un exemple simple. Prenons le cas d'une fonction F présentant une isotropie, qui ne dépend donc pas de θ . L'intégrale (3.3.8) est non nulle si et seulement si $\ell = 0$, car $\int_0^{2\pi} \cos(\ell\theta) d\theta = 0$ et $\int_0^{2\pi} \sin(\ell\theta) d\theta = 0 \quad \forall \ell > 0$, ainsi $F(r, \theta) = C_0 f_0^+(r)$. Dans ce cas extrême où F est symétrique par rapport à θ , on voit que le développement en ondes partielles associé n'est composé que du terme $\ell = 0$.

La parité en x et y de la fonction F à développer est également retranscrite dans la sélection des termes du développement. Nous pouvons montrer dans l'exemple d'une fonction paire en x et en y , utile pour la suite, que le développement en ondes partielles se fait sur une base de cosinus et pour des ℓ pairs. L'Ann. C détaille les conséquences du développement en ondes partielles d'une fonction F de parité bien définie.

Nous pouvons maintenant appliquer ce formalisme aux fonctions qui nous intéressent, en particulier à l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

3.3.2 Équation de Schrödinger indépendante du temps : systèmes d'équations couplées

Nous développons le cœur de notre problème, à savoir le système non-perturbé représenté par le potentiel et l'état fondamental, ainsi que les fonctions d'onde du continuum, en ondes partielles en suivant la formulation générale donnée à l'Eq. (3.3.7) :

$$V(r, \theta) = \sum_{p=-}^{+} \sum_{\ell=0}^{\infty} v_{\ell}^p(r) Y_{\ell}^p(\theta), \quad (3.3.9)$$

$$\phi_0(r, \theta) = \sum_{p=-}^{+} \sum_{\ell=0}^{\infty} \phi_{\ell,0}^p(r) Y_{\ell}^p(\theta), \quad (3.3.10)$$

$$\Psi(r, \theta) = \sum_{p=-}^{+} \sum_{\ell=0}^{\infty} \phi_{\ell}^p(r) Y_{\ell}^p(\theta), \quad (3.3.11)$$

où les Y_{ℓ}^p sont définies en (3.3.4). Nous appliquons maintenant le formalisme des ondes partielles à la résolution de l'ESIT

$$\hat{H}(r, \theta) \Psi(r, \theta) = E \Psi(r, \theta), \quad (3.3.12)$$

à une énergie $E > 0$ spécifique, qui donne, en coordonnées polaires,

$$\left[-\frac{\Delta_{r,\theta}}{2} + V(r, \theta) - E \right] \Psi(r, \theta) = 0. \quad (3.3.13)$$

En utilisant le développement en ondes partielles [Eqs. (3.3.9) et (3.3.11)], l'équation de Schrödinger (3.3.13) devient :

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{p'=-}^{+} v_{\ell'}^{p'}(r) Y_{\ell'}^{p'}(\theta) - E \right) \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{p=-}^{+} \phi_{\ell}^p(r) Y_{\ell}^p(\theta) = 0. \quad (3.3.14)$$

En effectuant le changement de variable $\phi_{\ell}^p(r) = \chi_{\ell}^p(r)/\sqrt{r}$ qui nous amène à une équation différentielle sur r seulement, puis en projetant sur $|Y_{\ell''}^{p''}\rangle$ et en intégrant θ entre 0 et 2π , on arrive au système d'équations différentielles couplées d'ordre 2 :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \left(E - \frac{(\ell'' + 1/2)(\ell'' - 1/2)}{2r^2} \right) \right] \chi_{\ell''}^{p''}(r) - 2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{p=-}^{+} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{p'=-}^{+} \chi_{\ell}^p(r) v_{\ell'}^{p'}(r) \int_0^{2\pi} Y_{\ell}^p(\theta) Y_{\ell'}^{p'}(\theta) Y_{\ell''}^{p''}(\theta) d\theta = 0. \quad (3.3.15)$$

3.3.3 Parties radiales du potentiel

Les potentiels que nous utilisons pour décrire nos molécules modèles présentées en **Sec. 3.2.1** sont pairs en x et en y [Eqs. (3.2.1) et (3.2.2)], qu'il s'agisse de la molécule diatomique ou rectangle. Nous mentionnions **Sec. 3.3.1** que, pour une telle parité, le développement angulaire se faisait sur des cosinus et pour des ℓ pairs, le reste des termes étant nuls. En écrivant $\ell = 2\lambda$, les termes radiaux non nuls s'écrivent $v_{2\lambda}^+(r)$ et le potentiel se développe de la manière suivante :

$$V(r, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{2\lambda}^+(r) Y_{2\lambda}^+(\theta). \quad (3.3.16)$$

La détermination de la partie radiale se fait donc en résolvant les intégrales :

$$v_{\ell}^+(r) = \int_0^{2\pi} V(r, \theta) Y_{\ell}^+(\theta) d\theta. \quad (3.3.17)$$

L'intégration du potentiel pour obtenir son développement en ondes partielles (3.3.17) pourrait bien entendu se faire de manière numérique, comme il est d'usage, en utilisant le passage d'une somme continue (l'intégrale sur θ) à une somme discrète ($d\theta \rightarrow \Delta\theta$)¹. Dans

1. $\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{b-a}{n} \sum_{k=1}^n f(a + k \frac{b-a}{n}) = \int_a^b f(t) dt$



le cas de la molécule diatomique avec des potentiels *soft Coulomb*, cependant, une résolution analytique quoique non triviale existe. Il est donc préférable de l'utiliser afin de réduire au mieux les sources d'imprécisions numériques. Celle-ci permet en outre d'avoir une référence pour tester les méthodes numériques. L'intégration du potentiel de la molécule rectangle, en revanche, a été exécutée numériquement.

Le potentiel de la molécule diatomique en coordonnées polaires s'écrit :

$$V(r, \theta) = -\frac{Z}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2 + y^2 - rR \cos \theta}} - \frac{Z}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2 + rR \cos \theta}} \quad (3.3.18)$$

Commençons par intégrer le premier terme du potentiel V en démarrant par une série de changements de variable judicieux :

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= -\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \frac{C_\ell \cos(\ell\theta)}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2 + rR \cos(\theta)}} d\theta \\ &= -\frac{1}{2} \frac{C_\ell}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2}} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(\ell\theta)}{\sqrt{1 + K \cos \theta}} d\theta, \quad K = \frac{rR}{a^2 + r^2 + (R/2)^2} \\ &= -\frac{2C_\ell}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2}} \int_0^{\pi/2} \frac{\cos(2\ell\theta)}{\sqrt{1 + K \cos 2\theta}} d\theta \\ &= -\frac{2C_\ell}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + K}} \int_0^{\pi/2} \frac{\cos(2\ell\theta)}{\sqrt{1 - K'_+ \sin^2 \theta}} d\theta, \quad K'_+ = \frac{2K}{1 + K} \\ &= -\frac{2C_\ell}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + K}} \sum_{k=0}^{\ell} (-1)^k \binom{2\ell}{2k} \int_0^{\pi/2} \frac{(\cos \theta)^{2\ell-2k} (\sin \theta)^{2k}}{\sqrt{1 - K'_+ \sin^2 \theta}} d\theta \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

Le calcul de l'intégrale (3.3.19) se fait en se rapportant à l'intégrale tabulée suivante [89] :

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin^\alpha x \cos^\beta x}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 x}} dx = \frac{1}{2} B\left(\frac{\alpha+1}{2}, \frac{\beta+1}{2}\right) F\left(\frac{\alpha+1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{\alpha+\beta+2}{2}; \kappa^2\right), \quad (3.3.20)$$

où le résultat fait intervenir les fonctions hypergéométriques ${}_2F_1$ et les fonctions *bêta* B. Ces

fonction sont définies et calculées par récurrence grâce aux fonctions Γ tel que :

$$F(a, b; c; z) = {}_2F_1(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!}, \quad (3.3.21)$$

$$B(a, b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}, \quad (3.3.22)$$

$$\Gamma(n+1) = n!. \quad (3.3.23)$$

En procédant par identification de (3.3.20), $\alpha = 2\ell - 2k$, $\beta = 2k$ et $\kappa = K'_+$. Un raisonnement similaire avec le deuxième terme où $K'_- = \frac{2K}{1-K}$ nous mène à la résolution de l'intégrale (3.3.17) qui aboutit à :

$$v_\ell^+(r) = -\frac{C_\ell}{\sqrt{a^2 + r^2 + (R/2)^2}} \sum_{k=0}^{\ell} (-1)^k \binom{2m}{2k} B\left(\frac{2k+1}{2}, \ell - k + \frac{1}{2}\right) \times \left[\frac{1}{\sqrt{1+K}} F\left(\frac{2k+1}{2}, \frac{1}{2}; \ell + 1; K'_+\right) + \frac{1}{\sqrt{1-K}} F\left(\frac{2k+1}{2}, \frac{1}{2}; \ell + 1; -K'_-\right) \right], \quad (3.3.24)$$

où les C_ℓ sont, pour rappel, les coefficients de normalisation de la base Y_ℓ , voir Eq. (3.3.6).

En calculant les termes v_ℓ^+ un par un, on remarque que leur importance diminue à mesure que ℓ augmente [voir Fig. 3.7a]. De plus, le terme $v_0^+(r)$ est dominant à longue portée. Il s'agit du terme isotrope, on retrouve bien qu'asymptotiquement le potentiel peut être vu comme symétrique selon θ . En effet, un ion moléculaire peut être considéré asymptotiquement comme une charge ponctuelle. La Fig. 3.7b montre que la reconstruction du potentiel $V(r, \theta)$ par l'Eq. (3.3.9) en utilisant les termes radiaux calculés précédemment correspond bien à la forme analytique donnée par l'Eq. (3.3.18). Sur cette figure, les 4 premiers termes non nuls ont été utilisés : $\ell = 0, 2, 4$ et 6.

Il est donc possible de se limiter à un développement ne comprenant qu'une poignée de termes puisque les suivants deviennent négligeables face aux premiers. Dans la Tab. 3.1 sont représentées la variance \mathbb{V} entre le développement en ondes partielles [Eq. (3.3.9), noté V_{op}] et le potentiel analytique [Eq. (3.3.18), noté V_A] :

$$\mathbb{V} = \int_r [V_{\text{op}}(r, \theta) - V_A(r, \theta)]^2 dr, \quad (3.3.25)$$

et ce pour des nombres totaux de terme différents. Sans surprise, la variance \mathbb{V} diminue de façon monotone lorsque le nombre de termes pris en compte augmente. Ceci est normal puisque le développement en ondes partielles contient en principe une infinité de termes. À partir d'un nombre de terme égal à 4 ($\ell_{\text{max}} = 6$), la variance a atteint une valeur « raisonnable » de



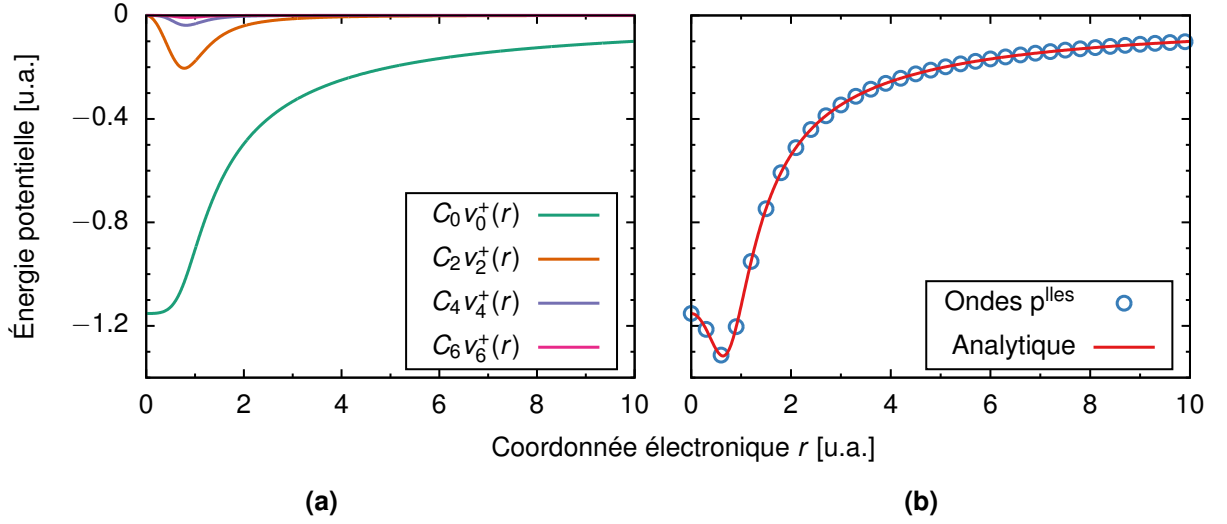


Figure 3.7 Développement en ondes partielles du potentiel de la molécule diatomique ressenti par l'électron. **(a)** Termes radiaux du potentiel de l'Eq. (3.3.24) en fonction de la coordonnée électronique r pour différentes valeurs de ℓ , mis à l'échelle par le coefficient C_ℓ . **(b)** Forme analytique du potentiel $V(r, \theta)$ [Eq. (3.3.18)] pris en $\theta = 0^\circ$ (—) et du développement en ondes partielles [Eq. (3.3.9)] où 4 termes sont pris en compte au total ($\ell_{\max} = 6$) (○). Ici, $a \approx 0.51$ u.a. et $R = 1.4$ u.a.

10^{-6} u.a., nous n'utiliserons donc pas les termes du développement au-delà de $\ell = 6$. À cet ordre-là la précision est satisfaisante, et comptabiliser les termes d'ordres supérieurs alourdira les calculs sans améliorer les résultats de façon significative. De plus, l'erreur absolue $[V_{\text{op}}(r) - V_A(r)]$ atteint asymptotiquement ($r \rightarrow +\infty$) la précision de la machine (10^{-16} u.a. en double précision). Nous nous limiterons donc par la suite à un développement allant jusqu'à 4 termes, soit $\ell_{\max} = 6$.

Nombre de termes	1	2	3	4	5	6
Variance V [u.a.]	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-10}

TABLE 3.1 – Variance entre potentiel exacte et son développement en ondes partielles, Eq. (3.3.25), en fonction du nombre total de termes pris en compte dans le développement [Eq. (3.3.9)] et calculé en $\theta = 0$. À partir d'un nombre de termes total égal à 4, la variance a atteint une valeur « raisonnable ».

3.4 Règles de sélection

Nous allons à présent utiliser les symétries du problème à notre avantage, et en déduire un certain nombre de règles de sélection.

3.4.1 Sélection par couplage avec le potentiel

Le développement du potentiel se réduit finalement à un développement sur une base de cosinus ($p = +$) et pour des ℓ pairs ($\ell = 2\lambda$). Par conséquent, le second terme de l'équation différentielle (3.3.15) peut être allégé d'une partie des termes de couplage. Ce terme se simplifie pour devenir

$$\begin{aligned}
 & 2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{2\lambda}^+(r) \sum_{p=-}^+ \chi_{\ell}^p(r) \int_0^{2\pi} Y_{\ell}^p(\theta) Y_{2\lambda}^+(\theta) Y_{\ell''}^{p''}(\theta) d\theta = \\
 & 2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{2\lambda}^+(r) \left[\chi_{\ell}^+(r) \int_0^{2\pi} Y_{\ell}^+(\theta) Y_{2\lambda}^+(\theta) Y_{\ell''}^{p''}(\theta) d\theta + \right. \\
 & \quad \left. \chi_{\ell}^-(r) \int_0^{2\pi} Y_{\ell}^-(\theta) Y_{2\lambda}^+(\theta) Y_{\ell''}^{p''}(\theta) d\theta \right].
 \end{aligned} \tag{3.4.1}$$

Ceci nous amène donc à deux cas distincts à considérer : le cas où $p'' = +$ faisant intervenir la fonction d'onde réduite χ_{ℓ}^+ et celui où $p'' = -$ faisant intervenir la fonction d'onde réduite χ_{ℓ}^- .

- $p'' = +$:

Dans ce cas, $\int_0^{2\pi} Y_{\ell}^- Y_{2\lambda}^+ Y_{\ell''}^+ d\theta = 0$ et il ne reste que

$$\int_0^{2\pi} Y_{\ell}^+(\theta) Y_{2\lambda}^+(\theta) Y_{\ell''}^+(\theta) d\theta = \frac{\pi}{2} C_{\ell} C_{2\lambda} C_{\ell''} (\delta_{\ell, 2\lambda + \ell''} + \delta_{\ell, 2\lambda - \ell''} + \delta_{\ell, -2\lambda + \ell''} + \delta_{\ell, -2\lambda - \ell''}), \tag{3.4.2}$$

où, pour rappel, les C_{ℓ} sont les coefficients de normalisation définis à l'Eq. (3.3.6). Ainsi, l'équation de Schrödinger (3.3.15) devient

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \left(E - \frac{(\ell'' + 1/2)(\ell'' - 1/2)}{2r^2} \right) \right] \chi_{\ell''}^+(r) - C_{\ell''} \pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{2\lambda}^+(r) C_{2\lambda} \times \\
 (\chi_{2\lambda + \ell''}^+(r) C_{2\lambda + \ell''} + \chi_{2\lambda - \ell''}^+(r) C_{2\lambda - \ell''} + \\
 \chi_{-2\lambda + \ell''}^+(r) C_{-2\lambda + \ell''} + \chi_{-2\lambda - \ell''}^+(r) C_{-2\lambda - \ell''}) = 0. \tag{3.4.3}$$

- $p'' = -$:

Dans ce cas, $\int_0^{2\pi} Y_{\ell}^+ Y_{2\lambda}^+ Y_{\ell''}^- d\theta = 0$ et il ne reste que

$$\int_0^{2\pi} Y_{\ell}^-(\theta) Y_{2\lambda}^+(\theta) Y_{\ell''}^-(\theta) d\theta = \frac{\pi}{2} C_{\ell} C_{2\lambda} C_{\ell''} (\delta_{\ell, 2\lambda + \ell''} - \delta_{\ell, 2\lambda - \ell''} + \delta_{\ell, -2\lambda + \ell''} - \delta_{\ell, -2\lambda - \ell''}). \tag{3.4.4}$$



Ainsi l'équation de Schrödinger (3.3.15) devient

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2 \left(E - \frac{(\ell'' + 1/2)(\ell'' - 1/2)}{2r^2} \right) \right] \chi_{\ell''}^-(r) - C_{\ell''} \pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} v_{2\lambda}^+(r) C_{2\lambda} \times$$

$$\begin{aligned} & (\chi_{2\lambda+\ell''}^-(r) C_{2\lambda+\ell''} - \chi_{2\lambda-\ell''}^-(r) C_{2\lambda-\ell''} + \\ & \chi_{-2\lambda+\ell''}^-(r) C_{-2\lambda+\ell''} - \chi_{-2\lambda-\ell''}^-(r) C_{-2\lambda-\ell''}) = 0. \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

Nous voyons que les termes radiaux du continuum où ℓ est impair ne sont couplés que pour les composantes de ℓ pairs du potentiel. Ceci constitue notre première règle de sélection. La résolution des Eqs. (3.4.3) et (3.4.5) par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 que nous avons choisi d'utiliser [voir Chap. 2], nous donne finalement accès aux parties radiales de la base des fonction d'onde du continuum $\{|\Psi_{E,j}\rangle\}$.

À l'instar du développement en ondes partielles du potentiel, les règles de symétrie de l'état initial vont nous permettre d'identifier une seconde règle de sélection.

3.4.2 Sélection par couplage avec l'état fondamental

Le choix de l'état initial $|\phi_{\text{ini}}\rangle$ se fait parmi les états électroniques liés. Dans notre cas nous étudions des transitions à un photon partant du niveau le plus bas en énergie, l'état initial sera donc l'état fondamental d'énergie E_0 (voir Sec. 1.2.3 pour les méthodes de calcul de l'état fondamental).

Nous avons vu Sec. 3.2.1 que les potentiels modélisant la molécule diatomique et la molécule rectangulaire étaient pairs en x et en y . L'état fondamental de chacune de ces molécules modèles – représenté en coordonnées cartésiennes Fig. 3.5 – est donc lui aussi pair en x et en y . Le développement en ondes partielles de celui-ci se limite à la partie en cosinus ($p = +$) et pour des ℓ pairs ($\ell = 2\lambda$). On aura donc :

$$\phi_0(r, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \varphi_{0,2\lambda}^+(r) Y_{2\lambda}^+(\theta), \quad (3.4.6)$$

avec

$$\varphi_{0,\ell}^+(r) = \int_0^{2\pi} \phi_0(r, \theta) Y_{\ell}^+(\theta) d\theta. \quad (3.4.7)$$

L'état fondamental $\phi_0(r, \theta)$ n'étant pas connu analytiquement, l'intégrale (3.4.7) a été recalculé numériquement. Le développement de l'état fondamental est représenté Fig. 3.8 dans le cas de la molécule diatomique où sont tracés en (a) les termes radiaux $\varphi_{0,\ell}(r)$ [Eq. (3.4.7)] et en (b) la reconstruction de la fonction [Eq. (3.3.10)] en prenant 4 termes en compte pris en $\theta = 0^\circ$ (○). Comme pour le cas du potentiel, on voit que le poids des termes radiaux diminue

à mesure que ℓ augmente et que seuls quelques termes servent à reconstruire correctement la fonction développée initialement.

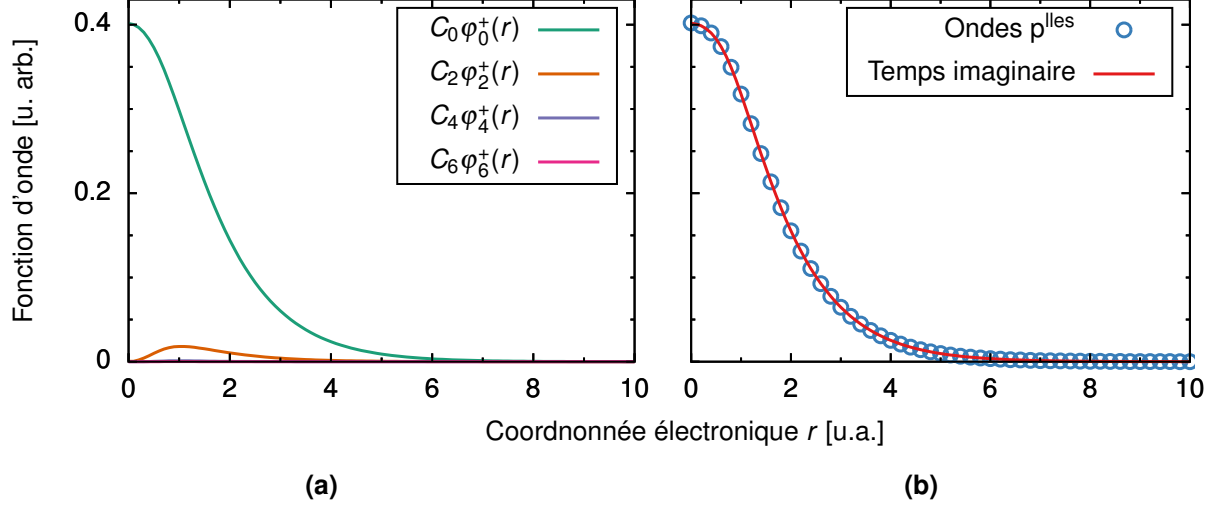


Figure 3.8 Développement en ondes partielles de l'état fondamental de la molécule diatomique [paramètres en Fig. 3.4]. **(a)** Partie radiale de l'état fondamental en fonction de la coordonnée électronique r pour différentes valeurs de ℓ , mis à l'échelle par le coefficient C_ℓ . **(b)** Forme propagée de l'état fondamental $\phi_0(r, \theta)$ pris en $\theta = 0^\circ$ (—) et du développement en ondes partielles où 4 termes sont pris en compte au total ($\ell_{\max} = 6$) (\circ).

Dipôle électrique

Revenons un instant au formalisme de la SCWF, Eq. (3.1.19). La définition de la fonction fait intervenir, dans le dipôle de transition $\langle \Psi_{E,j} | \hat{d} | \phi_{\text{ini}} \rangle$, l'opérateur dipôle électrique $\hat{d} = \mathbf{F}_L \cdot \mathbf{r}$ issue de l'interaction du photon avec la particule considérée, où \mathbf{F}_L est le champ électrique. Par la suite, nous traiterons les cas de champs de polarisation linéaire qui seront développés, dans l'espace de Fourier, comme

$$\mathbf{F}_L = \mathcal{E} [\cos \alpha \mathbf{e}_x + \sin \alpha \mathbf{e}_y], \quad (3.4.8)$$

où \mathcal{E} est l'amplitude du champ et α l'angle de polarisation que fait le vecteur champ électrique \mathbf{F}_L avec le repère de la molécule xOy (l'axe moléculaire étant suivant x dans le cas de la molécule diatomique). En posant $\mathbf{r} = r \cos \theta \mathbf{e}_x + r \sin \theta \mathbf{e}_y$, l'opérateur d'interaction dipolaire devient :

$$\hat{d} = \mathbf{F}_L \cdot \hat{\mathbf{r}} = \mathcal{E} [r \cos \theta \cos \alpha + r \sin \theta \sin \alpha]. \quad (3.4.9)$$

Développer l'opérateur dipôle électrique de cette manière va nous permettre de faire apparaître, dans le développement en ondes partielles de la SCWF, une deuxième règle de sélection pour le nombre quantique ℓ .



Développement en ondes partielles de la SCWF

Nous appliquons le développement en ondes partielles (3.3.11) à la SCWF en incluant la forme de l'interaction dipolaire développée Sec. 3.4.2. Les parties en sinus et cosinus de chaque fonction d'onde n'étant pas couplées entre elles, la fonction d'onde sélectionnée peut se réécrire comme suit :

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{SCWF}}\rangle &= \overbrace{\sum_{\ell=0}^{\infty} |\varphi_{\ell}^+\rangle |Y_{\ell}^+\rangle}^{|\Psi_{\text{SCWF}}^+\rangle} + \overbrace{\sum_{\ell=0}^{\infty} |\varphi_{\ell}^-\rangle |Y_{\ell}^-\rangle}^{|\Psi_{\text{SCWF}}^-\rangle} \\ &= \sum_j \mathcal{D}_j^+ |\Psi_j^+\rangle + \sum_j \mathcal{D}_j^- |\Psi_j^-\rangle, \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

avec

$$\mathcal{D}_j^{\pm} = \langle \Psi_j^{\pm} | \hat{d} | \phi_0 \rangle \quad (3.4.11)$$

l'élément de matrice de transition à 1 photon vers chaque état de la base choisie pour décrire le continuum. Nous pouvons donc traiter indépendamment la partie en cosinus (+) et la partie en sinus (−).

- Partie en cosinus ($p = +$) :

L'expression générale de \mathcal{D}_j^+ s'écrit à l'aide des Eqs. (3.3.7), (3.3.10) et (3.4.8) :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_j^+ &= \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \varphi_{j,\ell}^+(r) C_{\ell} \cos(\ell\theta) \times \\ &\quad \varepsilon r [\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta] \varphi_{0,\ell'}^+(r) C_{\ell'} \cos(\ell'\theta) r dr d\theta. \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

L'intégrale $\int_0^{2\pi} \cos(\ell\theta) \cos(\ell'\theta) \sin \theta d\theta$ étant nulle, (3.4.12) devient, en posant comme pour le potentiel $\ell' = 2\lambda$:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_j^+ &= \varepsilon \cos \alpha \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} C_{\ell} C_{2\lambda} \int_0^{+\infty} \varphi_{j,\ell}^+(r) \varphi_{0,2\lambda}^+(r) r^2 dr \times \\ &\quad \int_0^{2\pi} \cos(\ell\theta) \cos(2\lambda\theta) \cos \theta d\theta. \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

La valeur de l'intégrale sur θ dépend de la condition sur les nombres ℓ et λ suivante :

$$\int_0^{2\pi} \cos(\ell\theta) \cos(2\lambda\theta) \cos \theta d\theta = \frac{\pi}{2} \quad \text{si } \ell = \pm(2\lambda \pm 1). \quad (3.4.14)$$

En effectuant le changement de variables $\varphi(r) = \chi(r)/\sqrt{r}$ évoqué à la Sec. 3.3.2 et ℓ devant

être un entier positif (le terme en $-2\lambda - 1$ n'est donc pas défini), (3.4.13) s'écrit :

$$\mathcal{D}_j^+ = \varepsilon \cos \alpha \frac{\pi}{2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} C_{2\lambda} \int_0^{+\infty} \chi_{0,2\lambda}^+ \left[\chi_{2\lambda+1}^+ C_{2\lambda+1} + \chi_{2\lambda-1}^+ C_{2\lambda-1} + \chi_{1-2\lambda}^+ C_{1-2\lambda} \right] r dr. \quad (3.4.15)$$

La somme sur les composantes de l'état fondamental, indexées $\ell' = 2\lambda$, se faisant par conséquent uniquement pour des ℓ' pairs et sachant que sont pris en compte les nombres ℓ positifs, les éléments de matrice de l'interaction dipolaire s'écrivent finalement :

$$\boxed{\mathcal{D}_j^+ = \varepsilon \cos \alpha \pi C_0 C_1 \int_0^{+\infty} \chi_{0,0}^+ \chi_{j,1}^+ r dr + \varepsilon \cos \alpha \frac{\pi}{2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} C_{2\lambda} \int_0^{+\infty} \chi_{0,2\lambda}^+ \left[\chi_{j,2\lambda+1}^+ C_{2\lambda+1} + \chi_{j,2\lambda-1}^+ C_{2\lambda-1} \right] r dr.} \quad (3.4.16)$$

• Partie en sinus ($p = -$) :

En utilisant un raisonnement similaire à la partie en cosinus, l'expression générale

$$\mathcal{D}_j^- = \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \varphi_{j,\ell}^-(r) C_{\ell} \sin(\ell\theta) \times \varepsilon r [\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta] \varphi_{0,\ell'}^-(r) C_{\ell'} \cos(\ell'\theta) r dr d\theta \quad (3.4.17)$$

se simplifie pour devenir :

$$\boxed{\mathcal{D}_j^- = \varepsilon \sin \alpha \pi C_0 C_1 \int_0^{+\infty} \chi_{0,0}^+ \chi_{j,1}^- r dr + \varepsilon \sin \alpha \frac{\pi}{2} \sum_{\ell'=2}^{\infty} C_{2\lambda} \int_0^{+\infty} \chi_{0,2\lambda}^+ \left[\chi_{j,2\lambda+1}^- C_{2\lambda+1} - \chi_{j,2\lambda-1}^- C_{2\lambda-1} \right] r dr.} \quad (3.4.18)$$

Les Eqs. (3.4.16) et (3.4.18) nous montrent que les termes radiaux du continuum où $\ell = 2\lambda + 1 = \ell' + 1$ ne sont couplés que pour les composantes de ℓ pairs de l'état fondamental. Cette deuxième règle ne fait que renforcer la première, et le couplage entre l'état fondamental et le continuum est finalement donné par la règle :

$$\boxed{\Delta\ell = \pm 1} \quad (3.4.19)$$

équivalente à la règle de sélection bien connue ne 3D.

