



**HAL**  
open science

# Étude théorique de processus cohérents dans les alcalino-terreux

Martial Millet

► **To cite this version:**

Martial Millet. Étude théorique de processus cohérents dans les alcalino-terreux. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT : . tel-00002556

**HAL Id: tel-00002556**

**<https://theses.hal.science/tel-00002556>**

Submitted on 14 Mar 2003

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Orsay

N° d'ordre : 6828

UNIVERSITE PARIS XI  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

## THÈSE

*présentée pour obtenir*

le **GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES**

*par*

**Martial Millet**

*Sujet :*

**Étude théorique de processus cohérents dans les alcalino-terreux.**

*Soutenue le 26 février 2002 devant la commission d'examen :*

M <sup>me</sup>	<b>Mireille Aymar</b>	Directeur de Thèse
M	<b>Bertrand Carré</b>	
M	<b>Bertrand Girard</b>	
M	<b>Hans-Rudolf Jauslin</b>	Rapporteur
M <sup>me</sup>	<b>Eliane Luc-Koenig</b>	
M	<b>Alfred Maquet</b>	Rapporteur



## REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier vivement messieurs Hans-Rudolf Jauslin et Alfred Maquet qui ont accepté la lourde charge d'être les rapporteurs de cette thèse. Je tiens également à remercier les autres membres du jury, Bertrand Girard et Bertrand Carré, qui ont bien voulu consacrer à ma thèse une partie de leur temps extrêmement précieux.

Je remercie grandement madame Mireille Aymar de m'avoir, tout d'abord, accueilli pendant 4 ans dans son équipe de recherche au sein de laquelle j'ai pu réaliser DEA et thèse mais aussi et surtout pour la qualité de son encadrement tout au long de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à madame Eliane Luc-Kœnig pour sa constante gentillesse et son soutien inconditionnel. Son dévouement et sa grande rigueur ont toujours été des moteurs dans l'avancée de nos travaux. La qualité de ce mémoire doit beaucoup à la minutieuse attention dont elle a fait preuve lors de sa rédaction.

Je souhaite aussi exprimer toute ma gratitude envers monsieur Jean-Marie Lecomte pour m'avoir fait profiter de ses idées brillantes, de sa virtuosité dans la manipulation du formalisme et de sa vaste érudition scientifique.

Enfin je souhaite remercier tout ceux qui ont participé plus ou moins directement à l'avancement de nos travaux, les membres du laboratoire Aimé Cotton, bien évidemment, mais surtout ma femme que je ne remercierai jamais assez de m'avoir soutenu dans les moments difficiles.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
Les principes du contrôle cohérent . . . . .	14
Scénarios dépendants de la phase des laser . . . . .	15
Scénarios indépendants de la phase des laser . . . . .	17
Contrôle cohérent des produits d'ionisation dans le baryum . . . . .	18
Paquets d'onde autoionisants dans le calcium . . . . .	19
Méthode d'étude de la dynamique non-perturbative d'excitation d'états autoionisants	20
Organisation du mémoire . . . . .	21
<b>I Traitements semi-classiques des phénomènes dépendant du temps</b>	<b>25</b>
I.1 Interaction d'un système de charges avec un champ électromagnétique classique	26
I.1.1 Limite non-relativiste : l'hamiltonien de Breit-Pauli . . . . .	26
I.1.2 Champ quantifié . . . . .	28
I.1.3 Hamiltonien dipolaire électrique . . . . .	29
I.1.4 Approximation du champ tournant . . . . .	32
I.2 Opérateur d'évolution . . . . .	36
I.2.1 Définition de l'opérateur d'évolution . . . . .	36
I.2.2 Développement de Born de l'opérateur d'évolution . . . . .	37
I.3 Dépendance temporelle de la fonction d'onde . . . . .	38
I.3.1 Champ faible . . . . .	38
I.3.2 Cas particulier du champ fort constant . . . . .	44
I.4 Propagation temporelle de l'opérateur d'évolution . . . . .	46
I.4.1 Approximation locale de l'opérateur d'évolution par discrétisation tem- porelle . . . . .	46

I.4.2	Méthodes de propagation . . . . .	49
<b>II</b>	<b>Dynamique des processus cohérents d'ionisation dans les systèmes à plusieurs électrons</b>	<b>51</b>
II.1	Introduction . . . . .	51
II.2	Modélisation de la structure atomique . . . . .	51
II.2.1	Introduction du modèle . . . . .	51
II.2.2	Équation d'évolution des fonctions d'onde sous la forme d'un système différentiel . . . . .	53
II.2.3	Équations intégrodifférentielles couplées . . . . .	55
II.3	Deux méthodes d'élimination des continums « sans structure » . . . . .	56
II.3.1	Élimination des continums par l'approximation de Weisskopf-Wigner . . . . .	56
II.3.2	Élimination des continums dans le formalisme de Feshbach . . . . .	61
II.3.3	Propriétés de l'hamiltonien effectif . . . . .	66
II.4	Évolution adiabatique du système . . . . .	67
II.4.1	Ionisation cohérente à deux photons de deux couleurs différentes d'un état discret vers des continums sans structure . . . . .	68
II.4.2	Approximation adiabatique pour un hamiltonien hermitique . . . . .	71
II.4.3	Généralisation aux hamiltoniens non-hermitiques . . . . .	72
II.4.4	Condition de validité de l'approximation adiabatique . . . . .	75
II.5	Modèle « découplé » décrivant la structure de résonance du spectre atomique . . . . .	75
II.5.1	Justification de l'introduction du modèle découplé . . . . .	75
II.5.2	Modèle découplé . . . . .	77
II.5.3	Excitation du cœur isolé du calcium . . . . .	79
II.6	Modèle découplé : développement en pôles des grandeurs atomiques . . . . .	81
II.6.1	Diagonalisation de l'hamiltonien effectif sans champ . . . . .	82
II.6.2	Description « sur les pôles de résonance » de l'évolution des amplitudes de population des états discrets . . . . .	82
II.6.3	Opérateur « déplacement lumineux » . . . . .	84
II.6.4	Description « sur les pôles » de l'évolution des continums . . . . .	84
II.6.5	Expression de l'opérateur de diffusion physique <b>S</b> en fonction des pôles . . . . .	85
II.6.6	Densité d'états discrets . . . . .	87
II.6.7	Conclusion . . . . .	88

<b>III Calcul des paramètres atomiques : matrice R &amp; MQDT</b>	<b>89</b>
III.1 Introduction . . . . .	89
III.2 Hypothèses à la base de la méthode . . . . .	90
III.2.1 Alcalino-terreux : réduction du problème à trois corps . . . . .	90
III.2.2 Matrice R & MQDT . . . . .	91
III.3 Matrice R aux voies propres : solutions à l'intérieur du volume de réaction $V_0$ . . . . .	95
III.3.1 Principe de la méthode de matrice R aux voies propres . . . . .	95
III.3.2 Système propre généralisé . . . . .	96
III.3.3 Fonctions de base du calcul atomique . . . . .	101
III.4 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) . . . . .	107
III.4.1 Les fonctions de Coulomb . . . . .	108
III.4.2 Prolongement hors du volume de réaction des solutions $\Psi_\beta$ . . . . .	110
III.4.3 Conditions aux limites physiques . . . . .	112
III.5 Représentation $\kappa$ de la MQDT . . . . .	113
III.5.1 Matrice de réactance $\kappa_{cc}$ . . . . .	113
III.5.2 États de diffusion physiques . . . . .	115
III.5.3 Densité d'états . . . . .	117
III.6 Processus de photoionisation . . . . .	118
III.6.1 Éléments de matrice du dipôle . . . . .	118
III.6.2 Sections efficaces de photoionisation . . . . .	122
<b>IV Analyse et dynamique des pôles de résonance</b>	<b>127</b>
IV.1 Introduction . . . . .	127
IV.2 Expressions MQDT de l'opérateur de déplacement $\Sigma(z)$ . . . . .	128
IV.2.1 Méthode de Dalgarno et Lewis . . . . .	128
IV.2.2 Expression MQDT de $ \Lambda(z)\rangle$ . . . . .	130
IV.2.3 Expression MQDT de $\Sigma(z)$ . . . . .	134
IV.3 Détermination des positions des pôles de résonance . . . . .	136
IV.3.1 Résidus de $H_{cc}^{-1}$ . . . . .	136
IV.3.2 Méthode de détermination des positions des pôles de résonance . . . . .	138
IV.4 Dynamique dans la description découplée . . . . .	140
IV.4.1 Équations d'évolution du modèle découplé . . . . .	140
IV.4.2 Couplage entre les pôles de résonance et les continus . . . . .	142
IV.4.3 Couplage dipolaire entre les états discrets et les pôles de résonance . . . . .	143



IV.4.4 États associés aux pôles de résonance . . . . .	144
IV.5 Développement sur les pôles et développement de Mittag-Leffler des grandeurs spectroscopiques . . . . .	146
IV.5.1 Définitions des développements . . . . .	146
IV.5.2 Pôles et densité d'états . . . . .	148
IV.5.3 Opérateur déplacement $\Sigma(z)$ . . . . .	150
IV.5.4 Dipôles physiques $D_o^-(E)$ . . . . .	154
IV.5.5 Signification du développement de Mittag-Leffler des dipôles . . . . .	157
IV.6 États de Siegert . . . . .	159
IV.6.1 Expression matricielle des paramètres MQDT . . . . .	160
IV.6.2 Calcul direct des fonctions physiques . . . . .	165
IV.6.3 Lien avec les états de Siegert . . . . .	167
IV.6.4 Expression matricielle des pôles et des couplages avec les continums . . . . .	169
IV.6.5 Expression matricielle de $ \Lambda_m(z)\rangle$ et des couplages des pôles avec les états discrets . . . . .	172
IV.6.6 Conclusion . . . . .	175
<b>V Contrôle cohérent dans le baryum</b> . . . . .	<b>177</b>
V.1 Expérience de Wang et Elliott . . . . .	177
V.1.1 Origine du contrôle des produits d'ionisation . . . . .	178
V.1.2 Mesures réalisées dans l'expérience . . . . .	179
V.1.3 Conclusions de l'équipe d'Elliott . . . . .	181
V.2 Équations d'évolution . . . . .	184
V.2.1 Hamiltonien effectif . . . . .	185
V.2.2 Évolution adiabatique . . . . .	186
V.2.3 Évolution des populations des continums résolues par seuil . . . . .	187
V.2.4 Équations de Bloch optiques . . . . .	188
V.3 Paramètres atomiques . . . . .	189
V.3.1 Méthode de calcul . . . . .	189
V.3.2 Propriétés spectroscopiques du baryum . . . . .	190
V.4 Simulations numériques des expériences . . . . .	191
V.4.1 Méthodes numériques . . . . .	191
V.4.2 Construction numérique de l'hamiltonien effectif . . . . .	192
V.4.3 Détermination de l'intensité absolue . . . . .	193

V.4.4	Comparaison des ordres de grandeur . . . . .	195
V.5	Interprétation des résultats de l'expérience dans l'approximation adiabatique . . .	196
V.5.1	Approximation adiabatique lorsque les processus à deux photons sont traités comme des perturbations . . . . .	197
V.5.2	Couplage $\Omega_1(t)$ — système à deux niveaux . . . . .	200
V.5.3	Couplage $\Omega_2(t)$ — Explication de l'asymétrie . . . . .	202
V.5.4	Vérification numérique de l'hypothèse adiabatique . . . . .	210
V.5.5	Influence de la forme des impulsions lumineuses . . . . .	211
V.5.6	Conclusion . . . . .	213
V.6	Améliorations du modèle . . . . .	214
V.6.1	Effets liés à l'émission spontanée . . . . .	214
V.6.2	Modèle prenant en compte la distribution spatiale des intensités des rayonnements laser . . . . .	220
V.6.3	Processus provoquant la rupture des règles de sélection . . . . .	222
V.6.4	Conclusion . . . . .	224
V.7	Effets des interférences . . . . .	224
V.8	Article : Luc-Koenig <i>et al.</i> (2000), Eur. Phys. J. D <b>10</b> , p. 205–223 . . . . .	227
V.9	Conclusion . . . . .	246
<b>VI</b>	<b>Évolution de paquets d'onde autoionisants dans le calcium</b>	<b>249</b>
VI.1	Expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones . . . . .	249
VI.2	MQDT dépendant du temps . . . . .	253
VI.3	Méthode de calcul du signal d'interférence . . . . .	255
VI.3.1	Expression du signal d'interférence . . . . .	255
VI.3.2	Méthode du calcul numérique . . . . .	256
VI.4	Caractéristiques de l'impulsion lumineuse . . . . .	256
VI.4.1	Intensité de l'impulsion lumineuse . . . . .	256
VI.4.2	Forme du spectre énergétique . . . . .	257
VI.5	Section efficace différentielle . . . . .	257
VI.5.1	Calcul atomique . . . . .	257
VI.5.2	Distribution angulaire . . . . .	259
VI.5.3	Comparaison avec les résultats de Lange <i>et al.</i> [85] . . . . .	259
VI.6	Interférogramme de Ramsey . . . . .	260
VI.6.1	Comparaison avec les résultats de van Leeuwen, Bajema et Jones . . . . .	262

VI.6.2	Excitation de deux résonances $4p_{1/2}ns$ . . . . .	267
VI.7	Flux radial d'électrons à une distance $r_o$ donnée . . . . .	269
VI.7.1	Introduction . . . . .	269
VI.7.2	Calcul du flux radial d'électrons . . . . .	272
VI.8	Flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant dans le calcium . . . . .	276
VI.8.1	Flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant créé par une im- pulsion laser . . . . .	277
VI.8.2	Flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant créé par deux impulsions laser . . . . .	288
VI.9	Article : Millet <i>et al.</i> (2002), J. Phys. B <b>35</b> , 875–893 . . . . .	296
VI.10	Conclusion . . . . .	316
<b>VII</b>	<b>Calculs d'évolution par la méthode des pôles</b> . . . . .	<b>317</b>
VII.1	Calcul d'évolution en champ faible par la « Méthode des pôles de résonance » . . . . .	317
VII.1.1	Équations d'évolution en champ faible . . . . .	318
VII.1.2	Analyse des contributions des pôles de résonance aux interférogrammes de Ramsey . . . . .	320
VII.1.3	Analyse des contributions des pôles de résonance dans le flux radial d'électrons . . . . .	330
VII.2	Calcul d'évolution en champ fort . . . . .	336
VII.2.1	Méthode des pôles pour le calcul de l'évolution . . . . .	337
VII.2.2	Champ faible : Interférogrammes de Ramsey . . . . .	341
VII.2.3	Champ fort constant : Comparaison avec la méthode utilisant la trans- formation de Laplace . . . . .	343
VII.3	Évolution en champ fort . . . . .	349
VII.3.1	Paquet d'onde autoionisant créé une impulsion laser . . . . .	349
VII.3.2	Interférogrammes de Ramsey en champ fort . . . . .	351
VII.4	Conclusion . . . . .	356
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>357</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>362</b>
<b>A</b>	<b>Système d'unités &amp; ordres de grandeur</b> . . . . .	<b>373</b>
A.1	Constantes physiques . . . . .	373

A.2	Unités atomiques . . . . .	373
A.3	Ordres de grandeur utiles pour un état de Rydberg de nombre quantique principal $n$ . . . . .	374
<b>B</b>	<b>Résolvante</b>	<b>377</b>
B.1	Transformation de Laplace . . . . .	377
B.2	Résolvante et opérateur d'évolution . . . . .	379
B.3	Exemple de transformation de Laplace . . . . .	380
B.4	Restriction de la résolvante à un sous-espace d'état . . . . .	381
B.5	Opérateur déplacement . . . . .	382
<b>C</b>	<b>Valeurs des paramètres du potentiel modèle</b>	<b>385</b>
<b>D</b>	<b>M.Q.D.T. en fonction de la matrice <math>\kappa_{cc}</math></b>	<b>387</b>
D.1	Matrice de diffusion à courte portée . . . . .	387
D.2	Passage de la représentation $\mathcal{K}$ à la représentation $\kappa$ . . . . .	388
D.3	Expression de la trace de la matrice de retard $Q$ lorsque l'on néglige la variation en énergie des paramètres MQDT . . . . .	389
<b>E</b>	<b>Formulation de Bloch du problème collisionnel</b>	<b>391</b>
<b>F</b>	<b>Élimination adiabatique des continuums</b>	<b>393</b>
F.1	Équations de Bloch optiques . . . . .	393
F.1.1	Traitement semi-classique . . . . .	393
F.1.2	Équation entre éléments de matrice. . . . .	394
F.1.3	Élimination adiabatique des continuums . . . . .	394
F.1.4	Équations de Bloch . . . . .	396
<b>G</b>	<b>Symétrie de l'opérateur effectif</b>	<b>397</b>
<b>H</b>	<b>Impulsions gaussiennes</b>	<b>399</b>
H.1	Impulsions gaussiennes sans glissement de fréquence . . . . .	399
H.2	Impulsions gaussiennes avec glissement linéaire de fréquence . . . . .	400
<b>I</b>	<b>Compléments sur la méthode des pôles de résonance</b>	<b>403</b>
I.1	Paramètres atomiques . . . . .	403
I.1.1	Matrice $\kappa_{cc}$ à l'énergie $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	403

I.1.2	Composantes des pôles sur les voies fermées . . . . .	403
I.1.3	Paramètres du modèle découplé pour un atome excité depuis l'état de Rydberg 4s14s . . . . .	410
I.1.4	Paramètres du modèle découplé pour un atome excité depuis l'état de Rydberg 4s20s . . . . .	410
I.2	Méthode des pôles de résonance en champ faible . . . . .	413
I.2.1	Équations d'évolution en champ faible . . . . .	413
I.2.2	Flux radial d'électrons à grande distance . . . . .	414

# Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude théorique de la dynamique de processus cohérents d'ionisation dans les atomes alcalino-terreux soumis à des impulsions laser plus ou moins intenses et plus ou moins brèves. Ils ont pour objectif d'analyser des possibilités de contrôler de façon cohérente les produits d'ionisation obtenus par des processus d'ionisation des états discrets par absorption d'un seul photon excitant l'atome dans des états situés en dessous de la limite d'ionisation double. Les atomes étudiés appartenant à la deuxième colonne du tableau périodique sont caractérisés, dans leur état fondamental, par la configuration électronique des couches externes  $ns^2$ . Le cadre des études décrites concerne uniquement la photoionisation de la couche  $ns^2$ . Il est alors possible de traiter un alcalino-terreux comme un système formé d'un cœur « gelé »  $A^{++}$  et deux électrons de valence pour lequel les « corrélations électroniques » (*i.e.* les interactions électrostatiques entre les électrons de valence) conduisent à des effets physiques nouveaux, n'existant pas dans les systèmes à un électron de valence. En particulier les continuums d'ionisation sont caractérisés par l'existence de *multiples seuils d'ionisation* et par la présence d'*états autoionisants* à l'origine des résonances observées dans les spectres de photoionisation et associées à des observables présentant des variations rapides en fonction de l'énergie. Expérimentalement, les taux de production des différents états ioniques ou les distributions angulaires des photoélectrons sont des observables permettant de caractériser les produits d'ionisation. La description théorique de ces grandeurs est très sensible au modèle choisi pour décrire les corrélations électroniques.

Les motivations initiales de ce travail ont été l'interprétation de deux expériences, très différentes, portant sur le contrôle cohérent dans des alcalino-terreux. La première expérience, réalisée dans le baryum, concerne le contrôle des taux de production de trois états ioniques obtenus par un processus d'ionisation à deux photons de couleur différente [131, 132]. La seconde expérience, effectuée dans le calcium, étudie le contrôle des énergies et des distributions

angulaires des photoélectrons émis par un paquet d'onde autoionisant créé par deux impulsions cohérentes, identiques, séparées temporellement par un retard variable  $\tau$  (expérience de Ramsey optique) [128].

Une méthode performante permettant de décrire la structure atomique et les propriétés spectroscopiques des alcalino-terreux a été développée depuis plusieurs années au laboratoire Aimé Cotton. Cette approche qui combine une méthode variationnelle de matrice R aux voies propres et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies<sup>1</sup> (MQDT pour «**M**ultichannel **Q**uantum **D**efect **T**heory») [6] a prouvé son efficacité pour déterminer de façon précise les observables spectroscopiques, grandeurs dont la connaissance est un préalable nécessaire à l'analyse des processus cohérents induits par des impulsions laser. Disposant de cette méthode, j'ai pu aborder l'étude de phénomènes dépendant du temps et analyser de façon précise les deux expériences décrites ci-dessus.

J'ai très vite été conduit à développer des formalismes nouveaux dont la portée dépasse de beaucoup le cadre initial de mon étude. Ce travail méthodologique m'a permis d'introduire une méthode originale basée sur une approche MQDT permettant d'étudier la dynamique de paquets d'onde autoionisants créés en soumettant des atomes alcalino-terreux à des impulsions brèves et intenses. Cette approche, valable au delà du régime perturbatif pour l'interaction atome-rayonnement, permet en particulier d'analyser l'évolution temporelle des amplitudes de population pour des structures de résonance ayant des largeurs spectrales inférieures à celles des impulsions laser.

Dans la mesure où ces études ont été initialement motivées par l'interprétation d'expériences réalisées dans les alcalino-terreux ayant pour but d'analyser les possibilités de *contrôle cohérent des produits d'ionisation*, je vais d'abord présenter le cadre historique du développement des études portant sur le contrôle cohérent.

## Les principes du contrôle cohérent

Depuis l'apparition des laser, le contrôle des réactions chimiques et des processus moléculaires au moyen de laser a suscité beaucoup d'intérêt. L'utilisation des seules propriétés énergétiques des laser pour casser sélectivement une des liaisons chimiques de la molécule n'a connu que peu de succès. En effet, partant d'un état initial, l'absorption d'un ou plusieurs photons

---

<sup>1</sup>Une voie est l'ensemble des états de moment angulaire total fixé, définis par un état donné de l'ion  $A^+$  et un électron de moment orbital et de moment cinétique total donnés. Tous ces états ne diffèrent que par leur énergie totale.

d'un laser correspond généralement à plusieurs voies de photofragmentation possibles et il n'y a donc pas de sélectivité. En revanche, le principe du *contrôle cohérent* consiste à exploiter les interférences quantiques existant entre plusieurs chemins d'excitation conduisant un système atomique ou moléculaire d'un même état initial à un même état final afin d'obtenir la sélectivité recherchée. Par rapport au déterminisme quantique pour lequel la connaissance de l'état initial et l'intégration de l'équation de Schrödinger permettent de déterminer l'évolution temporelle de la fonction d'onde, le contrôle quantique pose une question plus ambitieuse : connaissant la fonction d'onde initiale à quelle dynamique (c'est-à-dire à quelle interaction) faut-il soumettre le système pour atteindre un état final choisi ?

Brumer et Shapiro sont les premiers à avoir proposé d'utiliser les interférences entre deux ou plusieurs chemins optiques et de manipuler ces interférences en modifiant les paramètres des laser pour parvenir à contrôler la photodissociation moléculaire [22]. Ces processus permettent de **contrôler** les produits de photodissociation du système, c'est-à-dire de sélectionner les produits obtenus par un choix adapté des paramètres extérieurs au système. Il s'agit aussi de processus **cohérents** car la nature constructive ou destructive des interférences entre les différents chemins dépend de la différence de phase entre les amplitudes de probabilité associées à chaque chemin. Si cette différence de phase varie rapidement en fonction des grandeurs caractéristiques du système (durée ou longueur de la zone d'interaction avec les laser) les termes d'interférence s'annulent en moyenne et il n'y a plus de contrôle. L'utilisation d'interférences pour le contrôle des produits de fragmentation requiert donc la cohérence (temporelle et aussi spatiale) des amplitudes de probabilité.

Les processus conduisant à un même état final par différents chemins donnent lieu à des interférences et sont donc qualifiés de *processus cohérents*. Dans un scénario de contrôle cohérent il peut toutefois y avoir des processus « parasites » significatifs conduisant à un état final qui n'est atteint par aucun autre chemin et pour lequel il n'y a donc pas d'effet d'interférence, ces processus sont alors qualifiés de *processus incohérents*.

## Scénarios dépendant de la phase des laser

Parmi les nombreux scénarios qui ont été proposés [113, 114], la plupart utilise la différence de phase entre les laser pour modifier la différence de phase entre les chemins, c'est-à-dire la nature des interférences. Ils sont donc qualifiés de *scénarios dépendant de la phase*.

L'utilisation des interférences entre le chemin induit par l'absorption de trois photons d'un laser de pulsation  $\omega_1$  et celui correspondant à l'absorption d'un photon de pulsation  $\omega_3 = 3\omega_1$ ,



obtenu par la génération de la troisième harmonique dans un milieu non-linéaire, a d'abord été proposée théoriquement [115] pour contrôler la photodissociation moléculaire. Ce scénario a permis expérimentalement de contrôler le rapport entre les taux d'ionisation et de photodissociation de l'iodure d'hydrogène [139]. Il a aussi été étudié [98] théoriquement pour parvenir à modifier les spectres de photoionisation au voisinage d'un ou plusieurs états autoionisants. D'autres scénarios similaires, utilisant deux chemins à deux photons, ont été étudiés [28] quantitativement pour contrôler le taux des produits de photofragmentation créés dans chaque voie de dissociation.

Dans tous ces scénarios, les interférences se produisent entre différents chemins qui partant d'un état initial, état propre de l'hamiltonien sans champ (éventuellement un mélange statistique d'états si on tient compte de la distribution thermique des populations), font passer le système à des états finals qui sont aussi des états propres de l'hamiltonien sans champ. Si les interférences sont complètement destructives pour un état final  $| f \rangle$ , on interdit au système de se retrouver dans cet état. Si elles sont complètement destructives pour tous les états accessibles  $| f_i \rangle$  d'une même voie  $i$ , on interdit au système d'être excité dans cette voie. Ces scénarios permettent donc le contrôle de la section efficace partielle dans une voie donnée.

Il a aussi été proposé d'utiliser des laser cohérents pour contrôler les sections efficaces différentielles, c'est-à-dire les directions d'émission des fragments. Ainsi le contrôle directionnel du photocourant dans les semiconducteurs a été étudié théoriquement [82] en utilisant une superposition cohérente d'états discrets  $| 1 \rangle$  (de moment orbital s) et  $| 2 \rangle$  (de moment orbital p) d'énergie respective  $E_1$  et  $E_2$  et deux laser cohérents de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  tels que  $E_1 + \hbar\omega_1 = E_2 + \hbar\omega_2$ . Ceci permet de former une superposition cohérente d'ondes s, p et d. La vérification expérimentale [44, 66] de cette possibilité de contrôle et la manipulation de la direction du flux maximal de photoélectrons émis ont été réalisées en utilisant un scénario plus simple. La superposition cohérente d'ondes s, p et d est formée à partir de deux chemins correspondant à l'absorption depuis un état discret respectivement d'un photon de pulsation  $\omega_1 = 2\omega_2$  et de deux photons de pulsation  $\omega_2$ . Dans les deux cas, la différence de phase entre la composante p et les composantes s et d est modifiée en changeant la différence de phase entre les laser. On mesure le photocourant dans une direction donnée, c'est-à-dire le nombre d'électrons émis dans cette direction. En modifiant la différence de phase entre les laser, on contrôle la direction d'émission des photoélectrons qui est liée à la section efficace différentielle dans cette direction. Par contre, la probabilité d'émission totale, c'est-à-dire la somme des probabilités

d'émission dans les états orthogonaux  $s$ ,  $p$  et  $d$ , indépendante de la différence de phase des laser, ne peut être contrôlée.

## Scénarios indépendant de la phase des laser

C'est la différence de phase entre les amplitudes de probabilité associées aux différents chemins conduisant à un même état final qui détermine la nature des interférences. Si la partie du terme de phase des amplitudes de probabilité provenant de la phase des laser est identique dans les différents chemins, alors la différence de phase entre les chemins est indépendante de la différence de phase entre les laser. La différence de phase entre les laser est dans ce cas sans influence sur la cohérence entre les chemins et donc sur les interférences. Un tel scénario indépendant de la phase des laser est parfois improprement qualifié d'incohérent (« incoherent interference control »). Il s'agit en fait d'un processus cohérent bien que l'on puisse utiliser des laser incohérents.

La première méthode proposée théoriquement [30, 29] et vérifiée expérimentalement [117] pour réaliser un tel processus consiste à coupler un état discret initialement peuplé  $|1\rangle$  à des continus  $|c_i\rangle$  au moyen d'un laser de pulsation  $\omega_1$ . Un second laser, dit de contrôle, de pulsation  $\omega_2$  couple alors ces continus à un état discret  $|2\rangle$  initialement non-peuplé. En présence des deux laser la photofragmentation dans une voie se produit en suivant plusieurs chemins. Les deux chemins d'ordre le plus bas par rapport au laser de contrôle sont  $|1\rangle \xrightarrow{+N\omega_1} |c_i\rangle$  et  $|1\rangle \xrightarrow{+N\omega_1} |c_j\rangle \xrightarrow{-\omega_2} |2\rangle \xrightarrow{+\omega_2} |c_i\rangle$ . Les contributions à la fragmentation dans une voie donnée des différents chemins interférant entre elles, il en résulte une possibilité de contrôle. Comme dans chaque chemin le nombre de photons de pulsation  $\omega_2$  absorbés est égal au nombre de photons de pulsation  $\omega_2$  émis, la différence de phase entre les deux chemins est indépendante de la différence de phase entre les laser. Les produits de fragmentation sont alors contrôlés en modifiant la pulsation  $\omega_2$  du laser de contrôle.

Un autre scénario présentant des effets d'interférence indépendant de la différence de phase des laser a été proposé et étudié expérimentalement par Pratt [102]. Partant d'un état discret  $|0\rangle$ , l'ionisation à l'énergie  $E = E_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  du monoxyde d'azote par deux laser de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , respectivement quasi-résonnants avec deux états discrets  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ , permet d'ioniser NO suivant les deux chemins  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_1} |1\rangle \xrightarrow{\omega_2} |E\rangle$  et  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_2} |2\rangle \xrightarrow{\omega_1} |E\rangle$ . Pratt a mesuré [102] pour plusieurs valeurs de  $\omega_2$  voisines de la pulsation de résonance de la transition  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  le spectre d'ionisation en fonction de  $\omega_1$ . Pratt a attribué la

variation en fonction de  $\omega_2$  des profils d'ionisation comme résultant de l'interférence entre les deux chemins. Il a alors suggéré d'utiliser ce scénario comme méthode de contrôle.

## Contrôle cohérent des produits d'ionisation dans le baryum

Wang *et al.* [131, 132] ont étudié la possibilité d'utiliser ce scénario de contrôle indépendant de la différence de phase des laser sur l'exemple d'atomes de baryum et pour des laser de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  tels que l'énergie d'excitation  $E_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  par absorption d'un photon de chaque laser soit située au dessus des 3 premiers seuils d'ionisation  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$  dans une zone d'énergie ne faisant pas apparaître d'états autoionisants. Les résultats obtenus par l'équipe d'Elliott montraient l'existence d'une variation des rapports de branchement (c'est-à-dire des proportions des états  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$  des ions  $\text{Ba}^+$  produits) ainsi que des variations très asymétriques du nombre d'ions produits en fonction de la pulsation  $\omega_2$  pour une pulsation  $\omega_1$  fixée, au voisinage des résonances  $\hbar\omega_1 \simeq E_1 - E_0$  et  $\hbar\omega_2 \simeq E_2 - E_0$  des transitions excitant les états discrets  $E_1$  et  $E_2$ .

La méthode théorique développée au laboratoire Aimé Cotton [90] permettait de calculer, en plus de la structure du spectre du baryum, les paramètres de couplage à deux photons de deux couleurs différentes via des continums sans structure<sup>2</sup>, c'est-à-dire les couplages Raman entre les deux états discrets  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ , et les paramètres décrivant l'ionisation cohérente de ces états. J'ai alors entrepris d'interpréter les résultats obtenus par l'équipe d'Elliott en développant des méthodes d'étude de la dynamique d'atomes alcalino-terreux soumis à des impulsions laser.

Les états du continums atteints après absorption d'un photon de chaque couleur sont situés dans une zone d'énergie éloignée des résonances liées aux états autoionisants. Ceci m'a permis d'utiliser l'approximation de Weisskopf-Wigner [133], [32, § D<sub>XIII</sub>] et de décrire l'évolution des états discrets au moyen d'un *hamiltonien effectif* n'agissant que sur l'espace des états discrets  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  couplés de façon quasi-résonnante et prenant en compte de façon effective les couplages avec les continums. L'évolution temporelle des amplitudes de population des états discrets peut alors être calculée. Le taux de population des continums se déduit alors simplement en généralisant la règle d'or de Fermi au problème de l'ionisation cohérente de plusieurs états en présence d'une interaction dépendant du temps. L'interprétation par ce

---

<sup>2</sup>*i.e.* sans résonance.

formalisme de l'hamiltonien effectif des résultats de l'équipe d'Elliott constitue le premier volet des travaux présentés dans ce mémoire.

## Paquets d'onde autoionisants dans le calcium

Au cours de ce premier travail, van Leeuwen, Bajema et Jones [128] ont publié les résultats d'une expérience portant sur le contrôle cohérent de l'énergie et de la distribution angulaire des électrons éjectés d'un paquet d'onde autoionisant créé dans le calcium par deux impulsions laser courtes (400 fs), identiques, cohérentes, séparées temporellement par un retard  $\tau$  (expérience de Ramsey optique). La modification en fonction du retard  $\tau$  des interférences entre les paquets d'onde créés par chacune des impulsions laser permet le contrôle de l'énergie cinétique des photoélectrons mesurés dans une direction fixée par rapport à la polarisation du laser. J'ai donc abordé l'interprétation quantitative des résultats obtenus dans cette seconde expérience concernant le contrôle de produits d'ionisation dans un alcalino-terreux.

Un *paquet d'onde autoionisant* est une superposition cohérente d'états propres du spectre continu qui, dans une description MQDT, peut être développée, sur les voies ouvertes et fermées. L'excitation d'un tel paquet d'onde par une impulsion laser courte, peuple initialement des états appartenant aux voies fermées. Le paquet d'onde diffuse ensuite dans les voies ouvertes et fermées du fait de l'existence de corrélations électroniques importantes chaque fois que l'électron externe passe à proximité du cœur. La diffusion vers les voies ouvertes traduit l'autoionisation du paquet d'onde.

Dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones les paquets d'onde autoionisants sont créés par le processus d'*excitation du cœur isolé* (ICE) [38, 15, 53] spécifique aux atomes à plusieurs électrons actifs et dans lequel le système est initialement dans un état où l'électron externe est dans un état de Rydberg alors que le cœur ionique  $A^+$  est dans un état  $|i\rangle$  donné. On excite le cœur ionique au moyen d'une impulsion laser centrée sur la transition ionique  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ , l'électron externe étant spectateur de la transition.

En exploitant le fait que l'excitation des paquets d'onde est réalisée dans des conditions de champ faible, la partie excitée de la fonction d'onde dépendant du temps s'écrit comme la transformée de Fourier du produit d'une grandeur atomique par la transformée de Fourier du champ électrique décrivant les impulsions laser. Il en résulte que la paramétrisation MQDT de la grandeur atomique conduit à une description MQDT de la partie perturbée de la fonction d'onde dépendant du temps, connue sous le nom de « théorie multivoie du défaut quantique

dépendant du temps» ou *MQDT dépendant du temps* ([106, 52, 124]). L'application de cette méthode MQDT dépendant du temps au cas de l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones constitue le deuxième volet de cette thèse.

## Méthode non-perturbative d'étude de la dynamique d'excitation d'états autoionisants

Les méthodes utilisées pour interpréter les expériences réalisées par l'équipe d'Elliott et par van Leeuwen *et al.* correspondaient à deux situations particulières. Dans la première, on étudiait l'évolution non-perturbative d'atomes ionisés dans une zone d'énergie éloignée des états autoionisants. Dans la seconde, la spécificité de l'évolution dans des conditions de champ faible permettait de traiter l'ionisation en présence d'états autoionisants de largeur plus faible que l'étendue spectrale de l'impulsion laser.

Le traitement par l'approximation de Weisskopf-Wigner repose sur l'hypothèse d'impulsions laser dont la durée  $\tau_p$  est suffisamment longue et l'intensité suffisamment faible pour qu'à la fois  $\tau_p$  et les temps caractéristiques des phénomènes induits par l'interaction atome-champ électromagnétique (oscillation de Rabi, photoionisation,...) soient beaucoup plus longs que l'inverse  $\frac{1}{\Delta}$  de l'échelle caractéristique  $\Delta$  de la variation en énergie des couplages des états discrets avec les continums. La combinaison de la méthode variationnelle de matrice R et de la MQDT permet de calculer les états physiques de diffusion  $|\Psi_{E\alpha}^- \rangle$  des continums atomiques (*modèle couplé*). Les couplages de ces états avec les états discrets varient rapidement avec l'énergie au voisinage des états autoionisants sur une échelle d'énergie  $\Gamma_r$  correspondant à la largeur des résonances présentes dans la zone d'énergie excitée, c'est-à-dire à l'inverse des durées de vie des états autoionisants mis en jeu. Un travail méthodologique était donc nécessaire pour parvenir à calculer, à partir de la description MQDT de la structure atomique, l'évolution des amplitudes de population des états des atomes alcalino-terreux soumis à des impulsions laser courtes, dans des conditions non-perturbatives.

Afin de résoudre ce problème j'ai fait appel à une description de l'évolution du système sous une forme similaire à celle apparaissant dans les calculs d'interaction de configuration [49] dans lesquels l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$  s'écrit comme la somme d'un hamiltonien  $\mathbf{H}_0$  et d'un couplage  $\mathbf{V}$ . Les états propres de l'hamiltonien  $\mathbf{H}_0$  sont de trois sortes. Les états liés  $|n \rangle$  dont l'énergie  $E_n$  est située en dessous du premier seuil d'ionisation correspondent aux états discrets du spectre atomique. Les états liés  $|j \rangle$  dont l'énergie  $E_j$  est située au dessus du premier

seuil d'ionisation correspondent aux états autoionisants. Ces états sont couplés par le couplage  $\mathbf{V}$  aux continus  $| E, \alpha \rangle$  du spectre de  $\mathbf{H}_0$ , ces derniers constituant le troisième type d'états propres de  $\mathbf{H}_0$ . Le couplage  $V_{jE\alpha}$  d'un état discret  $| j \rangle$  avec un continuum  $| E, \alpha \rangle$  varie lentement avec l'énergie  $E$  loin du seuil d'ionisation  $E_\alpha$  de la voie  $\alpha$ , il en résulte que l'on peut appliquer l'approximation de Weisskopf-Wigner à ce *modèle découplé* de l'atome, introduisant ainsi un hamiltonien effectif complexe, non hermitique, construit sur la base des états  $| n \rangle$  et  $| j \rangle$ . Dans la base des états propres  $| p \rangle$  de l'hamiltonien effectif sans champ, l'écriture des équations d'évolution sous l'effet du champ électromagnétique permet de faire apparaître les énergies complexes  $E_p$  des états propres  $| p \rangle$ , leurs couplages dipolaires  $\mathcal{D}_{pn}$  avec les états discrets  $| n \rangle$  et leurs couplages  $\mathcal{V}_{\alpha p}$  avec les continus  $| E, \alpha \rangle$ . L'écriture dans la base des états propres de l'hamiltonien effectif sans champ de l'opérateur déplacement lumineux  $\Sigma(E)$  des états discrets  $| n \rangle$ , de l'opérateur de diffusion physique  $\mathbf{S}(E)$  et de la densité  $d_s(E)$  d'états discrets  $| j \rangle$  dans les continus atomiques montre que les prolongements analytiques de ces grandeurs physiques dans le plan des énergies complexes ont des pôles aux positions complexes  $E_p$ . De plus, les résidus associés à un pôle  $p$  donné permettent de déterminer les couplages dipolaires  $\mathcal{D}_{pn}$  de ce pôle avec les états discrets et les couplages  $\mathcal{V}_{\alpha p}$  dus à l'interaction  $\mathbf{V}$  entre le pôle  $p$  et les continus. L'équivalence entre le modèle couplé et la description découplée permettant d'étudier l'évolution du système atomique est mise à profit pour extraire les énergies complexes  $E_p$  et les paramètres  $\mathcal{D}_{pn}$  et  $\mathcal{V}_{\alpha p}$  des expressions MQDT des trois grandeurs  $\Sigma(E)$ ,  $\mathbf{S}(E)$  et  $d_s(E)$ .

La partie méthodologique concernant le développement à partir du formalisme MQDT et la validation d'une méthode permettant d'étudier l'évolution, dans des conditions non-perturbatives, de l'excitation d'atomes alcalino-terreux soumis à des impulsions courtes constitue le troisième volet de cette thèse.

## Organisation du mémoire

Le **premier chapitre** présente le traitement *semi-classique* de l'interaction d'un système atomique (traité quantiquement) avec un champ électromagnétique dépendant du temps (traité classiquement). On y spécifie d'abord les hypothèses nécessaires à ce traitement semi-classique ainsi que les approximations usuelles, *approximation dipolaire électrique* et *approximation du champ tournant*, utilisées dans le reste de ce mémoire. La suite du chapitre présente des résultats formels concernant l'évolution du système atomique sous l'effet du champ. On y rappelle en

particulier l'expression formelle de la fonction d'onde calculée au premier ordre de la théorie des perturbations lorsque le champ est suffisamment faible pour pouvoir être traité comme une perturbation de l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}}$ . On en déduit l'expression générale du résultat d'une expérience de Ramsey optique à un photon en champ faible. On rappelle aussi, pour un atome initialement dans un état discret, l'expression de la transformée de Laplace de la fonction d'onde permettant d'étudier l'évolution de l'atome soumis à une impulsion laser d'intensité constante dans des conditions de champ fort. On démontre ensuite que l'évolution non perturbative de l'atome sous l'action d'un champ dépendant du temps peut être approximée au moyen d'une procédure de *discrétisation temporelle de l'impulsion* ramenant le calcul de l'évolution à une succession de calculs sur des intervalles de temps, pour chacun desquels l'amplitude du champ est constante.

Le **deuxième chapitre** présente l'approximation de Weisskopf-Wigner, et ses conditions d'application. Cette approximation permet de définir un hamiltonien effectif non-hermitique permettant de décrire l'évolution des états discrets. On discute ensuite de résultats généraux concernant l'approximation adiabatique pour un hamiltonien effectif non-hermitique dépendant du temps ; ceci nous permettra d'interpréter l'expérience de l'équipe d'Elliott. On introduit ensuite le *modèle découplé* de l'atome et on écrit les équations d'évolution sous l'effet du champ électromagnétique dans la base des états propres  $| p \rangle$  de l'hamiltonien effectif sans champ. On donne également l'expression de l'opérateur déplacement lumineux  $\Sigma(E)$  des états discrets  $| n \rangle$ , de l'opérateur de diffusion physique  $\mathbf{S}(E)$  et de la densité d'états discrets  $d_s(E)$  dans les continuuums atomiques.

Le **troisième chapitre** présente la combinaison de la méthode de matrice R et de la MQDT utilisée pour déterminer la structure atomique et les spectres d'ionisation à un photon dans les alcalino-terreux. Afin d'être le plus proche possible du modèle découplé qui privilégie les états discrets  $| j \rangle$ , la MQDT y est présentée dans une formulation qui privilégie les voies fermées dans l'écriture MQDT des observables physiques. Cette formulation [86], appelée *représentation  $\kappa$  de la MQDT*, est complètement équivalente à la présentation usuelle de Seaton [111, 6] qui privilégie les voies ouvertes dans l'écriture. On présente ensuite la paramétrisation MQDT des éléments de matrice du dipôle et des sections efficaces différentielles de photoionisation aussi bien pour des processus d'excitation ICE que pour la photoionisation d'un état profond.

Le début du **quatrième chapitre** présente la paramétrisation MQDT de l'opérateur déplacement lumineux pour les processus ICE et pour la photoionisation d'un état profond. On discute la méthode utilisée pour déterminer les énergies complexes  $E_p$  des pôles à partir de

la paramétrisation MQDT de la densité d'états discrets. De même on montre comment les paramètres  $\mathcal{D}_{pn}$  et  $\mathcal{V}_{\alpha p}$  décrivant la dynamique dans le modèle découplé peuvent être déduits respectivement des résultats MQDT pour l'opérateur déplacement lumineux et de la matrice de diffusion physique. L'introduction d'un nombre fini de pôles dans le modèle permet de développer, en fonction des paramètres  $E_p$ ,  $\mathcal{D}_{pn}$  et  $\mathcal{V}_{\alpha p}$ , les grandeurs spectroscopiques (opérateur déplacement lumineux, dipôles physiques). On étudie la convergence de ces développements en fonction du nombre de pôles introduits. On montre en particulier que la procédure consistant à accélérer la convergence des développements en fonction du nombre de pôles en imposant au développement d'avoir la même valeur que le résultat MQDT à l'énergie d'excitation du laser (c'est-à-dire en prenant un développement de Mittag-Leffler de la quantité à l'énergie d'excitation du laser) revient à prendre en compte les contributions de tous les pôles exclus du calcul, en supposant que l'évolution des amplitudes de population de ces pôles suit de façon adiabatique celle de l'état fondamental. La dernière partie de ce chapitre relie les pôles déterminés à partir du calcul MQDT aux états de Siegert, et présente les bases formelles d'un calcul de matrice R permettant de calculer à partir des paramètres MQDT les différentes observables. L'application de cette méthode pourrait s'avérer nécessaire pour étudier des spectres, lorsque les paramètres MQDT dépendent de l'énergie.

Les résultats concernant l'interprétation de l'expérience de contrôle cohérent réalisée dans le baryum par l'équipe d'Elliott sont présentés dans le **cinquième chapitre**. On étudie en particulier la dynamique d'évolution dans le cadre d'une approximation adiabatique valable dans les conditions de l'expérience et on montre comment prendre en compte les effets de l'émission spontanée, de la distribution spatiale d'intensité dans les laser et de la structure hyperfine.

L'étude des paquets d'onde autoionisants en champ faible et l'interprétation des résultats de l'expérience de van Leeuwen *et al.* dans le cadre de la MQDT dépendant du temps sont présentées dans le **sixième chapitre**. Y figurent aussi des résultats théoriques concernant la dépendance temporelle du flux radial d'électrons recueillis dans une direction donnée par rapport à la direction de polarisation de l'excitation laser et à des distances macroscopiques, dans les paquets d'onde autoionisants créés dans le calcium par une excitation ICE. Pour ces distances macroscopiques on met en évidence des effets de dispersion liés à la propagation du paquet d'onde, effets qui peuvent être contrôlés en utilisant des impulsions présentant un glissement de fréquence.



Le **septième chapitre** est consacré à la méthode étudiant l'évolution du système atomique en introduisant les pôles de résonance. On reprend tout d'abord l'étude menée au chapitre VI pour des paquets d'onde autoionisants dans le calcium excités dans des conditions de champ faible, mais en analysant les contributions des pôles et les effets d'interférence entre pôles différents. La suite du chapitre est consacrée à la présentation de tests de validité de la méthode d'étude de l'évolution basée sur les pôles de résonance. On compare les résultats obtenus par la méthode basée sur les pôles d'une part avec les résultats obtenus par la MQDT dépendant du temps en champ faible, d'autre part avec les résultats obtenus par transformation de Laplace lorsque le champ non-perturbatif est d'amplitude constante. Finalement quelques exemples de calcul de la dynamique des paquets d'onde autoionisants excités dans des conditions non-perturbatives sont analysés.

# Chapitre I

## Traitements semi-classiques des phénomènes dépendant du temps

Le but de ce chapitre est de présenter de manière générale (c'est-à-dire sans spécifier explicitement la structure interne du système matériel) le formalisme et les conditions de validité des approximations usuelles de l'étude des processus cohérents d'interaction entre un *système matériel atomique traité quantiquement* et un *champ électromagnétique traité classiquement*. Ce traitement classique du rayonnement électromagnétique est justifié [93, § XXI-30] lorsque les transferts d'énergie entre l'atome et le rayonnement sont grands par rapport à l'énergie d'un photon émis ou absorbé. Le caractère discontinu de ces transferts est alors négligeable ; c'est une approximation des fortes intensités et des basses fréquences, justifiée lorsque le nombre de photon dans un volume de l'ordre du cube de la longueur d'onde est bien supérieur à un.

Ce formalisme dit « semi-classique » privilégie d'une certaine manière le système matériel par rapport au champ électromagnétique qui est décrit comme un champ extérieur agissant sur ce système. Cette action s'exprime au moyen d'un *hamiltonien d'interaction* qui dépend du champ imposé et qui n'agit que sur les états du système alors que dans le formalisme « complètement » quantique, l'hamiltonien d'interaction affecte aussi les états du champ au moyen des opérateurs de création et de destruction d'un photon dans un mode donné [35, § Appendice 1]. Le formalisme semi-classique est par conséquent bien adapté à l'interprétation des expériences où l'on a un système initialement dans un état déterminé soumis à l'action d'une impulsion laser et où l'on s'intéresse uniquement à l'évolution ultérieure du système sans se préoccuper de celle du champ. Le rayonnement incident est alors considéré comme une source « macroscopique » et on néglige tout phénomène d'absorption ou d'amplification du rayonnement par l'atome. Cette situation est rencontrée dans les expériences récentes de

« contrôle cohérent » que nous essayerons d'interpréter ultérieurement. On s'intéressera plus précisément, dans les systèmes atomiques, à des transitions dipolaires électriques induites par des *impulsions laser* d'une durée allant de *quelques centaines de femtosecondes* à *quelques nanosecondes*, dont les fréquences sont voisines des *fréquences optiques, UV et IR proche*, et dans un *domaine intermédiaire d'intensité* au sens où les champs sont faibles devant le champ intra-atomique mais éventuellement suffisamment forts pour permettre d'observer des effets non-perturbatifs dans l'interaction atome-rayonnement. Les résultats théoriques obtenus dans ce chapitre serviront de base formelle aux chapitres suivants où l'on s'intéressera à un système matériel particulier : les alcalino-terreux.

## I.1 Interaction d'un système de charges avec un champ électromagnétique classique

Nous allons dans un premier temps préciser les hypothèses permettant d'exprimer l'hamiltonien d'interaction entre le système de charges et le champ électromagnétique classique sous la forme dipolaire électrique. Pour ce faire on présentera les grandes lignes du formalisme et les approximations réalisées afin d'obtenir l'hamiltonien de Pauli, puis l'approximation dipolaire. Le but cherché est de préciser explicitement quelles sont les conditions de validité d'un tel traitement et non pas de donner une présentation rigoureuse et exhaustive du formalisme de l'interaction champ-matière pour laquelle on se reportera aux nombreux ouvrages de référence, particulièrement [93, 62, 34, 35].

### I.1.1 Limite non-relativiste : l'hamiltonien de Breit-Pauli

On suppose que l'on a séparé le mouvement des  $N$  électrons d'un système de charges de celui du noyau, les électrons sont alors caractérisés [14, §37] par leur masse réduite  $m$  et leur charge  $-e$ . On s'intéresse à l'évolution *non-relativiste*<sup>1</sup> du système d'électrons (le nombre d'électrons du système est constant), c'est-à-dire que les  $N$  électrons ont des vitesses faibles devant la célérité  $c$  de la lumière dans le vide, et qu'ils interagissent avec des *photons non-relativistes*, c'est-à-dire ayant une énergie petite devant l'énergie de masse  $mc^2$  des électrons. L'expression de la limite non-relativiste de l'équation de Dirac [93, § XXI-29] permet d'obtenir un hamiltonien

---

<sup>1</sup>On emploiera la dénomination classique par opposition à quantique et non pas vis à vis du caractère relativiste.

effectif pour l'évolution d'un système d'électrons dans le champ d'un ou plusieurs noyaux et interagissant avec le champ électromagnétique classique extérieur<sup>2</sup>.

L'ordre le plus bas (en fonction de la variable  $\frac{1}{c^2}$ ) correspond simplement à l'énergie de masse  $Nmc^2$  des  $N$  électrons.

Si on écrit le champ dans la *jauge de Coulomb* définie par  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$  [35, Appendice 3], le potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est purement transverse et le potentiel scalaire  $U(\vec{r}, t)$  coïncide avec le potentiel de Coulomb associé à la distribution de charges. Le terme d'ordre suivant appelé *hamiltonien de Pauli* s'écrit alors

$$\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} \left[ \vec{p}_{\alpha} + \vec{A}_e(\vec{r}_{\alpha}) \right]^2 + \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{g_{\alpha}}{2} \vec{s}_{\alpha} \cdot \vec{B}(\vec{r}_{\alpha}) + U(\vec{r}_{\alpha}) \right] \quad (\text{I.1})$$

en unités atomiques, où  $g_{\alpha} \simeq 2$  est le facteur gyromagnétique de l'électron,  $\vec{r}_{\alpha}$ ,  $\vec{s}_{\alpha}$  et  $\vec{p}_{\alpha}$  sont respectivement les opérateurs de position, de spin et d'impulsion associés à l'électron  $\alpha$ .  $\vec{A}_e(\vec{r}_{\alpha})$  et  $\vec{B}(\vec{r}_{\alpha})$  sont respectivement le potentiel vecteur transverse et le champ magnétique. Finalement le terme<sup>3</sup>  $U(\vec{r}_{\alpha})$  est la somme de l'énergie coulombienne d'interaction des électrons avec le ou les noyaux et de l'énergie coulombienne

$$\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{2} \frac{1}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|} \quad (\text{I.2})$$

de répulsion des électrons entre eux. Le développement à l'ordre suivant [93, § XX-34] ferait apparaître les premières corrections relativistes d'ordre  $\alpha^2$  ( $\alpha$  est la constante de structure fine, voir A.1), c'est-à-dire l'interaction spin-orbite, le terme de Darwin et le terme de variation de la masse avec la vitesse pour un système à un électron soumis à un potentiel électrostatique central. Pour un système à deux électrons, la limite non-relativiste de l'équation de Breit-Dirac [14, eq. 39.14] permet d'obtenir les corrections d'ordre  $\alpha^2$  à l'interaction électrostatique instantanée I.2 entre deux électrons. Ces corrections sont données par les opérateurs d'interaction à deux particules tenant compte des corrections radiatives par échange de photons virtuels entre les électrons : le terme de Darwin ( $\sim \delta(r_{\alpha} - r_{\beta})$ ), l'interaction à deux particules spin-orbite, les interactions spin-autre orbite, orbite-orbite, spin-spin et spin-spin contact.

En développant le terme d'énergie cinétique des électrons et en utilisant le fait que le potentiel vecteur commute avec l'opérateur impulsion, l'hamiltonien de Pauli I.1 se réécrit comme

<sup>2</sup>Une présentation similaire avec un champ électromagnétique quantifié utilise la limite non-relativiste de l'hamiltonien quantique relativiste en jauge de Coulomb [34, §B<sub>V</sub>], sauf mention contraire on omet ici et dans la suite le champ quantifié.

<sup>3</sup>On ne tient pas compte dans  $U$  de l'énergie coulombienne propre des électrons qui s'exprime dans l'espace réciproque comme une quantité infinie à moins qu'une coupure ne soit introduite dans l'intégrale sur  $k$  [34, §I.B.5].

la somme de l'hamiltonien du système sans champ (auquel il faudrait ajouter les corrections relativistes afin de représenter correctement la structure atomique)

$$\sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2} + U(\vec{r}_{\alpha}) \quad (\text{I.3})$$

et d'un hamiltonien  $\mathbf{H}_{\mathbf{I}}$  d'interaction avec le champ extérieur

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mathbf{I}} &= \mathbf{H}_{\mathbf{I1}} + \mathbf{H}_{\mathbf{I2}} + \mathbf{H}_{\mathbf{I1}}^{\mathbf{S}} \\ &= \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{A}_e(\vec{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} \left( \vec{A}_e(\vec{r}_{\alpha}) \right)^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{g_{\alpha}}{2} \vec{s}_{\alpha} \cdot \vec{B}(\vec{r}_{\alpha}). \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

Le terme  $\mathbf{H}_{\mathbf{I1}}^{\mathbf{S}}$  de l'hamiltonien d'interaction  $\mathbf{H}_{\mathbf{I}}$  traduit l'interaction du champ magnétique avec le moment magnétique de spin des électrons. Il apparaît naturellement dans la limite non-relativiste de la théorie de Dirac, alors qu'il aurait fallu l'introduire de manière *ad hoc* [34, § III.D] dans une théorie obtenue par quantification canonique de la formulation lagrangienne classique en jauge de Coulomb. En présence de champ magnétique  $\vec{B}$  uniforme les deux termes  $\mathbf{H}_{\mathbf{I1}} + \mathbf{H}_{\mathbf{I1}}^{\mathbf{S}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \left( \vec{\ell}_{\alpha} + 2 \vec{s}_{\alpha} \right) \cdot \vec{B}$  constituent l'hamiltonien paramagnétique [33, § D<sub>VII</sub>] associé à l'énergie de couplage entre le moment magnétique permanent de l'atome et le champ magnétique  $\vec{B}$ . Le terme  $\mathbf{H}_{\mathbf{I2}}$  quadratique en champ correspond à l'énergie cinétique de vibration associée à l'oscillation forcée des électrons dans le champ transverse. En présence de champ magnétique  $\vec{B}$  uniforme,  $\mathbf{H}_{\mathbf{I2}}$  peut s'écrire  $\mathbf{H}_{\mathbf{I2}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{8} \vec{r}_{\alpha\perp}^2 \vec{B}^2$  avec  $\vec{r}_{\alpha\perp}$  la projection sur le plan perpendiculaire à  $\vec{B}$  de  $\vec{r}_{\alpha}$ .  $\mathbf{H}_{\mathbf{I2}}$  représente l'hamiltonien diamagnétique [33, § D<sub>VII</sub>], il est associé à l'énergie de couplage entre le moment magnétique induit dans l'atome par le champ magnétique  $\vec{B}$ , et ce même champ  $\vec{B}$ .

## I.1.2 Champ quantifié

Afin de tenir compte du phénomène d'émission spontanée lorsque la durée des processus étudiés n'est pas petite devant la durée de vie radiative des états mis en jeu, il faut tenir compte simultanément du **champ extérieur classique** et des **modes quantifiés du champ**.

En jauge de Coulomb, on sépare le champ transverse en deux contributions, celle des modes quantifiés du champ (pour laquelle on utilise l'indice  $\perp$ ) et celle due au champ extérieur traité classiquement<sup>4</sup> (auquel on associe l'indice  $e$ ). L'hamiltonien d'évolution du système matériel et du champ transverse en présence du champ extérieur s'écrit alors comme la somme de

<sup>4</sup>On trouvera dans [35, Ex.17] l'équivalence du traitement complètement quantique de l'interaction champ-particule lorsque le champ est dans un état cohérent avec le traitement semi-classique correspondant à cet état cohérent auquel on ajoute l'interaction avec le champ quantifié initialement dans un état vide.

l'hamiltonien associé à l'interaction du système matériel et du champ quantifié [35, § Appendice 3, eq. 40] auquel s'ajoute les termes d'interaction entre l'atome et le champ extérieur

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_I^e = & \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{p}_\alpha \cdot \vec{A}_e(\mathbf{r}_\alpha, t) + \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} \left( \vec{A}_e(\mathbf{r}_\alpha, t) \right)^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{g_\alpha}{2} \mathbf{s}_\alpha \cdot \vec{B}_e(\mathbf{r}_\alpha, t) \\ & + \sum_{\alpha=1}^N \vec{A}_e(\mathbf{r}_\alpha, t) \cdot \vec{A}_\perp(\mathbf{r}_\alpha). \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

Le dernier terme de cet hamiltonien d'interaction, qui fait intervenir à la fois le champ quantifié et le champ extérieur correspond aux transitions Raman spontanées. Étant entendu que l'on ne s'intéressera pas à ces phénomènes, on négligera l'effet de ce terme par la suite. On a alors séparé l'évolution due au champ extérieur de l'évolution libre du système.

Le formalisme quantique de la matrice densité [33, § E<sub>III</sub>] est bien adapté lorsqu'on s'intéresse seulement à l'évolution de l'atome et pas aux corrélations apparaissant entre l'atome et le champ quantifié. Les effets du couplage de l'atome avec le champ quantifié sont pris en compte en introduisant des termes de relaxation dans les équations d'évolution [35, § IV] traduisant les phénomènes d'émission spontanée. Dans l'approximation des vitesses de variation indépendantes [35, § V.A.2], il est possible d'ajouter indépendamment les vitesses de variation de la matrice densité associées aux couplages de l'atome avec le champ extérieur et avec le champ quantifié, on obtient ainsi les *équations de Bloch optiques*. Cette approximation demeure valable tant que les fréquences caractéristiques des phénomènes induits par le champ extérieur (fréquences de Rabi, inverses des taux d'ionisation) restent faibles devant les fréquences des photons émis spontanément.

Nous reviendrons sur les équations de Bloch optiques dans le chapitre V lorsque nous étudierons une expérience dans laquelle les durées des impulsions laser sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, c'est-à-dire de l'ordre des durées de vie radiatives.

### I.1.3 Hamiltonien dipolaire électrique

Afin de réexprimer les termes d'interaction avec le champ électromagnétique extérieur du système S de charges dont le centre de gravité est situé en  $\vec{r}_S$  sous une forme plus suggestive, il est pratique de réécrire le potentiel vecteur champ extérieur dans la jauge de Göppert-Mayer [62, § II.3 et 4] et [34, § IV.B.3]. Le passage dans la nouvelle représentation s'effectue au moyen de la transformation unitaire

$$\mathbf{T}(t) = \exp \left\{ +i \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{r}_\alpha - \vec{r}_S) \cdot \vec{A}_e(\vec{r}_S, t) \right\} \quad (\text{I.6})$$

qui a pour effet [34, § A<sub>IV</sub>.1] de transformer le potentiel vecteur  $\vec{\mathbf{A}}_e(\vec{\mathbf{r}}_\alpha, t)$  dans l'hamiltonien d'interaction en  $\vec{\mathbf{A}}_e(\vec{\mathbf{r}}_\alpha, t) - \vec{\mathbf{A}}_e(\vec{r}_S, t)$  qui s'annule en  $\vec{\mathbf{r}}_\alpha = \vec{r}_S$ . Comme cette transformation correspond à un changement de jauge elle laisse évidemment le champ magnétique et donc le terme de couplage avec le moment magnétique de spin inchangés. Elle fait de plus apparaître l'hamiltonien d'interaction avec le champ sous la forme d'interaction dipolaire électrique écrit dans la jauge longueur

$$\mathbf{H}_{\text{dip}}^\ell = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\mathbf{E}}_e(\vec{r}_S, t) \quad (\text{I.7})$$

où

$$\vec{\mathbf{d}} = -\sum_{\alpha} (\vec{\mathbf{r}}_\alpha - \vec{r}_S) \quad (\text{I.8})$$

est l'opérateur moment dipolaire électrique du système.