À partir des formes des éléments de matrice dipolaire (3.4.16) et (3.4.18), nous pouvons définir deux fonctions intermédiaires $|\tilde{\Psi}_{\text{SCWF}}^{\pm}\rangle = \mathcal{J}_j \tilde{\mathcal{D}}_j^{\pm} |\Psi_j^{\pm}\rangle$, avec les grandeurs $\tilde{\mathcal{D}}_j^+ = \mathcal{D}_j^+ / \varepsilon \cos \alpha$ et $\tilde{\mathcal{D}}_j^- = \mathcal{D}_j^- / \varepsilon \sin \alpha$ introduites ici pour faire apparaître la dépendance à la polarisation dans l'expression finale. Ceci nous permet de réécrire la fonction d'onde sélectionnée en fonction



de la polarisation du champ électrique :

$$|\Psi_{\text{SCWF}}\rangle = \mathcal{E} \left[\cos \alpha |\tilde{\Psi}_{\text{SCWF}}^+\rangle + \sin \alpha |\tilde{\Psi}_{\text{SCWF}}^-\rangle \right], \quad (3.4.20)$$

α étant, nous le rappelons, la polarisation du champ électrique \mathbf{F}_L , c'est-à-dire l'angle que fait le champ électrique avec l'axe x de la molécule.

3.5 Résultats

Nous avons désormais tous les outils en main nous permettant d'étudier les dynamiques d'ionisation anisotrope dans nos molécules modèles 2D. En particulier, nous pouvons comparer l'approche stationnaire, *via* le formalisme de la fonction d'onde sélectionnée, avec l'approche directe, *via* l'analyse temporelle du paquet d'ondes, illustrée pour le cas d'une collision en début de ce chapitre [Sec. 3.1.1].

3.5.1 Étude préliminaire à 1D : optimisation des paramètres de simulation

L'étude d'un problème 2D demande, d'un point de vue numérique, une attention particulière. L'analyse temporelle du paquet d'ondes lorsque celui-ci atteint la zone asymptotique demande de le définir sur une grille de taille conséquente. Résoudre un problème à 2D sur une telle grille entrainera par conséquent des temps de calcul excessifs. Pour cette raison, nous allons optimiser les paramètres numériques (Δx , Δt) et physiques (durée d'impulsion, largeur spectrale) à l'aide de simulations préliminaires à 1D.

Molécule asymétrique

Potentiel Nous cherchons à caractériser l'anisotropie du phénomène d'ionisation en calculant des retards de photoémission résolus angulairement. À 1D, ceci se traduit par une anisotropie gauche-droite du problème. Nous choisissons une molécule diatomique hétéronucléaire modélisée par le double potentiel *soft Coulomb* analogue à la molécule 2D :

$$V(x) = -\frac{Z_1}{\sqrt{a_1^2 + (x - R_1)^2}} - \frac{Z_2}{\sqrt{a_2^2 + (x - R_2)^2}}, \quad (3.5.1)$$

avec $Z_1 = 0.33$ u.a. et $Z_2 = 0.67$ u.a. les charges respectives des deux noyaux, $R_1 = -0.84$ u.a. et $R_2 = 2.30$ u.a. leurs positions dans le référentiel du centre de masse [voir Fig. 3.9]. Ces paramètres donnent un potentiel d'ionisation $I_p = 17.4$ eV et ont été choisis tels que cette

grandeur soit du même ordre que celui des molécules que nous décrirons plus tard à 2D, et n'ont qu'une valeur comparative.

État fondamental L'énergie $E_0 = -17.4$ eV de l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$ d'où part la transition a été déterminée par diagonalisation du hamiltonien, la fonction d'onde le représentant a été calculée par une propagation en temps imaginaire [voir **Chap. 1 p. 23**].

À ce stade, nous pouvons déjà avoir une idée du pas de temps et d'espace nécessaire à la propagation pour que celle-ci converge. Ces paramètres sont choisis tels que, lors d'une propagation sans champ où le hamiltonien est indépendant du temps, l'état propagé $|\psi(t)\rangle$ reste égal à l'état initial $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_0\rangle$, ce dernier étant un état propre du système non-perturbé. Nous trouvons en particulier qu'en choisissant Δt de l'ordre de 0.01 u.a. et $\Delta x = 0.2$ u.a., la grandeur

$$1 - |\langle \varphi_0 | \psi(t) \rangle|^2 \quad (3.5.2)$$

converge la valeur du 0 numérique, soit 10^{-16} .

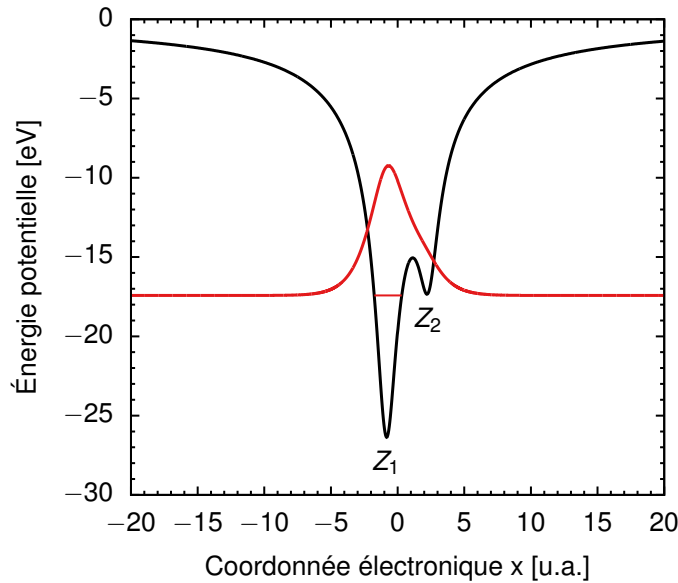


Figure 3.9 Potentiel et état fondamental du modèle 1D de la molécule asymétrique. L'état fondamental est lui aussi asymétrique, il est préférentiellement réparti du côté de l'atome Z_1 .

Durée des impulsions laser

Dans l'étude de la dynamique d'ionisation, le choix des paramètres de la grille en temps dépend fortement de la fréquence de l'impulsion laser et de la largeur en fréquence de celle-ci. En effet, la durée de l'impulsion laser est inversement proportionnelle à son étendue en



fréquence. Cet étalement en fréquence a un impact direct sur le comportement des photoélectrons : la distribution spectrale de ceux-ci correspond à la largeur spectrale de l'impulsion. Idéalement, nous voudrions que la largeur en fréquence soit infiniment fine, tel un laser parfaitement monochromatique, dans le but de donner naissance à des photoélectrons monocinétiques avec un paquet d'ondes peu structuré, permettant de lui appliquer un traitement classique. Ces conditions sont utopiques : il n'existe matériellement pas de source parfaitement monochromatique et, d'un point de vue numérique, simuler une impulsion infiniment longue devient irréaliste en terme de temps de calcul. L'impulsion laser sera donc dotée d'une certaine largeur δ_L , centrée sur une fréquence ω_L spécifique.

En guise d'illustration, nous montrons sur notre exemple à 1D les conséquences du choix de la durée de l'impulsion. Nous représentons sur les panneaux supérieurs de la **Fig. 3.10** la distribution spectrale des photoélectrons de la molécule asymétrique 1D d' $I_p = 17.4$ eV, suite à la perturbation de celle-ci par une impulsion laser polarisée selon l'axe de la molécule, d'énergie centrale $\omega_L = 1.3$ u.a. (35.4 eV), de durée variable ($t_{L_a} < t_{L_b} < t_{L_c}$) et d'intensité $I_L = 1 \times 10^{11}$ W/cm². La propagation a été réalisée par la méthode de Crank-Nicolson où le nombre de points par cycle laser est fixé à 500, soit un pas de temps à cette fréquence $\Delta t = 0.01$ u.a. Les spectres ont été calculés par la méthode de l'opérateur fenêtre [voir **Chap. 1, p. 34**] avec une résolution $\Delta E = 0.1$ eV et où l'état fondamental a été retiré de la fonction d'onde finale.

Nous remarquons dans un premier temps que plus la durée de l'impulsion est longue, plus le pic est étroit, ce qui correspond bien avec la correspondance temps-fréquence évoquée plus haut. Le pic de photoélectron pour la transition de l'état fondamental vers le continuum est attendu à une énergie moyenne $\bar{E} = \hbar\omega_L - I_p = 18.0$ eV. Dans le cas **(a)** où l'impulsion est la plus courte, $t_{L_a} = 0.6$ fs au total pour une largeur spectrale $\delta_{L_a} = 20.0$ eV, la distribution en énergie des électrons n'est pas répartie équitablement de part et d'autre de l'énergie moyenne. En fait, l'étendue spectrale de l'impulsion est suffisamment large pour que la différence entre la section efficace de transition des électrons de plus haute et plus basse énergie soit significative. Cette section efficace décroît en fonction de l'énergie de photoélectron, c'est pour cette raison que l'on trouve davantage de photoélectrons en deçà de l'énergie moyenne dans le spectre. Dans les cas **(b)** ($t_{L_b} = 3.5$ fs, $\delta_{L_b} = 3.3$ eV) et **(c)** ($t_{L_c} = 14.0$ fs, $\delta_{L_c} = 0.8$ eV), la largeur spectrale de l'impulsion est telle que les variations de la section efficace peuvent être négligées. Nous trouvons ainsi une distribution quasi-équiprobable de l'énergie des photoélectrons autour de l'énergie moyenne.

Sur les panneaux inférieurs de la **Fig. 3.10** sont présentés les flux de photoélectrons associés à chacun des cas, calculés en prenant l'**Eq. (3.1.14)** à 1D. Les détecteurs virtuels sont positionnés à une distance $|\pm x_{d_a}| = 40$ u.a., $|\pm x_{d_b}| = 200$ u.a., $|\pm x_{d_c}| = 700$ u.a. de part

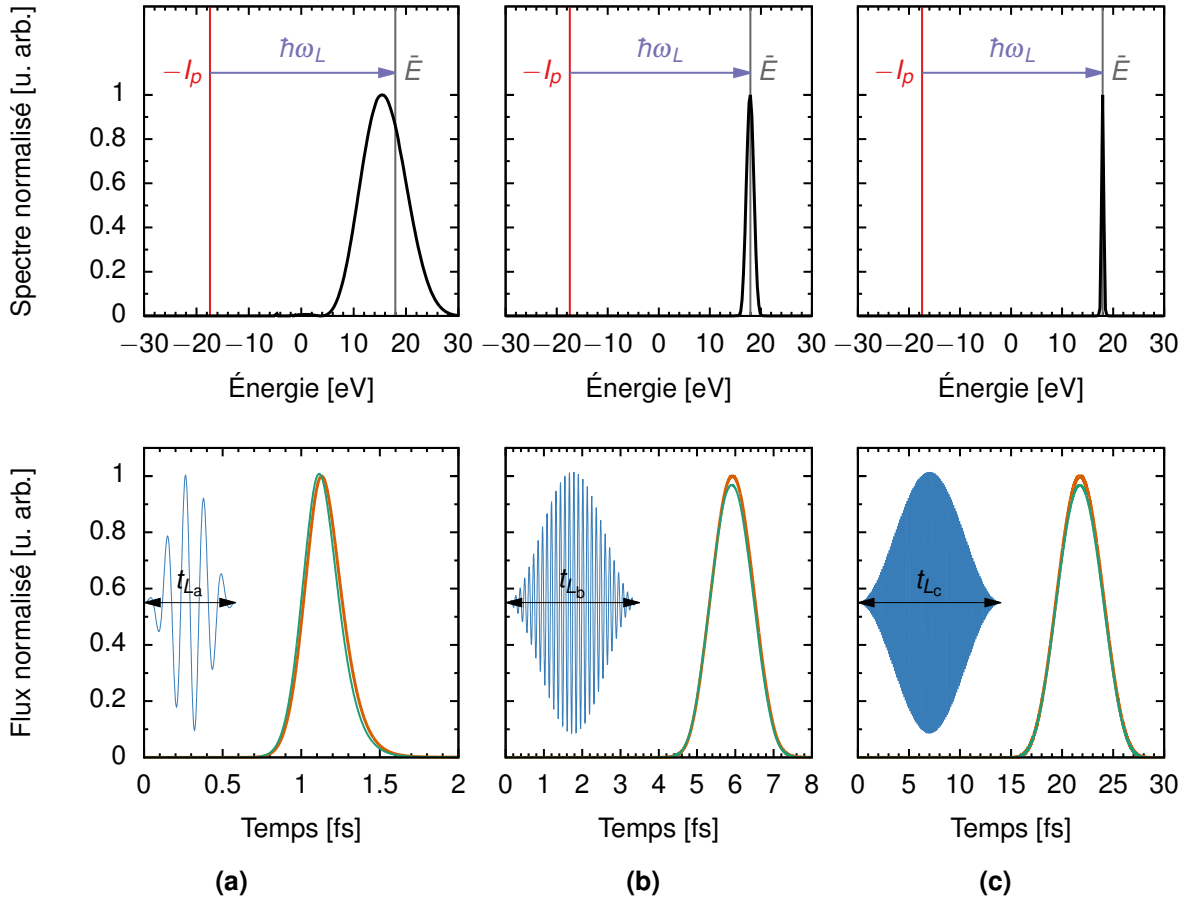


Figure 3.10 Spectre de photoélectrons (panneaux supérieurs) et flux d'électrons (panneaux inférieurs) dans l'ionisation d'une molécule modèle asymétrique par un photon d'énergie $\omega_L=1.3$ u.a. et de durée totale **(a)** 5 cycles (0.6 fs), **(b)** 30 cycles (3.5 fs), **(c)** 120 cycles (14 fs). Sur les panneaux inférieurs, le flux est calculé à droite (—) et à gauche (—). Le champ électrique a également été représenté (—).

et d'autre de l'origine, et de telle sorte que les premiers photoélectrons (ayant été ionisés plus tôt, donc détectés plus tôt) soient détectés après la fin de l'impulsion. De cette manière, nous sommes sûr de ne pas mesurer d'éventuelles perturbations dues à la variation du champ électrique au moment de la détection. Nous voyons tout d'abord que, pour les cas **(b)** et **(c)** où l'impulsion laser est spectralement plus étroite, le flux est symétrique, signe d'un paquet d'ondes peu structuré. L'identification du temps de vol est donc facilité dans ce cas : la valeur moyenne du flux correspond au temps où celui-ci est maximum. Dans le cas de l'impulsion spectralement plus étendue **(a)**, la largeur de la distribution spectrale des photoélectrons structure le paquet d'ondes en deux parties, électrons rapides et électrons lents. Cette structuration transparait dans le flux : celui-ci n'est pas symétrique et sa valeur moyenne ne correspond pas au temps où il est maximum. La définition du temps de vol devient dans ce cas ambiguë.



Retards anisotropes à 1D

Nous regardons à présent ce que donne le calcul des retards anisotropes définis par la différence des temps de vol [Eq. (3.1.7)]. C'est l'analogie de cette grandeur que nous considérons principalement dans les modèles à deux dimensions.

Le retard anisotrope à 1 dimension est donc ici défini par le retard « gauche-droite »¹

$$\Delta \bar{t}_{g-d} = \bar{t}(-x_d) - \bar{t}(x_d), \quad (3.5.3)$$

où $\bar{t}(x)$ est le temps moyen calculé à partir du flux [Eq. (3.1.6)]. Nous étudions l'évolution de (3.5.3) en fonction de l'énergie de photoélectron en faisant varier la fréquence du champ laser sur une gamme allant de 1 à 2 u.a. Compte tenu de la valeur du potentiel d'ionisation, ceci génère des photoélectrons d'énergie comprise entre 9.8 et 37 eV.

L'évolution du retard gauche-droite en fonction de l'énergie de photoélectrons est présentée Fig. 3.11 où nous utilisons pour chaque énergie le même nombre de cycles que pour les impulsions décrites à la section précédente et les mêmes positions de détecteur. Nous voyons que toutes les courbes se recoupent à l'exception du cas d'une impulsion à 5 cycles (de largeur $15.4 \text{ eV} < \delta_L < 30.8 \text{ eV}$ pour la gamme d'énergie considérée). Nous avons vu Fig. 3.10 que dans ce cas le flux a la forme d'une cloche asymétrique, avec une queue s'étendant vers les temps élevés, signatures que les électrons « lents » sont davantage représentés que les « rapides » dans la distribution spectrale. Par conséquent, les retards d'ionisation sont difficiles à identifier d'un point de vue classique du terme. Pour les cas à 30 ($2.6 \text{ eV} < \delta_L < 5.1 \text{ eV}$) et 120 cycles ($0.6 \text{ eV} < \delta_L < 1.3 \text{ eV}$), les retards sont sensiblement les mêmes, que l'on place le détecteur à 200 ou 1000 u.a. Si nous plaçons un absorbeur juste après le détecteur, il est possible d'économiser en taille de grille ! Nous retenons ici que l'utilisation d'une impulsion de largeur spectral située entre 2 et 5 eV est équivalente à l'utilisation d'une impulsion plus fine en énergie. De plus, il est également possible de placer le détecteur plus proche du noyau sans incidence majeure sur le calcul des retards.

En résumé, une impulsion très courte est un gain de temps de calcul, mais, de par son étendue spectrale, génère un paquet d'ondes asymétrique (spectralement *et* temporellement), compliquant la définition des temps de vol et, de façon générale, la caractérisation de la dynamique en terme de simples « retards ». Une impulsion très longue en revanche permet de bien définir ces derniers, les flux étant parfaitement symétriques dû à un paquet d'ondes très

1. Il y a un arbitraire dans le choix de l'origine pour les systèmes asymétriques, le principal est de faire le même choix dans les méthodes dépendante et indépendante du temps. La détermination de cette origine, définissant une référence pour le calcul des retards d'ionisation, mériterait une étude plus détaillée, Antoine Desrier en parle notamment dans sa thèse [90]. Ici ce n'est pas l'objet de ce que nous voulons montrer, la prise en compte ou non d'une correction n'a pas d'incidence sur les raisonnements qui suivent.

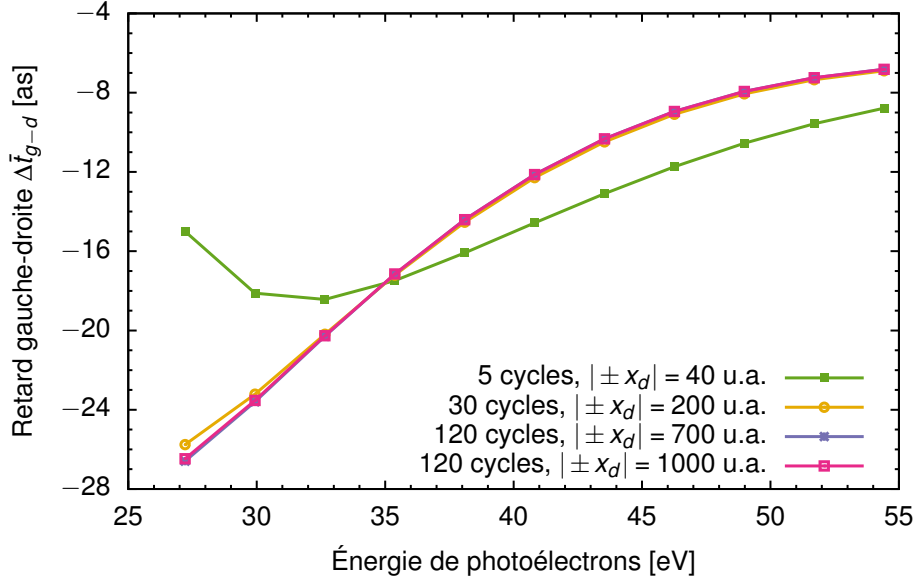


Figure 3.11 Retards d'ionisation anisotropes dans la molécule modèle asymétrique 1D [Eq. (3.5.1)] en fonction de l'énergie de photoélectrons. L'ionisation depuis l'état fondamental est produite par un champ électrique de 5, 30 ou 120 cycles laser et les retards sont calculés à différentes positions x_d du détecteur.

localisé en énergie. Cependant, les temps de propagation deviennent rapidement extrêmement long, surtout à 2D. Le compromis est fait en choisissant une durée d'impulsion intermédiaire, déformant suffisamment peu le paquet d'ondes et où les temps de simulation sont raisonnables.

3.5.2 Dynamiques d'ionisation 2D

Analyse temporelle

Dans cette approche, nous appliquons un champ électrique qui initiera l'ionisation aux premiers instants de l'interaction entre nos molécules diatomique [Eq. (3.2.1)] et rectangulaire [Eq. (3.2.2)], et ce champ. Nous utilisons des impulsions laser que nous avons identifiées comme « intermédiaires » lors de l'étude à 1D, en cela qu'elles sont assez longues pour fournir des paquets d'ondes symétriques spectralement et temporellement, et assez courte pour que les temps de calcul soient raisonnables. Selon les cas, nous avons utilisé des impulsions de fréquences situées entre 0.7 et 1 u.a. (soit une énergie de 20 à 30 eV), pour une nombre de cycles variant de 25 à 30, soit une largeur spectrale δ_L ne dépassant 3 eV.

Les propagations à deux dimensions ont été exécutées par une méthode d'opérateur séparés [voir Chap. 1, p. 32] d'après un code complet développé par la précédente doctorante du groupe Marie Labeye [83]. Le paquet d'ondes est propagé sur une grille d'espace et de temps



que nous avons optimisé **Sec. 3.5.1**. Nous choisissons notamment le même pas en x , y et t ($\Delta x = \Delta y = 0.2$ u.a., $\Delta t = 0.01$ u.a.) qu'en 1D, nous garantissant la convergence de la grandeur **(3.5.2)** autour de 10^{-10} . La « purification » de l'état fondamental par la propagation en temps imaginaire est moins stable qu'à 1D (où la valeur de **(3.5.2)** était confondue au 0 numérique), mais l'erreur que nous faisons ici est honorable pour la suite des analyses.

Le potentiel d'ionisation I_p des systèmes que nous étudions varie de 10 à 15 eV selon les systèmes, l'interaction avec le champ électrique génèrent donc des photoélectrons situés dans une gamme d'énergie de 7 à 10 eV. Par la suite, nous ferons en sorte que l'énergie de photoélectron soit la même lors de l'ionisation des deux molécules, nous la fixons à 11.8 eV. Ceci nous permet dans tous les cas de figure de placer un détecteur virtuel à un rayon $r_d = 200$ u.a. de l'origine, sans que la détection des photoélectrons les plus rapides ne soit polluée par la présence du champ électrique.

Nous montrons sur la **Fig. 3.12** le calcul du flux de photoélectrons issus de l'ionisation de la molécule **(a)** diatomique avec $R = 1.4$ u.a. et $a_a \approx 0.51$ u.a. ($I_{p_a} = 15.4$ eV), et **(b)** rectangulaire ($R_x = 2.5$ u.a., $R_y = 3.0$ u.a., $a_b = 0.25$, $I_{p_b} = 11.6$ eV). Nous utilisons une impulsion laser calibrée telle qu'elle génère, pour les deux molécules, des photoélectrons de même énergie $\bar{E} = 11.8$ eV, ces photoélectrons étant assez bas en énergie pour que l'anisotropie du potentiel se fasse sentir. Dans le cas de la molécule diatomique, le laser a une énergie centrale $\hbar\omega_{L_a} = 27.2$ eV et une durée de 30 cycles ($t_{L_a} = 4.6$ fs); pour la molécule rectangle $\hbar\omega_{L_b} = 23.4$ eV et $t_{L_b} = 4.4$ fs soit 25 cycles. Dans les deux simulations présentées, le laser a une intensité $I_L = 10^{11}$ W/cm² (régime perturbatif) et est polarisé selon l'axe x .

Les deux processus donnent lieu à des photoélectrons d'énergie moyenne $\bar{E} = 11.8$ eV qui, détectés en $r_d = 200$ u.a., sont attendus proches d'un temps estimé classiquement par

$$\begin{aligned} t_{d_a} &= \frac{r_d}{\bar{v}} + \frac{t_{L_a}}{2} = 7.5 \text{ fs} \\ t_{d_b} &= \frac{r_d}{\bar{v}} + \frac{t_{L_b}}{2} = 7.4 \text{ fs} \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

où $\bar{v} = \sqrt{2\bar{E}}$ est la vitesse moyenne classique des photoélectrons.

Nous montrons également sur cette figure la probabilité d'ionisation (---)

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}(\theta) = \frac{\int j(r_d, \theta, t) dt}{\int j(r_d, \theta_{\text{ref}}, t) dt}, \quad (3.5.5)$$

normalisée selon la direction de référence $\theta_{\text{ref}} = 0^\circ$, où j est le flux défini à l'**Eq. (3.1.13)**. Dans les deux cas, la probabilité d'ionisation est favorisée le long de l'axe x par la polarisation du champ électrique selon ce même axe, avec une probabilité d'ionisation nulle selon l'axe y . Nous observons également que dans le cas de la molécule rectangle **(b)**, cette probabilité est

beaucoup moins anisotrope, signe d'une ionisation dirigée le long de l'axe x .

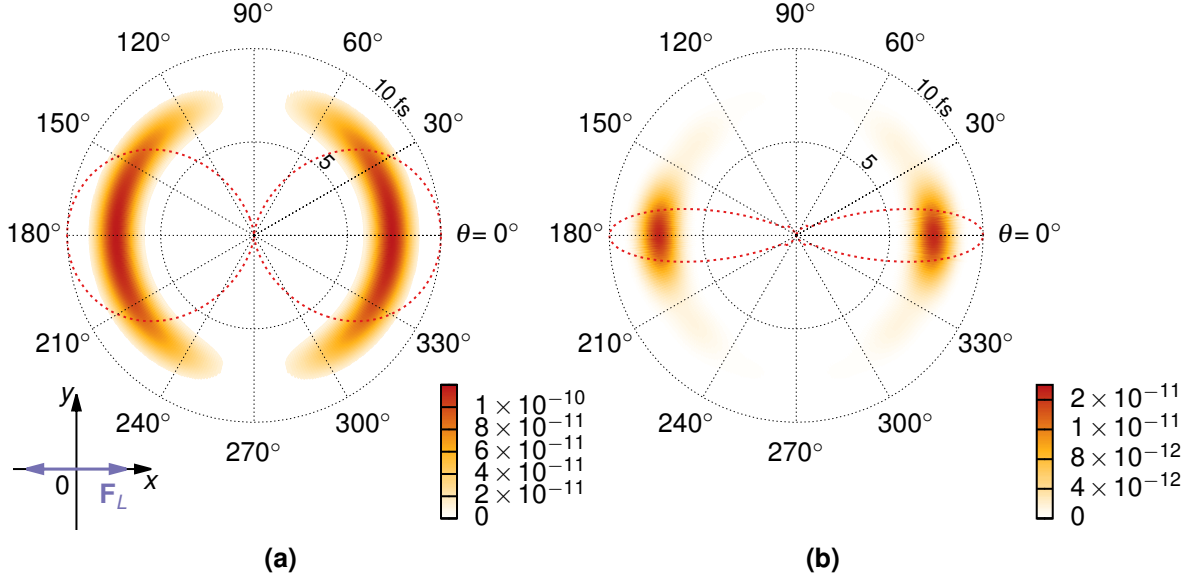


Figure 3.12 Flux sortant 2D de photoélectrons d'énergie $\bar{E} = 11.8$ eV, lors de l'ionisation par un champ électrique polarisé selon l'axe x **(a)** de la molécule diatomique et **(b)** de la molécule rectangulaire. Dans les deux cas le détecteur est placé à une distance $r_d = 200$ u.a. La probabilité calculée en (3.5.5) et également représentée angulairement (---).

Analyse stationnaire

Dans l'approche indépendante du temps, nous résolvons les **ESIT** radiales (3.4.3) et (3.4.5) grâce à la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 comme détaillé au **Chap. 2**. La stabilité de la méthode est assurée en choisissant une grille dont le pas Δr est fixé à 0.01 u.a. Nous fixons le nombre de moments angulaire pris en compte à 4, ce qui est suffisant comme vu à travers la convergence du potentiel et de l'état fondamental à la **Sec. 3.3**.

Nous représentons **Fig. 3.13** la fonction d'onde sélectionnée pour des transitions à 1 photon vers le niveau ionisé d'énergie $E = 11.8$ eV dans les mêmes systèmes que précédemment à savoir **(a)** diatomique ($R = 1.4$ u.a., $a_a \approx 0.51$ u.a., $I_{p_a} = 15.4$ eV) et **(b)** rectangle ($R_x = 2.5$ u.a., $R_y = 3.0$ u.a., $a_b = 0.25$, $I_{p_b} = 11.6$ eV) dans le cas d'un champ électrique polarisé selon l'axe x , soit $\alpha = 0^\circ$. Nous remarquons premièrement que ces fonctions d'onde oscillent asymptotiquement à la longueur d'onde $\Lambda = 2\pi/k$, $k = \sqrt{2E}$, tel le comportement attendu pour les fonctions d'onde du continuum. Nous voyons ensuite que, dans les deux cas, la fonction d'onde s'annule selon l'axe y , c'est-à-dire pour $\theta = \pi/2$, avec un changement de signe de part et d'autre de cet axe. Ce résultat était également attendu si l'on reprend l'**Eq. (3.4.20)** où, pour $\alpha = 0$, le développement de la **SCWF** est composé uniquement du terme $|\tilde{\Psi}_{SCWF}^+\rangle$ qui, en ondes partielles, se décompose sur une base de $\cos(\ell\theta)$. À l'inverse, si le champ était polarisé selon l'axe y ($\alpha = 90^\circ$), la **SCWF** se résumerait au terme $|\tilde{\Psi}_{SCWF}^-\rangle$ comprenant les termes

en $\sin(\ell\theta)$, et la fonction d'onde sélectionnée serait nulle selon l'axe x ($\theta = 0$). Enfin, nous traçons sur cette même figure la distribution angulaire de photoélectrons (—)

$$\rho(\theta) = \int_{s_a}^{s_a+2\pi} |\Psi_{\text{SCWF}}(r, \theta)|^2 ds, \quad (3.5.6)$$

où $s = kr - Z/k \log(2kr)$ contient la contribution radiale des oscillations asymptotiques dans une direction θ donnée et où la borne inférieure s_a appartient à la zone asymptotique. La probabilité est ensuite normalisée par rapport à la direction de référence $\theta_{\text{ref}} = 0^\circ$. Nous faisons les mêmes observations que dans le cas dépendant du temps pour la probabilité d'ionisation : une ionisation anisotrope des molécule avec un caractère directionnel selon l'axe x plus marqué dans le cas de la molécule rectangle.

Nous voyons ici une première validation du formalisme de la SCWF par l'analyse de son amplitude. Celle-ci contient une donnée importante liée à la probabilité d'ionisation des molécules modèles qu'on retrouve à l'identique dans l'analyse temporelle du paquet d'ondes.