Pour un champ extérieur du domaine optique ou de l'ultraviolet proche, la longueur d'onde  $\lambda$  est supérieure à la centaine de nanomètres, elle est alors très grande devant l'extension spatiale (quelques nanomètres) des états atomiques peu excités<sup>5</sup>. Il est alors légitime de faire l'*approximation des grandes longueurs d'onde*, c'est-à-dire de considérer  $\frac{a_0}{\lambda} \ll 1$ , ce qui conduit à ne conserver dans l'hamiltonien d'interaction que les ordres les plus bas en fonction de  $\frac{a_0}{\lambda}$ . Le terme d'ordre le plus bas est le terme dipolaire électrique  $\mathbf{H}_{\text{dip}}$ , à l'ordre suivant on fait alors apparaître les couplages dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique [32, § A<sub>XIII</sub>] qui peuvent jouer un rôle important lorsque pour des raisons de symétrie l'élément de matrice dipolaire électrique entre deux états est nul [62, § II.5].

Par opposition à l'expression I.7, l'hamiltonien d'interaction

$$\mathbf{H}_{\text{dip}}^v = \sum_{\alpha} \vec{\mathbf{p}}_\alpha \cdot \vec{\mathbf{A}}_e(\vec{r}_S, t) \quad (\text{I.9})$$

apparaissant à l'approximation des grandes longueurs d'onde dans l'équation I.5 est appelé hamiltonien dipolaire électrique dans la jauge « vitesse ».

Il existe une troisième forme de l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique obtenu, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, en effectuant la transformation de Henneberger ([34, § IV.B.4], [57]). On introduit une translation dans l'espace des positions des électrons

$$\vec{r}_\alpha \rightarrow \vec{R}_\alpha = \vec{r}_\alpha + \vec{\mathcal{X}}_\alpha(t) \quad (\text{I.10})$$

où  $\vec{\mathcal{X}}_\alpha(t)$  est solution de l'équation  $\frac{d^2 \vec{\mathcal{X}}_\alpha(t)}{dt^2} = -\vec{\mathbf{E}}_e(\vec{r}_S, t)$  traduisant l'oscillation d'un électron libre dans le champ électrique externe. L'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique sous la

<sup>5</sup>Pour l'atome d'hydrogène, l'extension spatiale des états discrets est de l'ordre de  $n^2 a_0$  où  $n$  est le nombre quantique principal et  $a_0 \simeq 0,53 \times 10^{-10}$  m est le rayon de Bohr, elle est donc de 20 nm pour  $n = 20$  (voir tableau A.3).

forme accélération est alors

$$\mathbf{H}_{\text{dip}}^{\text{a}} = \sum_{\alpha} \left( V(\vec{r}_{\alpha}^{\rightarrow} + \vec{\mathcal{X}}_{\alpha}^{\rightarrow}(t)) - V(\vec{r}_{\alpha}^{\rightarrow}) + \frac{1}{2} \frac{d\vec{\mathcal{X}}_{\alpha}^{\rightarrow}(t)^2}{dt} \right). \quad (\text{I.11})$$

Les trois formes vitesse, longueur et accélération sont équivalentes ([34, § B<sub>IV</sub> et E<sub>IV</sub>]).

La forme longueur est la mieux adaptée à la région proche du cœur atomique ( $\max(|\vec{r}_{\alpha}^{\rightarrow}|) \rightarrow 0$ ) car elle peut alors être traitée comme une perturbation. La forme accélération tendant vers 0 à grande distance est utilisée dans l'étude des états de Rydberg très excités ou pour les états du continuum. Le caractère d'interaction à « courte portée » de  $\mathbf{H}_{\text{dip}}^{\text{a}}$  a permis à Giusti-Suzor et Zoller [57] de traiter l'interaction entre états de Rydberg et un champ laser intense comme un problème de diffusion dans lequel la matrice radiative de réaction couple des voies de fragmentation de type coulombien.

Cormier et Lambropoulos [39] ont montré que l'expression  $\mathbf{H}_{\text{dip}}^{\text{v}}$  est mieux adaptée à la résolution non perturbative de l'équation de Schrödinger dépendant du temps en présence de champ laser intense, car en jauge vitesse, l'impulsion  $\vec{p}_{\alpha}^{\rightarrow}$  de l'électron  $\alpha$  devient une quantité lentement variable puisqu'on a soustrait le moment associé à un électron libre oscillant dans le champ électromagnétique.

Par la suite nous nous limiterons au cas de l'*approximation dipolaire électrique* où seules les transitions dipolaires électriques jouent un rôle dans la dynamique du système, on ne conserve alors dans l'hamiltonien d'interaction que le terme dipolaire électrique  $\mathbf{H}_{\text{dip}}^{\ell}$  dans la jauge longueur. Pour un champ polarisé<sup>6</sup>

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{r}_{\text{S}}^{\rightarrow}, t) = E(\vec{r}_{\text{S}}^{\rightarrow}, t) \vec{\epsilon}_q^{\rightarrow} + \text{c.c.} \quad (\text{I.12})$$

de polarisation  $\vec{\epsilon}_q^{\rightarrow}$ , on définit l'opérateur<sup>7</sup>

$$\mathbf{D} = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\epsilon}_q^{\rightarrow}. \quad (\text{I.13})$$

On peut alors réécrire le couplage dipolaire

$$\mathbf{H}_{\text{dip}}^{\ell}(t) = \mathbf{D} E(\vec{r}_{\text{S}}^{\rightarrow}, t) + \text{h.c.}, \quad (\text{I.14})$$

sous le forme du produit de l'opérateur  $\mathbf{D}$  qui ne dépend que du système matériel et de la polarisation du champ incident par l'amplitude scalaire et dépendant du temps  $E(\vec{r}_{\text{S}}^{\rightarrow}, t)$  du champ électromagnétique en  $\vec{r}_{\text{S}}^{\rightarrow}$ .

<sup>6</sup>L'expression c.c. signifie l'expression complexe conjugué de l'expression précédente.

<sup>7</sup>L'expression h.c. signifie l'hermitique conjugué de l'expression précédente.



Les méthodes appliquées dans la suite se généraliseraient facilement à la dynamique imposée par des transitions dipolaires magnétiques, ou tout autre processus dont l'hamiltonien d'interaction s'exprime sous la forme du produit d'un opérateur agissant sur les états du système par une amplitude scalaire du champ.

Finalement dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, l'interaction du système S centré en  $\vec{r}_S$  avec le champ électromagnétique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  de polarisation  $\vec{e}_q$  est décrite par l'hamiltonien dépendant du temps

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_{\text{at}} + \mathbf{V}(t) \quad (\text{I.15})$$

avec  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  l'hamiltonien du système matériel sans champ extérieur (auquel on ajoute éventuellement les termes dus au champ quantifié si l'on doit tenir compte de l'émission spontanée) et  $\mathbf{V}(t) = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{E}(\vec{r}_S, t) = \mathbf{D} E(\vec{r}_S, t) + \text{h.c.}$  l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique.

### I.1.4 Approximation du champ tournant

Avant de nous intéresser aux expressions de l'opérateur d'évolution, nous allons introduire une approximation couramment utilisée dans l'étude des phénomènes résonnants ou quasi-résonnants : *l'approximation du champ tournant* [2, 31]. Remarquons tout d'abord que la dénomination pour des fréquences optiques de l'approximation discutée ici n'est pas unique, qu'elle est appelée « approximation séculaire » par C. Cohen-Tannoudji *et al.* dans [32, § C<sub>XIII</sub>] et [31], alors que G. Grynberg, A. Aspect et C. Fabre remarquent qu'il serait plus approprié de l'appeler « approximation quasi-résonnante » dans [62, § 1.4]. On conservera par la suite l'appellation d'approximation du champ tournant (en anglais on parle de « Rotating Wave Approximation » [2]).

#### I.1.4.a Transitions quasi-résonnantes entre états discrets

On considère ici un système dont l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  comporte uniquement un spectre discret à deux niveaux constitué par les états propres  $|k\rangle$  et  $|n\rangle$  respectivement avec l'énergie  $E_k$  et  $E_n$ . La procédure se généralise facilement à un spectre présentant plus de 2 états discrets ou en présence d'un spectre continu en ajoutant les continus à la base des états du système. La description du système dans le formalisme vecteur d'état suppose que l'on puisse négliger l'émission spontanée, c'est-à-dire que l'évolution est étudiée sur des temps très inférieurs aux durées de vie radiatives des états mis en jeu. Lorsque l'on réécrit l'amplitude du

champ incident<sup>8</sup>

$$\mathbf{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) = \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i\omega_1 t} \quad (\text{I.16})$$

comme le produit de  $e^{-i\omega_1 t}$  par une amplitude complexe  $\mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t)$  lentement variable par rapport à la période optique  $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$  du laser, la projection de l'équation de Schrödinger dépendant du temps associée à l'hamiltonien I.15 sur une base  $\{|k\rangle, |n\rangle\}$  s'écrit

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} \langle n | \Psi(t) \rangle = E_n \langle n | \Psi(t) \rangle + \langle n | \mathbf{D} | k \rangle \langle k | \Psi(t) \rangle \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i\omega_1 t} + \text{h.c.} \\ i \frac{d}{dt} \langle k | \Psi(t) \rangle = E_k \langle k | \Psi(t) \rangle + \langle k | \mathbf{D} | n \rangle \langle n | \Psi(t) \rangle \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i\omega_1 t} + \text{h.c.} \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

En définissant

$$b_n(t) = \langle n | \Psi(t) \rangle e^{iE_n t} \text{ et } b_k(t) = \langle k | \Psi(t) \rangle e^{iE_k t} \quad (\text{I.18})$$

et les pulsations de Bohr

$$\omega_{nk} = E_n - E_k \text{ et } \omega_{kn} = E_k - E_n, \quad (\text{I.19})$$

on obtient alors

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} b_n(t) = \langle n | \mathbf{D} | k \rangle b_k(t) \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i(\omega_1 - \omega_{nk}) t} + \langle n | \mathbf{D}^\dagger | k \rangle b_k(t) \mathcal{E}^*(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{i(\omega_1 + \omega_{nk}) t} \\ i \frac{d}{dt} b_k(t) = \langle k | \mathbf{D} | n \rangle b_n(t) \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i(\omega_1 + \omega_{nk}) t} + \langle k | \mathbf{D}^\dagger | n \rangle b_n(t) \mathcal{E}^*(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{i(\omega_1 - \omega_{nk}) t}. \end{cases} \quad (\text{I.20})$$

Si la transition  $k \rightarrow n$  est résonnante ou quasi-résonnante, on a  $|\omega_1 - \omega_{nk}| \ll \omega_1$ , il est alors possible de négliger dans l'équation I.20 les termes *anti-résonnants* correspondant aux exponentielles oscillant à la pulsation  $\omega_1 + \omega_{nk} \simeq 2\omega_1$  devant les termes *résonnants* oscillant à la pulsation  $\omega_1 - \omega_{nk}$ . Physiquement, négliger ces termes anti-résonnants revient à ne pas tenir compte des processus où l'on passe de l'état  $|k\rangle$  ( $|n\rangle$ ) à l'état  $|n\rangle$  ( $|k\rangle$ ) d'énergie supérieure (inférieure) par émission (absorption) d'un photon [35, §VI.B.3.b]. Cette approximation n'a de sens que si il est légitime, en plus de la condition de quasi-résonance, de négliger la moyenne sur un temps voisin de la période optique du terme  $\langle n | \mathbf{D}^\dagger | k \rangle b_k(t) \mathcal{E}^*(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{i(\omega_1 + \omega_{nk}) t}$ . Il est donc nécessaire que l'amplitude de population  $b_k(t)$  de l'état  $|k\rangle$  et l'enveloppe lentement variable du champ  $\mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t)$  varient lentement par rapport à la période optique  $T_1$ .

Pour résumer, dans le cas d'un champ dépendant du temps, l'approximation du champ tournant consistant à négliger les termes anti-résonnants dans l'équation d'évolution nécessite trois hypothèses :

<sup>8</sup>Avec l'équation I.12 on voit bien que le champ est une quantité réelle.

- la condition de quasi-résonance,  $|\omega_1 - \omega_{nk}| \ll \omega_1$  ;
- la condition de champ pas trop intense, au sens où le champ induit sur le système une dynamique (typiquement caractérisée par une pulsation de Rabi) lente par rapport à la pulsation optique ;
- la condition d'enveloppe lentement variable du champ,  $\mathcal{E}(\vec{r}_S, t)$  doit varier lentement par rapport à la période optique  $\frac{2\pi}{\omega_1}$ .

Alors l'équation d'évolution dans l'approximation du champ tournant s'écrit

$$\begin{cases} i \frac{d}{dt} b_n(t) = \langle n | \mathbf{D} | k \rangle b_k(t) \mathcal{E}(\vec{r}_S, t) e^{-i(\omega_1 - \omega_{nk})t} \\ i \frac{d}{dt} b_k(t) = \langle k | \mathbf{D}^\dagger | n \rangle b_n(t) \mathcal{E}^*(\vec{r}_S, t) e^{i(\omega_1 - \omega_{nk})t}. \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

Dans le domaine optique pour des transitions entre états discrets, l'approximation du champ tournant permet de prendre en compte les déplacements lumineux dus aux rayonnements quasi-résonnants [31], mais néglige les déplacements dits de Bloch-Siegert des positions des résonances provenant des termes anti-résonnants négligés [35, §A<sub>VI</sub>.4.b]. Ces déplacements sont négligeables tant que les pulsations de Rabi sont faibles comparées à l'écart des niveaux qui est de l'ordre des énergies des photons optiques, ce qui reste une bonne approximation jusqu'à des intensités de l'ordre de  $I \simeq 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ .

#### I.1.4.b Transitions entre états discrets et continus

Javanainen [72] a analysé les conditions de validité de l'approximation du champ tournant pour des transitions induites par laser entre états liés et continus. Il a montré que cette approximation est valable tant que les taux d'ionisation proportionnels à l'intensité lumineuse  $I \sim |\vec{E}|^2$  sont faibles devant la pulsation optique  $\omega_1$ .

#### I.1.4.c Écarts à l'approximation du champ tournant

Les écarts à l'approximation du champ tournant ont d'abord été étudiés dans le domaine des radiofréquences pour des transitions quasi-résonnantes dipolaires magnétiques entre états discrets, où les termes anti-résonnants produisent un déplacement des positions des résonances dit « déplacement de Bloch-Siegert » [35, §A<sub>VI</sub>]. Dans le domaine optique, les intensités  $I \sim |\vec{E}|^2$  lumineuses nécessaires ( $I \simeq 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ ) afin d'avoir des pulsations de Rabi voisines des pulsations optiques sont telles que de nombreux phénomènes (ionisation, transitions multiphotoniques...) se manifestent de manière concomitante lorsque l'approximation du champ tournant cesse d'être valable.

La méthode de Floquet introduite par Shirley [116], dont le formalisme mathématique a été précisé par Samba [108] permet d'étudier des situations dans lesquelles l'approximation du champ tournant n'est pas valable. Elle a été initialement développée pour traiter semi-classiquement l'interaction entre des états discrets et un champ électromagnétique périodique en temps, donc d'amplitude constante. On écrit  $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_{\text{at}} + \mathbf{V}(t)$  l'hamiltonien dépendant du temps avec le potentiel d'interaction  $\mathbf{V}(t)$   $T$ -périodique, alors en appelant  $\mathcal{T}$  l'espace de Hilbert des fonctions  $T$ -périodiques de carré sommable muni de la base  $\{|n\rangle \leftrightarrow e^{-in\omega t}/n \in \mathbb{Z}\}$  avec  $\omega = \frac{2\pi}{T}$  et  $\mathcal{R}$  l'espace de Hilbert des états du système sans champ muni de la base des états  $|\alpha\rangle$ , la méthode de Floquet consiste à définir un nouvel espace de Hilbert  $\mathcal{K} = \mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$  défini comme produit tensoriel des espaces de Hilbert  $\mathcal{R}$  et  $\mathcal{T}$ . On appelle *états de Floquet* les états de la base canonique  $|\alpha, n\rangle = |\alpha\rangle \otimes |n\rangle$  de ce nouvel espace et *hamiltonien de Floquet* l'hamiltonien

$$\mathbf{H}_{\mathbf{F}} = \mathbf{H}(t) - i\frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{I.22})$$

agissant sur  $\mathcal{K}$ . Les états propres et les valeurs propres de l'hamiltonien de Floquet sont respectivement appelés «steady states» et *quasi-énergies*. Ils permettent de décrire l'évolution temporelle du système au moyen des méthodes utilisées pour les hamiltoniens indépendants du temps [116, eq. 13]. Ce formalisme a été étendu à l'étude d'impulsions laser façonnées en amplitude et en phase dans le cadre de l'hypothèse d'une évolution adiabatique suivant la variation de l'enveloppe de l'impulsion laser [20, 43], puis par rapport à la lente variation de la fréquence instantanée dans un laser avec glissement de fréquence [63]. Récemment, S. Guérin *et al.* [65] ont présenté une discussion détaillée comparant l'approximation du champ tournant, la théorie de Floquet, les modèles semi-classiques et la méthode de l'atome habillé [35, § VI.B]. Puis ils ont étudié [64] théoriquement, au moyen de la théorie de Floquet, l'influence des corrections à l'approximation du champ tournant dans le domaine UV proche sur la dynamique des processus de passage adiabatique Raman stimulé pour des modèles comportant quelques niveaux discrets.

Dans les chapitres suivants, nous nous intéresserons à des situations expérimentales où les champs sont à la fois suffisamment faibles et les impulsions suffisamment longues pour que l'approximation du champ tournant soit raisonnablement valable.

#### I.1.4.d Passage au référentiel tournant

Supposons que les états propres de  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  soient constitués de deux sous-ensembles supplémentaires  $\{|n\rangle\}$  et  $\{|j\rangle\}$  avec  $E_n \leq E_j$ , et que la perturbation  $\mathbf{V}(t) = \mathbf{D} \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}) e^{-i\omega_1 t} + \text{h.c.}$  ne couple que les états de type  $|n\rangle$  et  $|j\rangle$ , et ce de façon quasi-résonnante ( $E_j \simeq E_n + \omega_1$ ).

L'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit

$$i \frac{d}{dt} \langle n | \Psi(t) \rangle = E_n \langle n | \Psi(t) \rangle + \sum_j [\langle n | \mathbf{D} | j \rangle \langle j | \Psi(t) \rangle \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i\omega_1 t} + \text{h.c.}] \quad (\text{I.23a})$$

$$i \frac{d}{dt} \langle j | \Psi(t) \rangle = E_j \langle j | \Psi(t) \rangle + \sum_n [\langle j | \mathbf{D} | n \rangle \langle n | \Psi(t) \rangle \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) e^{-i\omega_1 t} + \text{h.c.}] . \quad (\text{I.23b})$$

On pose

$$b_n(t) = \langle n | \Psi(t) \rangle e^{-i\omega_1 t} \text{ et } b_j(t) = \langle j | \Psi(t) \rangle , \quad (\text{I.24})$$

et on introduit l'approximation du champ tournant qui consiste à ne garder que les termes exponentiels lentement variables. On obtient alors le système

$$i \frac{d b_n(t)}{dt} = (E_n + \omega_1) b_n(t) + \mathcal{E}^*(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) \sum_j \langle n | \mathbf{D}^\dagger | j \rangle b_j(t), \quad (\text{I.25a})$$

$$i \frac{d b_j(t)}{dt} = E_j b_j(t) + \mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t) \sum_n \langle j | \mathbf{D} | n \rangle b_n(t). \quad (\text{I.25b})$$

Dans cette *transformation de phase*<sup>9</sup> associée à l'approximation du champ tournant, appelée aussi *passage au référentiel tournant* [35, § A.3], [2, § 2.4], les équations d'évolution sont similaires à celles obtenues pour un hamiltonien dont la seule dépendance temporelle est due à l'enveloppe  $\mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t)$ .

On étudiera dans la section I.4 le cas général de résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour un couplage  $\mathbf{V}(t)$  non sinusoïdal en insistant plus particulièrement sur les méthodes de discrétisation temporelle où la lente variation temporelle de l'enveloppe  $\mathcal{E}(\vec{r}_S^{\rightarrow}, t)$  s'avèrera cruciale afin d'économiser le temps de calcul.

## I.2 Opérateur d'évolution

### I.2.1 Définition de l'opérateur d'évolution

Une fois l'approximation dipolaire électrique réalisée, l'équation de Schrödinger dépendant du temps traduisant l'évolution du système sous l'action de l'Hamiltonien I.15 s'écrit en représentation de Schrödinger sous la forme

$$i \frac{\partial | \Psi \rangle}{\partial t} = (\mathbf{H}_{\text{at}} + \mathbf{V}(t)) | \Psi \rangle \quad (\text{I.26})$$

<sup>9</sup>Cette transformation est équivalente à écrire les équations d'évolution dans la base de Floquet à l'approximation du champ tournant.

pouvant être traitée par la théorie des perturbations. L'évolution de la fonction d'onde  $|\Psi(t)\rangle$  du système entre un instant initial  $t_0$  et un instant ultérieur  $t$  s'obtient formellement à partir de l'opérateur d'évolution  $\mathbf{U}(t, t_0)$  défini par la relation [33, § F<sub>III</sub>]

$$|\Psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle, \quad (\text{I.27})$$

avec la condition initiale

$$\mathbf{U}(t_0, t_0) = \mathbf{1}. \quad (\text{I.28})$$

En reportant cette équation dans l'équation d'évolution I.26, on obtient l'équation d'évolution de l'opérateur  $\mathbf{U}(t, t_0)$  sous la forme

$$i \frac{\partial \mathbf{U}(t, t_0)}{\partial t} = (\mathbf{H}_{\text{at}} + \mathbf{V}(t)) \mathbf{U}(t, t_0). \quad (\text{I.29})$$

Cette équation va nous permettre de mettre en évidence un développement perturbatif de l'opérateur d'évolution du système.

## I.2.2 Développement de Born de l'opérateur d'évolution

L'intégration formelle de l'équation I.29 avec la condition initiale I.28 conduit à l'équation implicite

$$\mathbf{U}(t, t_0) = e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t-t_0)} + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t-t')} \mathbf{V}(t') \mathbf{U}(t', t_0). \quad (\text{I.30})$$

L'itération successive de cette équation conduit au développement de Born de l'opérateur d'évolution pour une perturbation explicitement dépendant du temps

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{U}^{(n)}(t, t_0), \quad (\text{I.31})$$

avec

$$\mathbf{U}^{(0)}(t, t_0) = e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t-t_0)} \quad (\text{I.32})$$

et avec le terme d'ordre  $n$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(n)}(t, t_0) = & \left(\frac{1}{i}\right)^n \int_{t \geq t_n \geq \dots \geq t_1 \geq t_0} \dots \int dt_n \dots dt_1 [e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t-t_n)} \mathbf{V}(t_n) e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t_n-t_{n-1})} \mathbf{V}(t_{n-1}) \dots \\ & \dots e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t_2-t_1)} \mathbf{V}(t_1) e^{-i \mathbf{H}_{\text{at}} (t_1-t_0)}]. \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

qui s'interprète comme la somme sur tout les chemins temporels possibles entre l'instant initial  $t_0$  et l'instant final  $t$  ayant exactement  $n + 1$  opérateurs d'évolution non perturbés séparés par  $n$  transitions dues au potentiel  $\mathbf{V}(t)$ .

## I.3 Dépendance temporelle de la fonction d'onde

### I.3.1 Champ faible

Nous allons d'abord obtenir l'expression générale<sup>10</sup> de la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations lorsque l'on excite un atome par une ou plusieurs impulsions laser dans des conditions de champ faible, créant ainsi un paquet d'onde. Cette expression nous permettra de déduire l'expression du résultat d'une mesure réalisée sur ce paquet d'onde et ainsi de dégager certaines propriétés générales des résultats obtenus par des mesures en champ faible ainsi que dans les expériences de Ramsey optique [100, 101, 73].

#### I.3.1.a Fonction d'onde perturbée au premier ordre

Partant à l'instant  $t_0$  d'un état propre  $|g\rangle$  d'énergie  $E_g$ , en ne conservant que les deux premiers termes dans le développement de Born I.33 et en écrivant  $\mathbf{V}(t) = \mathbf{D} E(t)$  avec l'amplitude instantanée complexe  $E(t)$  du champ<sup>11</sup> donné par l'équation I.16, on obtient la fonction d'onde

$$|\Psi(t)\rangle \simeq \left( e^{-i\mathbf{H}_{\text{at}}(t-t_0)} + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\mathbf{H}_{\text{at}}(t-t')} \mathbf{D} E(t') e^{-i\mathbf{H}_{\text{at}}(t'-t_0)} \right) |g\rangle \quad (\text{I.34a})$$

$$= e^{-iE_g(t-t_0)} \left( |g\rangle + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' E(t') e^{-i(\mathbf{H}_{\text{at}}-E_g)(t-t')} \mathbf{D} |g\rangle \right) \quad (\text{I.34b})$$

$$= e^{-iE_g(t-t_0)} \left( |g\rangle + \frac{1}{i} \int_0^{t-t_0} d\tau E(t-\tau) e^{-i(\mathbf{H}_{\text{at}}-E_g)\tau} \mathbf{D} |g\rangle \right) \quad (\text{I.34c})$$

du système au premier ordre de la théorie des perturbations. En prenant  $t_0$  l'instant initial avant l'arrivée du champ sur le système, on peut alors étendre la limite supérieure de l'intégrale à  $+\infty$ . En utilisant la définition de la transformée de Fourier

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad \tilde{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t) e^{+i\omega t}, \quad (\text{I.35})$$

et en permutant l'ordre des intégrations on obtient

$$|\Psi(t)\rangle \simeq e^{-iE_g(t-t_0)} \left( |g\rangle + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} \int_0^{+\infty} d\tau e^{-i(\mathbf{H}_{\text{at}}-E_g-\omega)\tau} \mathbf{D} |g\rangle \right). \quad (\text{I.36})$$

<sup>10</sup>Les expressions sont obtenues en écrivant  $\mathbf{V}(t) = \mathbf{D} E(t)$ , c'est-à-dire en effectuant l'approximation du champ tournant pour écrire l'interaction sous la forme du produit d'un opérateur atomique par l'amplitude instantanée du champ, mais la procédure s'appliquerait très facilement *sans faire l'approximation du champ tournant* en remplaçant  $\mathbf{D}$  par  $-\vec{\mathbf{d}}$  et  $E(t)$  par  $\vec{E}(t)$ .

<sup>11</sup>Dans la suite de ce chapitre on ne note plus explicitement la dépendance de l'interaction avec la position  $\vec{r}_S$  de l'atome.

La transformée de Laplace (eq. B.1) de l'équation précédente se réécrit de manière plus compacte en utilisant la résolvante  $\mathbf{G}^+(E)$  de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}_{\text{at}}$ , on a alors<sup>12</sup>

$$\int_0^{+\infty} d\tau e^{-i(\mathbf{H}_{\text{at}} - E_g - \omega)\tau} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{E_g + \omega - \mathbf{H}_{\text{at}} + i\eta} = i \mathbf{G}^+(E_g + \omega). \quad (\text{I.37})$$

On obtient ainsi la formule générale donnant la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations

$$| \Psi(t) \rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} | g \rangle + | \Psi^{(1)}(t) \rangle \quad (\text{I.38})$$

avec

$$| \Psi^{(1)}(t) \rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} | F(E_g + \omega) \rangle \right) \quad (\text{I.39})$$

et

$$| F(E) \rangle = \mathbf{G}^+(E) \mathbf{D} | g \rangle. \quad (\text{I.40})$$

Pour un champ monochromatique  $\bar{E}_0 \cos(\omega_1 t)$  d'amplitude  $\bar{E}_0$  et de pulsation  $\omega_1$ , à l'approximation du champ tournant, la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations s'écrit<sup>13</sup>

$$| \Psi(t) \rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} \left( | g \rangle + \frac{\bar{E}_0}{2} e^{-i\omega_1 t} \mathbf{G}^+(E_g + \omega_1) \mathbf{D} | g \rangle \right). \quad (\text{I.41})$$

La partie perturbée de la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations à un instant  $t$  donné pour un impulsion de champ  $E(t)$  est donc la somme pondérée sur toutes les fréquences  $\omega$  présentes dans le spectre  $\tilde{E}(\omega)$  du champ de la partie perturbée de la fonction d'onde qui serait créée à cet instant par un laser monochromatique à cette fréquence avec un poids égal à la transformée de Fourier du champ à cette même fréquence.

### I.3.1.b Résultats d'une mesure

Dans des conditions où la dynamique est imposée par les transitions à un photon en champ faible, il est utile de présenter les caractéristiques générales de l'excitation d'un paquet d'onde. On s'intéresse ainsi aux différentes mesures qui peuvent être effectuées au cours d'une expérience réalisée lorsque *le système initialement dans un état d'énergie déterminée, absorbe un photon dans des conditions de champ faible*, et lorsque *l'observable  $\mathbf{A}$  correspondant à la grandeur mesurée ne dépend que de la fonction d'onde de l'état excité de l'atome* c'est-à-dire que les

<sup>12</sup>Le fait que ce soit  $\mathbf{G}^+$  qui intervienne correspond au fait que l'on branche adiabatiquement la perturbation pour les temps négatifs [84, §42–43], dans ce cas les conditions initiales en  $t_0$  correspondent à la limite  $t_0 \rightarrow -\infty$ .

<sup>13</sup>Cette formule est équivalente de l'équation [84, (42,7)] alors que I.39 en est une généralisation au cas non-monochromatique où l'amplitude dépend du temps.



éléments de matrice de l'opérateur associé à  $\mathbf{A}$ , calculés entre l'état initial  $|g\rangle$  et la partie perturbée de la fonction d'onde  $|\Psi^{(1)}(t)\rangle$  sont nuls.

À partir de l'équation I.39 donnant la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations, on obtient la valeur moyenne du **résultat d'une mesure à l'instant  $t$**

$$\langle \Psi^{(1)}(t) | \mathbf{A} | \Psi^{(1)}(t) \rangle = \iint_{-\infty}^{+\infty} d\omega' d\omega \tilde{E}^*(\omega') \tilde{E}(\omega) e^{-i(\omega-\omega')t} \langle F(E_g + \omega') | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle. \quad (\text{I.42})$$

En utilisant la relation de définition de la distribution  $\delta(x)$  comme transformée de Fourier d'une fonction constante

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega-\omega')t} = \delta(\omega - \omega'), \quad (\text{I.43})$$

on obtient alors pour le **signal intégré sur le temps**, la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Psi^{(1)}(t) | \mathbf{A} | \Psi^{(1)}(t) \rangle = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| \tilde{E}(\omega) \right|^2 \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle. \quad (\text{I.44})$$

On constate alors sur les équations I.42 et I.44 le comportement général suivant valable pour les excitations à un photon de paquets d'onde en champ faible :

- la mesure instantanée d'une observable dépend des phases spectrales du champ et il apparaît des termes d'interférence entre des composantes d'énergie différente du paquet d'onde;
- la mesure du signal total, c'est-à-dire l'intégrale sur le temps de la mesure instantanée, est indépendante des phases spectrales du champ.

D'après l'équation I.41,  $|\frac{\bar{E}_0}{2}|^2 \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  représente le signal mesuré par unité de temps avec un champ monochromatique d'amplitude  $\bar{E}_0$  et de pulsation  $\omega$ . Dans le cas où  $\mathbf{A}$  est l'observable associée à la mesure d'un flux  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  est proportionnel à la section efficace associée<sup>14</sup>. Le signal intégré sur le temps s'écrit donc comme la somme sur toutes les fréquences présentes dans le spectre en énergie du champ pulsé du produit du spectre en énergie du champ  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  par le spectre atomique  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  lié à l'observable  $\mathbf{A}$ . En particulier ce signal intégré est indépendant des phases spectrales du champ, ainsi que de son caractère cohérent. Nous reviendrons sur ce point après avoir étudié la méthode de Ramsey.

<sup>14</sup>En mécanique quantique [120, § 3.4.2] une section efficace de photoionisation est définie comme un flux d'électrons divisé par le flux de photons incident, c'est donc en fait  $\omega \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  qui est réellement proportionnel à la section efficace. Lorsque l'impulsion laser excitant l'atome est suffisamment longue, l'étendue spectrale du champ est faible devant sa pulsation moyenne  $\omega_1$ , ce qui permet de remplacer  $\omega$  par  $\omega_1$  avec une bonne précision.

### I.3.1.c Méthode de Ramsey optique à un photon en champ faible

Afin d'étudier l'évolution des paquets d'onde formés par la superposition cohérente d'états discrets (paquet d'onde discret) ou autoionisants (paquet d'onde autoionisant) créés par excitation à un photon, de nombreuses expériences sur les paquets d'onde utilisent une méthode de Ramsey [100, 101, 73]. Le champ pulsé est séparé en deux impulsions cohérentes décalées temporellement d'un retard  $\tau$  au moyen d'un interféromètre de Michelson, chaque impulsion créant un paquet d'onde. La variation en fonction de  $\tau$  du signal obtenu en intégrant sur le temps (à  $\tau$  fixé) une observable  $\mathbf{A}$  présente des effets d'interférence qui proviennent des interférences entre les deux paquets d'onde créés par les deux impulsions.

Dans une telle expérience, on note  $f(t)$  le champ associé à la première impulsion et  $\alpha f(t - \tau)$  le champ associé à la seconde. Le terme complexe  $\alpha$  tient compte d'éventuelles différences d'amplitude et de phase globale entre les deux impulsions. Le spectre du champ (c'est-à-dire la transformée de Fourier de  $E(t) = f(t) + \alpha f(t - \tau)$ ) auquel est soumis le système s'écrit alors

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{f}(\omega) (1 + \alpha e^{i\omega\tau}), \quad (\text{I.45})$$

donc son spectre en énergie s'écrit

$$\left| \tilde{E}(\omega) \right|^2 = \left| \tilde{f}(\omega) \right|^2 (1 + |\alpha|^2 + 2|\alpha| \cos(\omega\tau + \arg(\alpha))). \quad (\text{I.46})$$

Le signal intégré sur le temps dépend du décalage temporel  $\tau$  entre les impulsions laser, on le note  $R(\tau)$ . Il s'obtient à partir des équations I.44 et I.46 sous la forme

$$R(\tau) = 2\pi \left[ (1 + |\alpha|^2) TF(0) + 2|\alpha| |TF(\tau)| \cos(\omega_1\tau + \arg(\alpha) - \Phi_{TF}(\tau)) \right] \quad (\text{I.47})$$

avec la définition

$$\begin{aligned} TF(\tau) &= |TF(\tau)| e^{i\Phi_{TF}(\tau)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| \tilde{f}(\omega) \right|^2 \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle e^{-i(\omega - \omega_1)\tau}. \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

La variation sinusoïdale à la pulsation optique  $\omega_1$  dans l'équation I.47 provient du choix arbitraire de la définition I.48. Ce choix permet d'avoir une variation lente de  $\Phi_{TF}(\tau)$  car  $\left| \tilde{f}(\omega) \right|^2$  est une fonction très piquée au voisinage de la pulsation centrale  $\omega_1$  du laser.

Dans cette méthode de Ramsey, le signal intégré sur le temps mesuré en fonction du retard  $\tau$ , s'obtient donc facilement en calculant la transformée de Fourier du produit du spectre en énergie d'une impulsion  $\left| \tilde{f}(\omega) \right|^2$  par le spectre atomique  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$ . Constatons une fois encore que le résultat est indépendant des phases spectrales du champ de l'impulsion

laser, et qu'il est même possible d'utiliser des impulsions non-cohérentes [74]. Précisons ce point, il est possible d'utiliser une impulsion laser ayant une durée beaucoup plus longue que l'inverse de sa largeur spectrale, car les deux impulsions créées par la séparatrice du Michelson sont *cohérentes entre elles* puisque leur séparation temporelle est bien définie<sup>15</sup>. Dans une description semi-classique où le caractère incohérent du rayonnement est représenté par une distribution statistique de la phase de l'impulsion [67, §4.2], on identifie par l'indice  $r$  les réalisations<sup>16</sup> du champ (au sens statistique). La moyenne statistique sur les réalisations de la formule I.44 conduit, pour obtenir le signal intégré moyen, à remplacer dans l'équation I.48 le spectre en énergie  $\left| \widetilde{E}_r(\omega) \right|^2$  d'une réalisation  $r$  de l'impulsion par celui moyenné sur les réalisations du champ  $\left\langle \left| \widetilde{E}_\lambda(\omega) \right|^2 \right\rangle_r$ , c'est-à-dire par le spectre en énergie du champ incohérent incident [67, § 4.2].

L'indépendance des résultats vis à vis des phases spectrales et de la cohérence de l'impulsion dans une expérience de Ramsey à un photon en champ faible avait été discutée et vérifiée expérimentalement dans l'article [74] pour un paquet d'onde d'états de Rydberg atomiques, dans le cas où l'observable est la population totale des états excités. La présentation précédente s'applique pour toute observable ne mesurant que la partie perturbée de la fonction d'onde et quel que soit le système, à condition qu'il ait une évolution hamiltonienne sur la durée de l'expérience. Nous utiliserons ces résultats dans le chapitre VI.

### I.3.1.d Fonction d'onde perturbée à l'ordre $n$

Il est facile de généraliser à des ordres supérieurs la théorie des perturbations au premier ordre présentée plus haut. On note  $|\Psi^{(n)}(t)\rangle = \mathbf{U}^{(n)}(t, t_0) |g\rangle$  le terme d'ordre  $n$  et on utilise le développement I.33, ce qui permet d'obtenir simplement la relation

$$|\Psi^{(n+1)}(t)\rangle = \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt_{n+1} \mathbf{E}(t_{n+1}) e^{-i\mathbf{H}_{\text{at}}(t_{n+1}-t_n)} \mathbf{D} |\Psi^{(n)}(t_{n+1})\rangle \quad (\text{I.49})$$

de récurrence intégrale entre les fonctions d'onde obtenues aux différents ordres de la théorie des perturbations. Comme dans l'étude au premier ordre, on utilise la définition des transformées de Fourier du champ, on fait l'hypothèse du branchement adiabatique de la perturbation, ce qui suppose que la perturbation est nulle pour  $t < t_0$ , et on introduit la résolvante de l'hamiltonien

<sup>15</sup>Il apparaît de plus un déphasage global supplémentaire de  $\pi$  entre les deux impulsions lié à la différence des sens de réflexion sur la séparatrice, air  $\rightarrow$  verre pour un chemin et verre  $\rightarrow$  air pour l'autre [21, §81].

<sup>16</sup>Une réalisation de l'impulsion de champ électrique est décrite de façon classique par  $\mathbf{E}(t) e^{-i\varphi(t)}$ , où  $\varphi(t)$  est une variable aléatoire.

sans champ. On a alors

$$\begin{aligned}
| \Psi^{(n)}(t) \rangle &= e^{-iE_g(t-t_0)} \int \cdots \int d\omega_n \cdots d\omega_1 \tilde{E}(\omega_n) \cdots \tilde{E}(\omega_1) e^{-i\sum_{j=1}^n \omega_j t} \\
&\quad \left[ \mathbf{G}^+(E_g + \sum_{j=1}^n \omega_j) \mathbf{D} \mathbf{G}^+(E_g + \sum_{j=1}^{n-1} \omega_j) \mathbf{D} \cdots \right. \\
&\quad \left. \cdots \mathbf{G}^+(E_g + \sum_{j=1}^2 \omega_j) \mathbf{D} \mathbf{G}^+(E_g + \omega_1) \mathbf{D} \right] | g \rangle
\end{aligned} \tag{I.50}$$

On exprime alors  $| \Psi^{(n)}(t) \rangle$  sous une forme de transformée de Fourier

$$| \Psi^{(n)}(t) \rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'_n e^{-i\omega'_n t} | K^n(E_g + \omega'_n) \rangle, \tag{I.51}$$

analogue à l'équation I.39 obtenue au premier ordre de la théorie des perturbations, où

$$| K^n(E_g + \omega'_n) \rangle = \mathbf{G}^+(E_g + \omega'_n) \mathbf{D} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega'_{n-1} \tilde{E}(\omega'_n - \omega'_{n-1}) | K^{n-1}(E_g + \omega'_{n-1}) \rangle \tag{I.52}$$

et

$$| K^1(E_g + \omega'_1) \rangle = \tilde{E}(\omega'_1) \mathbf{G}^+(E_g + \omega'_1) \mathbf{D} | g \rangle. \tag{I.53}$$

Pour obtenir ces relations on a utilisé un changement de variable afin de faire apparaître explicitement la convolution entre  $\tilde{E}(\omega)$  et  $| K^n(\omega) \rangle$ , qui se manifeste dès le deuxième ordre. Celle-ci s'interprète simplement du point de vue énergétique : du fait de la largeur spectrale du laser, à l'ordre  $n - 1$  on a un paquet d'onde  $| \Psi^{(n-1)}(t) \rangle$  qui lui aussi a une certaine étendue énergétique. L'absorption d'un photon supplémentaire conduit à  $| \Psi^{(n)}(t) \rangle$ . L'équation I.52 montre que l'amplitude de probabilité du paquet d'onde  $| \Psi^{(n)} \rangle$  dans un état  $| f \rangle$  d'énergie  $E_f$  est égale à la somme cohérente, sur tout les états  $| i \rangle$  d'énergie  $E_i$  du produit de l'amplitude de probabilité de  $| \Psi^{(n-1)} \rangle$  dans l'état  $| i \rangle$  par la transformée de Fourier du champ incident<sup>17</sup> à la pulsation  $E_f - E_i$ .

Le cas de transition à deux photons est représenté sur la figure I.1. Le paquet d'onde intermédiaire, constitué par des états  $| i \rangle$  a été créé au premier ordre de la théorie des perturbations à partir de l'état initial  $| g \rangle$  par absorption de photons dont les différentes pulsations possibles  $\omega_1$  sont présentes dans le champ  $\tilde{E}(\omega_1) \neq 0$  (premier étage de la transition). L'absorption d'un photon supplémentaire de pulsation  $\omega_2$  ne contribue à l'amplitude de probabilité d'excitation de l'état  $| f \rangle$  que si  $\omega_1 + \omega_2 = E_f - E_i$ .

<sup>17</sup>Celle-ci est alors l'équivalent de l'amplitude de probabilité du champ d'avoir un photon d'énergie  $E_f - E_i$ .

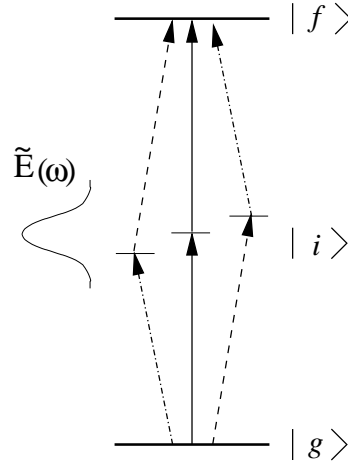


FIG. I.1 – Exemple d’une transition à deux photons entre un état initial  $|g\rangle$  et un état final  $|f\rangle$  induite par une impulsion laser brève de spectre en énergie  $\tilde{E}(\omega)$ . Tous les chemins à 2 photons de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  telles que  $\omega_1 + \omega_2 = E_f - E_i$ , avec  $\tilde{E}(\omega_1)$  et  $\tilde{E}(\omega_2)$  non nuls, interfèrent.

## I.3.2 Cas particulier du champ fort constant

### I.3.2.a Équations d’évolution

Pour un champ fort d’amplitude constante  $\bar{E}_0$ , la méthode de la transformation de Laplace (§B.1) permet de déterminer de façon *non perturbative* la dépendance temporelle de la fonction d’onde.

On considère l’ionisation vers les continums  $|\Psi_{E,\alpha}^- \rangle$  d’un ensemble d’états discrets  $|n\rangle$  sous l’effet d’un champ d’amplitude (réelle pour simplifier) constante  $\bar{E}_0$ , de pulsation  $\omega_l$  et de polarisation  $\vec{\epsilon}_q$ . Le ket  $|\Psi_{E,\alpha}^- \rangle$  désigne un état propre de  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  correspondant à la valeur propre  $E$ , associé au continuum  $\alpha$  avec une normalisation en « onde sortante » adaptée au problème de la photoionisation [107, § 2].

Dans la base  $\{|n\rangle, |\Psi_{E,\alpha}^- \rangle\}$ , en notant  $E_\alpha$  l’énergie du seuil d’ionisation associé au continuum  $\alpha$ , la fonction d’onde dépendant du temps  $|\Psi(t)\rangle$  s’écrit

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n\rangle + \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE a_{E,\alpha}(t) |\Psi_{E,\alpha}^- \rangle. \quad (\text{I.54})$$

On note  $\mathbf{D} = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\epsilon}_q$  et on introduit les coefficients

$$b_n(t) = a_n(t) e^{-i\omega_l t}, \text{ et } b_{E,\alpha}(t) = a_{E,\alpha}(t) \quad (\text{I.55})$$

associés au passage au référentiel tournant. Dans l’approximation du champ tournant, les coefficients du développement de la fonction d’onde sur la base atomique sont solutions du système d’équations différentielles linéaires couplées à *coefficients constants* du premier ordre en  $t$  (voir

eq. I.25)

$$i \frac{db_n(t)}{dt} = (E_n + \omega_l) b_n(t) + \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \langle n | \mathbf{D}^{\dagger} | \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle \frac{\bar{E}_0^*}{2} b_{E,\alpha}(t), \quad (\text{I.56a})$$

$$i \frac{db_{E,\alpha}(t)}{dt} = E b_{E,\alpha}(t) + \sum_n \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} | \mathbf{D} | n \rangle \frac{\bar{E}_0}{2} b_n(t). \quad (\text{I.56b})$$

En utilisant les notations de l'annexe B, on définit les représentations

$$\mathbf{H}_{\text{at}} = \sum_n | n \rangle (E_n + \omega_l) \langle n | + \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE | \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle E \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} | \quad (\text{I.57})$$

de l'opérateur hamiltonien atomique et

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE (| \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle \bar{E}_0 \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} | \mathbf{D} | n \rangle \langle n | + | n \rangle \langle n | \mathbf{D}^{\dagger} | \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle \bar{E}_0^* \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} |) \quad (\text{I.58})$$

du couplage dû au champ, dans la base des états propres de l'hamiltonien sans champ. On définit aussi les projecteurs sur les états discrets

$$\mathbf{N} = \sum_n | n \rangle \langle n | \quad (\text{I.59})$$

et sur les continuuums

$$\mathbf{Q}' = \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE | \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} |. \quad (\text{I.60})$$

On remarque alors que  $\mathbf{N} \mathbf{D} \mathbf{N} = \mathbf{Q}' \mathbf{D} \mathbf{Q}' = 0$ .

### I.3.2.b Résolution utilisant la transformation de Laplace

On choisit la condition initiale

$$\mathbf{Q}' | \Psi(t_0) \rangle = 0 \quad (\text{I.61})$$

signifiant qu'à l'instant  $t_0$  où l'on applique le champ, le système est dans l'un ou éventuellement dans une superposition des états discrets  $| n \rangle$ , et en utilisant les équations B.19, B.35 et B.38, on obtient les équations donnant les projections de la fonction d'onde à un instant  $t$  ultérieur

$$\mathbf{N} | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2i\pi} \int_{C^+} dz e^{-iz(t-t_0)} \left( \frac{1}{z - \mathbf{N} \mathbf{H}_0 \mathbf{N} - \mathbf{N} \mathbf{V} \mathbf{Q}' \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{Q}' \mathbf{V} \mathbf{N}} \right) \mathbf{N} | \Psi(t_0) \rangle \quad (\text{I.62})$$

et

$$\mathbf{Q}' | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2i\pi} \int_{C^+} dz e^{-iz(t-t_0)} \left( \mathbf{Q}' \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{Q}' \mathbf{V} \mathbf{N} \frac{1}{z - \mathbf{N} \mathbf{H}_0 \mathbf{N} - \mathbf{N} \mathbf{V} \mathbf{Q}' \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{Q}' \mathbf{V} \mathbf{N}} \right) \mathbf{N} | \Psi(t_0) \rangle. \quad (\text{I.63})$$

Le calcul de l'évolution de la projection de la fonction d'onde sur les états discrets  $|n\rangle$  à partir de l'équation I.62 se ramène au calcul d'une intégrale de type intégrale de Fourier, si l'on sait calculer les éléments de matrice

$$\langle n | \mathbf{N} \mathbf{V} \mathbf{Q}' \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{Q}' \mathbf{V} \mathbf{N} | m \rangle = \frac{|\bar{\mathbf{E}}_0|^2}{4} \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{\langle n | \mathbf{D}^{\dagger} | \Psi_{E,\alpha}^{-} \rangle \langle \Psi_{E,\alpha}^{-} | \mathbf{D} | m \rangle}{z - E} \quad (\text{I.64})$$

de l'opérateur déplacement sans avoir à effectuer effectivement l'intégration sur l'énergie, ce que nous ferons au moyen de la méthode de Dalgarno et Lewis [40] dans la section IV.2.1.

L'équation I.63 permet en principe d'obtenir  $\langle \Psi_{E,\alpha}^{-} | \Psi(t) \rangle$ , c'est-à-dire l'amplitude de population dans le continuum  $\alpha$  de l'état d'énergie  $E$ . Nous reviendrons dans le chapitre II sur le calcul de l'évolution temporelle de la population totale dans une voie  $\alpha$  donnée.

## I.4 Propagation temporelle de l'opérateur d'évolution

Généralement lorsque l'hamiltonien dépend effectivement du temps le développement de Born I.29 ne permet pas un calcul exact de l'opérateur d'évolution. On a alors recours à des méthodes de calcul approximatif de cet opérateur. La plus courante est la méthode de discrétisation temporelle qui consiste à remplacer la dépendance temporelle réelle du champ par une dépendance approchée au moyen d'une *discrétisation temporelle de l'impulsion* : on décompose l'impulsion laser en une suite d'intervalles temporels au cours desquels le champ est considéré comme constant. En particulier, toute procédure d'intégration numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps réalise implicitement cette décomposition. Nous allons montrer comment obtenir une approximation de l'opérateur d'évolution sur un intervalle de temps  $\Delta t$  valable à l'ordre  $\Delta t^2$  inclus en le remplaçant par l'évolution sous l'action d'un hamiltonien constant, ce faisant nous ferons apparaître explicitement la correction d'ordre  $\Delta t^3$  à cette approximation.

### I.4.1 Approximation locale de l'opérateur d'évolution par discrétisation temporelle

On décompose l'intervalle d'évolution en  $N$  intervalles  $[t_i, t_{i+1}]$ , on a alors l'expression exacte de l'opérateur d'évolution sous la forme d'un produit d'opérateurs d'évolution sur des « petits » intervalles temporels

$$\mathbf{U}(t_n, t_0) = \mathbf{U}(t_n, t_{n-1}) \mathbf{U}(t_{n-1}, t_{n-2}) \cdots \mathbf{U}(t_1, t_0). \quad (\text{I.65})$$

Il s'agit de chercher la meilleure approximation de l'opérateur d'évolution  $\mathbf{U}(t_{i+1}, t_i)$  sur chaque intervalle. En notant  $t_{i+1} = t_i + \Delta t$ , on peut effectuer un développement limité de l'opérateur d'évolution  $\mathbf{U}(t, t_i)$  au voisinage de l'instant  $t_i$  en fonction de  $\Delta t$ ; la formule de Taylor à l'ordre 3 s'écrit

$$\mathbf{U}(t_i + \Delta t, t_i) = \mathbf{1} + \Delta t \left. \frac{\partial \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t} \right|_{t_i} + \frac{\Delta t^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t^2} \right|_{t_i} + \frac{\Delta t^3}{6} \left. \frac{\partial^3 \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t^3} \right|_{t_i} + \dots \quad (\text{I.66})$$

L'équation I.29 avec la condition initiale  $\mathbf{U}(t_i, t_i) = \mathbf{1}$  permet d'obtenir une expression explicite des dérivées de l'opérateur d'évolution, en fonction de l'opérateur hamiltonien  $\mathbf{H}(t)$  et de ses dérivées

$$\left. \frac{\partial \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t} \right|_{t_i} = -i \mathbf{H}(t_i) \quad (\text{I.67a})$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t^2} \right|_{t_i} = - \left( i \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} + \mathbf{H}^2(t_i) \right) \quad (\text{I.67b})$$

$$\left. \frac{\partial^3 \mathbf{U}(t, t_i)}{\partial t^3} \right|_{t_i} = - \left( i \left. \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \right|_{t_i} + \mathbf{H}(t_i) \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} + 2 \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} \mathbf{H}(t_i) - i \mathbf{H}^3(t_i) \right). \quad (\text{I.67c})$$

On obtient le développement limité à l'ordre 3 en  $\Delta t$  de l'opérateur d'évolution  $\mathbf{U}(t, t_i)$  au voisinage du point  $t = t_i$  en fonction de l'hamiltonien et de ses dérivées à l'instant  $t_i$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t_i + \Delta t, t_i) &= \mathbf{1} - i \Delta t \mathbf{H}(t_i) - \frac{\Delta t^2}{2} \left( i \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} + \mathbf{H}^2(t_i) \right) \\ &\quad - \frac{\Delta t^3}{6} \left( i \left. \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \right|_{t_i} + \mathbf{H}(t_i) \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} + 2 \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} \mathbf{H}(t_i) - i \mathbf{H}^3(t_i) \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.68})$$

Du fait de l'évaluation de l'hamiltonien et de ses dérivées au début de l'intervalle  $[t_i, t_{i+1}]$ , on constate que le développement limité de l'opérateur d'évolution diffère de celui de l'exponentielle  $e^{-i\mathbf{H}(t_i) \Delta t}$  valable pour un hamiltonien constant dès le deuxième ordre, ce qui induit une erreur globale en  $\Delta t$  dans l'évolution du système. Afin d'améliorer ce développement on peut évaluer l'hamiltonien et ses dérivés en un autre point  $t_{\text{int}} = t_i + \varepsilon$ , et chercher  $\varepsilon$  de façon à avoir un développement valable jusqu'au deuxième ordre inclus. Pour cela, on exprime l'hamiltonien et ses dérivées au point  $t_i$  à partir des valeurs en  $t_{\text{int}}$ , ce qui donne

$$\mathbf{H}(t_i) = \mathbf{H}(t_{\text{int}} - \varepsilon) = \mathbf{H}(t_{\text{int}}) - \varepsilon \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_{\text{int}}} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \right|_{t_{\text{int}}} + \dots \quad (\text{I.69a})$$

$$\mathbf{H}^2(t_i) = \mathbf{H}^2(t_{\text{int}}) - \varepsilon \left( \mathbf{H}(t_{\text{int}}) \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_{\text{int}}} + \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_{\text{int}}} \mathbf{H}(t_{\text{int}}) \right) + \dots \quad (\text{I.69b})$$

$$\left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_i} = \left. \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right|_{t_{\text{int}}} - \varepsilon \left. \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \right|_{t_{\text{int}}} + \dots \quad (\text{I.69c})$$



En reportant dans le développement précédent de l'opérateur d'évolution, on obtient un développement limité (en fonction des variable  $\Delta t$  et  $\varepsilon$ ) de l'opérateur d'évolution dont le terme du second ordre s'écrit :

$$-i\Delta t \left( \left( \frac{\Delta t}{2} - \varepsilon \right) \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \Big|_{t_{\text{int}}} - i \frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}^2(t_{\text{int}}) \right). \quad (\text{I.70})$$

Ce terme s'identifie avec celui du développement limité au second ordre de  $e^{-i\mathbf{H}(t_{\text{int}}) \Delta t}$  si on choisi  $\varepsilon = \frac{\Delta t}{2}$ , c'est-à-dire si on évalue l'hamiltonien au milieu de l'intervalle, on obtient alors le développement de l'opérateur d'évolution à l'ordre 3 en  $\Delta t$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t_i + \Delta t, t_i) &= \mathbf{1} + (-i\Delta t \mathbf{H}) + \frac{(-i\Delta t \mathbf{H})^2}{2} + \frac{(-i\Delta t \mathbf{H})^3}{6} \\ &+ \frac{\Delta t^3}{24} \left( 2 \left( \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \mathbf{H} \right) - i \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.71})$$

Ceci démontre que l'opérateur d'évolution associé à un hamiltonien dépendant du temps  $\mathbf{H}(t)$  sur un petit intervalle  $[t_i, t_i + \Delta t]$  s'identifie à l'opérateur d'évolution  $e^{-i\Delta t \tilde{\mathbf{H}}}$  sous l'action de l'hamiltonien constant  $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{H}(t_i + \frac{\Delta t}{2})$  évalué au milieu de l'intervalle, à des termes d'ordre trois (en  $\Delta t$ ) près. L'équation I.71 donne l'expression du terme d'ordre le plus bas différenciant les deux opérateurs. Ceux-ci faisant intervenir les dérivées de l'hamiltonien  $\mathbf{H}(t)$ , il sera nécessaire de prendre un pas de propagation  $\Delta t$  d'autant plus petit que l'évolution de  $\mathbf{H}(t)$  est rapide. L'approximation du champ tournant associée au passage au référentiel tournant se révèle alors cruciale car elle conduit à un hamiltonien en point de vue interaction [35, §A<sub>I</sub>.1] dont la variation temporelle devient celle de l'enveloppe de l'impulsion qui se produit sur une échelle de temps supérieure de quelques ordres de grandeur à la période optique.

Finalement, l'évolution d'un système atomique soumis à un champ dépendant du temps peut être décomposée, à des termes en  $\Delta t^2$  près<sup>18</sup>, en une succession d'évolutions s'effectuant chacune sous l'action d'un hamiltonien indépendant du temps

$$\mathbf{U}(t_0 + N \Delta t, t_0) = \prod_{k=0}^{N-1} e^{-i\Delta t \tilde{\mathbf{H}}_k} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (\text{I.72})$$

avec

$$\tilde{\mathbf{H}}_k = \mathbf{H}(t_0 + k \Delta t + \frac{\Delta t}{2}). \quad (\text{I.73})$$

Il faut remarquer que cette discrétisation temporelle apparait implicitement dans toute résolution numérique de l'équation de Schrödinger avec un hamiltonien dépendant du temps. Cette procédure de *discrétisation temporelle de l'impulsion laser « au milieu du pas »* sera exploitée

<sup>18</sup>Il y a  $N$  intervalles et une approximation de l'opérateur d'évolution à des terme en  $\Delta t^3$  près par intervalle, soit une approximation globale en  $N \times \Delta t^3 \simeq \Delta t^2$ .

dans les calculs non-perturbatifs que nous réaliserons ultérieurement lorsque l'on se ramènera à un système différentiel décrivant l'évolution d'un ensemble d'états discrets du système soumis à l'action d'un hamiltonien effectif dépendant du temps.

### I.4.2 Méthodes de propagation

De nombreuses méthodes de propagation des solutions de l'équation de Schrödinger ont été développées pour des systèmes moléculaires. Pour propager jusqu'à des temps grands les solutions de l'équation de Schrödinger décrivant des systèmes soumis à des impulsions intenses il est nécessaire de faire appel à des méthodes sophistiquées permettant d'assurer jusqu'à un ordre élevé la conservation de l'énergie du système au cours de chaque propagation élémentaire  $\Delta t$ .

Pour étudier des champs constants intenses (on peut alors se ramener à un hamiltonien indépendant du temps dans l'approximation du champ tournant) des méthodes efficaces permettent de propager en temps la représentation de la fonction d'onde sur une grille. Ces méthodes introduisent un développement polynômial de l'opérateur d'évolution et en particulier le développement sur les polynômes de Chebichev [81] qui est bien adapté aux problèmes de paquets d'onde car il donne la meilleure approximation uniforme d'ordre donné sur un intervalle d'énergie. Bandrauk et Shen [11] ont proposé une méthode permettant de calculer l'opérateur d'évolution sous une forme d'un produit d'exponentielles d'opérateurs correspondant soit à l'action du terme d'énergie cinétique soit à celle du potentiel, cette approximation étant valable jusqu'à l'ordre 3 inclus. Cette méthode est performante pour des hamiltoniens indépendant ou dépendant du temps. L'algorithme de Lanczos [137] a été adapté à l'étude de la résolution de l'équation de Schrödinger pour des problèmes dépendant explicitement du temps. Cette technique a l'avantage de permettre d'introduire simplement un pas en temps variable [25]. L'introduction d'intégrateurs symplectiques<sup>19</sup> vérifiant la réversibilité temporelle appliquée à l'étude d'hamiltoniens indépendant du temps permet d'assurer la conservation de l'énergie jusqu'à des ordres élevés ( $\Delta t^8$ ) [138].

---

<sup>19</sup>C'est-à-dire conservant le volume dans l'espace des phases.



# Chapitre **II**

## Dynamique des processus cohérents d'ionisation dans les systèmes à plusieurs électrons

### II.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté le cadre formel général permettant d'étudier l'interaction d'un système matériel quelconque avec un champ électromagnétique dépendant du temps. Nous allons maintenant nous intéresser plus spécifiquement au processus d'ionisation cohérente d'un atome à plusieurs électrons actifs soumis à une ou plusieurs impulsions laser intenses, lorsque les effets dus à l'interaction atome-champ ne peuvent être traités dans le cadre de la théorie des perturbations.

La structure du spectre de photoionisation d'un atome à plusieurs électrons actifs présente plusieurs seuils d'ionisation et des résonances associées à la présence d'états autoionisants. La largeur spectrale  $\Delta E_r$  de ces résonances peut être quelconque vis-à-vis de l'inverse des temps caractéristiques des processus induits par le champ (fréquence des oscillations de Rabi ou probabilité d'ionisation), ainsi que de l'inverse de la durée  $\tau_p$  des impulsions laser. Nous allons présenter une description « modèle » de l'atome qui permettra de prendre en compte les différentes situations que nous étudierons ultérieurement.

### II.2 Modélisation de la structure atomique

#### II.2.1 Introduction du modèle

Afin de traiter l'ionisation et l'excitation d'un atome, nous allons étudier l'évolution du système modèle représenté schématiquement sur la figure II.1. Dans ce modèle, on considère deux

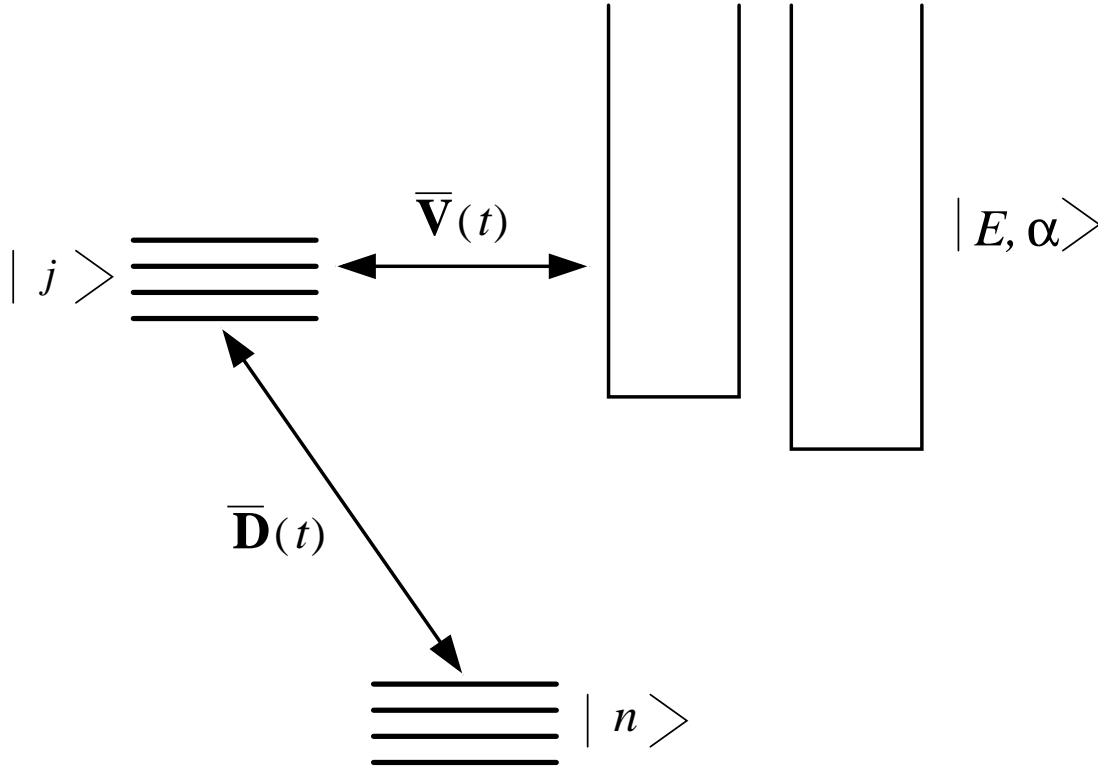


FIG. II.1 – *Modèle atomique d'un ensemble d'états discrets couplés à des continuums.*

ensembles d'états discrets  $\{|n\rangle\}$  et  $\{|j\rangle\}$ , ainsi qu'un ensemble de continuums  $\{|E, \alpha\rangle\}$ , l'indice  $\alpha$  représentant tous les nombres quantiques nécessaires pour identifier de façon univoque les continuums. On appelle  $\mathbf{H}_0$  l'hamiltonien « non-couplé » dont les états  $|n\rangle$ ,  $|j\rangle$  et  $|E, \alpha\rangle$  sont des états propres, avec respectivement les énergies propres  $E_n$ ,  $E_j$  et  $E$ . L'énergie  $E$  d'un état  $|E, \alpha\rangle$  est supérieure à l'énergie  $E_\alpha$  du seuil d'ionisation associé au continuum  $\alpha$ .

On suppose que les états  $|j\rangle$  sont couplés aux états  $|n\rangle$  par le couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  et aux continuums  $|E, \alpha\rangle$  par le couplage  $\bar{\mathbf{V}}(t)$ , les deux interactions pouvant avoir une dépendance temporelle explicite. On suppose de plus qu'il n'y a aucun couplage direct entre les états  $|n\rangle$  et les continuums. Le couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t) = \mathbf{D}(t) e^{-i\omega_D t} + \text{h.c.}$  intervenant dans le modèle correspond à un champ extérieur constitué d'une ou plusieurs impulsions laser de pulsation centrale  $\omega_D$ , quasi-résonnantes avec les transitions entre les états  $|n\rangle$  et les états  $|j\rangle$ .

Dans le cas de la **photoionisation des états**  $|j\rangle$ , le couplage  $\bar{\mathbf{V}}$  est dû aux champs extérieurs imposés, on notera alors  $\bar{\mathbf{V}}(t) = \mathbf{V}(t) e^{-i\omega_V t} + \text{h.c.}$  Le modèle correspond alors à un processus cohérent d'ionisation à deux photons des états  $|n\rangle$  *via* les états  $|j\rangle$ .

Dans le cas de l'**autoionisation des états**  $|j\rangle$ , le même modèle peut décrire une partie de l'hamiltonien atomique : l'interaction de configuration. Le modèle est alors adapté à l'étude de l'ionisation des états autoionisants  $|j\rangle$  couplés aux états  $|E, \alpha\rangle$  et excités de façon cohérente à partir des états  $|n\rangle$ , dans ce dernier cas  $\mathbf{V}$  est indépendant du temps et on note  $\bar{\mathbf{V}} = \mathbf{V}$ .

Dans le cas où les couplages  $\mathbf{D}(t)$  et/ou  $\mathbf{V}(t)$  ont pour origines plusieurs laser de couleurs différentes, il faudrait introduire plusieurs pulsations au lieu de  $\omega_D$  et  $\omega_V$ , par la suite on conservera cette notation en prenant garde d'associer dans les équations les termes  $e^{-i \omega_D t}$  et  $e^{-i \omega_V t}$  au terme de couplage correspondant afin de pouvoir retrouver quelle pulsation est représentée par  $\omega_D$  ou  $\omega_V$ .

Nous allons étudier l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système en représentation de Schrödinger [33, § G<sub>III</sub>], dans laquelle l'évolution se produit sous l'action de l'hamiltonien dépendant du temps

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \bar{\mathbf{D}}(t) + \bar{\mathbf{V}}(t). \quad (\text{II.1})$$

Cette description du système en terme de fonction d'onde n'est valable que lorsque l'on étudie l'évolution sur une durée courte devant la durée des processus de relaxation intervenant dans la dynamique tels que l'émission spontanée ou les collisions atomiques. Lorsque cette hypothèse n'est pas valable, le système atomique doit être décrit par une matrice densité [33, § E<sub>III</sub>] dont l'évolution s'obtient simplement sous la forme des équations de Bloch optiques [35, § V]. L'approximation des vitesses de variation indépendantes [35, § V.A.2] consiste à ajouter les termes correspondant aux processus de relaxation à ceux correspondant à l'évolution hamiltonienne dans les équations d'évolution. Nous présenterons l'application de ce formalisme à partir des résultats de ce chapitre dans la section V.2.4 et une formulation plus usuelle dans l'annexe F.1.

## II.2.2 Équation d'évolution des fonctions d'onde sous la forme d'un système différentiel

On projette l'équation de Schrödinger dépendant du temps sur la base  $\{|n\rangle, |j\rangle, |E, \alpha\rangle\}$  des états propres de  $\mathbf{H}_0$ , dans laquelle la fonction d'onde s'écrit

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n\rangle + \sum_j a_j(t) |j\rangle + \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE a_{E\alpha}(t) |E, \alpha\rangle, \quad (\text{II.2})$$

où  $E_\alpha$  est l'énergie du seuil d'ionisation associé au continuum  $\alpha$ . Les coefficients de la fonction d'onde sur la base sont solutions des équations différentielles linéaires couplées du premier ordre

en  $t$

$$i\dot{a}_n(t) = E_n a_n(t) + \sum_j \langle n | \bar{\mathbf{D}}(t) | j \rangle a_j(t), \quad (\text{II.3a})$$

$$i\dot{a}_j(t) = E_j a_j(t) + \sum_n \langle j | \bar{\mathbf{D}}(t) | n \rangle a_n(t) + \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE \langle j | \bar{\mathbf{V}}(t) | E, \alpha \rangle a_{E\alpha}(t), \quad (\text{II.3b})$$

$$i\dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \sum_j \langle E, \alpha | \bar{\mathbf{V}}(t) | j \rangle a_j(t), \quad (\text{II.3c})$$

avec la notation  $\dot{f} = \frac{df}{dt}$  de la dérivée temporelle d'une fonction. Ce système est rigoureusement équivalent à l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Il est alors commode de se placer en « représentation interaction » [35, § A<sub>I</sub>.1] afin d'éliminer les termes correspondant à l'évolution libre rapide due à l'hamiltonien  $\mathbf{H}_0$ . Pour cela on introduit le changement de variable

$$a_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t}, \quad (\text{II.4a})$$

$$a_j(t) = b_j(t) e^{-iE_j t}, \quad (\text{II.4b})$$

$$a_{E\alpha}(t) = b_{E\alpha}(t) e^{-iE t}. \quad (\text{II.4c})$$

Les coefficients  $b_n(t)$ ,  $b_j(t)$  et  $b_{E\alpha}(t)$  sont alors des fonctions du temps lentement variables par rapport aux périodes optiques. On note  $\omega_D$  les pulsations des couplages quasi-résonnants ( $E_j - E_n \simeq \omega_D$ ) avec les transitions  $|n\rangle \rightarrow |j\rangle$  et  $\omega_V$  les pulsations permettant d'atteindre les continus quasi-résonnants ( $E - E_j \simeq \omega_V$ ). Pour l'étude de l'autoionisation il faut prendre dans la suite  $\omega_V = 0$ . On élimine alors les termes « anti-résonnants » au moyen de l'approximation du champ tournant (§ I.1.4) et on ne conserve dans la dépendance temporelle des éléments de matrice des couplages que celle due à l'enveloppe des champs en identifiant

$$\langle j | \bar{\mathbf{D}}(t) | n \rangle \equiv D_{jn}(t) e^{-i\omega_D t}, \quad D_{nj}(t) = D_{jn}^*(t), \quad (\text{II.5a})$$

$$\langle E, \alpha | \bar{\mathbf{V}}(t) | j \rangle \equiv V_{E,\alpha j}(t) e^{-i\omega_V t}, \quad V_{E,\alpha j}(t) = V_{jE,\alpha}^*(t). \quad (\text{II.5b})$$

Les équations d'évolution s'écrivent alors

$$i\dot{b}_n(t) = \sum_j D_{nj}(t) b_j(t) e^{-i(E_j - E_n - \omega_D)t}, \quad (\text{II.6a})$$

$$i\dot{b}_j(t) = \sum_n D_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(E_n + \omega_D - E_j)t} + \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{jE,\alpha}(t) b_{E\alpha}(t) e^{-i(E - E_j - \omega_V)t}, \quad (\text{II.6b})$$

$$i\dot{b}_{E\alpha}(t) = \sum_j V_{E,\alpha j}(t) b_j(t) e^{-i(E_j + \omega_V - E)t}. \quad (\text{II.6c})$$

### II.2.3 Équations intégrodifférentielles couplées

On peut intégrer formellement l'équation II.6c depuis un instant initial  $t_0$  où il n'y a aucune population dans les continums ( $b_{E\alpha}(t_0) = 0$ ), jusqu'à un instant arbitraire  $t$ , on a alors

$$i b_{E\alpha}(t) = \sum_j \int_{t_0}^t dt' V_{E,\alpha j}(t') b_j(t') e^{-i(E_j + \omega_V - E)t'} . \quad (\text{II.7})$$

On injecte alors II.7 dans II.6b ce qui donne

$$\begin{aligned} i\dot{b}_j(t) &= \sum_n D_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(E_n + \omega_D - E_j)t} \\ &\quad -i \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{jE,\alpha}(t) \sum_{j'} \int_{t_0}^t dt' V_{E,\alpha j'}(t') b_{j'}(t') e^{-i(E_{j'} + \omega_V - E)t'} e^{-i(E - E_j - \omega_V)t} , \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

qui se réécrit

$$\begin{aligned} i\dot{b}_j(t) &= \sum_n D_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(E_n + \omega_D - E_j)t} \\ &\quad -i \sum_{j'} \int_{t_0}^t dt' b_{j'}(t') e^{-i[(E_{j'} + \omega_V)t' - (E_j + \omega_V)t]} \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t') e^{-iE(t-t')} . \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

On a alors éliminé formellement des équations d'évolution les composantes de la fonction d'onde sur les continums  $| E, \alpha \rangle$ , mais on doit maintenant résoudre un système « plus compliqué » car II.9 est un système d'équations intégrodifférentielles couplées.

Nous allons maintenant voir comment on peut se ramener à un système d'équations différentielles couplées. Pour cela on cherche à définir un hamiltonien effectif agissant *uniquement* sur l'espace des états discrets, mais prenant en compte complètement les effets dus aux couplages avec les continums, décrivant en particulier la diminution irréversible de la probabilité de présence dans cet espace par ionisation vers les continums. Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'éliminer les continums lorsque les états discrets de type  $| n \rangle$  et  $| j \rangle$  sont couplés de façon quasi-résonnante et qui conduisent à la définition d'un hamiltonien effectif non hermitique. Ceci apparaît dans des problèmes aussi variés que l'autoionisation pour lequel  $\bar{V}(t)$  est une fonction indépendante du temps [83] ou dans le problème de l'ionisation multiphotonique où  $\bar{V}(t)$  est une fonction oscillante à la pulsation  $\omega_V$ , modulée par une enveloppe lentement variable [88]. Les méthodes utilisées peuvent être classées en trois catégories :

- celles du premier type reposent sur l'approximation de Weisskopf-Wigner (voir [133], [32, § D<sub>XIII</sub>], [80], [31] et [67, § 7.9]) appliquée aux équations d'évolution temporelle, nous présenterons cette méthode d'élimination des continums dans § II.3.1 ;
- celles du second type reposent sur la méthode de la résolvante (voir [35, § III.A]) et sont équivalentes à celles qui introduisent la transformation de Laplace pour résoudre le



système d'équations intégrodifférentielles couplées lorsque  $\bar{\mathbf{V}}$  est indépendant du temps [83], nous reviendrons sur cette approche dans § II.3.2 où nous présenterons l'élimination des continus dans le formalisme de Feshbach ;

- celles du dernier type étudient l'équation du mouvement pour l'opérateur densité et décomposent chacun de ses éléments de matrice selon les harmoniques de la fréquence  $\omega_V$  [55, 41], elles sont applicables quelle que soit la dépendance temporelle de  $\mathbf{V}(t)$ , et permettent d'introduire des effets incohérents, tels que l'émission spontanée. Nous présentons rapidement cette méthode dans l'annexe § F.1.

## II.3 Deux méthodes d'élimination des continus « sans structure »

### II.3.1 Élimination des continus par l'approximation de Weisskopf-Wigner

Si le couplage  $V_{jE,\alpha}(t)$  entre les états discrets  $|j\rangle$  et les continus  $|E, \alpha\rangle$  varie en fonction de l'énergie  $E$  sur une largeur caractéristique  $\Delta$  et si sa variation **temporelle** est lente devant  $\frac{1}{\Delta}$ , alors l'intégrale

$$\int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t') e^{-iE(t-t')} \quad (\text{II.10})$$

s'annule dès que

$$t - t' \gg \frac{1}{\Delta}. \quad (\text{II.11})$$

Si  $b_{j'}(t')$  varie aussi lentement par rapport à l'échelle de temps  $\frac{1}{\Delta}$ , il est légitime de remplacer dans l'équation II.9,  $b_{j'}(t')$  par  $b_{j'}(t)$  et  $V_{E,\alpha j'}(t')$  par  $V_{E,\alpha j'}(t)$ . En utilisant le changement de variable  $t - t' = \tau$ , on obtient

$$\begin{aligned} \dot{b}_j(t) &= \sum_n D_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(E_n + \omega_D - E_j)t} - i \sum_{j'} b_{j'}(t) e^{-i((E_{j'} + \omega_V) - (E_j + \omega_V))t} \\ &\times \sum_\alpha \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t) \int_0^{t-t_0} d\tau e^{-i(E - E_{j'} - \omega_V)\tau}. \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Dès que  $t - t_0 \gg \frac{1}{\Delta}$ , on peut étendre l'intégrale temporelle<sup>1</sup> à  $+\infty$  et utiliser la relation [32, eq. 25 § D<sub>XIII</sub>]

$$-i \int_0^{+\infty} d\tau e^{-i(E - E_{j'} - \omega_V)\tau} = \mathcal{P} \left( \frac{1}{E_{j'} + \omega_V - E} \right) - i\pi \delta(E_{j'} + \omega_V - E), \quad (\text{II.13})$$

<sup>1</sup>On perd alors le comportement aux temps très courts, c'est-à-dire la décroissance en  $t^2$  de la population dans les états  $|j\rangle$  [35, § C<sub>III</sub>.5.b].

où  $\mathcal{P}$  désigne la partie principale de Cauchy [32, eq. 13 Appendice II]. On note

$$\Omega_{jj'}(E', t) = \sum_{\alpha} \mathcal{P} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t)}{E' - E} - i \pi V_{jE',\alpha}(t) V_{E',\alpha j'}(t), \quad (\text{II.14})$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle j | \mathbf{V}^{\dagger}(t) \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{|E, \alpha\rangle \langle E, \alpha|}{E' - E + i\eta} \mathbf{V}(t) | j' \rangle \quad (\text{II.15})$$

Au temps  $t - t_0 \gg \frac{1}{\Delta}$ , les équations d'évolution des amplitudes de population des états discrets s'écrivent alors

$$i\dot{b}_n(t) = \sum_j D_{nj}(t) b_j(t) e^{-i(E_j - E_n - \omega_D)t}, \quad (\text{II.16a})$$

$$i\dot{b}_j(t) = \sum_n D_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(E_n + \omega_D - E_j)t} + \sum_{j'} \Omega_{jj'}(E_{j'} + \omega_V, t) b_{j'}(t) e^{-i((E_{j'} + \omega_V) - (E_j + \omega_V))t}. \quad (\text{II.16b})$$

L'équation II.15 montre que la lente variation avec l'énergie  $E$  du couplage  $V_{jE,\alpha}(t)$ , qui caractérise des continuums « sans structure », conduit à une lente variation des éléments de matrice  $\Omega_{jj'}(E', t)$  en fonction de l'énergie  $E'$ . On peut alors les calculer à une énergie fixée  $\bar{E}$  voisine de l'énergie d'ionisation dans le problème considéré [35, § III.B]. Par la suite nous appellerons cette approximation sous la dénomination d'« *approximation du pôle* ». On définit alors

$$\Omega_{jj'}(t) = \Omega_{jj'}(\bar{E}, t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle j | \mathbf{V}^{\dagger}(t) \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{|E, \alpha\rangle \langle E, \alpha|}{\bar{E} - E + i\eta} \mathbf{V}(t) | j' \rangle. \quad (\text{II.17})$$

D'après la présentation générale (§ II.2.1), le modèle s'applique aussi bien au processus d'ionisation cohérente à 2 étages où  $\mathbf{V}(t)$  désigne le couplage dû à l'enveloppe temporelle de l'impulsion qu'à l'étude de l'interaction de configuration où le couplage  $\mathbf{V}$  est indépendant du temps. Lorsque l'on part d'un état initial  $|g\rangle \in \{|n\rangle\}$  d'énergie  $E_g$ , si le couplage  $\mathbf{V}(t)$  correspond à une impulsion lumineuse on choisit  $\bar{E} = E_g + \omega_D + \omega_V$  ce qui correspond à l'énergie des états résonnants du continuum atteints dans le processus d'ionisation cohérente, au second étage du processus de photoionisation<sup>2</sup>. D'après II.16,  $\Omega_{jj'}(t)$  se comporte comme un couplage

<sup>2</sup>Lorsque plusieurs laser ionisent simultanément les états  $|j\rangle$ , il faut ajouter dans la définition II.17 de l'opérateur  $\Omega$  tous les termes calculés aux différentes énergies moyennes  $\bar{E} = E_g + \omega_D + \omega_V$  possibles. Lorsque l'on a deux laser de pulsations  $\omega_i$  et  $\omega_{i'}$  telles que  $E_j + \omega_i = E_{j'} + \omega_{i'}$  le terme provenant de l'énergie  $\bar{E} = E_j + \omega_i$  est dit cohérent (on parle d'« ionisation cohérente »). Ce terme cohérent possède des éléments non diagonaux correspondant au couplage Raman entre  $|j\rangle$  et  $|j'\rangle$  et à l'interférence dans l'ionisation de ces deux états. Pour obtenir les termes diagonaux il faut ajouter aux termes cohérents diagonaux les contributions des processus d'« ionisation incohérente » calculés aux énergies  $E_{j'} + \omega_i$  et  $E_j + \omega_{i'}$ .

entre les états discrets  $| j \rangle$  et  $| j' \rangle$  qui est appelé « *pulsation de Rabi à deux photons* » [95, 79]. Si  $\mathbf{V}(t)$  ne dépend pas du temps, par exemple s'il est à l'origine du processus d'autoionisation des états  $| j \rangle$  vers les états des continus  $| E, \alpha \rangle$ , on choisira  $\bar{E} = E_g + \omega_D$ , l'énergie moyenne des états atteints au cours du processus d'excitation.

Dans les deux cas, la partie réelle de  $\Omega_{jj'}(t)$  représente un couplage entre états discrets se faisant par l'intermédiaire des états non-résonnants  $| E, \alpha \rangle$  avec  $E \neq \bar{E}$ , et la partie imaginaire est associée à l'ionisation vers les continus résonnants  $E = \bar{E}$ .

Finalement, l'approximation de Weisskopf-Wigner consiste à supposer que l'échelle caractéristique  $\Delta$  de la variation en énergie du couplage des états discrets aux continus est suffisamment grande de façon à ce que tous les temps caractéristiques de la dynamique soient grands devant  $\frac{1}{\Delta}$ . Les périodes des oscillations de Rabi, l'inverse des taux d'ionisation et des taux de transfert Raman ainsi que l'échelle de variation temporelle du couplage  $V_{E,\alpha j}(t)$  entre les états discrets et les continus sont les principaux temps caractéristiques de la dynamique. En comparant les équations II.9 et II.12, il apparaît clairement que cette approximation revient à négliger la « mémoire » du couplage aux continus, de façon telle que les effets de ce couplage à l'instant  $t$  deviennent indépendants du couplage aux instants  $t'$  antérieurs et ne dépendent donc que de l'instant présent  $t$ . Ceci définit un processus de Markov [35, § IV.B.3], [67, § 9.4.2]. Pour cette raison, l'approximation de Weisskopf-Wigner est aussi appelée *approximation Markovienne* des continus.

### II.3.1.a Hamiltonien effectif

On considère un système possédant un spectre uniquement discret dont le vecteur d'état

$$| \Psi(t) \rangle = \sum_n a_n(t) | n \rangle + \sum_j a_j(t) | j \rangle \quad (\text{II.18})$$

sur les états discrets  $\{| n \rangle\}$  et  $\{| j \rangle\}$  évolue à partir d'un instant initial où il est dans l'état  $| g \rangle$  sous l'action d'un hamiltonien  $\tilde{\mathbf{H}}_0 + \tilde{\mathbf{V}}(t)$ , où  $\tilde{\mathbf{H}}_0$  est un hamiltonien diagonal

$$\tilde{\mathbf{H}}_0 | n \rangle = \Delta_n | n \rangle \text{ et } \tilde{\mathbf{H}}_0 | j \rangle = \Delta_j | j \rangle \quad (\text{II.19})$$

avec<sup>3</sup>

$$\Delta_n = E_n - E_g \text{ et } \Delta_j = E_j - E_g - \omega_D, \quad (\text{II.20})$$

---

<sup>3</sup>Dans le cas où il y a plusieurs laser, il faut se rappeler que les pulsations  $\omega_D$  et  $\omega_V$  sont des notations simplifiées pour les pulsations des laser, et qu'il faut les associer aux processus résonnants correspondant à l'état  $j$  avec lequel elles apparaissent dans les équations.

et  $\tilde{\mathbf{V}}(t)$  est le couplage dépendant du temps défini par

$$\tilde{\mathbf{V}}(t) = \sum_{n,j} \left[ | j \rangle \mathbf{D}_{jn}(t) \langle n | + | n \rangle \mathbf{D}_{nj}(t) \langle j | \right] + \sum_{j,j'} | j \rangle \mathbf{\Omega}_{jj'}(t) \langle j' |. \quad (\text{II.21})$$

En représentation interaction

$$a_n(t) = b_n(t) e^{-i\Delta_n t}, \quad (\text{II.22a})$$

$$a_j(t) = b_j(t) e^{-i\Delta_j t}, \quad (\text{II.22b})$$

et les équations d'évolution des composantes du vecteur d'état sur la base sont

$$i\dot{b}_n(t) = \sum_j \mathbf{D}_{nj}(t) b_j(t) e^{-i(\Delta_j - \Delta_n) t}, \quad (\text{II.23a})$$

$$i\dot{b}_j(t) = \sum_n \mathbf{D}_{jn}(t) b_n(t) e^{-i(\Delta_n - \Delta_j) t} + \sum_{j'} \mathbf{\Omega}_{jj'}(t) b_{j'}(t) e^{-i(\Delta_{j'} - \Delta_j) t}. \quad (\text{II.23b})$$

Si on compare les termes correspondant aux désaccords intervenant dans les exponentielles dans les systèmes d'équations II.16 et II.23, on constate que  $\Delta_j - \Delta_n = E_j - E_n - \omega_D$ , et que le terme  $\Delta_j - \Delta_{j'} = (E_j - \omega_D) - (E_{j'} - \omega_D)$  dans l'équation II.23b est égal à  $(E_j + \omega_V) - (E_{j'} + \omega_V)$  si  $\omega_D + \omega_V$  est indépendant de l'état intermédiaire  $| j \rangle$ . Cette condition est vérifiée pour les termes diagonaux (d'ionisation cohérente ou non). Elle l'est aussi pour les termes non-diagonaux lorsqu'il n'y a qu'un laser ou pour l'ionisation cohérente à deux laser de deux couleurs différentes quasi-résonnants avec deux états discrets intermédiaires (voir § II.4.1). En effet dans ce dernier cas la pulsation de chaque laser intervient soit en tant que pulsation pour le laser du couplage  $\bar{\mathbf{D}}$ , soit pour celle du couplage  $\bar{\mathbf{V}}$ , si on étudie séparément les chemins d'ionisation  $\omega_D + \omega_V$  ou  $\omega_V + \omega_D$ .

L'identité des systèmes d'équations II.16 et II.23 associés respectivement à l'évolution temporelle de  $\mathbf{H}_0 + \bar{\mathbf{D}} + \bar{\mathbf{V}}$  et  $\tilde{\mathbf{H}}_0 + \tilde{\mathbf{V}}$ , nous permet de décrire l'influence sur l'évolution des états  $| j \rangle$  du couplage  $\bar{\mathbf{V}}$  avec les continums à l'aide de l'opérateur effectif  $\mathbf{\Omega}(t)$  défini par la relation

$$\mathbf{\Omega}(t) = \sum_{j,j'} | j \rangle \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t)}{\bar{E} - E + i\eta} \langle j' |. \quad (\text{II.24})$$

Finalemnt, l'évolution sous l'influence des interactions  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  et  $\bar{\mathbf{V}}(t)$  de la projection sur les états discrets  $\{| n \rangle\}$  et  $\{| j \rangle\}$  de  $\mathbf{H}_0$ , du vecteur d'état peut être représentée au moyen de l'hamiltonien effectif complexe non-hermitique

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(t) = \sum_{k=n,j} | k \rangle \Delta_k \langle k | + \sum_{n,j} \left[ | j \rangle \mathbf{D}_{jn}(t) \langle n | + | n \rangle \mathbf{D}_{nj}(t) \langle j | \right] + \sum_{j,j'} | j \rangle \mathbf{\Omega}_{jj'}(t) \langle j' | \quad (\text{II.25})$$

n'agissant que sur le sous-espace  $\{|n\rangle\} + \{|j\rangle\}$  des états discrets. Le caractère *non-hermitique* de l'hamiltonien effectif conduit à un opérateur d'évolution *non-unitaire* pour la projection sur les états discrets du vecteur d'état. Ceci traduit une perte irréversible de la probabilité de présence

$$P_d(t) = \sum_n |a_n(t)|^2 + \sum_j |a_j(t)|^2 \quad (\text{II.26})$$

dans les états discrets, ce qui correspond au phénomène d'ionisation vers les continums.

### II.3.1.b Évolution des populations des continums dans l'approximation de Weisskopf-Wigner

L'équation d'évolution de l'amplitude de population sur les continums II.6c est utile si l'on cherche à obtenir la distribution en énergie dans un continuum ou la variation temporelle d'une grandeur physique, telle qu'une distribution angulaire de photoélectrons, pouvant faire intervenir des interférences entre les continums [41]. En revanche, si l'on s'intéresse uniquement à la dynamique de la *population totale dans le continuum  $\alpha$*

$$P_\alpha(t) = \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE |b_{E\alpha}(t)|^2, \quad (\text{II.27})$$

il est pratique d'écrire directement l'équation d'évolution de  $P_\alpha(t)$ . Si on dérive II.27 par rapport au temps et que l'on injecte II.6c et II.7, on obtient

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = \sum_{j,j'} \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE \int_{t_0}^t dt' V_{j E,\alpha}(t') b_j^*(t') e^{i(E_j + \omega_V - E)t'} V_{E,\alpha j'}(t) b_{j'}(t) e^{-i(E_{j'} + \omega_V - E)t} + c.c. \quad (\text{II.28})$$

où *c.c.* est le terme complexe conjugué du précédent. Comme pour l'obtention de l'hamiltonien effectif, l'intégrale sur l'énergie n'est non-nulle que pour  $\tau = t - t' \gg \frac{1}{\Delta}$ , ce qui permet de remplacer les valeurs des éléments de matrice de  $\mathbf{V}$  et de  $b_{j'}$  en  $t'$  par leurs valeurs à l'instant  $t$ . On a alors

$$\begin{aligned} \frac{dP_\alpha(t)}{dt} &= \sum_{j,j'} \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE V_{j E,\alpha}(t) b_j^*(t) V_{E,\alpha j'}(t) b_{j'}(t) e^{-i((E_{j'} + \omega_V) - (E_j + \omega_V))t} \\ &\quad \times \int_0^{t-t_0} d\tau e^{-i(E_j + \omega_V - E)\tau} + c.c. \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

Dès que  $t - t_0 \gg \frac{1}{\Delta}$ , on peut étendre l'intégrale temporelle à  $+\infty$ , en utilisant II.13 et utiliser l'approximation du pôle. On obtient alors le *taux d'ionisation cohérent vers le continuum  $\alpha$*  dépendant du temps, calculé à l'énergie  $\bar{E} = E_j + \omega_V$

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_j V_{\bar{E},\alpha j}(t) b_j(t) e^{-i(E_j + \omega_V)t} \right|^2 \quad (\text{II.30})$$

faisant explicitement apparaître l'interférence entre l'ionisation des différents états  $| j \rangle$ . Dans cette équation,  $V_{\bar{E},\alpha j}(t) e^{-i\omega_V t}$  est l'élément de matrice du couplage  $\bar{V}(t)$  à l'approximation du champ tournant et  $b_j(t) e^{-iE_j t} = a_j(t)$ , le taux d'ionisation vers le continuum  $\alpha$  se réécrit

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_j \langle \bar{E}, \alpha | \bar{V}(t) | j \rangle a_j(t) \right|^2, \quad (\text{II.31})$$

sous une forme similaire<sup>4</sup> à la *Règle d'or de Fermi* [32, § D<sub>XIII</sub>].

Si à l'instant initial  $t_0$  le système est dans un état discret  $| g \rangle$ , la conservation de la norme pour le système total

$$P_d(t) + \sum_\alpha P_\alpha(t) = 1, \quad (\text{II.32})$$

provenant de l'*hermiticité* de l'hamiltonien  $\mathbf{H}(t)$ , se traduit par le fait que les pertes irréversibles de population dans les états discrets (équation II.26) liées à l'évolution sous l'action de l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  (équation II.25) *non-hermitique* viennent peupler les continuums.

### II.3.2 Élimination des continuums dans le formalisme de Feshbach

Dans la section II.2.1 nous avons résolu formellement l'équation de Schrödinger dépendant du temps en projetant les fonctions d'onde exactes sur une base d'états propres d'un hamiltonien d'ordre zéro indépendant du temps. Dans la section II.3.1 nous avons présenté l'élimination des continuums sans structure et l'introduction de l'hamiltonien effectif au moyen de l'approximation de Weisskopf-Wigner. Cette méthode permet de transformer en équations différentielles couplées les équations intégrodifférentielles obtenues par intégration formelle des équations d'évolution. Dans cette section nous montrons comment l'utilisation du formalisme de la résolvante [35, § III.A.3] permet d'introduire le même hamiltonien effectif pour le problème d'états discrets couplés à des continuums. Ce formalisme permet de simplifier la manipulation des expressions formelles décrivant l'évolution d'un système sous l'effet d'un hamiltonien constant. Il permet, dans l'approximation du champ tournant<sup>5</sup>, de décrire un système soumis à un champ électromagnétique d'amplitude constante I.3.2 ou peut être utilisé à chaque pas d'intégration dans la procédure de discrétisation temporelle I.4.1.

<sup>4</sup>Lorsqu'il y a plusieurs laser, il faut tenir compte des processus incohérents d'ionisation. On note  $\omega_{V'}$  les pulsations des laser correspondant à ces processus. On obtient à partir de l'équation II.28 une équation similaire à II.31 dans laquelle il faut ajouter du côté droit  $2\pi \sum_j |\langle E_j + \omega_{V'}, \alpha | \bar{V}(t) | j \rangle a_j(t)|^2$ , la somme « incohérente » des taux instantanés d'ionisation des états  $j$  vers le continuum  $\alpha$  par les laser de pulsation  $\omega_{V'}$ .

<sup>5</sup>Voir l'équation I.25.

### II.3.2.a Transformation de Laplace appliquée aux équations d'évolution

On étudie l'évolution du modèle de la figure II.1, dans l'approximation du champ tournant, après passage au référentiel tournant. Les états  $|n\rangle$ ,  $|j\rangle$  et  $|E, \alpha\rangle$  sont alors états propres de  $\mathbf{H}_0$  avec respectivement des valeurs propres  $\Delta_n = E_n - E_g$ ,  $\Delta_j = E_j - E_g - \omega_D$  et  $\Delta_E = E - E_g - \omega_D - \omega_V$  dans le cas de l'ionisation cohérente à deux photons, et  $\Delta_n = E_n + \omega_1$ ,  $\Delta_j = E_j$  et  $\Delta_E = E$  dans le cas du modèle découplé de l'atome.

Les amplitudes des couplages  $\mathbf{D}(t)$  et  $\mathbf{V}(t)$  varient lentement en fonction du temps ce qui traduit l'effet de la variation temporelle de l'enveloppe de l'impulsion lumineuse. De ce fait on utilise la procédure de discrétisation temporelle présentée dans le premier chapitre (voir § I.4.1), et l'on cherche à déterminer l'évolution du modèle entre les instants  $t_i$  et  $t_{i+1} = t_i + \Delta t$  sous l'action de l'hamiltonien *constant*  $\mathbf{H}(\bar{t}_i) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{D}(\bar{t}_i) + \mathbf{V}(\bar{t}_i)$ , avec  $\bar{t}_i = t_i + \frac{\Delta t}{2}$ . On introduit alors la transformée de Laplace de la fonction d'onde (voir annexe § B.1)

$$|\tilde{\Psi}(z)\rangle = -i \int_{t_i}^{+\infty} dt |\Psi(t)\rangle e^{iz(t-t_i)}, \quad (\text{II.33})$$

et les opérateurs de projection sur les sous-espaces propres de  $\mathbf{H}_0$  :

$$\mathbf{N} = \sum_n |n\rangle\langle n| \quad (\text{II.34})$$

le projecteur sur le sous-espace  $\mathcal{N}$  des états discrets  $|n\rangle$ ,

$$\mathbf{P} = \sum_j |j\rangle\langle j| \quad (\text{II.35})$$

le projecteur sur le sous-espace  $\mathcal{P}$  des états discrets  $|j\rangle$ , et

$$\mathbf{Q} = \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE |E, \alpha\rangle\langle E, \alpha| \quad (\text{II.36})$$

le projecteur sur le sous-espace  $\mathcal{Q}$  des continus d'ionisation  $|E, \alpha\rangle^6$  de  $\mathbf{H}_0$ .

Avec l'équation B.16, la transformée de Laplace de l'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit

$$(z - \mathbf{H}_0) |\tilde{\Psi}(z)\rangle = |\Psi(t_i)\rangle + (\mathbf{D}(\bar{t}_i) + \mathbf{V}(\bar{t}_i)) |\tilde{\Psi}(z)\rangle. \quad (\text{II.37})$$

Comme les trois sous-espaces propres  $\mathcal{N}$ ,  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{Q}$  sont supplémentaires on a  $\mathbf{N} + \mathbf{P} + \mathbf{Q} = \mathbf{1}$ .

Comme  $\mathbf{D}$  ne couple que des états  $|n\rangle$  à des états  $|j\rangle$  et que  $\mathbf{V}$  ne couple que des états

---

<sup>6</sup>Remarquons que dans l'étude des états autoionisants  $|j\rangle$  couplés aux états  $|E, \alpha\rangle$ , les projecteurs sur les états atomiques s'écrivent  $\mathbf{N} = \sum_n |n\rangle\langle n|$  projecteur sur les états discrets et  $\mathbf{Q}' = \mathbf{P} + \mathbf{Q}$  projecteur sur les états propres du spectre continu de  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$  notés  $|\Psi_{E,\alpha}^{\pm}\rangle$ . On a alors  $\mathbf{Q}' = \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE |\Psi_{E,\alpha}^{\pm}\rangle\langle \Psi_{E,\alpha}^{\pm}|$ .

$|j\rangle$  à des états  $|E, \alpha\rangle$ , les projections sur les sous-espaces  $\mathcal{N}$ ,  $\mathcal{P}$  et  $\mathcal{Q}$  permettent d'écrire le système équivalent :

$$(z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q})\mathbf{Q}|\tilde{\Psi}(z)\rangle = \mathbf{Q}|\Psi(t_i)\rangle + \mathbf{QV}(\bar{t}_i)\mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle, \quad (\text{II.38})$$

$$(z - \mathbf{PH}_0\mathbf{P})\mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle = \mathbf{P}|\Psi(t_i)\rangle + \mathbf{PD}(\bar{t}_i)\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle + \mathbf{PV}(\bar{t}_i)\mathbf{Q}|\tilde{\Psi}(z)\rangle \quad (\text{II.39})$$

et

$$(z - \mathbf{NH}_0\mathbf{N})\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle = \mathbf{N}|\Psi(t_i)\rangle + \mathbf{ND}(\bar{t}_i)\mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle. \quad (\text{II.40})$$

En reportant II.38 dans II.39, on a

$$\begin{aligned} \left( z - \mathbf{PH}_0\mathbf{P} - \mathbf{PV}(\bar{t}_i)\mathbf{Q}\frac{1}{z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q}}\mathbf{QV}(\bar{t}_i)\mathbf{P} \right) \mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle &= \mathbf{P}|\Psi(t_i)\rangle \\ &+ \mathbf{PV}(\bar{t}_i)\mathbf{Q}\frac{1}{z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q}}\mathbf{Q}|\Psi(t_i)\rangle + \mathbf{PD}(\bar{t}_i)\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

que l'on reporte dans II.40 afin d'obtenir l'équation donnant  $\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  en fonction de la fonction d'onde  $|\Psi(t_i)\rangle$  à l'instant  $t_i$  sous la forme

$$\begin{aligned} \left( z - \mathbf{NH}_0\mathbf{N} - \mathbf{ND}(\bar{t}_i)\mathbf{P}\frac{1}{z - \mathbf{PH}_e(z, \bar{t}_i)\mathbf{P}}\mathbf{PD}(\bar{t}_i)\mathbf{N} \right) \mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle &= \mathbf{N}|\Psi(t_i)\rangle \quad (\text{II.42}) \\ &+ \mathbf{ND}(\bar{t}_i)\mathbf{P}\frac{1}{z - \mathbf{PH}_e(z, \bar{t}_i)\mathbf{P}}\mathbf{P}|\Psi(t_i)\rangle + \mathbf{ND}(\bar{t}_i)\mathbf{P}\frac{1}{z - \mathbf{PH}_e(z, \bar{t}_i)\mathbf{P}}\mathbf{PV}(\bar{t}_i)\mathbf{Q}\frac{1}{z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q}}\mathbf{Q}|\Psi(t_i)\rangle, \end{aligned}$$

où on introduit l'opérateur effectif

$$\mathbf{H}_e(z, \bar{t}_i) = \mathbf{PH}_0\mathbf{P} + \mathbf{PV}(\bar{t}_i)\mathbf{Q}\frac{1}{z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q}}\mathbf{QV}(\bar{t}_i)\mathbf{P} \quad (\text{II.43})$$

projection sur le sous-espace  $\mathcal{P}$  de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}_0$  et de l'opérateur déplacement B.39  $\mathbf{R}(z, \bar{t}_i)$  à l'instant  $\bar{t}_i$  traduisant l'effet des couplages  $\mathbf{V}$  entre les continums  $|E, \alpha\rangle$  et les états  $|j\rangle$ .

On peut remarquer que l'opérateur déplacement  $\mathbf{R}(z, \bar{t}_i)$  calculé pour  $z = \bar{E} + i\eta$  est identique à la pulsation de Rabi à deux photons  $\Omega(t)$  II.24 calculée dans l'approximation du pôle à l'instant  $t = \bar{t}_i$ . De même on introduit dans l'équation II.42 l'opérateur effectif

$$\mathbf{H}_{\text{ef}}(z, \bar{t}_i) = \mathbf{NH}_0\mathbf{N} + \mathbf{ND}(\bar{t}_i)\mathbf{P}\frac{1}{z - \mathbf{PH}_e(z, \bar{t}_i)\mathbf{P}}\mathbf{PD}(\bar{t}_i)\mathbf{N}, \quad (\text{II.44})$$

défini comme la projection sur le sous-espace  $\mathcal{N}$  de la somme de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}_0$  et de l'opérateur *déplacement lumineux*

$$\mathbf{R}'(z, \bar{t}_i) = \mathbf{D}(\bar{t}_i)\mathbf{P}\frac{1}{z - \mathbf{PH}_e(z, \bar{t}_i)\mathbf{P}}\mathbf{PD}(\bar{t}_i) \quad (\text{II.45})$$



des états  $|n\rangle$  à l'instant  $\bar{t}_i$  traduisant l'effet de l'interaction  $\mathbf{D}$  qui couple les états  $|n\rangle$  et les états  $|j\rangle$  couplés aux continus  $|E, \alpha\rangle$ .

Les projections  $\mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  et  $\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  sur les états discrets  $|j\rangle$  et  $|n\rangle$ , et la projection  $\mathbf{Q}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  sur les états des continus  $|E, \alpha\rangle$  sont solutions du système linéaire II.38, II.41 et II.42. La résolution du système<sup>7</sup> permet d'exprimer ces trois projections en fonction des seules conditions initiales  $\mathbf{N}\Psi(t_i)$ ,  $\mathbf{P}\Psi(t_i)$  et  $\mathbf{Q}\Psi(t_i)$  et des opérateurs effectifs  $\mathbf{H}_e(z, \bar{t}_i)$  et  $\mathbf{H}_{ef}(z, \bar{t}_i)$ . La transformée de Laplace inverse B.15 permet alors de calculer la fonction d'onde  $\Psi(t_{i+1})$  en fonction de la fonction d'onde  $\Psi(t_i)$  connue à l'instant  $t_i$ .

### II.3.2.b Élimination des continus

Si on suppose qu'à l'instant  $t_i$  le système est dans une superposition d'états discrets

$$\mathbf{Q}|\Psi(t_i)\rangle = 0, \quad (\text{II.46})$$

on peut par propagation temporelle  $t_i \rightarrow t_{i+1} \rightarrow t_{i+2}$  étudier l'évolution  $(\mathbf{P} + \mathbf{N})|\Psi(t_i)\rangle \rightarrow \mathbf{Q}|\Psi(t_{i+1})\rangle \rightarrow (\mathbf{P} + \mathbf{N})|\Psi(t_{i+2})\rangle$ , c'est-à-dire calculer à l'instant  $t_{i+2}$  la contribution à la fonction d'onde sur le sous-espace  $\mathcal{P} + \mathcal{N}$  des états ayant évolué à l'instant  $t_{i+1}$  *via les continus*. Cette contribution s'écrit<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} (\mathbf{N} + \mathbf{P})_{Q=0}|\Psi(t_{i+2})\rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_{C^+} \int_{C^+} dz' dz e^{-i(z+z')\Delta t} \\ &\left[ \mathbf{P} + \left( \mathbf{N} + \mathbf{P} \frac{1}{z - \mathbf{H}_e(z, t_{i+1}^-)} \mathbf{P} \mathbf{D}(t_{i+1}^-) \mathbf{N} \right) \mathbf{N} \frac{1}{z - \mathbf{H}_{ef}(z, t_{i+1}^-)} \mathbf{N} \mathbf{D}(t_{i+1}^-) \right] \mathbf{P} \\ &\times \mathbf{P} \frac{1}{z - \mathbf{H}_e(z, t_{i+1}^-)} \mathbf{P} \mathbf{V}(t_{i+1}^-) \mathbf{Q} \frac{1}{z - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}} \mathbf{Q} \frac{1}{z' - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}} \mathbf{Q} \mathbf{V}(\bar{t}_i) \mathbf{P} \frac{1}{z' - \mathbf{H}_e(z', \bar{t}_i)} \mathbf{P} \\ &\times \mathbf{P} \left[ \mathbf{P} \mathbf{D}(\bar{t}_i) \mathbf{N} \frac{1}{z' - \mathbf{H}_{ef}(z', \bar{t}_i)} \mathbf{N} \left( \mathbf{N} \mathbf{D}(\bar{t}_i) \mathbf{P} \frac{1}{z' - \mathbf{H}_e(z', \bar{t}_i)} \mathbf{P} + \mathbf{N} \right) + \mathbf{P} \right] |\Psi(t_i)\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

En utilisant la relation

$$\frac{1}{z - \mathbf{A}} - \frac{1}{z' - \mathbf{A}} = \frac{1}{z - \mathbf{A}} (z' - z) \frac{1}{z' - \mathbf{A}}, \quad (\text{II.48})$$

on peut réécrire

$$\mathbf{P} \mathbf{V}(t_{i+1}^-) \mathbf{Q} \frac{1}{z - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}} \mathbf{Q} \frac{1}{z' - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}} \mathbf{Q} \mathbf{V}(\bar{t}_i) \mathbf{P} = \mathbf{P} \mathbf{V}(t_{i+1}^-) \mathbf{Q} \left[ \frac{\frac{1}{z - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}} - \frac{1}{z' - \mathbf{Q} \mathbf{H}_0 \mathbf{Q}}}{z' - z} \right] \mathbf{Q} \mathbf{V}(\bar{t}_i) \mathbf{P}. \quad (\text{II.49})$$

<sup>7</sup>L'équation II.42 permet d'exprimer  $\mathbf{N}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  en fonction de  $\Psi(t_i)$ . En reportant le résultat dans II.41 on obtient  $\mathbf{P}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$  exprimé en fonction de  $\Psi(t_i)$ . L'équation II.38 permet alors de calculer  $\mathbf{Q}|\tilde{\Psi}(z)\rangle$ .

<sup>8</sup>L'indice  $Q = 0$  rappelle la condition initiale II.46.

En notant  $\mathbf{V}(\bar{t}_i) = \mathcal{E}(\bar{t}_i) \mathbf{V}$  (ce qui revient à factoriser la dépendance temporelle de  $\mathbf{V}(\bar{t}_i)$ ) et en appelant

$$\mathbf{R}(z) = \mathbf{P}\mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{z - \mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q}\mathbf{V}\mathbf{P} \quad (\text{II.50})$$

l'opérateur déplacement associé au couplage  $\mathbf{V}$ , on constate que la contribution à  $(\mathbf{N} + \mathbf{P})_{Q=0} | \Psi(t_{i+2}) \rangle$  via les continums s'écrit en fonction du terme

$$\frac{\mathbf{R}(z) - \mathbf{R}(z')}{z - z'}. \quad (\text{II.51})$$

Ce terme s'annule lorsque l'on néglige la variation avec l'énergie de l'opérateur déplacement  $\mathbf{R}$ , ce qui implique  $(\mathbf{N} + \mathbf{P})_{Q=0} | \Psi(t_{i+2}) \rangle = 0$ . Les continums se comportent alors vis à vis des états discrets comme « un évier » [41], c'est-à-dire que toute la population quittant les états discrets sous l'effet du couplage  $\mathbf{V}$  est définitivement perdue dans les continums et ne contribue jamais à repeupler les états discrets. Il est alors légitime de supprimer le terme  $\mathbf{Q} | \Psi(t_i) \rangle$  de la contribution des continums dans les équations II.40 et II.41. L'évolution des états discrets  $| n \rangle$  et  $| j \rangle$  est alors donnée par les équations

$$(z - \mathbf{N}\mathbf{H}_0\mathbf{N}) \mathbf{N} | \tilde{\Psi}(z) \rangle = \mathbf{N} | \Psi(t_i) \rangle + \mathbf{N}\mathbf{D}(\bar{t}_i)\mathbf{P} | \tilde{\Psi}(z) \rangle \quad (\text{II.52})$$

et

$$(z - \mathbf{P}\mathbf{H}_e(\bar{E}, \bar{t}_i)) \mathbf{P} | \tilde{\Psi}(z) \rangle = \mathbf{P} | \Psi(t_i) \rangle + \mathbf{P}\mathbf{D}(\bar{t}_i)\mathbf{N} | \tilde{\Psi}(z) \rangle, \quad (\text{II.53})$$

qui sont identiques aux transformées de Laplace des équations II.23a et II.23b (voir § B.3). La procédure de discrétisation temporelle permet de résoudre le système entre les instants  $t_i$  et  $t_{i+1}$  en fixant les amplitudes des couplages aux valeurs  $\mathbf{D}(\bar{t}_i)$  et  $\mathbf{V}(\bar{t}_i)$ .

Négliger la variation en énergie de l'opérateur déplacement  $\mathbf{R}(z)$  II.50 permet d'éliminer les continums du sous-espace  $\mathcal{Q}$  et introduit dans l'hamiltonien effectif<sup>9</sup>  $\mathbf{H}_e(\bar{E}, \bar{t}_i)$  agissant sur le sous-espace  $\mathcal{P}$  la contribution  $|\mathcal{E}(\bar{t}_i)|^2 \mathbf{R}(\bar{E})$  (eq. II.43 et II.50). Cette contribution calculée dans la procédure de discrétisation temporelle à l'instant  $\bar{t}_i = t_i + \frac{\Delta t}{2}$  est identique pour  $z = \bar{E} + i\eta$  à l'opérateur effectif  $\Omega(\bar{t}_i)$  (II.24) que l'on obtient dans une approche d'évolution temporelle en utilisant l'approximation de Weisskopf-Wigner. L'évolution des continums à partir de celle des états discrets est alors donnée par les équations de la section § II.3.1.b.

<sup>9</sup>L'intégrale de contour B.19 donnant l'opérateur d'évolution en fonction de la résolvante montre que ce sont les valeurs de  $\mathbf{G}(z)$ , et donc celle de  $\mathbf{H}_e(z, \bar{t}_i)$ , au voisinage de l'axe réel  $z = E + i\eta$  qui déterminent l'évolution, puisque l'on néglige la variation en énergie de l'opérateur déplacement on calcule  $\mathbf{H}_e(z, \bar{t}_i)$  à l'énergie arbitraire  $\bar{E}$  voisine de l'énergie d'ionisation.

### II.3.3 Propriétés de l'hamiltonien effectif

#### II.3.3.a Complexe symétrique

Nous avons vu que l'évolution de la projection sur les états discrets de la fonction d'onde est la même que celle qui serait imposée par un hamiltonien effectif non-hermitique (II.25) constitué de la somme de trois opérateurs.

D'abord l'opérateur obtenu par projection de  $\mathbf{H}_0$  sur les états discrets

$$(\mathbf{N} + \mathbf{P})\mathbf{H}_0(\mathbf{N} + \mathbf{P}) = \mathbf{N}\mathbf{H}_0\mathbf{N} + \mathbf{P}\mathbf{H}_0\mathbf{P} = \sum_{k=n,j} |k\rangle \Delta_k \langle k| \quad (\text{II.54})$$

qui est diagonal et réel dans la base  $\{|n\rangle, |j\rangle\}$ .

Ensuite celui provenant du couplage  $\mathbf{D}$  dû au champ

$$\mathbf{D}(t) = \sum_{n,j} |j\rangle \mathbf{D}_{jn}(t) \langle n| + |n\rangle \mathbf{D}_{nj}(t) \langle j| \quad (\text{II.55})$$

qui est purement non-diagonal et hermitique.

Finalement l'opérateur effectif

$$\begin{aligned} \Omega(t) &= \sum_{j,j'} |j\rangle \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t)}{\bar{E} - E + i\eta} \langle j'| \quad (\text{II.56}) \\ &= \sum_{j,j'} |j\rangle \sum_{\alpha} \left[ \left( \mathcal{P} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{V_{jE,\alpha}(t) V_{E,\alpha j'}(t)}{\bar{E} - E} \right) - i\pi V_{j\bar{E},\alpha}(t) V_{\bar{E},\alpha j'}(t) \right] \langle j'| \\ &= \sum_{j,j'} |j\rangle \Delta_{jj'}(\bar{E}) - i \frac{\Gamma_{jj'}(\bar{E})}{2} \langle j'| \end{aligned}$$

traduisant l'influence sur les états  $|j\rangle$  du couplage  $\mathbf{V}$  avec les continums<sup>10</sup>. C'est un opérateur non-hermitique qui doit être indépendant de la base  $|E, \alpha\rangle$  choisie pour décrire les continums. Lorsque l'hamiltonien  $\mathbf{H}_0$  est réel, par exemple une somme de terme d'énergie cinétique des électrons et de termes d'interaction réels (interaction coulombienne, spin-orbite, etc...), on peut choisir des fonctions réelles pour décrire les états discrets et les continums. Pour ces derniers il faut évidemment choisir des conditions asymptotiques réelles en onde stationnaire afin d'avoir des fonctions d'onde réelles. Les termes  $V_{jE,\alpha}(t)$  sont alors des fonctions réelles et il apparaît alors clairement sur l'équation II.56 que les opérateurs  $\Delta$  et  $\Gamma$  sont réels symétriques et que l'opérateur  $\Omega(t)$  est *complexe symétrique*. Si le choix de la base  $|E, \alpha\rangle$  des continums est sans influence sur cet opérateur, il n'en n'est pas de même pour celui de la base des états discrets  $|j\rangle$ , pour laquelle un changement de phase relatif entre les états  $|j\rangle$

<sup>10</sup>On rappelle que l'on néglige la variation en énergie de l'hamiltonien effectif et qu'on calcule II.56 à l'énergie moyenne  $\bar{E}$  définie dans § II.3.1.

fait perdre à l'opérateur déplacement son caractère complexe symétrique et rend complexes hermitiques [35, eq. B.39] les opérateurs  $\Delta$  et  $\Gamma$ .

La partie hermitique  $\Delta$  correspond aux déplacements ( $j = j'$ ) et aux couplages ( $j \neq j'$ ) entre les états  $|j\rangle$ . Il s'agit des déplacements radiatifs et de couplages Raman dans le problème d'ionisation cohérente ou de déplacements dus aux couplages entre niveaux discrets et continus dans le problème de l'autoionisation.

La partie anti-hermitique  $i\frac{\Gamma}{2}$  de l'hamiltonien effectif décrit les phénomènes dissipatifs, c'est-à-dire exprime le fait que le système peut quitter de manière irréversible les états discrets et est reliée à la largeur d'ionisation dans le problème d'ionisation cohérente et à la largeur d'autoionisation dans le problème d'autoionisation.

### II.3.3.b Variation lente avec l'énergie

Lorsque l'on s'intéresse à l'ionisation d'un système loin des seuils d'ionisation  $\bar{E} \gg E_\alpha$ , la lente variation avec l'énergie du couplage  $V_{j\bar{E},\alpha}(t)$  implique immédiatement celle de  $\Gamma_{jj'}(\bar{E})$ . L'équation II.56 montre que les éléments de matrice des opérateurs  $\Delta$  et  $\Gamma$  sont liés par la relation de dispersion

$$\Delta_{jj'}(\bar{E}) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int_{E_\alpha}^{+\infty} dE \frac{\Gamma_{jj'}(E)}{\bar{E} - E}. \quad (\text{II.57})$$

L'opérateur  $\Delta$  varie alors aussi lentement avec l'énergie  $\bar{E}$  [35, § III.C.1.a]. Tant que l'échelle de variation  $\Delta$  des couplages avec les continus et que l'écart en énergie par rapport aux seuils  $\bar{E} - E_\alpha$  des continus  $\alpha$  sont grands devant les déplacements et les largeurs d'ionisation des états  $|j\rangle$ , il est légitime de négliger ces variations comme nous l'avons fait précédemment (voir § B.5).

Les premiers effets liés à la dépendance en énergie de l'opérateur déplacement  $\Omega$  sont des corrections aux temps courts (décroissance quadratique en  $t^2$  de la probabilité de présence  $P_d(t)$  dans les états discrets II.26) et aux temps longs (décroissance en  $\frac{1}{t^3}$  de  $P(t)$ ) par rapport à la loi de décroissance exponentielle correspondant à l'approximation négligeant la variation en énergie [35, § C<sub>III</sub>.5.b].

## II.4 Évolution adiabatique du système

Avant de montrer comment l'approximation adiabatique permet d'étudier l'évolution d'un système soumis à un hamiltonien lentement variable en fonction du temps, nous allons expliciter les notations, la validité des hypothèses et la signification physique de l'hamiltonien effectif dans

le problème de l'ionisation cohérente à deux photons de deux couleurs différentes d'un état discret vers des continus sans structure. Nous utiliserons cette approximation adiabatique pour étudier l'évolution de ce système dans le chapitre V.

### II.4.1 Ionisation cohérente à deux photons de deux couleurs différentes d'un état discret vers des continus sans structure

Le contrôle cohérent des produits de photofragmentation (photoionisation et/ou photodissociation) est un sujet d'étude en plein développement. En physique moléculaire Brumer, Shapiro et leurs collaborateurs ([27, 28, 102]) ont proposé de contrôler la dissociation en exploitant les effets d'interférence entre plusieurs chemins optiques couplant le même état initial au même état final. Récemment l'équipe d'Elliott [131, 132] a analysé expérimentalement dans le baryum la possibilité de contrôler les rapports de branchement entre différents états ioniques de l'ion  $Ba^+$  en utilisant un processus d'ionisation cohérente à deux photons de couleur différente quasi-résonnants avec les transitions  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s6p \ ^1P_1$  et  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s7p \ ^1P_1$ . L'analyse de cette expérience fait appel au modèle décrit ci-dessus et les résultats obtenus [91] seront détaillés dans le chapitre V.

On considère le schéma d'excitation représenté sur la figure II.2 dans lequel on excite un atome de baryum initialement dans son états fondamental  $6s^2 \ ^1S_0$  au moyen de deux laser de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  respectivement quasi-résonnants avec les transitions  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s6p \ ^1P_1$  et  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s7p \ ^1P_1$ . L'absorption d'un photon de chaque laser excite des états de l'atome d'énergie  $E_{6s^2} + \omega_1 + \omega_2$  supérieure à celle des trois premiers seuils d'ionisation  $Ba^+$  ( $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$ ), et situés entre les résonances  $6p7p \ ^1P_1$ ,  $^3D_1$  et  $^3D_2$ .

#### II.4.1.a Notations :

Lorsque l'on ne conserve dans le modèle que les états discrets couplés de façon quasi-résonnante, il n'y a qu'un seul état  $|n\rangle$ , l'état fondamental du baryum  $|6s^2 \ ^1S_0\rangle$ , couplé à deux états  $|j\rangle$ , les deux états excités  $|6s6p \ ^1P_1\rangle$  et  $|6s7p \ ^1P_1\rangle$ . Les continus  $|E, \alpha\rangle$  correspondent aux états propres pairs de l'hamiltonien atomique du baryum associés au cœur ionique dans l'un des états  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$ .

Le couplages  $\bar{D}(t)$  et  $\bar{V}(t)$  correspondent aux couplages dipolaires électriques induits par chacun des deux laser. Il y a alors deux pulsations de type  $\omega_D$ , respectivement  $\omega_1$  associée à la transition  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s6p \ ^1P_1$  et  $\omega_2$  associée à la transition  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s7p \ ^1P_1$ , et deux

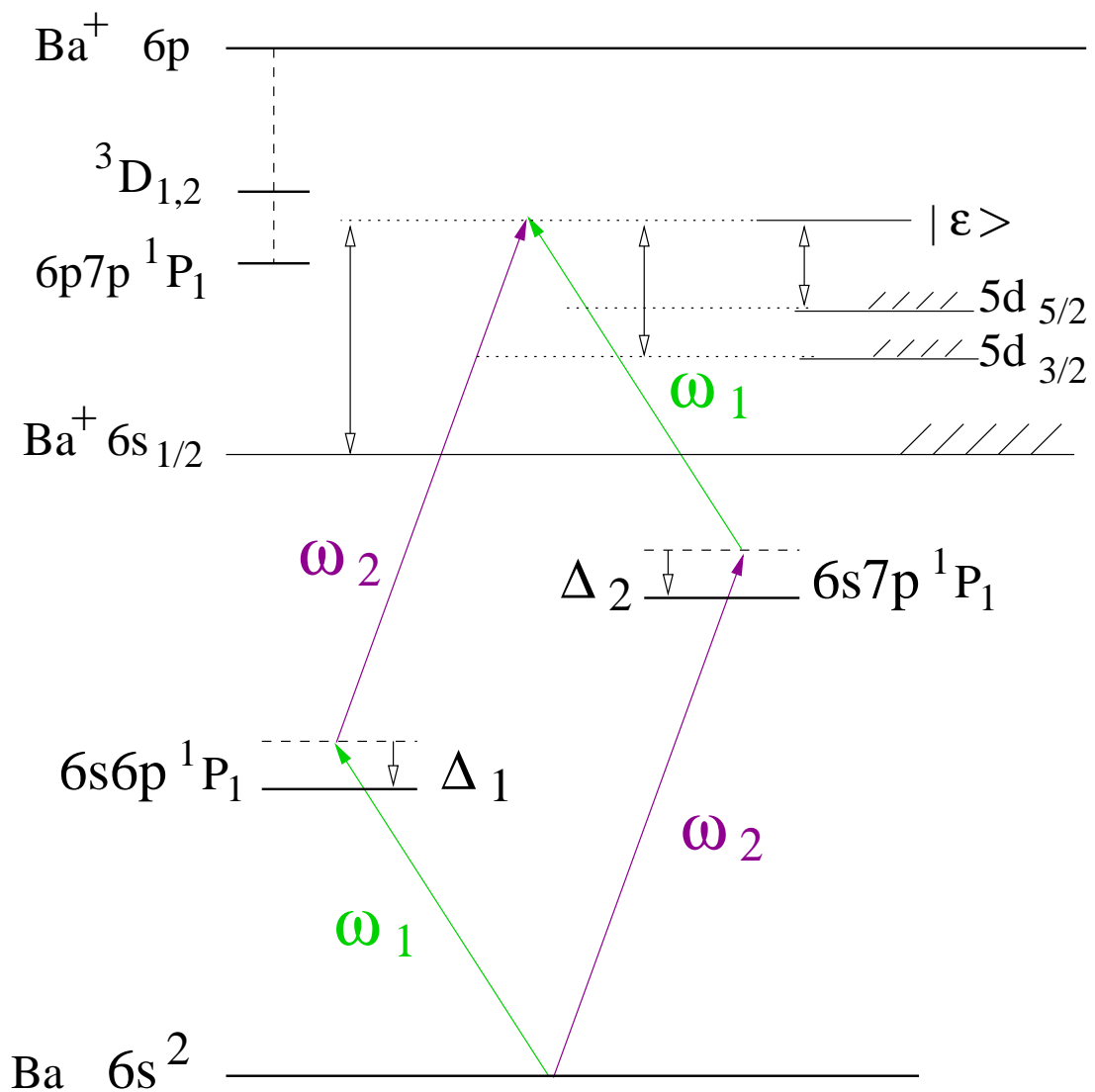


FIG. II.2 – Schéma représentant les deux chemins d'ionisation à 2 photons et 2 couleurs et les états discrets et autoionisants du baryum intervenant dans l'expérience du groupe d'Elliott [131, 132]

pulsations de type  $\omega_V$ ,  $\omega_1$  associée à l'ionisation de l'état  $6s7p \ ^1P_1$  et  $\omega_2$  associée à l'ionisation de l'état  $6s6p \ ^1P_1$ .