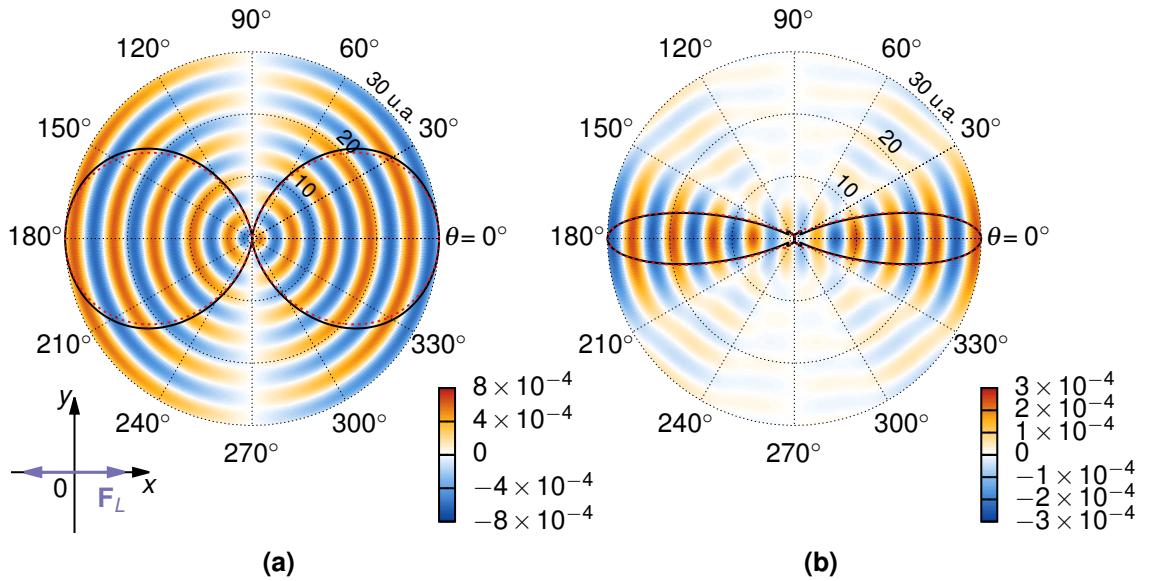


Figure 3.13 Fonction d'onde 2D sélectionnée (SCWF) à une énergie $E = 11.8$ eV suite à la transition à 1 photon polarisé selon l'axe x , représentée dans le plan de la molécule (a) diatomique et (b) rectangulaire. La distribution angulaire (3.5.6) est également représentée (—), ainsi que la probabilité d'ionisation (3.5.5) (- - -), toutes deux normalisées à 1.

Retards d'ionisation

Les retards d'ionisation s'obtiennent pour rappel :

- dans l'analyse temporelle, par la différence des temps de vol issus des flux moyennés dans une direction donnée et dans la direction de référence ;

- dans l'analyse stationnaire, en calculant les variations spectrales du déphasage asymptotique entre la SCWF et une fonction de référence, les fonctions coulombiennes F_ℓ [voir Sec. 2.5].

Dans l'approche dépendante du temps, les flux sont moyennés dans chaque direction θ , permettant de déterminer un temps de vol en fonction de l'angle d'émission $\bar{t}(\theta)$ [Eq. (3.1.15)]. Les retards d'ionisation sont ensuite calculés grâce à la différence des temps de vol

$$\Delta\bar{t}(\theta) = \bar{t}(\theta) - \bar{t}(\theta_{\text{ref}}) \quad (3.5.7)$$

où la référence est prise en $\theta_{\text{ref}} = 0^\circ$.

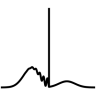
Dans l'approche indépendante du temps, le déphasage $\eta(E, \theta)$ est calculé en prenant comme référence la fonction d'onde coulombienne $F_{\ell=1}$. Ils ont été calculés dans la région asymptotique en $r_d = 1000$ u.a. Les retards indépendants du temps $\tau(\theta)$ sont ensuite déterminés en calculant la dérivée numérique du déphasage par rapport à l'énergie, pour l'énergie E . Afin d'avoir un retard résolu angulairement comme dans le cas dépendant du temps, la différence

$$\Delta\tau(\theta) = \tau(\theta) - \tau(\theta_{\text{ref}}) \quad (3.5.8)$$

est calculée où nous choisissons $\theta_{\text{ref}} = 0^\circ$. En plus de définir le retard angulaire, tel que dans l'approche dépendante du temps, cette dernière grandeur ne dépend plus de la référence coulombienne que l'on choisit pour calculer les déphasages asymptotiques (un développement de (3.5.8) en terme de déphasage permet de s'en convaincre), les fonctions coulombiennes ne dépendant pas de l'angle θ , et servant simplement d'intermédiaire dans le calcul dans ce cas.

Nous présentons les grandeurs $\Delta\bar{t}(\theta)$ et $\Delta\tau(\theta)$ Fig. 3.14 pour les molécules (a) diatomique et (b) rectangle et pour une polarisation α du champ électrique variant de 0 à 90° par pas de 15° . Les deux approches sont cette fois confondues, permettant une analyse qualitative comparée des retards d'ionisation.

Nous trouvons dans les deux cas un bon accord entre l'approche dépendante et indépendante du temps. Dans le cas (a) de la molécule diatomique, nous trouvons des retards d'ionisations par rapport à une émission selon x plus importants dans les directions perpendiculaires à la polarisation du champ électrique. L'apparition de ces structures correspondent à une (quasi-) annulation aussi bien de la SCWF que du flux de photoélectrons selon ces directions. Le cas (b) de la molécule rectangle montre une structuration plus complexe du profil des retards d'ionisation angulaires, avec toujours une (quasi-) annulation du paquet d'ondes et de la fonction d'onde sélectionnée selon les orientations où les retards sont importants. Le cas de la molécule rectangle nous montre clairement que la validité du formalisme de la SCWF ne dépend pas de la complexité du problème, les dynamiques correspondent toujours à celles de l'approche di-



recte, et ce même lorsque le système devient plus complexe. En plus de trouver un bon accord entre les deux approches, nous avons vérifié que les calculs des retards par l'approche stationnaire étaient convergés lorsque que l'on augmentait le nombre de terme du développement en ondes partielles.

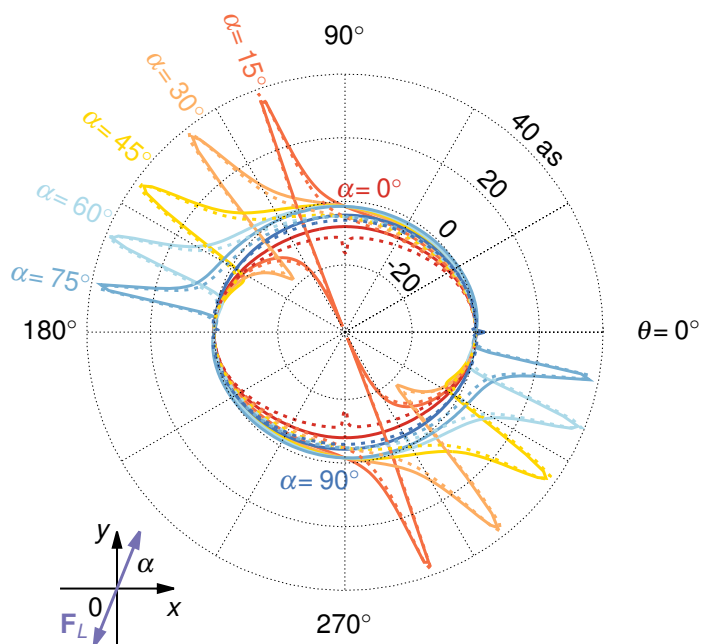
Discussion

Le modèle que nous avons construit comporte malgré tout des limites. Nous voyons dans un premier temps que les retards anisotropes que nous calculons *via* les deux approches ne se superposent pas aussi bien que dans le cas 1D [voir **Fig. 3.3**]. Ceci est dû au fait que les paramètres utilisés pour l'analyse temporelle ne sont pas idéaux. Le calcul du flux de photo-électrons, par exemple, devrait être effectué dans la région asymptotique, là où les temps de vol ne dépendent plus de la position du détecteur. Les deux traitements sont malgré tout assez proches pour pouvoir en tirer des conclusions.

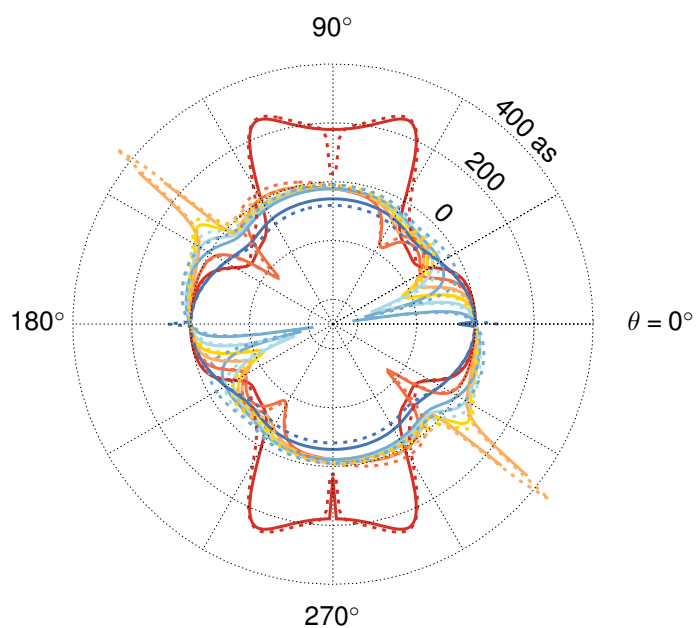
Un des aspects impressionnant de ce formalisme réside dans les temps de calcul de chaque approche. En pratique, les retards angulaires déterminés pour une polarisation α donne, dans l'approche temporelle, des temps de calcul d'une dizaine d'heures (en ayant optimiser nos boîtes). La même courbe, par l'approche indépendante du temps, est, elle, obtenue en moins d'une minute !

D'un point de vue de l'approche stationnaire, nous avons vu au **Chap. 2** que nous faisons une erreur de 6.33×10^{-6} sur le calcul des déphasages en utilisant la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 avec $\Delta r = 0.01$ u.a., et que des méthodes plus stables et donnant une erreur moindre existaient, bien que demandant un effort d'implémentation supplémentaire.

Le présent modèle montre malgré tout la validation de l'approche indépendante du temps et nous avons vu que la **SCWF** encode bien, dans sa phase *et* son amplitude, les dynamiques de photoémission et les propriétés des électrons promus dans le continuum par ionisation. Nous avons montré qualitativement l'équivalence entre la phase de diffusion acquise par les électrons suite à l'ionisation et les retards de groupe inscrits dans les variations spectrales de cette phase, faisant le lien entre le domaine temporelle et le domaine spectral.

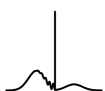


(a)



(b)

Figure 3.14 Retards d'ionisation résolus angulairement lors de l'ionisation à 1 photon, de différentes polarisation α , des molécules (a) diatomique et (b) rectangulaire. Dans chaque cas, les retards de l'approche indépendante du temps [Eq. (3.5.8)] (—) sont comparées à ceux l'approche dépendante du temps [Eq. (3.5.7)] (- - -). Dans les deux cas, l'ionisation donne naissance à des photoélectrons d'énergie moyenne $\bar{E} = 11.8$ eV.



Chapitre 4

Dynamiques nucléaires dans la molécule d'iodométhane

Dans ce chapitre nous essaierons grâce à une combinaison de modèles théoriques d'interpréter une expérience pompe-sonde où la dynamique de photodissociation de la molécule d'iodométhane (CH_3I) est étudiée. À cette fin, nous avons construit un modèle de toutes pièces en prenant en compte, dans un premier temps, seulement le degré de liberté nucléaire le long de la coordonnée de dissociation où plusieurs voies d'ionisation ont été envisagées. Nous verrons qu'il ne suffit pas à lui seul pour comprendre l'intégralité des observations expérimentales. Nous introduirons par la suite un deuxième degré de liberté, électronique cette fois-ci, indépendant du degré de liberté nucléaire, et également traité à 1D à l'aide de potentiels modèles adaptés. La convolution des différents modèles 1D permet d'affiner le modèle et d'interpréter les résultats expérimentaux. Nous discuterons enfin de comment pourrait être amélioré notre approche, et des autres degrés de liberté à prendre en compte si nous voulons interpréter tous les aspects des mesures expérimentales.

Ce chapitre se démarque du précédent dans la mesure où il porte sur un aspect différent mais tout aussi important du travail de théoricien, à savoir l'interprétation de résultats d'expériences à l'aide de modèles *ad hoc*.

4.1 Présentation

L'iodométhane CH_3I , de la famille des halogénoalcanes, est une espèce bien connue des chimistes puisqu'elle est étudiée depuis plusieurs décennies maintenant. On retrouve cette molécule à l'état naturel dans l'atmosphère [91], préférentiellement dans les régions marines car généralement dégagée par certains types d'algues [92], elle peut aussi être synthétisée par iodination du méthane (CH_4) où un atome d'hydrogène est substitué par un atome d'iode [93].

Beaucoup d'aspects différents du CH_3I ont été étudiés jusque là, allant de ses propriétés macroscopiques telles que son pouvoir corrosif [94–96] ou son taux dans l'atmosphère [91, 97–99] – particulièrement surveillé, l'iodométhane s'avérant cancérigène et mutagène – à ses propriétés microscopiques et quantiques qui peuvent expliquer les comportements macroscopiques. Ce sont les propriétés microscopiques qui nous intéressent particulièrement.

Elle s'est en outre constituée au fil des ans comme une molécule de référence notamment pour le développement des méthodes nouvelles de spectroscopie résolue en temps. Outre le petit nombre d'atomes qui la compose et sa symétrie tétraédrique, la liaison C–I est la plus faible de tous les halogénoalcane. Cette propriété la rend par conséquent « facile » à photodissocier, dans la mesure où le processus peut être initié par un « faible » nombre de photons de « faibles » énergies, comme nous le verrons dans la suite.

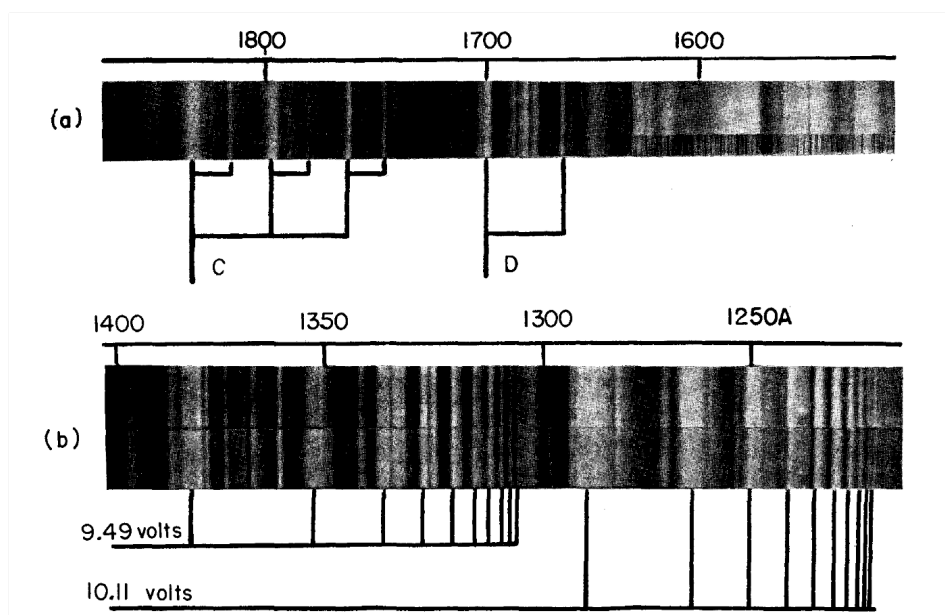


Figure 4.1 Spectre d'absorption de l'iodométhane pour des longueurs d'onde allant de 122 à 185 nm, soit dans l'UV. Le seuil d'ionisation à 9.49 et 10.11 eV ainsi que les séries de Rydberg associés à cet état doublet sont ici mis en évidence. Figure extraite de [100].

L'iodométhane a fait l'objet d'une grande quantité d'expériences et études théoriques permettant de caractériser sa structure électronique. Cette caractérisation peut se faire par la mesure de spectres d'absorption pour différentes gammes de longueur d'onde. Ainsi, les premiers spectres furent réalisés au cours du XX^{ème} et dans différentes conditions expérimentales [100–103, Fig. 4.1]. Du côté théorique, une première bande d'absorption avait été prédite [104, Fig. 4.2]. Cette bande notée A est composée de trois états dénotés 1Q_1 , 3Q_1 et 3Q_0 , résonants à une gamme de longueurs d'onde allant de 220 à 350 nm, et à l'origine

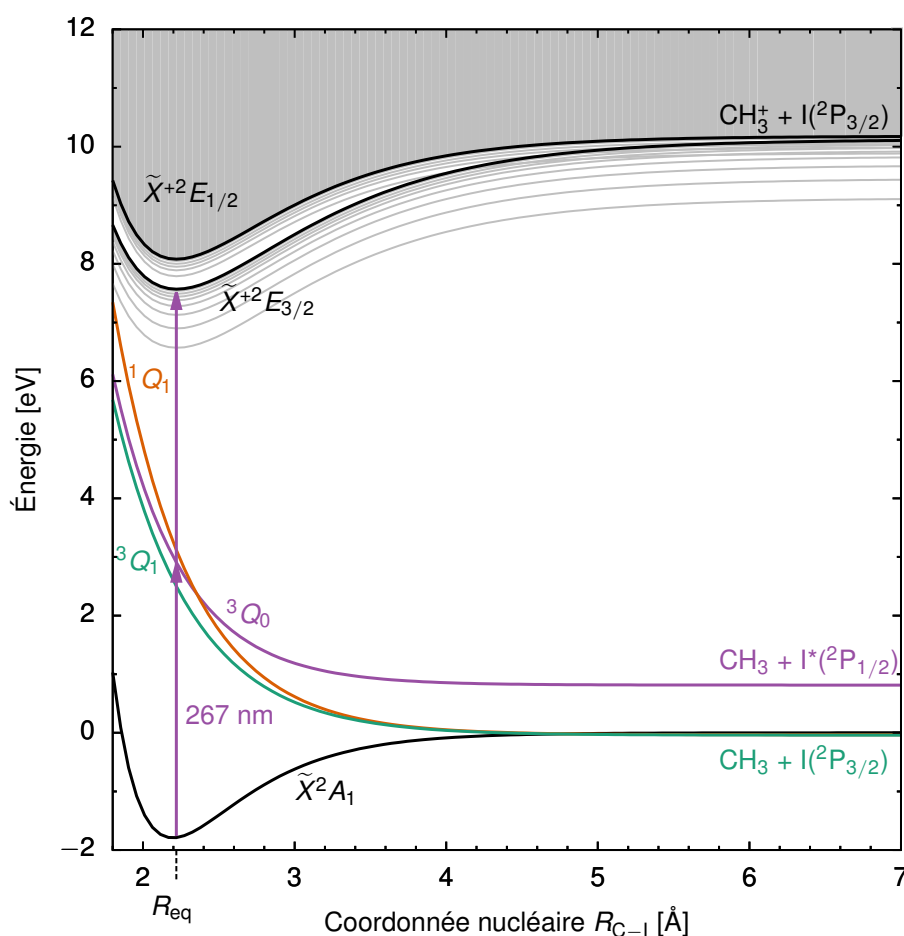


Figure 4.2 Courbes d'énergie potentielle de la molécule d'iodométhane obtenues par des calculs *ab initio* [106] le long de la coordonnée de dissociation R_{C-I} . Sont représentés, par ordre croissant en énergie, l'état neutre, les trois états de la bande A résonants dans l'UV, les états de Rydberg (représentés de manière schématique en gris) et le doublet du cation (en noir).

de la dissociation de la molécule en $\text{CH}_3 + \text{I}$ pour les deux premiers et $\text{CH}_3 + \text{I}^*$ pour le dernier. Plus tard, les avancées en matière d'optique ont permis l'investigation plus détaillée de la molécule. Une étude par dichroïsme circulaire magnétique [Magnetic Circular Dichroism (MCD)] rendit possible la résolution des trois états excités de la bande A, montrant par ailleurs la prépondérance des transitions vers l'état 3Q_0 avec un maximum d'absorption à 267 nm [105]. L'avènement des techniques de mesure d'ionisation multiphotonique [Multi-Photon Ionization (MPI), Resonant Enhanced MultiPhoton Ionization (REMPI)] purent mettre en évidence des transitions (vers les états de Rydberg notamment) qui étaient jusque-là invisibles sur les spectres d'absorption puisqu'interdites par les règles de sélection à un photon [107–109]. L'approfondissement des connaissances sur le CH_3I se poursuit avec l'apparition de nouvelles techniques permettant de sonder la matière et observer les dynamiques nucléaires lors du processus de dissociation [9]. Les premières expériences de spectroscopie

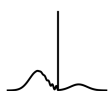
pompe-sonde furent alors menées et purent résoudre des dynamiques se déroulant à l'échelle de la femtoseconde [110, 111]. Depuis lors, ces techniques de spectroscopie femtoseconde ont été couplées à des méthodes de détection par distribution des vitesses [Velocity Map Imaging (VMI)] [112, 113], dans le cas du processus MPI [114, 115] ou encore REMPI [116–120].

L'étude théorique de la molécule d'iodométhane prend son essor dans les années 80 avec les premières caractérisations des surfaces d'énergie potentielle. Il a été notamment montré qu'au cours de la dissociation



le radical CH_3 devient plan à mesure que les atomes de carbone et d'iode s'éloignent l'un de l'autre. Ces premiers calculs furent d'abord effectués en utilisant un modèle semi-empirique basé sur des données spectroscopiques [121], et la dynamique de dissociation fut étudiée de manière exacte par des approches stationnaires [122] puis par des calculs dépendants du temps [123–125]. Vinrent ensuite les premiers calculs *ab initio* cherchant à caractériser la bande A selon la coordonnée de fragmentation C–I [126], l'angle des liaisons I–C–H [127], l'ensemble des coordonnées internes de la molécule à l'exception de l'élongation C–H (soit 6 dimensions) [128], jusqu'à une caractérisation complète à 9 dimensions de l'iodométhane [129, Fig. 4.3]. Ces études non-empiriques basées sur des méthodes SO-CI (Spin-Orbit Configuration-Interaction) montrent toutes un bon accord avec l'expérience malgré une légère surévaluation en énergie de la bande A, corrigée quelques temps après en élargissant la base utilisée [130]. Les calculs *ab initio* présentent toujours des différences avec l'expérience, certes faibles, mais qui montrent la difficulté à déterminer la structure électronique d'une molécule polyatomique et qui comprend, de surcroît, un atome aussi lourd que l'iode. Finalement, la détermination de la structure électronique de l'iodométhane s'avère meilleure si l'on prend en compte moins de degrés de liberté mais une base atomique plus large et un traitement CI plus important. C'est le cas en [131, 132] où seuls l'élongation C–I et les angles $\widehat{\text{I}-\text{C}-\text{H}}$, constituant les coordonnées internes majoritaires, sont pris en compte, et en [106] avec ici la coordonnée C–I uniquement.

Ainsi, l'iodométhane est devenu un prototype dans l'étude plus générale des dynamiques de photodissociation de molécules, et ce pour plusieurs raisons. D'abord, amorcer ce processus d'un point de vue expérimental est facilité par la faiblesse de la liaison C–I d'une part, et par la longueur d'onde d'excitation de la bande dissociative qui peut s'obtenir avec un montage *table top* et ne requiert pas forcément l'utilisation de grands instruments d'autre part. Du point de vue théorique, l'iodométhane, comme beaucoup d'autres molécules polyatomiques, n'est pas un système simple à résoudre exactement. Un nombre important de degrés de liberté couplés les uns aux autres sont à prendre en compte : les liaisons C–I et C–H_{*i*} notées respec-



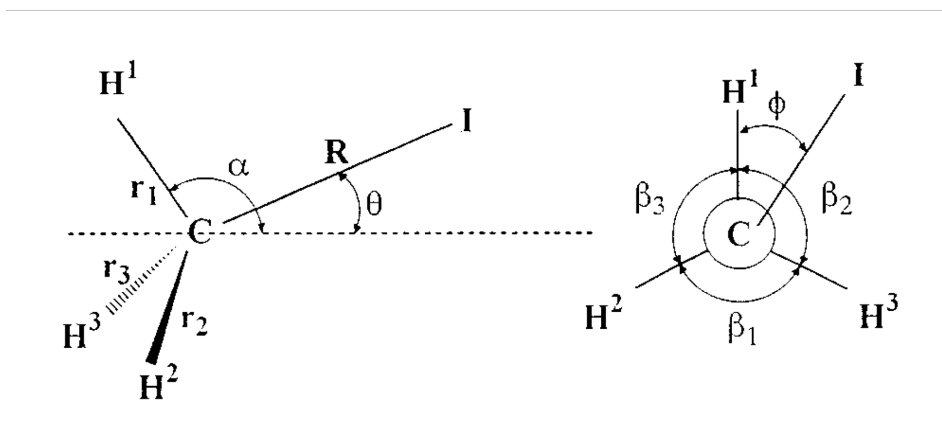


Figure 4.3 Représentation des coordonnées internes de l'iodométhane. L'angle θ caractérise l'éloignement de la liaison C—I vis-à-vis de la hauteur de la pyramide CH_3 (axe pointillé). Le schéma de droite est la projection perpendiculaire à cet axe. L'angle θ est compris entre 0 et π , ϕ entre 0 et 2π et les angles β_i vérifient $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 2\pi$. Figure extraite de [129].

tivement R et r_i **Fig. 4.3**, les angles $\widehat{\text{H}_i - \text{C} - \text{H}_j}$ et $\widehat{\text{H} - \text{C} - \text{I}}$ notés respectivement β et ϕ , et la coordonnée électronique. Dans le cas de mes travaux, et nous le verrons en détail plus loin, seul la liaison C—I et un électron actif ont été pris en compte, les autres degrés de liberté ont été négligés.

4.2 Contexte expérimental

L'expérience pompe-sonde étudiée ici est issue d'une collaboration entre l'équipe de Pascal Salières au LIDyL¹ et les équipes de Francis Penent et de Marc Simon au LCPMR² notamment dans le cadre de la thèse de Dominique Platzer au CEA [133]. Dans cette étude, la molécule de CH_3I est sondée grâce au processus d'ionisation au-dessus du seuil [Above Threshold Ionization (ATI)], c'est-à-dire par absorption de plusieurs photons [voir **Sec. 1.1.3**].

Sources laser

La source laser se décompose en deux lignes. Une ligne est destinée à la sonde constituée d'un laser infra-rouge de longueur d'onde $\lambda_L = 800$ nm et d'énergie $\hbar\omega_L$ donnant une impulsion d'une durée de 30 fs à mi-hauteur à une intensité $I_{\text{IR}} \sim 1.7 \times 10^{12}$ W/cm². La deuxième ligne destinée à la pompe est obtenue en triplant la fréquence de la source primaire, et est donc constituée d'un faisceau ultra-violet de longueur d'onde $\lambda_L/3 = 267$ nm et d'énergie $3\hbar\omega_L$, l'impulsion a une durée de 100 fs à mi-hauteur et une intensité $I_{\text{UV}} \sim 0.03 \times 10^{12}$ W/cm².

1. Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, LIDYL, 91191 Gif-sur-Yvette, France

2. Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, 75005 Paris, France

Cette dernière peut être décalée par rapport à la première d'un temps τ contrôlable avec une précision d'une dizaine d'attosecondes grâce à une ligne à retard. Les deux sources sont ensuite collimatées dans l'échantillon gazeux et les électrons issus de l'ionisation sont collectés et envoyés dans un spectromètre de type bouteille magnétique où leur temps de vol est mesuré, donnant ainsi accès au spectre de photoélectrons.

Bouteille magnétique

La technique de spectroscopie de photoélectrons par bouteille magnétique [Magnetic Bottle Electron Spectroscopy (MBES)], initialement décrite en [134, 135], se sert d'un champ magnétique pour guider les photoélectrons de la chambre expérimentale vers un tube de vol long d'environ 2 mètres. Le faisceau d'électrons issu de l'ionisation se parallélise selon la direction de ce tube en passant d'une région où le champ magnétique est intense et inhomogène à une région de champ faible et homogène (de 1 à 10^{-3} T sur quelques centimètres) [voir Fig. 4.4]. Lors de ce passage, les électrons sont soumis à un potentiel donnant une vitesse aux éventuels

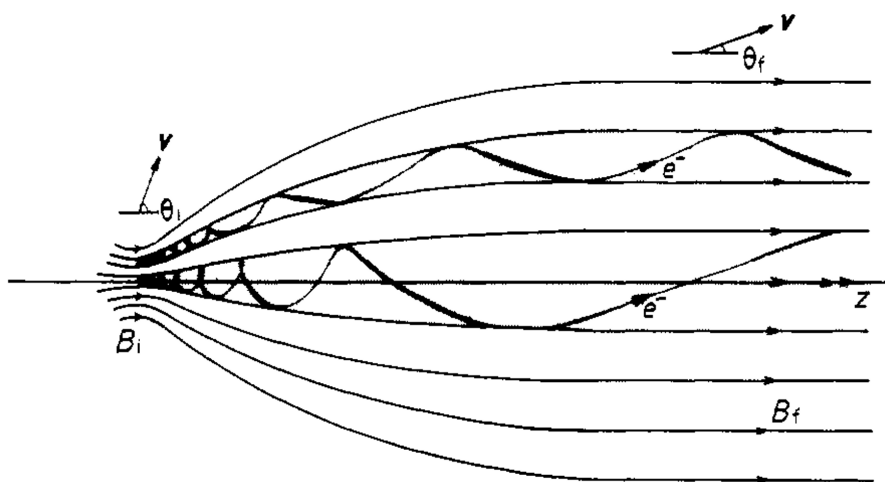
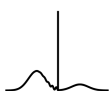


Figure 4.4 Représentation des lignes de champ de la bouteille magnétique et de la trajectoire des photoélectrons qui spiralent autour de ces lignes de champ à la fréquence cyclotron. Le montage tire son nom de la forme donnée aux lignes de champ magnétique qui ressemble à celle d'une bouteille. Figure extraite de [135].

électrons d'énergie cinétique nulle, leur octroyant une quantité E_0 d'énergie supplémentaire. Ils sont ensuite guidés par le champ magnétique à travers le tube jusqu'à un détecteur où leur temps de vol est mesuré. La correspondance entre le temps de vol et l'énergie dépend de l'origine des temps t_0 et du potentiel accélérant les électrons à la sortie de la chambre expé-



mentale. L'énergie cinétique E_c des photoélectrons est retrouvée en calculant classiquement :

$$E_c - E_0 = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L}{t - t_0} \right)^2 = \frac{K}{(t - t_0)^2}, \quad (4.2.1)$$

où $t - t_0$ est le temps de vol des électrons, L la longueur du tube et m_e la masse d'un électron. La résolution ΔE_c sur l'énergie cinétique des électrons est donnée en différenciant (4.2.1) :

$$\Delta E_c = \left| -2E_c \frac{\Delta t}{t} \right| = 2 \frac{\Delta t}{\sqrt{K}} E^{3/2}. \quad (4.2.2)$$

avec Δt le temps de réponse du détecteur. Plus l'énergie cinétique est grande, moins bonne est la précision. La gamme d'énergie que l'on peut détecter avec ce type de montage peut aller de 0 à plusieurs dizaines d'électronvolts pour une précision de l'ordre de quelques meV selon l'énergie [136–138].

4.2.1 Principe de l'expérience

Le principe de l'expérience pompe-sonde présentée ici est d'exciter la molécule grâce à la pompe UV et la promouvoir ainsi dans l'état électronique résonant 3Q_0 . Dans le premier scénario envisagé, sur lequel nous nous focalisons dans toute la **Sec. 4.3.1**, cet état est dissociatif, le paquet d'ondes nucléaire fraîchement excité se propage le long de la courbe d'énergie potentielle donnant lieu aux fragments CH_3 et I^* . Cette propagation est sondée à l'aide du laser infra-rouge en ionisant la molécule grâce à l'absorption de plusieurs photons. La distribution en énergie cinétique de ces photoélectrons est déterminée grâce au spectre mesuré. Les impulsions pompe et sonde étant décalées l'une par rapport à l'autre d'un retard τ , plus celui-ci est long, plus la position moyenne du paquet d'ondes nucléaire est éloignée de sa position initiale (la position d'équilibre *a priori*) au moment de l'ionisation, *i.e.* au passage de la sonde. Par conséquent, le retard induit entre la pompe et la sonde permet de sonder la dynamique de dissociation à différents moments.

La **Fig. 4.5** montre le principe de l'expérience présentée. ① L'état électronique fondamental de la molécule neutre est excité par l'impulsion UV. ② Le paquet d'ondes se propage sur l'état résonant 3Q_0 . ③ Au passage de la sonde, le paquet d'ondes est susceptible d'absorber avec une certaine probabilité le nombre de photons lui permettant de franchir le seuil d'ionisation. Le temps moyen qui s'écoule entre les événements ① et ③ correspond au retard τ entre la pompe et la sonde. Notons qu'à la position d'équilibre ($R \simeq 2.2 \text{ \AA}$), le seuil d'ionisation est atteint par l'absorption d'un photon UV suivie de l'absorption d'au moins 4 photons IR.

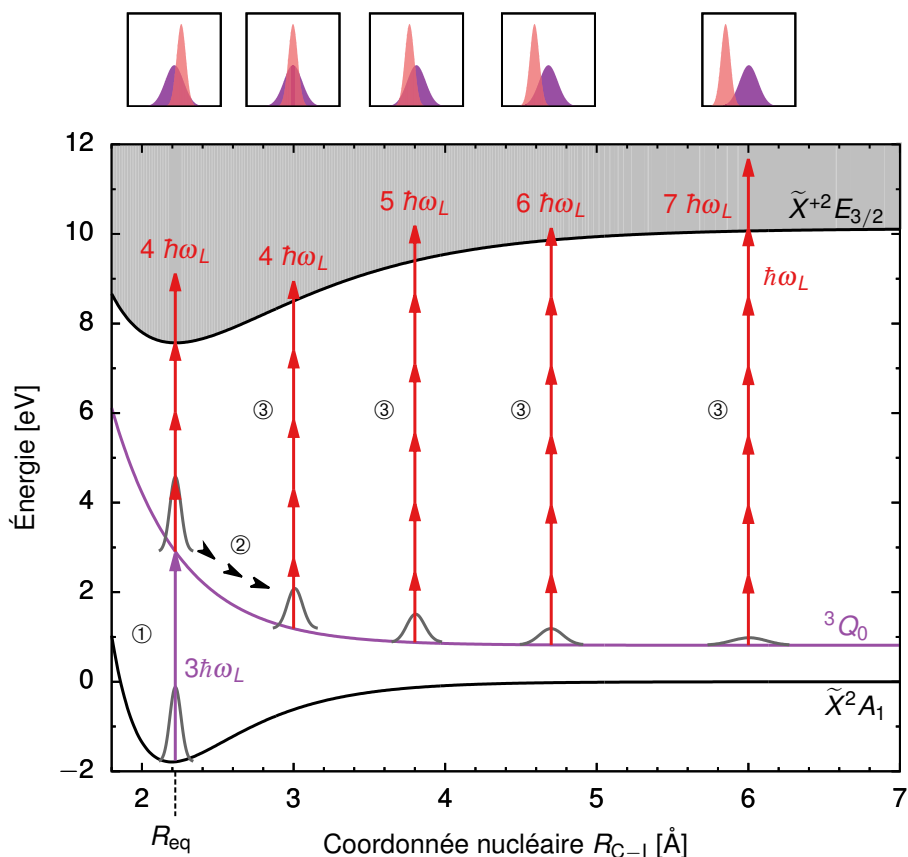
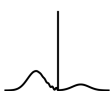


Figure 4.5 Principe de l'expérience pompe-sonde étudiée dans ce chapitre. Les courbes d'énergie potentielle figurant ici correspondent aux états initialement identifiés comme essentiels pour l'interprétation de l'expérience : l'état fondamental (\tilde{X}^2A_1), l'état excité (3Q_0) et le seuil d'ionisation ($\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$). La dynamique sondée est représentée par le paquet d'ondes évoluant sur la courbe de l'état dissociatif 3Q_0 (calculé par résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps).

4.2.2 Spectres ATI

Les motivations de ce travail théorique sont multiples, et une première interrogation survient lors de la mesure des spectres **ATI**. Le spectre de la **Fig. 4.6** a été obtenu à partir de la distribution en temps de vol¹ des électrons et a été traduite en distribution d'énergie cinétique après avoir trouvé une bonne correspondance entre ces deux observables, c'est-à-dire déterminer t_0 et E_0 . L'idée a été de se baser sur les énergies d'ionisation connues et tabulées dans la littérature. Ici nous avons considéré l'énergie du doublet de l'état de l'ion, dont les énergies d'ionisation sont de 9.54 eV pour l'état $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$ et de 10.17 eV pour l'état $\tilde{X}^{+2}E_{1/2}$ [139]. Nous avons également supposé que ces états étaient à l'origine des pics principaux de la dis-

1. Les données brutes ont été mesurées par Dominique Platzer [133]



tribution en temps de vol, nous donnant la fonction de correspondance :

$$t(E_c) = L\sqrt{\frac{m_e}{2(E_c - E_0)}} + t_0, \quad (4.2.3)$$

qui a été ajusté pour nous retourner les paramètres t_0 ajustable et E_0 . Une fois ces paramètres obtenus, l'Eq. (4.2.3) est inversée, nous donnant accès à l'énergie cinétique correspondant au temps de vol mesuré.

Sur ce spectre, obtenu lorsque les impulsions pompe et sonde sont synchronisées, nous observons d'abord trois groupes de pics. Ces groupes de pics sont tous séparés du suivant par 1.55 eV, soit l'énergie du photon IR. Chaque groupe de pics correspond donc respectivement à l'absorption de 4, 5 et 6 photons IR suivant l'absorption d'un photon UV, comportement typique d'un spectre ATI. Au sein d'un groupement de pics, nous observons distinctement 3 pics. L'écart en énergie des deux pics extérieurs est mesuré à 0.68 eV ce qui correspond, à quelques meV près, à l'écart en énergie du doublet de l'ion donné par $10.17 - 9.54 = 0.63$ eV. La correspondance (4.2.3) semble donc correcte. Pour s'en convaincre, regardons plus précisément le deuxième groupement correspondant à l'absorption de 5 photons IR. Connaissant les énergies des deux seuils d'ionisation, nous devrions nous attendre à un pic à $(3 + 5) \times 1.55 - 10.17 = 2.23$ eV et un pic à $(3 + 5) \times 1.55 - 9.54 = 2.86$ eV. C'est ce qui est observé avec une mesure à 2.22 eV correspondant à l'état $\tilde{X}^{+2}E_{1/2}$ et une mesure à 2.90 eV correspondant à l'état $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$. Quant au pic du milieu, dénoté \mathcal{R} dans [133], il n'a pas été clairement identifié. Il ne correspond à aucun état de la littérature, et l'hypothèse énoncée dans la thèse de Dominique Platzer [133] est qu'il proviendrait de l'excitation résonante d'un ou plusieurs état de Rydberg. La présence de ce pic constitue donc une première motivation à entreprendre l'étude théorique de la dynamique de dissociation dans la molécule de CH_3I .

4.2.3 Probabilité d'ionisation

Nous pouvons accéder à la probabilité totale d'ionisation en intégrant les spectres ATI. Si nous le faisons pour différentes valeurs du retard τ entre les deux impulsions, la probabilité d'ionisation en fonction de τ est donnée par :

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau) = \int \sigma_\tau(E) dE, \quad (4.2.4)$$

où $\sigma_\tau(E)$ est le spectre de photoélectrons pour un retard τ . Avec cette forme, l'ensemble du signal est intégré. Il est souvent commode de calculer la probabilité d'ionisation sur une gamme d'énergie donnée, c'est-à-dire intégrer un seul pic, évitant ainsi d'additionner les différents processus ce qui rendrait l'interprétation plus compliquée. Le pic correspondant à

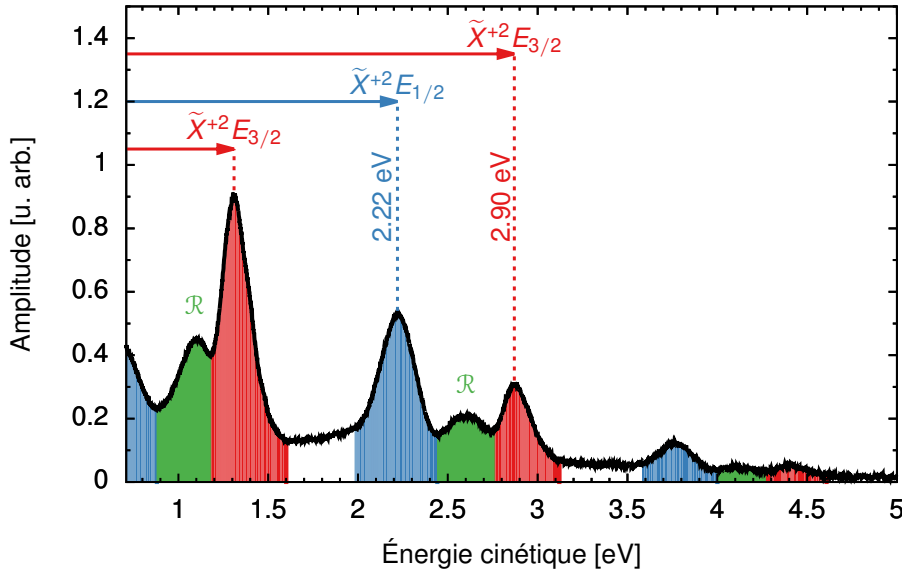


Figure 4.6 Spectre ATI mesuré expérimentalement lorsque la pompe et la sonde sont synchronisées.

l'état $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$ du premier groupement a ainsi été intégré en fonction du retard pompe-sonde (◦) **Fig. 4.7**. On obtient une courbe asymétrique, maximale lorsque τ est proche de 0. Pour les retards négatifs, c'est-à-dire lorsque la sonde arrive avant la pompe, le comportement est essentiellement gaussien. Pour les retards positifs le comportement est celui d'une exponentielle décroissante. La fonction d'ajustement calculée par Dominique Platzer [133] est une convolution de ces deux types de fonction :

$$f(\tau) = A \exp\left(-\frac{\tau^2}{2\sigma^2}\right) + B \exp\left(\frac{\sigma^2 - 2\mathcal{T}\tau}{2\mathcal{T}^2}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma^2 - \mathcal{T}\tau}{\sigma\mathcal{T}\sqrt{2}}\right)\right], \quad (4.2.5)$$

où $A = 0.59 \pm 0.02$, $B = 0.48 \pm 0.03$, $\sigma = 37.2 \pm 0.8$ fs et $\mathcal{T} = 75 \pm 5$ fs sont les paramètres d'ajustement. Cette probabilité est comparée en **Fig. 4.7** à la corrélation croisée des impulsions pompe et sonde obtenue en intégrant le premier pic du spectre ATI dans le cas où l'échantillon est du xénon en fonction du retard τ (♦). Ces points s'ajustent très bien par une gaussienne dont le maximum définit l'origine des temps. L'atome de xénon est choisi ici notamment car sa structure électronique est proche de celle de l'iode, que c'est une espèce bien connue en spectroscopie et que l'ionisation s'y produit évidemment sans aucune dynamique nucléaire. Pour que ces deux courbes puissent ainsi être comparées, elles sont issues de la même expérience, c'est-à-dire en faisant la spectroscopie d'un mélange Xe + CH₃I. Nous voyons ici qu'en plus de l'asymétrie de la courbe du CH₃I, celle-ci est décalée d'un temps $\Delta\tau = 11$ fs. Une première interprétation à ce décalage temporelle résiderait dans la population de l'état 3Q_0 qui se « viderait » moins vite qu'il ne se « remplit ». Ce point reste tout de même à éclaircir et constitue

la deuxième motivation de l'étude théorique.

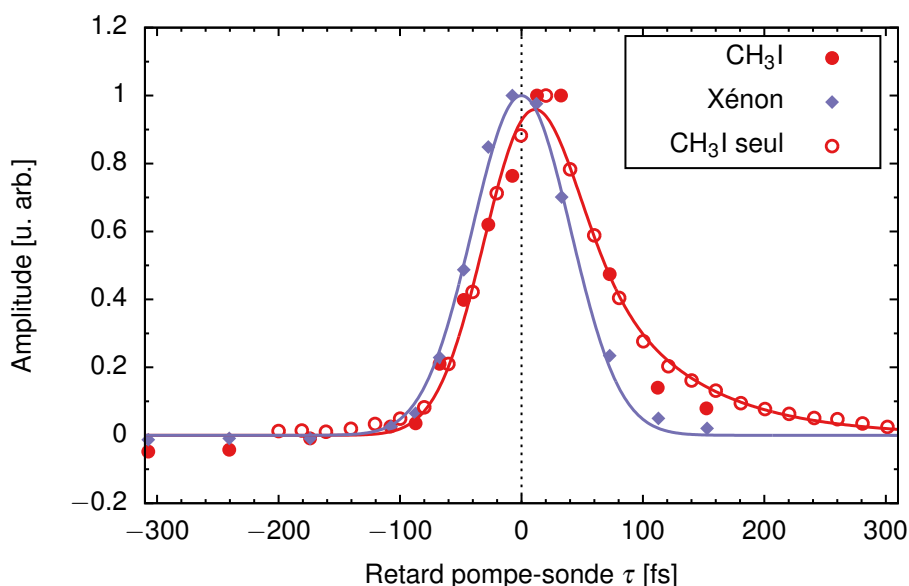


Figure 4.7 Intégrale du premier pic du spectre ATI de l'iodométhane (○) et du xénon (◆) dans le mélange CH₃I+Xe, et de l'iodométhane seul (●) en fonction du retard pompe-sonde τ . L'ajustement dans le cas de l'iodométhane (—) a été effectué par rapport au CH₃I seul.

Pour résumer, nous avons trois aspects de l'expérience dont l'interprétation reste ouverte :

- le pic \mathcal{R} des spectres ATI situé entre ceux des deux seuils d'ionisation,
- la forme asymétrique de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde,
- le décalage de $\Delta\tau = 11$ fs de cette probabilité par rapport à la corrélation croisée.

Ces interrogations mériteraient une étude théorique qui permettrait de mettre en lumière les processus en jeu dans la dynamique de dissociation de la molécule. Les résultats théoriques en complément des observations expérimentales seraient donc utiles et aideraient l'interprétation de ces zones d'ombre. Le modèle que j'ai construit et qui est détaillé à la prochaine section permet une interprétation consistante des trois points exposés plus haut.

4.3 Modèle théorique

Le modèle que nous présentons ici prend en compte deux degrés de liberté : la coordonnée de dissociation R_{C-I} , que nous dénoterons R par la suite, et la coordonnée électronique x . Ils seront traités indépendamment et seront combinés ensemble par la suite. Nous ne nous intéresserons tout d'abord qu'à la coordonnée de fragmentation qui, nous verrons, ne suffit pas à expliquer la dynamique observée expérimentalement. Dans un second temps nous considérerons le degré de liberté électronique et les améliorations qu'il apporte au modèle. Enfin, nous

discutons d'une voie d'ionisation alternative à la première, mettant en jeu un état résonant à 2 photons UV.

4.3.1 Dynamiques nucléaires

Comme annoncé précédemment, nous ne nous intéressons ici qu'au degré de liberté nucléaire, c'est-à-dire à la dynamique de dissociation en fonction de la coordonnée nucléaire R . Le hamiltonien nucléaire considéré prend donc la forme suivante :

$$\hat{h}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} \quad (4.3.1)$$

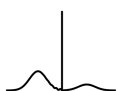
avec $\hat{T}_n = \hat{p}^2/2\mu$ l'énergie cinétique du noyau où μ est la masse réduite de système $\text{CH}_3\text{--I}$ en unités atomiques et $\hat{V}_{n-n} = V_{n-n}(R)$ l'interaction noyau-noyau donnée par les courbes d'énergie potentielle correspondant aux états électroniques considérés.

Courbes d'énergie potentielle

Les courbes d'énergie potentielle pour le degré de liberté nucléaire utilisées pour modéliser la molécule de CH_3I ont été calculées à partir de méthodes *ab initio* par F. Brausse *et al.* [106] en utilisant un hamiltonien relativiste du 3^{ème} ordre de Douglas-Kroll-Hess à deux composantes comptant tous les électrons [140–142] comme implémenté dans GAMESS-US [143, 144]. La géométrie de l'état fondamental a été optimisée par des calculs CASSCF [Complete Active Space Self-Consistent Field] donnant lieu à une géométrie d'équilibre telle que $R_{\text{C--I}} = 2.169 \text{ \AA}$, $R_{\text{C--H}} = 1.075 \text{ \AA}$ et un angle $\widehat{\text{H--C--I}}$ de 107.3° , avec un bon accord avec des méthodes *ab initio* plus précises [126, 129, 131, 145]. Les autres états liés ont, eux, été obtenus en utilisant une méthode d'interaction de configuration spin-orbite [Spin-Orbit Configuration-Interaction (SO-CI)] [142]. Quant à l'état $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$ du cation, il a été calculé à partir des déterminants CAS [Complete Active Space], donnant une énergie d'ionisation à la géométrie d'équilibre de 9.3 eV. Ces courbes d'énergie potentielle ont été présentées précédemment à la Fig. 4.2.

Propagation du paquet d'ondes et approche perturbative

La dynamique de dissociation a été résolue en considérant, dans un premier temps, une excitation soudaine, non simulée, de la molécule depuis l'état fondamental \tilde{X}^2A_1 vers l'état dissociatif 3Q_0 . L'état vibrationnel fondamental du neutre $\chi_0(R)$ est obtenu en diagonalisant le hamiltonien \hat{h}_n [Eq. (4.3.1)] avec l'énergie potentielle correspondant à la courbe de l'état \tilde{X}^2A_1 . Dans un deuxième temps, cet état a été propagé sans perturbation en résolvant l'équation de



Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{h}_n \chi(R, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \chi(R, t), \quad (4.3.2)$$

où χ représente le paquet d'ondes nucléaire, où l'énergie potentielle contenue dans le hamiltonien est celle de l'état dissociatif 3Q_0 , et avec comme condition initiale $\chi(R, t = 0) = \chi_0(R)$. Les résultats de cette propagation ont déjà été évoqués à la **Sec. 4.2.1**, **Fig. 4.5**. Ces calculs nous donnent accès à la position moyenne du paquet d'ondes le long de la coordonnée de dissociation R en fonction du temps. Dans un troisième temps, nous avons pris en compte l'ionisation par le laser sonde à travers une approche perturbative simple où aucune résonance n'est impliquée. Connaissant la valeur du potentiel d'ionisation vertical pour chaque distance R , donné par l'écart entre les courbes d'énergie potentielle \tilde{X}^2A_1 et $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$, il est possible de connaître l'exact nombre de photons **IR** minimum nécessaire à franchir le seuil d'ionisation en fonction de R , $n_{\text{IR}}(R)$. Nous pouvons donc en déduire une évaluation de la probabilité d'ionisation en fonction de la coordonnée de fragmentation :

$$P_{\text{ion}}(R) \propto |F_{\text{IR}}|^{2 \times n_{\text{IR}}(R)}, \quad (4.3.3)$$

où $|F_{\text{IR}}|$ est le module de l'enveloppe du champ laser sonde.

La dynamique du paquet d'ondes nucléaire présentée jusqu'ici ne tient pas compte de la dynamique de transition vers l'état dissociatif. En effet, l'état fondamental a une certaine probabilité de transiter vers l'état excité qui évolue au cours du temps, proportionnelle au module au carré de l'enveloppe du champ électrique $F_{\text{UV}}(t)$ à chaque instant, celle-ci admettant une certaine largeur dans le temps. Dans le référentiel temporel du laboratoire défini **Fig. 4.8**, l'origine des temps, $t_{\text{lab}} = 0$, est définie au maximum de l'impulsion UV large de 100 fs pour une durée totale $2 \times t_{\text{UV}} = 200$ fs. L'impulsion sonde, large de $t_{\text{IR}} = 30$ fs à mi-hauteur, pour reprendre les conditions d'expérience, est centrée en $t_{\text{lab}} = \tau$, définissant ainsi le retard pompe-sonde. Soient $t_{\text{lab}} = t_{\text{exc}} \in [-t_{\text{UV}}, t_{\text{UV}}]$ l'instant où naît le paquet d'ondes $\chi(t = 0, R)$ avec la probabilité $|F_{\text{UV}}(t_{\text{exc}})|^2$ et $t_{\text{lab}} = t_{\text{ion}} \in [\tau - t_{\text{IR}}, \tau + t_{\text{IR}}]$ l'instant où se produit l'ionisation avec la probabilité $|F_{\text{IR}}(t_{\text{ion}})|^{2 \times n_{\text{IR}}(R)}$. Au moment de l'ionisation, le paquet d'ondes vibrationnel a propagé pendant une durée $t = t_{\text{ion}} - t_{\text{exc}}$ et nous pouvons définir à cet instant la densité de probabilité :

$$\mathcal{X}(R, t_{\text{ion}}) = |\chi(R, t_{\text{ion}} - t_{\text{exc}})|^2 |F_{\text{UV}}(t_{\text{exc}})|^2, \quad (4.3.4)$$

qui correspond à la pondération du paquet d'ondes après un temps $t = t_{\text{ion}} - t_{\text{exc}}$ par la probabilité au moment de son apparition à $t_{\text{exc}} = t_{\text{ion}} - t$. Cette densité de probabilité peut être intégrée sur tous les instants $t_{\text{exc}} \in [-t_{\text{UV}}, \min(t_{\text{ion}}, t_{\text{UV}})]$ où une transition depuis l'état fon-

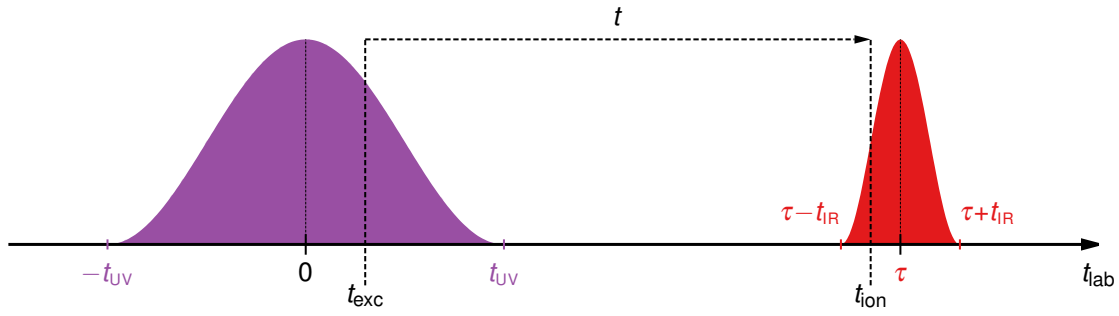


Figure 4.8 Représentation schématique de la chronologie dans l'ionisation à deux couleurs.

damental vers l'état excité est possible en présence de l'impulsion pompe. Cette intégration donne la distribution vibrationnelle incohérente :

$$\rho(R, t_{\text{ion}}) = \int_{-t_{\text{UV}}}^{\min(t_{\text{ion}}, t_{\text{UV}})} |\chi(R, t_{\text{ion}} - t_{\text{exc}})|^2 |F_{\text{UV}}(t_{\text{exc}})|^2 dt_{\text{UV}}. \quad (4.3.5)$$

La durée de l'impulsion sonde étant petite devant celle de la pompe, nous l'avons considérée infiniment fine. En procédant ainsi, nous pouvons associer le temps t_{ion} au retard pompe-sonde τ . La **Fig. 4.9** montre la distribution vibrationnelle $\rho(R, t_{\text{ion}})$ [Eq. (4.3.5)] à différents retards τ qui reproduit fidèlement les résultats de l'étude de Tehlar et Wörner [146]. Lorsque $\tau < -t_{\text{UV}}$ le système est dans son état fondamental. Pour un retard τ compris entre $-t_{\text{UV}}$ et t_{UV} , autrement dit lorsque les impulsions pompe et sonde se recouvrent temporellement, la population de l'état excité prend de l'ampleur, l'ionisation par le laser sonde est possible. À un retard donné, la distribution vibrationnelle est composée d'une partie correspondant au système fraîchement excité en $R = R_{\text{eq}}$, soit à l'instant $t_{\text{exc}} = t_{\text{ion}} = \tau$, et d'une partie du système excité à un temps antérieur et qui a déjà entamé sa propagation le long de la courbe de l'état excité dissociatif 3Q_0 . Enfin, lorsque $\tau > t_{\text{UV}}$, la distribution vibrationnelle se compose principalement de paquet en cours de dissociation, la population de l'état excité s'étant arrêté de croître. Globalement, nous voyons que le maximum de cette distribution vibrationnelle se retrouve rapidement dans une zone où l'ionisation sera peu probable. Si l'on se réfère au nombre minimum de photons IR requis pour ioniser la molécule depuis l'état excité, celui-ci passe de 3 à 6 en quelques ångströms comme indiqué **Fig. 4.9**. Ceci se traduit par une chute brutale de la probabilité d'ionisation (4.3.3) d'au moins trois ordres de grandeur, que nous quantifierons dans la suite pour en tirer des conclusions.



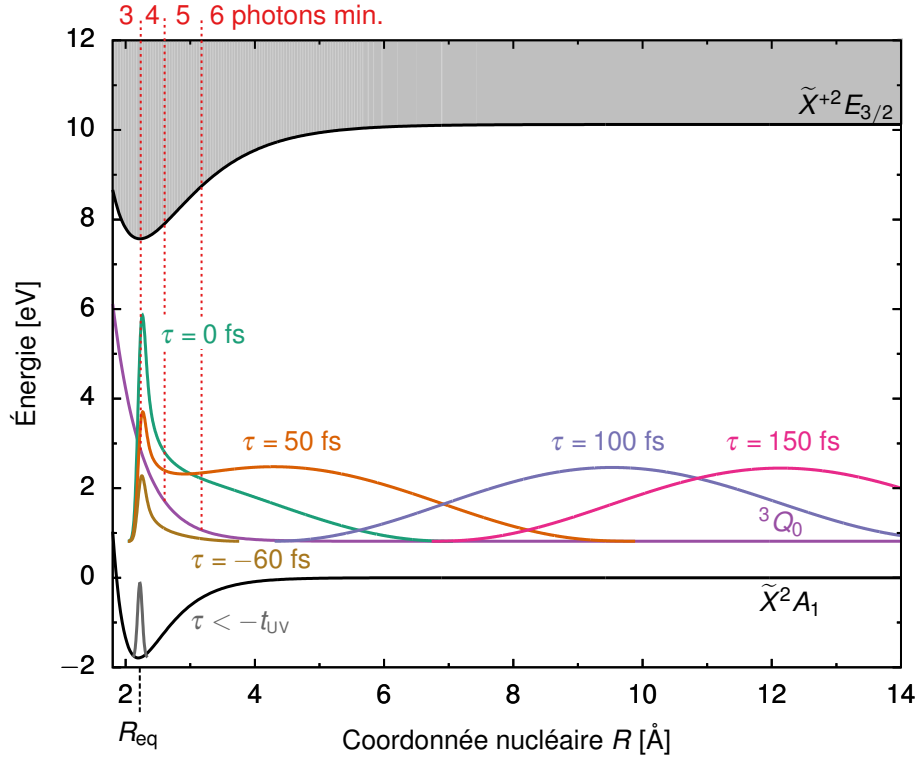


Figure 4.9 Propagation de la distribution vibrationnelle $\rho(R, t_{\text{ion}})$ [Eq. (4.3.5)] sur le premier état excité 3Q_0 résonant à 3 photons IR le long de la coordonnée nucléaire R pour différentes valeurs du retard τ .

Probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde

La probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde s'obtient en pondérant la distribution (4.3.5) par la probabilité d'ionisation (4.3.3) et en intégrant sur la coordonnée de dissociation :

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau) = \int_0^{+\infty} \rho(R, \tau) P_{\text{ion}}(R) dR \quad (4.3.6)$$

$$= \iint_0^{+\infty} |\chi(R, \tau - t_{\text{UV}})|^2 |F_{\text{UV}}(t_{\text{UV}})|^2 |F_{\text{IR}}|^{2n_{\text{IR}}(R)} dt_{\text{UV}} dR. \quad (4.3.7)$$

Sur la **Fig. 4.10** nous montrons cette probabilité en fonction du retard pompe-sonde. La courbe forme une cloche symétrique dont le maximum est situé à $\tau = 3$ fs. À cette valeur de τ , la probabilité d'ionisation est maximale puisque l'extension spatiale de la distribution (4.3.5) se trouve être comprise autour des positions où $P_{\text{ion}}(R)$ est maximale. Autrement dit, la probabilité d'ionisation est optimale lorsque la position moyenne du paquet d'ondes s'est légèrement éloignée de la position d'équilibre. Mis à part ce très faible décalage temporel, qui ne

correspond d'ailleurs pas au décalage mesuré expérimentalement, la probabilité d'ionisation calculée théoriquement correspond davantage à la corrélation croisée du xénon, dans le sens où la queue exponentielle mesurée expérimentalement pour des retards positifs n'apparaît pas. Dans le cas du xénon, nous savons qu'aucune résonance n'est impliquée dans le processus d'ionisation, c'est aussi le cas dans ce premier modèle où aucune transition résonante n'est considérée. Le comportement de la probabilité d'ionisation pour le CH_3I mesurée expérimentalement pourrait donc s'expliquer par l'intervention d'états résonants, d'où l'intérêt d'améliorer ce premier modèle en les prenant en compte de façon au moins qualitative.

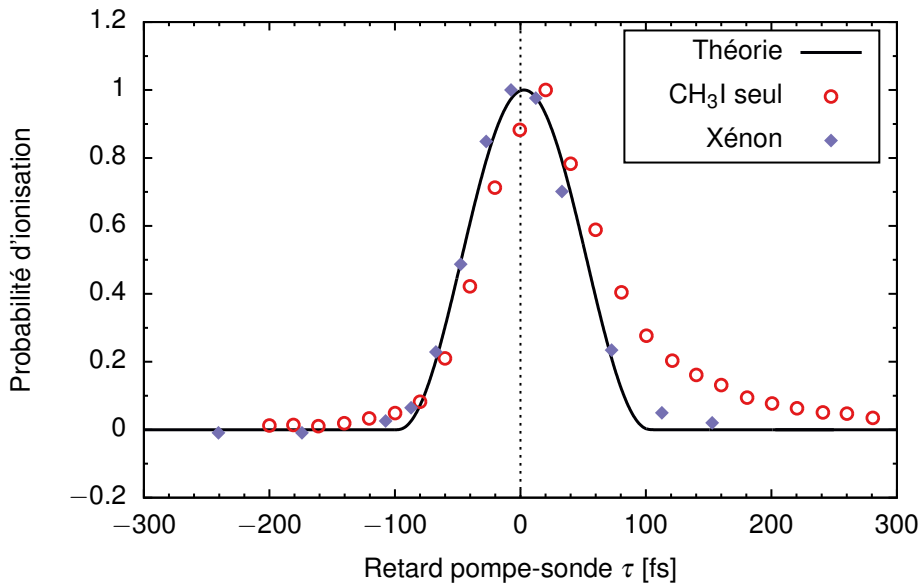


Figure 4.10 Probabilité d'ionisation normalisée à 1 en fonction du retard pompe-sonde. Les points (○) et (◆) correspondent aux résultats expérimentaux [voir Fig. 4.7], la courbe noire au calcul théorique basé sur l'Eq. (4.3.7).