### II.4.1.b Hamiltonien effectif :

L'hamiltonien effectif II.25 décrit l'évolution des 3 états discrets  $| 6s^2 \rangle$ ,  $| 6s6p \rangle$  et  $| 6s7p \rangle$  respectivement notés  $| 0 \rangle$ ,  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$ , couplés par deux laser de deux couleurs différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  quasi-résonnants respectivement avec les transitions  $| 0 \rangle \rightarrow | 1 \rangle$  et  $| 0 \rangle \rightarrow | 2 \rangle$ . Les éléments diagonaux de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  sont constitués par les désaccords par rapport aux résonances  $\Delta_1 = E_1 - E_0 - \omega_1$  et  $\Delta_2 = E_2 - E_0 - \omega_2$  provenant de hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_0$  par passage au référentiel tournant, et aussi par les éléments diagonaux de  $\mathbf{\Omega}(t)$  associés au deuxième étage de type « photoionisation » dans ce modèle. Ceux-ci, notés  $\Omega_{11}(t)$  et  $\Omega_{22}(t)$ , sont proportionnels respectivement aux intensités  $I_2(t)$  et  $I_1(t)$  des laser. Leurs parties réelles correspondent aux déplacements lumineux et leurs parties imaginaires sont égales aux largeurs d'ionisation [35, § III.C.4] vers les continums d'énergie  $E_0 + \omega_1 + \omega_2$ .

Les éléments non-diagonaux de l'hamiltonien effectif sont de deux types, d'une part les couplages de Rabi à un photon  $D_{01}(t)$  et  $D_{10}(t)$  proportionnels à  $\sqrt{I_1(t)}$  ainsi que  $D_{02}(t)$  et  $D_{20}(t)$  proportionnels à  $\sqrt{I_2(t)}$ , associés au premier étage de type « excitation », d'autre part les éléments complexes  $\Omega_{12}(t)$  et  $\Omega_{21}(t)$  proportionnels à  $\sqrt{I_1(t) I_2(t)}$  correspondant aux transitions Raman stimulées à deux photons et aux termes d'interférence dans l'ionisation cohérente des états  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$ .

**Remarque :** l'hamiltonien effectif décrit ci-dessus ne tient pas compte complètement des effets associés aux déplacements lumineux. Afin de tenir compte de la totalité des effets, il faudrait garder les trois états discrets  $| 0 \rangle$ ,  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$ , puis éliminer tous les autres états atomiques, et pas seulement les continums, afin d'obtenir l'hamiltonien effectif décrivant l'évolution de ces 3 états. Il faudrait aussi tenir compte des couplages des états  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$  dus respectivement au laser de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  avec les états autres que  $| 0 \rangle$ . Ces couplages donnent lieu pour chaque état discret à un déplacement lumineux et un taux d'ionisation *incohérent*<sup>11</sup> de l'état  $| 1 \rangle$  proportionnels à  $I_1(t)$ , ainsi qu'à un déplacement lumineux<sup>12</sup> de l'état  $| 2 \rangle$  proportionnel à  $I_2(t)$ .

<sup>11</sup>C'est-à-dire qu'il n'y a qu'un seul chemin couplant l'état discret  $| 1 \rangle$  aux états d'énergie  $E_{6s^2} + 2\omega_1$ , il ne peut donc pas y avoir d'interférence.

<sup>12</sup>L'absorption de deux photons de pulsation  $\omega_2$  étant nécessaire à l'ionisation de l'état  $| 2 \rangle$ , ce phénomène reste négligeable pour les intensités envisagées.

### II.4.1.c Echelle de temps $\frac{1}{\Delta}$ :

Les résonances 6p7p sont à quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  de l'énergie  $E_0 + \omega_1 + \omega_2$  d'ionisation atteinte par absorption résonnante d'un photon de chaque couleur en partant de l'état fondamental. La dépendance en énergie des sections efficaces de photoionisation à partir des états 6s6p et 6s7p est négligeable entre les structures de résonance. L'échelle caractéristique  $\Delta$  de variation en énergie du couplage  $\bar{\mathbf{V}}(t)$  est donc de l'ordre de la centaine de  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une échelle de temps  $\frac{1}{\Delta}$  de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes. L'approximation de Weisskopf-Wigner sera donc valable pour des impulsions laser plus longues que quelques picosecondes et pour des intensités telles que les pulsations de Rabi et les taux d'ionisation soient au plus de l'ordre de la dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux conditions sont vérifiées dans l'expérience de l'équipe d'Elliott, puisque la durée des impulsions est de 15 ns, les pulsations de Rabi et les taux d'ionisation sont inférieurs respectivement à  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

L'hamiltonien effectif varie en fonction du temps seulement sous l'effet de la variation temporelle des enveloppes des impulsions lumineuses dont la durée est de 15 ns. Il est alors intéressant d'introduire l'hypothèse de l'évolution adiabatique du système dont nous verrons qu'elle décrit bien l'évolution d'un atome de baryum dans l'expérience d'Elliott.

## II.4.2 Approximation adiabatique pour un hamiltonien hermitique

Le théorème adiabatique [93, § XVII.12] en mécanique quantique stipule que la fonction d'onde d'un système gouverné par un hamiltonien *hermitique* variant lentement avec le temps « suit » les états propres instantanés du système : on part à l'instant initial  $t_0$  d'une superposition cohérente  $|\Psi(t_0)\rangle = \sum_j c_j |\lambda_j(t_0)\rangle$  d'états propres  $|\lambda_j(t_0)\rangle$  de l'hamiltonien initial  $\mathbf{H}(t_0)$  et on note  $|\lambda_j(t)\rangle$  et  $E_{\lambda_j}(t)$  les états propres et les énergies propres de l'hamiltonien  $\mathbf{H}(t)$  à l'instant  $t$ ; ces états s'obtiennent par continuité (par rapport à  $t$ ) à partir des états  $|\lambda_j(t_0)\rangle$ . La fonction d'onde à l'instant  $t$  s'écrit alors

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j c_j e^{-i \int_{t_0}^t dt' E_{\lambda_j}(t')} e^{i \gamma_j(t)} |\lambda_j(t)\rangle. \quad (\text{II.58})$$

La première exponentielle est le *facteur de phase dynamique* habituel [17, § XXII.2.b], la seconde exponentielle de phase a été étudiée en détail par M.V. Berry [13]. Elle a pour origine le changement de phase dépendant du temps nécessaire pour assurer la condition

$$\langle \lambda_j(t) | e^{-i \gamma_j(t)} \frac{\partial (e^{i \gamma_j(t)} |\lambda_j(t)\rangle)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.59})$$



d'orthogonalité entre les états propres dépendant du temps  $e^{i\gamma_j(t)} | \lambda_j(t) \rangle$  et leurs dérivées temporelles ([93, eq. 76 § XVII.11]); cette condition permet d'imposer à II.58 d'être solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i \frac{\partial | \Psi(t) \rangle}{\partial t} = \mathbf{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (\text{II.60})$$

lorsque l'on néglige les termes de couplages

$$\langle \lambda_i(t) | e^{-i\gamma_i(t)} \frac{\partial (e^{i\gamma_j(t)} | \lambda_j(t) \rangle)}{\partial t} \quad (\text{II.61})$$

entre états adiabatiques  $i \neq j$  provenant de la variation temporelle de l'hamiltonien. Cette condition est parfois appelée condition de transport parallèle [109, § 31 eq.31.7] (« parallel transport » [42], [43]).

En paramétrant l'hamiltonien

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}(\vec{R}(t)), \quad (\text{II.62})$$

avec  $\vec{R}(t) = (R_1(t), R_2(t), \dots)$  les paramètres dépendant du temps déterminant l'évolution de l'hamiltonien, on peut exprimer ce facteur de phase  $\gamma_j(t)$  comme une intégrale curviligne

$$\gamma_j(t) = i \sum_k \int_{\vec{R}(t_0)}^{\vec{R}(t)} dR_k \langle \lambda_j(\vec{R}) | \frac{\partial}{\partial R_k} | \lambda_j(\vec{R}) \rangle \quad (\text{II.63})$$

sur la trajectoire parcourue au cours du temps dans l'espace des paramètres décrivant l'hamiltonien. Cette intégrale est indépendante de la « vitesse » à laquelle a été parcourue la courbe  $\vec{R}(t_0) \rightarrow \vec{R}(t)$  dans l'espace des paramètres décrivant l'hamiltonien et pour cette raison le terme  $e^{i\gamma_j(t)}$  est appelé *facteur géométrique de phase*. Le point important [13],[17, § XXII.2.b] est que *l'angle de phase de Berry*  $\gamma_j$  ne s'exprime pas comme une fonction monovaluée de la position dans l'espace des hamiltoniens, mais qu'il dépend de toute l'histoire antérieure du système. En particulier lorsque l'on a affaire à une interaction ayant une durée finie  $T$  dans le temps, la trajectoire  $\vec{R}(t_0) \rightarrow \vec{R}(T)$  dans l'espace des paramètres décrivant l'hamiltonien est un circuit fermé  $\mathcal{C}$ , et le facteur géométrique

$$\gamma_j(T) = i \sum_k \oint_{\mathcal{C}} dR_k \langle \lambda_j(\vec{R}) | \frac{\partial}{\partial R_k} | \lambda_j(\vec{R}) \rangle \quad (\text{II.64})$$

peut ne pas être nul [17, § XXII.3].

## II.4.3 Généralisation aux hamiltoniens non-hermitiques

### II.4.3.a Bases bi-orthonormales

La généralisation de l'évolution adiabatique au cas d'un hamiltonien non-hermitique a été détaillée par Baker [9, § V]. Dans ce cas l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ , décrivant l'évolution de la

projection de la fonction d'onde sur les états  $\{|n\rangle, |j\rangle\}$ , n'est en général pas diagonalisable dans une base orthonormée (propriété exclusive d'un opérateur normal, c'est-à-dire commutant avec son adjoint), mais si il est diagonalisable, il est possible de rendre les bases des vecteurs propres à droite et à gauche *bi-orthonormales*. Les vecteurs propres instantanés à droite et à gauche de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  sont solutions des équations<sup>13</sup>

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(t) | A_i(t) \rangle = \lambda_i(t) | A_i(t) \rangle, \quad (\text{II.65a})$$

$$\langle \widehat{A}_i(t) | \mathbf{H}_{\text{eff}}(t) = \lambda_i(t) \langle \widehat{A}_i(t) |. \quad (\text{II.65b})$$

Il faut souligner que comme  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  n'est pas hermitique, les vecteurs propres et les *valeurs propres*  $\lambda_i(t)$  sont complexes. En multipliant à gauche II.65a par  $\langle \widehat{A}_j(t) |$  et II.65b à droite par  $| A_i(t) \rangle$  on a

$$\langle \widehat{A}_j(t) | \mathbf{H}_{\text{eff}}(t) | A_i(t) \rangle = \lambda_i(t) \langle \widehat{A}_j(t) | A_i(t) \rangle = \lambda_j(t) \langle \widehat{A}_j(t) | A_i(t) \rangle, \quad (\text{II.66})$$

ceci montre que si les valeurs propres  $\lambda_i(t)$  et  $\lambda_j(t)$  sont différentes alors  $\langle \widehat{A}_j(t) | A_i(t) \rangle = 0$ . On peut alors normer le produit  $\langle \widehat{A}_i(t) | A_i(t) \rangle$  à l'unité afin de définir les deux bases bi-orthonormales  $\{\langle \widehat{A}_j(t) | \}$  et  $\{| A_i(t) \rangle\}$  des vecteurs propres instantanés à gauche et à droite de l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ . Le caractère bi-orthonormal se traduisant par la relation

$$\langle \widehat{A}_j(t) | A_i(t) \rangle = \delta_{ji}, \quad (\text{II.67})$$

en décomposant les vecteurs propres sur une base et en tenant compte de l'égalité des inverses à droite et à gauche d'une matrice, l'équation II.67 conduit à la relation de fermeture généralisée, valable pour un hamiltonien non-hermitique

$$\sum_i | A_i(t) \rangle \langle \widehat{A}_i(t) | = \mathbf{1}, \quad (\text{II.68})$$

où  $\mathbf{1}$  est l'opérateur identité dans l'espace engendré par les états  $\{|n\rangle, |j\rangle\}$ .

En prenant les conjugués hermitiques des équations II.65 on peut définir les kets  $| \widehat{A}_i(t) \rangle$  et les bras  $\langle A_i(t) |$  respectivement états propres à droite et à gauche de  $[\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)]^\dagger$  qui vérifient les relations

$$\langle A_j(t) | \widehat{A}_i(t) \rangle = \delta_{ji}, \quad (\text{II.69})$$

et

$$\sum_i | \widehat{A}_i(t) \rangle \langle A_i(t) | = \mathbf{1}. \quad (\text{II.70})$$

---

<sup>13</sup>Les valeurs propres sont les mêmes car en transposant l'équation donnant les vecteurs propres à gauche on voit que les transposés des vecteurs à gauche de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  sont les vecteurs propres à droite de la transposée de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ , qui a les mêmes valeurs propres que  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ .

### II.4.3.b Approximation adiabatique

Comme pour le cas d'un hamiltonien hermitique, on impose par changement de phase dépendant du temps [9, eq. 71–76] l'équivalent de la condition de transport parallèle

$$\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_i(t) \rangle = \langle A_i(t) | \dot{\widehat{A}}_i(t) \rangle = 0. \quad (\text{II.71})$$

L'hypothèse de variation adiabatique pour le système décrit par l'hamiltonien non-hermitique  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  consiste alors à supposer que si à l'instant initial  $t_0$  le système est décrit par l'état  $|\Psi(t_0)\rangle$  qui se décompose sur la base  $|A_j(t_0)\rangle$  sous la forme

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_j c_j |A_j(t_0)\rangle, \quad (\text{II.72})$$

avec les coefficients  $c_j = \langle \widehat{A}_j(t_0) | \Psi(t_0) \rangle$  qui s'obtiennent à partir de la relation II.68, alors à un instant  $t$  ultérieur le système est dans l'état

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j c_j e^{-i \int_{t_0}^t dt' \lambda_j(t')} |A_j(t)\rangle \quad (\text{II.73})$$

qui s'en déduit par continuité. La non-hermiticité de l'hamiltonien conduit à des valeurs propres complexes; il en résulte que la norme de  $|\Psi(t)\rangle$  diminue au cours du temps, ce qui traduit le fait que le système quitte irréversiblement le sous-espace engendré par les états  $\{|n\rangle, |j\rangle\}$ . Remarquons que le terme de phase géométrique est ici caché dans la définition des vecteurs propres auxquels on a imposé la condition de transport parallèle [109, § 31 eq. 31.7]. En dérivant la relations II.67, on obtient la relation

$$\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_i(t) \rangle + \langle \dot{\widehat{A}}_i(t) | A_i(t) \rangle = 0 \quad (\text{II.74})$$

De manière générale il n'est pas possible d'assurer que l'angle de phase de Berry  $\gamma_j$  soit purement réel pour un hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  quelconque. En revanche, lorsque l'hamiltonien est hermitique les vecteurs propres à gauche et à droite sont conjugués hermitiques l'un de l'autre ce qui impose avec la relation II.74 d'avoir un angle de phase de Berry  $\gamma_j$  réel. L'application de l'approximation adiabatique que nous ferons dans le chapitre V concerne un autre cas particulier important : celui de l'hamiltonien effectif complexe symétrique. Dans ce cas les vecteurs propres à gauche à droite peuvent être choisis transposés l'un de l'autre et on a la relation  $\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_i(t) \rangle = \langle \dot{\widehat{A}}_i(t) | A_i(t) \rangle$  qui conduit avec l'équation II.74 à la condition de transport parallèle II.59 sans ajouter de facteur géométrique de phase supplémentaire. Il en résulte que le facteur géométrique de phase est pris en compte par ce choix des vecteurs propres à droite et à gauche.

### II.4.4 Condition de validité de l'approximation adiabatique

Dans l'équation II.73 on suppose que  $c_j$  dépend du temps, on obtient une décomposition de la fonction d'onde  $|\Psi(t)\rangle$  sur la base dépendant du temps des états propres à droite de l'hamiltonien effectif. L'équation de Schrödinger dépendant du temps conduit alors aux équations<sup>14</sup>

$$\dot{c}_j(t) = - \sum_{i \neq j} c_i(t) e^{-i \int_{t_0}^t dt' (\lambda_i(t') - \lambda_j(t'))} \langle \widehat{A}_j(t) | \dot{A}_i(t) \rangle \quad (\text{II.75})$$

donnant l'évolution exacte des coefficients  $c_j(t)$ . Il apparaît alors que l'hypothèse adiabatique ( $\dot{c}_j(t) = 0$ ) est valable si l'on peut négliger les termes  $\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_j(t) \rangle$  responsables des transitions entre états adiabatiques dues à la variation temporelle de  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ . L'approximation adiabatique revient à traiter le terme de couplage  $\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_j(t) \rangle$  entre états adiabatiques à l'ordre 0 de la théorie des perturbations. La condition usuelle impose que les éléments de matrice non-diagonaux soient petits devant les différences des énergies correspondantes non-perturbées par les termes de couplage entre états adiabatiques

$$\langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_j(t) \rangle \ll |\lambda_j(t) - \lambda_i(t)|. \quad (\text{II.76})$$

En majorant grossièrement le rapport des termes de couplage non-diagonaux par les écarts en énergie, on obtient l'équivalent de la condition suffisante de validité de l'approximation adiabatique [93, eq.114 § XVII-13] : il faut que la *vitesse angulaire*  $\left| \langle \widehat{A}_i(t) | \dot{A}_j(t) \rangle \right|$  maximale des états adiabatiques reste petite devant le plus petit écart en énergie  $|\lambda_j(t) - \lambda_i(t)|$  des états adiabatiques.

## II.5 Modèle « découplé » décrivant la structure de résonance du spectre atomique

### II.5.1 Justification de l'introduction du modèle découplé

On souhaite étudier la dynamique d'ionisation d'un atome alcalino-terreux dont le spectre décrit par un hamiltonien  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  présente des résonances de largeur caractéristique  $\Gamma_r$ , lorsque la durée  $\tau_p$  des impulsions lumineuses et les temps caractéristiques des phénomènes induits par l'interaction atome-champ électromagnétique sont quelconques par rapport aux durées de vie des états autoionisants, c'est-à-dire de l'inverse  $\frac{1}{\Gamma_r}$  des largeurs des résonances. En particulier on s'intéresse au cas des impulsions lumineuses de brève durée  $\tau_p \ll \frac{1}{\Gamma_r}$ .

<sup>14</sup>Le terme  $i = j$  est exclu de la sommation compte tenu de la condition de transport parallèle.

Pour décrire les résonances présentes dans le spectre on utilise une approche décrite dans le chapitre III combinant la méthode de matrice R et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT). Cette méthode permet de décrire l'atome dans une base de fonctions « physiques » constituée des états discrets  $|n\rangle$  d'énergie inférieure à la première limite d'ionisation  $E_1$  et des continums atomiques  $|\Psi_{E,\alpha}^+\rangle$  ou  $|\Psi_{E,\alpha}^-\rangle$  états propres de  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  pour les énergies  $E \geq E_1$ . La présence de résonances dans le spectre autoionisé induit dans les fonctions d'onde  $|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle$  des variations rapides sur des intervalles d'énergie de l'ordre de  $\Gamma_r$ .

Étudier la dynamique d'ionisation dans une représentation MQDT de l'atome revient donc à analyser le **modèle « couplé »**, représenté sur la figure II.3-(a) page 78, dans lequel l'impulsion laser de largeur temporelle  $\tau_p$  couple par l'interaction  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  les états discrets  $|n\rangle$  aux continums **avec structure**  $|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle$ . Pour des impulsions lumineuses suffisamment brèves  $\tau_p \ll \frac{1}{\Gamma_r}$ , on ne peut simultanément utiliser la description MQDT du spectre atomique et introduire un hamiltonien effectif construit sur les états atomiques discrets pour étudier la dynamique d'ionisation puisque l'approximation de Weisskopf-Wigner repose sur l'hypothèse  $\tau_p \gg \frac{1}{\Gamma_r}$ .

Pour pouvoir étudier la dynamique d'ionisation d'atomes alcalino-terreux en tenant compte explicitement de la structure de résonance du continuum atomique nous devons introduire un **modèle « découplé »** de l'atome décrivant les états autoionisés comme résultant du couplage  $\mathbf{V}$  entre des états discrets  $|j\rangle$  et des continums **sans structure**  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$  et permettant d'étudier la dynamique d'ionisation à l'aide du formalisme de l'hamiltonien effectif. Nous devons également montrer qu'il est possible en partant de la description MQDT de l'atome de déterminer les paramètres intervenant dans le modèle découplé, c'est-à-dire de caractériser les états discrets  $|\lambda\rangle$  permettant de générer le sous-espace  $\mathbf{P} = \sum_j |j\rangle\langle j|$  et de calculer les éléments de couplage  $\mathcal{D}_{n\lambda}$  traduisant l'excitation de ces états par l'impulsion laser et ceux  $\mathcal{V}_{\lambda,E\alpha}$  représentant l'autoionisation de ces états vers les continums.

Les principales caractéristiques du modèle découplé sont présentées dans la section § II.5.2. Le schéma d'excitation utilisé pour l'atome de calcium dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones [128] est détaillé dans la section § II.5.3. Nous utiliserons ce schéma pour analyser l'expérience de Jones, et pour étudier les effets de champ fort dans les chapitres VI et VII.

Nous montrerons dans la section II.6 que dans le modèle découplé les états discrets  $|\lambda\rangle$  sont les vecteurs propres d'un hamiltonien effectif sans champ construit sur la base des états  $|j\rangle$  et prenant en compte le couplage  $\mathbf{V}$  entre les états  $|j\rangle$  et les continuum  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$ , et

nous appellerons ces états «pôles de résonance». Nous verrons que les équations d'évolution temporelle du système font alors intervenir les éléments de matrice des couplages  $\mathcal{D}_{n\lambda}$  et  $\mathcal{V}_{\lambda,E\alpha}$  entre les pôles de résonance  $| \lambda \rangle$  et les états discrets  $| n \rangle$  ou les continus sans structure  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$ . Ces termes de couplage constituent les paramètres du modèle découplé. Nous montrons que les observables déplacement lumineux des états  $| n \rangle$  et matrice de diffusion physique s'expriment respectivement en fonction des paramètres  $\mathcal{D}_{n\lambda}$  et  $\mathcal{V}_{\lambda,E\alpha}$ . Comme nous le présenterons dans le chapitre IV, les expressions de ces observables peuvent également être obtenues dans la description MQDT associée au modèle couplé. L'équivalence entre ces deux types d'expressions est à la base de la méthode de détermination des paramètres du modèle découplé à partir des paramètres MQDT.

## II.5.2 Modèle découplé

Traditionnellement les structures présentes dans les spectres d'autoionisation sont décrites comme résultant de l'interaction d'états discrets d'énergie supérieure aux seuils d'ionisation  $E_\alpha$ , couplés à des continus [49]. Ces méthodes dites d'«interaction de configuration» conduisent à décomposer l'hamiltonien atomique total  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  comme la somme d'un hamiltonien  $\mathbf{H}_0$ , possédant un spectre d'états propres appelés configurations constitué d'états discrets  $| j \rangle$  et de continus<sup>15</sup> *sans structure*  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$ , et d'un couplage  $\mathbf{V}$ , indépendant du temps, entre les configurations. La dynamique d'ionisation des résonances autoionisées peut alors être étudiée dans le «**modèle découplé**» représenté sur la figure II.3.b dans lequel on néglige tout couplage direct par le champ entre les états atomiques discrets  $| n \rangle$  et les continus *sans structure*  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$ . Lorsque l'ionisation se produit à des énergies très supérieures à celles des seuils  $E_\alpha$ , le couplage  $\langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V} | j \rangle$  des états  $| j \rangle$  avec les continus  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$  du modèle non couplé varie lentement avec l'énergie  $E$ . L'approximation de Weisskopf-Wigner est alors valable pour étudier le modèle découplé où l'atome est décrit dans la base  $| n \rangle$ ,  $| j \rangle$  et  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$ .

Les modèles couplé et découplé en présence du champ électromagnétique dépendant du temps sont représentés sur la figure II.3. L'intérêt du modèle découplé est de permettre de décrire, dans la base non-couplée, l'évolution de l'atome soumis à un champ électromagnétique, en introduisant un hamiltonien effectif. En revanche une telle étude est impossible dans une base couplée telle que la MQDT, lorsque les éléments de matrice du couplage  $\langle n | \mathbf{D}(t) | \Psi_{E,\alpha}^\pm \rangle$  varient rapidement avec l'énergie du fait de la présence des états autoionisants.

<sup>15</sup>On utilise dans la section II.5 la notation  $| \varphi_{E,\alpha} \rangle$  pour bien spécifier qu'il s'agit des états propres de  $\mathbf{H}_0$  décrivant le continuum  $\alpha$  et associés de façon biunivoque aux états propres  $| \Psi_{E,\alpha}^\pm \rangle$  de  $\mathbf{H}$ .

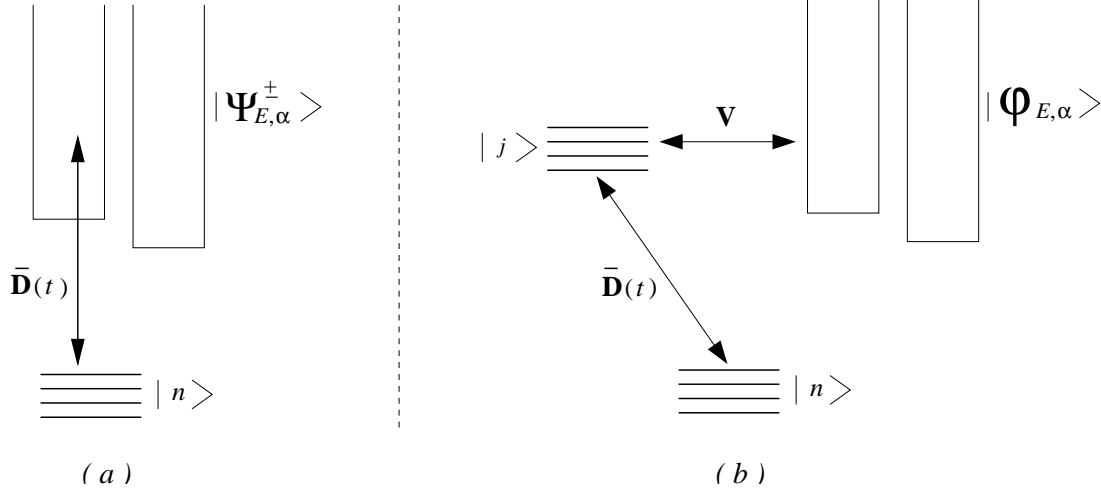


FIG. II.3 – (a) modèle couplé, (b) modèle découplé.

### II.5.2.a Notations :

Les états discrets  $|n\rangle$  sont les états discrets de l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  soumis au processus de photoionisation, ils sont communs aux deux modèles car lorsque l'on décompose l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  sous la forme  $\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$  pour passer de la description couplée à la description découplée, on suppose que  $\mathbf{V}$  ne couple que les états  $|j\rangle$  et  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$ .

On note  $|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle$  les continums états propres de l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ , c'est-à-dire les continums du modèle couplé.  $|\Psi_{E,\alpha}^+\rangle$  et  $|\Psi_{E,\alpha}^-\rangle$  correspondent respectivement aux continums ayant un comportement asymptotique en onde sortante et en onde entrante. On note  $|j\rangle$  et  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$  les états discrets correspondant aux états autoionisants et les continums de  $\mathbf{H}_0$  du modèle découplé de l'atome, le couplage  $\mathbf{V}$  entre ces états donne naissance aux structures de résonance. Les continums du modèle couplé sont liés à ceux du modèle découplé par l'équation implicite de Lippmann-Schwinger [107, § 7.1]

$$|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle = |\varphi_{E,\alpha}\rangle + \mathbf{G}_0^\pm(E) \mathbf{V} |\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle \quad (\text{II.77})$$

où

$$\mathbf{G}_0^\pm(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - \mathbf{H}_0 \pm i\eta} \quad (\text{II.78})$$

sont les propagateurs retardés et avancés de l'hamiltonien  $\mathbf{H}_0$  [35, § III.A].

### II.5.2.b Hamiltonien effectif :

Dans ce modèle non-couplé, l'hamiltonien effectif II.25 agit sur les états  $|n\rangle$  et sur les états  $|j\rangle$ . Après le changement de phase

$$e^{-i(E_g + \omega_1)t} \quad (\text{II.79})$$

commun à tous les états et correspondant à une translation de l'origine des énergie, la partie  $\mathbf{H}_0$  de l'hamiltonien atomique correspond, dans  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ , aux termes diagonaux  $E_n + \omega_1$  pour les états  $|n\rangle$ , et  $E_j$  pour les états  $|j\rangle$ . Le couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  dû au champ de pulsation  $\omega_1$  donne les termes non-diagonaux  $D_{nj}(t)$  et  $D_{jn}(t)$ . Les équations d'évolution II.23 avec le changement de phase II.22 s'écrivent alors

$$i\dot{a}_n(t) = (E_n + \omega_1) a_n(t) + \sum_j D_{nj}(t) a_j(t), \quad (\text{II.80a})$$

$$i\dot{a}_j(t) = E_j a_j(t) + \sum_n D_{jn}(t) a_n(t) + \sum_{j'} \Omega_{jj'} a_{j'}(t). \quad (\text{II.80b})$$

Comme les états  $|j\rangle$  ne sont pas des états propres de l'hamiltonien  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  du système atomique, l'opérateur effectif  $\mathbf{\Omega}$  ne peut être associé simplement à des processus physiques comme c'était le cas dans le modèle de l'ionisation cohérente vers des continus sans structure. Lorsqu'il n'y a qu'un seul état  $|j\rangle$  mis en jeu, la partie imaginaire de l'opérateur effectif  $\mathbf{\Omega}$  donne directement la largeur de l'état autoionisant, sa partie réelle correspondant à un déplacement induit par les continus sur l'état autoionisant, s'ajoutant à la valeur propre  $E_j$  de  $\mathbf{H}_0$ ; ce déplacement n'est pas directement mesurable physiquement. Lorsqu'il y a plusieurs états  $|j\rangle$ , les termes non-diagonaux correspondent aux transitions entre les états autoionisants  $|j\rangle$  via les continus et aux termes d'interférence dans l'ionisation des états autoionisants.

### II.5.3 Excitation du cœur isolé du calcium

Van Leeuwen, Bajema et Jones [128], utilisant la méthode de Ramsey optique à un photon [100], ont étudié expérimentalement dans le calcium la possibilité de contrôler de façon cohérente l'énergie et la distribution angulaire des électrons émis lors de la photoionisation d'états doublement excités. Le schéma des niveaux et des couplages mis en jeu dans l'expérience est représenté sur la figure II.4. Dans cette expérience les états de Rydberg  $4sns \ ^1S_0$  ( $n \sim 14$ ) peuplés préalablement par excitation laser via l'état intermédiaire  $4s5p \ ^1P_1$  sont soumis à deux impulsions laser cohérentes en phase, de durée  $\tau_p = 0,4$  ps, identiques, mais décalées dans le temps d'un retard  $\tau$  variable. Ces impulsions, centrées sur la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ , créent deux paquets d'onde autoionisés par un processus d'excitation du cœur isolé (voir § III.6.1.a). Les résonances autoionisées mises en jeu ont des largeurs de l'ordre de  $3 \text{ cm}^{-1}$  à  $30 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire plus étroites que la largeur spectrale des impulsions  $\frac{1}{\tau_p} \simeq 40 \text{ cm}^{-1}$  comme on peut le voir sur la figure II.5 représentant les sections efficaces différentielles par seuil dans la direction parallèle à la polarisation du laser et le spectre gaussien d'une impulsion laser. L'approximation de Weisskopf-Wigner n'est donc pas valable pour décrire la dynamique de ce système, si on



utilise le modèle couplé. En revanche, si on sait décrire la structure de résonance dans le modèle découplé, et en particulier déterminer un couplage  $\mathbf{V}$  faiblement variable en énergie, alors l'approximation de Weisskopf-Wigner peut être utilisée pour étudier l'évolution temporelle du système dans le modèle découplé. Le calcul des grandeurs intervenant dans le modèle découplé et spécifiques au spectre du calcium fera l'objet de l'annexe § I.1. On souligne le fait que la

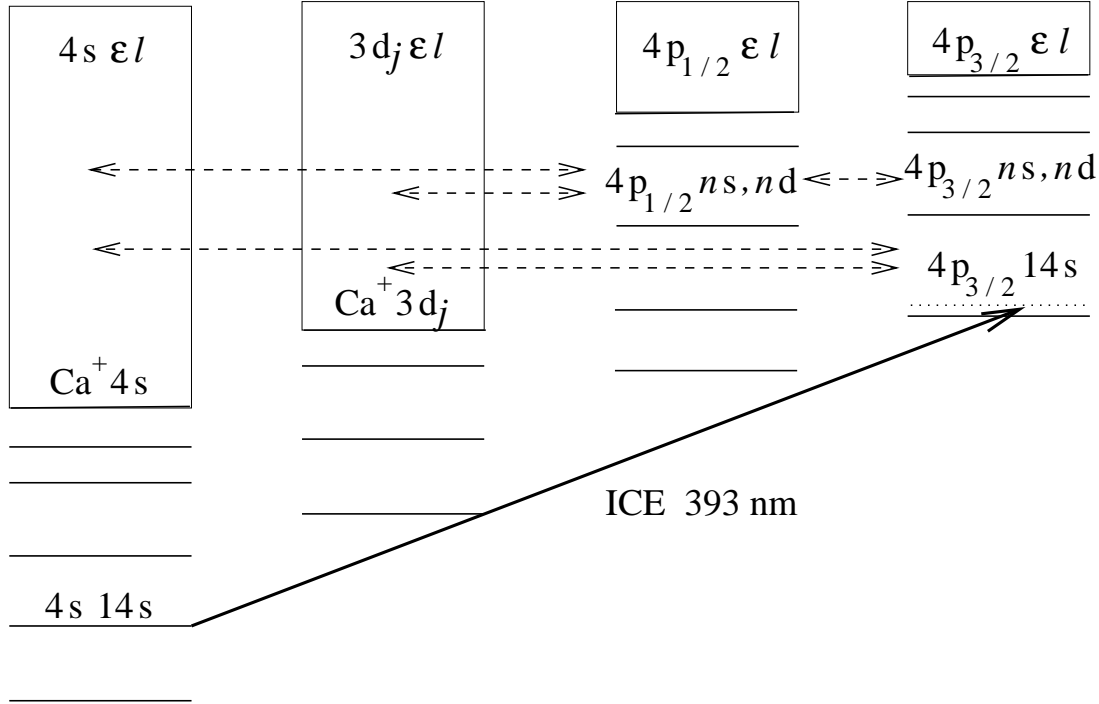


FIG. II.4 – Schéma des niveaux et des couplages mis en jeu dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones [128]. La flèche en trait plein représente la transition ionique excitée par les impulsions laser, celles en tirets représentent l'interaction de configuration.

dynamique peut être analysée dans le modèle découplé dans le régime des champs faibles aussi bien que dans le régime des champs forts. Cependant dans les conditions particulières où un traitement perturbatif est valable (§ I.3.1), les calculs de la transformée de Fourier du produit du spectre de photoionisation par le spectre en énergie d'une impulsion laser, permettent de déterminer en fonction du retard  $\tau$ , la valeur du signal intégré sur le temps mesuré dans la méthode de Ramsey.

### II.5.3.a Echelle de temps $\frac{1}{\Delta}$ :

Nous déterminons l'échelle de variation  $\Delta$  du couplage  $\mathbf{V}$  par l'échelle de variation en fonction de l'énergie des paramètres MQDT lentement variables en représentation  $\mathcal{K}$  (voir § III.4.2).  $\Delta$  est de l'ordre de plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$ , l'approximation de Weisskopf-Wigner dans le modèle découplé sera donc valable pour des impulsions laser plus longues que la dizaine de

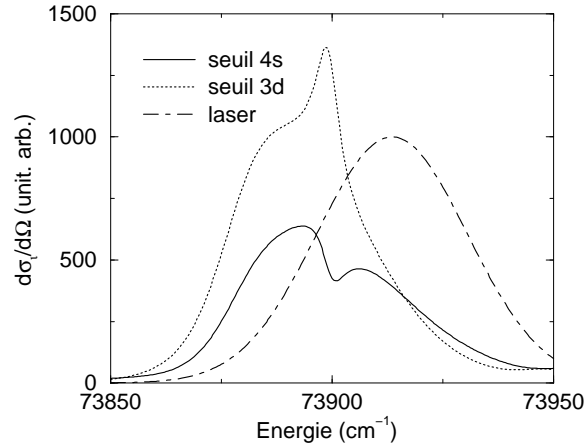


FIG. II.5 – *Sections efficaces différentielles par seuil dans la direction parallèle à la polarisation du laser et le spectre gaussien d'une impulsion laser dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones.*

femtosecondes et pour des intensités telles que les pulsations de Rabi et les taux d'ionisation soient au plus de l'ordre de quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Ces conditions sont bien vérifiées dans l'expérience car van Leeuwen, Bajema et Jones se sont placés dans des conditions de champ faible [128] avec des impulsions de l'ordre de 400 fs, elles le seront aussi dans nos calculs de champ fort présentés dans le chapitre VII.

## II.6 Modèle découplé : développement en pôles des grandeurs atomiques

Dans l'étude de la photoionisation, par une impulsion laser plus ou moins brève de pulsation centrale  $\omega_1$ , d'un atome dont le spectre présente une structure de résonance, il est possible de décrire les propriétés du système dans une description découplée de l'atome ; l'opérateur effectif  $\Omega(t)$  (eq. II.24) qui traduit l'effet du couplage  $\mathbf{V}$  des états  $|j\rangle$  avec les continums est alors indépendant du temps. Les équations II.52 et II.53 sont celles traduisant l'évolution en présence du champ créant le couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  d'un *système d'états discrets* décrit par l'hamiltonien non-hermitique sans champ

$$\mathbf{H}'_0 = \mathbf{N}\mathbf{H}_0\mathbf{N} + \mathbf{P} \left( \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{\bar{\mathbf{E}} - \mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q}\mathbf{V} \right) \mathbf{P} \quad (\text{II.81})$$

où, en vertu de l'indépendance en énergie de l'hamiltonien effectif,  $\bar{\mathbf{E}}$  est l'énergie choisie arbitrairement au voisinage de l'énergie d'ionisation.

Plutôt que de diagonaliser l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  qui est un opérateur dépendant du temps ce qui conduit à des états propres eux aussi dépendant du temps (les états adiabatiques

de la section § II.4), on peut diagonaliser l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}'_0$  indépendant du temps. La matrice de passage des états discrets  $|n\rangle$  et  $|j\rangle$  aux états propres de  $\mathbf{H}'_0$  permet alors de réexprimer les équations d'évolution temporelle II.80a et II.80b associées à  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$  et d'étudier la dynamique induite par le couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  dans cette nouvelle base.

### II.6.1 Diagonalisation de l'hamiltonien effectif sans champ

Les états discrets  $|n\rangle$  sont états propres à droite et à gauche de  $\mathbf{H}'_0$  d'énergie  $E_n + \omega_1$ ; en revanche les états  $|j\rangle$  couplés par  $\Omega$  ne sont pas des états propres de  $\mathbf{H}'_0$ , il faut diagonaliser  $\mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}$  pour obtenir ces états propres que nous appellerons « *pôles de résonance* » associés au sous-espace  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ .

Contrairement à  $\mathbf{H}_0$  et à  $\mathbf{V}$ , l'opérateur  $\mathbf{H}'_0$  n'est pas hermitique, il n'est donc généralement pas diagonalisable dans une base orthonormale. Toutefois si  $\mathbf{H}'_0$  est diagonalisable, il est possible de rendre les bases de vecteurs propres à droite et à gauche bi-orthonormales comme nous l'avons fait dans la section § II.4.3, on a alors

$$\mathbf{H}'_0 = \sum_n |n\rangle (E_n + \omega_1) \langle n| + \sum_\lambda |\lambda\rangle E_\lambda \langle \hat{\lambda}| \quad (\text{II.82})$$

où

$$|\lambda\rangle = \sum_j c_{j\lambda} |j\rangle \quad \text{et} \quad \langle \hat{\lambda}| = \sum_j \hat{c}_{\lambda j} \langle j| \quad (\text{II.83})$$

sont les états propres à droite et à gauche de  $\mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}$  associés à la même valeur propre  $E_\lambda$ . Le caractère bi-orthonormal de la base s'écrit

$$\langle \hat{\lambda} | \lambda' \rangle = \sum_j c_{j\lambda} \hat{c}_{\lambda' j} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (\text{II.84})$$

En notant  $\mathbf{C} = [c_{\lambda j}]$  et  $\tilde{\mathbf{C}}^t = [\hat{c}_{\lambda' j}]$  les matrices *carrées* des décompositions sur les états  $|j\rangle$  des vecteurs propres associés aux valeurs propres  $E_\lambda$ , la condition d'orthonormalisation s'écrit  $\mathbf{C}\tilde{\mathbf{C}}^t = \mathbf{1}$ . On déduit alors la relation

$$\sum_\lambda c_{i\lambda} \hat{c}_{\lambda j} = \delta_{ij} \quad (\text{II.85})$$

de l'identité entre l'inverse à droite et l'inverse à gauche d'une matrice.

### II.6.2 Description « sur les pôles de résonance » de l'évolution des amplitudes de population des états discrets

Lorsque le rayonnement laser a une amplitude constante, ou pour chaque pas du processus de discrétisation temporelle, les transformées de Laplace II.52 et II.53 des équations d'évolution

II.80 des amplitudes de population  $a_n(t)$  et  $a_j(t)$  des états discrets associés au sous-espace  $\mathcal{N} + \mathcal{P}$  peuvent être réécrites en décrivant le sous-espace  $\mathcal{P}$  à l'aide de la base bi-orthonormales définissant les pôles<sup>16</sup>. On a alors

$$(z - E_n - \omega_1) \tilde{a}_n(z) = a_n(t_0) + \sum_j \mathbf{D}_{nj} \tilde{a}_j(z) \quad (\text{II.86})$$

et

$$\sum_j c_{i\lambda} (z - E_\lambda) \hat{c}_{\lambda j} \tilde{a}_j(z) = a_i(t_0) + \sum_n \mathbf{D}_{in} \tilde{a}_n(z). \quad (\text{II.87})$$

En multipliant cette dernière équation par  $\hat{c}_{\lambda i}$ , en sommant sur  $i$  et en utilisant II.84, on a

$$(z - E_\lambda) \sum_j \hat{c}_{\lambda j} \tilde{a}_j(z) = \sum_i \hat{c}_{\lambda i} a_i(t_0) + \sum_{n,i} \hat{c}_{\lambda i} \mathbf{D}_{in} \tilde{a}_n(z).. \quad (\text{II.88})$$

Or on peut aussi réécrire

$$\sum_j \mathbf{D}_{nj} \tilde{a}_j(z) = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ni} \delta_{ij} \tilde{a}_j(z) = \sum_{\lambda,i} \mathbf{D}_{ni} c_{i\lambda} \sum_j \hat{c}_{\lambda j} \tilde{a}_j(z). \quad (\text{II.89})$$

Alors en définissant les coefficients

$$\tilde{a}_\lambda(z) = \sum_j \hat{c}_{\lambda j} \tilde{a}_j(z) \quad (\text{II.90})$$

et les dipôles

$$\mathcal{D}_{n\lambda} = \sum_i \mathbf{D}_{ni} c_{i\lambda} \quad (\text{II.91})$$

et

$$\mathcal{D}_{\lambda n} = \sum_i \hat{c}_{\lambda i} \mathbf{D}_{in}, \quad (\text{II.92})$$

on obtient les transformées de Laplace des équations d'évolution dans la base des états propres de  $\mathbf{H}'_0$  sous la forme

$$(z - E_n - \omega_1) \tilde{a}_n(z) = a_n(t_0) + \sum_\lambda \mathcal{D}_{n\lambda} \tilde{a}_\lambda(z) \quad (\text{II.93a})$$

$$(z - E_\lambda) \tilde{a}_\lambda(z) = a_\lambda(t_0) + \sum_n \mathcal{D}_{\lambda n} \tilde{a}_n(z) \quad (\text{II.93b})$$

avec

$$a_\lambda(t) = \sum_j \hat{c}_{\lambda j} a_j(t). \quad (\text{II.94})$$

Remarquons que II.94 est la transformée de Laplace inverse de II.90 car on a négligé la variation en énergie de l'hamiltonien effectif et donc celle des coefficients  $\hat{c}_{\lambda j}$  définissant les états propres

<sup>16</sup>On note ici  $t_0$  le début du pas pour éviter toute confusion dans les indices.

de  $\mathbf{PH}'_0\mathbf{P}$ . Cette équation permet de calculer, en représentation de Schrödinger et dans la base des états propres de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}'_0$ , l'évolution temporelle des amplitudes de population dans l'espace  $\mathcal{N} + \mathcal{P}$ .

Finalement l'évolution temporelle des amplitudes de population des états  $|n\rangle$  et des états propres  $\lambda$  s'écrit

$$i \dot{a}_n = (E_n + \omega_1) a_n(t) + \sum_{\lambda} \mathcal{D}_{n\lambda} a_{\lambda}(t), \quad (\text{II.95a})$$

$$i \dot{a}_{\lambda} = E_{\lambda} a_{\lambda}(t) + \sum_n \mathcal{D}_{\lambda n} a_n(t). \quad (\text{II.95b})$$

### II.6.3 Opérateur « déplacement lumineux »

En insérant l'équation II.93b dans l'équation II.93a on obtient

$$(z - E_n - \omega_1) \tilde{a}_n(z) = a_n(t_0) + \sum_{\lambda} \mathcal{D}_{n\lambda} \frac{a_{\lambda}(t_0)}{z - E_{\lambda}} + \sum_m \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{D}_{n\lambda} \mathcal{D}_{\lambda m}}{z - E_{\lambda}} \tilde{a}_m(z), \quad (\text{II.96})$$

c'est-à-dire que l'on peut définir pour les états  $|n\rangle$  un opérateur « déplacement lumineux »

$$\Sigma_{nm}(z) = \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{D}_{n\lambda} \mathcal{D}_{\lambda m}}{z - E_{\lambda}}. \quad (\text{II.97})$$

L'opérateur « déplacement lumineux », défini dans le sous-espace  $\mathcal{N}$ , représente les effets du couplage  $\bar{\mathbf{D}}(t)$  induits par le champ entre le sous-espace  $\mathcal{N}$  et les sous-espaces mutuellement couplés  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ . Cet opérateur est indépendant de la base choisie pour décrire le sous-espace  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ , c'est-à-dire de la description couplée ou non-couplée de  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ . Partant de la description couplée  $|\Psi_{E,\alpha}^{\pm}\rangle$  (eq. II.77) des continus dans une description MQDT de l'atome, on calculera directement l'opérateur déplacement lumineux dans la base couplée (voir § IV.2.1). On en déduira alors (voir § IV.4) les valeurs des couplages  $\mathcal{D}_{n\lambda}$  et  $\mathcal{D}_{\lambda n}$  permettant d'étudier l'évolution des états discrets du système dans la base des pôles de résonance  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ .

### II.6.4 Description « sur les pôles » de l'évolution des continus

Comme on l'a fait pour les états discrets, l'équation II.85 permet de réexprimer les équations II.3c donnant l'évolution des amplitudes de population des continus<sup>17</sup> et II.31 donnant l'évolution des populations des continus sans structure, on obtient alors

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \sum_{\lambda} \mathcal{V}_{E,\alpha\lambda} a_{\lambda}(t), \quad (\text{II.98})$$

<sup>17</sup>Comme dans la section II.5 nous notons  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$  les continus états propres de  $\mathbf{QH}_0\mathbf{Q}$ .

et

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_\lambda \mathcal{V}_{\bar{E},\alpha\lambda} a_\lambda(t) \right|^2. \quad (\text{II.99})$$

qui s'expriment en fonction de l'«amplitude de population» II.94 dans les états  $|\lambda\rangle$  et des éléments de matrice

$$\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda} = \sum_i \mathbf{V}_{E,\alpha i} c_{i\lambda} \quad (\text{II.100})$$

couplant les états propres  $|\lambda\rangle$  de  $\mathbf{H}_0'$  aux continus  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$  états propres de  $\mathbf{QH}_0\mathbf{Q}$ .

## II.6.5 Expression de l'opérateur de diffusion physique $\mathbf{S}$ en fonction des pôles

Le but de cette sous-section est de calculer l'opérateur de diffusion physique  $\mathbf{S}$  en fonction des pôles décrivant le système découplé. Pour les sous-espaces  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$  couplés par l'interaction  $\mathbf{V}$ , l'équation implicite de Lippmann-Schwinger II.77 peut s'écrire sous la forme explicite [107, § 7.1 eq. 1.20]

$$|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle = |\varphi_{E,\alpha}\rangle + \mathbf{G}^\pm(E) \mathbf{V} |\varphi_{E,\alpha}\rangle \quad (\text{II.101a})$$

$$\langle \Psi_{E,\alpha}^\pm | = \langle \varphi_{E,\alpha} | + \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V} \mathbf{G}^\mp(E) \quad (\text{II.101b})$$

où  $\mathbf{G}^+(E)$  et  $\mathbf{G}^-(E)$  sont respectivement les propagateurs retardés et avancés de l'hamiltonien  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$ .

Comme le couplage  $\mathbf{V}$  ne couple pas entre eux les états du sous-espace  $\mathcal{Q}$  et que  $|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle$  décrit les états du sous-espace  $\mathcal{P} + \mathcal{Q}$ , on a

$$|\Psi_{E,\alpha}^\pm\rangle = |\varphi_{E,\alpha}\rangle + \mathbf{P}\mathbf{G}^\pm(E)\mathbf{P}\mathbf{V} |\varphi_{E,\alpha}\rangle + \mathbf{Q}\mathbf{G}^\pm(E)\mathbf{P} \cdot \mathbf{V} |\varphi_{E,\alpha}\rangle. \quad (\text{II.102})$$

En utilisant les équations B.38 et B.35, les éléments de matrice de l'opérateur de diffusion [17, § XV.3 eq.3.10']

$$\mathbf{S}(E, \alpha, E', \beta) = \langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle \quad (\text{II.103})$$

s'écrivent<sup>18</sup> [107, § 9.1 eq. 1.22]

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle = & \langle \varphi_{E,\alpha} | \varphi_{E',\beta} \rangle + \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V}\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E)\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E')\mathbf{P}\mathbf{V} | \varphi_{E',\beta} \rangle \quad (\text{II.104}) \\ & + \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V}\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E) \left[ \mathbf{P}\mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{E+i\eta-\mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q} \frac{1}{E'+i\eta'-\mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q}\mathbf{V}\mathbf{P} \right] \mathbf{G}^+(E')\mathbf{P}\mathbf{V} | \varphi_{E',\beta} \rangle \\ & + \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{Q} \frac{1}{E'+i\eta'-\mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q}\mathbf{V}\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E')\mathbf{P}\mathbf{V} | \varphi_{E',\beta} \rangle \\ & + \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V}\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E)\mathbf{P}\mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{E+i\eta-\mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q}} \mathbf{Q} | \varphi_{E',\beta} \rangle. \end{aligned}$$

<sup>18</sup>Avec  $\eta$  et  $\eta'$  des infiniments petits positifs.

D'après l'équation II.49, le terme entre crochets de la deuxième ligne de l'équation II.104 est nul lorsque l'on néglige la variation en énergie du couplage  $\mathbf{V}$ . L'équation B.35 et la définition II.81 de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}'_0$  donnent alors

$$\mathbf{P}\mathbf{G}^+(E)\mathbf{P} = (E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P})^{-1}. \quad (\text{II.105})$$

En utilisant les équations II.35 et II.36, on a alors l'expression

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle &= \langle \varphi_{E,\alpha} | \varphi_{E',\beta} \rangle \\ &+ \sum_{i,j} V_{E,\alpha i} \left[ \sum_k \left( \frac{1}{E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ik} \left( \frac{1}{E' - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{kj} + \frac{1}{E' + i\eta' - E} \left( \frac{1}{E' - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ij} \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1}{E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ij} \frac{1}{E + i\eta - E'} \right] V_{j E',\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{II.106})$$

La relation B.40 permet de réécrire les deux derniers termes du crochet sous la forme

$$\mathcal{P} \frac{1}{E - E'} \left( \left( \frac{1}{E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ij} - \left( \frac{1}{E' - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ij} \right) - 2i\pi\delta(E - E') \cdot \left( \frac{1}{E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \right)_{ij}. \quad (\text{II.107})$$

L'équation II.48 permet de montrer que le terme faisant apparaître la partie principale de Cauchy dans l'équation II.107 ci-dessus compense le premier terme du crochet de l'équation II.106. Finalement le recouvrement  $\langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle$  s'écrit

$$\langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle = \langle \varphi_{E,\alpha} | \varphi_{E',\beta} \rangle - 2i\pi\delta(E - E') \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{V} \frac{1}{E - \mathbf{P}\mathbf{H}'_0\mathbf{P}} \mathbf{V} | \varphi_{E',\beta} \rangle. \quad (\text{II.108})$$

Lorsque l'on introduit les états propres de l'hamiltonien sans champ  $\mathbf{H}'_0$ , c'est-à-dire les pôles de résonance, la matrice de diffusion  $\langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle$  s'exprime sous la forme

$$\langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle = \langle \varphi_{E,\alpha} | \varphi_{E',\beta} \rangle - 2i\pi\delta(E - E') \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda} \mathcal{V}_{\lambda E,\beta}}{E - E_{\lambda}}, \quad (\text{II.109})$$

en définissant les couplages à droite  $\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda}$  entre les continus et les pôles par l'équation II.100, ainsi que les couplages à gauche par

$$\mathcal{V}_{\lambda E,\alpha} = \sum_i \hat{c}_{\lambda i} \mathbf{V}_{i E,\alpha}. \quad (\text{II.110})$$

Les éléments de la matrice de diffusion  $\mathbf{S} = \langle \Psi_{E,\alpha}^- | \Psi_{E',\beta}^+ \rangle$  peuvent être calculés directement en partant de la description MQDT couplée des continus  $|\Psi_{E,\alpha}^{\pm}\rangle$ . L'équation II.109 permettra alors de déterminer explicitement les éléments de matrice  $\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda}$  et  $\mathcal{V}_{\lambda E,\alpha}$  du couplage entre les continus  $|\varphi_{E,\alpha}\rangle$  états propres de  $\mathbf{H}_0$  et les pôles  $|\lambda\rangle$  états propres de l'hamiltonien effectif sans champ  $\mathbf{H}'_0$ . On pourra alors étudier l'évolution temporelle des amplitudes de population et des populations des continus à partir des équations II.98 et II.99.

### II.6.6 Densité d'états discrets

A partir de l'équation de Lippmann-Schwinger II.77 on peut exprimer la densité d'états discrets partielle dans chaque continuum  $\alpha$  à l'énergie  $E$  définie par la relation :

$$d_\alpha(E) = \sum_{i \in \mathcal{P}} |\langle i | \Psi_{E,\alpha}^- \rangle|^2. \quad (\text{II.111})$$

La densité totale d'états discrets s'écrit comme la somme sur les continus des densités d'états discrets partielles

$$d_S(E) = \sum_{\alpha} d_\alpha(E) \quad (\text{II.112})$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \Psi_{E,\alpha}^- | \mathbf{P} | \Psi_{E,\alpha}^- \rangle \quad (\text{II.113})$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \varphi_{E,\alpha} | \mathbf{VPG}^-(E) \sum_i | i \rangle \langle i | \mathbf{G}^+(E) \mathbf{PV} | \varphi_{E,\alpha} \rangle. \quad (\text{II.114})$$

À partir des équations B.35 et II.105, la densité d'états discrets s'écrit

$$d_S(E) = \sum_i \sum_{jk} (E - \mathbf{PH}'_0 \mathbf{P})_{ij}^{-1} \sum_{\alpha} \mathbf{V}_{jE,\alpha} \mathbf{V}_{E,\alpha k} \left( E - \mathbf{PH}'_0 \mathbf{P} \right)_{ki}^{-1}. \quad (\text{II.115})$$

Avec la relation

$$\sum_{\alpha} \mathbf{V}_{jE,\alpha} \mathbf{V}_{E,\alpha k} = \frac{-1}{2i\pi} \left( \mathbf{PH}'_0 \mathbf{P} - \mathbf{PH}'_0 \mathbf{P} \right)_{jk}^{-1}, \quad (\text{II.116})$$

on obtient finalement l'expression de la densité d'états discrets sous la forme

$$d_S(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \left[ \text{Im} (E - \mathbf{PH}'_0 \mathbf{P})^{-1} \right] \quad (\text{II.117})$$

qui conduit avec l'équation II.84 à la relation fondamentale

$$d_S(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \text{Im} \left( \frac{1}{E - E_{\lambda}} \right) \quad (\text{II.118})$$

lorsque l'on diagonalise l'hamiltonien effectif sans champ  $\mathbf{H}'_0$ . Cette relation détermine la densité d'états discrets en fonction des positions dans le plan complexe des pôles de résonance correspondant aux énergies  $E_{\lambda}$  des états propres de l'hamiltonien effectif. Elle montre que la densité d'états se prolonge analytiquement dans le plan des énergies  $E$  complexes privé des pôles  $E_{\lambda}$ .

Le résidu au pôle  $E_{\lambda}$  de la quantité

$$-\pi E d_S(E) \quad (\text{II.119})$$



est égal à l'énergie  $E_\lambda$  du pôle  $\lambda$  du système. On pourra ainsi calculer les positions  $E_\lambda$  des pôles par des intégrales de contour dans le plan complexe de la quantité II.119 obtenue dans une description MQDT de l'atome. De plus comme l'intégrale sur un contour de la quantité

$$-\pi \, d_S(E) \tag{II.120}$$

est égale au nombre de pôles situés à l'intérieur du contour, il sera aisé de vérifier que le choix des contours déterminant les positions des pôles est correct.

### II.6.7 Conclusion

Les structures de résonance dans les spectres sont associées aux pôles de la matrice  $\mathbf{S}$  prolongée analytiquement dans le plan des énergies complexes [36], [24], [122, § 13 et § 20]. L'équation II.109 montre que les positions  $E_\lambda$  des pôles de résonance sont aussi les pôles de la matrice  $S$  de diffusion, d'où la dénomination de « pôles » du système pour les états  $|\lambda\rangle$ . Le terme « résonance » est usuellement associé aux variations rapides des sections efficaces en fonction de l'énergie, si la section efficace présente un maximum très marqué, on dit qu'une résonance a eu lieu, aussi la dénomination résonance désigne le plus souvent les pôles proches de l'axe réel, c'est-à-dire ayant une faible largeur. C'est pour cela que nous préférons ici la dénomination de « pôle de résonance » pour les états  $|\lambda\rangle$ .

Les développements selon les pôles (énergies complexes) de l'opérateur déplacement lumineux  $\Sigma(z)$  (eq. II.97), de la matrice  $\mathbf{S}$  (eq. II.109) et de la densité d'états discrets  $d_S(E)$  (eq. II.118) sont les résultats clés de ce chapitre. La description MQDT qui sera présentée dans les deux chapitres suivants permet de calculer ces quantités dans une description couplée.

La méthode que nous présenterons dans le chapitre IV consistant à prolonger dans le plan complexe ces quantités constitue une extension originale de la MQDT et permet de calculer les positions  $E_\lambda$  des pôles, les résidus des grandeurs physiques et d'en déduire les valeurs des paramètres  $\mathcal{D}_{n\lambda}$ ,  $\mathcal{D}_{\lambda n}$ ,  $\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda}$  et  $\mathcal{V}_{\lambda E,\alpha}$  à introduire dans le modèle découplé (§ II.5). L'utilisation de ce modèle permet alors d'étudier dans un atome alcalino-terreux donné la dynamique de processus cohérents d'ionisation induits par des impulsions laser dont les durées ainsi que les temps caractéristiques des processus cohérents induits sont quelconques par rapport à l'inverse des largeurs des résonances d'autoionisation mises en jeu. On combine ainsi dans l'étude de la dynamique à la fois la précision des calculs atomiques obtenue par la combinaison de la méthode de matrice  $R$  et de la MQDT, et la simplicité des équations d'évolution écrites dans le modèle découplé.

# Chapitre **III**

## Calcul des paramètres atomiques :

## Méthode de matrice R & MQDT

### III.1 Introduction

L'étude **quantitative** de l'ionisation cohérente d'un atome par des impulsions laser nécessite de calculer les fonctions d'onde et les grandeurs atomiques intervenant dans les différents modèles présentés dans les deux premiers chapitres. L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires d'un atome ne pouvant être résolue analytiquement pour les atomes à plus d'un électron on a recours à des méthodes approchées.

Les systèmes atomiques auxquels on s'intéressera par la suite sont le baryum ( $Z=56$ ) et le calcium ( $Z=20$ ) appartenant à la deuxième colonne du tableau périodique, celle des alcalino-terreux caractérisés par une configuration électronique de l'état fondamental de la forme  $(n - 1)p^6 ns^2$ , le baryum et le calcium correspondent respectivement à  $n = 6$  et  $n = 4$ . Pour de tels atomes avec deux électrons de valence, il n'est pas possible de traiter perturbativement les corrélations électroniques. De plus l'interaction de spin-orbite croît comme le carré du numéro atomique [84, §72], elle ne peut pas être traitée perturbativement dans une description réaliste d'un atome aussi lourd que le baryum.

La combinaison de la méthode de matrice R variationnelle en couplage  $jj$  avec la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT pour « Multichannel Quantum Defect Theory » [111]) a permis avec succès d'étudier de façon systématique les spectres des alcalino-terreux (Be, Ca, Mg, Sr et Ba) [6] dans un vaste domaine d'énergie couvrant aussi bien les séries de Rydberg discrètes que les états autoionisés. Basée sur un calcul du type interaction de configurations, la méthode de matrice R permet de prendre en compte de façon non perturbative les interactions

à courte portée responsables des corrélations électroniques à l'intérieur du volume de réaction. La méthode de matrice R aux voies propres a été initialement introduite en négligeant les effets de structure fine (matrice R en couplage  $LS$  [59]) puis a été étendue en incluant les couplages spin-orbite explicitement dans le volume de réaction (matrice R en couplage  $jj$  [60]). Nous nous limiterons à cette dernière approche plus adaptée aux alcalino-terreux lourds. La théorie du défaut quantique à plusieurs voies, basée sur une description des propriétés spectroscopiques du système en terme de voies de collision couplées permet d'exprimer les fonctions d'onde à l'aide d'un nombre restreint de paramètres MQDT.