4.3.2 Dynamiques électroniques

La prise en compte de transitions résonantes au cours de l'ionisation par la sonde ne permet plus de définir la probabilité d'ionisation en fonction de R par l'approche perturbative simple (4.3.3). En effet, à une distance R donnée, la séquence de transitions vers le continuum par l'absorption d'un nombre de photons n_{IR} est susceptible d'impliquer un état de Rydberg intermédiaire résonant à un nombre de photons $n_{\text{RES}} < n_{\text{IR}}$. En supposant que l'intensité de l'IR est suffisante pour saturer la transition vers cette résonance intermédiaire, la probabilité d'ionisation, en considérant toujours l'impulsion sonde comme étant infiniment fine, devient :

$$P_{\text{ion}}(R) \propto |F_{\text{IR}}|^{2(n_{\text{IR}}(R) - n_{\text{RES}}(R))}. \quad (4.3.8)$$



Dans ce deuxième modèle, nous prenons en compte l'éventuelle présence d'états résonants avec un multiple de la fréquence du laser sonde, ce qui revient à déterminer $n_{\text{RES}}(R)$ et avoir une meilleure estimation de $P_{\text{ion}}(R)$. Pour les identifier, nous avons pris en compte un deuxième degré de liberté qu'est la coordonnée électronique x . Nous nous sommes placés dans l'approximation de Born-Oppenheimer et n'avons considéré qu'un seul électron actif. Le hamiltonien électronique s'écrit dans ce cadre-là :

$$\hat{h}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{e-n}}, \quad (4.3.9)$$

où $\hat{T}_{\text{el}} = \hat{p}^2/2$ est l'énergie cinétique de l'électron et avec $\hat{V}_{\text{e-n}}$ l'interaction électron-noyau donnée par le potentiel $V_{\text{e-n}}(x, R)$, le tout étant implicitement *paramétré* par la coordonnée R .

Interaction électron-noyaux

L'interaction électron-noyau $V_{\text{e-n}}$ a été modélisée par deux potentiels *soft Coulomb* [voir **Chap. 1**] représentant le fragment CH_3- d'un côté et l'atome d'iode de l'autre. Il s'exprime dans le référentiel du centre de masse de la manière suivante :

$$V_{\text{e-n}}(x, R) = \frac{-Z_{\text{C}}}{\sqrt{a^2 + (x - R_{\text{C}})^2}} + \frac{-Z_{\text{I}}}{\sqrt{b^2 + (x - R_{\text{I}})^2}}, \quad (4.3.10)$$

où Z_{C} et Z_{I} sont les charges effectives associées aux centres CH_3- et $-\text{I}$ respectivement, et respectent la charge globale $\sum_i Z_i = 1$ pour qu'asymptotiquement celle-ci soit de 1. Par conséquent $Z_{\text{I}} = 1 - Z_{\text{C}}$, avec $Z_{\text{C}} < Z_{\text{I}}$, l'iode étant l'élément le plus électronégatif de la molécule. Le référentiel choisi étant le référentiel du centre de masse, on a

$$\begin{cases} R_{\text{C}} &= -R \frac{\mu}{M_{\text{C}}} \\ R_{\text{I}} &= R \frac{\mu}{M_{\text{I}}} \end{cases}, \quad (4.3.11)$$

où M_{C} et M_{I} sont les masses en unité de masse atomique du groupement méthyle et de l'iode respectivement et $\mu = M_{\text{C}}M_{\text{I}}/(M_{\text{C}} + M_{\text{I}})$ la masse réduite. Enfin, les paramètres a et b , régissant la profondeur de chaque puits de potentiel, ont été optimisés à chaque distance R afin que les niveaux d'énergie de ce potentiel correspondent aux écarts en énergie donnés par les courbes d'énergie potentielle $V_{\text{n-n}}(R)$. La **Fig. 4.11** montre le potentiel $V_{\text{e-n}}$ en fonction de la coordonnée électronique x , à une distance $R = 5.0 \text{ \AA}$ et où les centres CH_3- et $-\text{I}$ sont identifiés. Les écarts en énergie ΔE_0 et ΔE_1 , correspondant à l'énergie d'ionisation depuis l'état fondamental et le premier état excité respectivement, constituent le critère d'optimisation du potentiel $V_{\text{e-n}}$ et sont représentés du point de vue du degré de liberté électronique (4.11a) et

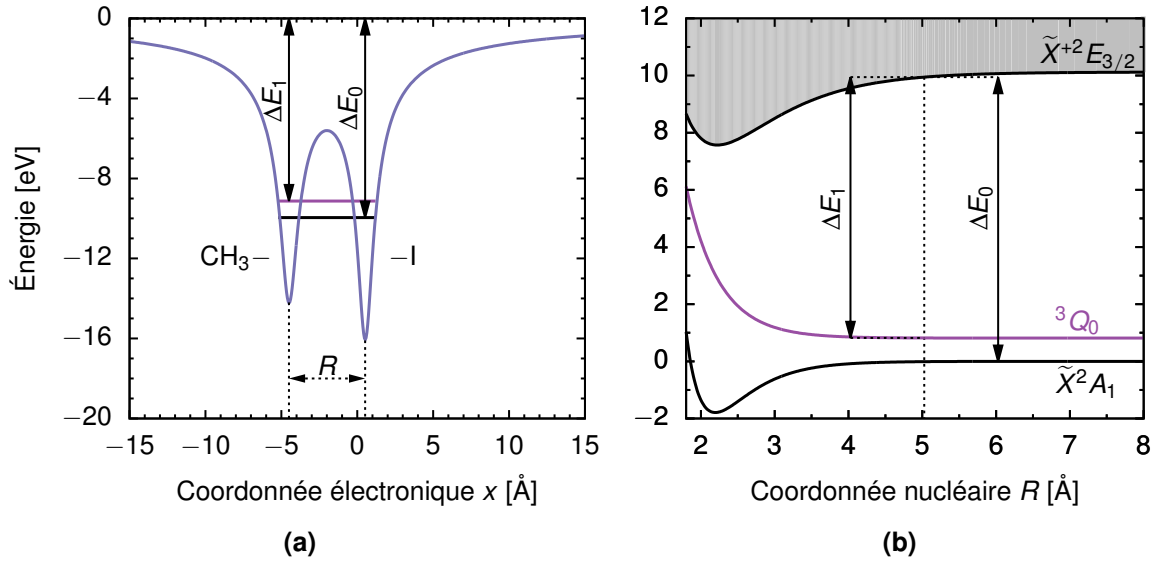


Figure 4.11 (a) Potentiel électron-noyaux V_{e-n} de la molécule de CH_3I en fonction de la coordonnée électronique x et pour une distance internucléaire $R = 5.0$ Å ($a = 1.1$ u.a. et $b = 0.9$ u.a.). (b) Courbes d'énergie potentielle de la même molécule en fonction de la coordonnée de dissociation R et où sont montrés les écarts en énergie en $R = 5.0$ Å.

nucléaire (4.11b).

Ce potentiel a été construit en se référant à 3 états électroniques de la molécule, considérés comme essentiels pour l'interprétation des expériences. Parmi ceux-ci, deux états neutres : l'état fondamental \tilde{X}^2A_1 , lié, d'énergie notée $E_0(R)$ et l'état excité 3Q_0 , dissociatif, d'énergie $E_1(R)$; et un état cationique : l'état $\tilde{X}^{+2}E_{3/2}$, lié, d'énergie $E_{\text{ion}}(R)$, ces trois états étant obtenus par les méthodes de chimie quantique mentionnées en début de section. Les écarts en énergie $\Delta E_0(R)$ et $\Delta E_1(R)$ peuvent donc être exprimés comme :

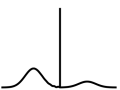
$$\begin{cases} \Delta E_0(R) = E_{\text{ion}}(R) - E_0(R) \\ \Delta E_1(R) = E_{\text{ion}}(R) - E_1(R) \end{cases} \quad (4.3.12)$$

Ainsi, le potentiel électron-noyaux sera optimum pour une distance R si

$$\begin{cases} \varepsilon_0(R) = -\Delta E_0(R) \\ \varepsilon_1(R) = -\Delta E_1(R) \end{cases}, \quad (4.3.13)$$

où ε_0 et ε_1 sont les énergies propres les plus basses en énergie obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps à chaque distance R fixée :

$$\hat{h}_{\text{el}} \varphi_v(x) = \varepsilon_v \varphi_v(x), \quad (4.3.14)$$



où \hat{h}_{el} est le hamiltonien électronique décrit à l' Eq. (4.3.9) et avec $\phi_v(x)$ l'état propre associé à l'énergie propre ε_v , R prenant le rôle d'un paramètre dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'optimisation du potentiel V_{e-n} fait intervenir deux conditions sur les énergies propres associées ε_0 et ε_1 , celle-ci a donc été réalisée à l'aide de deux paramètres. Numériquement, cette optimisation repose sur une double dichotomie des paramètres a puis b , a étant en charge de faire converger ε_0 vers ΔE_0 et b de faire converger ε_1 vers ΔE_1 . Pour avoir un modèle des plus consistant, l'évolution des paramètres d'optimisation selon la coordonnées de dissociation R doit se faire de la manière la plus continue possible. Or, il n'est pas exclu que l'optimisation soit dégénérée, c'est-à-dire que plusieurs couples $\{a; b\}$ renvoient aux bonnes énergies ε_0 et ε_1 conditionnées par (4.3.13). Les paramètres a et b seront donc contraint à évoluer sur un intervalle restreint afin d'éviter toute singularité.

De façon générale on s'attend à ce qu'au $n^{\text{ème}}$ pas en R de l'optimisation, la valeur du paramètre soit proche de celle de la dichotomie précédente. L'intervalle initial pour cette $n^{\text{ème}}$ dichotomie doit donc être choisi en conséquence. Cette dichotomie guidée, en plus de pouvoir lisser l'évolution du paramètre, aura pour conséquence de converger plus rapidement vers les valeurs souhaitées. Si toutefois la condition (4.3.13) ne peut pas être remplie quel que soit le couple $\{a; b\}$ de l'intervalle restreint, libre à l'algorithme de modifier légèrement la charge Z_C tout en respectant $Z_C < Z_I$. Typiquement, une modification de 10 à 20 % de la valeur de Z_C suffit à trouver le bon couple $\{a; b\}$ pour une distance R donnée. La charge Z_C sert donc de correction au modèle et permet de conserver l'aspect continu des paramètres d'optimisation.

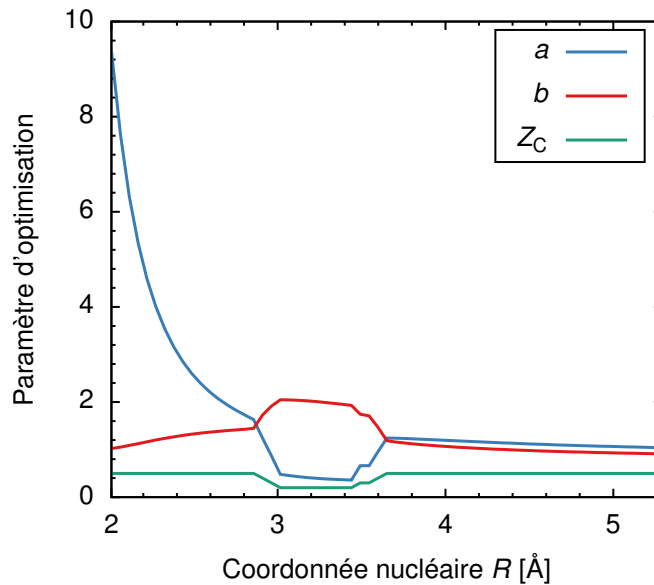


Figure 4.12 Évolution des paramètres d'optimisation a et b du potentiel électron-noyaux V_{e-n} et évolution de la charge Z_C en fonction de la distance internucléaire R .

Malgré les précautions énoncées au paragraphe précédent, mon optimisation n'est pas parfaitement lisse. La **Fig. 4.12** représente l'évolution des paramètres d'optimisation a et b ainsi que la charge Z_C en fonction de la distance R . On voit qu'entre $R = 3$ et 3.5 Å le modèle rencontre des difficultés à suivre une allure lisse. L'algorithme d'optimisation ne trouve en fait pas de couple $\{a; b\}$ appartenant à l'intervalle de recherche et modifie donc la charge Z_C pour finalement trouver des valeurs $\{a; b\}$ satisfaisant la condition d'optimisation (4.3.13) et qui ne soient pas trop éloignées de l'allure générale. Ces valeurs atteintes restent toutefois exploitables.

La difficulté à optimiser cette zone peut s'expliquer par le fait qu'au commencement de celle-ci, en $R = 2.9$ Å, le paramètre a est sur le point de devenir inférieur au paramètre b . Cela revient à dire que le puits associé au groupement CH_3- deviendrait plus profond que celui du groupement $-\text{I}$. Or l'iode est plus électronégatif que le groupement méthyle, son potentiel devrait donc être plus attractif ce qui n'est pas compatible avec un puits moins profond à charges identiques. D'où ici l'intérêt de pouvoir ajuster la charge qui rendra à l'iode son caractère plus électronégatif. En effet, on voit que dans la zone où l'optimisation rencontre des difficultés, la charge effective Z_C diminue et donc Z_I augmente. Cette situation apparaît car la répartition des charge au départ d'une dichotomie à R donné est de 50% sur CH_3 et 50% sur I , où seuls les paramètres $\{a; b\}$ définissent l'électronégativité.

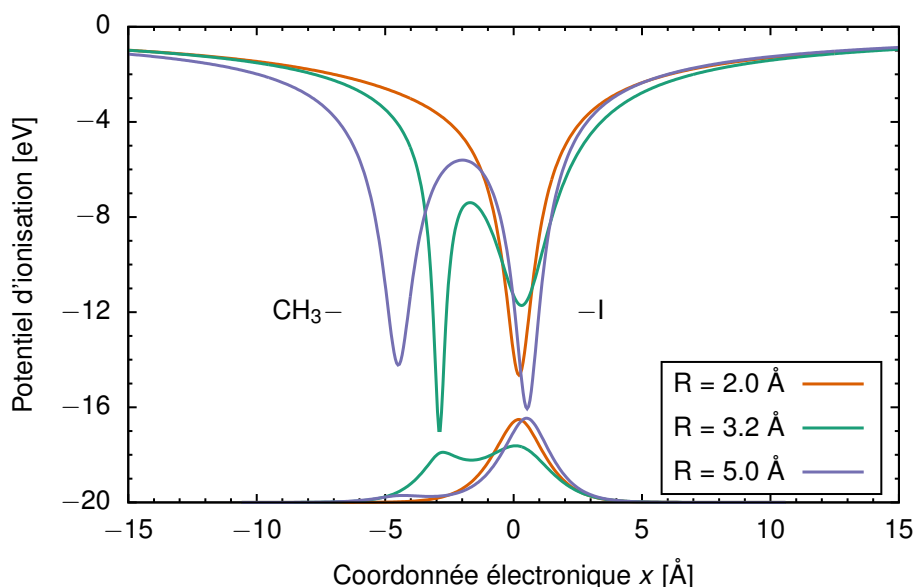
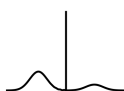


Figure 4.13 Potentiel électron-noyau V_{e-n} de la molécule de CH_3I en fonction de la coordonnée électronique x et pour différentes distances internucléaires R . Les états électroniques fondamentaux associés à chacun des potentiels obtenus par diagonalisation sont également représentés au pied de la figure.

La **Fig. 4.13** représente l'interaction électron-noyau V_{e-n} le long de la coordonnée élec-



tronique x à plusieurs distances R ainsi que l'état fondamental de l'électron associé. Lorsque $R = 2.0 \text{ \AA}$, où $a \gg b$ et $Z_I = Z_C$, le potentiel a l'apparence d'un simple puits centré sur l'atome d'iode et donc l'électron actif dans son état fondamental est localisé dans les environs de celui-ci. En $R = 3.2 \text{ \AA}$, $a < b$ et la forme en double puits du potentiel apparaît de façon marquée, plus profond du côté du groupe méthyle. La répartition des charges effectives est différente avec $Z_I > Z_C$, l'électron actif se répartit entre les deux noyaux avec tout de même une légère affinité supérieure pour l'iode, ce qui est cohérent avec les propriétés d'électronégativité énoncées plus haut. À $R = 5.0 \text{ \AA}$, $a \approx b$ et $Z_I = Z_C$ de nouveau, le potentiel est toujours un double puits, légèrement plus profond du côté de l'iode, l'électron actif y est préférentiellement localisé.

4.3.3 Excitations Résonantes

La modélisation du potentiel électron-noyau faisant correspondre les énergies de l'état fondamental et du premier état excité aux courbes d'énergie potentielle données par les calculs de chimie quantique à une distance R nous donne une estimation qualitative de cette interaction dans la molécule de CH_3I . La diagonalisation du hamiltonien électronique [Eq. (4.3.14)] à chaque R , donne accès aux états liés et à leurs énergies. Ces énergies nous permettent de mettre en évidence les états de Rydberg pouvant intervenir comme résonance intermédiaire lors du processus d'ionisation de la molécule dans ce modèle. La Fig. 4.14 montre les courbes d'énergie potentielle de la molécule modèle calculées par diagonalisation, correspondant aux états électroniques liés. Le croisement de ces états avec l'état dissociatif additionné d'un multiple de l'énergie du photon infra-rouge (○) nous permet d'identifier les éventuelles résonances qui interviendraient lors de l'ionisation. Le calcul des spectres d'électrons est un moyen de mettre en évidence la signature de ces résonances dans une des observables expérimentales évoquées plus haut, Sec. 4.2.2.

Spectres d'électrons

Dans la prise en compte du degré de liberté électronique, nous avons simulé l'ionisation par le laser sonde en résolvant l'équation de Schrödinger électronique dépendante du temps en présence d'une perturbation et toujours pour chaque distance R fixée :

$$\hat{H}_{\text{el}}(t) \psi(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t), \quad (4.3.15)$$

avec $\hat{H}_{\text{el}}(t) = \hat{h}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{IR}}(t)$ où \hat{h}_{el} est le hamiltonien électronique non-perturbé [Eq. (4.3.9)], $\hat{V}_{\text{IR}}(t) = A_{\text{IR}}(t) \cdot \hat{p}$ l'interaction du système avec le champ laser sonde décrite en jauge vitesse,

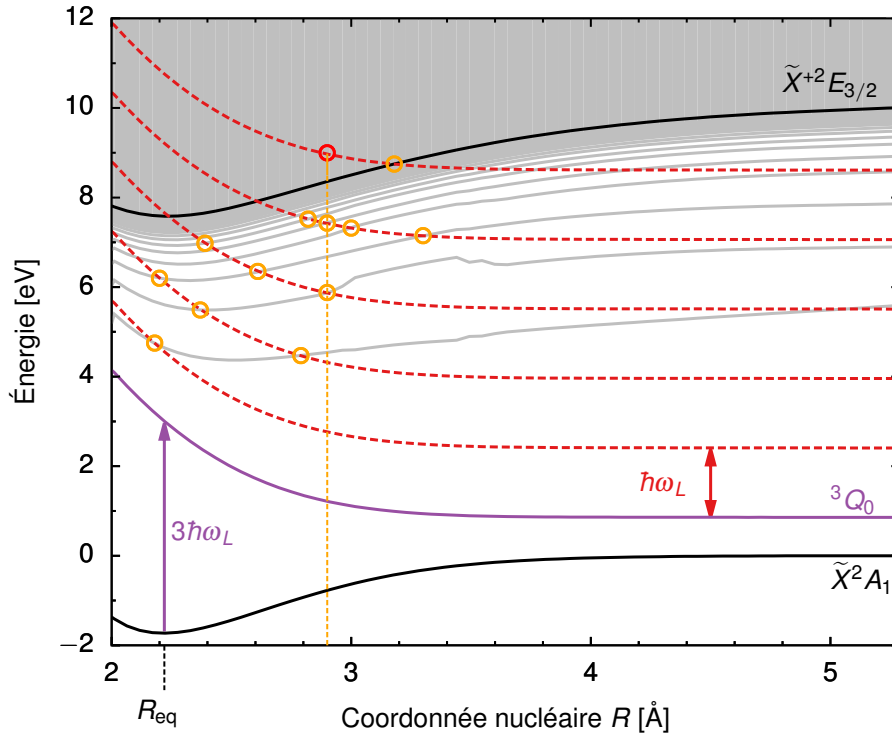


Figure 4.14 Courbes des états électroniquement liés de la molécule modèle obtenus par diagonalisation du hamiltonien électronique \hat{h}_{el} [Eq. (4.3.9)]. Les résonances (○) ont été identifiées aux croisements des états liés avec l'état dissociatif 3Q_0 augmenté d'un multiple de l'énergie du photon IR.

et $\psi(x, t)$ la fonction d'onde de l'électron en prenant comme condition initial le premier état excité : $\psi(x, t = 0) = \phi_1(x)$. Les spectres d'électrons ont été obtenus à partir de la fonction d'onde final du système, c'est-à-dire la fonction d'onde à la fin de la propagation avec la méthode des fenêtres [voir Sec. 1.2.6].

Afin d'examiner l'éventuelle implication d'états résonants lors de l'ionisation de notre molécule modèle, nous avons d'abord choisi une distance R où un phénomène de résonance est prévu. À la distance $R = 2.9$ Å indiqué Fig. 4.14 (tirets verticaux jaunes), par exemple, où l'état dissociatif est situé à $\Delta E_1 = 7.1$ eV du seuil d'ionisation (soit un minimum de 5 photons d'énergie ω_L requis pour ioniser la molécule), au moins deux résonances sont attendues : une première au croisement du troisième état excité et de la courbe de l'état dissociatif 3Q_0 augmentée de 3 photons, soit $-7.1 + 3 \times 1.55 = -2.5$ eV. Une suivante à $-7.1 + 4 \times 1.55 = -0.9$ eV, correspondant au croisement d'un état de Rydberg avec l'état ${}^3Q_0 + 4$ photons. Un premier pic d'ionisation est quant à lui attendu à une énergie de $-7.1 + 5 \times 1.55 = 0.65$ eV (○).

Nous avons calculé Fig. 4.15 le spectre d'électrons à cette distance et pour plusieurs valeurs de l'intensité du laser sonde allant de 3.5×10^8 W/cm² à 2.2×10^{12} W/cm². La partie grisée, où l'énergie est positive, correspond au spectre de photoélectrons (observable expéri-

mentale). Le pic d'ionisation est bien situé à une énergie de 0.65 eV comme attendu, et sa largeur est dictée la largeur en énergie de l'impulsion sonde. D'autres pics apparaissent à mesure que l'intensité augmente, ils correspondent à l'absorption d'un, voire de deux photons supplémentaires, typiques des spectres ATI.

Le calcul numérique des spectres *complets* d'électrons a l'avantage de nous donner aussi accès à la population des états *liés* après le passage de la perturbation, nous permettant d'identifier les résonances aux énergies négatives. Nous retrouvons dans cette partie du spectre les deux résonances mentionnées plus haut, où celle à -2.5 eV est plus importante que son homologue à -0.9 eV en terme d'amplitude puisqu'elle demande moins de photons pour être atteinte, rendant la transition vers cet état plus probable. Notons que la largeur de ces pics devrait théoriquement être nulle, le spectre des états liés étant discret. Ici, la largeur observée est due à la fenêtre en énergie utilisée lors du calcul numérique des spectres [voir **Sec. 1.2.6**]. Nous remarquons également la présence d'autres pics, moins importants, mais dont les énergies ne correspondent pas un multiple de $\hbar\omega_L$. La population de ces états non-résonants est en fait due à la largeur de l'impulsion laser, rendant ces transitions possibles dans la « queue » spectrale de l'impulsion, mais dont les amplitudes sont bien moindres que celles des transitions résonantes.

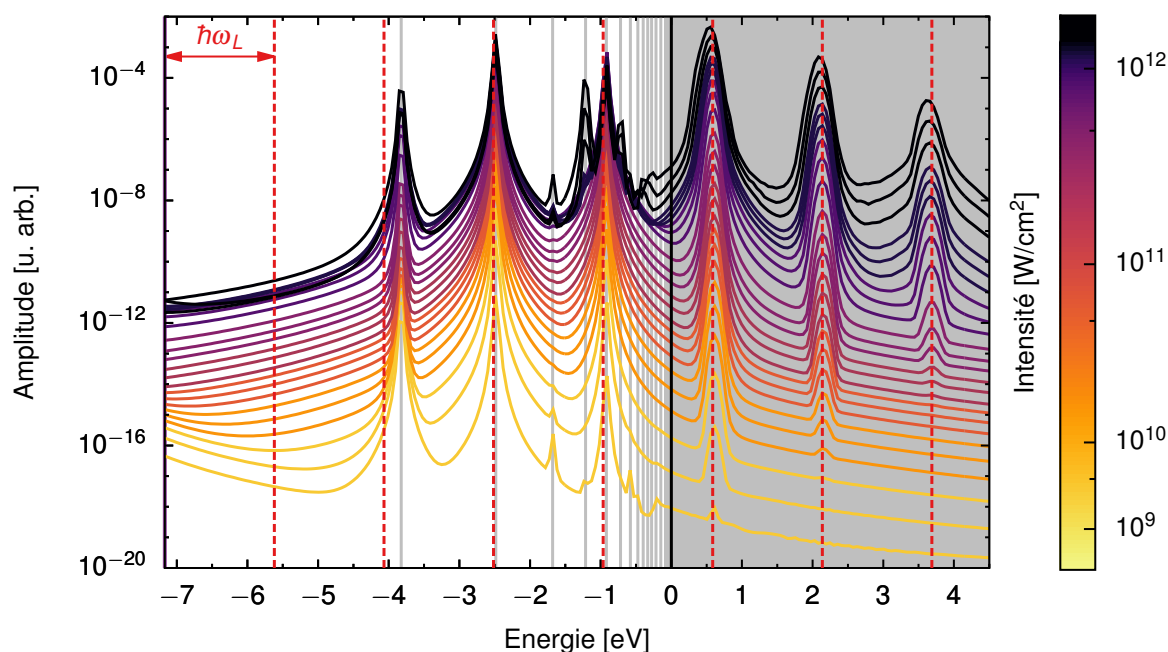


Figure 4.15 Spectre d'électrons de la molécule modèle pour une distance internucléaire $R = 2.9$ Å en présence de l'impulsion IR à différentes intensités.

Nous avons cherché à comprendre l'influence des résonances sur le spectre de photoélectrons. Une manière d'évaluer qualitativement cette implication a été de calculer le spectre

d'électrons dans les mêmes conditions que précédemment mais en retirant artificiellement l'état résonant dominant du système lors de la résolution de l'ESDT [Eq. (4.3.15)]. Nous avons donc calculé le spectre Fig. 4.16 en l'absence du troisième état lié. Nous retrouvons globalement les mêmes caractéristiques que le spectre précédent pour les énergies positives avec un premier pic dominant à 0.65 eV suivi de deux autres pics moins amples. En revanche, l'amplitude du spectre ATI est diminuée de 2 à 3 ordres de grandeurs selon l'intensité, ce qui laisse à penser que l'état que nous avons retiré, et, *a fortiori*, les autres états résonants, jouent fortement sur le spectre de photoélectrons. L'ensemble de cette analyse à $R = 2.9$ Å peut être extrapolé aux autres valeurs de R où des résonances ont été identifiées.

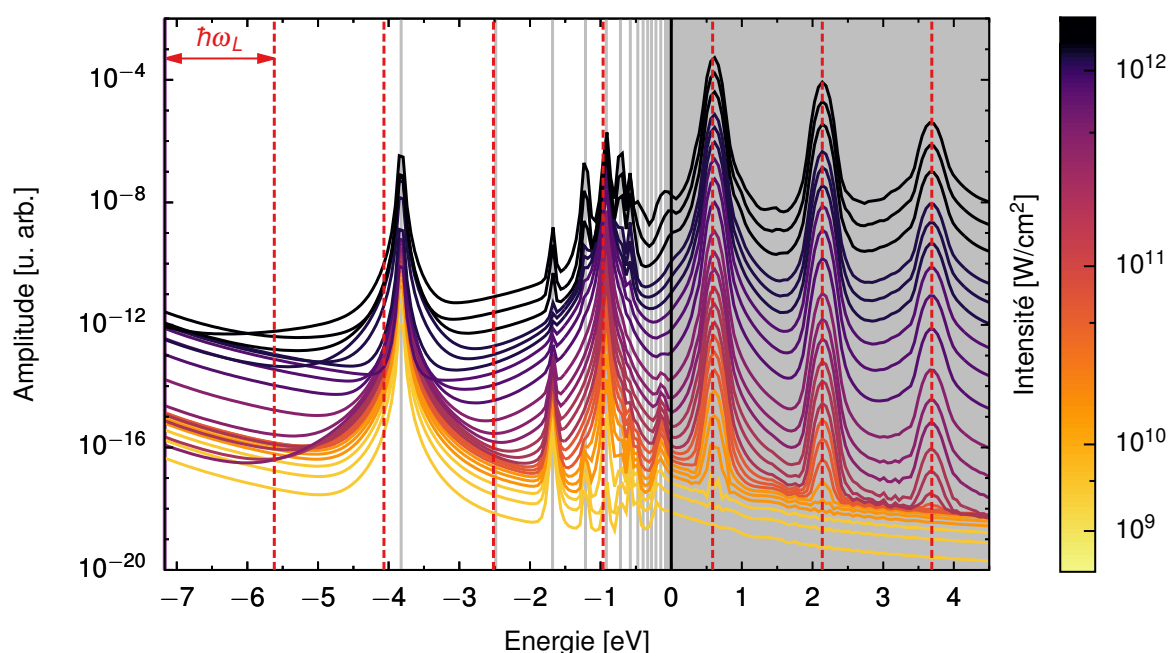


Figure 4.16 Spectre d'électrons de la molécule modèle sans la résonance à -2.5 eV pour une distance internucléaire $R = 2.9$ Å en présence de l'impulsion IR à différentes intensités.

Une manière d'évaluer l'influence de la résonance a été de calculer la probabilité d'ionisation en fonction de l'intensité du laser sonde $P_{\text{ion}}(I_{\text{IR}})$, où $I_{\text{IR}} = |F_{\text{IR}}|^2$ est l'intensité laser. Notons $\sigma_{I_{\text{IR}}}(E)$ le spectre de photoélectrons à une intensité et une distance R données tel que présenté Figs. 4.15 et 4.16. La probabilité d'ionisation est donnée en intégrant le spectre sur l'énergie, comme déjà discuté en Sec. 4.2.3.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la probabilité associée au premier pic d'ionisation, pour deux raisons : (i) d'une part il s'agit du pic encodant la majorité l'ionisation ; (ii) d'autre part, nous voulons simplifier l'interprétation quant à l'influence des résonances sur l'ionisation, il est donc plus sage d'étudier un seul pic afin de n'avoir qu'un seul canal d'ionisation à prendre en compte. En posant E l'énergie centrale du pic d'ionisation et

δE la largeur de la fenêtre d'intégration, la probabilité s'exprime

$$P_{\text{ion}}(I_{\text{IR}}) \approx \int_{E-\delta E}^{E+\delta E} \sigma_{I_{\text{IR}}}(E) dE. \quad (4.3.16)$$

Nous l'avons tracée **Fig. 4.17** en fonction de l'intensité, elle est issue de l'intégration du premier pic d'ionisation des deux spectres précédents [**Figs. 4.15** et **4.16**]. Sans la résonance **(a)**, l'ajustement des points est une fonction proportionnelle à $I_{\text{IR}}^{5.0}$ suggérant que l'ionisation se produit par l'absorption de 5 photons, étant, pour cette gamme d'intensités, dans un régime perturbatif. Cet ajustement est en accord avec le nombre minimum de photon IR requis pour ioniser la molécule. En présence de la résonance **(b)** on retrouve un ajustement proportionnel à $I_{\text{IR}}^{5.0}$ jusqu'à une intensité critique située aux alentours de $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. À partir de ce seuil, nous constatons un fléchissement de la probabilité d'ionisation où la fonction d'ajustement est maintenant proportionnelle à $I_{\text{IR}}^{2.4}$. Aux intensités au-delà de $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, l'état résonant est saturé et, depuis celui-ci, 2 photons IR sont nécessaires pour atteindre le seuil d'ionisation. C'est pour cela que l'allure de la probabilité change pour « ressembler » à celle d'une ionisation à 2 photons, donc proche d'une allure en I_{IR}^2 .