Nous allons d'abord rappeler les hypothèses nécessaires à l'application de la méthode ainsi que le vocabulaire usuel employé, puis nous présenterons la méthode de calcul des fonctions propres de matrice R dans le volume de réaction et montrerons comment le raccordement sur la surface du volume de réaction de ces solutions aux fonctions d'onde obtenues dans une description collisionnelle permet de déterminer les paramètres MQDT. Nous présenterons alors la paramétrisation MQDT des états de diffusion physiques en représentation  $\kappa$  [86], et nous montrerons comment les structures de résonance des sections efficaces qui ont pour origine le couplage d'états autoionisés avec les continus peuvent être paramétrisées dans une description MQDT.

## III.2 Hypothèses à la base de la méthode

### III.2.1 Alcalino-terreux : réduction du problème à trois corps

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires  $\mathbf{H}\psi = E\psi$  afin de déterminer les états électroniques d'un alcalino-terreux A. Pour cela nous faisons l'hypothèse d'un « cœur gelé immobile »<sup>1</sup> permettant de traiter le système comme un problème à trois corps : les électrons des couches internes interagissant très peu avec ceux de la couche de valence, l'ensemble composé des  $Z - 2$  électrons des couches profondes ainsi que des  $Z$  protons et des

---

<sup>1</sup>En fait le cœur n'est pas complètement gelé, on tiendra compte de la polarisation du cœur par les électrons de valence dans le potentiel d'interaction  $V(r)$  entre les électrons de valence et le cœur. On tiendra éventuellement compte de l'interaction d'un électron avec la polarisation du cœur induite par l'autre électron comme un terme de polarisation diélectronique [6, eq. 3.34] dans le calcul des fonctions d'onde à deux électrons. De plus le cœur n'est pas non-plus réellement pris immobile puisque l'on utilisera la masse réduite des électrons, il serait plus juste de dire que l'on se place dans le référentiel du centre de masse et que l'on néglige le terme de correction de « déplacement isotopique spécifique »  $\frac{\vec{P}_1 \vec{P}_2}{M}$  qui apparaît lorsqu'on élimine l'énergie cinétique du cœur, où  $\vec{P}_i$  est l'impulsion de l'électron  $i$  et  $M$  est la masse du noyau.

neutrons formant le noyau constitue le cœur gelé  $A^{2+}$ . L'interaction électrostatique moyenne du cœur avec un électron de valence est modélisée par un potentiel central  $V(r)$ .

En tenant compte de l'interaction de spin - orbite  $V_{so}$ , l'équation de Schrödinger — en unités atomiques — pour les deux électrons de valence s'écrit

$$\mathbf{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

avec l'hamiltonien atomique

$$\mathbf{H} = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + V(r_1) + V(r_2) + V_{so}(r_1) + V_{so}(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right). \quad (\text{III.1})$$

Le problème à trois corps ainsi obtenu n'est toujours pas soluble analytiquement, mais on a ainsi réduit la dimension de l'espace des configurations à 8, soit 2 électrons avec 3 degrés de liberté dans l'espace plus un degré de liberté de spin. On utilise alors les méthodes de résolution approchées détaillées dans les sections suivantes.

### III.2.2 Matrice R & MQDT

Pour obtenir les états atomiques possibles de l'alcalino-terreux A, un certain nombre d'hypothèses supplémentaires sont nécessaires.

#### III.2.2.a Limitation aux processus à deux fragments finals

Le domaine d'énergie  $E$  considéré est inférieur à la limite d'ionisation double  $E^{++}$ , on se limite ainsi à un problème avec au plus deux fragments dans l'état final : le cœur  $A^+$  plus un électron.

#### III.2.2.b Volume de réaction : $V_0$

Les corrélations électroniques sont importantes lorsque les deux électrons sont proches l'un de l'autre et sont tous deux situés dans le volume de réaction  $V_0$  défini comme la région de l'hyperespace à 8 dimensions où  $r = \max(r_1, r_2) < r_0$ , c'est-à-dire que les deux électrons sont à une distance moindre que  $r_0$  du cœur. On appelle  $\Sigma_0$  la surface de ce volume.  $r$  représente la coordonnée de fragmentation du système.

#### III.2.2.c Comportement à l'intérieur de $V_0$

À l'intérieur du volume de réaction, on suppose que l'interaction entre le cœur  $A^{++}$  et l'un des électrons de valence peut être modélisée par un potentiel central écrit sous une forme analytique simple faisant intervenir un nombre restreint de paramètres. Dans cette région de l'espace

on utilise alors une méthode variationnelle de matrice R permettant de calculer numériquement les solutions de l'équation de Schrödinger du problème à deux électrons de valence. Nous tiendrons alors compte de l'interaction entre les deux électrons, c'est-à-dire des corrélations, sans approximation sur le terme en  $\frac{1}{r_{12}}$ . A l'intérieur de  $V_0$ , les corrélations se traduisent par un mélange de configurations dans les fonctions d'onde.

### III.2.2.d Comportement à l'extérieur de $V_0$

On suppose qu'un seul des électrons de valence peut s'échapper du volume de réaction et que l'électron externe évolue alors dans le potentiel du cœur gelé complètement écranté par l'autre électron de valence. Cet électron voit à grande distance un potentiel purement coulombien :  $V^\infty(r) = -\frac{1}{r}$  en unités atomiques. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont alors déterminées analytiquement par la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT).

### III.2.2.e Voies de fragmentation

Une *voie* en couplage  $jj$  est définie comme l'ensemble des états  $A^+(n_1, \ell_1, j_1) + e^-(\ell_2, j_2)$ , correspondant à un état de l'ion de nombres quantiques bien définis, d'énergie  $E(n_1, \ell_1, j_1)$ , et à un électron de moment orbital  $\vec{\ell}_2$  et de moment cinétique total  $\vec{j}_2$  donnés,  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$  étant couplés pour donner le moment total  $\vec{J}$  fixé. Tous ces états ne diffèrent que par leur énergie totale  $E$ , et donc seulement par l'énergie  $\varepsilon_2$  de l'électron externe par rapport au seuil d'ionisation de la voie :

$$E = E(n_1, \ell_1, j_1) + \varepsilon_2 \quad (\text{III.2})$$

La voie est dite **voie ouverte** si  $\varepsilon_2 > 0$ , c'est-à-dire lorsque l'électron est dans le continuum d'ionisation associé au seuil  $n_1, \ell_1, j_1$ , elle est dite **voie fermée** si  $\varepsilon_2 < 0$ , c'est-à-dire lorsque l'électron est dans un état lié. On définit le nombre quantique effectif dans la voie fermée par  $\nu = \frac{1}{\sqrt{-2\varepsilon_2}}$ .

### III.2.2.f Séries de Rydberg

L'ensemble des niveaux  $|n_1 \ell_1 j_1 n_2 \ell_2 j_2 J\rangle$  ne différant que par la valeur de  $n_2$  constitue une « série de Rydberg » convergeant vers le seuil  $E(n_1 \ell_1 j_1)$ .

### III.2.2.g Fonctions de voie

La description MQDT du système est basée sur la notion de voies de fragmentation auxquelles nous allons associer les *fonctions de voie* décrivant l'état du cœur, l'état angulaire et l'état de spin de l'électron externe et leurs couplages.

La variable  $r$  décrit la distance de l'électron externe avec le cœur, c'est la coordonnée de fragmentation. Afin d'alléger les écritures, on condense dans la notation  $\Omega$  toutes les variables de surface<sup>2</sup> correspondant aux coordonnées de position  $\vec{r}_1$  et de spin  $m_{s_1}$  de l'électron interne, et aux coordonnées angulaires  $\hat{r}_2$  et de spin  $s_2$  de l'électron externe. On associe aussi aux voies l'indice  $i$  représentant tous les nombres quantiques nécessaires à l'identification d'une voie  $i \equiv \{n_1, \ell_1, j_1, \ell_2, j_2, J, M\}$ .

On peut alors définir les *fonctions de voie*  $\Phi_i(\Omega)$  en couplage  $jj$  états propres communs des opérateurs :

- $\mathbf{H}_1$  hamiltonien du cœur<sup>3</sup> avec la valeur propre  $E_i = E(n_1 \ell_1 j_1)$  correspondant au seuil d'ionisation de la voie  $i$ ;
- $\vec{\ell}_1^2$  et  $\vec{\ell}_2^2$  les carrés scalaires des opérateurs moment cinétique orbital des électrons de valence avec les valeurs propres  $\ell_1(\ell_1 + 1)$  et  $\ell_2(\ell_2 + 1)$ ;
- $\vec{\mathbf{j}}_1^2$  et  $\vec{\mathbf{j}}_2^2$  les carrés scalaires des opérateurs moment cinétique total des électrons de valence avec les valeurs propres  $j_1(j_1 + 1)$  et  $j_2(j_2 + 1)$ ;
- $\vec{\mathbf{J}}^2$  l'opérateur carré scalaire de l'opérateur moment cinétique total du système cœur+électron externe avec la valeur propre  $J(J + 1)$ ;
- $\mathbf{M}_z$  la projection sur l'axe de quantification de  $\vec{\mathbf{J}}$  avec la valeur propre  $M$ .

En notant  $u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_1)$  les états propres de l'hamiltonien du cœur, on a l'expression

$$\Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \frac{1}{r_1} u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_1) \{ [\chi_{m_{s_1}}(1) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_1)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(2) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_2)]^{j_2} \}^{JM} \quad (\text{III.3})$$

des fonctions de voie.

On introduit aussi la notation symbolique

$$(\Omega | \Phi_i) = \Phi_i(\Omega). \quad (\text{III.4})$$

similaire aux notations de Dirac  $(\Phi_i | \Omega)$  pour les fonctions de voie et  $(\Omega | \Omega)$  pour les coordonnées  $\Omega = \{\hat{r}_1, \hat{r}_2, \min(r_1, r_2)\}$ . L'orthogonalité des fonctions de voie sur la surface du volume de

<sup>2</sup>La surface  $\Sigma_0$  est définie par l'équation  $r = r_0$  lorsque l'on laisse varier les autres coordonnées.

<sup>3</sup>Dans notre modèle à deux électrons, il s'agit de l'hamiltonien de l'électron interne.

réaction s'écrit alors<sup>4</sup>

$$\int_{\Sigma_0} d\Omega \quad \Phi_i(\Omega) \Phi_j(\Omega) = \delta_{ij}. \quad (\text{III.5})$$

### III.2.2.h Voies faiblement fermées et voies fortement fermées

Pour une énergie  $E$  donnée, parmi le nombre infini des voies fermées on distingue deux types de voies :

- les  $N_c$  voies fermées qui sont associées à des séries de Rydberg convergeant vers des seuils situés immédiatement au-dessus de l'énergie  $E$ , pour lesquelles  $\nu \geq \ell_2$ , qui doivent être prises en compte explicitement dans le calcul hors du volume de réaction ; ces voies sont dites « faiblement fermées » ;
- les autres voies fermées, pour lesquelles  $\nu \leq \ell_2$ , qui sont associées à des séries de Rydberg convergeant vers des seuils situés très au-dessus de l'énergie  $E$  sont dites « fortement fermées ».

### III.2.2.i Développement sur un nombre $N$ fini de voies des solutions à l'extérieur de $V_0$

Lorsque l'on cherche les solutions de l'équation de Schrödinger à l'énergie  $E$  à l'extérieur du volume de réaction, on développe la fonction d'onde sur les  $N = N_o + N_c$  **voies de fragmentation** constituées des  $N_o$  voies ouvertes et des  $N_c$  voies faiblement fermées. Pour chaque voie de fragmentation  $i$ , on note  $\varepsilon_i = E - E_i$  l'énergie de l'électron externe par rapport au seuil d'ionisation  $E_i$  de la voie. Avec nos notations et  $\ell_i = \ell_2$ , l'état le plus général d'énergie  $E$  donnée s'écrit à l'extérieur du volume de réaction comme une combinaison linéaire sur les  $N$  voies  $i$  de fragmentation :

$$\Psi_j(E, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\Omega) \times \frac{F_{ij}(E, r)}{r} \quad (\text{III.6})$$

où la composante radiale  $F_{ij}$  de la fonction d'onde dans la voie  $i$  est solution pour  $r > r_0$  du problème de Coulomb

$$h_i(r) F_{ij}(E, r) = \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - \varepsilon_i \right) F_{ij}(E, r) = 0 \quad (\text{III.7})$$

associée au moment orbital  $\ell_i$  et d'énergie  $\varepsilon_i$ .

Cette hypothèse selon laquelle on développe la fonction d'onde à l'extérieur du volume de réaction sur un nombre fini de voies impose des contraintes sur le calcul dans le volume de

---

<sup>4</sup>Les fonctions de voie sont réelles.

réaction : on impose à la projection de la fonction d'onde sur toutes les fonctions de voie des voies fortement fermées de s'annuler en  $r_0$ .

### III.2.2.j Raccordement sur $\Sigma_0$

Les solutions obtenues à l'intérieur du volume de réaction sont raccordées sur  $\Sigma_0$  aux développements MQDT par continuité des fonctions d'onde et des dérivées. Les coefficients intervenant dans le raccord permettent de définir les paramètres de diffusion à courte portée, en particulier la matrice de réaction à courte portée  $\mathcal{K}$ . La forme des fonctions d'onde stationnaires hors de  $V_0$  s'exprime à l'aide des fonctions de Coulomb régulière  $f$  et irrégulière  $g$  [111] et de la matrice  $\mathcal{K}$  sous la forme

$$\Psi_j(E, \Omega, r) = \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} \times [f_i(r) \delta_{ij} - g_i(r) \mathcal{K}_{ij}]. \quad (\text{III.8})$$

Les éléments non-diagonaux de la matrice  $\mathcal{K}$  décrivent, à l'extérieur du volume  $V_0$ , les couplages entre les différentes voies dus aux corrélations entre les mouvements des deux électrons à l'intérieur du volume de réaction.

## III.3 Matrice R aux voies propres : solutions à l'intérieur du volume de réaction $V_0$

### III.3.1 Principe de la méthode de matrice R aux voies propres

Pour toute fonction  $\Psi_j(E, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$  solution à l'énergie  $E$  de l'équation de Schrödinger, la matrice  $R^{(E)}$  permet de relier les fonctions radiales  $F_{ij}(E, r_0)$  et leurs dérivées  $\left. \frac{dF_{ij}(E, r)}{dr} \right|_{r_0}$  par la relation

$$F_{ij}(E, r_0) = \sum_{k=1}^N R_{ik}^{(E)} \left. \frac{dF_{kj}(E, r)}{dr} \right|_{r_0}, \quad (\text{III.9})$$

soit sous la forme matricielle

$$R^{(E)} = F(E, r_0) \left[ \left. \frac{dF(E, r)}{dr} \right|_{r_0} \right]^{-1}. \quad (\text{III.10})$$

Le calcul *numérique* des solutions à l'intérieur du volume de réaction est effectué grâce à la *méthode variationnelle directe aux voies propres* de calcul de la matrice R développée en physique atomique par Greene [58], ainsi que par Hamacher et Hinze [70] et en physique moléculaire par Le Rouzo et Raseev [89]. Pour une énergie  $E$  choisie, la méthode variationnelle



directe aux voies propres consiste à calculer un ensemble de solutions  $\Psi_\beta$  de l'équation de Schrödinger qui soient aussi vecteurs propres de la matrice  $R$  de Wigner [134], c'est-à-dire

$$\sum_{j=1}^N R_{ij}^{(E)} F_{j\beta}(E, r_0) = -\frac{1}{b_\beta} F_{i\beta}(E, r_0). \quad (\text{III.11})$$

La dérivée logarithmique en  $r = r_0$  de la projection sur les fonctions de voie des voies de fragmentation de  $r \Psi_\beta$  est alors indépendante de la voie de fragmentation choisie et se déduit de  $b_\beta$  par la relation : quelle que soit la voie  $j \in N$ , on a

$$b_\beta = -\frac{1}{F_{j\beta}(E, r_0)} \left. \frac{\partial F_{j\beta}(E, r)}{\partial r} \right|_{r_0}. \quad (\text{III.12})$$

Le calcul s'effectuant en décomposant les fonctions d'onde  $\Psi_\beta$  sur une base  $y_k$ , la méthode variationnelle s'exprime alors sous la forme d'un système linéaire.

Le choix dans  $V_0$  d'une base de fonctions  $y_k$  telle que la projection sur les fonctions de voie des voies de fragmentation de  $(r y_k)$  ait différentes valeurs de la dérivée logarithmique en  $r = r_0$  permet de s'affranchir du problème de lenteur de la convergence des calculs comme c'était le cas dans la méthode de Wigner-Eisenbud [136, 23] où toutes les fonctions de base satisfont aux mêmes conditions aux limites. De plus on utilise une seule base quelle que soit l'énergie contrairement aux méthodes itératives aux voies propres [50, 104] où une base est déterminée à chaque pas de l'itération. La méthode directe est ainsi plus efficace que les deux autres.

### III.3.2 Système propre généralisé

Pour manipuler commodément les expressions à l'intérieur du volume de réaction, on réécrit les fonctions de base du calcul de matrice R sous la forme

$$y_k(\Omega, r) = \frac{x_k(\Omega, r)}{r}, \quad (\text{III.13})$$

et on définit les éléments de matrice d'un opérateur  $\mathbf{O}$  entre des états  $\varphi_i$  et  $\varphi_j$  donnés calculés *uniquement à l'intérieur du volume de réaction* par<sup>5</sup>

$$\langle \varphi_i | \mathbf{O} | \varphi_j \rangle_V = \int d\Omega' d\Omega \int_0^{r_0} r'^2 r^2 dr' dr \varphi_i^*(\Omega', r') \mathbf{O}(\Omega', r', \Omega, r) \varphi_j(\Omega, r) \quad (\text{III.14})$$

ainsi que le recouvrement sur la surface<sup>6</sup>

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_\Sigma = \langle \varphi_i | \delta(r - r_0) | \varphi_j \rangle_V = \int d\Omega \ r_0^2 \varphi_i^*(\Omega, r_0) \varphi_j(\Omega, r_0). \quad (\text{III.15})$$

<sup>5</sup>Avec la notation  $\langle \Omega', r' | \mathbf{O} | \Omega, r \rangle = \mathbf{O}(\Omega', r', \Omega, r)$ .

<sup>6</sup>On utilise pour cela la relation  $\langle \vec{r}' | \delta(r - r_0) | \vec{r} \rangle = \delta(r - r_0) \frac{1}{r^2} \delta(r - r') \delta(\Omega - \Omega')$ .

On définit alors pour chacune des  $n$  fonctions de base  $y_k$  et chacune des  $N = N_o + N_c$  fonctions de voie  $\Phi_j$  la projection

$$u_{kj} = \langle y_k | \frac{\Phi_j}{r} \rangle_{\Sigma} = \int d\Omega \quad x_k^*(\Omega, r_0) \Phi_j(\Omega) \quad (\text{III.16})$$

de la fonction  $y_k$  sur la voie  $j$ . Il s'agit d'une quantité réelle lorsque l'on choisit une base  $\{y_k\}$  de fonctions réelles.

On définit l'opérateur  $\mathbf{L}$  de Bloch [16], qui s'écrit formellement<sup>7</sup> en représentation  $r$  comme une distribution sous la forme

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2} \sum_{i \in c, o} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \langle \Phi_i |. \quad (\text{III.17})$$

Cet opérateur est tel que  $\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{H} + \mathbf{L}$  soit hermitique dans le volume de réaction  $V_0$  pour les fonctions régulières à l'origine.

On définit alors l'opérateur de condition aux limites [16]

$$\mathcal{L}_{\mathbf{W}}(b) = \mathbf{L} - \frac{1}{2} \sum_{i \in c, o} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) b \langle \Phi_i |. \quad (\text{III.18})$$

Le caractère singulier des opérateurs précédents disparaît lorsque l'on calcule les éléments de matrice de ces opérateurs dans le volume de réaction

$$\langle \varphi_k | \mathbf{L} | \varphi_n \rangle_V = \frac{1}{2} \sum_{i \in c, o} \langle \varphi_k | \frac{\Phi_i}{r} \rangle_{\Sigma} \langle \frac{\Phi_i}{r} | \frac{1}{r} \frac{\partial(r\varphi_n)}{\partial r} \rangle_{\Sigma} \quad (\text{III.19})$$

et

$$\langle \varphi_k | \mathcal{L}_{\mathbf{W}}(b) | \varphi_n \rangle_V = \frac{1}{2} \sum_{i \in c, o} \langle \varphi_k | \frac{\Phi_i}{r} \rangle_{\Sigma} \left( \langle \frac{\Phi_i}{r} | \frac{1}{r} \frac{\partial(r\varphi_n)}{\partial r} \rangle_{\Sigma} - b \langle \frac{\Phi_i}{r} | \varphi_n \rangle_{\Sigma} \right), \quad (\text{III.20})$$

entre deux fonctions régulières à l'origine  $\varphi_k$  et  $\varphi_n$ .

Les fonctions  $\Psi_{\beta}$  cherchées sont solutions de l'équation de Schrödinger  $\mathbf{H} \Psi_{\beta} = E \Psi_{\beta}$  et doivent vérifier les conditions aux limites III.12 en  $r = r_0$  qui s'écrit

$$\mathcal{L}_{\mathbf{W}}(b_{\beta}) \Psi_{\beta} = 0. \quad (\text{III.21})$$

On doit donc chercher les solutions de l'équation

$$2(E - \mathbf{H} - \mathcal{L}_{\mathbf{W}}(b_{\beta})) \Psi_{\beta} = 0. \quad (\text{III.22})$$

---

<sup>7</sup>L'écriture suivante n'est pas tout à fait correcte, en fait il faut prendre la limite quant  $\eta \rightarrow 0^+$  de  $\delta(r - r_0 - \eta)$  puisque la borne supérieure de l'intégration est  $r_0$ , nous reprenons ici la notation de Bloch

En décomposant  $\Psi_\beta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k C_k^\beta y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  sur des fonctions de base à deux électrons réelles<sup>8</sup>  $y_k$  et en utilisant les équations III.19 et III.20, on peut écrire l'équation III.22 sous la forme du système généralisé

$$\Gamma(E) \vec{C}_\beta = b_\beta \mathbf{\Lambda} \vec{C}_\beta, \quad (\text{III.23})$$

où  $\Gamma(E)$  est l'opérateur

$$\Gamma(E) = 2(E - \mathbf{H} - \mathbf{L}) \quad (\text{III.24})$$

dont les éléments de matrice dans le volume de réaction sur la base  $y_k$  sont

$$\Gamma_{kl} = 2E \underbrace{\langle y_k | y_l \rangle_V}_{O_{kl}} - 2 \underbrace{\langle y_k | \mathbf{H} | y_l \rangle_V}_{H_{kl}} - 2L_{kl} \quad (\text{III.25})$$

et  $\mathbf{\Lambda}$  l'opérateur de recouvrement des fonctions de base  $y_k$  du calcul de matrice R sur la surface engendrée par les fonctions de voie des voies de fragmentation. Les éléments de matrice de l'opérateur  $\mathbf{\Lambda}$  sur la base  $y_k$  sont définis par

$$\Lambda_{kl} = \sum_{i \in \text{c,o}} \langle y_k | \frac{\Phi_i}{r} \rangle_\Sigma \langle \frac{\Phi_i}{r} | y_l \rangle_\Sigma. \quad (\text{III.26})$$

Les matrices  $H$ ,  $O$ , et  $L$  sont indépendantes de l'énergie, elles sont donc calculées *une seule fois* au début du calcul. Les développements sur la base  $y_k$  des fonctions  $\Psi_\beta$  solutions de l'équation de Schrödinger dans le volume de réaction à l'énergie  $E$  avec comme valeur  $-b_\beta$  de la dérivée logarithmique en  $r = r_0$  de la projection sur les fonctions de voie des voies de fragmentation de  $r \Psi_\beta$  sont calculés en résolvant le système généralisé III.23.

### III.3.2.a Fonctions de base $y_k$ fermées et ouvertes

Les fonctions de base  $y_k$  à l'intérieur du volume de réaction sont de deux sortes :

- on appellera *fonctions fermées* les  $n_c$  fonctions de base *nulles sur la surface*  $\Sigma_0$  *du volume de réaction*, elles seront notées  $y_k^c$  avec un indice en haut c pour « closed » ;
- on appellera *fonctions ouvertes* les  $n_o$  fonctions de base *non-nulles sur la surface du volume de réaction*, elles seront notées  $y_k^o$  avec un indice en haut o pour « open ».

Les fonctions fermées sont bien adaptées pour décrire les états profonds complètement localisés à l'intérieur du volume de réaction. Pour décrire correctement des états plus excités ou des continus dans lesquels l'électron peut sortir du volume de réaction il est indispensable

---

<sup>8</sup>Remarquons que l'hamiltonien atomique étant réel,  $y_k$ ,  $C_k^\beta$ , et  $\Psi_\beta$  peuvent être pris réels sans perte de généralité.

d'introduire des fonctions ouvertes. Les nombreux calculs atomiques dans les alcalino-terreux réalisés par cette méthode [6, 59, 12] ont montré qu'il était capital d'introduire un grand nombre de fonctions de base fermée  $y_k^c$  afin de décrire correctement les corrélations, les effets de relaxation et les effets de polarisation.

### III.3.2.b Propriétés du système propre généralisé

Comme l'hamiltonien atomique est réel on peut prendre en toute généralité des fonctions  $y_k$  de base réelles, un vecteur  $\vec{C}_\beta$  réel et la dérivée logarithmique  $b_\beta$  réelle. On a alors les propriétés suivantes pour le système généralisé :

- $\Gamma$  et  $\Lambda$  sont des matrices symétriques réelles ;
- les vecteurs propres  $\vec{C}_\beta$  sont orthogonaux entre eux pour le produit scalaire  $\vec{C}_\alpha \vec{\Lambda} \vec{C}_\beta$  ;
- le nombre de solution du système généralisé est égal au rang de la matrice  $\Lambda$  [89].

Puisque  $\Lambda_{kl} = \int_{\Sigma_0} d\Sigma y_k y_l$ , si au moins l'une des deux fonctions de base  $y_k$  ou  $y_l$  est fermée, on a  $y_k(r_0) y_l(r_0) = 0$ , donc  $\Lambda_{kl} = 0$ . La matrice  $\Lambda$  a donc la forme

$$\Lambda = \left( \begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & \Lambda_{kl}^{oo} \end{array} \right). \quad (\text{III.27})$$

Le nombre de solutions est donc inférieur au nombre  $n_o$  de fonctions de base  $y_k^o$  ouvertes, qui est lui même très inférieur au nombre total  $n = n_c + n_o$  de fonctions de base. On montrera dans la section III.3.3.f que le nombre de solutions correspond au nombre de voies de fragmentation  $N$  introduites dans le calcul.

### III.3.2.c Procédure de Greene & Kim

La résolution directe du système généralisé III.23 fait intervenir des matrices de dimension  $(n_c + n_o) \times (n_c + n_o)$ . Greene et Kim [61] ont introduit une procédure permettant de réduire fortement la dimension du système à résoudre.

En décomposant les matrices et les vecteurs du système généralisé en blocs construits sur les fonctions de base ouvertes et fermées, les matrices intervenant dans le système généralisé s'écrivent

$$\Lambda = \left( \begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & \Lambda_{kl}^{oo} \end{array} \right) \quad (\text{III.28})$$

et

$$\Gamma = \left( \begin{array}{c|c} \Gamma_{kl}^{cc} & \Gamma_{kl}^{co} \\ \hline \Gamma_{kl}^{oc} & \Gamma_{kl}^{oo} \end{array} \right), \quad (\text{III.29})$$

les vecteurs propres ont la forme

$$\vec{C}_\beta = \begin{pmatrix} \vec{C}_\beta^c \\ \vec{C}_\beta^o \end{pmatrix}, \quad (\text{III.30})$$

et le système généralisé s'écrit comme deux systèmes couplés

$$\Gamma^{cc} \vec{C}_\beta^c + \Gamma^{co} \vec{C}_\beta^o = \vec{0}, \quad (\text{III.31a})$$

$$\Gamma^{oc} \vec{C}_\beta^c + \Gamma^{oo} \vec{C}_\beta^o = b_\beta \Lambda^{oo} \vec{C}_\beta^o. \quad (\text{III.31b})$$

Les définitions des trois sous matrices  $O$ ,  $H$ , et  $L$  dans l'équation III.25 montrent qu'avec des fonctions fermées réelles orthonormées on a  $O^{cc} = \mathbf{1}^{cc}$  et  $L^{cc} = 0$ , on a donc

$$\Gamma_{kl}^{cc} = 2(E\delta_{kl} - H_{kl}^{cc}). \quad (\text{III.32})$$

De plus la matrice  $H_{kl}^{cc}$  est réelle symétrique, on peut la diagonaliser dans une base orthonormée de vecteurs propres

$$\vec{X}_\lambda = \begin{pmatrix} \vdots \\ X_{k\lambda} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{III.33})$$

associés aux valeurs propres réelles  $E_\lambda$ . Les composantes  $X_{k\lambda}$  des vecteurs propres  $\vec{X}_\lambda$  constituent la matrice de passage  $X^{ccl}$  des états  $y_k^c$  aux états propres  $\vec{X}_\lambda$  de  $H^{cc}$ . On peut alors redéfinir les matrices  $O$ ,  $H$  et  $L$  par les relations

$$M_{\lambda k}^{c'o} = \sum_{l \in c} X_{l\lambda} M_{lk}^{co}, \quad (\text{III.34a})$$

$$M_{k\lambda}^{oc'} = \sum_{l \in c} X_{l\lambda} M_{kl}^{oc}, \quad (\text{III.34b})$$

dans cette nouvelle base que l'on associe à l'exposant  $c'$ . Excepté pour les valeurs de l'énergie  $E$  correspondant à une des valeurs propres  $E_\lambda$  de  $H_{kl}^{cc}$ , la matrice  $\Gamma^{cc}(E)$  est inversible et son inverse s'écrit en fonction des composantes des vecteurs propres  $\vec{X}_\lambda$  sous la forme

$$[\Gamma^{cc}(E)]_{kl}^{-1} = \sum_\lambda \frac{X_{k\lambda} X_{l\lambda}}{2(E - E_\lambda)}. \quad (\text{III.35})$$

L'inversion de la matrice  $\Gamma^{cc}(E)$  dans l'équation III.31a permet alors d'exprimer les composantes de la fonction d'onde sur les voies fermées en fonction de celles sur les fonctions ouvertes

$$\vec{C}_\beta^c = -[\Gamma^{cc}(E)]^{-1} \Gamma^{co} \vec{C}_\beta^o. \quad (\text{III.36})$$

et de réécrire le système généralisé III.31b sous la forme du système de dimension  $n_o \times n_o$

$$\Omega^{oo}(E) \vec{C}_\beta^o = b_\beta \Lambda^{oo} \vec{C}_\beta^o \quad (\text{III.37})$$

avec  $\Omega^{oo}(E) = \Gamma^{oo} - \Gamma^{oc} (\Gamma^{cc})^{-1} \Gamma^{co}$ .

En notant  $\frac{1}{E-E^{c'}}$  la matrice diagonale dans la base  $c'$  des vecteurs propres de  $H^{cc}$  d'éléments diagonaux  $\frac{1}{E-E_\lambda}$ , ces équations se mettent sous la forme

$$\vec{C}_\beta^{c'} = -X^{cc'} \frac{1}{2(E-E^{c'})} \Gamma^{c'o} \vec{C}_\beta^{o'} \quad (\text{III.38})$$

et

$$\Omega^{oo} = 2(E O^{oo} - H^{oo} - L^{oo}) - 2 \left( E O^{oc'} - H^{oc'} - L^{oc'} \right) \frac{1}{E-E^{c'}} \left( E O^{c'o} - H^{c'o} - L^{c'o} \right). \quad (\text{III.39})$$

La procédure de Greene et Kim consiste à calculer les éléments de matrice **indépendants de l'énergie**  $E$  de  $O$ ,  $H$  et  $L$  dans la base  $y_k$ , de diagonaliser  $H^{cc}$  pour obtenir la matrice de passage  $X^{cc'}$ , puis d'en déduire les matrices **indépendantes de l'énergie**  $O^{oc'}$ ,  $H^{oc'}$ ,  $L^{oc'}$ ,  $O^{c'o}$ ,  $H^{c'o}$  et  $L^{c'o}$ . Ces calculs sont très coûteux en temps, en particulier la diagonalisation de la matrice  $H^{cc}$  qui est une matrice de dimension  $n_c \times n_c$  avec  $n_c$  qui vaut typiquement quelques milliers. L'intérêt de la méthode de Greene et Kim est que ces calculs d'éléments de matrice et cette diagonalisation ne sont effectués qu'*une seule fois*. Le calcul à une énergie donnée des solutions du système généralisé III.23 est alors effectué rapidement à partir de la résolution du système généralisé III.37 de dimension  $n_o \times n_o$  avec  $n_o$  qui vaut typiquement quelques dizaines.

On doit alors résoudre le système généralisé aux valeurs propres III.37, de petite taille, avec un opérateur  $\Omega^{oo}(E)$  qui se calcule simplement à partir de l'équation III.39 pour toutes valeurs de l'énergie  $E$  auxquelles on cherche les fonctions d'onde  $\Psi_\beta$  solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de  $V_0$ . Les coefficients de la fonction propre sur les fonctions de base ouvertes permettent de calculer la décomposition sur les fonctions de base fermées par l'équation III.38.

On obtient ainsi pour toute valeur de l'énergie  $E$  choisie les  $N$  solutions  $\Psi_\beta$  de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de  $V_0$ , dont la dérivée logarithmique en  $r = r_0$  de la projection sur les fonctions de voie de  $r$   $\Psi_\beta$  est  $-b_\beta$  pour toute les voies de fragmentation.

### III.3.3 Fonctions de base du calcul atomique

L'hamiltonien du système peut se mettre sous la forme

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{III.40})$$

avec les hamiltoniens monoélectroniques

$$H_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V(r_i) + V_{so}(r_i), \quad (\text{III.41})$$

et le terme  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  d'interaction entre les électrons de valence dû à la répulsion électrostatique des électrons de valence

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{III.42})$$

auquel on ajoute éventuellement un terme de polarisation diélectronique [6, eq. 3.34].

Le moment cinétique total  $J$  et la parité  $\Pi$  étant des nombres quantiques exacts, on recherchera des solutions de façon indépendante dans chaque sous-espace  $J, \Pi$ . Les fonctions d'onde de base à deux électrons seront donc choisies dans chaque sous-espace comme le produit tensoriel antisymétrisé des fonctions monoélectroniques solutions de

$$H_i \varphi(\vec{r}_i) = E_i \varphi(\vec{r}_i) \quad (\text{III.43})$$

pour  $|\vec{r}_i| \leq r_0$ .

### III.3.3.a Calcul des fonctions monoélectroniques

Il s'agit de calculer les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'ion  $A^+$ , intégrées sur  $[0; r_0]$ . En tenant compte du couplage spin-orbite, on a :

$$[H_i, \vec{j}_i] = 0 \text{ et } [H_i, \vec{\ell}_i] \neq 0, \quad (\text{III.44})$$

c'est donc  $j_i$ , associé aux valeurs propres du moment cinétique total de l'électron  $\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$  qui est un bon nombre quantique, on peut factoriser  $\varphi(\vec{r}_i)$  comme produit d'une fonction radiale et d'une combinaison linéaire de produits d'harmoniques sphériques  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$  et de fonctions de spin  $\chi_{m_{s_i}}(s_i)$  de moment cinétique  $j_i$  donné, soit

$$\varphi(\vec{r}_i) = \frac{u_{n_i \ell_i j_i}(r_i)}{r_i} [\chi_{m_{s_i}}(s_i) Y_{\ell_i}^{m_{\ell_i}}]^{j_i m_{j_i}} \quad (\text{III.45})$$

avec

$$[\chi_{m_s}(s) \cdot Y_\ell^{m_\ell}]^{j m_j} = \sum_{m_s=-s}^{m_s=+s} \langle \ell m_\ell s m_s | \ell s j m_j \rangle Y_\ell^{m_\ell} \chi_{m_s}(s) \quad (\text{III.46})$$

pour une projection  $m_j$  du moment cinétique total sur l'axe de quantification [32, §B<sub>X</sub>]. L'équation différentielle dont la fonction radiale  $u_{n\ell j}(r)$  est solution s'écrit alors en fonction du moment cinétique orbital  $\ell$  et du moment cinétique total de l'électron  $j$  sous la forme

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_\ell(r) + V_{\text{so}}^{slj} - \varepsilon_{n\ell j} \right\} u_{n\ell j}(r) = 0. \quad (\text{III.47})$$

### III.3.3.b Le potentiel paramétrique

Pour décrire l'interaction de l'électron avec le cœur  $A^+$ , on utilise un potentiel modèle  $V_\ell(r)$  dépendant de  $\ell$  qui conserve l'orthogonalité des sous-espaces de  $\ell$  différents. Ce potentiel a été introduit par Klapisch [78] en 1969, puis généralisé par Aymar et Greene [5, 60] pour prendre en compte la dépendance en  $\ell$ , les effets de polarisation dipolaire et les termes de spin-orbite. Il doit avoir les propriétés asymptotiques suivantes :

- quand  $r \rightarrow 0$  les électrons de valence et du cœur n'écrantent pas le noyau donc  $V_\ell(r) \simeq -\frac{Z}{r}$  ;
- quand  $r \rightarrow \infty$  les  $Z - 2$  électrons de valence écrantent totalement le noyau donc  $V_\ell(r) \simeq -\frac{2}{r}$ .

Nous avons choisi une formule analytique dépendant de trois paramètres  $\alpha_i^\ell$  ( $i = 1 \rightarrow 3$ ) pour décrire le potentiel  $V_\ell(r)$ . Pour tenir compte du fait que le cœur n'est pas complètement gelé, on introduit un terme proportionnel à  $-\frac{1}{r^4}$  tenant compte de la polarisation du cœur par l'électron externe et faisant apparaître le quatrième paramètre  $r_c^\ell$

$$V_\ell(r) \equiv -\frac{1}{r} \{2 + (Z - 2)e^{[-\alpha_1^\ell r]} + \alpha_2^\ell r e^{[-\alpha_3^\ell r]}\} - \frac{\alpha_d}{2r^4} \{1 - e^{[-(\frac{r}{r_c^\ell})^6]}\} \quad (\text{III.48})$$

où  $\alpha_d$  est la polarisabilité dipolaire expérimentale de l'ion  $A^{++}$ . Les paramètres  $\alpha_i^\ell$  et  $r_c^\ell$ , dépendant du moment cinétique orbital  $\ell$  sont ajustés de façon à ce que les énergies  $\varepsilon_{n\ell j}$  théoriques correspondent aux énergies expérimentales de l'ion  $A^+$  (cette paramétrisation prend donc en compte de manière implicite les termes de Darwin et de correction de masse des corrections relativistes monoélectroniques). Les valeurs des paramètres pour le calcium [4] et le baryum [5] utilisées sont données dans la tableau C.1 page 385. Elles sont référencées avec celles nécessaires pour l'étude des autres alcalino-terreux dans [6, Table I].

### III.3.3.c Terme de spin-orbite

Pour les atomes lourds les effets du couplage de spin-orbite ne sont pas négligeables et peuvent être pris en compte dans le volume de réaction en utilisant des fonctions radiales de base  $u_{n\ell j}$  dépendant du moment cinétique total  $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$ .

Le développement perturbatif de l'équation de Dirac dans la limite non relativiste pour un potentiel central  $V_\ell(r)$  donne un opérateur de spin-orbite qui s'écrit [36]

$$\mathbf{V}_{\text{so}}(r) = \frac{\alpha^2}{2} \vec{s} \cdot \vec{\ell} \frac{1}{r} \frac{dV_\ell}{dr}(r) \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} V_\ell(r)\right)^{-2}. \quad (\text{III.49})$$

En utilisant la relation

$$\vec{s} \cdot \vec{\ell} = \frac{1}{2} \left( \vec{j}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2 \right), \quad (\text{III.50})$$



le terme de spin-orbite intervenant dans l'équation III.47 déterminant les fonctions radiales s'écrit

$$V_{\text{so}}^{slj}(r) = \frac{\alpha^2}{4}(j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)) \frac{1}{r} \frac{dV_\ell}{dr}(r) \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} V_\ell(r)\right)^{-2} \quad (\text{III.51})$$

en fonction des nombres quantiques  $s$ ,  $\ell$  et  $j$ .

### III.3.3.d Fonctions monoélectroniques ouvertes et fermées

Pour chaque valeur de  $\ell$  et  $j$  données, on définit deux sortes d'orbitales monoélectroniques :

- les orbitales fermées telles que  $u_{n\ell j}^c(r_0) = 0$  ;
- les orbitales ouvertes telles que  $u_{n\ell j}^o(r_0) \neq 0$ .

Notons que les orbitales fermées  $u_{n\ell j}^c(r)$  sont orthogonales entre elles. Elles forment un ensemble complet des fonctions définies entre 0 et  $r_0$  s'annulant aux bornes. Il n'en est pas de même pour les orbitales ouvertes  $u_{n\ell j}^o(r)$  qui ne sont orthogonales ni entre elles, ni avec les  $u_{n\ell j}^c(r)$ .<sup>9</sup>

### III.3.3.e Les fonctions de base à deux électrons

À partir des fonctions monoélectroniques on construit une base notée  $y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  des fonctions de base à deux électrons, c'est-à-dire de  $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$  le produit tensoriel des deux espaces  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  des états d'un des électrons de valence. Ces produits sont antisymétrisés pour respecter le principe de Pauli, ils s'écrivent

$$\begin{aligned} y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\equiv \frac{1}{r_1} \frac{1}{r_2} \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{j_1 j_2})}} \times \\ &\left( u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_1) u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_2) \{ [\chi_{m_{s_1}}(1) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_1)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(2) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_2)]^{j_2} \}^{JM} \right. \\ &- (-1)^{j_1 + j_2 - J} \times \\ &\left. u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_2) u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_1) \{ [\chi_{m_{s_1}}(2) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_2)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(1) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_1)]^{j_2} \}^{JM} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

Dans ce produit, l'orbitale de l'électron interne  $u_{n_1 \ell_1 j_1}(r)$  est toujours une orbitale fermée, alors que l'orbitale de l'électron externe  $u_{n_2 \ell_2 j_2}(r)$  peut être :

- soit fermée, on définit ainsi les fonctions de base fermées  $y_k^c$  ;
- soit ouverte, ce qui définit les fonctions de base ouvertes  $y_k^o$ .

---

<sup>9</sup>En effet la combinaison linéaire  $u_{n\ell j}^o(r) - \frac{u_{n\ell j}^o(r_0)}{u_{n'\ell'j'}^o(r_0)} u_{n'\ell'j'}^o(r)$ , nulle en  $r_0$ , peut être décomposée sur les  $u_{n\ell j}^c(r)$ .

Les fonctions d'onde de l'alcalino-terreux peuvent se décomposer sur la base des  $y_k$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k C_k y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{III.53})$$

avec les coefficients  $C_k$  du développement qui seront calculés par la méthode variationnelle décrite précédemment.

### III.3.3.f Nombre de solutions du système généralisé

Le nombre de solutions  $\Psi_\beta$  obtenues par résolution du système III.37 est égal au rang de la matrice  $\Lambda^{\circ\circ}$  [89]. Si on réécrit les fonctions de base III.52 dans le volume de réaction sous la forme collisionnelle

$$y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{\ell_1 \ell_2} \delta_{j_1 j_2})}} \left[ \Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2) \frac{u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_2)}{r_2} - (-1)^{j_1 + j_2 - J} \Phi_i(r_2, \hat{r}_2, \hat{r}_1) \frac{u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_1)}{r_1} \right] \quad (\text{III.54})$$

avec les notations condensées  $i \equiv \{n_1, \ell_1, j_1, \ell_2, j_2, J, M\}$  pour les voies,  $k \equiv \{i, n_2\}$  pour les fonctions de base, et les fonctions de voie III.3, la matrice  $\Lambda^{\circ\circ}$  s'écrit dans cette base sous la forme<sup>10</sup>

$$\Lambda_{kl}^{\circ\circ} = u_{ki}^{\circ}(r_0) u_{lj}^{\circ}(r_0) \delta_{ij} \quad (\text{III.55})$$

avec  $u_{ki}^{\circ}(r_0) = u_{n_2 \ell_2 j_2}^{\circ}(r_0)$ .

Le fait de décomposer la fonction d'onde sur un nombre  $N$  fini de voies de fragmentation à l'extérieur du volume de réaction impose de ne prendre comme fonctions ouvertes  $y_k^{\circ}$  dans la base III.54 que des fonctions dont la fonction de voie  $\Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$  correspond à une voie de fragmentation  $i$ , c'est-à-dire que l'on ne doit pas inclure de fonctions de base ouvertes correspondant à une voie fortement fermée.

La matrice  $\Lambda_{kl}^{\circ\circ}$  est donc constituée de  $N$  blocs de dimension  $n_o \times n_o$  correspondant aux  $N$  voies de fragmentation  $i$ . Dans chaque bloc la matrice s'écrit sous la forme  $U_i {}^t U_i$  avec la matrice ligne  $U_i = (u_{1\ell_i j_i}^{\circ}(r_0) \cdots u_{n_o \ell_i j_i}^{\circ}(r_0))$  de dimension  $n_o \times 1$  et  ${}^t U_i$  sa matrice transposée. Chaque bloc est donc de rang 1, on en déduit que le rang de la matrice  $\Lambda^{\circ\circ}$  est égal au nombre  $N$  de voies de fragmentation introduites dans le calcul de matrice R, et donc que l'on a *autant de solutions  $\Psi_\beta$  dans le volume de réaction que l'on a introduit de voies pouvant sortir du volume de réaction* dans le calcul de matrice R.

<sup>10</sup>La notation  $u_{ki}$  est redondante puisque  $i \in k$ , elle est employée pour expliciter le caractère diagonal par bloc en voies de  $\Lambda^{\circ\circ}$ .

### III.3.3.g Choix de la base :

Nous allons rappeler les points importants concernant l'influence des paramètres sur le calcul de matrice R, celle-ci a été discutée en détails dans [6].

#### -Taille de la base des fonctions monoélectroniques :

Les calculs étant effectués de manière numérique, on doit prendre une base  $y_k$  finie, pour cela on calcule un nombre déterminé de fonctions monoélectroniques :

- pour chaque valeur de  $\ell \neq 0$ , on a 2 valeurs possibles de  $j$  ( $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ ) dues au couplage avec un spin  $\frac{1}{2}$ , donc en calculant des fonctions monoélectroniques pour  $\ell \in \{0, \dots, \ell_{\max}\}$ , on obtient  $2\ell_{\max} + 1$  combinaisons possibles de  $|\ell, j\rangle$ , avec typiquement  $\ell_{\max} = 8$  pour nos calculs qui ne font pas intervenir de nombre quantique orbital très élevé ;
- pour chaque couple  $(\ell, j)$ , on calcule  $n_c$  fonctions fermées, avec typiquement  $n_c$  variant de 15 à 23 pour nos calculs, et  $n_o$  fonctions ouvertes, avec  $n_o = 3$  pour nos calculs.

L'ensemble  $\{|n, \ell, j\rangle / n \in \{1, \dots, n_c + n_o\}; \ell \in \{0, \dots, \ell_{\max}\}; j = \ell \pm \frac{1}{2}\}$  des fonctions monoélectroniques ainsi calculées contient donc  $(2\ell_{\max} + 1) \times (n_o + n_c) \simeq 400$  fonctions monoélectroniques dans nos calculs.

#### - Rayon du volume de réaction :

Le choix du rayon  $r_0$  du volume de réaction est un paramètre important pour la validité des calculs effectués, en effet l'extension spatiale d'une fonction monoélectronique croissant comme<sup>11</sup>  $\frac{n^2}{2}$ , le confinement dans  $V_0$  des orbitales fermées  $u_{n\ell j}^c$  par la condition  $u_{n\ell j}^c(r_0) = 0$  augmente la valeur de l'énergie  $\varepsilon_{n\ell j}$  qui peut même devenir positive. Les fonctions ainsi calculées ont toujours  $n - \ell - 1$  nœuds dans le volume  $V_0$ , mais elles ne décrivent plus correctement les états de  $A^+$ . Il est important en particulier que les fonctions d'onde de tous les états discrets profonds intervenant dans le processus étudié soient bien décrites, il faut donc choisir un volume de réaction de rayon suffisamment grand pour contenir tous les états de l'ion  $A^+$  intervenant dans le problème.

Il faut aussi que  $r_0$  soit suffisamment grand pour que l'approximation  $V(r) = -\frac{1}{r}$  soit bonne pour  $r > r_0$ , c'est-à-dire pour pouvoir négliger la contribution des termes  $k \geq 1$  dans le développement multipolaire du potentiel

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{1}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{r_1^k}{r^{k+1}} P_k(\hat{r}_1, \hat{r}). \quad (\text{III.56})$$

Dans nos calculs le volume de réaction a une extension  $r_0$  de 20 unités atomiques pour le calcium et allant de 30 à 50 unités atomiques pour le baryum.

<sup>11</sup>L'extension spatiale croît comme  $\frac{n^2}{Q}$  où  $Q$  est la charge du cœur, avec  $Q = 2$  pour les alcalino-terreux.

### - Taille de la base à deux électrons :

Les fonctions ouvertes permettent de décrire la situation où un électron s'échappe du volume de réaction dans une voie de fragmentation  $i$ . Dans un problème à  $N$  voies, le nombre de fonctions de base ouvertes est relativement peu élevé, égal à  $n_o = 3N$ . En revanche, il est nécessaire d'introduire un très grand nombre de fonctions fermées  $n_c$  pour décrire correctement les effets des corrélations à l'intérieur de  $V_0$ . Dans notre cas, parmi ces  $n_c$  fonctions fermées, seulement  $15N$  d'entre elles décrivent explicitement les voies de fragmentation. Par exemple, dans l'étude des spectres  $J=2$  pair du baryum  $N = 14$ ,  $n_o = 52$ , et  $n_c = 4150 \gg 15 \times 14 = 210$ . L'introduction d'un très grand nombre de fonctions de base fermées associées à des voies fortement fermées autres que celles nécessaires pour décrire les voies de fragmentation est une des clés du succès de la méthode.

## III.4 Théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT)

La théorie du défaut quantique à une voie a été introduite en 1955 en physique du solide par Ham [69] puis reformulée par Seaton en 1958 [110] pour les problèmes de physique atomique. La généralisation par Seaton [111] de cette approche aux problèmes à plusieurs voies couplées, appelée théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT), a donné lieu à diverses formulations présentées dans le livre publié par Ch. Jungen [75]. Parmi celles ci nous citerons la méthode aux voies propres développée par Fano et ses collaborateurs [51] et les formalismes de « MQDT déphasée » introduits par Giusti et Fano [56] et par Cooke et Cromer [37] puis reformulé par Lecomte [86]. Nous reviendrons plus loin (§ III.5) sur la représentation  $\kappa$  de la MQDT associée à cette formulation déphasée, car nous utiliserons la représentation  $\kappa$  pour paramétriser les structures de résonance.

Nous allons utiliser la théorie du défaut quantique à plusieurs voies pour déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger à l'extérieur du volume de réaction. Il s'agit d'une approche collisionnelle où l'électron (le projectile) à l'extérieur du volume de réaction  $V_0$  interagit avec le cœur ionique (la cible) au moyen d'un potentiel « à longue portée » purement coulombien  $V^\infty(r) = -\frac{1}{r}$  sans influencer l'état du cœur. Dans cette région de l'espace l'hamiltonien est donc diagonal par rapport aux voies qui ne sont couplées entre elles que par les interactions non-coulombiennes « à courte portée » dans le volume de réaction.

On a alors l'image d'un problème de collision dans lequel l'électron externe arrive dans une voie donnée sur le volume de réaction et en ressort après la collision dans une superposition

des voies. L'écriture de la fonction d'onde sous cette forme collisionnelle permet alors de définir des *matrices de réaction* et des *matrices de diffusion* entre les voies caractérisant l'effet des interactions non-coulombiennes à courte portée comme dans un problème de collision.

Nous allons introduire deux ensembles de solutions de l'équation de Schrödinger, régulières à l'origine. Le premier est constitué de  $N = N_o + N_c$  solutions **non-physiques** obtenues **sans imposer de condition asymptotique à l'infini**, c'est-à-dire que l'on traite de façon similaire les  $N_c$  voies fermées et les  $N_o$  voies ouvertes. Ceci est possible car à courte portée  $r \simeq r_0$  les fonctions d'onde associées aux voies ouvertes et aux voies fermées ont un comportement très voisin, les différences n'apparaissent qu'aux grandes distances avec un comportement oscillant dans les voies ouvertes et un comportement exponentiellement croissant dans les voies fermées. Les matrices  $N \times N$  de réaction  $\mathcal{K}$  et de diffusion  $\mathcal{S}$  intervenant dans ces solutions sont qualifiées de matrices *à courte portée*.

Le deuxième ensemble est constitué des  $N_o$  **solutions physiques** obtenues par les combinaisons linéaires des précédentes ayant le **comportement asymptotique oscillant dans les voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées**. Les matrices  $N_o \times N_o$  de réaction  $\mathcal{K}$  et de diffusion  $\mathcal{S}$  intervenant dans ces solutions sont les matrices *physiques* de la collision d'un électron avec l'ion  $A^+$ .

### III.4.1 Les fonctions de Coulomb

Les fonctions de Coulomb [111],[6] constituent une base des solutions du problème coulombien. Nous allons rappeler les propriétés essentielles de ces fonctions qui jouent donc un rôle privilégié dans la MQDT en utilisant les notations de [6].

Un couple de solutions linéairement indépendantes de l'équation

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - \epsilon \right) \phi(r) = 0 \quad (\text{III.57})$$

correspondant au problème coulombien est formé des fonctions de Coulomb [111] régulière  $f$  et irrégulière  $g$  à l'origine. Ces fonctions sont réelles, normalisées par unité d'énergie en unités atomiques, c'est-à-dire telles que :  $\langle f_\epsilon | f_{\epsilon'} \rangle = \langle g_\epsilon | g_{\epsilon'} \rangle = \delta(\epsilon - \epsilon')$  et elles ont pour wronskien<sup>12</sup>

$$W(f, g) = \frac{2}{\pi}. \quad (\text{III.58})$$

---

<sup>12</sup>Le wronskien de deux fonctions  $f(x)$  et  $g(x)$  est défini par la relation  $W(f, g)(x) = f(x) \frac{dg}{dx} - g(x) \frac{df}{dx}$ , il a la propriété d'être constant et non nul si  $f$  et  $g$  sont deux solutions indépendantes d'une même équation différentielle linéaire du second ordre sans second membre de la forme  $y''(x) + a(x) y(x) = 0$ .

Les solutions de l'équation III.7 seront des combinaisons linéaires de fonctions de Coulomb  $f$  et  $g$ .

### III.4.1.a Comportement asymptotique des fonctions de Coulomb d'énergie positive

Lorsque  $\epsilon > 0$  on a le comportement asymptotique pour  $r \rightarrow \infty$  de la fonction régulière

$$f(\epsilon, \lambda, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \left(\frac{2}{\pi k}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(kr + \frac{1}{k} \ln(2kr) - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right) \quad (\text{III.59})$$

et de la fonction irrégulière

$$g(\epsilon, \lambda, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} -\left(\frac{2}{\pi k}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(kr + \frac{1}{k} \ln(2kr) - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right) \quad (\text{III.60})$$

où

$$\sigma_\lambda = \arg \Gamma\left(\lambda + 1 - \frac{i}{k}\right) \quad (\text{III.61})$$

est le déphasage coulombien dépendant de l'énergie  $\epsilon$ , et  $k = \sqrt{2\epsilon}$ .

### III.4.1.b Les fonctions coulombiennes incidentes et réfléchies

On définit les fonctions  $f^-$  et  $f^+$  qui correspondent respectivement aux ondes coulombiennes incidentes (entrantes) et réfléchies (sortantes) d'un problème de collision par les relations

$$f^\pm(\epsilon, \lambda, r) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-g(\epsilon, \lambda, r) \pm if(\epsilon, \lambda, r)). \quad (\text{III.62})$$

On a le wronskien  $W(f^+, f^-) = -\frac{2i}{\pi}$  et le comportement asymptotique

$$f^\pm(\epsilon, \lambda, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \left(\frac{1}{\pi k}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \pm i\left[kr + \frac{1}{k} \ln(2kr) - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right]. \quad (\text{III.63})$$

de ces fonctions pour  $\epsilon > 0$ .

### III.4.1.c Comportement asymptotique des fonctions de Coulomb d'énergie négative

Pour  $\epsilon < 0$ , le comportement asymptotique quand  $r \rightarrow \infty$  de la fonction régulière est

$$f(\epsilon, \lambda, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \sin \pi(\nu - \lambda) D^{-1} r^{-\nu} \exp\left[\frac{r}{\nu}\right] - \cos \pi(\nu - \lambda) D r^\nu \exp\left[-\frac{r}{\nu}\right] \right], \quad (\text{III.64})$$

celui de la fonction irrégulière est

$$g(\epsilon, \lambda, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} -\left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \cos[\pi(\nu - \lambda)] D^{-1} r^{-\nu} \exp\left[\frac{r}{\nu}\right] + \sin[\pi(\nu - \lambda)] D r^\nu \exp\left[-\frac{r}{\nu}\right] \right], \quad (\text{III.65})$$

avec  $\epsilon \equiv -\frac{1}{2\nu^2}$  et  $D(\lambda, \nu) \equiv \left(\frac{2}{\nu}\right)^\nu \left[\frac{\pi}{\Gamma(\nu-\lambda)\Gamma(\lambda+1+\nu)}\right]^{\frac{1}{2}}$ ,  $\nu$  est appelé nombre quantique effectif par analogie avec la formule donnant les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

### III.4.2 Prolongement hors du volume de réaction des solutions $\Psi_\beta$

#### III.4.2.a Raccordement des solutions $\Psi_\beta$ en $r = r_0$ : paramètres MQDT

Pour une valeur fixée  $E$  de l'énergie les  $N$  solutions  $\Psi_\beta$  à l'intérieur du volume de réaction et les  $N$  dérivées logarithmiques  $b_\beta = -\frac{1}{r_0 \Psi_\beta(r_0)} \left. \frac{\partial r \Psi_\beta}{\partial r} \right|_{r_0}$  sont obtenues numériquement par la résolution du système généralisé III.23. On peut alors définir le prolongement de la fonction d'onde  $\Psi_\beta$  pour  $r > r_0$  en le développant sur les voies de fragmentation sous la forme

$$\Psi_\beta = \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} [I_{i\beta} f_i(r) - J_{i\beta} g_i(r)]. \quad (\text{III.66})$$

On aura ainsi  $N$  fonctions régulières à l'origine, solutions de l'équation de Schrödinger définies dans tout l'espace.

Pour déterminer les deux matrices  $I_{i\beta}$  et  $J_{i\beta}$  de dimension  $N \times N$  on utilise la continuité de  $\Psi_\beta$  et de sa dérivée sur la surface de réaction  $\Sigma_0$ . Dans chaque voie  $i$  on calcule les fonctions de Coulomb  $f_i(r_0)$  et  $g_i(r_0)$  ainsi que leur dérivée  $\dot{f}_i(r_0)$  et  $\dot{g}_i(r_0)$  en  $r = r_0$  à l'énergie  $\epsilon_i = E - E_i$ , où  $E_i$  est l'énergie du seuil d'ionisation associé à la voie  $i$ . Les fonctions  $\Psi_\beta$  étant connues numériquement à l'intérieur du volume de réaction, on calcule numériquement la matrice

$$Z_{i\beta} = \left( \Phi_i \mid r \Psi_\beta \right)_{r_0} = \int_{\Sigma_0} d\Omega \Phi_i(\Omega) r_0 \Psi_\beta(r_0, \Omega) \quad (\text{III.67})$$

de recouvrement sur la surface du volume de réaction. Comme la dérivée logarithmique de  $r \Psi_\beta$  sur  $\Sigma_0$  vaut  $-b_\beta$ , on a la relation

$$\left( \Phi_i \mid \frac{\partial (r \Psi_\beta)}{\partial r} \right)_{r_0} = \int_{\Sigma_0} d\Omega \Phi_i(\Omega) \left. \frac{\partial (r \Psi_\beta)}{\partial r} \right|_{r_0} = -Z_{i\beta} b_\beta. \quad (\text{III.68})$$

Les relations de continuité de  $r \Psi_\beta$  et  $\frac{\partial (r \Psi_\beta)}{\partial r}$  sur la surface  $\Sigma_0$  du volume de réaction s'expriment alors par le système de  $2 \times N^2$  équations à  $2 \times N^2$  inconnues

$$\begin{cases} I_{i\beta} f_i(r_0) - J_{i\beta} g_i(r_0) = Z_{i\beta}, \\ I_{i\beta} \dot{f}_i(r_0) - J_{i\beta} \dot{g}_i(r_0) = -Z_{i\beta} b_\beta, \end{cases} \quad (\text{III.69})$$

permettant de calculer les matrices  $I$  et  $J$ . On dispose ainsi de  $N$  solutions  $\Psi_\beta$  de l'équation de Schrödinger dans tout l'espace des configurations. Elles sont régulières à l'origine, mais aucune condition aux limites à l'infini ne leur a encore été imposée. En particulier ces fonctions ont un comportement exponentiellement croissant dans les voies fermées. Avant d'imposer les conditions aux limites physiques nous allons définir les combinaisons linéaires des fonctions  $\Psi_\beta$  utilisées de façon usuelle en MQDT [111] ayant une forme asymptotique donnée en fonction de paramètres MQDT  $\mathcal{K}$  et  $\mathcal{S}$  liés à la structure atomique.

### III.4.2.b Matrices $\mathcal{K}$ et $\mathcal{S}$ à courte portée

À partir des solutions  $\Psi_\beta$  définies dans tous l'espace et de l'inverse de la matrice  $I$ , on définit les  $N$  fonctions de base

$$\Psi_j^\mathcal{K} = \sum_\beta \Psi_\beta [I^{-1}]_{\beta j} \quad (\text{III.70})$$

en représentation  $\mathcal{K}$ . À l'extérieur du volume de réaction ces nouvelles fonctions s'écrivent sous la forme collisionnelle III.8

$$\Psi_j^\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} [\delta_{ij} f_i(r) - \mathcal{K}_{ij} g_i(r)], \quad (\text{III.71})$$

avec la définition

$$\mathcal{K}_{ij} = \sum_\beta J_{i\beta} [I^{-1}]_{\beta j} \quad (\text{III.72})$$

de la *matrice de réaction à courte portée*  $\mathcal{K}$ . C'est une matrice réelle symétrique de dimension  $N \times N$  définie sur toutes les voies de fragmentation ouvertes et fermées.

En réécrivant les fonction de Coulomb  $f$  et  $g$  à partir des fonctions de Coulomb en onde sortante  $f^+$  et en onde entrante  $f^-$  définies par l'équation III.62, on définit un autre ensemble de  $N$  solutions

$$\Psi_j^S = \sum_i \Psi_i^\mathcal{K} [(\mathbf{1} + i\mathcal{K})^{-1}]_{ij}. \quad (\text{III.73})$$

qui ont un comportement à l'extérieur du volume de réaction

$$\Psi_j^S = \frac{-i}{\sqrt{2}} \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} [\delta_{ij} f_i^+(r) - \mathcal{S}_{ij}^\dagger f_i^-(r)], \quad (\text{III.74})$$

avec la définition

$$\mathcal{S} = (\mathbf{1} + i\mathcal{K}) (\mathbf{1} - i\mathcal{K})^{-1} \quad (\text{III.75})$$

de la *matrice de diffusion à courte portée*  $\mathcal{S}$ . Comme la matrice de réaction la matrice  $\mathcal{S}$ , de dimension  $N \times N$ , est définie sur toute les voies de fragmentation ouvertes et fermées, elle est complexe et unitaire ( $\mathcal{S}^\dagger = \mathcal{S}^{-1}$ ) ce qui traduit la conservation du flux de probabilité au cours de la collision de l'électron sur le cœur.

Il est important de noter que les matrices  $\mathcal{K}(E)$  et  $\mathcal{S}(E)$  à courte portée sont définies de la même façon sur toutes les voies de fragmentation, qu'elles soient ouvertes ou fermées. Si le volume de réaction est suffisamment petit pour que dans le domaine d'énergie étudié il n'existe pas d'états doublement excités dont la fonction d'onde soit totalement incluse dans le volume de réaction, alors les matrices  $\mathcal{K}$  et  $\mathcal{S}$  présentent une *variation lente en énergie*. Il est alors possible de les déterminer sur une grille en énergie de pas large (ce qui économise énormément



les temps de calcul) et d'interpoler les paramètres MQDT sur une grille en énergie aussi fine que possible pour étudier les résonances associées aux séries de Rydberg  $n\ell j n' \ell' j'$ .

### III.4.3 Conditions aux limites physiques

#### III.4.3.a Matrices K et S physiques

Afin d'alléger les notations on écrira toute matrice  $M$  par sa décomposition par bloc

$$M = \left( \begin{array}{c|c} M_{oo} & M_{oc} \\ \hline M_{co} & M_{cc} \end{array} \right), \quad (\text{III.76})$$

où l'indice  $o$  correspond aux voies ouvertes et l'indice  $c$  correspond aux voies fermées. Les produits de bloc du type  $A_{cc} B_{co}$  se comprennent alors comme la matrice de dimension  $N_c \times N_o$  produit de la matrice carrée  $A_{cc}$  par la matrice rectangulaire  $B_{co}$ , etc.

À partir des matrices à courte portée on peut construire les matrices physiques définies en imposant des conditions asymptotiques déterminées aux fonctions d'onde. Le nombre de solutions est égal à  $N_o$  et chaque matrice est de dimension  $N_o \times N_o$ . Pour cela [6] on écrit pour chaque voie ouverte  $j \in o$  la combinaison linéaire des solutions précédentes qui a un comportement exponentiellement décroissant dans les voies fermées, et une composante  $f$  uniquement dans cette voie  $j \in o$ , ce qui définit la matrice de réaction physique [111]

$$K = \mathcal{K}_{oo} - \mathcal{K}_{oc} [\mathcal{K}_{cc} + \tan(\pi\nu_c)]^{-1} \mathcal{K}_{co}, \quad (\text{III.77})$$

soit une composante  $f^+$  uniquement dans cette voie  $j \in o$ , ce qui définit la matrice de diffusion physique [111]

$$S = \mathcal{S}_{oo} - \mathcal{S}_{oc} [\mathcal{S}_{cc} - \exp(-2i\pi\nu_c)]^{-1} \mathcal{S}_{co}, \quad (\text{III.78})$$

où  $\nu_c$  est la matrice diagonale  $N_c \times N_c$  donnant le nombre quantique effectif  $\nu_i = \frac{1}{\sqrt{2(E_i - E)}}$  dans la voie fermée  $i$  en fonction de l'énergie. Ces définitions ont été introduites par Seaton [111] et sont à la base de la MQDT. Dans le formalisme de Seaton le calcul des observables fait appel à la matrice physique de diffusion et aux fonctions physiques de diffusion normées en ondes sortantes. Les observables présentent des structures de résonance dues à la présence d'états autoionisants dont les positions et les largeurs sont déterminées par les pôles  $p$  de la matrice de diffusion dans le plan des énergies complexes, c'est-à-dire par les énergies complexes  $E_p$  solutions de l'équation

$$\det [\mathcal{S}_{cc} - \exp(-2i\pi\nu_c)]_{E_p} = 0 \quad (\text{III.79})$$

où  $\mathcal{S}_{cc}$  est la restriction aux voies fermées de la matrice de diffusion à courte portée.

Dans les 2 sections suivantes nous présenterons l'approche MQDT en représentation  $\kappa$  qui est à la base du formalisme usuellement appelé MQDT déphasée (« phase-shifted MQDT ») développé par Lecomte [86] et qui permet d'analyser les structures de résonance, puis nous présenterons la paramétrisation des sections efficaces de photoionisation. Nous utiliserons la représentation  $\kappa$  mais pas la formulation déphasée de la MQDT.

## III.5 Représentation $\kappa$ de la MQDT

### III.5.1 Matrice de réactance $\kappa_{cc}$

#### III.5.1.a Définition

Dans l'analyse des structures de résonance introduite par Lecomte [86] tous les développements sur les voies fermées des fonctions d'onde physiques à l'extérieur du volume de réaction s'expriment à partir de la matrice

$$\kappa_{cc} = \mathcal{K}_{cc} - \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc}. \quad (\text{III.80})$$

qui est la réduction aux voies fermées de la matrice de réaction à courte portée. Cette matrice *complexe symétrique* est comme les paramètres MQDT lentement variable en énergie. Elle est liée à la réduction aux voies fermées  $\mathcal{S}_{cc}$  de la matrice de diffusion à courte portée ( $\mathcal{S}_{cc}$  est une matrice complexe *non unitaire*) par la relation (voir appendice D.1)

$$\mathcal{S}_{cc} = (\mathbf{1}_{cc} + i\kappa_{cc}) (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1}, \quad (\text{III.81})$$

ce qui permet de considérer  $\kappa_{cc}$  comme la matrice de réactance associée à  $\mathcal{S}_{cc}$ . Cette matrice définie sur les voies fermées tient compte de façon implicite des couplages entre voies fermées et ouvertes.

#### III.5.1.b Interprétation des termes de la matrice $\kappa$

En utilisant la relation

$$(i\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo})^{-1} = (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} (\mathcal{K}_{oo} - i\mathbf{1}_{oo}), \quad (\text{III.82})$$

on peut réexprimer la matrice  $\kappa_{cc}$  sous la forme

$$\kappa_{cc} = \mathcal{K}_{cc} - \mathcal{K}_{co} \mathcal{K}_{oo} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} \mathcal{K}_{oc} + i\mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} \mathcal{K}_{oc}. \quad (\text{III.83})$$

Les différents termes de cette matrice peuvent être interprétés dans le cadre de la théorie de l'interaction de configuration [49] :

- le premier terme  $\mathcal{K}_{cc}$  est réel symétrique, il correspond au couplage direct entre les voies fermées, c'est-à-dire les états autoionisants ;
- le second terme  $-\mathcal{K}_{co} \mathcal{K}_{oo} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} \mathcal{K}_{oc}$  est lui aussi réel symétrique, les éléments non-diagonaux correspondent aux couplages entre les voies fermées via les voies ouvertes alors que les éléments diagonaux correspondent aux déplacements induits par les couplages des voies fermées avec les voies ouvertes ;
- le dernier terme  $i\mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} \mathcal{K}_{oc}$  est imaginaire symétrique, il caractérise l'ionisation des voies fermées.

En appliquant les techniques MQDT développées pour les états liés à la partie réelle de la matrice  $\kappa_{cc}$  [51], [6] il est possible de déterminer les positions des résonances. Ceci conduit à chercher les énergies réelles  $E_r$  solutions de l'équation  $\det[\tan \pi \nu_c + \text{Re}(\kappa_{cc})]_{E_r} = 0$ . L'incertitude sur  $E_r$  étant de l'ordre de grandeur de la largeur  $\Gamma_r$  de la résonance, cette méthode n'est applicable qu'à l'étude des résonances de faible largeur d'autoionisation. Ci dessous nous montrerons que les énergies complexes  $E_p$  solutions de l'équation

$$\det[\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc}]_{E_p} = 0 \quad (\text{III.84})$$

permettent de calculer les positions et les largeurs des résonances. Tenant compte de l'équation III.81 reliant la matrice de diffusion à courte portée réduite aux voies fermées  $\mathcal{S}_{cc}$  à la matrice  $\kappa_{cc}$ , on peut vérifier que les solutions de III.84 sont égales aux énergies des pôles de la matrice de diffusion physique déterminée par III.79.

### III.5.1.c Solutions lentement variables en énergie en représentation $\kappa$

Pour la suite il est commode d'introduire une nouvelle base de  $N$  fonctions  $\Psi_c^\kappa, \Psi_o^\kappa$  combinaisons linéaires des fonctions  $\Psi_c^{\mathcal{K}}$  et  $\Psi_o^{\mathcal{K}}$  à courte portée telles que  $\Psi_c^\kappa$  ait un comportement uniquement en onde sortante dans les voies ouvertes et que  $\Psi_o^\kappa$  ait un comportement uniquement en  $g_c$  dans les voies fermées. Les détails de ce passage de la représentation  $\mathcal{K}$  à la représentation  $\kappa$  se trouvent dans l'appendice D.2. Ces fonctions s'écrivent à l'extérieur du volume de réaction sous la forme matricielle<sup>13</sup>

$$\Psi_c^\kappa = \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} [f_c(r) - g_c(r) \kappa_{cc}] - \sqrt{2} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} f_o^+(r) U_{oc} \quad (\text{III.85})$$

pour les voies  $c$  fermées et sous la forme matricielle

$$\Psi_o^\kappa = -i \sqrt{2} \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} g_c(r) U_{co} + \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} [f_o^-(r) - f_o^+(r) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1}] \quad (\text{III.86})$$

<sup>13</sup>Rappelons que dans les équations III.85 et III.86 il y a une sommation implicite sur les voies ouvertes et fermées correspondant aux produits de matrices.

pour les voies  $o$  ouvertes, avec les quantités

$$U_{oc} = -(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} \quad (\text{III.87})$$

et

$$U_{co} = -\mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1}. \quad (\text{III.88})$$

## III.5.2 États de diffusion physiques

### III.5.2.a Base de $N_o$ fonctions d'onde physiques

Dans la formulation de Seaton<sup>14</sup> on construit pour chaque voie ouverte  $j$  la combinaison linéaire

$$\Psi_j^- = \sum_{i=1}^N \Psi_i^\kappa B_{ij}, \quad (\text{III.89})$$

qui correspond à l'état de diffusion physique normé en onde sortante dans la voie  $j$ . On définit ainsi une matrice  $B$  de dimension  $N \times N_o$  sur laquelle les conditions physiques à l'infini imposent des contraintes. En utilisant le comportement asymptotique des fonctions de Coulomb dans les voies fermées III.64 et III.65, le fait d'imposer à  $\Psi_j^-$  d'avoir un comportement exponentiellement décroissant dans les voies fermées s'écrit matriciellement

$$(\tan \pi\nu_c + \mathcal{K}_{cc}) B_{co} + \mathcal{K}_{co} B_{oo} = 0, \quad (\text{III.90})$$

alors que la condition d'avoir un comportement en onde sortante dans la seule voie  $j$  s'écrit

$$(\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) B_{oo} + i\mathcal{K}_{oc} B_{co} = \mathbf{1}_{oo}. \quad (\text{III.91})$$

On élimine alors les coefficients de la combinaison linéaire, et on définit la grandeur fondamentale<sup>15</sup>

$$H_{cc} = \tan(\pi\nu_c) + \kappa_{cc}, \quad (\text{III.92})$$

et les grandeurs

$$X_{co} = (H_{cc}^*)^{-1} (U_{oc})^\dagger, \quad (\text{III.93})$$

et

$$Z_{co} = (\cos(\pi\nu_c))^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} X_{co}, \quad (\text{III.94})$$

<sup>14</sup>On utilise ici la formulation de Seaton et les fonctions lentement variable  $\Psi_i^\kappa$  par commodité car les expressions des coefficients  $B_{ij}$  sont plus simples que celles de la représentation  $\kappa$ . Les résultats sont bien entendu identiques quelle que soit la représentation utilisée pour les solutions lentement variables en énergie.

<sup>15</sup>Il faut faire attention à ne pas confondre la grandeur  $H_{cc}$  définie ici avec les composantes de l'hamiltonien sur les fonctions de bases fermées définies dans le calcul de matrice  $R$ .

ainsi que les fonctions de Coulomb

$$P_{\nu_c}(r) = \frac{1}{\nu_c^{\frac{3}{2}}} [\cos(\pi\nu_c) f_c(r) + \sin(\pi\nu_c) g_c(r)] \quad (\text{III.95})$$

qui sont des solutions du problème de Coulomb III.57 normalisées en énergie, décroissant exponentiellement à l'infini, et irrégulières à l'origine sauf pour les valeurs de l'énergie pour lesquelles  $\nu_c$  est entier.

On a alors l'expression des coefficients

$$B_{oo} = (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} + i (U_{co})^\dagger B_{co} \quad (\text{III.96})$$

et

$$B_{co} = H_{cc}^{-1\dagger} (U_{oc})^\dagger. \quad (\text{III.97})$$

La base des  $N_o$  solutions physiques normalisées en onde sortante s'écrit alors

$$\Psi_o^- = \frac{-i}{\sqrt{2}} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} (f_o^+(r) - f_o^-(r) S_{oo}^\dagger) + \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} P_{\nu_c}(r) Z_{co} \quad (\text{III.98})$$

en fonction de ces quantités, avec la matrice de diffusion physique III.78 qui s'écrit

$$S = (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} - 2i U_{oc} H_{cc}^{-1} U_{co} \quad (\text{III.99})$$

en représentation  $\kappa$ .

### III.5.2.b Pôles de résonance : pôles complexes de $(H_{cc})^{-1}$

Les fonctions physiques  $\Psi_o^-$  sont identiques à celles introduites par Seaton [111, §6.4.2] à un facteur multiplicatif  $\left(\frac{-i}{\sqrt{2}}\right)$  près. Dans la représentation  $\kappa$  la matrice de diffusion physiques S et les amplitudes dans les voies fermées  $Z_{co}$  s'expriment à l'aide des composantes des matrices de réaction à courte portée  $\mathcal{K}_{oo}$ ,  $\mathcal{K}_{oc}$  et  $\mathcal{K}_{co}$ , ainsi que de la matrice  $H_{cc}^{-1}$ . Comme la matrice de réaction à courte portée  $\mathcal{K}$  varie lentement avec l'énergie on peut négliger la variation de  $U_{co}$  et  $U_{oc}$  devant celle du terme  $(H_{cc})^{-1}$ . Ce dernier terme détermine les pôles de la matrice de diffusion  $S(E)$ , c'est-à-dire les positions des pôles de résonance.

Les pôles de l'équation  $(H_{cc})^{-1}$  correspondent aux zéros de  $H_{cc} = \tan(\pi\nu_c) + \kappa_{cc}$ , comme la matrice  $\kappa_{cc}$  est complexe symétrique alors que  $\tan(\pi\nu_c)$  est une matrice réelle pour les valeurs réelles de l'énergie, les pôles correspondent à des valeurs complexes de l'énergie déterminant les positions et les largeurs des résonances. Nous montrerons dans la section IV.3.1 comment extraire des paramètres MQDT correspondant à la matrice  $\kappa_{cc}$  ces positions et ces largeurs.

Nous avons préféré utiliser la représentation  $\kappa$  de la MQDT qui sépare explicitement dans l'expression de  $H_{cc}$  les partie réelles et imaginaires plutôt que la représentation de Seaton qui

conserve des grandeurs complexes. Les relations III.102 et III.103 liant la partie imaginaire de la matrice  $\kappa_{cc}$  avec les couplages entre les voies fermées et les voies ouvertes et avec la partie imaginaire de  $H_{cc}$  s'avéreront cruciales pour faire apparaître le seul terme  $(H_{cc})^{-1}$  comme source de divergence dans les expressions de toutes les observables en représentation  $\kappa$ . On peut alors faire apparaître simplement les contributions des pôles de résonance dans les variations en énergie de toutes les observables.

### III.5.3 Densité d'états

#### III.5.3.a Expression MQDT de la densité d'états

Comme nous l'avons montré dans le cas général du modèle découplé dans la section II.6.6, la densité d'états discrets est déterminée par les énergies complexes des états propres de l'hamiltonien effectif  $\mathbf{P} \mathbf{H}'_0 \mathbf{P}$ . Le système couplé est décrit par les fonctions physiques III.98 obtenues par le calcul MQDT, pour ce système la densité d'états [86] est définie par

$$d_s(E) = \text{Trace} (Z_{co} (Z_{co})^\dagger), \quad (\text{III.100})$$

qui avec les équations III.94 et III.93 s'écrit

$$d_s(E) = \text{Trace} \left( \cos(\pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} H_{cc}^{*-1} (U_{oc})^\dagger U_{oc} H_{cc}^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} \cos(\pi\nu_c)^{-1} \right). \quad (\text{III.101})$$

Avec la définition III.87 on peut exprimer le produit  $(U_{oc})^\dagger U_{oc}$  sous la forme

$$\begin{aligned} (U_{oc})^\dagger U_{oc} &= \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} \\ &= \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} \mathcal{K}_{oc} \\ &= \text{Im}(\kappa_{cc}) \end{aligned} \quad (\text{III.102})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2i} (\kappa_{cc} - \kappa_{cc}^*) \\ &= \frac{1}{2i} (H_{cc} - H_{cc}^*) \end{aligned} \quad (\text{III.103})$$

et la densité d'états sous la forme matricielle

$$d_s(E) = \frac{1}{2i} \text{Trace} \left( \cos(\pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} (H_{cc}^{*-1} - H_{cc}^{-1}) \nu_c^{\frac{3}{2}} \cos(\pi\nu_c)^{-1} \right) \quad (\text{III.104})$$

$$= -\text{Trace} \left( \cos(\pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} \text{Im} (H_{cc}^{-1}) \nu_c^{\frac{3}{2}} \cos(\pi\nu_c)^{-1} \right), \quad (\text{III.105})$$

en fonction de la matrice  $\kappa_{cc}$  et des nombres quantiques effectifs. L'expression de la densité d'états en fonction des paramètres MQDT fait intervenir la grandeur  $H_{cc}^{-1}$  et possède donc une structure de résonance, les pôles de la densité d'état étant déterminés par ceux de  $H_{cc}^{-1}$ .

### III.5.3.b Lien avec la trace de la matrice de retard Q

La matrice de retard Q est définie à partir de la matrice de diffusion physique par la relation [135, 119]

$$Q = i S \frac{dS^\dagger}{dE} = -i S^\dagger \frac{dS}{dE}. \quad (\text{III.106})$$

La densité d'états est reliée à la trace de la matrice de retard Q lorsque l'on néglige la variation en énergie des paramètres MQDT  $\kappa_{cc}$ ,  $U_{co}$  et  $U_{oc}$ , c'est-à-dire lorsque l'on néglige la variation en énergie de la matrice de diffusion à courte portée. On a alors

$$\frac{dH_{cc}}{dE} = \frac{d(\tan \pi \nu_c)}{dE} = \pi \nu_c^3 (\cos^2(\pi \nu_c))^{-1} \quad (\text{III.107})$$

et on peut écrire la densité d'états discrets sous la forme

$$d_s(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \left( \text{Im} \left[ H_{cc}^{-1} \frac{dH_{cc}}{dE} \right] \right). \quad (\text{III.108})$$

On démontre alors (voir annexe § D.3) la relation

$$d_s(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Trace} [Q] \quad (\text{III.109})$$

montrant la proportionnalité entre la densité d'états et la trace de la matrice de retard.

## III.6 Processus de photoionisation

### III.6.1 Éléments de matrice du dipôle

#### III.6.1.a Processus d'excitation du cœur isolé

Un très grand nombre d'expériences portant sur les états autoionisants d'atomes alcalino-terreux a été réalisé en utilisant un schéma d'excitation en plusieurs étapes au cours desquelles on excite d'abord au moyen d'un ou plusieurs laser un état intermédiaire de Rydberg (discret ou autoionisant de longue durée de vie). Ensuite l'état intermédiaire est excité par « excitation du cœur isolé » de l'électron interne, l'électron externe dans l'état de Rydberg étant spectateur de la transition [38, 15, 53]. Dans cette approximation nommée ICE comme acronyme de la dénomination anglaise « Isolated Core Excitation », l'opérateur dipolaire agit seulement sur le cœur ionique  $A^+$  et l'électron externe dans un état de Rydberg reste spectateur durant le processus d'excitation. D'un point de vue semi-classique l'électron externe est à l'extérieur du volume de réaction sur une orbite de Rydberg; du fait de l'accélération coulombienne il arrive sur le cœur avec une grande vitesse et passe donc trop peu de temps proche du cœur pour absorber un photon dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet.

Dans un tel processus l'électron de Rydberg passe la plus grande partie de son temps loin du cœur, le caractère d'interaction à courte portée de l'interaction dipolaire [57] permet alors de négliger l'excitation directe des continus devant l'excitation du cœur isolé, c'est-à-dire que l'on n'excite directement que les états autoionisants comme c'est le cas dans le modèle découplé introduit dans le chapitre II.

### III.6.1.b Expression MQDT du dipôle ICE

On ne s'intéresse qu'à la dernière étape du processus d'ionisation, pour cela on considère comme état initial l'état de Rydberg  $|\Psi_m\rangle$  d'énergie  $E_m$  obtenu après la première étape d'excitation et on cherche à déterminer le couplage dipolaire de cet état avec les  $N_o$  états de diffusion III.98 normalisés en énergie qui constituent une base des états atomiques dans la zone d'énergie voisine de l'énergie  $E_m + \omega_1$  atteinte par absorption d'un photon d'énergie  $\omega_1$ . La linéarité du dipôle par rapport à l'état initial nous permet de travailler avec un état initial appartenant à une voie  $i_m$  donnée. Si l'état initial est une superposition dans plusieurs voies, il faudra faire la combinaison linéaire des dipôles par voie ainsi obtenus.

La fonction d'onde de l'état initial qui appartient à la voie  $i_m$  convergeant vers le seuil d'ionisation d'énergie  $E_{i_m}$  s'écrit

$$\langle \Omega, r | \Psi_m \rangle = \frac{\Phi_{i_m}(\Omega)}{r} P_{\nu_m}(r) \quad (\text{III.110})$$

avec  $\nu_m = \frac{1}{\sqrt{2(E_{i_m} - E_m)}}$ . On note

$$D_j^{m-}(\omega) = \langle \Psi_j^-(E_m + \omega) | \mathbf{D} | \Psi_m \rangle \quad (\text{III.111})$$

l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire  $\mathbf{D}$  entre l'état de Rydberg  $|\Psi_m\rangle$  et l'état de diffusion  $\langle \Psi_j^-(E_m + \omega) |$  à l'énergie  $E_m + \omega$ . Comme d'un point de vue semi-classique la durée de présence de l'électron dans le cœur est courte par rapport à la période de l'orbite de Kepler, on peut négliger les processus d'excitation du cœur par le laser lorsque l'électron externe est dans le cœur, c'est-à-dire négliger la contribution au dipôle  $D_j^{m-}(\omega)$  de la partie des fonctions d'onde située dans le volume de réaction. Avec l'équation III.98 décrivant les états de diffusion à l'extérieur du volume de réaction en fonction des paramètres MQDT et l'hypothèse d'une excitation directe des continus (voies ouvertes) négligeable dans l'excitation du cœur isolé on a l'écriture sous la forme matricielle

$$D_o^{m-}(\omega) = Z_{co}^\dagger d_c^m \int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_c}(r) P_{\nu_m}(r) \quad (\text{III.112})$$



du dipôle ICE où

$$d_c^m = ( \Phi_c | \mathbf{D} | \Phi_{i_m} ) \quad (\text{III.113})$$

est un dipôle entre voies qui est nul si le moment orbital  $\ell_c$  de l'électron externe dans la voie  $c$  est différent de celui dans la voie initiale noté  $\ell_m$  puisque l'opérateur dipolaire n'agit par sur l'électron externe.

Il faut alors calculer le recouvrement  $\int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_c}(r) P_{\nu_m}(r)$  des fonctions de Coulomb  $P_{\nu_c}(r)$  et  $P_{\nu_m}(r)$  à l'extérieur du volume de réaction. Ces fonctions étant solutions d'équations différentielles similaires qui ne se différencient que par le terme d'énergie ( $\ell_c = \ell_m$  donc le terme de répulsion centrifuge est le même), nous allons utiliser la méthode du wronskien.

En notant  $\varepsilon_m = E_{i_m} - E_m$  et  $\varepsilon_c = E_c - E_m - \omega$  les énergies par rapport aux seuils d'ionisation, les problèmes de Coulomb déterminant  $P_{\nu_c}(r)$  et  $P_{\nu_m}(r)$  s'écrivent

$$\frac{d^2 P_{\nu_c}(r)}{dr^2} = 2 \left( \frac{\ell_c(\ell_c + 1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - \varepsilon_c \right) P_{\nu_c}(r) \quad (\text{III.114})$$

et

$$\frac{d^2 P_{\nu_m}(r)}{dr^2} = 2 \left( \frac{\ell_m(\ell_m + 1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - \varepsilon_m \right) P_{\nu_m}(r). \quad (\text{III.115})$$

Or avec la définition

$$W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r) = \frac{dP_{\nu_m}(r)}{dr} P_{\nu_c}(r) - \frac{dP_{\nu_c}(r)}{dr} P_{\nu_m}(r), \quad (\text{III.116})$$

on peut écrire la dérivée du wronskien

$$\frac{dW(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r)}{dr} = \frac{d^2 P_{\nu_m}(r)}{dr^2} P_{\nu_c}(r) - \frac{d^2 P_{\nu_c}(r)}{dr^2} P_{\nu_m}(r), \quad (\text{III.117})$$

qui donne

$$\frac{dW(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r)}{dr} = 2 (\varepsilon_c - \varepsilon_m) P_{\nu_c}(r) P_{\nu_m}(r) \quad (\text{III.118})$$

avec les équations III.114 et III.115. En intégrant de  $r_0$  à  $\infty$  et en utilisant le fait que les fonctions de Coulomb  $P_{\nu_c}(r)$  et  $P_{\nu_m}(r)$  décroissent exponentiellement à l'infini, donc que leur wronskien tend vers 0, on a l'expression

$$\int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_c}(r) P_{\nu_m}(r) = \frac{1}{2 (\varepsilon_m - \varepsilon_c)} W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r_0) \quad (\text{III.119})$$

de l'intégrale de recouvrement.

En utilisant la définition III.95 des fonctions de Coulomb exponentiellement décroissantes à l'infini on a la relation

$$\begin{aligned}
(\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}} W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r_0) &= \cos(\pi\nu_c) \cos(\pi\nu_m) W(f_{\nu_c}, f_{\nu_m})(r_0) \\
&+ \cos(\pi\nu_c) \sin(\pi\nu_m) W(f_{\nu_c}, g_{\nu_m})(r_0) \\
&+ \sin(\pi\nu_c) \cos(\pi\nu_m) W(g_{\nu_c}, f_{\nu_m})(r_0) \\
&+ \sin(\pi\nu_c) \sin(\pi\nu_m) W(g_{\nu_c}, g_{\nu_m})(r_0) \quad (\text{III.120})
\end{aligned}$$

donnant le wronskien des fonctions de Coulomb  $P_{\nu_c}(r)$  et  $P_{\nu_m}(r)$  en fonction de celui des fonctions  $f_{\nu_c}$ ,  $g_{\nu_c}$ ,  $f_{\nu_m}$  et  $g_{\nu_m}$ . Pour  $r_0$  petit devant l'extension radiale des états de Rydberg, la valeur des fonctions  $f$  et  $g$  en  $r_0$  est essentiellement déterminée par le potentiel ; on peut donc négliger localement leurs variations avec l'énergie, on a alors

$$W(g_{\nu_c}, g_{\nu_m})(r_0) = W(f_{\nu_c}, f_{\nu_m})(r_0) = 0 \quad (\text{III.121})$$

et

$$W(f_{\nu_c}, g_{\nu_m})(r_0) = -W(g_{\nu_c}, f_{\nu_m})(r_0) = \frac{2}{\pi} \quad (\text{III.122})$$

et donc

$$\begin{aligned}
(\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}} W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})(r_0) &= \frac{2}{\pi} (\cos(\pi\nu_c) \sin(\pi\nu_m) - \cos(\pi\nu_m) \sin(\pi\nu_c)) \\
&= \frac{2}{\pi} \sin \pi (\nu_m - \nu_c). \quad (\text{III.123})
\end{aligned}$$

On en déduit finalement l'expression du recouvrement [15]

$$\int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_c}(r) P_{\nu_m}(r) = \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\pi (\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)} \quad (\text{III.124})$$

et celle des dipôles ICE

$$D_o^{m-}(\omega) = Z_{co}^\dagger d_c^m \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\pi (\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)}, \quad (\text{III.125})$$

où il faut se rappeler que  $d_c^m$  n'est non nul que si la voie fermée  $c$  et la voie  $i_m$  ont le même moment cinétique orbital de l'électron externe  $\ell_c = \ell_m$ .

### III.6.1.c Remarque :

L'approximation consistant à négliger la variation en énergie des fonctions  $f$  et  $g$  en  $r_0$  est une des hypothèses d'application de la MQDT. Il est possible de calculer numériquement en fonction de l'énergie les wronskiens en  $r_0$  ; dans le cas du calcium étudié aux chapitres VI et VII, leur variation pour un écart en énergie de  $\varepsilon_c - \varepsilon_m = 223 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la structure fine de l'état  $4p$  de l'ion  $\text{Ca}^+$  est de moins de 2 %.

### III.6.1.d Dipole entre un état profond et un état de diffusion

En définissant les dipôles<sup>16</sup> *variant lentement avec l'énergie*

$$D_j^m = \langle \Psi_j^\kappa | \mathbf{D} | m \rangle \quad (\text{III.126})$$

couplant un état  $| m \rangle$  profond dont la fonction d'onde est localisée dans le volume de réaction aux  $N$  solutions régulières de l'équation de Schrödinger  $|\Psi_j^\kappa\rangle$  variant lentement en énergie associées à la représentation  $\mathcal{K}$  de Seaton, les équations III.98, III.96 et III.97 permettent d'exprimer le dipôle entre l'état profond  $| m \rangle$  et les états de diffusion  $|\Psi_j^-\rangle$  sous la forme

$$\begin{aligned} D_o^{m-}(\omega) &= \langle \Psi_o^- | \mathbf{D} | m \rangle \\ &= B_{oo}^\dagger D_o^m + B_{co}^\dagger D_c^m \end{aligned} \quad (\text{III.127})$$

$$= (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} D_o^m + U_{oc} H_{cc}^{-1} \mathcal{D}_c^m \quad (\text{III.128})$$

avec

$$\mathcal{D}_c^m = D_c^m - iU_{co} D_o^m \quad (\text{III.129})$$

le dipôle vers les voies fermées tenant compte des effets d'interférence dus aux couplages des voies fermées avec les voies ouvertes par l'interaction de configuration.

## III.6.2 Sections efficaces de photoionisation

Les expressions des dipôles en fonction des paramètres MQDT pour un processus ICE ou pour la photoionisation d'un état profond permettent d'écrire les sections efficaces totales, partielles ou différentielles associées à ces processus sous la forme d'une paramétrisation MQDT. Dans la suite de ce chapitre on ne précise plus explicitement l'état de départ  $m$  dans la notation des dipôles.

### III.6.2.a Section totale

Dans le cas où les sous-niveaux magnétiques de l'état initial  $| m \rangle$  sont peuplés de manière aléatoire (état non polarisé), la section efficace partielle dans la voie de diffusion  $j$  s'écrit [6, eq. 2.59]

$$\sigma_j(\omega) = \frac{4\pi^2\omega\alpha}{3(2J_m + 1)} |D_j^-(\omega)|^2, \quad (\text{III.130})$$

---

<sup>16</sup>Ici aussi on utilise par commodité les fonctions  $\Psi_j^\kappa$  lentement variables en énergie dans la représentation de Seaton. On aurait pu définir les dipôles en représentation  $\kappa$ , ce qui aurait conduit à des expressions complètement équivalentes mais s'exprimant sous une forme plus compliquée.

la section efficace totale est la somme sur les voies de diffusion des sections partielles, elle s'écrit<sup>17</sup> alors

$$\sigma_{ICE}(\omega) = \frac{4\pi^2\omega\alpha}{3(2J_m+1)} \frac{1}{2i} \left\{ \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\pi \nu_m^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)} \frac{d_c^{m\dagger}}{\cos \pi\nu_c} (H_{cc}^{*-1} - H_{cc}^{-1}) \frac{d_c^m}{\cos \pi\nu_c} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\pi \nu_m^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)} \right\} \quad (\text{III.131})$$

pour un processus ICE et

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega\alpha}{3(2J_m+1)} \left( D_o^{mt} (\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo}^2)^{-1} D_o^m + \frac{1}{2i} \{ \mathcal{D}_c^{m\dagger} H_{cc}^{*-1} \mathcal{D}_c^{m*} - \mathcal{D}_c^{mt} H_{cc}^{-1} \mathcal{D}_c^m \} \right) \quad (\text{III.132})$$

pour la photoionisation d'un état profond.

### III.6.2.b Sections différentielles

La description MQDT donne le comportement des fonctions d'onde à grande distance, elle permet donc d'obtenir les sections efficaces différentielles en utilisant les relations usuelles de l'algèbre angulaire [93, §Appendice C]. Nous nous intéressons au cas de la photoionisation dipolaire à un photon polarisé, on notera  $q$  la polarisation du photon et on utilisera la notation  $[j, k, \dots] = \sqrt{(2j+1)(2k+1)\dots}$  afin de simplifier les expressions. On suppose que l'état initial est une distribution thermique de sous niveaux Zeeman, il faudra donc effectuer une moyenne sur les sous-niveaux de départ pour obtenir le résultat d'une mesure.

Jusqu'ici nous avons utilisé le couplage  $jj$  où le moment cinétique total du cœur  $\vec{j}_c$  est couplé au moment cinétique total de l'électron externe  $\vec{j}$  pour donner des états de moment cinétique total  $J$  et de nombre quantique magnétique  $M$  donnés. Afin d'exprimer la section efficace différentielle dans une direction donnée on utilisera plutôt le couplage  $Q\ell$  où le spin de l'électron  $s = \frac{1}{2}$  est couplé au moment cinétique total du cœur  $\vec{j}_c$  pour donner  $\vec{Q} = \vec{j}_c + \vec{s}$  qui est couplé au moment cinétique orbital  $\vec{\ell}$  de l'électron externe pour donner les états de moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{Q} + \vec{\ell}$  et de nombre quantique magnétique  $M$ . Les états dans les deux couplages sont liés par la relation<sup>18</sup>

$$|n_s \ell_s j_s Q \ell J M\rangle = \sum_{j_j} (-1)^{j_s+s+\ell+J} [j_j, Q] \left\{ \begin{array}{ccc} j_s & s & Q \\ \ell & J & j_j \end{array} \right\} |n_s \ell_s j_s \ell j_j J M\rangle \quad (\text{III.133})$$

définissant les symboles  $6j$  de Wigner [93, §C<sub>II</sub> eq. 28].

<sup>17</sup>Rappelons une fois de plus que dans ces équations il y a une sommation implicite sur les voies.

<sup>18</sup>Dans la suite l'indice  $s$  (pour seuil d'ionisation) pour les nombres quantiques du cœur est préféré à l'indice  $c$  (pour cœur) afin d'éviter toute confusion avec les voies fermées.

En utilisant la relation

$$|n_s \ell_s j_s Q M_Q \ell m\rangle = \sum_{J,M} (-1)^{Q+\ell-J} [J] \begin{pmatrix} Q & \ell & J \\ M_Q & m & -M \end{pmatrix} |n_s \ell_s j_s Q \ell J M\rangle \quad (\text{III.134})$$

définissant les symboles  $3j$  de Wigner [93, §C<sub>I</sub> eq. 11 et 12] et la relation [93, §XIX-P ex. 4] donnant l'onde sortante dans une direction donnée en fonction des ondes sphériques, avec la notation  $\gamma = \{n_s \ell_s j_s Q M_Q\}$  pour les nombres quantiques identifiant le cœur et son couplage avec le spin de l'électron externe, on obtient

$$|\gamma, \vec{k}\rangle = \sum_{\ell,m} Y_m^{\ell*}(\hat{k}) \frac{i^\ell e^{-i\sigma_\ell}}{\sqrt{k_s}} \sum_{J,M} (-1)^{Q+\ell-J} [J] \begin{pmatrix} Q & \ell & J \\ M_Q & m & -M \end{pmatrix} |n_s \ell_s j_s Q \ell J M\rangle \quad (\text{III.135})$$

donnant l'onde sortante dans la direction angulaire  $\hat{k}$  avec un cœur couplé au spin de l'électron dans l'état  $|\gamma\rangle$  en fonction des états<sup>19</sup> en couplage  $Q\ell$ .  $k_s$  représente le module du nombre d'onde lorsque le cœur ionique est dans l'état  $|n_s \ell_s j_s\rangle$ , il est lié à l'énergie  $E$  par la relation

$$E = E(n_s \ell_s j_s) + \frac{k_s^2}{2}. \quad (\text{III.136})$$

Le coefficient  $\sigma_{\ell_j}$  est défini par l'équation III.61.

La section efficace différentielle de photoionisation à partir d'un état initial  $|g\rangle$  dans la direction  $\hat{k}$  pour un cœur et un spin de l'électron externe dans l'état  $|\gamma\rangle$  s'écrit alors [121]

$$\frac{d\sigma_\gamma}{d\Omega}(\hat{k}) = \frac{4\pi^2}{c \omega} k_s \left| \langle \gamma, \vec{k} | D | g \rangle \right|^2. \quad (\text{III.137})$$

On obtient alors la section efficace pour un état du cœur donné

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega}(\hat{k}) = \frac{4\pi^2}{c \omega} k_s \sum_{Q, M_Q} \left| \langle \gamma, \vec{k} | D | g \rangle \right|^2 \quad (\text{III.138})$$

en effectuant la sommation sur  $Q$  et  $M_Q$ .

Lorsque l'état initial n'est pas polarisé, il faut moyenner la section efficace sur les sous niveaux initiaux, on a alors pour un état du cœur donné

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega}(\hat{k}) = \frac{4\pi^2}{c \omega (2J_g + 1)} k_s \sum_{Q, M_Q, M_g} \left| \langle \gamma, \vec{k} | D | g \rangle \right|^2. \quad (\text{III.139})$$

D'après le théorème de Wigner-Eckart [93, §489-32] on peut définir l'élément de matrice réduit  ${}^r D_j^-$  indépendant des nombres quantiques magnétiques  $M_g$  et  $M_j$  par la relation

$$D_j^- e^{-i\sigma_{\ell_j}} = (-1)^{J_j - M_j} \begin{pmatrix} J_j & 1 & J_g \\ -M_j & q & M_g \end{pmatrix} {}^r D_j^- \quad (\text{III.140})$$

<sup>19</sup>Les états en couplage  $Q\ell$  étant normalisés par unité d'énergie, les états  $|n_s \ell_s j_s Q M_Q, \vec{k}\rangle$  sont normalisés en onde plane :  $\langle \gamma', \vec{k}' | \gamma, \vec{k} \rangle = \delta_{\gamma' \gamma} \delta(\vec{k}' - \vec{k})$ .

où le terme 1 apparaît dans le coefficient  $3j$  car on ne considère que des transitions dipolaires,  $q$  est la polarisation du laser et où on a inséré par commodité le terme de phase coulombienne  $e^{-i\sigma_{\ell_j}}$  dans la définition du dipôle.

Avec les équations III.135, III.140 et III.139 on a alors l'expression

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s}{d\Omega}(\hat{k}) &= \frac{4\pi^2}{c \omega (2J_g + 1)} \sum_{Q, M_Q, M_g} \sum_{\ell, \ell', m, m'} Y_{\ell}^m(\hat{k}) Y_{\ell'}^{m'*}(\hat{k}) (-i)^{\ell} (i)^{\ell'} \\ &\times \sum_{J, M, J', M'} [J, J'] (-1)^{2Q+\ell+\ell'-M-M'} {}^r D_{j'}^{-} {}^r D_j^{-*} \\ &\times \begin{pmatrix} Q & \ell & J \\ M_Q & m & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J_g \\ -M & q & M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & \ell' & J' \\ M_Q & m' & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J_g \\ -M' & q & M_g \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III.141})$$

où  $j$  est la notation abrégée des nombres quantique  $n_s \ell_s j_s Q \ell J M$  et  $j'$  celle de  $n_s \ell_s j_s Q \ell' J' M'$ .

Les règles de sélection pour les symboles  $3j$  imposent alors  $M = M'$  et  $m = m'$ , on déduit alors de la relation

$$Y_{\ell_j}^{m*}(\hat{k}) Y_{\ell_j}^m(\hat{k}) = (-1)^m \sum_{\mu} \frac{[\ell_j, \ell_j][\mu]^2}{4\pi} \begin{pmatrix} \ell_j & \ell_j & \mu \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & \ell_j & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_{\mu}(\cos(\theta)) \quad (\text{III.142})$$

avec  $\hat{k} = (\theta, \phi)$  donnant le produit des deux harmoniques sphériques en fonction des ondes partielles l'expression de la section efficace différentielle

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s}{d\Omega}(\hat{k}) &= \frac{\pi}{c \omega (2J_g + 1)} \sum_{\mu} \sum_{Q, \ell, \ell', J, J'} (-1)^{2Q+\ell+\ell'} (-i)^{\ell} (i)^{\ell'} [J, J', \ell, \ell'] [\mu]^2 D_{j'}^{r-} D_j^{r-*} \\ &\times \sum_{M_Q, M_g, m, m', M, M'} (-1)^{m-M-M'} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \mu \\ m & m' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & \ell & J \\ M_Q & m & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & \ell' & J' \\ M_Q & m' & -M' \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} J & 1 & J_g \\ -M & q & M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J_g \\ -M' & q & M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_{\mu}(\cos(\theta)). \end{aligned} \quad (\text{III.143})$$

La relation [93, § Appendice C-7 eq. 33] entre les symboles de Wigner permet alors d'effectuer les sommations sur les nombres quantiques magnétiques, on a

$$\sum_{M_Q, m, m'} (-1)^m \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \mu \\ m & m' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & \ell & J \\ M_Q & m & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & \ell' & J' \\ M_Q & m' & -M' \end{pmatrix} = \quad (\text{III.144})$$

$$(-1)^{J+J'+Q+M} \begin{pmatrix} J' & J & \mu \\ -M' & M & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J' & J & \mu \\ \ell & \ell' & Q \end{matrix} \right\} \quad (\text{III.145})$$

et

$$\sum_{M_g, M, M'} (-1)^{M'} \begin{pmatrix} J' & J & \mu \\ -M' & M & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J_g \\ -M & q & M_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J_g \\ -M' & q & M_g \end{pmatrix} = \quad (\text{III.146})$$

$$(-1)^{\mu+3J_g-q} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \mu \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & \mu \\ J & J' & J_g \end{matrix} \right\} \quad (\text{III.147})$$

qui conduisent à exprimer la dépendance angulaire de la section efficace en fonction de la fonction angulaire

$$\begin{aligned} \Theta(\theta, j, j', q) &= \delta_{n'_s n_s} \delta_{\ell'_s \ell_s} \delta_{j'_s j_s} \delta_{Q' Q} \sum_{Q, \ell, \ell', J, J', \mu} (-1)^{Q+J+J'-J_g+q} (i)^{\ell'-\ell} [J, J', \ell, \ell'] [\mu]^2 P_\mu(\cos(\theta)) \\ &\quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & \mu \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J & J' & \mu \\ \ell' & \ell & Q \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J' & \mu \\ 1 & 1 & J_g \end{matrix} \right\}, \quad (\text{III.148}) \end{aligned}$$

sous la forme

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega}(\hat{k}) = \frac{\pi}{c \omega (2J_g + 1)} \sum_{j, j' \in s/M} \Theta(\theta, j, j', q) {}^r D_{j'}^- {}^r D_j^{-*}. \quad (\text{III.149})$$

La sommation  $\sum_{j, j' \in s/M}$  précédente ne porte que sur les voies ouvertes ayant comme cœur ionique  $|n_s, \ell_s, j_s\rangle$ , étant entendu que les sommations sur les nombres quantiques magnétiques  $M_j$  et  $M_{j'}$  ont déjà été effectuées. Les dipôles réduits sont obtenus par III.140 à partir de III.128 ou III.125.

Cette expression de la section efficace différentielle fait apparaître explicitement certaines caractéristiques générales des distributions angulaires pour les processus d'excitation dipolaire d'un **atome non polarisé** avec un laser polarisé. Particulièrement, le symbole  $3j$  de Wigner  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & \mu \\ -q & q & 0 \end{pmatrix}$  est nul pour  $\mu \neq 0, 1$  ou  $2$ . L'état initial  $|g\rangle$  est de parité donnée et l'opérateur dipolaire électrique est un opérateur impair, on ne peuple donc que des états finaux de parité opposée à celle de l'état initial, or  $\Theta(\theta, j, j', q)$  s'annule si les deux voies  $j$  et  $j'$  n'ont pas le même cœur, ce qui impose d'avoir  $\ell$  et  $\ell'$  de même parité, finalement le symbole  $3j$  de Wigner  $\begin{pmatrix} \ell & \ell' & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  est nul si  $\ell + \ell' + \mu$  est impair ce qui montre que  $\mu$  est pair et que seules les ondes  $s$  et  $d$  sont présentes dans la distribution angulaire.

# Chapitre **IV**

## Analyse et dynamique des pôles de résonance

### IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu des résultats nouveaux concernant la paramétrisation MQDT de l'opérateur déplacement en utilisant la méthode de Dalgarno et Lewis [40]. Ensuite nous présenterons une extension originale de la paramétrisation MQDT des structures de résonance dans laquelle la paramétrisation de la densité d'états permet de déterminer précisément les positions et les largeurs des états autoionisants.

L'analogie entre l'expression des résidus aux pôles des grandeurs physiques atomiques obtenue dans une approche MQDT et celle obtenue formellement au §II.6 dans une description découplée de l'atome peut être utilisée pour étudier la dynamique de processus cohérents d'ionisation dans des systèmes physiques réels lorsque les spectres présentent des structures de résonance dont la largeur peut être plus faible que la largeur spectrale des excitations laser. Nous rappellerons les équations d'évolution du modèle découplé puis nous montrerons comment extraire les expressions des couplages des pôles avec les continums dans le modèle découplé de l'atome (voir §II.6.4) à partir de l'expression MQDT de la matrice de diffusion  $S$  et comment déduire, à partir de la paramétrisation MQDT des éléments de matrice de l'opérateur déplacement lumineux, les couplages des états discrets avec les pôles de résonance du modèle non-couplé (voir §II.6.4) pour les processus de photoionisation d'un état profond et d'excitation ICE d'un état de Rydberg.

Dans la pratique, l'étude de la dynamique ne peut prendre en compte qu'un nombre fini de pôles, aussi étudierons nous la convergence en fonction du nombre de pôles des développements des grandeurs spectroscopiques (densité d'états, sections efficaces, opérateur déplacement). Afin d'améliorer la convergence nous introduirons les développements de Mittag-Leffler



[107, § 4.3],[24] des grandeurs spectroscopiques. Nous montrerons que ces développements reviennent à prendre en compte la contribution de tous les pôles explicitement exclus du calcul en supposant que l'amplitude de population de ces pôles suit une loi d'évolution adiabatique. Nous écrirons alors les équations d'évolution correspondant à ces développements de Mittag-Leffler, ce qui fera apparaître des termes correctifs correspondant à la contribution des pôles de résonance exclus du calcul.

## IV.2 Expressions MQDT de l'opérateur de déplacement

$$\Sigma(z)$$

Les états discrets  $|n\rangle$  sont couplés par l'opérateur dipolaire  $\mathbf{D}$  aux états de diffusion  $|\Psi_j^-\rangle$ , ce qui permet d'écrire l'opérateur déplacement lumineux I.64

$$\Sigma_{nm}(z) = \langle n | \mathbf{D} \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{D} | m \rangle = \sum_j \int_{E_j}^{+\infty} dE \frac{\langle n | \mathbf{D} | \Psi_j^- \rangle \langle \Psi_j^- | \mathbf{D} | m \rangle}{z - E}. \quad (\text{IV.1})$$

Pour obtenir l'expression de  $\Sigma(z)$  en fonction des paramètres MQDT en évitant d'avoir à effectuer explicitement les sommations sur les énergies on utilise la méthode de Dalgarno et Lewis [40].

### IV.2.1 Méthode de Dalgarno et Lewis

#### IV.2.1.a Fonction $|\Lambda(z)\rangle$

Si l'on définit pour les valeurs complexes de l'«énergie»  $z$  la quantité

$$|\Lambda_m(z)\rangle = \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}} \mathbf{D} | m \rangle, \quad (\text{IV.2})$$

la fonction  $|\Lambda_m(z)\rangle$  est solution de l'équation inhomogène

$$(z - \mathbf{H}_{\text{at}}) |\Lambda_m(z)\rangle = \mathbf{D} | m \rangle. \quad (\text{IV.3})$$

L'opérateur déplacement lumineux s'écrit <sup>1</sup>

$$\Sigma_{nm}(z) = \langle n | \mathbf{D} | \Lambda_m(z) \rangle. \quad (\text{IV.4})$$

La méthode de Dalgarno et Lewis appliquée à notre problème consiste donc à obtenir l'expression de  $|\Lambda_m(z)\rangle$  au moyen de la représentation  $\kappa$  de la MQDT, puis de calculer  $\Sigma_{nm}(z)$ .

<sup>1</sup>On peut aussi définir l'état intermédiaire à gauche  $\langle \Lambda_n(z) | = \langle n | \mathbf{D} \frac{1}{z - \mathbf{H}_{\text{at}}}$ , alors  $\Sigma_{nm}(z) = \langle \Lambda_n(z) | \mathbf{D} | m \rangle$ .

Comme ce calcul de  $|\Lambda_m(z)\rangle$  fait intervenir tous les états couplés à  $|m\rangle$  par l'opérateur dipolaire  $\mathbf{D}$  et pas seulement les états de diffusion, on détermine l'opérateur déplacement lumineux dû à tous les états de l'atome.

L'opérateur déplacement  $\Sigma(z)$  intervient dans les calculs de la probabilité de transition à deux photons en champ faible entre deux états discrets profonds  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$  induite par deux impulsions lumineuses décalées temporellement, la première créant à partir de l'état initial  $|g\rangle$  un paquet d'onde, la seconde désexcitant ce paquet d'onde vers l'état  $|f\rangle$ . Son expression MQDT a été obtenue dans la formalisme de Seaton au moyen de la méthode de Dalgarno et Lewis par Henle, Ritsch et Zoller [71]. Ultérieurement Zobay et Alber [140] ont étudié les modifications apparaissant dans l'évolution du paquet d'onde entre les deux impulsions lumineuses sous l'influence d'un rayonnement laser continu intense couplant deux états ioniques. Nous reprenons la méthode de Henle, Ritsch et Zoller [71] en explicitant les formules dont nous aurons besoin pour calculer la dynamique de l'atome induite par les impulsions lumineuses.

#### IV.2.1.b Comportement asymptotique de $|\Lambda(z)\rangle$

Les équations B.20, B.21 et B.22 montrent que ce sont les valeurs  $z = E \pm i\eta$  avec l'énergie  $E$  réelle et  $\eta$  un infiniment petit positif qui déterminent l'évolution du système à partir de l'instant initial  $t_0$ . Le signe  $+$  correspond à l'évolution vers les temps positifs, le signe  $-$  à l'évolution vers les temps négatifs. Nous allons donc calculer  $|\Lambda_m(z)\rangle$  pour les valeurs  $z = E + i\eta$  qui seront les seules dont nous aurons besoin pour déterminer l'évolution, celles correspondant au signe  $-$  s'obtenant simplement par conjugaison.

La condition limite  $z = E + i\eta$  implique le comportement asymptotique de  $|\Lambda_m(E + i\eta)\rangle$  [93, §XIX-10 et XIX-15] en onde sortante dans les voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées, on va donc déterminer  $|\Lambda_m(E + i\eta)\rangle$  comme solution de l'équation avec second membre

$$(E - \mathbf{H}_{\text{at}}) |\Lambda_m(E)\rangle = \mathbf{D} |m\rangle \quad (\text{IV.5})$$

ayant le comportement asymptotique

$$\begin{cases} (\Phi_o | \Lambda_m(E) \rangle (r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} f_o^+(r) \\ (\Phi_c | \Lambda_m(E) \rangle (r) \underset{r \rightarrow \infty}{\longrightarrow} 0. \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

## IV.2.2 Expression MQDT de $|\Lambda(z)\rangle$

### IV.2.2.a Cas de l'excitation ICE

Nous nous intéressons à l'excitation ICE d'un état  $|m\rangle$  d'énergie  $E_m$ , comme pour le calcul du dipôle on écrit sa fonction d'onde

$$\langle \Omega, r | \Psi_m \rangle = \frac{\Phi_{i_m}(\Omega)}{r} P_{\nu_m}(r) \quad (\text{IV.7})$$

dans une seule voie  $i_m$  convergeant vers le seuil d'énergie  $E_{i_m}$ , étant entendu que si les états de départ sont décrits par un mélange de voies il suffit de faire les combinaisons linéaires des résultats obtenus pour une voie avec les coefficients correspondant à la décomposition sur les voies de l'état  $|m\rangle$ .

Le calcul de l'expression de  $|\Lambda(z)\rangle$  pour un processus d'excitation ICE repose sur les deux hypothèses suivantes :

- l'état  $|m\rangle$  n'est couplé qu'aux voies fermées ;
- l'excitation dans la zone interne est négligeable,  $\langle \vec{r} | \mathbf{D} | m \rangle = 0$  pour  $r \leq r_0$ .

Comme l'on néglige l'excitation de l'atome lorsque l'électron est dans le cœur, dans la région  $r \leq r_0$   $|\Lambda_m(E)\rangle$  est solution de l'équation

$$(E - \mathbf{H}_{\text{at}}) |\Lambda_m(E)\rangle = 0, \quad (\text{IV.8})$$

c'est donc une combinaison linéaire qui s'écrit avec les coefficients  $A_j$  sous la forme matricielle

$$r \leq r_0 \Rightarrow |\Lambda_m(E)\rangle = A_c \Psi_c^\kappa + A_o \Psi_o^\kappa, \quad (\text{IV.9})$$

en fonction des  $N$  solutions régulières à l'origine  $\Psi_j^\kappa$  en représentation  $\kappa$  dont le comportement sur la surface du volume de réaction est donné par les équations III.85 et III.86.

À l'extérieur du cœur  $r \geq r_0$  l'hamiltonien atomique  $\mathbf{H}_{\text{at}}$  est diagonal en voie, on peut donc écrire  $|\Lambda_m(E)\rangle$  sous la forme

$$\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle = \sum_i \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} F_i(r) \quad (\text{IV.10})$$

où les fonctions radiales  $F_i(r)$  sont inconnues mais ont le comportement asymptotique en onde sortante si la voie  $i$  est ouverte et exponentiellement décroissant si la voie  $i$  est fermée. En multipliant l'équation IV.5 par les fonctions de voie  $(\Phi_j |$  et en intégrant sur les coordonnées  $\Omega$  on a

$$(\varepsilon_j - h_j(r)) F_j(r) = (\Phi_j | \mathbf{D} | m)(r) = (\Phi_j(\Omega) | \mathbf{D} | \Phi_{i_m}) \frac{P_{\nu_m}(r)}{r} \quad (\text{IV.11})$$

avec l'hamiltonien radial  $h_j(r)$  dans la voie  $j$  défini par l'équation III.7 et  $\varepsilon_j = E_j - E$ . Dans le processus ICE l'état  $| m \rangle$  n'est couplé qu'aux voies fermées, donc le second membre n'est non nul que si la voie  $j$  est une voie fermée.

Comme l'excitation du cœur isolé suppose que l'électron externe est spectateur,  $( \Phi_j | \mathbf{D} | \Phi_{i_m} )$  n'est non nul qu'entre des voies  $i_m$  et  $j$  de même moment cinétique orbital  $\ell_j = \ell_{i_m}$ , alors l'hamiltonien radial dans la voie  $j$  est aussi celui dans la voie  $i_m$ . De la relation  $(\varepsilon_m - h_{i_m}(r)) P_{\nu_m}(r) = (\varepsilon_m - h_j(r)) P_{\nu_m}(r) = 0$  où  $\varepsilon_m = E_{i_m} - E_m$ , on déduit alors que la fonction d'onde

$$F_{\text{asm}}(r) = \frac{P_{\nu_m}(r)}{\varepsilon_j - \varepsilon_m} ( \Phi_j(\Omega) | \mathbf{D} | \Phi_{i_m} ) \quad (\text{IV.12})$$

est une solution particulière de l'équation avec second membre IV.11. Comme l'état initial  $i_m$  est discret,  $P_{\nu_m}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0$ , on obtient donc la solution générale IV.10 de l'équation avec second membre IV.5 en ajoutant à la solution particulière dans chaque voie une solution de l'équation sans second membre proportionnelle à  $P_{\nu_c}$  si la voie est fermée et proportionnelle à  $f_o^+$  si la voie est ouverte.

À l'extérieur du volume de réaction la fonction  $| \Lambda_m(E) \rangle$  ayant un comportement asymptotique en onde sortante dans les voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées s'écrit alors

$$r \geq r_0 \Rightarrow \langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle = \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} f_o^+(r) b_o + \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} \left[ \frac{P_{\nu_m}(r)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} d_c^m + P_{\nu_c}(r) b_c \right] \quad (\text{IV.13})$$

avec le couplage dipolaire entre voie défini par

$$d_c^m = ( \Phi_c | \mathbf{D} | \Phi_{i_m} ) \quad (\text{IV.14})$$

et les coefficients  $b_c$  et  $b_o$  qui sont a priori quelconques.

L'égalité sur la surface du volume de réaction de la solution IV.9 à l'intérieur de  $V_0$  et de la solution IV.13 à l'extérieur de  $V_0$  impose les relations

$$A_o = 0 \text{ et } b_o = -\sqrt{2} U_{oc} A_c. \quad (\text{IV.15})$$

En éliminant  $A_o$  et  $b_o$  et en notant

$$B_c = A_c \kappa_{cc} \quad (\text{IV.16})$$

la continuité de la fonction  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  et de sa dérivée sur  $\Sigma_0$  s'écrit sous la forme du système

$$b_c P_{\nu_c} + \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} P_{\nu_m} = A_c f_c - B_c g_c \quad (\text{IV.17a})$$

$$b_c \dot{P}_{\nu_c} + \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \dot{P}_{\nu_m} = A_c \dot{f}_c - B_c \dot{g}_c \quad (\text{IV.17b})$$

où toutes les fonctions sont calculées en  $r_0$ .

En négligeant la variation avec l'énergie de la valeur des fonctions de Coulomb régulières  $f$  et irrégulières  $g$  en  $r = r_0$  on a les relations

$$W(P_{\nu_m}, P_{\nu_c}) = \frac{2}{\pi(\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}}} \sin \pi(\nu_c - \nu_m), \quad (\text{IV.18})$$

$$W(f_{\nu_m}, P_{\nu_c}) = \frac{2}{\pi \nu_c^{\frac{3}{2}}} \sin \pi \nu_c \quad (\text{IV.19})$$

et

$$W(g_{\nu_m}, P_{\nu_c}) = -\frac{2}{\pi \nu_c^{\frac{3}{2}}} \cos \pi \nu_c \quad (\text{IV.20})$$

donnant les wronskiens en  $r = r_0$  de fonctions de Coulomb associées à des voies  $i_m$  et  $c$  de même moment cinétique orbital  $\ell_m = \ell_c$  et calculées à des énergies voisines.

En utilisant les expressions de ces wronskiens, la résolution du système IV.17 donne alors les solutions  $A_c$  et  $b_c$  que l'on peut exprimer sous la forme

$$b_o = -\sqrt{2} U_{oc} A_c = -\sqrt{2} U_{oc} (H_{cc})^{-1} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \frac{d_c^m}{\cos \pi \nu_c \nu_m^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{IV.21})$$

et

$$b_c = \left( \frac{\nu_c}{\nu_m} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{1}{\cos \pi \nu_c} (H_{cc})^{-1} \frac{1}{\cos \pi \nu_c} d_c^m \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} - \frac{\cos \pi \nu_m}{\cos \pi \nu_c} \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \right]. \quad (\text{IV.22})$$

On a alors l'expression à l'extérieur du volume de réaction de la fonction d'onde  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  solution de IV.5 sous la forme

$$\begin{aligned} \langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle &= \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} \left[ \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \left( P_{\nu_m}(r) - P_{\nu_c}(r) \left( \frac{\nu_c}{\nu_m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\cos \pi \nu_m}{\cos \pi \nu_c} \right) \right. \\ &\quad \left. + P_{\nu_c}(r) \left( \frac{\nu_c}{\nu_m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\cos \pi \nu_c} (H_{cc})^{-1} \frac{1}{\cos \pi \nu_c} d_c^m \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \right] \\ &\quad - \sqrt{2} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} \left[ f_o^+(r) U_{oc} (H_{cc})^{-1} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \frac{d_c^m}{\cos \pi \nu_c \nu_m^{\frac{3}{2}}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

Dans l'expression IV.23 on voit apparaître le terme  $(H_{cc})^{-1}$  associé à la structure de résonance et l'élément de matrice analytique du dipôle ICE entre l'état initial  $| m \rangle$  et les voies fermées

$$\langle \frac{\Phi_c}{r} P_{\nu_c} | \mathbf{D} | m \rangle = \frac{d_c^m}{\pi} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{(\nu_c \nu_m)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)}. \quad (\text{IV.24})$$

À l'intérieur du volume de réaction on pourrait calculer numériquement  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle = A_c \Psi_c^k$  avec les coefficients  $A_c$  déduits de IV.21. Comme on néglige l'excitation ICE lorsque l'électron interne est dans le cœur, la partie interne de  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  ne contribue pas au calcul de  $\Sigma(z)$ .