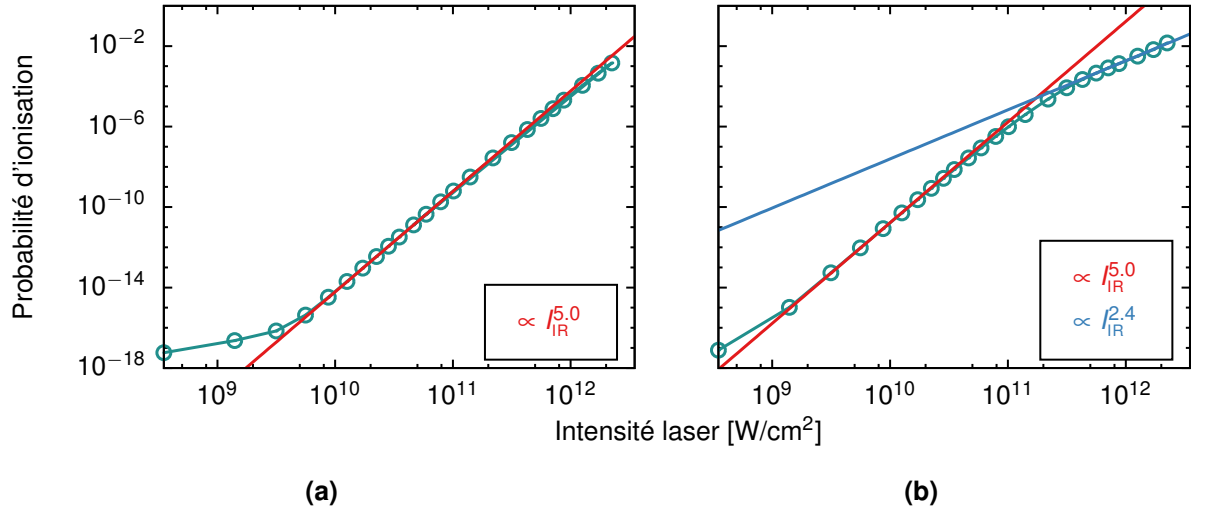


Figure 4.17 Probabilité d'ionisation P_{ion} en fonction de l'intensité du laser sonde I_{IR} à une distance internucléaire $R = 2.9 \text{ Å}$. **(a)** Sans résonance. **(b)** Avec résonance.

Nous avons calculé **Fig. 4.18** la probabilité d'ionisation $P_{\text{ion}}(I_{\text{IR}})$ à d'autres valeurs de R , qui correspondent aux résonances identifiées **Fig. 4.14**. Pour les intensités inférieures au seuil critique mentionné plus haut, le comportement de chacune des courbes est en accord avec le nombre de photon IR minimum nécessaire à l'ionisation. Par exemple, pour $R = 3.2 \text{ Å}$, le comportement est proche de I_{IR}^5 , or à cette distance, au minimum 5 photons sont nécessaires pour dépasser le seuil d'ionisation en se référant à la **Fig. 4.14**. Passé l'intensité critique, la

probabilité fléchit et le comportement se rapproche de I_{IR}^2 . On se doute qu'à cette distance, un état résonant est saturé à 3 photons IR et il reste ensuite 2 photons à absorber depuis cet état pour franchir le seuil d'ionisation. Pour les distances proches de l'équilibre il est moins facile d'imputer le fléchissement de la probabilité d'ionisation à la saturation d'un état résonant pour de fortes intensités. L'écart en énergie ΔE_1 entre l'état dissociatif et le seuil d'ionisation étant plus faible qu'ailleurs, la probabilité d'ionisation en est plus grande et approche le maximum, soit $P_{\text{ion}} = 1$. Le fléchissement visible **Fig. 4.18** aux fortes intensités et pour ces distances-là est plutôt dû au fait que la probabilité d'ionisation tend lentement vers la valeur asymptotique de 1. Nous avons également représenté la probabilité d'ionisation loin de la distance d'équilibre, en $R = 5.0 \text{ \AA}$, où elle se comporte, comme une ionisation multiphotonique mettant en jeu 6 photons IR, ce qui correspond bien à l'ionisation directe sans résonance intermédiaire.

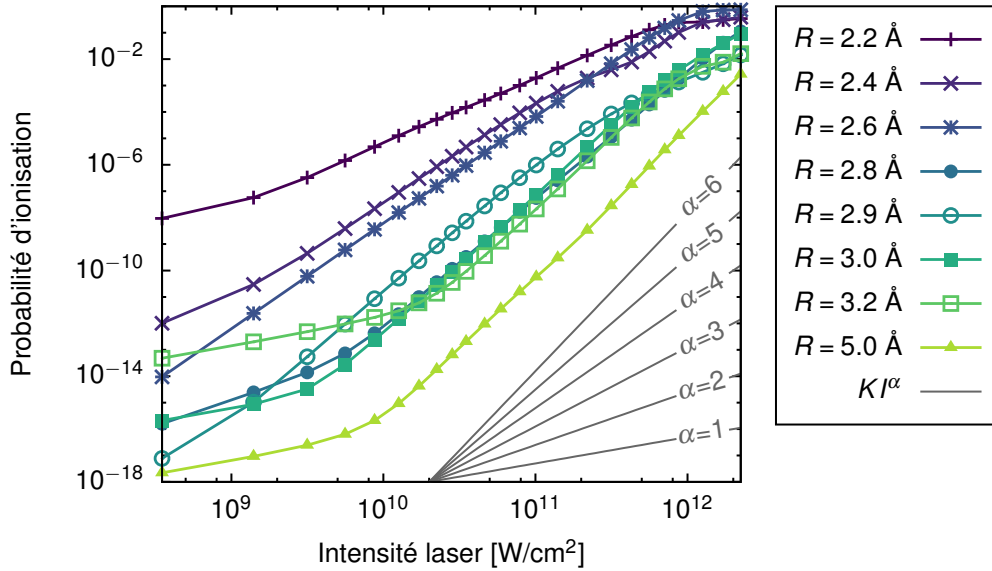


Figure 4.18 Probabilité d'ionisation P_{ion} en fonction de l'intensité du laser sonde I_{IR} pour différentes distances internucléaires R choisies où des résonances ont été identifiées.

Une autre manière de mettre en évidence l'implication des résonances sur la probabilité d'ionisation est de tracer celle-ci en fonction de la coordonnée de dissociation, soit $P_{\text{ion}}(R)$. Elle est représentée **Fig. 4.19** pour des intensités comprises entre 4.6×10^{10} et $2.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, encadrant ainsi l'intensité critique de $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ pour laquelle $P_{\text{ion}}(I_{\text{IR}})$ change de comportement. Sur cette même figure sont tracées les courbes d'énergie potentielle où les distances R pour lesquelles on trouve une résonance sont mises en valeur. Les positions de ces résonances correspondent parfaitement aux positions des maxima locaux de la probabilité d'ionisation $P_{\text{ion}}(R)$.



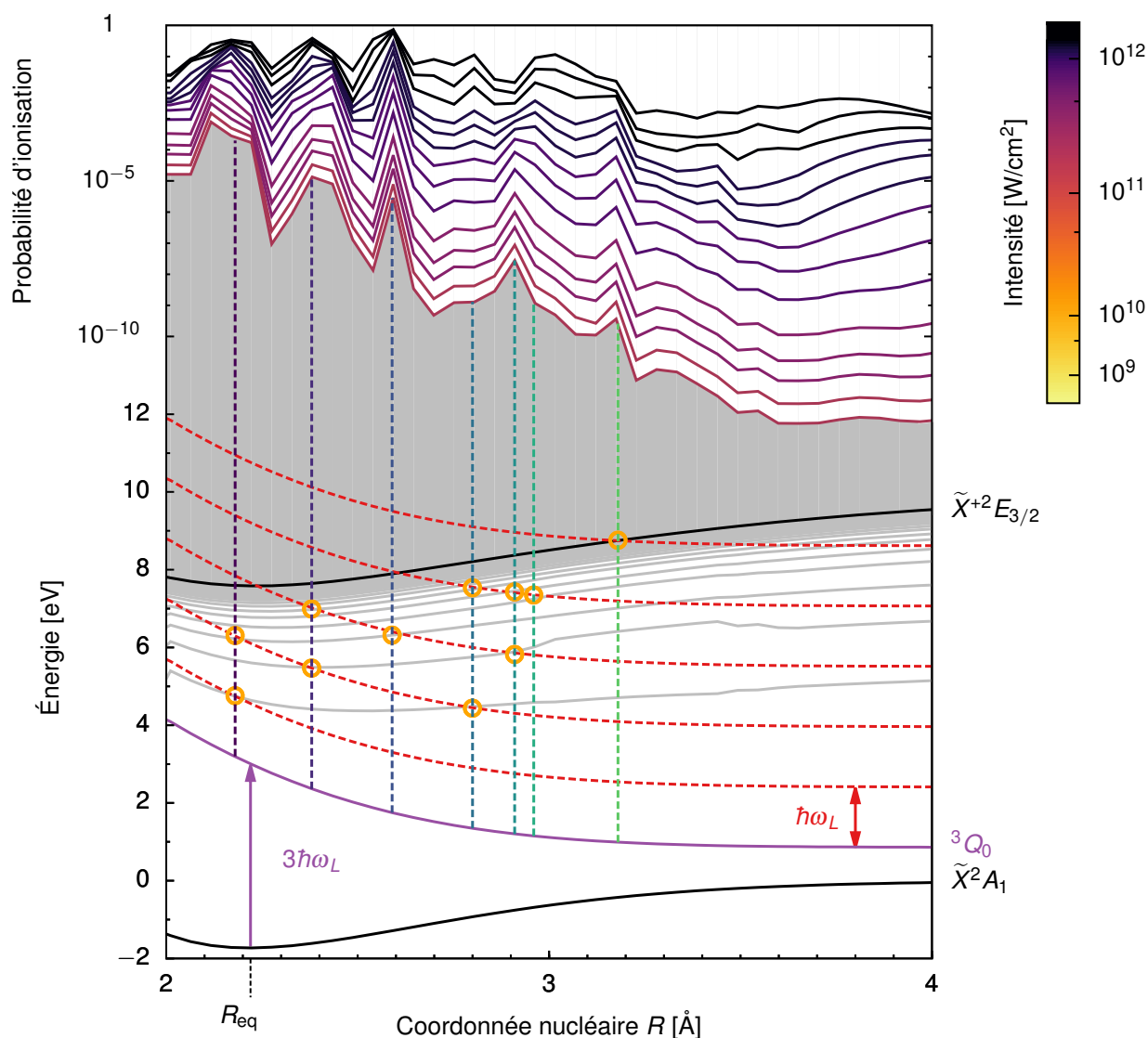


Figure 4.19 Probabilité d'ionisation de la molécule de CH_3I en fonction de la distance internucléaire R pour plusieurs intensités I_R du laser sonde. L'allure de cette probabilité est comparée aux résonances identifiées grâce aux courbes d'énergie potentielle.

Spectre moyenné

Nous avons vu que la prise en compte qualitative d'un degré de liberté électronique nous donnait accès à la distribution en énergie des électrons. Nous les avons jusqu'à présent calculés pour des distances R fixes, comme dans la **Fig. 4.15**. Afin de nous rapporter (toujours qualitativement) à une donnée expérimentale tel que le spectre de photoélectrons de la **Fig. 4.6**, nous avons moyenné les spectres théoriques sur la coordonnée de dissociation. Notons cette fois $\sigma_R(E)$ le spectre d'électron à une distance R fixée. Le spectre moyenné a été obtenu en intégrant les spectres théoriques sur la coordonnée R et en prenant en compte la distribution

vibrationnelle (4.3.5) à un instant d'ionisation τ :

$$\sigma_\tau(E) = \int_0^{+\infty} \rho(R, \tau) \sigma_R(E) dR. \quad (4.3.17)$$

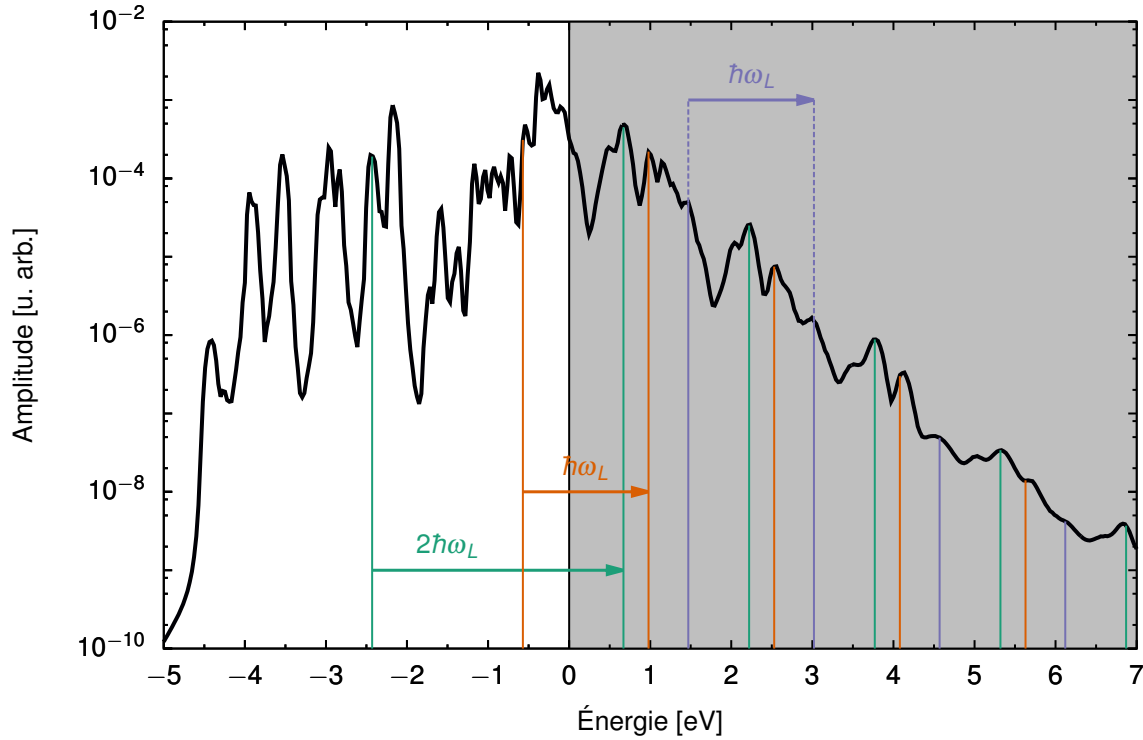


Figure 4.20 Spectre d'électrons à une intensité $I_{\text{IR}} = 1.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et un retard pompe-sonde $\tau = 0 \text{ fs}$, obtenu par la moyenne sur la coordonnée de dissociation [Eq. (4.3.17)].

Nous avons tracé le spectre moyenné **Fig. 4.20** à une intensité $I_{\text{IR}} = 1.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et lorsque les impulsions pompe et sonde sont synchronisées, soit un retard $\tau = 0 \text{ fs}$, ces paramètres reproduisant les conditions expérimentales de la **Fig. 4.6**. De la même manière que les spectres d'électrons précédents, ce spectre total contient à la fois la population des états liés d'énergie négative, et la distribution en énergie des photoélectrons d'énergie positive. Le spectre de photoélectrons a bien la forme d'un spectre ATI : nous avons identifié un groupe-ment constitué de plusieurs pics se répétant à des multiples de l'énergie $\hbar\omega_L$ du photon. Dans la partie d'énergie négative, la structuration est plus complexe. Ce côté du spectre est une somme de tous les états liés résonants ou quasi-résonants identifiés plus haut, et qui ont été peuplés par l'impulsion sonde. Les pics au sein d'un peigne ATI peuvent tous être identifiés comme venant d'un état excité résonant. Nous avons illustré cette identification **Fig. 4.20** avec trois pics du spectre ATI, situés à 0.67 eV (vert), 0.98 eV (orange) et 1.47 eV (bleu) au-dessus du seuil. Le premier pic a été identifié comme étant originaire d'un état résonant à -2.43 eV , soit un écart correspondant à deux fois l'énergie du photon IR. Le pic d'ionisation suivant pro-

vient d'un état résonant situé à -0.57 eV, soit un écart de $\hbar\omega_L$. Le troisième pic correspond à l'ionisation multiphotonique directe attendu à 1.55 eV. Ce dernier pic est dominé par les autres, signe qu'à cette intensité, les états de Rydberg résonants contribuent majoritairement à l'ionisation de la molécule modèle.

Nous montrons par ce dernier spectre que la structuration des pics de photoélectrons est issue de multiples résonances que nous avons identifiées grâce à l'ensemble des états lié de notre modèle de molécule. Ce modèle ne correspond évidemment, et quantitativement, pas à la réalité expérimentale puisqu'il s'agit d'un modèle à dimensions réduites dont les états de Rydberg se répartissent différemment de ceux de la vraie molécule CH_3I . Il permet néanmoins de modéliser qualitativement le système et certains aspect de sa dynamique vibronique. Nous pouvons ainsi en déduire que le pic \mathcal{R} mesuré expérimentalement [voir **Fig. 4.6**] est issu de divers états résonants à un multiple de la fréquence du laser sonde, et qui sont encore à identifier dans la vraie molécule. Les calculs des spectres théoriques issus de notre modèle confirme donc l'hypothèse de départ énonçant que le pic \mathcal{R} était à l'origine d'une excitation résonante d'un ou plusieurs états de Rydberg.

4.3.4 Probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde

Nous avons montré précédemment une implication claire des résonances dans le processus d'ionisation de notre molécule modèle via le spectre d'électron total. L'étude du degré de liberté électronique nous donne ainsi une meilleure estimation de la probabilité $P_{\text{ion}}(R)$ que celle qui a été donnée **Eq. (4.3.3)** ou aucune résonance n'a été prise en compte. Cette probabilité a donc été introduite dans l'**Eq. (4.3.6)** donnant la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde, mettant ainsi en relation les degrés de liberté nucléaire et électronique.

Nous avons tracé **Fig. 4.21** la probabilité $\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau)$ telle que calculée en **(4.3.6)** pour deux intensités du laser sonde, comparée aux résultats expérimentaux. Pour une intensité $I_{\text{IR}} = 4.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ telle qu'aucune résonance n'est saturée, nous retrouvons un comportement similaire à la **Fig. 4.10**, c'est-à-dire une cloche symétrique centrée en $\tau = 3$ fs. Cette allure était en fait attendu puisque, d'après la **Fig. 4.18**, cette intensité est assez faible pour que les résonances ne soient pas peuplées significativement et que l'ionisation soit majoritairement directe, c'est-à-dire lorsque la pompe et la sonde se superposent. Autrement dit, ceci revient à ne pas prendre en compte d'états résonants, c'est ce que nous avons développé **Sec. 4.3.1**. À une intensité de $1.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, soit un régime où les états résonants sont peuplés significativement, nous avons également une cloche symétrique mais dont le centre est décalé d'un temps $\tau = 11$ fs par rapport au 0. Ceci peut s'expliquer par l'interprétation suivante : à cette intensité et en se référant à la **Fig. 4.19**, la probabilité d'ionisation $P_{\text{ion}}(R)$ est dominante autour de $R = 2.6 \text{ \AA}$. Le décalage temporel est en fait le temps que met la position moyenne du paquet

d'ondes nucléaire χ pour atteindre cette distance. La probabilité d'ionisation $P_{\text{ion}}(R = 2.6 \text{ \AA})$ y étant plus favorable qu'ailleurs, $\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau)$ est maximale lorsque la sonde arrive quelques femtosecondes après la pompe. *A contrario*, pour une intensité plus faible, $P_{\text{ion}}(R)$ est maximale aux alentours de R_{eq} . S'agissant de la position initiale, la probabilité $\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau)$ est maximale plus tôt dans le temps (résultats non montrés).

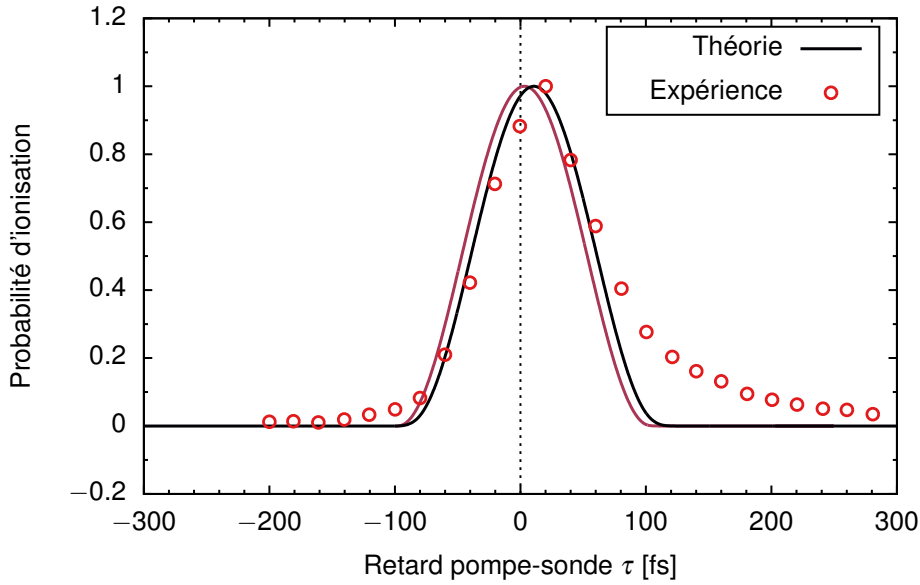


Figure 4.21 Probabilité d'ionisation normalisée à 1 en fonction du retard pompe-sonde, et aux intensités $I_{\text{IR}} = 4.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ (—) et $I_{\text{IR}} = 1.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (—).

Le décalage temporel de la probabilité d'ionisation \mathcal{P}_{ion} peut être expliqué par le modèle jusque là. En revanche, celui-ci ne permet pas d'expliquer la décroissance lente de la probabilité d'ionisation observée expérimentalement pour les retards positifs. Nous pouvons malgré tout expliquer pourquoi cette décroissance exponentielle n'apparaît pas. Nous avons vu avec la prise en compte des degrés de liberté nucléaire et électronique que la probabilité d'ionisation $P_{\text{ion}}(R)$ était optimale aux alentours de la position l'équilibre, de par un petit nombre de photons nécessaire à l'ionisation [Fig. 4.5] et par la présence d'un grand nombre d'excitations résonantes dans cette région, canal majoritaire dans le processus d'ionisation de la molécule modèle [Fig. 4.14]. Or, nous avons aussi vu Fig. 4.9 que la distribution vibrationnelle $\rho(R, \tau)$ [Eq. (4.3.5)] évoluait selon la coordonnée de dissociation R et que, passé un retard $\tau = 100$ fs, celle-ci était centrée autour de 10 \AA et nulle proche de la distance d'équilibre. Nous avons donc ici un paquet d'ondes nucléaire χ qui se dissocie *trop rapidement* sur la courbe 3Q_0 pour espérer détecter une probabilité d'ionisation significative après 100 fs.



4.3.5 Scénario alternatif

Nous avons vu ci-dessus que la dissociation du paquet d'ondes sur la courbe de l'état 3Q_0 était *trop rapide* pour que la probabilité d'ionisation soit significative aux retards pompe-sondes supérieurs à 100 fs et ainsi retrouver l'asymétrie dans les mesures expérimentales. Il y aurait donc, dans la structure électronique de la molécule, un état résonant à 2 photons UV, de durée de vie plus importante que ceux de la bande dissociative, qui « piègerait » le paquet d'ondes, rendant l'ionisation par la sonde probable, même une centaine de femtosecondes après le passage du laser pompe.

D'après les courbes d'énergie potentielle, l'excitation de la molécule par absorption de 2 photons UV serait résonante avec un des états de Rydberg, en l'espèce, l'état 6d de la série convergeant vers l'état $\tilde{X}^{+2}E_{1/2}$, d'énergie 9.273 eV [139]. Ces états ayant une durée de vie pratiquement infinie comparée à l'échelle de temps de notre étude, et les courbes d'énergie potentielle les représentant étant quasiment parallèles à celle de l'état fondamental, aucune dynamique nucléaire ne peut être impliquée par l'excitation *seule* d'un état de Rydberg.

Nous avons donc imaginé un entre-deux faisant intervenir un état dissociatif qui croiserait l'état de Rydberg résonant, entraînant, par le biais d'un couplage au niveau du croisement, la fuite du paquet d'ondes sur l'état dissociatif. L'existence de cet état initierait donc la dynamique nucléaire, avec une certaine lenteur par rapport à celle déjà présentée [voir Fig. 4.22].

La probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde peut être calculée en considérant deux voies d'ionisation :

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}(\tau) = A \times \mathcal{P}_{\text{ion}}^{(\text{non-res})}(\tau) + B \times \mathcal{P}_{\text{ion}}^{(\text{res})}(\tau). \quad (4.3.18)$$

Une première voie, de poids A , correspond à l'ionisation directe de la molécule par absorption de 2 photons UV et d'1 photon IR, avec la probabilité

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}^{(\text{non-res})} = \int_{\min(-t_{\text{UV}}, \tau - t_{\text{IR}})}^{\min(+t_{\text{UV}}, \tau + t_{\text{IR}})} |F_{\text{UV}}(t)|^2 |F_{\text{IR}}(0; t - \tau)|^2 dt, \quad (4.3.19)$$

où nous supposons que le premier photon UV sature l'état 3Q_0 donnant lieu à l'absorption effective d'un seul photon UV. Une deuxième voie d'ionisation, de poids B , correspond à l'excitation résonante par absorption de 2 photons UV de l'état de Rydberg, avec la probabilité

$$\mathcal{P}_{\text{ion}}^{(\text{res})} = \int_0^{+\infty} \left(\rho_2^{(\text{Ryd})}(R, \tau) + \rho_2^{(\text{dis})}(R, \tau) \right) dR, \quad (4.3.20)$$

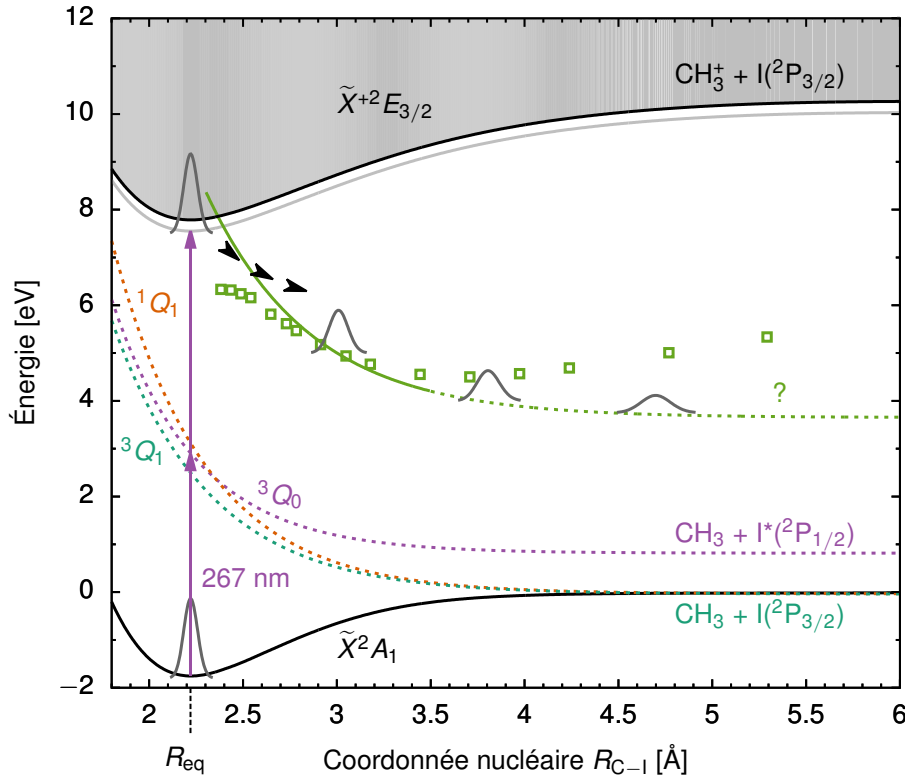


Figure 4.22 Courbes d'énergie potentielle de la Fig. 4.2 où est rajouté le croisement entre l'état de Rydberg résonant (—) et l'état hypothétique ? (—) déterminé à partir de l'état 2^1A_1 (□) calculé dans [147].

où

$$\begin{aligned} \rho_2^{(c)}(R, \tau) &= \int_{\tau-t_{\text{IR}}}^{\tau+t_{\text{IR}}} \rho^{(c)}(R, t_{\text{ion}}) |F_{\text{IR}}(\tau; t_{\text{ion}})|^{2 \times n^{(c)}(R)} dt_{\text{ion}} \\ &= \int_{\tau-t_{\text{IR}}}^{\tau+t_{\text{IR}}} \rho^{(c)}(R, t_{\text{ion}}) |F_{\text{IR}}(0; t_{\text{ion}} - \tau)|^{2 \times n^{(c)}(R)} dt_{\text{ion}}, \quad c = \text{Ryd, dis} \end{aligned} \quad (4.3.21)$$

est la distribution vibrationnelle moyennée sur la durée de l'impulsion sonde. Cette distribution vibrationnelle s'écrit notamment en fonction de la distribution vibrationnelle donnée à l'Eq. (4.3.5) où le paquets d'ondes $\chi^{(c)}(R, t)$ est obtenu par propagation en prenant l'énergie potentielle $V_{n-n}^{(c)}(R)$ de l'état (c) correspondante. La distribution (4.3.21) fait également intervenir le nombre de photon IR requis pour ioniser verticalement la molécule à chaque distance R et pour un canal (c) donné,

$$n^{(c)}(R) = \text{int} \left(\frac{V_{n-n}^{(\text{ion})}(R) - V_{n-n}^{(c)}(R)}{\omega_L} \right) + 1. \quad (4.3.22)$$



Le paquet d'ondes $\chi^{(c)}(R, t)$ est calculé en résolvant le système d'équations couplées

$$\begin{cases} i \frac{\partial}{\partial t} \chi^{(\text{Ryd})}(R, t) = \hat{h}_n \chi^{(\text{dis})}(R, t) + \hat{W} \chi^{(\text{Ryd})}(R, t) \\ i \frac{\partial}{\partial t} \chi^{(\text{dis})}(R, t) = \hat{h}_n \chi^{(\text{Ryd})}(R, t) + \hat{W} \chi^{(\text{dis})}(R, t) \end{cases}, \quad (4.3.23)$$

où \hat{W} est un couplage de type gaussien permettant d'ajuster la « vitesse » de fuite du paquet d'ondes. L'ajustement empirique de ce couplage, mais également des poids relatifs A et B , et de la position de la courbe de l'état dissociatif hypothétique, permet finalement de retrouver, **Fig. 4.23**, le comportement asymétrique de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde !

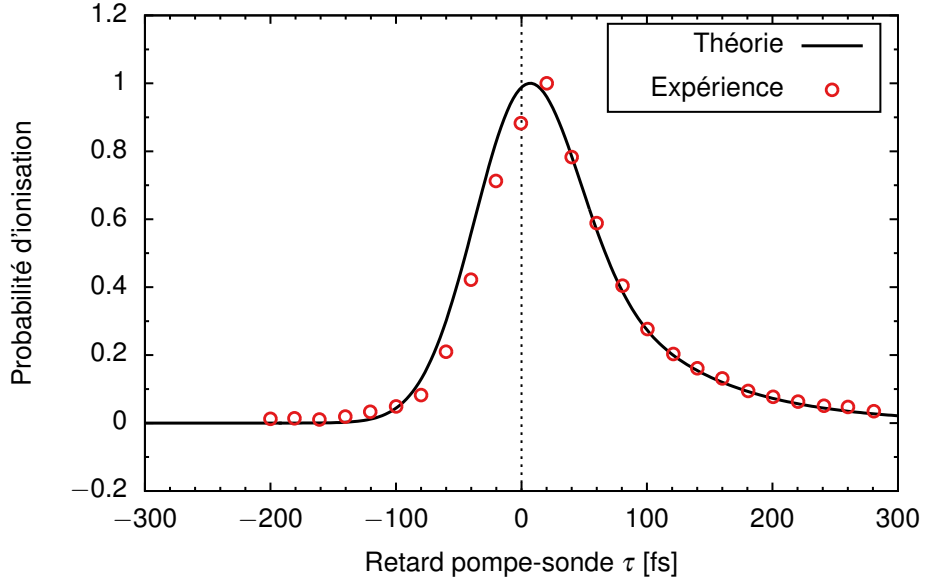
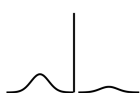


Figure 4.23 Probabilité d'ionisation normalisée à 1 en fonction du retard pompe-sonde dans la prise en compte du scénario impliquant un état de Rydberg résonant et un hypothétique état dissociatif.

La détermination de l'état dissociatif a été faite de manière hypothétique, la région spectrale à laquelle il appartient étant encore mal décrite dans la littérature théorique. Il est tout de même basé sur l'état 2^1A_1 dont la partie basse en énergie a déjà été décrite pour de plus grandes distances internucléaires [131, 132, 147], et que nous avons extrapolé par une exponentielle décroissante jusqu'à la zone Franck-Condon. Il est envisagé pour la suite de procéder à des calculs de chimie quantique plus poussés permettant de définir cet éventuel état qui reste, à l'heure actuelle qu'une simple hypothèse.

Conclusion

Nous venons de présenter le développement d'un modèle théorique qui nous a permis d'interpréter une expérience de spectroscopie pompe-sonde. Ce modèle, issu d'une combinaison de deux degrés de liberté traités indépendamment, met qualitativement en évidence les dynamiques nucléaires de la molécule d'iodométhane après avoir été excitée par un laser. D'une part, l'étude des dynamiques électroniques a rendu possible l'explication du pic \mathcal{R} observé expérimentalement dans les spectres de photoélectrons. Ce pic s'avère provenir de multiples transitions résonantes moyennées le long de la coordonnée de dissociation. D'autre part, l'étude des dynamiques nucléaires a permis de comprendre l'allure asymétrique de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde. Ce comportement asymétrique est dû à la convolution d'un piégeage du paquet d'ondes dans un état de Rydberg lié et d'une dépopulation de celui-ci dans un état dissociatif hypothétique, voire de la coexistence des deux scénarii que nous avons présentés. Il reste cependant à identifier d'un point de vue structurel l'état dissociatif résonant à 2 photon UV par des méthodes de chimie quantique, qui validerait définitivement l'existence de cet état.



Conclusion

Cette thèse porte sur l'étude théorique de la dynamique des processus de photoémission moléculaire, mettant l'accent sur deux spécificités des molécules : l'anisotropie du système d'une part, le couplage avec le mouvement des noyaux d'autre part. Elle, a en outre, été l'occasion d'aborder deux aspects importants du travail de physicien théoricien : le développement méthodologique fondamental, et l'interprétation de résultats expérimentaux dans le cadre d'une collaboration étroite avec des collègues expérimentateurs.

Dans un premier chapitre, nous avons vu les principaux outils théoriques qui ont été utilisés dans ma thèse et auxquels je me réfère aux chapitres suivants. Nous avons notamment vu, au **Chap. 2**, une étude comparative des méthodes de résolution d'équations différentielles d'ordre 2 les plus efficaces : les méthodes de Runge-Kutta (RK) et les méthodes de Numerov, utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps ([ESIT](#)). Ces dernières se sont avérées plus performantes dans le calcul des déphasages des fonctions d'onde du continuum de l'atome d'hydrogène, mais plus compliquées à implémenter dans le cas d'équations différentielles couplées. La méthode RK4, en plus de procurer une précision tout à fait satisfaisante, s'adapte plus facilement à tous les types d'équations différentielles, couplées ou non.

Dans le **Chap. 3**, nous avons cherché à exploiter le lien entre les représentations temporelle et spectrale du phénomène d'ionisation à 1 photon dans des molécules modèles décrites à 2 dimensions. Ce lien a été plus particulièrement fait par la caractérisation des dynamiques d'ionisation de ces molécules au travers de « retards ». Ces retards ont été évalués suivant les deux approches. Dans l'approche dépendante du temps, il s'agissait, en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps ([ESDT](#)), d'évaluer ces « retards d'ionisation » à partir du temps de vol numérique, eux-mêmes obtenus à partir du flux de photoélectrons traversant un détecteur virtuel situé à une distance fixée de la molécule. Dans l'approche indépendante du temps, nous avons montré que ces retards étaient encodés dans les variations spectrales de la phase de la fonction d'onde sélectionnée, solution particulière de l'[ESIT](#), propre au processus étudié. Une bonne partie de mon travail a donc été de chercher à décrire le continuum d'ionisation des molécules modèles, à 2 dimensions. Cette description s'est faite en deux étapes :

une première présente formellement le concept général de la fonction d'onde sélectionnée par une transition à 1 photon à l'aide de la théorie des perturbations. Une deuxième partie traite l'application spécifique du formalisme à ces molécules modèles. Dans ce traitement, nous utilisons un développement en ondes partielles du potentiel et des fonctions d'onde, permettant la discrétisation de la variable angulaire en moments angulaires. Ce développement, appliqué à l'[ESIT](#), fait apparaître un couplage entre les termes radiaux du potentiel et de la fonction d'onde, et nous permet, grâce aux symétries des systèmes, de dégager un certain nombre de simplifications et de règles de sélection. L'équation différentielle posée, elle est résolue par la méthode préalablement déterminée au **Chap. 2** (RK4).

Après avoir construit la fonction d'onde sélectionnée, nous avons trouvé un excellent accord entre les variations spectrales de sa phase et les temps de vol calculés par l'approche dépendante du temps pour tous les cas considérés : molécules diatomiques (analogue à H_2), molécules rectangulaires (analogue au cyclobutadiène) et pour une énergie de photoélectrons proche du seuil (~ 12 eV), où les effets d'anisotropie se font le plus ressentir, tout en s'assurant que les paquets d'ondes sont suffisamment peu asymétriques pour être correctement caractérisés dans le domaine temporel par des simples « retards », validant, à 2D, le formalisme, qui avait été jusqu'ici implémenté qu'à 1D principalement. Nous avons également montré que l'équivalence temporelle/spectrale était indépendante de la complexité du problème avec la validation du formalisme sur des molécules plus complexes (cyclobutadiène). Ce travail ouvre la voie à des molécules encore plus complexes, présentant encore moins de symétries que celles étudiées jusque là, et surtout, ouvre à l'application à des modèles réalistes de molécules en 3 dimensions du formalisme de la fonction d'onde sélectionnée.

Nous avons abordé au **Chap. 4** le deuxième aspect du travail de théoricien qu'est l'interprétation de résultats expérimentaux, dans un cadre différent de celui du **Chap. 3**. Nous nous sommes penchés sur une expérience de spectroscopie pompe-sonde issue d'une collaboration avec des expérimentateurs du [CEA](#) et du [LCPMR](#) étudiant la dynamique de dissociation de la molécule d'iodométhane. Il s'agissait d'interpréter les spectres de photoélectrons, comprenant un pic provenant d'un état non identifié, ainsi que l'allure asymétrique de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde.

Après avoir présenté et identifié les problèmes d'interprétation des observations expérimentales, nous avons construit un modèle théorique prenant en compte 2 degrés de liberté, nucléaire et électronique, traités indépendamment, qui nous a permis d'identifier qualitativement les processus mis en jeu. Dans un premier temps, nous avons supposé une voie d'ionisation passant par l'excitation par la pompe d'une bande dissociative, la bande A, résonante à 1 photon [UV](#), suivie de l'ionisation multiphotonique par la sonde [IR](#). À différents instants de la dissociation, soit pour différentes positions moyennes du paquet d'ondes nucléaire se



dissociant, nous avons pu calculer des spectres d'électrons théoriques pour notre modèle. Ces spectres ont mis en évidence un système d'états liés de Rydberg résonants avec la sonde. En sommant la contribution des spectres à chaque position de la dissociation, nous sommes remontés à un spectre moyenné, à relier qualitativement à une des observables expérimentales. Les spectres de photoélectrons présentent une structuration des pics semblable à celle obtenue dans l'expérience, reflétant ainsi l'excitation résonante d'états liés intermédiaires.

Ce premier modèle ne permettant pas d'interpréter les observations en terme de « dynamiques » : décroissance exponentielle de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde à l'échelle de plusieurs dizaines de femtosecondes, nous avons envisagé une deuxième voie d'ionisation impliquant l'excitation résonante par 2 photons pompes d'un état de Rydberg lié. À l'aide du peu d'information qui existe sur la molécule aux énergies proches du seuil d'ionisation, nous avons supposé la présence d'un état dissociatif qui croise l'état de Rydberg, rendant possible la fuite du paquet d'ondes, avec cependant une « vitesse » moindre que la première bande de dissociation, due à la présence de l'état lié. Moyennant un ajustement empirique des couplages entre ces deux états, ce deuxième scénario permet de reproduire l'allure de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde obtenue expérimentalement.

Ce modèle théorique nous a donc permis de comprendre qualitativement les processus mis en jeu dans la dynamique de dissociation de la molécule d'iodométhane. La prise en compte du degré de liberté électronique a mis en évidence un système d'états excités résonants avec la sonde faisant apparaître des pics [ATI](#) en plus de ceux correspondant à l'ionisation directe. La prise en compte du degré de liberté nucléaire, associé à l'hypothèse d'une seconde voie d'ionisation a mis en évidence l'allure asymétrique de la probabilité d'ionisation en fonction du retard pompe-sonde. L'état dissociatif invoqué n'étant qu'hypothétique pour le moment, une étude plus approfondie des courbes d'énergie potentielle dans cette gamme d'énergie par des calculs de chimie quantique permettrait d'identifier cet état. D'un point de vue expérimental, des études plus poussées avec détection des électrons et des fragments ioniques permettraient enfin d'identifier les différents canaux d'excitation.

Annexes

A Normalisation de Strömngren

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger à 1D

$$\psi''(x) + 2[E - V(x)]\psi(x) = 0, \quad (\text{A.1})$$

écrite ici en représentation position où $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$, avec

$$\lim_{|x| \rightarrow +\infty} V(x) = 0 \quad (\text{A.2})$$

et E l'énergie de l'état ψ , par une quelconque méthode procure *a priori* des fonctions d'onde de norme arbitraire. La méthode de Strömngren [148] présentée ici consiste à normer les fonctions du continuum ainsi obtenue en les ajustant sur un comportement asymptotique universel connu analytiquement.

On considère qu'une distance x_a appartient à la région asymptotique si $E + V(x) > 0 \forall x \in [x_a, \infty]$. Les fonction d'onde du continuum normées sur l'échelle des énergies se comporte asymptotiquement dans cet intervalle comme

$$\psi_a(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \sin \theta(x) \quad (\text{A.3})$$

où le nombre d'onde local

$$k(x) = \frac{d\theta}{dx} \quad (\text{A.4})$$

converge vers $\sqrt{2E}$ lorsque $x \rightarrow \infty$.

Les solutions non normées $\psi(x)$ obtenues numériquement peuvent s'écrire, dans la région asymptotique,

$$\psi(x) = \frac{1}{c} \times \psi_a(x) \quad (\text{A.5})$$

où c est une constante – *a priori* inconnue et dépendant des conditions initiales pour la réso-

lution numérique de l'équation de Schrödinger – qu'il s'agit de déterminer.

La méthode de normalisation présentée ici consiste à ajuster la solution numérique à la forme asymptotique *via* la détermination des fonctions $\theta(x)$ et $k(x)$. Puisque l'une est la dérivée première de l'autre, la procédure requiert de passer par une intégration sur un intervalle fini $[x_0, x_1]$ dans la région asymptotique. Dans ce qui suit, nous notons $\psi_i \equiv \psi(x_i)$, $k_i \equiv k(x_i)$ et $\theta_i \equiv \theta(x_i)$, ($i = 0, 1$).

Pour montrer comment c peut être déterminé, on définit les quantités suivante :

$$\begin{aligned} a_0 &= \sqrt{\pi} \sqrt{k_0} \times \psi_0 \\ a_1 &= \sqrt{\pi} \sqrt{k_1} \times \psi_1 \\ \alpha &= \int_{x_0}^{x_1} k(x) dx. \end{aligned} \tag{A.6}$$

Ces intermédiaires de calcul sont connus dès lors que $k(x)$ est $\psi(x)$ sont connus dans l'intervalle $[x_0, x_1]$. La détermination de k à n'importe quelle position dans la région asymptotique suit une procédure annexe présentée plus loin.

Les équations (A.3) et (A.4) permettent de réexprimer ces quantités intermédiaires comme

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_0 \\ a_1 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_1 \\ \alpha &= \theta_1 - \theta_0. \end{aligned} \tag{A.7}$$

La détermination de c peut se faire sans évaluer explicitement θ_0 et θ_1 , *via* le système d'équation suivant :

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_0 \\ a_1 &= \frac{1}{c} \times \sin \theta_1 \\ \sin \alpha &= \sin \theta_1 \cos \theta_0 - \sin \theta_0 \cos \theta_1 \\ \cos \alpha &= \cos \theta_0 \cos \theta_1 + \sin \theta_0 \sin \theta_1 \end{aligned} \right. \tag{A.8}$$



Les deux dernières lignes donnent

$$\begin{aligned}\sin^2 \alpha &= c^2 \times [a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha] + c^4 \times [2a_0^2a_1^2 - a_0^2a_1^2 - a_0^2a_1^2] \\ &= c^2 \times [a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha],\end{aligned}\tag{A.9}$$

ce qui nous amène à l'expression recherchée :

$$c = \sqrt{\frac{\sin^2 \alpha}{a_0^2 + a_1^2 - 2a_0a_1 \cos \alpha}}.\tag{A.10}$$

Détermination de k

La méthode exposée ci-dessus suppose de connaître numériquement ψ et k sur un intervalle fini dans la région asymptotique.

Afin de déterminer k à chaque position de cet intervalle, insérons l'expression analytique de ψ_a [Eq. (A.3)] dans l'équation de Schrödinger (A.1). Pour cela nous avons besoin de l'expression analytique de sa dérivée seconde :

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \psi_a}{dx^2} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{d^2 k^{-1/2}}{dx^2} \sin \theta - k^{3/2} \sin \theta \right] \\ &= \left[\frac{d^2 k^{-1/2}}{dx^2} k^{1/2} - k^2 \right] \psi_a.\end{aligned}\tag{A.11}$$

L'équation de Schrödinger se réécrit ainsi sous la forme d'une équation pour k :

$$\frac{d^2 k^{-1/2}}{dx^2} k^{1/2} - k^2 + A = 0\tag{A.12}$$

avec $A = 2[E - V(x)]$. Cette dernière peut être résolue approximativement par itération en la réécrivant

$$k^2 = A + \frac{d^2 k^{-1/2}}{dx^2} k^{1/2}.\tag{A.13}$$

En notant $\kappa = A^{1/2}$ on introduit

$$\tilde{k}^2 = A + \frac{d^2 \kappa^{-1/2}}{dx^2} \kappa^{1/2}\tag{A.14}$$

qui donne une bonne approximation de k ,

$$k \simeq \tilde{k},\tag{A.15}$$

lorsque celui-ci varie lentement, c'est-à-dire que x est suffisamment grand. Les dérivées

$$\begin{aligned}\frac{d\kappa^{-1/2}}{dx} &= -\frac{1}{4} \frac{dA}{dx} A^{-5/4} \\ \frac{d^2\kappa^{-1/2}}{dx^2} &= -\frac{1}{4} \frac{d^2A}{dx^2} A^{-5/4} + \frac{5}{16} \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 A^{-9/4}\end{aligned}\tag{A.16}$$

permettent alors d'évaluer k uniquement à partir du potentiel et de ses dérivées, comme

$$k \simeq \sqrt{A - \frac{1}{A} \frac{d^2V}{dx^2} + \frac{5}{16} \left(\frac{dV}{dx} \right)^2}.\tag{A.17}$$

Normer sur l'échelle des énergies une fonction d'onde du continuum obtenue numériquement requiert donc de disposer de la valeur de cette fonction en deux points x_0 et x_1 , d'évaluer le « nombre d'onde local » $k(x)$ dans l'intervalle $[x_0, x_1]$ à l'aide de la formule approchée (A.17), et de calculer la constante de normalisation c à l'aide des formules (A.7) et (A.10). La validité de l'approximation (A.17) peut être évaluée en vérifiant numériquement que $\tilde{k}^{1/2} d^2 \tilde{k}^{-1/2} / dx^2 - \tilde{k}^2 + A$ est négligeable, ou en testant la convergence de c calculée sur des intervalles de plus en plus éloignés de l'origine.



B Tableaux de Butcher

i	a_i	$c_{i,j}$				b_i
1	0					$\frac{1}{6}$
2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$				$\frac{1}{3}$
3	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{3}$
4	1			1		$\frac{1}{6}$
j		1	2	3	4	

TABLE B.1 – Tableau de Butcher du schéma RK4

i	a_i	$c_{i,j}$						b_i
1	0							$\frac{16}{135}$
2	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$						0
3	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{32}$	$\frac{9}{32}$					$\frac{6656}{12825}$
4	$\frac{12}{13}$	$\frac{1932}{2197}$	$-\frac{7200}{2197}$	$\frac{7296}{2197}$				$\frac{28561}{56430}$
5	1	$\frac{439}{216}$	-8	$\frac{3680}{513}$	$-\frac{845}{4104}$			$-\frac{9}{50}$
6	$\frac{1}{2}$	$-\frac{8}{27}$	2	$-\frac{3544}{2565}$	$\frac{1859}{4104}$	$-\frac{11}{40}$		$-\frac{2}{55}$
j		1	2	3	4	5	6	

TABLE B.2 – Tableau de Butcher du schéma RK5

i	a_i	$c_{i,j}$			
1	0	1	$\frac{1}{8}$	$\frac{8}{27}$	$\frac{3}{392}(\sqrt{21}-21)$
2	1				
3	$\frac{1}{2}$				
4	$\frac{2}{3}$				
5	$-\frac{1}{14}(\sqrt{21}-7)$	$\frac{3}{392}(3\sqrt{21}-7)$	$\frac{8}{392}(\sqrt{21}-7)$	$-\frac{48}{392}(\sqrt{21}-7)$	$\frac{3}{392}(\sqrt{21}-21)$
6	$\frac{1}{14}(\sqrt{21}+7)$	$-\frac{5}{1960}(51\sqrt{21}+231)$	$-\frac{40}{1960}(\sqrt{21}+7)$	$-\frac{320}{1960}\sqrt{21}$	$\frac{3}{1960}(21+121\sqrt{21})$
7	1	$\frac{15}{180}(7\sqrt{21}+22)$	$\frac{120}{180}$	$\frac{40}{180}(7\sqrt{21}-5)$	$-\frac{63}{180}(3\sqrt{21}-2)$
	j	1	2	3	4

b_i	5	6	7
$\frac{9}{180}$	$\frac{392}{1960}(6 + \sqrt{21})$	$-\frac{70}{180}(\sqrt{21} - 7)$	$\frac{9}{180}$
0	$-\frac{14}{180}(9\sqrt{21} + 49)$		$\frac{64}{180}$
0			0
$\frac{49}{180}$			$\frac{49}{180}$
$\frac{49}{180}$			$\frac{9}{180}$

TABLE B.3 – Tableau de Butcher du schéma RK6

i	a_i	$c_{i,j}$													b_i
1	0														0
2	$\frac{2}{27}$	$\frac{2}{27}$													0
3	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{12}$												0
4	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{24}$	0	$\frac{1}{8}$											0
5	$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	0	$-\frac{25}{16}$	$\frac{25}{16}$										0
6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{20}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$									$\frac{34}{105}$
7	$\frac{5}{6}$	$-\frac{25}{108}$	0	0	$\frac{125}{108}$	$-\frac{64}{27}$	$\frac{125}{54}$								$\frac{9}{35}$
8	$\frac{1}{6}$	$\frac{31}{300}$	0	0	0	$\frac{61}{225}$	$-\frac{2}{9}$	$\frac{13}{900}$							$\frac{9}{35}$
9	$\frac{2}{3}$	2	0	0	$-\frac{53}{6}$	$\frac{704}{45}$	$-\frac{107}{9}$	$\frac{67}{90}$	3						$\frac{9}{180}$
10	$\frac{1}{3}$	$-\frac{91}{108}$	0	0	$\frac{23}{108}$	$-\frac{976}{135}$	$\frac{311}{54}$	$-\frac{19}{60}$	$\frac{17}{6}$	$-\frac{1}{12}$					$\frac{9}{180}$
11	1	$\frac{2383}{4100}$	0	0	$-\frac{341}{164}$	$\frac{4496}{1025}$	$-\frac{301}{82}$	$\frac{2133}{4100}$	$\frac{45}{82}$	$\frac{45}{164}$	$\frac{18}{41}$				0
12	0	$\frac{3}{205}$	0	0	0	0	$-\frac{6}{41}$	$-\frac{3}{205}$	$-\frac{3}{41}$	$\frac{3}{41}$	$\frac{6}{41}$	0			$\frac{41}{840}$
13	1	$-\frac{1777}{4100}$	0	0	$-\frac{341}{164}$	$\frac{4496}{1025}$	$-\frac{289}{82}$	0	0	$\frac{33}{164}$	$\frac{12}{41}$	0	0		$\frac{41}{840}$
j		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	

TABLE B.4 – Tableau de Butcher du schéma RK7

C Effet de la parité d'une fonction sur son développement en ondes partielles

Étudions sur quelques cas simples la conséquence du développement en ondes partielles défini à la **Sec. 3.3.1** sur un produit de fonctions de parités définies. Soit une suite de fonctions $F_{n,p} \forall n, p \in \mathbb{N}^{2*}$ définie telle que

$$\begin{cases} \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \\ x, y \mapsto x^n y^p e^{-\alpha(x^2+y^2)} \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

Nous voulons développer cette fonction en ondes partielles en utilisant la base explicitée plus haut [Eq. (3.3.4)], c'est-à-dire calculer les fonctions radiales f_ℓ et conclure sur le comportement du développement selon la parité en x ou y de $F_{n,p}$. Ce cas n'est certes pas général, mais ici la parité de $F_{n,p}$ est facilement manipulable en jouant sur la parité des exposants n et p . $F_{n,p}$ est donc paire (impaire) en x (y) si n (p) est pair (impair). L'exponentiel en facteur, qui n'a aucune incidence sur la parité, sert ici à faire tendre F vers 0 quand $|x|$ et $|y|$ grandissent, de manière à ce qu'elle se rapproche des fonctions dont on fera le développement en ondes partielles par la suite, telle que le potentiel par exemple.

Nous distinguerons quatre cas correspondants à x et y pair ou impair. En coordonnées polaires, où $x = r \cos \theta$ et $y = r \sin \theta$, la fonction devient

$$F_{n,p}(r, \theta) = r^{n+p} \cos^n \theta \sin^p \theta. \quad (\text{C.2})$$

$F_{n,p}$ paire en x , paire en y

$F_{n,p}$ est paire en x et en y si et seulement si n et p sont pairs. On cherche donc à faire le développement en ondes partielles de la fonction

$$\begin{aligned} F_{2n,2p}(x, y) &= x^{2n} y^{2p} e^{-\alpha(x^2+y^2)} \\ \Rightarrow F_{2n,2p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)} \cos^{2n} \theta \sin^{2p} \theta e^{-\alpha(x^2+y^2)}. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

En linéarisant le cosinus et le sinus [89], on obtient

$$\begin{aligned} F_{2n,2p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)} \delta_{np} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{kk'} \cos 2(n+p-k-k')\theta + \right. \\ &\quad \alpha_{kk'} \cos 2(n-p-k-k')\theta + \\ &\quad \left. \beta_k \cos 2(n-k)\theta + \gamma_{k'} \cos 2(p-k')\theta + 1 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$



où

$$\begin{aligned}\alpha_{kk'} &= 2(-1)^{p-k'} \frac{\binom{2n}{k} \binom{2p}{k'}}{\binom{2n}{n} \binom{2p}{2p}} & \beta_k &= 2 \frac{\binom{2n}{k}}{\binom{2n}{n}} \\ \gamma_{k'} &= 2 \frac{\binom{2p}{k'}}{\binom{2p}{p}} & \delta_{np} &= \frac{1}{2^{2(n+p)}}\end{aligned}\tag{C.5}$$

sont des coefficients réels propres à ce développement. En effectuant cette linéarisation, on trouve directement le développement en ondes partielles recherché, c'est-à-dire qu'on peut réécrire $F_{n,p}$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned}F_{2n,2p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)} \delta_{np} (1 + \alpha_{00} \cos 2(n-p)\theta + \beta_0 \cos 2n\theta + \\ &\quad \gamma_0 \cos 2p\theta + \alpha_{00} \cos 2(n+p)\theta + \dots) \\ &= f_0^+(r) C_0 + f_{2(n-p)}^+(r) C_{2(n-p)} \cos 2(n-p)\theta + f_{2n}^+(r) C_{2n} \cos 2n\theta + \\ &\quad f_{2p}^+(r) C_{2p} \cos 2p\theta + f_{2(n+p)}^+(r) C_{2(n+p)} \cos 2(n+p)\theta + \dots \\ &= \sum f_{2\ell}^+(r) C_{2\ell} \cos 2\ell\theta,\end{aligned}\tag{C.6}$$

avec les fonctions radiales f_ℓ toutes proportionnelles à $r^{2(n+p)}$ et une combinaison linéaire de cosinus dont les arguments sont des multiples *pairs* de θ . Le développement est donc composé de fonctions f_ℓ^+ ou ℓ est *pair*.

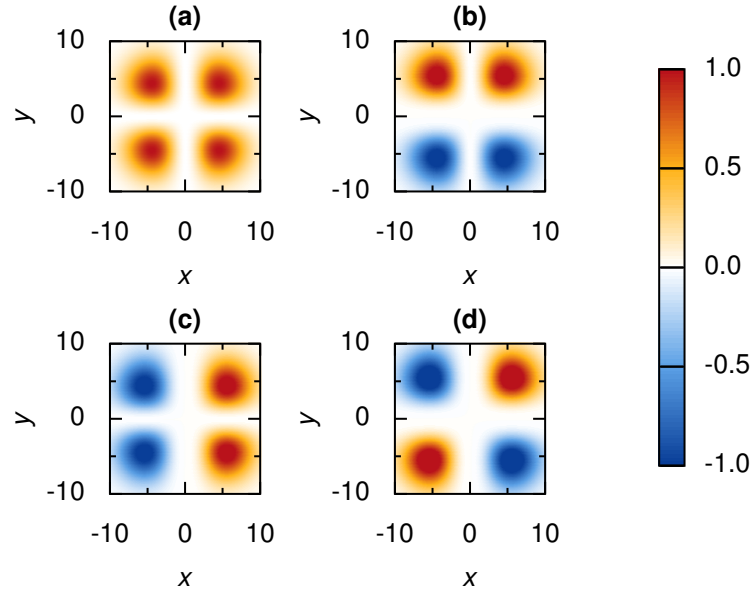


Figure C.1 Représentation de la fonction $F_{n,p}$ pour différentes valeurs de n et p . **(a)** $n=2, p=2, F_{2,2}$ est paire en x et y . **(b)** $n=2, p=3, F_{2,3}$ est paire en x et impaire en y . **(c)** $n=3, p=2, F_{3,2}$ est impaire en x et paire en y . **(d)** $n=3, p=3, F_{3,3}$ est impaire en x et impaire en y . Les quatre fonctions sont normée à 1.

$F_{n,p}$ impaire en x , paire en y

$F_{n,p}$ est impaire en x et paire en y si et seulement si n est impair et p est pair. On a donc $n = 2n - 1$ et $p = 2p$. On peut donc réécrire $F_{n,p}$ comme suit

$$\begin{aligned} F_{n,p}(x, y) &= F_{n,p}(x, y) = x^{2n-1} y^{2p} \\ \Rightarrow F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)-1} \cos^{2n-1} \theta \sin^{2p} \theta \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

En linéarisant le cosinus et le sinus d'après [89], on obtient

$$\begin{aligned} F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)-1} \delta_{np} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{kk'} \cos[2(n+p) - 2(k+k') - 1]\theta + \right. \\ &\quad \alpha_{kk'} \cos[2(n-p) - 2(k-k') - 1]\theta + \\ &\quad \left. \beta_k \cos[2(n-k) - 1]\theta \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

où $\alpha_{kk'}$, β_k , et δ_{np} sont des coefficients réels propres à ce développement. En effectuant cette linéarisation, on trouve directement le développement en ondes partielles recherché, avec les fonctions radiales f_m toutes proportionnelles à $r^{2(n+p)-1}$ et une somme de cosinus dont l'argument est un multiple impair de θ . Le développement est donc composé de fonctions f_m^+ ou m est impair.

 $F_{n,p}$ paire en x , impaire en y

$F_{n,p}$ est paire en x et impaire en y si et seulement si n est pair et p est impair. On a donc $n = 2n$ et $p = 2p - 1$. On peut donc réécrire $F_{n,p}$ comme suit

$$\begin{aligned} F_{n,p}(x, y) &= F_{n,p}(x, y) = x^{2n} y^{2p-1} \\ \Rightarrow F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)-1} \cos^{2n} \theta \sin^{2p-1} \theta \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

En linéarisant le cosinus et le sinus d'après [89], on obtient

$$\begin{aligned} F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p)-1} \delta_{np} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{kk'} \sin[2(n+p) - 2(k+k') - 1]\theta + \right. \\ &\quad \alpha_{kk'} \sin[-2(n-p) + 2(k-k') - 1]\theta + \\ &\quad \left. \gamma_{k'} \sin[2(p-k') - 1]\theta \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

où $\alpha_{kk'}$, $\gamma_{k'}$, et δ_{np} sont des coefficients réels propres à ce développement. En effectuant cette linéarisation, on trouve directement le développement en ondes partielles recherché, avec les



fonctions radiales f_m toutes proportionnelles à $r^{2(n+p)-1}$ et une somme de sinus dont l'argument est un multiple impair de θ . Le développement est donc composé de fonctions f_m^- ou m est impair.