### IV.2.2.b Photoionisation d'un état profond

Lorsque l'on considère l'excitation par un laser d'un état profond  $|m\rangle$  dont la fonction d'onde est localisée dans le volume de réaction on applique une méthode similaire [71] pour obtenir  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  solution de IV.5 avec les conditions asymptotiques IV.6. Comme  $\langle \Omega, r | m \rangle$  est nul si  $r \geq r_0$ , l'excitation qui a lieu uniquement à l'intérieur du volume de réaction s'exprime en fonction des dipôles  $D_j^m$  variant lentement en énergie (eq. III.126) obtenus numériquement dans un calcul de matrice R. De plus pour  $r \geq r_0$  l'équation IV.5 devient

$$\langle \Omega, r | (E - \mathbf{H}_{\text{at}}) | \Lambda_m(E) \rangle = 0 \quad (\text{IV.25})$$

à l'extérieur du volume de réaction. On cherche alors une solution particulière  $| \Lambda'_m(E) \rangle$  de l'équation *avec second membre* dans le volume de réaction ayant un comportement de la forme

$$\langle \Omega, r | \Lambda'_m(E) \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{\Phi_i(\Omega)}{r} B_i g_i(r) \quad (\text{IV.26})$$

à l'extérieur du volume de réaction.

En utilisant la définition III.126, dans la représentation  $\mathcal{K}$  de Seaton, des dipôles couplant l'état  $|m\rangle$  aux  $N$  solutions régulières  $| \Psi_j^\kappa \rangle$  de l'équation sans second membre  $(E - \mathbf{H}_{\text{at}}) | \Psi_j^\kappa \rangle = 0$  on a

$$\langle \Psi_j^\kappa | (E - \mathbf{H}_{\text{at}}) | \Lambda'_m(E) \rangle_{V_0} - \langle \Lambda'_m(E) | (E - \mathbf{H}_{\text{at}}) | \Psi_j^\kappa \rangle_{V_0} = -D_j^m \quad (\text{IV.27})$$

où la notation  $\langle \dots | \mathbf{A} | \dots \rangle_{V_0}$  signifie que l'on calcule les éléments de matrice de l'opérateur  $\mathbf{A}$  en intégrant seulement sur le volume de réaction. On transforme alors au moyen du théorème de Green les intégrales de volume en intégrales de surface sur  $\Sigma_0$ , ce qui permet d'utiliser les formes MQDT IV.26 et III.71 pour  $\langle \Omega, r_0 | \Lambda'_m(E) \rangle$  et  $\langle \Omega, r_0 | \Psi_j^\kappa \rangle$ , on obtient alors les relations

$$B_i = \pi D_i^m \quad (\text{IV.28})$$

déterminant les coefficients  $B_i$  en fonction des dipôles  $D_i^m$ .

On ajoute alors à la solution avec second membre une combinaison de fonctions  $| \Psi_j^\kappa \rangle$  associées à la matrice de réaction à courte portée  $\mathcal{K}$  de Seaton, solutions de l'équation sans second membre

$$| \Lambda_m(E) \rangle = | \Lambda'_m(E) \rangle + A_c | \Psi_c^\kappa \rangle + A_o | \Psi_o^\kappa \rangle, \quad (\text{IV.29})$$

en imposant les comportements asymptotiques IV.6 on obtient alors les valeurs

$$A_o = -i (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} [\pi D_o^m - \mathcal{K}_{oc} A_c] \quad (\text{IV.30})$$

et

$$A_c = \pi (H_{cc})^{-1} \mathcal{D}_c^m \quad (\text{IV.31})$$

des coefficients  $A_j$  avec le dipôle  $\mathcal{D}_c^m$  précédemment défini dans III.129.

La solution de  $|\Lambda_m(E)\rangle$  s'écrit donc

$$\begin{aligned} \langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle &= \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} P_{\nu_c}(r) \frac{\nu_c^{\frac{3}{2}}}{\cos \pi \nu_c} (H_{cc})^{-1} \pi \mathcal{D}_c^m \\ &- \sqrt{2\pi} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} f_o^+(r) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} [\mathcal{D}_o^m - \mathcal{K}_{oc} (H_{cc})^{-1} \mathcal{D}_c^m] \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

à l'extérieur de  $V_0$  lorsque  $|m\rangle$  est un état profond. Le coefficient de l'onde sortante  $f_o^+$  peut être réécrit en fonction des états de diffusion  $\Psi_o^-$  avec les équations III.128 et III.129, on obtient

$$-\sqrt{2\pi} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} [\mathcal{D}_o^m - \mathcal{K}_{oc} (H_{cc})^{-1} \mathcal{D}_c^m] = -\sqrt{2\pi} D_o^{m-}. \quad (\text{IV.33})$$

On retrouve<sup>2</sup> ainsi le résultat obtenu par Henle, Ritsch et Zoller [71] en utilisant la formulation de Seaton pour l'onde sortante.

À l'intérieur du volume de réaction, les équations IV.29, IV.30 et IV.31 donnent l'expression de  $|\Lambda_m(E)\rangle$  en fonction des fonctions de base lentement variables en énergie en représentation  $\mathcal{K}$ , des paramètres MQDT et de  $|\Lambda'_m(E)\rangle$ .

### IV.2.3 Expression MQDT de $\Sigma(z)$

À partir de l'expression de  $|\Lambda_m(E)\rangle$  on obtient l'expression de l'opérateur déplacement  $\Sigma(z)$  par l'équation IV.4.

#### IV.2.3.a Cas de l'excitation ICE

Pour une excitation ICE on néglige l'excitation du cœur lorsque l'électron externe est dans le volume de réaction, l'équation IV.23 donnant  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  à l'extérieur de  $V_0$  permet alors de calculer l'élément de matrice  $\Sigma_{nm}$  entre l'état  $\langle \Omega, r | \Psi_m \rangle = \frac{\Phi_{i_m}(\Omega)}{r} P_{\nu_m}(r)$  et l'état  $\langle \Omega, r | \Psi_n \rangle = \frac{\Phi_{i_n}(\Omega)}{r} P_{\nu_n}(r)$ . Le calcul des intégrales de recouvrement de  $P_{\nu_n}(r)$  avec  $P_{\nu_m}(r)$  et  $P_{\nu_c}(r)$  s'obtient au moyen de l'équation III.124 car les dipôles entre voies  $d_c^m$  et  $d_c^n$  ne sont simultanément non nuls que si  $\ell_n = \ell_m = \ell_c$ , on a alors

$$\Sigma_{nm}(E) = \langle n | \mathbf{D} | \Lambda_m(E) \rangle \quad (\text{IV.34})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{d_c^{n\dagger}}{\sqrt{\pi} \nu_n^{\frac{3}{2}}} \left[ \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_n)}{\varepsilon_c - \varepsilon_n} \frac{1}{\cos \pi \nu_c} (H_{cc})^{-1} \frac{1}{\cos \pi \nu_c} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \right] \frac{d_c^m}{\sqrt{\pi} \nu_m^{\frac{3}{2}}} \\ &+ \frac{d_c^{n\dagger} d_c^m}{\pi \nu_n^{\frac{3}{2}} \nu_m^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)} \left( \frac{\sin \pi(\nu_m - \nu_n)}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_n)}{\varepsilon_c - \varepsilon_n} \frac{\cos \pi \nu_m}{\cos \pi \nu_c} \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

<sup>2</sup>La différence avec l'équation 4.11 de [71] provient d'un choix différent de normalisation des états physiques.

Lorsque les états  $|n\rangle$  ont des composantes sur plusieurs voies on obtient l'opérateur déplacement entre états par combinaison bi-linéaire des opérateurs déplacement  $\Sigma_{nm}(E)$  entre voies. Il est aisé de vérifier l'expression IV.35 est symétrique ( $\Sigma_{nm}(E) = \Sigma_{mn}(E)$ ) lorsque l'on choisit les phases des états du cœur de façon à avoir des dipôles  $d_c^m$  et  $d_c^n$  réels.

### IV.2.3.b Cas de l'excitation d'un état profond

Pour l'opérateur déplacement entre deux états profonds  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  dont la fonction d'onde est localisée dans le volume de réaction seule la partie interne de  $\langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle$  contribue à  $\Sigma_{nm}(E)$ , l'équation IV.29 et la définition III.126 des dipôles  $D_j^m$  qui sont des quantités réelles conduisent à l'expression de l'opérateur déplacement

$$\begin{aligned} \Sigma_{nm}(E) &= \langle n | \mathbf{D} | \Lambda_m(E) \rangle & (IV.36) \\ &= \langle n | \mathbf{D} | \Lambda'_m(E) \rangle + D_c^{nt} A_c + D_o^{nt} A_o \\ &= \langle n | \mathbf{D} | \Lambda'_m(E) \rangle + \pi \mathcal{D}_c^{nt} H_{cc}^{-1} \mathcal{D}_c^m - i\pi D_o^{nt} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} D_o^m. & (IV.37) \end{aligned}$$

L'opérateur déplacement  $\langle n | \mathbf{D} | \Lambda'_m(E) \rangle$  est un opérateur réel, on peut supposer comme pour les paramètres MQDT que c'est une quantité peu variable en énergie. Le terme  $-i\pi D_o^{nt} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} D_o^m$  représente le couplage direct des états  $|n\rangle$  et  $|m\rangle$  via les voies ouvertes, loin des seuils d'ionisation c'est aussi une grandeur peu variable en énergie. Le terme  $\pi \mathcal{D}_c^{nt} H_{cc}^{-1} \mathcal{D}_c^m$  varie rapidement avec l'énergie par le terme  $H_{cc}^{-1}$  caractérisant la présence de résonances et il représente l'opérateur de déplacement induit via les états autoionisants tout en tenant compte des effets d'interférence dus aux couplages de ces états avec les voies ouvertes par les dipôles  $\mathcal{D}_c$ .

### IV.2.3.c Partie imaginaire de $\Sigma_{mm}(E)$

Quel que soit le processus d'ionisation, en comparant d'une part III.125 et IV.35 et d'autre part III.128 et IV.37, on retrouve explicitement la relation<sup>3</sup>

$$\text{Im}(\Sigma_{mm}(E)) = -\pi \sum_{j \in o} |D_j^{m-}(E)|^2 \quad (IV.38)$$

liant la partie imaginaire des éléments diagonaux de l'opérateur déplacement à la section efficace totale.

---

<sup>3</sup>Cette relation découle immédiatement de l'expression IV.1 de l'opérateur déplacement en fonction des dipôles physiques  $D_j^{m-}$ .



## IV.3 Détermination des positions des pôles de résonance

Dans la description MQDT usuelle de la structure atomique on calcule des fonctions d'onde des continuums physiques et des sections efficaces. Dans ces quantités apparaissent des structures de résonance, c'est-à-dire des variations rapides et localisées en fonction de l'énergie. Analysant ces variations en énergie on déduit approximativement les positions et les largeurs des résonances avec des incertitudes liées aux profils des résonances, à leur recouvrement, etc. La description MQDT usuelle conçoit donc les résonances avec un point de vue similaire à celui des expérimentateurs étudiant un spectre.

Dans cette section nous présenterons une extension originale de la MQDT permettant de déterminer les positions et les largeurs des résonances comme étant respectivement les parties réelles et imaginaires des énergies complexes des pôles de la matrice de diffusion physique. On attribue ainsi une valeur unique pour la position et pour la largeur d'une résonance indépendamment de l'observable considérée.

Dans un premier temps, prolongeant les expressions MQDT dans le plan complexe des énergies, nous allons calculer formellement la matrice  $\text{Res} [(H_{cc})^{-1}]_{E_p}$  du résidu de  $(H_{cc})^{-1}$  à l'énergie  $E_p$  d'un pôle, puis nous présenterons une méthode qui permet de déterminer les énergies complexes des pôles à partir de la paramétrisation MQDT de la densité d'états. Simultanément à la détermination des positions complexes des pôles de résonance, cette méthode permet de calculer numériquement le résidu matriciel  $\text{Res} [(H_{cc})^{-1}]_{E_p}$ . L'expression de toutes les observables physiques obtenues dans la représentation  $\kappa$  de la MQDT faisant apparaître la matrice  $(H_{cc})^{-1}$ , ce résidu matriciel sera à la base de la méthode d'étude de la dynamique présentée dans la section suivante.

### IV.3.1 Résidus de $H_{cc}^{-1}$

Lorsqu'on place la coupure de la fonction racine carré sur l'axe des valeurs réelles positives le prolongement aux valeurs complexes de l'énergie des grandeurs physiques exprimées en fonction des nombres quantiques effectifs généralisés  $\nu_c$  associés aux voies fermées convergeant vers le seuil  $E_c$  ne pose pas de problème puisque  $\varepsilon_c < 0$  : on reste sur le plan physique en prenant la détermination de partie réelle positive de la racine carré intervenant dans le calcul de  $\nu_c =$

$$\frac{1}{\sqrt{2(E_c - z)}}.$$

La matrice  $H_{cc}(E)$  est définie sur les voies fermées, c'est une matrice complexe symétrique, elle est donc diagonalisable dans une base bi-orthonormale<sup>4</sup>, en utilisant la notation matricielle on a

$$H_{cc}(E) = \sum_{k=1}^{N_c} V_{ck} \lambda_k V_{kc}, \quad (\text{IV.39})$$

avec les valeurs propres  $\lambda_k$ , les coefficients sur les voies des vecteurs propres à gauche  $V_{kc}$  et à droite  $V_{ck}$  qui dépendent tous les trois de l'énergie  $E$ . Le caractère bi-orthonormal des états propres à droite et à gauche se traduit par la relation

$$\sum_{i=1}^{N_c} V_{ik} V_{k'i} = \delta_{kk'}. \quad (\text{IV.40})$$

Les pôles de la matrice  $H_{cc}^{-1}$  sont les énergies notées  $E_p$  pour lesquelles  $H_{cc}(E_p)$  possède une valeur propre nulle, donc pour lesquelles  $\det [H_{cc}]_{E_p} = 0$ . Excepté aux pôles, la matrice  $H_{cc}(E)$  est inversible, on peut écrire pour  $E \neq E_p$  l'inverse de  $H_{cc}$  simplement par l'expression

$$H_{cc}^{-1}(E) = \sum_{k=1}^{N_c} V_{ck} \frac{1}{\lambda_k} V_{kc}, \quad (\text{IV.41})$$

dont on peut calculer le résidu  $\text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p}$  au pôle  $E_p$  par la relation

$$\text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p} = \lim_{E \rightarrow E_p} (E - E_p) H_{cc}^{-1}(E) \quad (\text{IV.42})$$

$$= \sum_{k=1}^{N_c} \lim_{E \rightarrow E_p} V_{ck} \frac{(E - E_p)}{\lambda_k} V_{kc}. \quad (\text{IV.43})$$

Afin de simplifier la discussion, on suppose qu'une seule des  $N_c$  valeurs propres  $\lambda_k$  s'annule à l'énergie complexe du pôle  $E = E_p$  et on la note  $\lambda_p$ . Pour toutes les autres valeurs propres  $k \neq p$ ,  $\lambda_k(E_p)$  est non nul, on a alors

$$\lim_{E \rightarrow E_p} \frac{(E - E_p)}{\lambda_k} = 0, \quad (\text{IV.44})$$

ce qui donne pour le résidu la formule

$$\text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p} = V_{cp} \left( \left. \frac{d\lambda_p}{dE} \right|_{E_p} \right)^{-1} V_{pc} \quad (\text{IV.45})$$

en fonction des coordonnées  $V_{cp}$  du vecteur propre de  $H_{cc}$  associé à la valeur propre  $\lambda_p$  qui s'annule à l'énergie du pôle  $E_p$  et de la dérivée par rapport à l'énergie  $\left. \frac{d\lambda_p}{dE} \right|_{E_p}$  de cette valeur propre.

---

<sup>4</sup>Par rapport à la diagonalisation dans une base bi-orthonormale d'une matrice diagonalisable, on a la relation supplémentaire  $V_{ik} = V_{ki}$  entre les états propres à droite et à gauche qui sont transposés l'un par rapport à l'autre.

Si l'on dérive l'équation III.92 par rapport à l'énergie *en négligeant la dépendance en énergie des paramètres MQDT et donc celle de la matrice  $\kappa_{cc}$* , on a

$$\frac{dH_{cc}}{dE} = \frac{d \tan(\pi \nu_c)}{dE} = \pi \left( \cos(\pi \nu_c)^{-1} \nu_c^{\frac{3}{2}} \right)^2 \quad (\text{IV.46})$$

qui est une matrice diagonale. Or en dérivant IV.39 on a une autre expression pour cette dérivée

$$\frac{dH_{cc}}{dE} = \sum_{k=1}^{N_c} \left[ V_{ck} \frac{d\lambda_k}{dE} V_{kc} + \lambda_k \left( \frac{dV_{ck}}{dE} V_{kc} + V_{ck} \frac{dV_{kc}}{dE} \right) \right]. \quad (\text{IV.47})$$

En multipliant ces deux dernières équations à droite par le vecteur propre à droite  $V_{cp}$  et à gauche par le vecteur propre à gauche  $V_{pc}$ , en sommant sur les voies fermées et en utilisant IV.40, on obtient

$$\frac{d\lambda_p}{dE} + \lambda_p \left( V_{pc} \frac{dV_{cp}}{dE} + \frac{dV_{pc}}{dE} V_{cp} \right) = \pi \sum_{i=1}^{N_c} V_{pi} \left( \cos(\pi \nu_i^p)^{-1} \nu_i^{p \frac{3}{2}} \right)^2 V_{ip}. \quad (\text{IV.48})$$

Pour l'énergie du pôle  $E_p$  la valeur propre  $\lambda_p$  s'annule, d'où l'expression du résidu

$$\text{Res} (H_{cc}^{-1}) |_{E_p} = V_{cp} f_p V_{pc}, \quad (\text{IV.49})$$

avec  $\nu_i^p$  le nombre quantique effectif dans la voie  $i$  calculé à l'énergie du pôle  $E_p$  et  $f_p$  la quantité complexe

$$f_p = \frac{1}{\pi} \left( \sum_{i=1}^{N_c} V_{pi} \left( \cos(\pi \nu_i^p)^{-1} \nu_i^{p \frac{3}{2}} \right)^2 V_{ip} \right)^{-1}. \quad (\text{IV.50})$$

La matrice  $\text{Res} (H_{cc}^{-1}) |_{E_p}$  est une matrice singulière de rang 1 (car on a supposé qu'une seule valeur propre  $\lambda_k$  s'annule en  $E_p$ ), dont la valeur propre non nulle est  $f_p$  que l'on peut calculer à partir de la matrice résidu par la relation  $f_p = \text{Trace} [\text{Res} (H_{cc}^{-1}) |_{E_p}]$ .

### IV.3.2 Méthode de détermination des positions des pôles de résonance

Lorsque l'on étudie les propriétés analytiques du prolongement dans le plan des énergies complexes de la densité d'états  $d_s(E)$  l'équation III.101 montre qu'il s'agit d'une grandeur analytique sur le plan complexe, excepté aux pôles de

$$\cos(\pi \nu_c)^{-1} H_{cc}^{-1} = (\sin(\pi \nu_c) + \cos(\pi \nu_c) \kappa_{cc})^{-1}, \quad (\text{IV.51})$$

il apparaît alors que les pôles correspondant aux zéros de  $\cos(\pi \nu_c)$  dans l'équation III.105 ne sont qu'apparents, donc que  $d_s(E)$  est analytique sur le plan complexe privé des pôles de  $H_{cc}^{-1}$ . On

peut alors calculer le résidu de  $d_s(E)$  à l'énergie complexe  $E_p$  d'un pôle, en utilisant l'expression III.105 de la densité d'état et l'équation IV.49, on obtient

$$\text{Res}(d_s(E))|_{E_p} = -\frac{1}{\pi}. \quad (\text{IV.52})$$

Soit  $\mathcal{C}$  un contour fermé dans le plan complexe orienté dans le sens trigonométrique positif, le théorème des résidus montre que

$$\oint_{\mathcal{C}} dz \quad \frac{i}{2} d_s(z) = \mathcal{N}_{\mathcal{C}}, \quad (\text{IV.53})$$

où  $\mathcal{N}_{\mathcal{C}}$  est le nombre de résonances dans le contour  $\mathcal{C}$ , et

$$\oint_{\mathcal{C}} dz \quad \frac{i}{2} z d_s(z) = \sum_{p \in \mathcal{C}} E_p, \quad (\text{IV.54})$$

où  $\sum_{p \in \mathcal{C}} E_p$  est la somme des énergies  $E_p$  des pôles  $p$  contenus dans le contour  $\mathcal{C}$ .

La méthode de détermination des pôles consiste donc en partant d'une estimation de la position d'une résonance à définir un contour  $\mathcal{C}$  orienté dans le sens direct entourant cette estimation. En calculant numériquement l'intégrale IV.53 on vérifie qu'il n'y a bien qu'une seule résonance notée  $E_p$  dans le contour  $\mathcal{C}$  (sinon on affine le choix du contour), alors l'intégrale IV.54 donne l'énergie complexe de la résonance. L'intégration sur un contour très large de l'intégrale IV.53 permet de vérifier que tous les pôles présents dans une région ont été déterminés.

Simultanément au calcul des intégrales de contour IV.53 et IV.54 on peut calculer numériquement le résidu matriciel de  $H_{cc}^{-1}$  par l'intégrale de contour

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}} dz \quad H_{cc}^{-1}(z) = \text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p}, \quad (\text{IV.55})$$

l'expression IV.49 montre que lorsqu'il n'y a qu'un seul pôle dans le contour  $\mathcal{C}$  cette matrice résidu est de rang un, on peut alors simplement obtenir les coefficients  $V_{cp}$  en normant au sens<sup>5</sup>

$$\sum_{i=1}^{N_c} V_{ip}^2 = 1 \quad (\text{IV.56})$$

n'importe quel vecteur image<sup>6</sup> non nul de  $\text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p}$ . Les vecteurs à gauche  $V_{pc}$  sont simplement les transposés des vecteurs à droite  $V_{cp}$ .

Il est aussi possible, mais plus coûteux en temps de calcul de diagonaliser le résidu matriciel IV.55, de vérifier directement que la matrice est de rang un, c'est-à-dire qu'une seule valeur propre est non nulle et de normer au sens IV.56 le vecteur propre associé à la seule valeur propre non nulle et égale à  $f_p$ .

<sup>5</sup> $V_{ip}$  est une grandeur complexe, il ne s'agit donc pas de la norme habituelle.

<sup>6</sup>C'est-à-dire le vecteur obtenu en prenant l'image d'un vecteur quelconque.

La méthode de détermination des pôles de la matrice de diffusion  $S(E)$  a pour point de départ les paramètres MQDT permettant de calculer la matrice de réactance complexe  $\kappa_{cc}$  et donc la matrice  $H_{cc}^{-1}$ . Comme cela est rappelé plus haut (§III.5.1), appliquer les techniques de MQDT pour les systèmes ne présentant que des voies fermées à la matrice  $\text{Re}[\kappa_{cc}]$  ne permet pas de déterminer les positions des résonances larges et détermine celles des résonances fines avec une incertitude correspondant aux termes négligés, c'est-à-dire avec une incertitude égale à leur largeur. En revanche, la méthode que nous présentons ici attribue une valeur unique pour la position et pour la largeur d'une résonance et elle s'applique quelle que soit la largeur des résonances et le nombre de voies ouvertes.

Cette méthode néglige la dépendance en énergie des paramètres MQDT, elle s'applique donc particulièrement bien pour étudier les séries de Rydberg autoionisées  $n\ell n'\ell'$  avec  $n \ll n'$ , dans des domaines où n'apparaissent pas d'états autoionisants à paire d'électrons équivalents ( $n \simeq n'$ ). Dans la section IV.6 nous présenterons une méthode permettant de déterminer la matrice  $H_{cc}^{-1}$  directement à partir du calcul de matrice R, généralisant le formalisme développé par Lecomte et *coll.* [87]. Dans cette approche l'étape intermédiaire qui conduit aux paramètres MQDT n'apparaît donc pas. Dans cette « formulation matricielle » de la MQDT la recherche des pôles de la matrice  $H_{cc}^{-1}$  devrait permettre de déterminer les énergies complexes des résonances, pour des spectres caractérisés par d'importantes variations en énergie des paramètres MQDT.

## IV.4 Dynamique dans la description découplée

### IV.4.1 Équations d'évolution du modèle découplé

Dans la description découplée de l'atome présentée au chapitre II, les résonances  $\lambda$  sont reliées aux valeurs propres complexes  $E_\lambda$  de l'hamiltonien effectif  $H_{\text{eff}}$  et les grandeurs physiques présentent des pôles à ces énergies. Les résidus calculés aux énergies  $E_\lambda$  des grandeurs physiques étudiées dans le modèle découplé (matrice de diffusion physique § II.6.5, opérateur déplacement § II.6.3) s'expriment comme le produit d'éléments de matrice  $\mathcal{D}_{n\lambda}$  et  $\mathcal{V}_{E,\alpha\lambda}$  représentant le couplage  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{V}$  dans le modèle découplé des pôles de résonance  $\lambda$  avec respectivement les états discrets ou les continuums non-couplés du modèle.

L'identité entre les expressions formelles de la description découplée et du traitement MQDT permet de décrire le spectre réel à l'aide d'un modèle découplé et de déterminer, à partir des paramètres MQDT, les couplages intervenant dans ce modèle entre les pôles de résonance que nous noterons  $p$  par la suite et les états discrets ou continus. Le modèle découplé sera ensuite

utilisé pour étudier la dynamique d'ionisation du système réel en appliquant les résultats du chapitre II. Résumant les résultats II.95, II.98 et II.99 de la description découplée de l'atome, les équations d'évolution des amplitudes de population des états discrets et des pôles de résonance s'écrivent

$$i \dot{a}_n(t) = (E_n + \omega_l) a_n(t) + \sum_p \mathcal{D}_{np} \mathcal{E}^*(t) a_p(t), \quad (\text{IV.57a})$$

$$i \dot{a}_p(t) = E_p a_p(t) + \sum_n \mathcal{D}_{pn} \mathcal{E}(t) a_n(t), \quad (\text{IV.57b})$$

lorsque l'on fait explicitement apparaître la dépendance temporelle des couplages dipolaires provenant de la dépendance temporelle de l'enveloppe de l'impulsion lumineuse  $\mathcal{E}(t)$  (voir eq. I.12 et I.16), alors que les équations d'évolution des amplitudes de population et des populations des continous non-couplés s'écrivent

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \sum_p \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) \quad (\text{IV.58})$$

et

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_p \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) \right|^2. \quad (\text{IV.59})$$

Les grandeurs physiques calculées en représentation  $\kappa$  de la MQDT présentent une structure de résonance caractérisée par les pôles  $E_p$  de  $H_{cc}^{-1}$ , grandeur qui joue le rôle d'hamiltonien effectif pour les voies fermées dans une description MQDT. Il est possible d'exprimer les résidus de toute grandeur physique calculée à l'énergie d'un pôle en fonction des résidus de  $H_{cc}^{-1}$ . L'équation IV.49 permet de factoriser le résidu sous la forme

$$\text{Res} (H_{cc}^{-1}) |_{E_p} = \Omega_{cp} \Omega_{pc}, \quad (\text{IV.60})$$

avec

$$\Omega_{cp} = V_{cp} \sqrt{f_p} \text{ et } \Omega_{pc} = V_{cp} \sqrt{f_p}. \quad (\text{IV.61})$$

Cette factorisation est formellement identique à celle introduite par More et Gerjuoy [97] pour les résidus des pôles de la fonction de Green calculés à l'énergie complexe d'une résonance<sup>7</sup>. Elle permet la détermination des paramètres du modèle découplé à partir des expressions MQDT de la matrice de diffusion et de l'opérateur déplacement.

<sup>7</sup>C'est-à-dire que les résidus calculés à l'énergie du pôle correspondent aux états de Siegert [118] de l'atome dans la zone d'énergie considérée, et que les positions des pôles correspondent aux énergies de Siegert. De même la diagonalisation IV.39 de  $H_{cc}$  faisait apparaître des vecteurs  $V_{ck}$  dépendant de l'énergie correspondant aux états de Kapur et Peierls [76, 97] du système, et que les valeurs propres  $\lambda_k$  correspondant à  $E - e_k(E)$  où  $e_k(E)$  est la valeur propre de Kapur et Peierls [76, 97] à l'énergie  $E$  (voir page IV.6.3.b).

### IV.4.2 Couplage entre les pôles de résonance et les continnum

A partir de l'expression III.99 de la matrice de diffusion physique en fonction des nombres quantiques effectifs  $\nu_c$  dans les voies fermées on peut calculer les résidus de la matrice de diffusion à l'énergie  $E_p$  d'un pôle en fonction des résidus IV.49 de  $H_{cc}^{-1}$ . On obtient

$$\text{Res}(S)|_{E_p} = -2i U_{oc} \text{Res}(H_{cc}^{-1})|_{E_p} U_{co} \quad (\text{IV.62})$$

$$= -2i U_{oc} \Omega_{cp} \Omega_{pc} U_{co}, \quad (\text{IV.63})$$

qui en comparant à l'équation II.109 conduit à définir les couplages d'un pôle  $p$  avec le continuum  $o$  par une relation préservant la symétrie entre les vecteurs propres à gauche et les vecteurs propres à droite [97]

$$\mathcal{V}_{po} = \frac{\Omega_{pc}}{\sqrt{\pi}} U_{co} \text{ et } \mathcal{V}_{op} = U_{oc} \frac{\Omega_{cp}}{\sqrt{\pi}}. \quad (\text{IV.64})$$

Lorsque l'on inclut le terme de phase coulombienne dans les couplages de façon à l'éliminer du comportement asymptotique des fonctions de Coulomb, il faut remplacer ces définitions par

$$\mathcal{V}_{po} = \frac{\Omega_{pc}}{\sqrt{\pi}} U_{co} e^{i\left(\arg[\ell_o+1-\frac{i}{k_o^p}]-\ell_o\frac{\pi}{2}\right)} \text{ et } \mathcal{V}_{op} = e^{i\left(\arg[\ell_o+1-\frac{i}{k_o^p}]-\ell_o\frac{\pi}{2}\right)} U_{oc} \frac{\Omega_{cp}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{IV.65})$$

où  $k_o^p = \sqrt{2(E_p - E_o)}$  est le nombre d'onde dans une voie ouverte associée au seuil d'énergie  $E_o$  calculé à l'énergie du pôle  $p$ .

Il faut remarquer que dans l'équation II.109 qui définit l'*opérateur de diffusion* apparaît une distribution de Dirac  $\delta(E - E')$  assurant la conservation de l'énergie au cours de la collision mais non présente dans l'équation III.99 qui définit la *matrice de diffusion*  $S$  entre les voies. L'identité des deux formulations s'obtient en utilisant la normalisation en énergie des fonctions  $f^+$ ,  $f^-$  et  $P_\nu$ . De plus, dans la présentation générale du lien entre les descriptions couplées et découplées du chapitre II, les continnum étaient choisis de façon à ne pas être couplés par le couplage  $\mathbf{V}$ , c'est-à-dire qu'il faudrait prendre comme base les continnum effectifs obtenus en diagonalisant [86]

$$(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1}. \quad (\text{IV.66})$$

La linéarité par rapport aux continnum des couplages IV.64 entre un pôle et des continnum nous permet de travailler directement avec les voies ouvertes<sup>8</sup>

$$|\varphi_o\rangle = \frac{-i}{2} \frac{\Phi_o}{r} [f_o^+ - f_o^- (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1}] \quad (\text{IV.67})$$

<sup>8</sup>Par rapport aux solutions de l'équation de Lippman-Schwinger pour le potentiel d'interaction à courte portées, qui sont de la forme III.71, l'indice  $o$  intervenant dans le couplage  $\mathcal{V}_{po}$  de l'équation IV.64 se rapporte à des continnum ayant subi une transformation similaire à III.73 dans un problème ne prenant en compte que les voies ouvertes.

sans perte de généralité.

### IV.4.3 Couplage dipolaire entre les états discrets et les pôles de résonance

Les expressions MQDT de l'opérateur déplacement des états  $|n\rangle$  font intervenir des paramètres MQDT variant peu avec l'énergie dans la zone concernée et le terme  $H_{cc}^{-1}$  dont les résidus aux pôles permettent d'obtenir le couplage entre les états discrets et les pôles de résonance.

#### IV.4.3.a Cas de l'excitation ICE

Les équations IV.35 et IV.49 donnent le résidu de l'opérateur déplacement au pôle  $E_p$

$$\text{Res}(\Sigma_{nm}(E))|_{E_p} = \frac{d_c^{n\dagger}}{\sqrt{\pi}\nu_n^{\frac{3}{2}}} \left[ \frac{\sin \pi(\nu_c^p - \nu_n)}{\varepsilon_c^p - \varepsilon_n} \frac{1}{\cos \pi\nu_c^p} \Omega_{cp} \Omega_{pc} \frac{1}{\cos \pi\nu_c^p} \frac{\sin \pi(\nu_c^p - \nu_m)}{\varepsilon_c^p - \varepsilon_m} \right] \frac{d_c^m}{\sqrt{\pi}\nu_m^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{IV.68})$$

avec  $\varepsilon_c^p = E_p - E_c$  l'énergie complexe du pôle par rapport au seuil  $E_c$  de la voie  $c$  et  $\nu_c^p = \sqrt{\frac{1}{-2\varepsilon_c^p}}$  le nombre quantique effectif complexe dans la voie fermée  $c$  à cette énergie, et la définition IV.61 des grandeurs  $\Omega_{cp}$  et  $\Omega_{pc}$ .

À partir de l'équation II.97, on en déduit les couplages dipolaires dans le modèle « découplé » d'un état discret  $|n\rangle$  avec le pôle  $p$  sous la forme

$$\mathcal{D}_{pn} = \Omega_{pc} \frac{1}{\cos \pi\nu_c^p} \frac{\sin \pi(\nu_c^p - \nu_n)}{\varepsilon_c^p - \varepsilon_n} \frac{d_c^n}{\sqrt{\pi}\nu_n^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{IV.69})$$

et

$$\mathcal{D}_{np} = \frac{d_c^{n\dagger}}{\sqrt{\pi}\nu_n^{\frac{3}{2}}} \frac{\sin \pi(\nu_c^p - \nu_n)}{\varepsilon_c^p - \varepsilon_n} \frac{1}{\cos \pi\nu_c^p} \Omega_{cp} \quad (\text{IV.70})$$

dans le cas d'une excitation ICE.

#### IV.4.3.b Cas de l'excitation d'un état profond

Pour l'excitation depuis un état profond l'équation IV.37 conduit à définir les couplages dipolaires d'un état discret  $|n\rangle$  avec le pôle  $p$  sous la forme

$$\mathcal{D}_{np} = \sqrt{\pi} \mathcal{D}_c^{nt} \Omega_{cp} \quad (\text{IV.71})$$

et

$$\mathcal{D}_{pn} = \sqrt{\pi} \Omega_{pc} \mathcal{D}_c^n. \quad (\text{IV.72})$$



#### IV.4.4 États associés aux pôles de résonance

À partir des expressions MQDT, on peut associer une fonction d'onde à chaque pôle de résonance. Cette fonction d'onde que nous appellerons « *états de résonance* » est liée aux états de Siegert que nous discuterons plus en détail dans la section § IV.6. Les états de Siegert sont les solutions de l'équation de Schrödinger vérifiant les *conditions asymptotiques de Siegert*, c'est-à-dire une fonction d'onde décroissante dans les voies fermées et purement en onde sortante dans les voies ouvertes. Les états de résonance sont définis de la même façon en négligeant la variation en énergie des paramètres MQDT.

##### IV.4.4.a Fonction d'onde associée à un pôle de résonance

La fonction d'onde à l'extérieur du volume de réaction s'écrit comme une combinaison linéaire III.89 des solutions lentement variable en énergie III.85 et III.86 de l'équation de Schrödinger en représentation  $\kappa$ . Lorsqu'on impose des conditions asymptotiques de Siegert à cette fonction d'onde l'équation traduisant le fait que la composante de la fonction d'onde dans les voies ouvertes est purement en onde sortante s'écrit

$$B_{oo} = 0, \quad (\text{IV.73})$$

alors que le comportement décroissant dans les voies fermées se traduit par l'équation III.90 comme cela était le cas avec les conditions asymptotiques des états de diffusion physiques dans la section III.5.2.a. Il en résulte que la fonction d'onde s'écrit

$$\Psi^p = \sum_{j \in c} \Psi_c^\kappa B_{cp}, \quad (\text{IV.74})$$

avec

$$(\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc}) B_{cp} = 0. \quad (\text{IV.75})$$

L'équation IV.75 n'a de solution que pour les valeurs complexes  $E_p$  de l'énergie des pôles pour lesquelles  $H_{cc}(E)$  a une valeur propre nulle. À l'énergie  $E_p$  d'un pôle  $p$ , le vecteur  $V_{cp}$  associé à la valeur propre nulle de  $H_{cc}(E_p)$  est solution de l'équation IV.75. On a donc  $B_{cp} = \mathcal{N}_p V_{cp}$ , où  $\mathcal{N}_p$  est un facteur de normalisation. La fonction d'onde associée à un pôle de résonance  $p$  s'écrit

$$\Psi^p = \mathcal{N}_p \Psi_c^\kappa V_{cp} = \mathcal{N}_p \left[ \frac{\phi_c(\Omega)}{r} (f_c^p(r) - g_c^p(r) \kappa_{cc}) - \sqrt{2} \frac{\phi_o(\Omega)}{r} f_o^{+p}(r) U_{oc} \right] V_{cp}, \quad (\text{IV.76})$$

où les fonctions de Coulomb  $f_c^p$ ,  $g_c^p$  et  $f_o^{+p}$  sont calculées à l'énergie complexe  $E_p$ . En utilisant la relation

$$[\tan \pi \nu_c^p + \kappa_{cc}] V_{cp} = 0, \quad (\text{IV.77})$$

et la définition III.95 de la fonction de Coulomb exponentiellement décroissante  $P_{\nu_c^p}(r)$  calculée à l'énergie  $E_p$ , c'est-à-dire du prolongement analytique de la fonction de Whittaker à l'énergie  $E_p$ . Finalement la fonction d'onde associée au pôle de résonance  $p$  s'écrit

$$\Psi^p = \mathcal{N}_p \Psi_c^* V_{cp} = \mathcal{N}_p \left[ \frac{\phi_c(\Omega)}{r} P_{\nu_c^p}(r) \frac{\nu_c^{p3/2}}{\cos \pi \nu_c^p} - \sqrt{2} \frac{\phi_o(\Omega)}{r} f_o^{+p}(r) U_{oc} \right] V_{cp}. \quad (\text{IV.78})$$

#### IV.4.4.b Normalisation

La divergence de  $f_o^{+p}(r)$  exclu que l'on puisse normaliser  $\Psi^p$  au sens usuel. En ne conservant pour la normalisation que la partie fermée de la fonction d'onde  $\Psi^p$  et en négligeant la contribution de la zone de réaction, on obtient

$$\int_{r_o}^{+\infty} \sum_{i \in c} (\phi_i |\Psi^p|^2) dr = \sum_i \frac{\nu_i^{p3}}{\cos^2 \pi \nu_i^p} V_{ip}^2 = \mathcal{N}_p^{-2}. \quad (\text{IV.79})$$

L'équation IV.50 permet d'écrire le facteur de normalisation sous la forme  $\mathcal{N}_p = \sqrt{\pi f_p}$ , ce qui conduit à l'expression

$$\Psi^p = \frac{\phi_c(\Omega)}{r} P_{\nu_c^p}(r) W_{cp} - \sqrt{2\pi} \frac{\phi_o(\Omega)}{r} f_o^{+p}(r) \mathcal{V}_{op} \quad (\text{IV.80})$$

de la fonction d'onde associée à un pôle de résonance avec le coefficient

$$W_{cp} = \frac{\nu_c^{p3/2}}{\cos \pi \nu_c^p} V_{cp} \sqrt{\pi f_p} \quad (\text{IV.81})$$

donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p$  dans les voies fermées  $c$ . Lorsque toutes les voies sont fermées les expressions précédentes sont toujours valables, mais les énergie  $E_p$  sont réelles et correspondent aux positions des états de Rydberg discrets. L'équation IV.81 correspond alors à la normalisation usuelle des états discrets [6, |S II.D.2].

#### IV.4.4.c Orthogonalité

En écrivant l'équation IV.77 pour deux pôles  $p$  et  $q$ , on obtient les équations

$$[\tan \pi \nu_c^p + \kappa_{cc}] V_{cp} = 0 \quad (\text{IV.82})$$

et

$$[\tan \pi \nu_c^q + \kappa_{cc}] V_{cq} = 0. \quad (\text{IV.83})$$

En effectuant le produit à gauche des équations précédentes avec respectivement les vecteurs  $V_{qc} = (V_{cq})^t$  et  $V_{pc} = (V_{cp})^t$  et en utilisant la relation

$$V_{qc} \kappa_{cc} V_{cp} = V_{pc} \kappa_{cc} V_{cq} \quad (\text{IV.84})$$

découlant<sup>9</sup> du caractère complexe symétrique de la matrice  $\kappa_{cc}$ , on obtient

$$V_{qc} \tan \pi \nu_c^p V_{cp} - V_{pc} \tan \pi \nu_c^q V_{cq} = 0. \quad (\text{IV.85})$$

La matrice  $\tan \pi \nu_c^q$  étant diagonale donc symétrique, cette équation se réécrit

$$V_{qc} \frac{1}{\cos \pi \nu_c^q} \sin \pi (\nu_c^p - \nu_c^q) \frac{1}{\cos \pi \nu_c^p} V_{cp} = 0. \quad (\text{IV.86})$$

Comme pour toute voie fermée  $i \in c$  on a  $E_p - E_q = \epsilon_i^p - \epsilon_i^q$ , où  $\epsilon_i^p$  est l'énergie du pôle  $p$  rapportée au seuil  $i$ , on obtient la relation

$$\sum_i W_{iq} \frac{\sin \pi (\nu_i^p - \nu_i^q)}{\pi \nu_i^{p\frac{3}{2}} \nu_i^{q\frac{3}{2}} (\epsilon_i^p - \epsilon_i^q)} W_{ip} = 0 \quad (\text{IV.87})$$

où le terme du milieu correspond à l'intégrale de recouvrement

$$\int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_i^p}(r) P_{\nu_i^q}(r), \quad (\text{IV.88})$$

c'est-à-dire à l'équation III.124 avec des énergies complexes. On a donc une orthogonalité des états de résonance au sens de l'orthogonalité dans les voies fermées seulement.

## IV.5 Développement sur les pôles et développement de Mittag-Leffler des grandeurs spectroscopiques

Pour pouvoir déterminer l'évolution temporelle des états  $|n\rangle$  et des continus on doit étudier l'évolution de tous les pôles  $p$ . Ces pôles étant obtenus dans la description découplée par diagonalisation de l'hamiltonien effectif, il y en a autant qu'il y a d'états  $|j\rangle$  dans le modèle découplé, c'est-à-dire une infinité pour un atome neutre. Dans la pratique on est obligé de tronquer les équations d'évolution à un nombre fini de pôles, il faut alors s'assurer que les développements tronqués des grandeurs spectroscopiques sur les pôles ont bien convergé pour le nombre restreint de pôles introduits dans le voisinage de l'énergie  $E_g + \omega_1$ .

### IV.5.1 Définitions des développements

On appelle « *développement sur les pôles* » d'une grandeur spectroscopique  $A(E)$  la quantité

$$\sum_p \frac{\text{Res}[A]_{E_p}}{E - E_p}. \quad (\text{IV.89})$$

---

<sup>9</sup>On utilise ici explicitement le fait que ce soit la **même matrice**  $\kappa_{cc}$  qui intervient dans les équations IV.82 et IV.83, c'est-à-dire l'indépendance en énergie des paramètres MQDT. Il en résulte que la propriété d'orthogonalité pour la partie fermée des fonctions d'ondes associées aux pôles de résonance que l'on déduit, valable pour les états de résonance, ne l'est pas en général pour les états de Siegert.

Dans la cas où la convergence avec le nombre de pôles d'un développement sur les pôles est lente, on peut constater que si la contribution des pôles situés loin de l'énergie moyenne  $E_g + \omega_1$  à laquelle on excite l'atome n'est pas forcément négligeable, en revanche elle varie lentement avec l'énergie au voisinage de  $E_g + \omega_1$ . On peut alors accélérer la convergence dans ce voisinage en ajoutant une constante au développement de façon à avoir l'égalité du développement et de la valeur exacte à l'énergie moyenne  $E_g + \omega_1$ , c'est-à-dire que l'on utilise un « *développement de Mittag-Leffler* » [107, §4.3], [24]

$$A(E_g + \omega_1) + \sum_p \left[ \frac{\text{Res}[A]_{E_p}}{E - E_p} - \frac{\text{Res}[A]_{E_p}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right], \quad (\text{IV.90})$$

à l'énergie  $E_g + \omega_1$ .

Lorsque le développement sur les pôles converge quand le nombre de pôles introduits dans le développement tend vers l'infini, le développement de Mittag-Leffler revient à prendre la valeur en  $E_g + \omega_1$  pour la contribution des pôles exclus du développement. Nous verrons IV.5.5 que cette procédure revient à supposer que pour ces pôles lointains l'évolution des amplitudes de population suit adiabatiquement l'amplitude de population de l'état  $|g\rangle$ .

Nous allons étudier la convergence en fonction du nombre de pôles introduits dans les développements sur les pôles des grandeurs spectroscopiques (l'opérateur déplacement et les dipôles) intervenant dans l'excitation ICE<sup>10</sup> de l'états  $4s14s\ ^1S_0$  du calcium par une impulsion laser centrée sur la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$ , la fréquence de Rabi de la transition ionique étant  $1\text{ cm}^{-1}$  et l'énergie moyenne de l'excitation  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$  au dessus de l'énergie de l'état fondamental. Comme l'ont montré Aymar et Telmini [8], les états très excités de la série de Rydberg  $4sns$  du calcium peuvent être traités comme des états purs, l'état initial  $4s14s\ ^1S_0$  s'écrit sous la forme

$$\langle \Omega, r \mid 4s14s\ ^1S_0 \rangle = \frac{\Phi_{4sns\ ^1S_0}(\Omega)}{r} P_{\nu_{4s14s\ ^1S_0}}(r). \quad (\text{IV.91})$$

Pour décrire les continus on utilise le couplage  $Q\ell$  défini dans la section III.6.2.b dans lequel le spin de l'électron externe est couplé au moment cinétique total du cœur pour donner un état de moment cinétique  $Q$ . Les continus mis en jeu seront précisés dans l'étude des développements des dipôles.

---

<sup>10</sup>Pour la photoionisation d'un état profond, la partie correspondant à l'excitation directe des continus est lentement variable avec l'énergie. En négligeant cette variation on peut appliquer les développements de Mittag-Leffler aux grandeurs spectroscopiques que sont l'opérateur déplacement IV.37 et les dipôles III.128. Dans ce manuscrit nous ne nous sommes pas intéressés à la situation où l'on ionise un état profond dans une zone d'énergie présentant des résonances fines.

## IV.5.2 Pôles et densité d'états

On applique aux niveaux  $J = 1^o$  de l'atome de calcium la méthode de détermination des positions des pôles présentée dans la section IV.3.2, pour cela on calcule l'intégrale IV.53 par intégration numérique<sup>11</sup> sur 60 000 points dans la zone délimitée par le contour rectangulaire dans le plan complexe entre 73 730,0 et 74 096,0  $\text{cm}^{-1}$  pour les parties réelles et jusqu'à  $-60,0 \text{ cm}^{-1}$  pour les parties imaginaires, on trouve alors 18 pôles dans cette zone. En découpant la zone en sous-contours on identifie des contours ne contenant qu'un seul pôle dont on détermine la position dans le plan complexe en calculant numériquement l'intégrale IV.54. On détermine ainsi la position  $\text{Re}[ E_p ]$  et la demi-largeur  $-\text{Im}[ E_p ] = \frac{\Gamma_p}{2}$  des résonances  $J = 1^o$  présentes dans cette zone d'énergie. Ces résultats sont donnés dans le tableau IV.1.

En étudiant les vecteurs  $W_{cp}$  (voir eq.IV.81) donnant le poids de la fonction d'onde IV.80 du pôle  $p$  dans les voies fermées  $c$ , on peut identifier les différents pôles en fonction de leur composantes dans les voies fermées  $4p_{-s}$ ,  $4p_{+s}$ ,  $4p_{-d_-}$ ,  $4p_{+d_-}$  et  $4p_{+d_+}$  en couplage  $jj$ , où les indices  $+$  et  $-$  désignent respectivement le moment cinétique total du cœur  $j_c = \frac{3}{2}$  et  $j_c = \frac{1}{2}$  pour les états  $p$  et  $j_c = \frac{5}{2}$  et  $j_c = \frac{3}{2}$  pour les états  $d$ . Pour les séries ainsi identifiées on peut vérifier la régularité de la variation des nombres quantiques  $\nu_{4p_-}$  et  $\nu_{4p_+}$  le long de la séquence. Les identifications sont indiquées dans le tableau IV.1; les résonances faisant apparaître un mélange fort de voies fermées sont indiqués par une étoile. Les vecteurs  $W_{cp}$  associés à ces pôles sont donnés dans la section § I.1 de l'annexe I. L'identification en couplage  $LS$  est effectuée en recouplant les vecteurs  $W_{cp}$  pour chaque pôle par la matrice de recouplage  $jj - LS$ .

À partir des positions des pôles on peut comparer la densité d'états discrets calculée par la formule MQDT III.105 et le développement sur un nombre restreint de pôles qui s'écrit d'après IV.52 et l'équation II.118 sous la forme

$$d_s(E) = \sum_p \frac{\frac{\Gamma_p}{2\pi}}{(E - \text{Re}[ E_p ])^2 + \left(\frac{\Gamma_p}{2}\right)^2} \quad (\text{IV.92})$$

d'une somme sur les pôles  $p$  de Lorentziennes centrées aux positions  $\text{Re}[ E_p ]$  et de largeur à mi-hauteur  $\Gamma_p$ . Sur la figure IV.1 on observe que la somme sur 18 pôles converge bien vers le résultat MQDT calculé en prenant des paramètres MQDT constants en énergie dans la zone d'énergie concernée. Aux bords de la zone l'absence des pôles ayant une partie réelle inférieure à 73 730,0  $\text{cm}^{-1}$  ou supérieure à 74 096,0  $\text{cm}^{-1}$  dans le développement se manifeste. Les pôles présents dans la zone d'énergie ont donc tous été pris en compte. La convergence locale du développement de la densité d'états en fonction du nombre fini de pôles est visible

<sup>11</sup>On utilise une formule de Bode d'ordre 7 [1, page 886, eq. 25.4.16].

Pôles	$\text{Re}[ E_p ]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\Gamma_p}{2} = -\text{Im}[ E_p ]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	identification $jj$	identification $LS$
1	73 731, 93	10, 64	$p_+13s^*$	$p13s^1P^*$
2	73 766, 62	28, 95	$p_-13d_-^*$	$p13d^1P$
3	73 799, 20	4, 99	$p_-15s$	$p15s^3P^*$
4	73 835, 57	18, 88	$p_+12d_-$	$p12d^3D^*$
5	73 851, 24	17, 59	$p_-14d_-^*$	$p14d^3P^*$
6	73 878, 96	14, 63	$p_+14s^*$	$p14s^1P^*$
7	73 899, 34	3, 22	$p_-16s^*$	$p16s^3P$
8	73 906, 53	25, 34	$p_+12d_+^*$	$p12d^1P^*$
9	73 948, 39	9, 92	$p_-15d$	$p15d^3D$
10	73 975, 71	16, 82	$p_+13d_-$	$p13d^3P$
11	73 976, 89	3, 17	$p_-17s$	$p17s^3P^*$
12	74 001, 49	17, 94	$p_+13d_+$	$p13d^1P$
13	74 016, 62	4, 48	$p_+15s^*$	$p15s^1P^*$
14	74 035, 66	19, 40	$p_-16d_-^*$	$p16d^3D^*$
15	74 042, 74	3, 05	$p_-18s$	$p18s^3P$
16	74 073, 61	5, 65	$p_-17d_-$	$p17d^1P$
17	74 085, 49	13, 62	$p_+14d_-$	$p14d^3D$
18	74 094, 86	2, 70	$p_-19s$	$p19s^3P$

TAB. IV.1 – Positions et largeurs des résonances  $J = 1^o$  dans le plan complexe des énergies entre 73 730,0 et 74 096,0  $\text{cm}^{-1}$  pour l'atome de calcium. Les pôles sont identifiés en fonction de leur composante majoritaire sur les voies fermées aussi bien en couplage  $jj$  qu'en couplage  $LS$ , excepté pour le pôle 8 qui est classifié  $p_+12d_+^*$  en couplage  $jj$  bien que sa composante majoritaire soit sur l'état  $4p_+14s$ . Ce choix est cohérent avec l'identification en couplage  $LS$  et avec le fait de classifier  $p_+14s$  le pôle 6 pour lequel la composante sur la voie  $p_+ns$  domine légèrement plus celle des autres voies que pour le pôle 8.

en comparant les développements de 2 à 5 pôles autour de la résonance fine à  $73\,899,34\text{ cm}^{-1}$ , on constate ainsi qu'il est nécessaire de tenir compte de pôles éloignés de bien plus que leur largeur pour reproduire la densité d'états et que plusieurs autres résonances se manifestent aux voisinage de la résonance fine à  $73\,899,34\text{ cm}^{-1}$  qui ne peut être considérée comme isolée.

### Densité d'etats

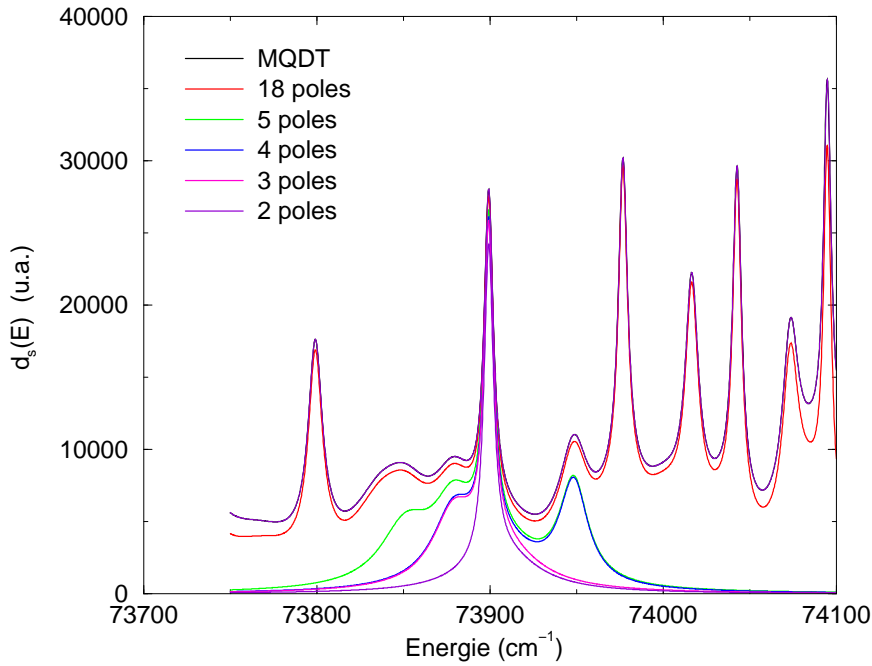


FIG. IV.1 – Densité d'états en unité atomique déterminée par la MQDT (eq. III.105) et par développements sur un nombre fini de pôles. Le développement sur deux pôles correspond aux contributions des résonances à  $73\,906,53\text{ cm}^{-1}$  et à  $73\,899,34\text{ cm}^{-1}$ , auquel on ajoute la contribution de la résonance à  $73\,878,96$  pour 3 pôles, puis la résonance à  $73\,948,39\text{ cm}^{-1}$  pour 4 pôles et la résonance à  $73\,851,24\text{ cm}^{-1}$  pour 5 pôles.

Les paramètres  $\mathcal{D}_{pg}$  et  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  intervenant dans la description découplée de la dynamique et dans les développements des sections suivantes sont calculés à partir des données de l'annexe I.1 et des formules IV.69 et IV.64.

### IV.5.3 Opérateur déplacement $\Sigma(z)$

L'existence d'une description découplée de l'atome et l'hypothèse selon laquelle l'impulsion lumineuse ne couple les états  $|n\rangle$  qu'aux seuls états discrets  $|j\rangle$  par excitation ICE implique la convergence du développement de l'opérateur déplacement  $\Sigma(z)$  lorsque le nombre de pôles tend vers l'infini. La formule IV.35 de l'opérateur déplacement lorsqu'il n'y a qu'un seul état

initial  $|g\rangle = |4s14s\ ^1S_0\rangle$  devient

$$\begin{aligned} \Sigma_{gg}(E) = & \frac{d_c^{g\dagger}}{\sqrt{\pi\nu_g^{\frac{3}{2}}}} \left[ \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} \frac{1}{\cos \pi\nu_c} (\tan \pi\nu_c + \kappa_{cc})^{-1} \frac{1}{\cos \pi\nu_c} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} \right] \frac{d_c^g}{\sqrt{\pi\nu_g^{\frac{3}{2}}}} \\ & + \frac{d_c^{g\dagger} d_c^g}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} \left( 1 - \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\pi \nu_g^3 (\varepsilon_c - \varepsilon_g)} \frac{\cos \pi\nu_g}{\cos \pi\nu_c} \right), \end{aligned} \quad (\text{IV.93})$$

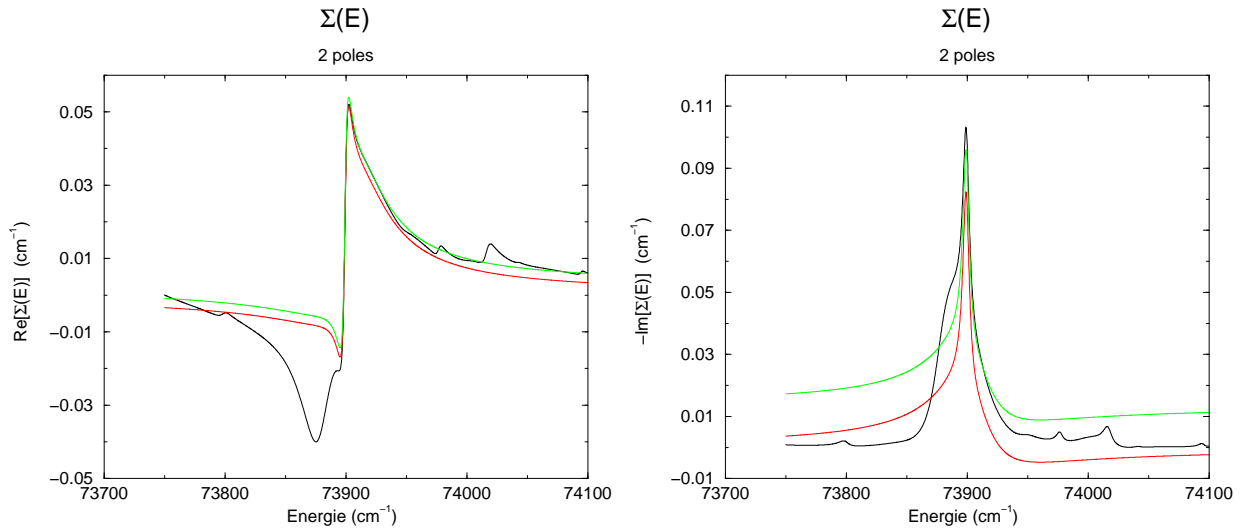
celle du développement sur les pôles s'écrit

$$\Sigma_{gg}(E) = \sum_p \frac{\mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg}}{E - E_p} \quad (\text{IV.94})$$

avec  $\mathcal{D}_{gp}$  et  $\mathcal{D}_{pg}$  donnés par les équations IV.70 et IV.69.

Sur les figures IV.2, IV.4, IV.3 et IV.5 on représente la partie réelle et la partie imaginaire de l'opérateur déplacement calculées par la MQDT (en noir), par un développement sur les pôles (en rouge) ou par un développement de Mittag-Leffler (en vert). Dans ces figures les développements sur un nombre fini de pôles correspondent respectivement à 2, 3, 4 et 18 pôles pour une fréquence de Rabi de la transition ionique de  $1\text{ cm}^{-1}$ , la partie réelle est le déplacement lumineux de l'état initial  $4s14s$  alors que la partie imaginaire est proportionnelle à la section efficace totale.

Sur la figure IV.2(a) on observe que la description par moins de trois pôles des résonances au voisinage de la résonance fine à  $73\,899,34\text{ cm}^{-1}$  est vouée à l'échec, il faudra au moins trois pôles pour décrire l'évolution du système.



(a) Partie réelle de  $\Sigma(z)$ .

(b) Partie imaginaire de  $\Sigma(z)$ .

FIG. IV.2 – Développement sur 2 pôles, avec la même légende que IV.5.

Les figures IV.3(a) et IV.4(a) montrent que les développements avec 3 ou 4 pôles suffisent à représenter de façon satisfaisante l'essentiel des caractéristiques du déplacement lumineux et de



la section efficace, la description précise des détails secondaires nécessitant l'introduction des pôles auxquels ils sont associés.

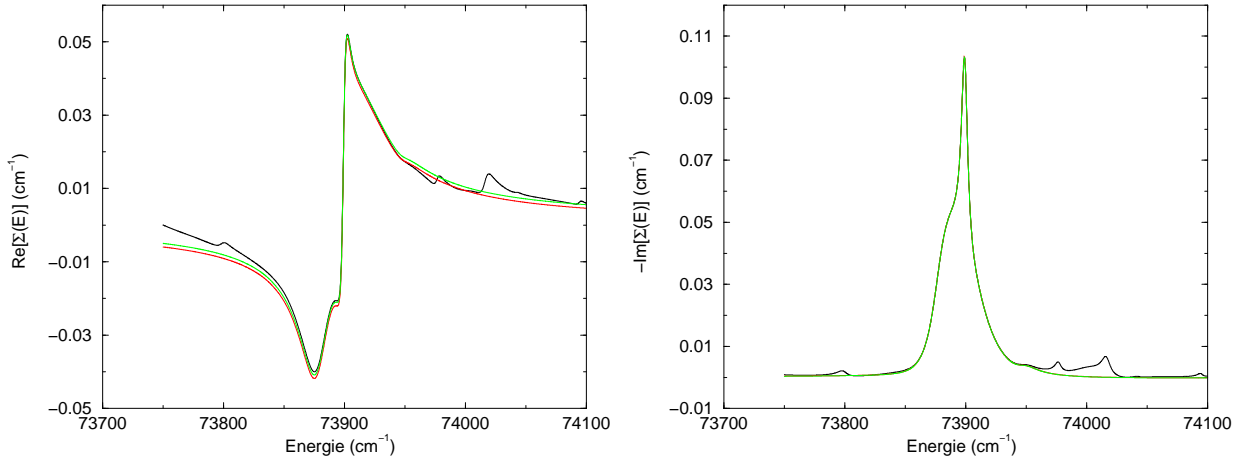
(a) Partie réelle de  $\Sigma(z)$ .(b) Partie imaginaire de  $\Sigma(z)$ .