$F_{n,p}$ impaire en x , impaire en y

$F_{n,p}$ est impaire en x et impaire en y si et seulement si n est impair et p est impair. On a donc $n = 2n - 1$ et $p = 2p - 1$. On peut donc réécrire $F_{n,p}$ comme suit

$$\begin{aligned} F_{n,p}(x, y) &= F_{n,p}(x, y) = x^{2n-1} y^{2p-1} \\ \Rightarrow F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p-1)} \cos^{2n-1} \theta \sin^{2p-1} \theta \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

En linéarisant le cosinus et le sinus d'après [89], on obtient

$$\begin{aligned} F_{n,p}(r, \theta) &= r^{2(n+p-1)} \delta_{np} \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{p-1} \left\{ \alpha_{kk'} \sin 2(n+p-k-k'-1)\theta + \right. \\ &\quad \left. \alpha_{kk'} \sin 2(-n+p+k-k')\theta \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

où $\alpha_{kk'}$ et δ_{np} sont des coefficients réels propres à ce développement. En effectuant cette linéarisation, on trouve directement le développement en ondes partielles recherché, avec les fonctions radiales f_m toutes proportionnelles à $r^{2(n+p-1)}$ et une somme de sinus dont l'argument est un multiple pair de θ . Le développement est donc composé de fonctions f_m^- ou m est pair.

D'après les différents cas étudiés plus haut, nous pouvons faire des conclusions sur les effets de la parité de la fonction $F_{n,p}$ sur son développement en ondes partielles. L'angle θ étant défini par rapport à l'axe x , la sélection des termes radiaux f_ℓ^\pm est surtout conditionnée par la parité en y . Si $F_{n,p}$ est paire en y alors le développement se fait sur des cosinus. À l'inverse, si elle est impaire en y le développement se fait sur des sinus. Ceci se comprend très bien étant donné que la parité de $F_{n,p}$ en y et celle en θ sont les mêmes. La parité en x a son rôle à jouer, si elle est la même que celle en y , alors seuls les termes où ℓ est pair sont sélectionnés. Si la parité de x est opposée à celle en y alors sont sélectionnés les termes où ℓ est impair.

D Table de conversion des unités atomiques

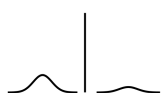
Quantité	Unité	1 u.a. en unité SI	1 unité SI en u.a.
Masse	Masse de l'électron (m_e)	$9.10953 \cdot 10^{-31}$ kg	$1.09775 \cdot 10^{30}$
Longueur	Rayon de Bohr (a_0)	$5.29177 \cdot 10^{-11}$ m	$1.88973 \cdot 10^{10}$
Vitesse	Vitesse de l'électron sur la première orbite de Bohr (v_e)	$2.18769 \cdot 10^6$ m·s ⁻¹	$4.57000 \cdot 10^{-7}$
Temps	a_0/v_e	$2.41889 \cdot 10^{-17}$ s	$4.13413 \cdot 10^{16}$
Energie	$e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$	$4.35981 \cdot 10^{-18}$ J	$2.29368 \cdot 10^{17}$
Charge	$ e $	$1.60219 \cdot 10^{-19}$ C	$6.24146 \cdot 10^{18}$
Permittivité	$4\pi\epsilon_0$	111.265 F·m ⁻¹	$8.98755 \cdot 10^{-3}$
Moment angulaire	\hbar	$1.0545893 \cdot 10^{-34}$	$9.48236 \cdot 10^{33}$
Champ électrique	Champ ressenti par l'électron de la première orbite de Bohr de l'hydrogène	$5.14225 \cdot 10^{11}$ V·m ⁻¹	$1.94467 \cdot 10^{33}$



Bibliographie

- [1] **T. H. Maiman.** Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby, *Physical Review Letters*, **4**, 564–566 (1960). 1
- [2] **E. Muybridge.** *Animals in Motion* (Courier Corporation) (1877). 1
- [3] **X. Michalet et al.** Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics, *Science*, **307**, 538–544 (2005). 1
- [4] **D. Strickland et G. Mourou.** Compression of amplified chirped optical pulses, *Optics Communications*, **56**, 219–221 (1985). 2
- [5] **T. S. Rose, M. J. Rosker et A. H. Zewail.** Femtosecond real-time observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions, *The Journal of Chemical Physics*, **88**, 6672–6673 (1988). 2
- [6] **M. J. Rosker, T. S. Rose et A. H. Zewail.** Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces, *Chemical Physics Letters*, **146**, 175–179 (1988). 2
- [7] **G. Stock, R. Schneider et W. Domcke.** Theoretical studies on the femtosecond real-time measurement of ultrafast electronic decay in polyatomic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 7184–7194 (1989). 2
- [8] **E. Charron et A. Suzor-Weiner.** Femtosecond dynamics of NaI ionization and dissociative ionization, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 3922–3931 (1998). 2
- [9] **A. H. Zewail.** Laser Femtochemistry, *Science*, **242**, 1645–1653 (1988). 2, 103
- [10] **A. H. Zewail.** Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 2586–2631 (2000). 2
- [11] **P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite et N. K. Rahman.** Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1127–1130 (1979). 2, 15
- [12] **A. McPherson et al.** Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases, *JOSA B*, **4**, 595–601 (1987). 2
- [13] **M. Ferray et al.** Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **21**, L31 (1988). 2
- [14] **J. L. Krause, K. J. Schafer et K. C. Kulander.** High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime, *Physical Review Letters*, **68**, 3535–3538 (1992). 2

- [15] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier et P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields, *Physical Review A*, **49**, 2117–2132 (1994). 2
- [16] M. Hentschel *et al.* Attosecond metrology, *Nature*, **414**, 509–513 (2001). 2, 63, 68
- [17] R. López-Martens *et al.* Amplitude and Phase Control of Attosecond Light Pulses, *Physical Review Letters*, **94**, 033001 (2005). 2
- [18] D. H. Ko, K. T. Kim, J. Park, J.-h. Lee et C. H. Nam. Attosecond chirp compensation over broadband high-order harmonics to generate near transform-limited 63 as pulses, *New Journal of Physics*, **12**, 063008 (2010). 2
- [19] M. Drescher *et al.* Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy, *Nature*, **419**, 803–807 (2002). 2, 3
- [20] M. Uiberacker *et al.* Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms, *Nature*, **446**, 627–632 (2007). 2
- [21] D. M. Villeneuve, P. Hockett, M. J. J. Vrakking et H. Niikura. Coherent imaging of an attosecond electron wave packet, *Science*, **356**, 1150–1153 (2017). 2
- [22] F. Calegari *et al.* Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses, *Science*, **346**, 336–339 (2014). 2
- [23] S. Haessler *et al.* Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen, *Physical Review A*, **80**, 011404 (2009). 2, 63
- [24] J. Caillat *et al.* Attosecond Resolved Electron Release in Two-Color Near-Threshold Photoionization of N₂, *Physical Review Letters*, **106**, 093002 (2011). 2, 63
- [25] M. Schultze *et al.* Delay in Photoemission, *Science*, **328**, 1658–1662 (2010). 2, 63, 68
- [26] K. Klünder *et al.* Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 143002 (2011). 2, 63, 68
- [27] S. Beaulieu *et al.* Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules, *Science*, **358**, 1288–1294 (2017). 2
- [28] A. L. Cavalieri *et al.* Attosecond spectroscopy in condensed matter, *Nature*, **449**, 1029–1032 (2007). 2, 63
- [29] S. Neppl *et al.* Attosecond Time-Resolved Photoemission from Core and Valence States of Magnesium, *Physical Review Letters*, **109**, 087401 (2012). 2
- [30] A. Scrinzi, M. Y. Ivanov, R. Kienberger et D. M. Villeneuve. Attosecond physics, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **39**, R1 (2005). 2
- [31] P. B. Corkum et F. Krausz. Attosecond science, *Nature Physics*, **3**, 381–387 (2007). 2
- [32] F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi et M. Nisoli. Advances in attosecond science, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **49**, 062001 (2016). 2
- [33] F. Krausz. The birth of attosecond physics and its coming of age, *Physica Scripta*, **91**, 063011 (2016). 2
- [34] J. Plenge, A. Wirsing, C. Raschpichler, B. Wassermann et E. Rühl. Control of coherent excitation of neon in the extreme ultraviolet regime, *Faraday Discussions*, **153**, 361–373 (2011). 2



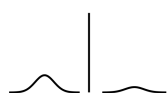
- [35] **L. Nugent-Glandorf et al.** Ultrafast Time-Resolved Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Dissociating Br₂, *Physical Review Letters*, **87**, 193002 (2001). 2
- [36] **M. Chini et al.** Delay control in attosecond pump-probe experiments, *Optics Express*, **17**, 21459–21464 (2009). 2
- [37] **B. Mignolet, R. D. Levine et F. Remacle.** Charge migration in the bifunctional PENNA cation induced and probed by ultrafast ionization : a dynamical study, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **47**, 124011 (2014). 2
- [38] **S. Heuser et al.** Angular dependence of photoemission time delay in helium, *Physical Review A*, **94**, 063409 (2016). 2
- [39] **M. Drescher et al.** X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier, *Science*, **291**, 1923–1927 (2001). 3
- [40] **F. Krausz et M. Ivanov.** Attosecond physics, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 163–234 (2009). 3
- [41] **V. Vénard, R. Taïeb et A. Maquet.** Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics, *Physical Review A*, **54**, 721–728 (1996). 3
- [42] **P. M. Paul et al.** Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation, *Science*, **292**, 1689–1692 (2001). 3, 63, 68
- [43] **H. Muller.** Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions, *Appl Phys B*, **74**, s17–s21 (2002). 3, 68
- [44] **C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë.** *Mécanique Quantique*, tome 2 (Hermann) (1977). 8
- [45] **D. B. Milošević, G. G. Paulus, D. Bauer et W. Becker.** Above-threshold ionization by few-cycle pulses, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, R203–R262 (2006). 15
- [46] **J. N. Bardsley, A. Szoke et M. J. Comella.** Multiphoton ionisation from a short-range potential by short-pulse lasers, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, 3899–3916 (1988). 15
- [47] **R. Loudon.** One-Dimensional Hydrogen Atom, *American Journal of Physics*, **27**, 649–655 (1959). 18
- [48] **Q. Su et J. H. Eberly.** Model atom for multiphoton physics, *Phys. Rev. A*, **44**, 5997–6008 (1991). 18
- [49] **W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery.** *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, USA) (2007). 21, 50, 52
- [50] **B. N. Parlett.** *The Symmetric Eigenvalue Problem*. Classics in Applied Mathematics (Society for Industrial and Applied Mathematics) (1998). 21
- [51] **L. Lehtovaara, J. Toivanen et J. Eloranta.** Solution of time-independent Schrödinger equation by the imaginary time propagation method, *Journal of Computational Physics*, **221**, 148–157 (2007). 23
- [52] **S. A. Chin, S. Janecek et E. Krotscheck.** Any order imaginary time propagation method for solving the Schrödinger equation, *Chemical Physics Letters*, **470**, 342–346 (2009). 23

- [53] **P. Bader, S. Blanes et F. Casas.** Solving the Schrödinger eigenvalue problem by the imaginary time propagation technique using splitting methods with complex coefficients, *The Journal of Chemical Physics*, **139**, 124117 (2013). 23
- [54] **G. C. Wick.** Properties of Bethe-Salpeter Wave Functions, *Phys. Rev.*, **96**, 1124–1134 (1954). 23
- [55] **E. Schmidt.** Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen. III. Teil, *Math. Ann.*, **65**, 370–399 (1908). 26
- [56] **J. Crank et P. Nicolson.** A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **43**, 50–67 (1947). 31
- [57] **M. Frigo et S. G. Johnson.** The Design and Implementation of FFTW3, *Proceedings of the IEEE*, **93**, 216–231 (2005). 33
- [58] **K. J. Schafer et K. C. Kulander.** Energy analysis of time-dependent wave functions : Application to above-threshold ionization, *Phys. Rev. A*, **42**, 5794–5797 (1990). 34
- [59] **U. V. Riss et H. Meyer.** Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1409–1419 (1996). 37
- [60] **F. He, C. Ruiz et A. Becker.** Absorbing boundaries in numerical solutions of the time-dependent schrödinger equation on a grid using exterior complex scaling, *Phys. Rev. A*, **75**, 053407 (2007). 37
- [61] **L. Tao, W. Vanroose, B. Reys, T. N. Rescigno et C. W. McCurdy.** Long-time solution of the time-dependent schrödinger equation for an atom in an electromagnetic field using complex coordinate contours, *Phys. Rev. A*, **80**, 063419 (2009). 37
- [62] **A. Scrinzi.** Infinite-range exterior complex scaling as a perfect absorber in time-dependent problems, *Phys. Rev. A*, **81**, 053845 (2010). 37
- [63] **J. L. Krause, K. J. Schafer et K. C. Kulander.** Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields, *Phys. Rev. A*, **45**, 4998–5010 (1992). 37
- [64] **C. Runge.** Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen, *Math. Ann.*, **46**, 167–178 (1895). 44
- [65] **W. Kutta.** Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen *Zeit. Math. Physik*, **46**, 435–452 (1901). 44
- [66] **J. C. Butcher.** On Runge-Kutta processes of high order, *Journal of the Australian Mathematical Society*, **4**, 179–194 (1964). 46
- [67] **J. C. Butcher.** Coefficients for the study of Runge-Kutta integration processes, *Journal of the Australian Mathematical Society*, **3**, 185–201 (1963). 47
- [68] **J. C. Butcher.** Runge–Kutta Methods for Ordinary Differential Equations. Dans **M. Al-Baali, L. Grandinetti et A. Purnama** (Rédacteurs), *Numerical Analysis and Optimization*, Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, pages 37–58 (Springer International Publishing, Cham). 47
- [69] **E. Fehlberg.** *Low-order Classical Runge-Kutta Formulas with Stepsize Control and Their Application to Some Heat Transfer Problems* (National Aeronautics and Space Administration) (1969). 48



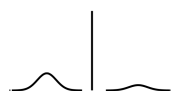
- [70] **R. A. Rubenstein, M. Huse et S. Machlup.** Numerical solution of the Schroedinger equation for central fields, *Math. Comp.*, **10**, 30–31 (1956). 53
- [71] **S. Skillman.** Efficient Method for Solving Atomic Schroedinger's Equation, *Mathematical Tables and Other Aids to Computation*, **13**, 299–302 (1959). 53
- [72] **J. W. Cooley.** An Improved Eigenvalue Corrector Formula for Solving the Schrodinger Equation for Central Fields, *Mathematics of Computation*, **15**, 363–374 (1961). 53
- [73] **J. K. Cashion.** Testing of Diatomic Potential-Energy Functions by Numerical Methods, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1872–1877 (1963). 53
- [74] **W. Kolos et L. Wolniewicz.** Theoretical Investigation of the Lowest Double-Minimum State $E, F_1\Sigma_g^+$ of the Hydrogen Molecule, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3228–3240 (1969). 53
- [75] **B. R. Johnson.** New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4086–4093 (1977). 53, 57
- [76] **B. R. Johnson.** The renormalized Numerov method applied to calculating bound states of the coupled-channel Schroedinger equation, *J. Chem. Phys.*, **69**, 4678–4688 (1978). 53, 57
- [77] **L. G. Ixaru et M. Rizea.** A numerov-like scheme for the numerical solution of the Schrödinger equation in the deep continuum spectrum of energies, *Computer Physics Communications*, **19**, 23–27 (1980). 53
- [78] **M. Abramowitz.** *Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, (Dover Publications, Inc., USA) (1974). 54
- [79] **B. G. Wicke et D. O. Harris.** Comparison of three numerical techniques for calculating eigenvalues of an unsymmetrical double minimum oscillator, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5236–5242 (1976). 57
- [80] **A. Clergerie.** *Modélisation de spectroscopie moléculaire par paquets d'électrons attosecondes*. These de doctorat, Bordeaux (2019). 57
- [81] **J. M. Blatt.** Practical points concerning the solution of the Schrödinger equation, *Journal of Computational Physics*, **1**, 382–396 (1967). 57
- [82] **R. Gaillac, M. Vacher, A. Maquet, R. Taïeb et J. Caillat.** Attosecond photoemission dynamics encoded in real-valued continuum wave functions, *Phys. Rev. A*, **93**, 013410 (2016). 64, 71, 72, 73
- [83] **M. Labeye.** *Molecules interacting with short and intense laser pulses : simulations of correlated ultrafast dynamics*. Thèse de doctorat, Sorbonne Université (2018). 64, 76, 94
- [84] **Y. Mairesse et F. Quéré.** Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts, *Phys. Rev. A*, **71**, 011401 (2005). 68
- [85] **D. Loomba, S. Wallace, D. Dill et J. L. Dehmer.** Pictures of unbound molecular electrons, including shape-resonant states. Eigenchannel contour maps, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4546–4552 (1981). 70
- [86] **H. Park et R. N. Zare.** Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle- and energy-resolved photoelectron spectroscopy. II. Ionization continuum of NO, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4568–4580 (1996). 70

- [87] G. Breit et H. A. Bethe. Ingoing Waves in Final State of Scattering Problems, *Phys. Rev.*, **93**, 888–890 (1954). 71
- [88] A. F. Starace. Theory of Atomic Photoionization, *Handbuch der Physik*, **31**, 1–121 (1982). 71
- [89] I. S. Gradštejn, I. M. Ryžik et D. Zwillinger. *Table of integrals, series, and products* (Academic Press) (2015). 81, 146, 148, 149
- [90] A. Desrier. *Dynamique ultrarapide corrélée : théorie, simulations et interprétations d'expériences de spectroscopie "attoseconde"*. These de doctorat, Sorbonne université (2018). 93
- [91] H. B. Singh, L. J. Salas et R. E. Stiles. Distribution of selected gaseous organic mutagens and suspect carcinogens in ambient air, *Environmental Science & Technology*, **16**, 872–880 (1982). 101, 102
- [92] C. S. Lobban, M. J. Wynne et Lobban. *The Biology of Seaweeds* (University of California Press) (1981). 101
- [93] P. Larsen, J. Ulin, K. Dahlstrøm et M. Jensen. Synthesis of [11C]iodomethane by iodination of [11C]methane, *Applied Radiation and Isotopes*, **48**, 153–157 (1997). 101
- [94] E. D. Mor et A. M. Beccaria. Effect of the Addition of Bromides and Iodides on the Corrosion of Copper in Sea Water, *British Corrosion Journal*, **12**, 243–246 (1977). 102
- [95] E. D. Mor et A. M. Beccaria. Effects of temperature on the Corrosion of copper in sea water at different hydrostatic pressures, *Materials and Corrosion*, **30**, 554–558 (1979). 102
- [96] L. J. Snyder et J. M. Bentz. Alkylation of lead (II) salts to tetraalkyllead in aqueous solution, *Nature*, **296**, 228–229 (1982). 102
- [97] L. A. Poirier, G. D. Stoner et M. B. Shimkin. Bioassay of Alkyl Halides and Nucleotide Base Analogs by Pulmonary Tumor Response in Strain A Mice *Cancer Research*, **35**, 1411–1415 (1975). 102
- [98] V. F. Simmon, K. Kauhanen, K. Mortelmans et R. Tardiff. Mutagenic activity of chemicals identified in drinking water, *Mutation Research/Environmental Mutagenesis and Related Subjects*, **53**, 262 (1978). 102
- [99] C. T. Helmes *et al.* Evaluation and classification of the potential carcinogenicity of organic air pollutants, *Journal of Environmental Science and Health . Part A : Environmental Science and Engineering*, **17**, 321–389 (1982). 102
- [100] W. C. Price. The Far Ultraviolet Absorption Spectra and Ionization Potentials of the Alkyl Halides. Part I, *J. Chem. Phys.*, **4**, 539–547 (1936). 102
- [101] D. Porret et C. F. Goodeve. The continuous absorption spectrum of methyl iodide, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 690–693 (1937). 102
- [102] J. Ferguson et T. Iredale. 589. Low-temperature absorption and phosphorescence spectra of some iodo-compounds, *J. Chem. Soc.*, pages 2959–2966 (1953). 102
- [103] M. Ito, P.-k. C. Huang et E. M. Kosower. Electronic absorption spectra of iodo- and bromomethanes, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1662–1673 (1961). 102



- [104] **R. S. Mulliken.** Intensities in Molecular Electronic Spectra X. Calculations on Mixed-Halogen, Hydrogen Halide, Alkyl Halide, and Hydroxyl Spectra, *J. Chem. Phys.*, **8**, 382–395 (1940). 102
- [105] **A. Gedanken et M. D. Rowe.** Magnetic circular dichroism spectra of the methyl halides. Resolution of the $n \rightarrow \sigma^*$ continuum, *Chemical Physics Letters*, **34**, 39–43 (1975). 103
- [106] **F. Brauße et al.** Time-resolved inner-shell photoelectron spectroscopy : From a bound molecule to an isolated atom, *Phys. Rev. A*, **97**, 043429 (2018). 103, 104, 112
- [107] **D. H. Parker, R. Pandolfi, P. R. Stannard et M. A. El-Sayed.** Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides, *Chemical Physics*, **45**, 27–37 (1980). 103
- [108] **A. Gedanken, M. B. Robin et Y. Yafet.** The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band region, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4798–4808 (1982). 103
- [109] **K. Walter, R. Weinkauf, U. Boesl et E. W. Schlag.** Molecular ion spectroscopy : Mass selected, resonant two-photon dissociation spectra of CH_3I^+ and CD_3I^+ , *J. Chem. Phys.*, **89**, 1914–1922 (1988). 103
- [110] **M. Dantus, M. H. M. Janssen et A. H. Zewail.** Femtosecond probing of molecular dynamics by mass-spectrometry in a molecular beam, *Chemical Physics Letters*, **181**, 281–287 (1991). 104
- [111] **M. H. M. Janssen, M. Dantus, H. Guo et A. H. Zewail.** Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states. Methyl iodide, *Chemical Physics Letters*, **214**, 281–289 (1993). 104
- [112] **A. T. J. B. Eppink et D. H. Parker.** Methyl iodide A-band decomposition study by photo-fragment velocity imaging, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758–4767 (1998). 104
- [113] **A. T. J. B. Eppink et D. H. Parker.** Energy partitioning following photodissociation of methyl iodide in the A band : A velocity mapping study, *J. Chem. Phys.*, **110**, 832–844 (1998). 104
- [114] **Y. Wang, H. Shen, L. Hua, C. Hu et B. Zhang.** Predissociation dynamics of the B state of CH_3I by femtosecond pump-probe technique, *Opt. Express, OE*, **17**, 10506–10513 (2009). 104
- [115] **J. Durá, R. de Nalda, G. A. Amaral et L. Bañares.** Imaging transient species in the femtosecond A-band photodissociation of CH_3I , *J. Chem. Phys.*, **131**, 134311 (2009). 104
- [116] **C. Hu, S. Pei, Y.-L. Chen et K. Liu.** Photoelectron Imaging of Atomic Iodine Following A-Band Photolysis of CH_3I , *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6813–6821 (2007). 104
- [117] **R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Durá et L. Bañares.** Femtosecond multichannel photodissociation dynamics of CH_3I from the A band by velocity map imaging, *J. Chem. Phys.*, **126**, 021101 (2007). 104
- [118] **R. de Nalda et al.** A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond A-band photodissociation of CH_3I , *J. Chem. Phys.*, **128**, 244309 (2008). 104
- [119] **G. Gitzinger et al.** A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH_3I . I. The band origin, *J. Chem. Phys.*, **132**, 234313 (2010). 104
- [120] **M. E. Corrales et al.** Structural dynamics effects on the ultrafast chemical bond cleavage of a photodissociation reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8812–8818 (2014). 104

- [121] M. Shapiro et R. Bersohn. Vibrational energy distribution of the CH_3 radical photodissociated from CH_3I , *J. Chem. Phys.*, **73**, 3810–3817 (1980). 104
- [122] M. Shapiro. Photophysics of dissociating methyl iodide : resonance-Raman and vibronic photofragmentation maps, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3644–3653 (1986). 104
- [123] S. Lee et E. J. Heller. Exact time-dependent wave packet propagation : Application to the photodissociation of methyl iodide, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3035–3044 (1982). 104
- [124] H. Guo et G. C. Schatz. Time-dependent dynamics of methyl iodide photodissociation in the first continuum, *J. Chem. Phys.*, **93**, 393–402 (1990). 104
- [125] H. Guo, K. Q. Lao, G. C. Schatz et A. D. Hammerich. Quantum nonadiabatic effects in the photodissociation of vibrationally excited CH_3I , *J. Chem. Phys.*, **94**, 6562–6568 (1991). 104
- [126] M. Tadjeddine, J. P. Flament et C. Teichteil. Non-empirical spin-orbit calculation of the CH_3I ground state, *Chemical Physics*, **118**, 45–55 (1987). 104, 112
- [127] S. Yabushita et K. Morokuma. Potential energy surfaces for rotational excitation of CH_3 product in photodissociation of CH_3I , *Chemical Physics Letters*, **153**, 517–521 (1988). 104
- [128] Y. Amatatsu, K. Morokuma et S. Yabushita. Ab initio potential energy surfaces and trajectory studies of A-band photodissociation dynamics : $\text{CH}_3\text{I}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$ and $\text{CH}_3 + \text{I}^*$, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4858–4876 (1991). 104
- [129] Y. Amatatsu, S. Yabushita et K. Morokuma. Full nine-dimensional ab initio potential energy surfaces and trajectory studies of A-band photodissociation dynamics, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9783–9794 (1996). 104, 105, 112
- [130] D. Xie, H. Guo, Y. Amatatsu et R. Kosloff. Three-Dimensional Photodissociation Dynamics of Rotational State Selected Methyl Iodide, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1009–1019 (2000). 104
- [131] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker et S. N. Yurchenko. An ab initio study of the CH_3I photodissociation. I. Potential energy surfaces, *J. Chem. Phys.*, **126**, 234102 (2007). 104, 112, 133
- [132] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann et R. J. Buenker. An ab initio study of the CH_3I photodissociation. II. Transition moments and vibrational state control of the I^* quantum yields, *J. Chem. Phys.*, **126**, 234103 (2007). 104, 133
- [133] D. Platzer. *Spectroscopie de photoionisation d'atomes et molécules en phase gazeuse aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde*. Thèse en préparation, Université Paris-Saclay (2017). 105, 108, 109, 110
- [134] G. Beamson, H. Q. Porter et D. W. Turner. The collimating and magnifying properties of a superconducting field photoelectron spectrometer, *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **13**, 64–66 (1980). 106
- [135] P. Kruit et F. H. Read. Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier, *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **16**, 313–324 (1983). 106
- [136] J. H. D. Eland et al. Double photoionization of below the double ionization potential, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 2177–2186 (1997). 107



- [137] J. H. D. Eland. Complete double photoionisation spectra of small molecules from TOF-PEPECO measurements, *Chemical Physics*, **294**, 171–186 (2003). 107
- [138] F. Penent *et al.* Multielectron Spectroscopy : The Xenon 4*d* Hole Double Auger Decay, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 083002 (2005). 107
- [139] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann et N. J. Mason. VUV spectroscopy of CH₃Cl and CH₃I, *Chemical Physics*, **331**, 232–244 (2007). 108, 131
- [140] M. Douglas et N. M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, *Annals of Physics*, **82**, 89–155 (1974). 112
- [141] B. A. Hess. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators, *Phys. Rev. A*, **33**, 3742–3748 (1986). 112
- [142] D. G. Fedorov, S. Koseki, M. W. Schmidt et M. S. Gordon. Spin-orbit coupling in molecules : Chemistry beyond the adiabatic approximation, *International Reviews in Physical Chemistry*, **22**, 551–592 (2003). 112
- [143] M. W. Schmidt *et al.* General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of Computational Chemistry*, **14**, 1347–1363 (1993). 112
- [144] M. S. Gordon et M. W. Schmidt. Chapter 41 - advances in electronic structure theory : Gamess a decade later. Dans C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim et G. E. Scuseria (Rédacteurs), *Theory and Applications of Computational Chemistry*, pages 1167 – 1189 (Elsevier, Amsterdam). 112
- [145] D. Ajitha, M. Wierzbowska, R. Lindh et P. A. Malmqvist. Spin–orbit ab initio study of alkyl halide dissociation via electronic curve crossing, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5761–5766 (2004). 112
- [146] A. Tehlar et H. J. Wörner. Time-resolved high-harmonic spectroscopy of the photodissociation of CH₃I and CF₃I, *Molecular Physics*, **111**, 2057–2067 (2013). 114
- [147] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann et R. J. Buenker. Ab initio configuration interaction study of the B- and C-band photodissociation of methyl iodide, *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 044303 (2011). 132, 133
- [148] M. J. Seaton et G. Peach. The Determination of Phases of Wave Functions, *Proc. Phys. Soc.*, **79**, 1296–1297 (1962). 139

Sujet : Étude théorique des dynamiques ultrarapides d'ionisation moléculaire et interprétations d'expériences de spectroscopie pompe-sonde

Résumé : Dans cette thèse nous étudions théoriquement l'interaction de la lumière avec la matière en phase diluée, et plus particulièrement les dynamiques nucléaires et électroniques suivant l'absorption d'un ou plusieurs photons par une molécule, ces dernières se déroulant à l'échelle de la femtoseconde (10^{-15} s). Mes travaux ont consisté au développement de modèles numériques complets permettant de reproduire au mieux les propriétés physico-chimiques des espèces considérées, et à résoudre exactement l'équation de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps. Dans une première partie, nous nous intéressons à la description du continuum d'ionisation moléculaire grâce à des méthodes permettant de calculer les fonctions d'onde sélectionnées par l'absorption d'un photon. Nous appliquons cette approche stationnaire à de petites molécules modèles à deux dimensions, nous permettant de jouer sur l'anisotropie avec une grande liberté. Les retards d'ionisation sont calculés par cette approche, ceux-ci nous permettent de faire le lien avec l'approche dépendante du temps et de valider cette description. Dans une deuxième partie, plus appliquée, nous cherchons à interpréter les résultats d'une expérience de spectroscopie pompe-sonde où la dynamique de dissociation de la molécule d'iodométhane (CH_3I) est sondée grâce au processus d'ionisation multiphotonique. Nous construisons un modèle théorique comprenant deux degrés de liberté : électronique et nucléaire, et montrons qu'il permet de comprendre une grande partie des observations expérimentales.

Mots-clés : Dynamique de photoionisation, Dynamique nucléaire, Simulations numériques, Spectroscopie attoseconde

Subject: Theoretical study of ultra-fast molecular ionization dynamics and interpretations of pump-probe spectroscopy experiments

Abstract: In this thesis we theoretically study the interaction of light with matter in dilute phase, and more particularly nuclear and electronic dynamics following the absorption of one or more photons by a molecule, the latter taking place at the femtosecond timescale (10^{-15} s). My work consisted in the development of complete numerical models allowing to best reproduce the physico-chemical properties of the considered species, and to solve exactly the time-dependent or independent Schrödinger equation. In a first part, we are interested in the description of the molecular ionization continuum thanks to methods allowing to calculate the wave functions selected by the absorption of a photon. We apply this stationary approach to small two-dimensional model molecules, allowing us to play on the anisotropy with great freedom. The ionization delays are calculated by this approach, they allow us to make the link with the time-dependent approach and to validate this description. In a second, more applied part, we seek to interpret the results of a pump-probe spectroscopy experiment where the dissociation dynamics of the iodomethane molecule is probed through the process of multiphoton ionization. We build a theoretical model comprising two degrees of freedom: electronic and nuclear, and show that it allows us to understand a large part of the experimental observations.

Keywords: Photoionization dynamics, Nuclear dynamics, Numerical simulations, Attosecond spectroscopy