FIG. IV.3 – Développement sur 4 pôles, avec la même légende que IV.5.

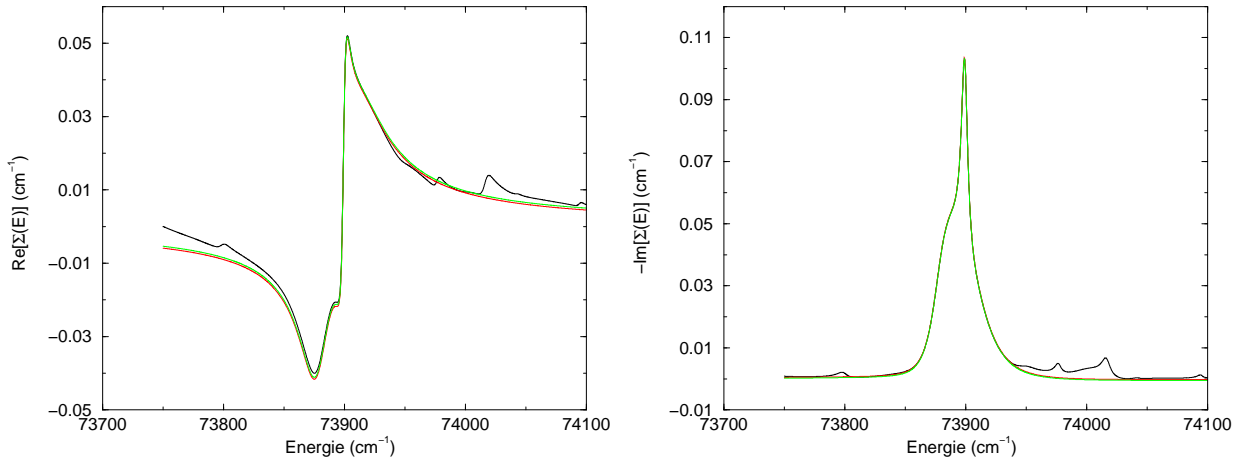
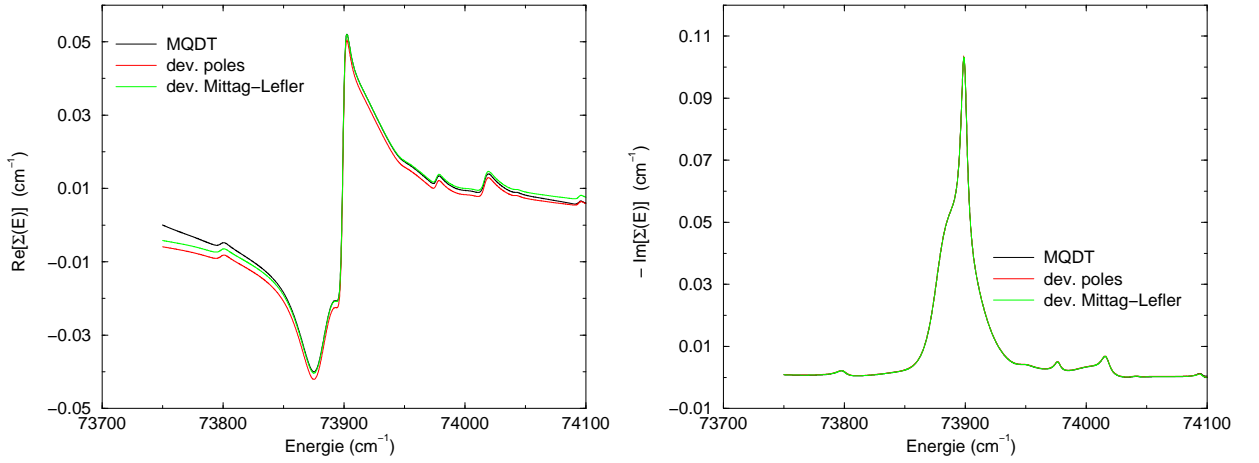
(a) Partie réelle de  $\Sigma(z)$ .(b) Partie imaginaire de  $\Sigma(z)$ .

FIG. IV.4 – Développement sur 3 pôles, avec la même légende que IV.5.

La figure IV.5(a) montre que le développement de Mittag-Leffler sur 18 pôles reproduit très bien l'opérateur déplacement sur  $100 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre de l'énergie moyenne de l'excitation, au delà de cette zone un léger décalage sur le déplacement lumineux provient de l'absence de variation en énergie de la contribution des pôles lointains. Le développement de Mittag Leffler ainsi que celui sur les pôles reproduisent très bien la partie imaginaire de l'opérateur déplacement, c'est-à-dire la section efficace totale. L'utilisation d'un nombre suffisant de pôles permet donc de reproduire l'opérateur déplacement à partir de son développement sur les

pôles comme cela était attendu pour une excitation ICE au cours de laquelle l'on n'excite pas directement les continums non-couplés.


 (a) Partie réelle de  $\Sigma(z)$ .

 (b) Partie imaginaire de  $\Sigma(z)$ .

FIG. IV.5 – Développement sur 18 pôles.

Il faut remarquer que seule la première ligne de l'équation IV.93 donnant l'opérateur déplacement dépend du terme  $H_{cc}^{-1}$  et par conséquent elle seule est prise en compte explicitement dans le développement sur les pôles. On peut réécrire l'expression de l'opérateur déplacement sous la forme

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{gg}(E) &= \frac{d_c^{g\dagger}}{\sqrt{\pi}\nu_g^{\frac{3}{2}}} \left[ \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} (\cos \pi\nu_c - \sin \pi\nu_c \kappa_{cc}) \right. \\
 &\times (\sin \pi\nu_c + \cos \pi\nu_c \kappa_{cc})^{-1} \left. \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} \right] \frac{d_c^g}{\sqrt{\pi}\nu_g^{\frac{3}{2}}} \\
 &+ \frac{d_c^{g\dagger} d_c^g}{\varepsilon_c - \varepsilon_g} \left( 1 - \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_g)}{\pi \nu_g^3 (\varepsilon_c - \varepsilon_g)} \cos \pi(\nu_c - \nu_g) \right), \quad (\text{IV.95})
 \end{aligned}$$

où le premier terme a les mêmes pôles que  $H_{cc}^{-1}$  et le second terme n'a plus de pôle. En comparant sur la figure IV.6 le développement avec 18 pôles et les expressions MQDT avec et sans ce second terme on voit que le développement sur les pôles converge vers l'expression MQDT de  $\Sigma_{gg}(E)$  contenant ces deux termes et est différent de l'expression MQDT du seul premier terme.

En fait le terme de la seconde ligne compense les divergences du premier pour les zéros de  $\cos \pi\nu_c$ , l'effet de ce second terme est ainsi complètement pris en compte dans le développement sur les pôles qui converge vers l'expression MQDT de  $\Sigma_{gg}(E)$  contenant ce terme lorsque le nombre de pôles pris en compte dans le développement tend vers l'infini.

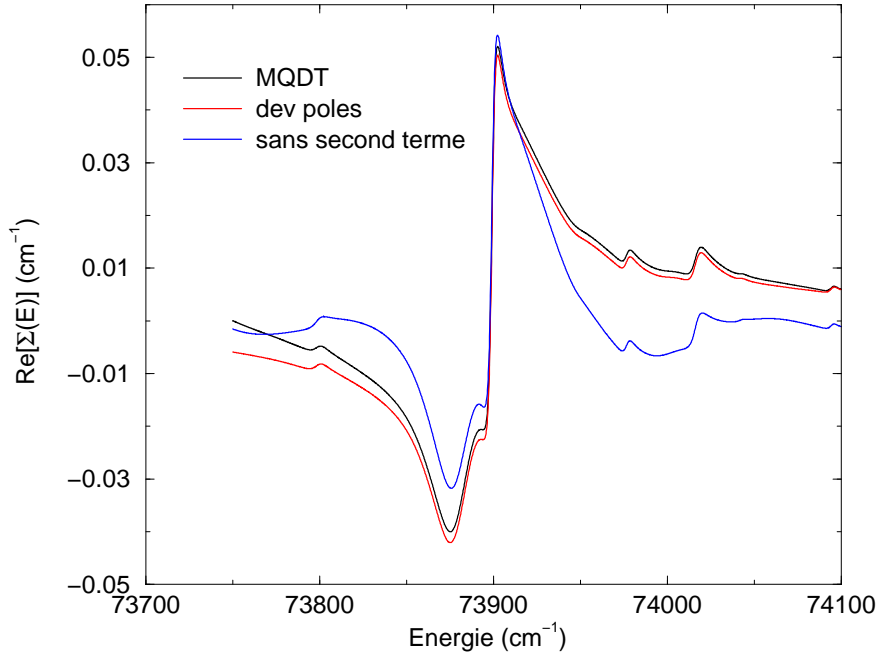


FIG. IV.6 – Comparaison du développement sur les 18 pôles du déplacement lumineux avec l'expression MQDT. Le second terme négligé correspond à celui de l'équation IV.95.

#### IV.5.4 Dipôles physiques $D_o^-(E)$

À partir de l'équation III.125 donnant l'expression MQDT du dipôle ICE entre un état de Rydberg et les continus physiques on peut calculer le résidu aux pôles de  $H_{cc}^{-1}$  et ainsi définir le développement sur les pôles du dipôle ICE entre un état  $|g\rangle$  et un continuum  $\alpha$  par la relation

$$\sum_p \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E - E_p}, \quad (\text{IV.96})$$

ainsi que le développement de Mittag-Leffler

$$D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1) + \sum_p \left( \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E - E_p} - \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right). \quad (\text{IV.97})$$

Comme on s'intéressera dans les chapitres VI et VII à des résultats de photoionisation résolus angulairement, on représente les dipôles ICE réduits III.140 entre l'état  $4s14s^1S_0$  et les continus  $|n_c \ell_c j_c Q \ell J M\rangle$  en couplage  $Q\ell$  définis dans la section III.6.2.b. Les laser utilisés sont polarisés linéairement  $q = 0$ , les seules voies couplées sont donc de moment cinétique total  $J = 1$  et de nombre quantique magnétique  $M = 0$ . Les voies ouvertes  $J = 1$   $M = 0$  entre les seuils 3d et 4p sont numérotées en accord avec le tableau IV.2 dans lequel on donne les valeurs des nombres quantiques les identifiant.

Les développements sur les pôles et les développements de Mittag-Leffler en unités atomiques des dipôles réduite  ${}^r D_1^-$  et  ${}^r D_2^-$  pour 12, 3, 4 et 18 pôles sont représentés respectivement sur

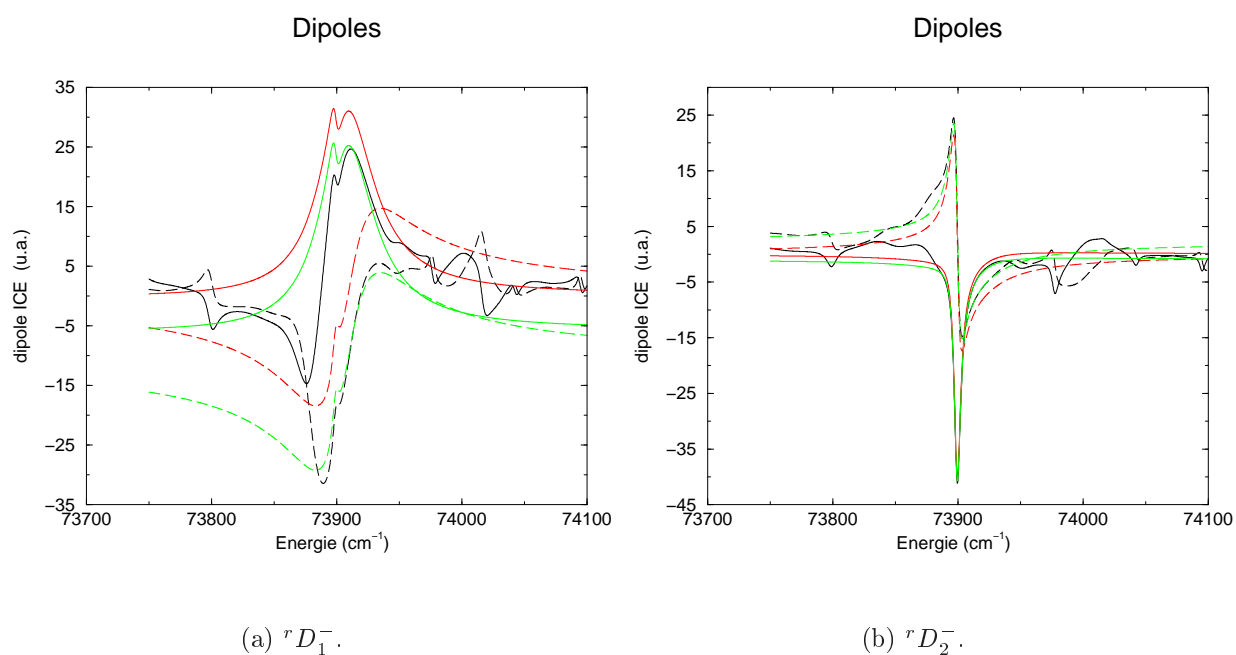


FIG. IV.7 – Développements des dipôles sur 2 pôles, avec la même légende que IV.10.

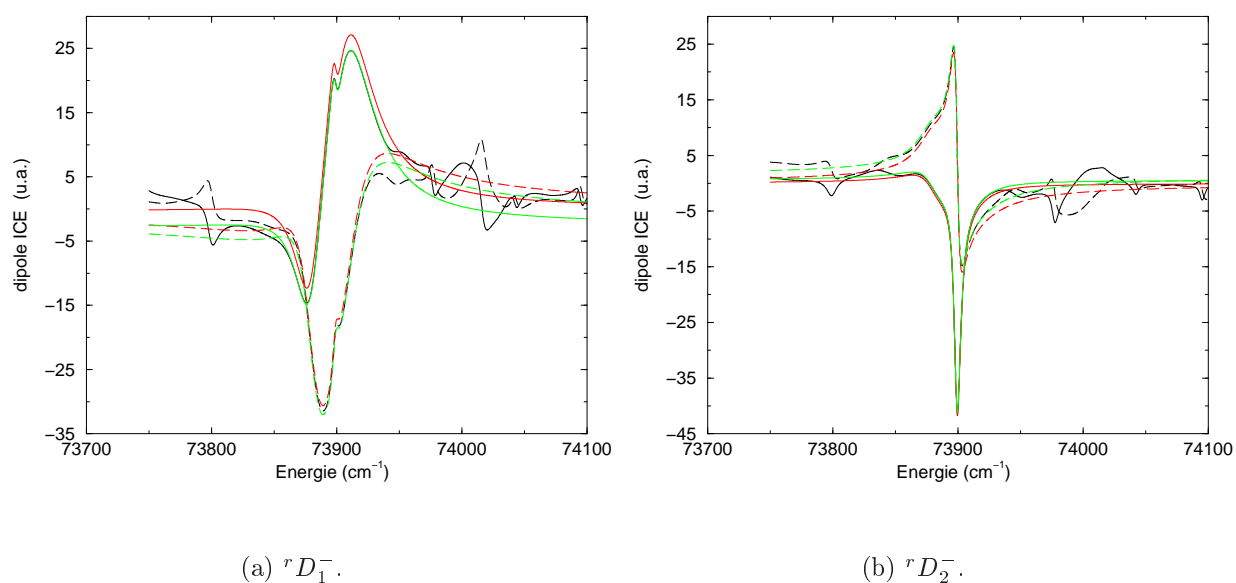


FIG. IV.8 – Développements des dipôles sur 3 pôles, avec la même légende que IV.10.

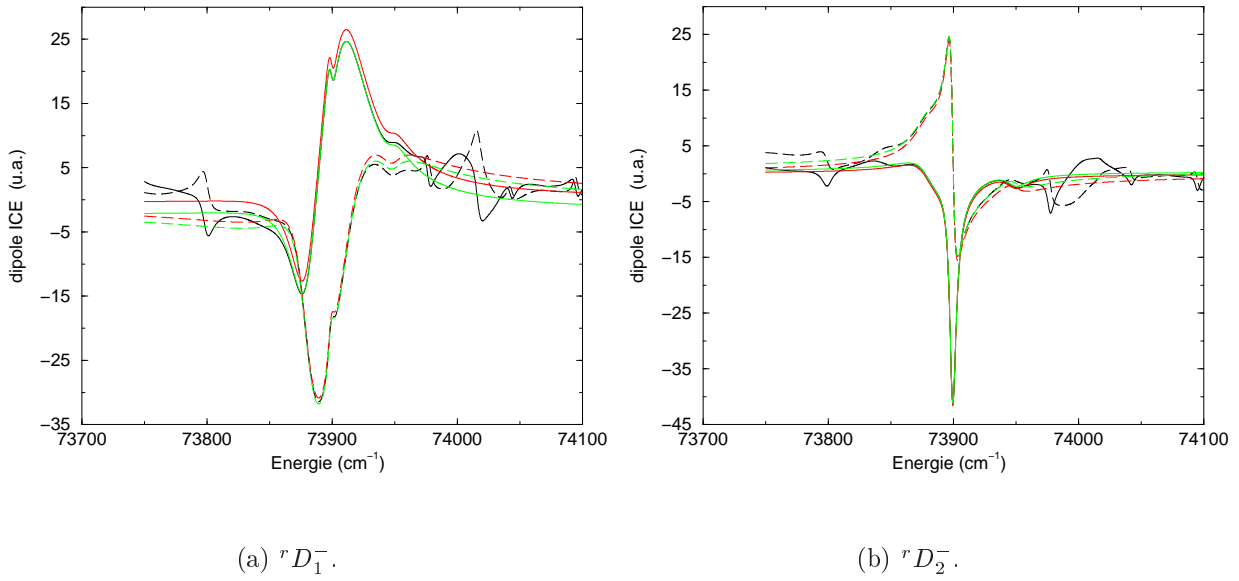


FIG. IV.9 – Développement des dipôles sur 4 pôles, avec la même légende que IV.10.

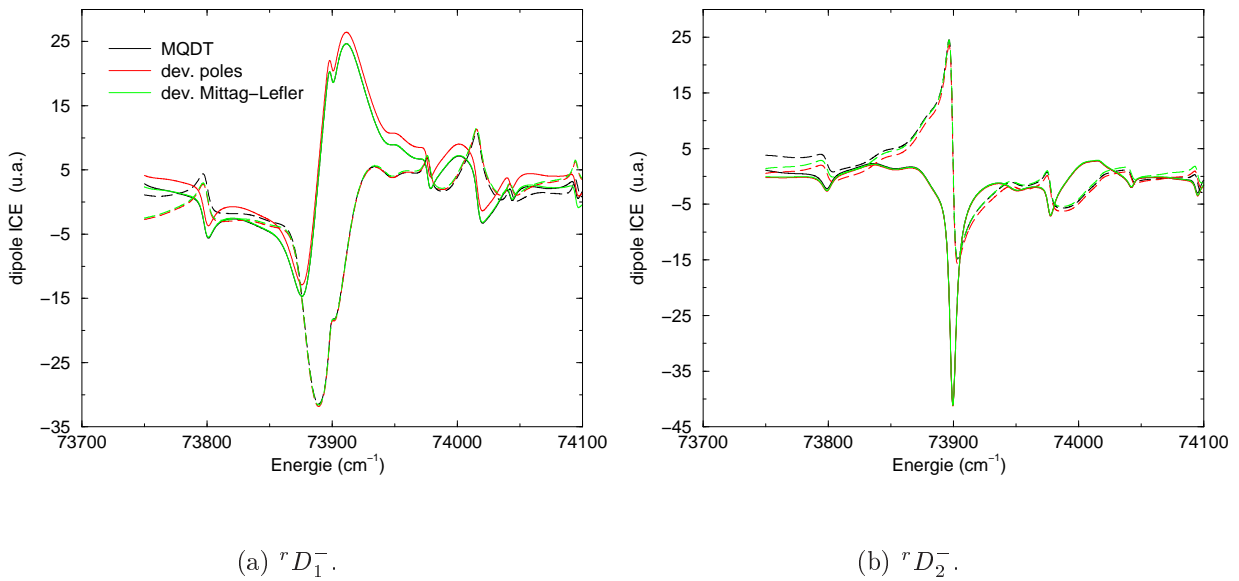


FIG. IV.10 – Développement des dipôles sur 18 pôles.

Numéro de voies	$\ell_c$	$j_c$	$Q$	$\ell$
1	s	$\frac{1}{2}$	0	p
2	s	$\frac{1}{2}$	1	p
3	d	$\frac{3}{2}$	1	p
4	d	$\frac{3}{2}$	2	p
5	d	$\frac{3}{2}$	2	f
6	d	$\frac{5}{2}$	2	p
7	d	$\frac{5}{2}$	2	f
8	d	$\frac{5}{2}$	3	f

 TAB. IV.2 – Voies ouvertes  $J = 1$  en couplage  $Q\ell$  entre les seuils 3d et 4p du calcium.

les figures IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10. On représente en trait plein les parties réelles et en tirets les parties imaginaires. Ces deux dipôles déterminent la photoionisation vers les continuum 4s, on obtient des résultats similaires pour les autres dipôles déterminant la photoionisation vers les continuums 3d.

On constate que le développement de Mittag-Leffler sur 18 pôles reproduit très bien les valeurs obtenues par une paramétrisation MQDT sur plus de  $100 \text{ cm}^{-1}$  autour de l'énergie moyenne de l'excitation, alors que la partie réelle du développement sur les pôles présente un léger décalage pour  ${}^rD_1^-$  de même que la partie imaginaire pour  ${}^rD_2^-$ . La divergence entre les développements de Mittag-Leffler et le résultat MQDT lorsque l'on s'éloigne de l'énergie moyenne s'explique comme pour l'opérateur déplacement par l'absence de variation avec l'énergie des contributions des pôles hors de la zone  $73\,730,0 \text{ cm}^{-1}$ — $74\,096,0 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire que dans le développement de Mittag-Leffler les pôles  $p_e$  qui sont exclus du développement contribuent aux dipôles par la valeur  $\frac{\mathcal{D}_{gp_e} \mathcal{D}_{p_e g}}{E_g + \omega_1 - E_{p_e}}$  calculée à l'énergie  $E_g + \omega_1$ . On pourrait améliorer ces résultats en prenant plus de pôles dans le développement.

Les figures IV.9 et IV.8 montrent les mêmes caractéristiques excepté le fait que le nombre de pôles étant plus petit, la zone de validité des développements se trouve restreinte à la structure centrale. Sur la figure IV.7 on constate comme pour l'opérateur déplacement que le développement nécessite au moins 3 pôles pour reproduire l'allure générale des dipôles.

### IV.5.5 Signification du développement de Mittag-Leffler des dipôles

Si on sépare l'infinité de pôles dont il faudrait tenir compte pour décrire complètement la dynamique du système en  $\mathcal{P}_1$  le sous ensemble des pôles réellement introduits dans le calcul et

$\mathcal{P}_2$  le sous ensemble des pôles exclus du calcul, on peut tenir compte de façon approchée de la contribution des pôles lointains appartenant à  $\mathcal{P}_2$  en supposant que ceux-ci suivent adiabatiquement l'évolution de l'état  $|g\rangle$ . On a alors

$$a_p(t) = \beta_p e^{-i(E_g + \omega_1)t} \quad (\text{IV.98})$$

avec  $\dot{\beta}_p = 0$ . L'équation IV.57b donne alors l'évolution de  $a_p(t)$  pour les pôles de  $\mathcal{P}_2$  sous la forme

$$a_p(t) = \frac{\mathcal{D}_{pg} \mathcal{E}(t) a_g(t)}{E_g + \omega_1 - E_p}. \quad (\text{IV.99})$$

Si on reporte dans IV.57a on obtient l'équation donnant l'évolution de  $a_g(t)$  sous la forme

$$i \dot{a}_g = \left( E_g + \omega_1 + \sum_{p \in \mathcal{P}_2} \frac{\mathcal{E}^*(t) \mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg} \mathcal{E}(t)}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) a_g(t) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \mathcal{D}_{gp} \mathcal{E}(t) a_p(t). \quad (\text{IV.100})$$

Comme le développement sur tous les pôles  $\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2$  de l'opérateur déplacement doit converger, on a la relation

$$\sum_{p \in \mathcal{P}_2} \frac{\mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} = \Sigma_{gg}(E_g + \omega_1) - \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p}. \quad (\text{IV.101})$$

Lorsque l'impulsion a une intensité constante au cours du temps on peut prendre la transformée de Laplace de l'équation IV.100 et des équations IV.57b pour les pôles de  $\mathcal{P}_1$  on obtient alors comme opérateur déplacement de l'état  $|g\rangle$

$$\Sigma_{gg}(z) = \Sigma_{gg}(E_g + \omega_1) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \left( \frac{\mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg}}{z - E_p} - \frac{\mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right), \quad (\text{IV.102})$$

c'est-à-dire le développement de Mittag-Leffler du déplacement lumineux  $\Sigma_{gg}(z)$  de l'état  $|g\rangle$  sur les pôles de  $\mathcal{P}_1$ .

De même si le développement sur les pôles du dipôle converge lorsque l'on inclut tous les pôles on a la relation

$$\sum_{p \in \mathcal{P}_2} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} = D_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega_1) - \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \quad (\text{IV.103})$$

qui permet de réécrire les équations IV.58 et IV.59 sous la forme

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) + \left( D_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega_1) - \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) \mathcal{E}(t) a_g(t) \quad (\text{IV.104})$$

et

$$\frac{dP_{\alpha}(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) + \left( D_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega_1) - \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) \mathcal{E}(t) a_g(t) \right|^2. \quad (\text{IV.105})$$

Effectuer le développement de Mittag-Leffler revient donc à tenir compte adiabatiquement des pôles exclus du développement. Il faut alors ajouter dans les équations d'évolution des termes correctifs qui prennent la forme de termes d'ionisation directe de l'état  $|g\rangle$  dans les équations d'évolution des continus et qui correspondent à l'ionisation via les pôles lointains. La procédure utilisée s'applique aussi au cas de la photoionisation d'un état profond lorsque l'on néglige la variation en énergie des termes d'ionisation directe qui entrent dans la partie constante du développement de Mittag-Leffler.

## IV.6 États de Siegert

Dans les calculs précédents correspondant à une situation où les paramètres MQDT varient peu avec l'énergie nous avons calculé les positions des pôles de  $H_{cc}^{-1}$  et les résidus des grandeurs physiques à partir des formules MQDT en négligeant la variation en énergie des paramètres MQDT. Cette hypothèse n'est pas fondamentalement nécessaire, mais elle permet simplement de ne calculer qu'une seule fois la matrice  $\kappa_{cc}$ , pour déterminer les pôles dans une région donnée du spectre. Si les paramètres MQDT variaient de façon appréciable dans la zone d'énergie étudiée, seule l'équation IV.46 ne serait pas valable, mais on pourrait toujours calculer les positions des pôles et les résidus par des intégrales de contour dans le plan complexe, à condition de calculer la matrice  $\kappa_{cc}$  pour chaque énergie complexe du contour d'intégration numérique.

Les paramètres MQDT sont obtenus en raccordant, sur la surface  $\Sigma_0$  du volume de réaction  $V_0$ , les développements en voie à l'extérieur de  $V_0$  des fonctions d'onde lentement variables en énergie aux solutions du problème à courte portée obtenues par un calcul de matrice R à l'intérieur du volume  $V_0$ . En réexprimant les paramètres MQDT en fonction des valeurs sur la surface de réaction  $\Sigma_0$  des fonctions de base du calcul de matrice R on peut écrire sous une forme matricielle toutes les formules donnant les grandeurs physiques<sup>12</sup> (les matrices se réfèrent aux fonctions de base du calcul de matrice R et non plus aux voies comme précédemment). La méthode de détermination des positions des pôles de  $H_{cc}^{-1}$  et des résidus des grandeurs physiques par intégrale de contour dans le plan complexe s'applique alors directement sur ces formules matricielles sans passer par l'intermédiaire des paramètres MQDT.

La formulation matricielle du calcul atomique dans le volume de réaction correspond à la formulation de Bloch [16] dans laquelle la résolution du problème atomique est équivalente à la construction de la fonction de Green dans le volume de réaction  $V_0$  associée à l'hamiltonien

<sup>12</sup>L'écriture sous une forme matricielle de la matrice R a été donnée par Robicheaux [105]. L'écriture sous une forme matricielle des grandeurs physiques a été introduite par Lecomte et *coll.* [87].



du système  $\mathbf{H}$  et satisfaisant sur  $\Sigma_0$  à des conditions déterminées. Bloch a montré que cette fonction de Green s'exprime comme l'inverse d'un opérateur égal à la somme de l'hamiltonien  $\mathbf{H}$  et d'un opérateur de « condition aux limites »  $\mathcal{L}$  qui présente en représentation  $\vec{r}$  une singularité similaire à celle d'une fonction de Dirac  $\delta(r - r_0)$ , comme cela est montré dans l'annexe E sur l'exemple d'un problème à une voie.

Nous présentons ici la formulation matricielle permettant de définir les pôles de résonance comme étant les valeurs propres d'un opérateur qui est la somme de l'hamiltonien et de l'opérateur de condition aux limites et de relier les pôles aux vecteurs propres de cet opérateur.

Pour manipuler commodément les expressions à l'intérieur du volume de réaction, on utilise les notations (eq. III.13–III.16) de la section § III.3.2. Dans un premier temps nous présentons l'expression sous la forme matricielle des paramètres MQDT avant de dériver directement les fonctions d'onde physiques sous la forme matricielle, puis nous montrerons que les pôles de résonance correspondent aux états de Siegert du système et nous donnerons les formules matricielles de leur couplage avec les états discrets et avec les voies ouvertes.

## IV.6.1 Expression matricielle des paramètres MQDT

### IV.6.1.a Écriture MQDT de $\Psi_j^\kappa(\Omega, r_0)$

On cherche à l'intérieur de  $V_0$  les  $N$  solutions de l'équation de Schrödinger dont le comportement à l'extérieur de  $V_0$  est celui des fonctions  $\Psi_j^\kappa$  (équations III.85 et III.86), c'est-à-dire qui contiennent des fonctions  $g_c$  et  $f_o^+$  dans toutes les voies respectivement fermées et ouvertes, et seulement la fonction  $f_j$  si  $j \in c$  ou  $f_j^-$  si  $j \in o$ . On introduit les matrices diagonales  $F$  et  $G$  décomposées en blocs construits sur les  $N_o + N_c$  voies fermées et ouvertes dont les éléments sont les valeurs des fonctions de Coulomb en  $r_0$

$$F = (f_c(r_0), f_o^-(r_0)) \text{ et } G = (g_c(r_0), f_o^+(r_0)), \quad (\text{IV.106})$$

ainsi que les matrices dérivées  $\dot{F}$  et  $\dot{G}$  dont les éléments sont

$$\dot{F} = \left( \dot{f}_c(r_0), \dot{f}_o^-(r_0) \right) \text{ et } \dot{G} = \left( \dot{g}_c(r_0), \dot{f}_o^+(r_0) \right). \quad (\text{IV.107})$$

Par la suite on notera  $F_j$  et  $G_j$  les éléments diagonaux des matrices  $F$  et  $G$ .

On peut alors écrire les composantes sur les voies en  $r = r_0$  des  $N$  solutions en représentation  $\kappa$  sous la forme matricielle

$$\Psi_{ij}^\kappa = \left\langle \frac{\Phi_i}{r} \mid \Psi_j^\kappa \right\rangle_\Sigma \quad (\text{IV.108})$$

ainsi que leurs dérivées radiales sur la surface du volume de réaction

$$\dot{\Psi}_{ij}^{\kappa} = \left\langle \frac{\Phi_i}{r} \left| \frac{1}{r} \frac{\partial(r \Psi_j^{\kappa})}{\partial r} \right. \right\rangle_{\Sigma}. \quad (\text{IV.109})$$

On a alors

$$\Psi^{\kappa} = F - G T \quad (\text{IV.110})$$

et

$$\dot{\Psi}^{\kappa} = \dot{F} - \dot{G} T, \quad (\text{IV.111})$$

avec la matrice

$$T = \left( \begin{array}{c|cc} \kappa_{cc} & & \\ \hline \sqrt{2}U_{oc} & i\sqrt{2}U_{co} & (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \end{array} \right) \quad (\text{IV.112})$$

définissant les paramètres MQDT dans la représentation  $\kappa$ .

#### IV.6.1.b Conditions vérifiées par $\Psi_j^{\kappa}$ sur la surface $\Sigma_0$

En inversant la matrice  $G$ , l'équation IV.110 permet d'écrire la matrice  $T$  sous la forme

$$T = -G^{-1} \Psi^{\kappa} + G^{-1} F, \quad (\text{IV.113})$$

en reportant cette expression dans IV.111 et en définissant la matrice diagonale

$$W = (W_c, W_o) \quad (\text{IV.114})$$

des wronskiens des fonctions de Coulomb  $W_o = W(f_o^+, f_o^-) = -\frac{2i}{\pi}$  et  $W_c = W(g_c, f_c) = \frac{2}{\pi}$ , les conditions sur la surface  $\Sigma_0$  que doivent satisfaire les solutions  $\Psi_j^{\kappa}$  s'écrivent<sup>13</sup>

$$\dot{\Psi}^{\kappa} - \dot{G} G^{-1} \Psi^{\kappa} = W G^{-1}. \quad (\text{IV.115})$$

On a ainsi à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger dans le volume de réaction vérifiant les conditions aux limites IV.115 dans lesquelles on a **éliminé les paramètres MQDT**. Une fois déterminées, ces solutions permettent d'obtenir les paramètres MQDT  $T_{ij}$  par l'équation IV.110.

<sup>13</sup>Avec le développement MQDT sur les voies à l'extérieur du volume de réaction, les conditions asymptotiques imposées aux fonctions  $\Psi_j^{\kappa}$  conduisent à des conditions sur la surface  $\Sigma_0$  dont il faut tenir compte dans le calcul de matrice R pour obtenir  $\Psi_j^{\kappa}$  dans  $V_0$ .

### IV.6.1.c Écriture matricielle de $\Psi_j^\kappa$

Avec la définition III.17 de l'opérateur de Bloch, on définit l'opérateur de condition aux limites [16]

$$\mathcal{L} = \mathbf{L} - \frac{1}{2} \sum_{i \in c} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) \frac{\dot{g}_i(r)}{g_i(r)} \left( \langle \Phi_i | - \frac{1}{2} \sum_{i \in o} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) \frac{\dot{f}_i^+(r)}{f_i^+(r)} \langle \Phi_i | \right). \quad (\text{IV.116})$$

Comme pour l'opérateur de Bloch, le caractère singulier de cet opérateur disparaît lorsque l'on calcule ses éléments de matrice dans le volume de réaction

$$\langle \varphi_k | \mathcal{L} | \varphi_n \rangle_V = \frac{1}{2} \sum_{i \in c, o} \langle \varphi_k | \frac{\Phi_i}{r} \rangle_\Sigma \left( \langle \frac{\Phi_i}{r} | \frac{1}{r} \frac{\partial(r\varphi_n)}{\partial r} \rangle_\Sigma - \frac{\dot{G}_i}{G_i} \langle \frac{\Phi_i}{r} | \varphi_n \rangle_\Sigma \right). \quad (\text{IV.117})$$

Les solutions  $\Psi_j^\kappa$  de l'équation de Schrödinger dans le volume de réaction doivent être solutions de

$$(E - \mathbf{H} - \mathcal{L}) \Psi_j^\kappa = -\mathcal{L} \Psi_j^\kappa. \quad (\text{IV.118})$$

Or compte tenu de la définition IV.116 de  $\mathcal{L}$  et de l'équation IV.115, on a

$$\mathcal{L} \Psi_j^\kappa = \frac{1}{2} \frac{\Phi_j}{r} \delta(r - r_0) \frac{W_j}{G_j}. \quad (\text{IV.119})$$

En décomposant ces solutions sur la base  $y_k$  du calcul de matrice R

$$\Psi_j^\kappa = \sum_k C_{kj}^\kappa y_k, \quad (\text{IV.120})$$

et en utilisant les relations IV.119 et III.16 on obtient le système déterminant les coefficients  $C_{kj}^\kappa$  sous la forme matricielle

$$\left( \Gamma + u \frac{\dot{G}}{G} u^\dagger \right) C^\kappa = -u \frac{W}{G} \quad (\text{IV.121})$$

avec la notation III.24 de l'opérateur  $\Gamma$  qui est hermitique sur l'espace des fonctions régulières à l'origine définies dans le volume de réaction [16] et les matrices  $C^\kappa$  et  $u$  de dimension  $n \times N$ .

Les valeurs propres de l'opérateurs  $\mathbf{H} + \mathcal{L}$  sont complexes dès qu'au moins une des voies est ouverte [16], on peut donc inverser l'opérateur

$$\Gamma' = \Gamma + u \frac{\dot{G}}{G} u^t \quad (\text{IV.122})$$

pour toute valeur réelle de l'énergie et en déduire les coefficients  $C_{kj}^\kappa$  par la relation

$$C^\kappa = -\Gamma'^{-1} u \frac{W}{G}. \quad (\text{IV.123})$$

#### IV.6.1.d Écriture matricielle des paramètres MQDT

On peut alors obtenir les paramètres MQDT au moyen de l'équation IV.110 donnant  $\Psi_j^\kappa$ . Pour cela il est commode de séparer dans la matrice  $u$  les colonnes provenant des voies ouvertes de celles provenant des voies fermées, on définit ainsi deux matrices  $u_o$  et  $u_c$  respectivement de dimension  $n \times N_o$  et  $n \times N_c$ .

Avec l'équation

$$\Psi_{ij}^\kappa = F_i \delta_{ij} - G_i T_{ij} = [u^t C^\kappa]_{ij} \quad (\text{IV.124})$$

on obtient alors les expressions matricielles des paramètres MQDT

$$\kappa_{cc} = \frac{f_c}{g_c} + \frac{1}{g_c} u_c^t \Gamma'^{-1} u_c \frac{1}{g_c} W_c, \quad (\text{IV.125})$$

$$U_{oc} = \frac{1}{\sqrt{2}} T_{oc} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{f_o^+} u_o^t \Gamma'^{-1} u_c \frac{1}{g_c} W_c, \quad (\text{IV.126})$$

$$U_{co} = \frac{-i}{\sqrt{2}} T_{oc} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \frac{1}{g_c} u_c^t \Gamma'^{-1} u_o \frac{1}{f_o^+} W_o, \quad (\text{IV.127})$$

et

$$(\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} = \frac{f_o^-}{f_o^+} + \frac{1}{f_o^+} u_o^t \Gamma'^{-1} u_o \frac{1}{f_o^+} W_o \quad (\text{IV.128})$$

où les fonctions de Coulomb sont toutes calculées en  $r_0$ , à l'énergie  $E$ . Les fonctions de Coulomb  $f$  et  $g$  qui apparaissent dans les expressions des paramètres MQDT sont lentement variables en énergie. Négliger la variation en énergie des paramètres MQDT revient à négliger celle des fonctions de Coulomb  $f$  et  $g$  en  $r_0$ . Notons enfin l'analogie entre les expressions obtenues pour les paramètres MQDT et celle de la matrice  $R$  [105],

$$R = -u^t \Gamma^{-1} u, \quad (\text{IV.129})$$

calculée en introduisant l'opérateur  $\mathbf{L}$  comme condition aux limites sur  $\Sigma_0$ .

#### IV.6.1.e Expression matricielle de $(H_{cc})^{-1}$

À partir des paramètres MQDT on peut exprimer toutes les grandeurs intervenant dans le calcul des pôles et dans l'expression des fonctions physiques. On peut d'abord écrire

$$\begin{aligned} \tan \pi \nu_c + \kappa_{cc} &= \frac{\sin \pi \nu_c}{\cos \pi \nu_c} + \frac{f_c}{g_c} + \frac{1}{g_c} u_c^t \Gamma'^{-1} u_c \frac{1}{g_c} W_c \\ &= \frac{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}}{g_c \cos \pi \nu_c} + \frac{1}{g_c} u_c^t \Gamma'^{-1} u_c \frac{1}{g_c} W_c. \end{aligned} \quad (\text{IV.130})$$

En utilisant la définition IV.122 de  $\Gamma'$  et la formule

$$(\mathbf{A} + \mathbf{V} \mathbf{B} \mathbf{W})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{V} (\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{V})^{-1} \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1} \quad (\text{IV.131})$$

valable pour deux matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  inversibles,  $\mathbf{V}$  et  $\mathbf{W}$  étant deux matrices rectangulaires quelconques, on a alors

$$(\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc})^{-1} = \frac{g_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.132})$$

$$-\frac{\cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t \left( \Gamma + \mathbf{u}_c \left( \frac{\dot{g}_c}{g_c} + \frac{W_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \frac{1}{g_c} \right) \mathbf{u}_c^t + \mathbf{u}_o \frac{\dot{f}_o^+}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t \right)^{-1} \mathbf{u}_c \frac{W_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}}.$$

Avec la relation  $W_c \cos \pi \nu_c = \nu_c^{\frac{3}{2}} W(g_c, P_{\nu_c})$  on peut écrire

$$\frac{\dot{g}_c}{g_c} + \frac{W_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \frac{1}{g_c} = \frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}}, \quad (\text{IV.133})$$

on obtient alors l'expression

$$(\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc})^{-1} = \frac{g_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.134})$$

$$- \frac{\cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t \left( \Gamma + \mathbf{u}_c \frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t + \mathbf{u}_o \frac{\dot{f}_o^+}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t \right)^{-1} \mathbf{u}_c \frac{W_c \cos \pi \nu_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}}$$

déterminant  $(\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc})^{-1}$  en fonction des fonctions de Coulomb et des valeurs des fonctions de base  $y_k$  sur la surface du volume de réaction.

On définit alors l'opérateur

$$\mathbf{\Gamma}'' = \mathbf{\Gamma} + \mathbf{u}_c \frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t + \mathbf{u}_o \frac{\dot{f}_o^+}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t, \quad (\text{IV.135})$$

les pôles de  $(\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc})^{-1}$  sont ceux de  $\mathbf{\Gamma}''^{-1}$ .

Notons que la variation en énergie de l'opérateur  $\mathbf{\Gamma}''$  est importante, elle est donnée (en plus de la variation affine de la matrice  $\mathbf{\Gamma}$ ) par la variation en énergie des facteurs  $\cos \pi \nu_c$  et  $\sin \pi \nu_c$  apparaissant dans l'expression de  $P_{\nu_c}$ .

#### IV.6.1.f Partie fermée des fonctions physiques

La partie fermée des fonctions physiques III.98 s'écrit

$$-\frac{\Phi_c}{r} P_{\nu_c}(r) \frac{\nu_c^{\frac{3}{2}}}{\cos \pi \nu_c} (U_{oc} (H_{cc})^{-1})^\dagger. \quad (\text{IV.136})$$

À partir des équations IV.135 et IV.126 donnant  $U_{oc}$  et  $H_{cc}^{-1}$  et en écrivant

$$\mathbf{u}_c \frac{W_c \cos \pi \nu_c}{g_c P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t = \mathbf{u}_c \frac{W(g_c, P_{\nu_c})}{g_c P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t = (\mathbf{\Gamma}'' - \mathbf{\Gamma}'), \quad (\text{IV.137})$$

on obtient

$$U_{oc} (\tan \pi \nu_c + \kappa_{cc})^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t \mathbf{\Gamma}''^{-1} \mathbf{u}_c \frac{\cos \pi \nu_c W_c}{\nu_c^{\frac{3}{2}} P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.138})$$

déterminant l'amplitude de la partie fermée

$$Z_{co} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{W_c}{P_{\nu_c}} u_c^t \mathbf{\Gamma}^{\dagger-1} u_o \frac{1}{f_o^-} \quad (\text{IV.139})$$

des fonctions physiques en fonction de la valeur des projections sur la surface  $\Sigma_0$  des fonctions de base du calcul de matrice R.

De la même façon, nous pourrions exprimer la matrice de diffusion physique et la partie ouverte de la fonction d'onde des états physiques à partir des paramètres MQDT, nous présenterons ces résultats dans la sous-section suivante où nous allons calculer directement les fonctions d'onde physiques sous forme matricielle en résolvant l'équation de Schrödinger dans  $V_0$  et en imposant aux fonctions recherchées de satisfaire sur la surface  $\Sigma_0$  les conditions aux limites vérifiées par les fonctions d'onde physiques  $\Psi_j^-$ .

## IV.6.2 Calcul direct des fonctions physiques

Imposer le comportement asymptotique des solutions de l'équation de Schrödinger revient à choisir des conditions aux limites sur la surface du volume de réaction. Au lieu d'imposer les conditions aux limites non-physiques vérifiées par les fonctions  $\Psi_j^k$  comme nous l'avons fait pour déterminer les paramètres MQDT, on peut imposer directement aux solutions de satisfaire aux conditions asymptotiques des fonctions physiques.

Les fonctions d'onde physiques  $\Psi_j^-$  ( $j \in o$ ) normées en onde sortante III.98 satisfont sur  $\Sigma_0$  les conditions aux limites

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \frac{\Phi_o}{r} | \dot{\Psi}_j^- \rangle_{\Sigma} - \frac{\dot{f}_o^-}{f_o^-} \langle \frac{\Phi_o}{r} | \Psi_j^- \rangle_{\Sigma} = \frac{i}{2\sqrt{2}} W_o, \\ \langle \frac{\Phi_c}{r} | \dot{\Psi}_j^- \rangle_{\Sigma} - \frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}} \langle \frac{\Phi_c}{r} | \Psi_j^- \rangle_{\Sigma} = 0, \end{array} \right. \quad (\text{IV.140})$$

du même type que celles données sous forme matricielle IV.110 pour les fonctions  $\Psi_j^k$ . L'opérateur de condition aux limites pour les fonctions physiques normalisées en onde sortante est donc défini par

$$\mathcal{L}_{\text{phys}} = \mathbf{L} - \frac{1}{2} \sum_{i \in c} | \Phi_i \rangle \delta(r-r_0) \frac{\dot{P}_{\nu_i}(r)}{P_{\nu_i}(r)} ( \Phi_i | - \frac{1}{2} \sum_{i \in o} | \Phi_i \rangle \delta(r-r_0) \frac{\dot{f}_i^-}{f_i^-} ( \Phi_i | . \quad (\text{IV.141})$$

Les fonctions d'onde physiques  $\Psi_j^-$  ( $j \in o$ ) à l'intérieur du volume de réaction sont solutions de l'équation

$$(E - \mathbf{H} - \mathcal{L}_{\text{phys}}) \Psi_j^- = -\mathcal{L}_{\text{phys}} \Psi_j^-, \quad (\text{IV.142})$$

avec

$$\mathcal{L}_{\text{phys}} \Psi_j^- = \frac{i}{2\sqrt{2}} \frac{\Phi_j}{r_o} \delta(r-r_0) \frac{W_j}{f_j^-}. \quad (\text{IV.143})$$

L'opérateur  $\Gamma''$  (eq. IV.135) est défini sous la forme opératorielle par la relation

$$\Gamma'' = 2 (E - \mathbf{H} - \mathcal{L}_{\text{phys}}^\dagger). \quad (\text{IV.144})$$

En décomposant les solutions  $\Psi_j^-$  à l'intérieur du volume de réaction sur la base des fonctions  $y_k$ , la matrice  $C^{\text{phys}}$  des coefficients est solution de l'équation

$$\Gamma''^\dagger C^{\text{phys}} = -\frac{i}{\sqrt{2}} u_o \frac{W_o}{f_o^-} \quad (\text{IV.145})$$

ce qui détermine les coefficients

$$C^{\text{phys}} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \Gamma''^{\dagger-1} u_o \frac{W_o}{f_o^-}. \quad (\text{IV.146})$$

Calculant les valeurs sur  $\Sigma_0$  des projections

$$\begin{cases} \langle \frac{\Phi_o}{r} | \dot{\Psi}_o^- \rangle_\Sigma = -\frac{i}{\sqrt{2}} (f_o^+(r_0) - f_o^-(r_0) S_{oo}^\dagger), \\ \langle \frac{\Phi_c}{r} | \dot{\Psi}_o^- \rangle_\Sigma = Z_{co} P_{\nu_c}(r_0), \end{cases} \quad (\text{IV.147})$$

on en déduit l'expression de la matrice S physique

$$S_{oo} = \frac{f_o^-}{f_o^+} - 2\frac{i}{\pi} \frac{1}{f_o^+} u_o^t \Gamma''^{-1} u_o \frac{1}{f_o^+} \quad (\text{IV.148})$$

analogue à celle de Lecomte et *coll.* [87] et l'expression des coefficients donnant l'amplitude des voies fermées dans la fonction d'onde des états de diffusion

$$Z_{co} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{P_{\nu_c}} u_c^t \Gamma''^{\dagger-1} u_o \frac{W_o}{f_o^-}, \quad (\text{IV.149})$$

où les fonctions de Coulomb doivent être calculées en  $r_0$ . On retrouve l'expression IV.139 avec la relation  $W_c = i W_o$ .

#### IV.6.2.a Densité d'états discrets

Utilisant la relation

$$u_o \frac{W_o}{f_o^-} \frac{W_o^*}{f_o^+} u_o^t = \frac{2i}{\pi} (\Gamma''^\dagger - \Gamma''), \quad (\text{IV.150})$$

on peut exprimer la densité d'états sous la forme

$$d_s(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Trace} \left( \frac{u_c^t}{P_{\nu_c}} \text{Im}(\Gamma''^{-1}) \frac{u_c}{P_{\nu_c}} \right). \quad (\text{IV.151})$$

Comme pour le calcul MQDT des pôles, la densité d'états présente des pôles identiques à ceux de  $\Gamma''^{-1}$  et de  $\Gamma''^{\dagger-1}$ . Les calculs d'évolution vers les temps positifs font intervenir les valeurs de la resolvante sur la lèvre supérieure de la coupure (voir § B.2) et donc les seuls pôles de  $\Gamma''^{-1}$ .

### IV.6.3 Lien avec les états de Siegert

#### IV.6.3.a États de Siegert

Les états de Siegert sont les solutions de l'équation de Schrödinger ayant un comportement purement en onde sortante dans les voies ouvertes à l'extérieur du volume de réaction, et décroissant dans les voies fermées [118], ils s'écrivent donc<sup>14</sup>

$$\Psi^S = \sum_c \frac{\Phi_c}{r} P_{\nu_c}(r) A_{cs} + \sum_o \frac{\Phi_o}{r} f_o^+(r) A_{os} \quad (\text{IV.152})$$

hors de  $V_0$ . Avec la définition

$$\mathcal{L}_S = \mathbf{L} - \frac{1}{2} \sum_{i \in c} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) \frac{\dot{P}_{\nu_i}(r)}{P_{\nu_i}(r)} \langle \Phi_i | - \frac{1}{2} \sum_{i \in o} | \Phi_i \rangle \delta(r - r_0) \frac{\dot{f}_i^+(r)}{f_i^+(r)} \langle \Phi_i |, \quad (\text{IV.153})$$

de l'opérateur  $\mathcal{L}_S$  de condition sur la surface du volume de réaction, ces états vérifient l'équation

$$\mathcal{L}_S \Psi^S = 0, \quad (\text{IV.154})$$

ils sont donc solutions de l'équation

$$\Gamma''(E_s) \Psi^S = 0 \quad (\text{IV.155})$$

à l'intérieur du volume de réaction.

#### IV.6.3.b Positions des pôles

Les grandeurs physiques présentent une structure de résonance localisée aux pôles de  $\Gamma''^{-1}(z)$ , c'est-à-dire aux valeurs  $z = E_p$  telles que  $\Gamma''(E_p)$  ait une valeur propre nulle. Le calcul de la position  $E_p$  des pôles de  $\Gamma''^{-1}$  est donc l'équivalent du calcul de la position des états de Siegert  $E_s = E_p$ . Les vecteurs  $W_p$  des coefficients sur la base  $y_k$  des solutions  $\Psi^S$  de l'équation IV.155 vérifient

$$\Gamma''(E_p) W_p = 0, \quad (\text{IV.156})$$

on a donc

$$[\mathbf{H} + \mathcal{L}_S(E_p)] W_p = E_p W_p \quad (\text{IV.157})$$

où l'on a explicitement noté la variation avec l'énergie de l'opérateur de condition aux limites  $\mathcal{L}_S(E)$ . Les positions  $E_p$  des pôles de résonance correspondent aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger  $[\mathbf{H} - E_p] \Psi^S = 0$  ayant un comportement purement en onde sortante dans les

<sup>14</sup>L'expression MQDT des états de Siegert est donnée par l'équation IV.80. Ici on ne spécifie pas les coefficients  $A_{cs}$  et  $A_{os}$  qui vont être exprimés directement à partir des fonctions de base du calcul de matrice  $\mathbf{R}$ .



voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées à l'extérieur du volume de réaction.

La variation avec l'énergie de l'opérateur  $\mathcal{L}_S(E)$  a une double origine, d'abord la variation avec l'énergie des fonctions de Coulomb  $f$  et  $g$  en  $r_0$  que l'on peut généralement négliger, mais surtout la variation avec l'énergie du terme  $\frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}}$  provenant de la variation rapide de  $\cos \pi \nu_c$  et  $\sin \pi \nu_c$ . Même lorsque l'on néglige la variation en énergie des fonctions de Coulomb dans le plan complexe, l'équation IV.157 déterminant les positions des états de Siegert ne se ramène pas à un problème aux valeurs propres linéaire, elle doit être résolue par une méthode itérative.

Les états propres de l'opérateur  $[\mathbf{H} + \mathcal{L}_S(E)]$  dépendant de l'énergie, c'est-à-dire de l'inverse de la fonction de Green dans le volume de réaction, sont les états de Kapur-Peierls du système [76, 97]. En notant  $E_j(E)$  la valeur propre du  $j^{\text{ème}}$  état de Kapur-Peierls, on retrouve à partir de l'équation IV.157 la relation

$$\exists n \text{ tel que } E_n(E_p) = E_p \quad (\text{IV.158})$$

entre les énergies des états de Siegert et les valeurs propres de Kapur-Peierls [76, 97].

Les solutions de l'équation IV.157 définissent ainsi la décomposition

$$\Psi_p^S = \sum_k y_k W_{kp} \quad (\text{IV.159})$$

sur la base  $y_k$  des états de Siegert à l'intérieur du volume de réaction. Ce qui permet d'obtenir la partie asymptotique IV.152 des états de Siegert

$$A_{cs} = \frac{1}{P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t W_p \text{ et } A_{os} = \frac{1}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t W_p. \quad (\text{IV.160})$$

L'approche MQDT matricielle permet donc de déterminer par un calcul de matrice  $\mathbf{R}$  les fonctions d'onde des états de Siegert (il faut alors calculer les fonctions de Coulomb pour une énergie complexe) dans les alcalino-terreux. De plus on a pu montrer que les pôles  $E_p$  de toutes les grandeurs physiques sont égaux aux énergies complexes des états de Siegert. Ces états correspondent à une énergie complexe  $E_p$  et à des nombres d'onde  $k_{jp} = \sqrt{2(E_p - E_j)}$  de partie imaginaire positive dans les voies ouvertes  $j \in o$ , il en résulte que la fonction d'onde des états de Siegert diverge exponentiellement dans les voies ouvertes et donc que ces fonctions d'onde ne sont pas normalisables au sens usuel [18].

Dans un problème à une voie ouverte Siegert [118] avait déjà montré que les sections efficaces des processus de diffusion nucléaire présentent des singularités aux énergies complexes des états du système « composé » ne comportant asymptotiquement qu'une onde sortante. Les résultats de ce chapitre généralisent aux problèmes à plusieurs voies la définition des résonances comme cela a été fait antérieurement par Noble et al. [99].

### IV.6.3.c Calcul par intégrale de contour dans le plan complexe

Une autre méthode pour déterminer les énergies complexes  $E_p$  des pôles consiste à les calculer à partir de l'intégrale de contour (équation IV.54 et IV.151)

$$\frac{1}{i\pi} \oint_{\mathcal{C}_p} dz \quad z \operatorname{Trace} \left( \frac{\mathbf{u}_c^t}{P_{\nu_c}} \operatorname{Im}(\mathbf{\Gamma}''^{-1}(z)) \frac{\mathbf{u}_c}{P_{\nu_c}} \right) = E_p, \quad (\text{IV.161})$$

sur un contour  $\mathcal{C}_p$ , orienté dans le sens trigonométrique positif, entourant la position du seul pôle  $p$ .

Lorsque l'on néglige la variation en énergie des fonctions de Coulomb cette méthode est complètement équivalente à celle présentée dans la section §IV.3.2 utilisant la formulation MQDT. L'inversion pour chaque point de l'intégration numérique de la matrice  $\mathbf{\Gamma}''(z)$  de dimension  $n \times n$ , où  $n$  est la taille de la base du calcul de matrice R, est beaucoup plus coûteuse en temps que l'inversion de  $H_{cc}$  de dimension  $N_c \times N_c$ , aussi préfère t'on la formulation MQDT pour déterminer les positions des pôles lorsque la variation en énergie des paramètres MQDT est négligeable. Si la variation en énergie des fonctions de Coulomb n'était pas négligeable on devrait calculer les positions des pôles soit par calcul de l'intégrale de contour IV.161, soit par une méthode itérative de résolution de IV.157.

## IV.6.4 Expression matricielle des pôles et des couplages avec les continus

### IV.6.4.a Expression matricielle des pôles

En calculant par une résolution itérative ou par une intégration dans le plan complexe sur un contour  $\mathcal{C}_p$  entourant la position d'un pôle  $p$  on obtient les résidus aux positions des pôles. Comme cela était le cas pour  $H_{cc}^{-1}$  (eq. IV.60), les résidus de  $\mathbf{\Gamma}''^{-1}$  peuvent être factorisés

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\mathcal{C}_p} dz \quad \mathbf{\Gamma}''^{-1}(z) = \mathbf{W}_p \mathbf{F}_p \mathbf{W}_p^t = \mathbf{\Omega}_p \mathbf{\Omega}_p^t \quad (\text{IV.162})$$

où  $\mathbf{F}_p$  est un nombre complexe correspondant à la normalisation de la fonction d'onde de l'état de Siegert *calculée seulement à l'intérieur du volume de réaction*,  $\mathbf{W}_p$  une matrice colonne  $n$  et

$$\mathbf{\Omega}_p = \sqrt{\mathbf{F}_p} \mathbf{W}_p. \quad (\text{IV.163})$$

À cause de l'opérateur de conditions aux limites présent dans  $\mathbf{\Gamma}''$ , le facteur de normalisation  $\mathbf{F}_p$  tient compte aussi de l'extérieur du volume de réaction, en particulier dans les voies fermées. Soit  $W_E$  la fonction propre de la matrice  $\mathbf{\Gamma}''(E)$  correspondant à la seule valeur propre qui

s'annule en  $E_p$ . On a  $\lim_{E \rightarrow E_p} W_E = W_p$  où  $W_p$  est le vecteur qui apparaît dans l'équation IV.160. Au voisinage de  $E_p$ , on a

$$\Gamma''(E) W_E = \frac{E - E_p}{F_p} W_E + \mathcal{O}(E - E_p)^2. \quad (\text{IV.164})$$

et par conséquent

$$W_p^t \Gamma''(E) W_E = W_p^t \frac{E - E_p}{F_p} W_E + \mathcal{O}(E - E_p)^2. \quad (\text{IV.165})$$

En prenant la transposée de l'équation IV.156, on obtient<sup>15</sup> l'équation

$$W_p^t \Gamma''(E_p) W_E = 0, \quad (\text{IV.166})$$

dont on déduit

$$W_p^t (\Gamma''(E) - \Gamma''(E_p)) W_E = W_p^t \frac{E - E_p}{F_p} W_E + \mathcal{O}(E - E_p)^2. \quad (\text{IV.167})$$

En divisant par  $E - E_p$  et effectuant le passage à la limite  $E \rightarrow E_p$  on obtient

$$W_p^t \left. \frac{d\Gamma''(E)}{dE} \right|_{E_p} W_p = \frac{1}{F_p}. \quad (\text{IV.168})$$

Comme dans l'équation III.25 on note  $O_{lk} = \int_V d\vec{r}^3 y_k y_l$  la matrice de recouvrement à l'intérieur du volume de réaction des fonctions de base  $y_k$ . La matrice représentant l'hamiltonien atomique et l'opérateur de Bloch dans la base des fonction  $y_k$  étant indépendante de l'énergie, l'équation précédente s'écrit

$$\sum_{k,l} W_{pk} O_{lk} W_{lp} \quad (\text{IV.169})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \in c} \sum_k W_{pk} u_{ki} \lim_{E \rightarrow E_p} \frac{\frac{\dot{P}_{\nu_i}(E)}{P_{\nu_i}(E)} - \frac{\dot{P}_{\nu_i^p}}{P_{\nu_i^p}}}{E - E_p} \sum_l W_{lp} u_{li} \quad (\text{IV.170})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j \in o} \sum_k W_{pk} u_{kj} \lim_{E \rightarrow E_p} \frac{\frac{\dot{f}_j^+(E)}{f_j^+(E)} - \frac{\dot{f}_j^{+p}}{f_j^{+p}}}{E - E_p} \sum_l W_{lp} u_{lj} \quad (\text{IV.171})$$

$$= \frac{1}{F_p}. \quad (\text{IV.172})$$

En utilisant l'équation<sup>16</sup> III.123 on obtient

$$\lim_{E \rightarrow E_p} \left( \frac{\dot{P}_{\nu_i}(E)}{P_{\nu_i}(E)} - \frac{\dot{P}_{\nu_i^p}}{P_{\nu_i^p}} \right) / (E - E_p) = \frac{2}{P_{\nu_i^p}^2}. \quad (\text{IV.173})$$

<sup>15</sup>Dans la base des fonctions réelles  $y_k$  du calcul de matrice R la matrice  $\Gamma''(E)$  est complexe symétrique.

<sup>16</sup>L'équation III.123 est valable lorsque l'on néglige la variation en énergie des paramètres MQDT, mais cela ne limite pas le raisonnement car on prend la limite où les deux fonctions de Coulomb sont calculées à la même énergie.

En supposant que le rayon  $r_0$  du volume de réaction est suffisamment grand pour que les fonctions de Coulomb dans les voies ouvertes soient déjà dans leur forme asymptotique et en négligeant la contribution purement coulombienne on obtient

$$\lim_{E \rightarrow E_p} \left( \frac{f_j^{\bullet+}(E)}{f_j^{+}(E)} - \frac{f_j^{\bullet+p}}{f_j^{+p}} \right) / (E - E_p) = i \frac{2}{2k_j^p f_j^{+p^2}} \quad (\text{IV.174})$$

On obtient alors le coefficient de normalisation

$$\sum_{k,l} W_{kp} O_{lk} W_{lp} + \sum_{i \in c} A_{ip}^2 + i \sum_{j \in o} A_{jp}^2 \frac{1}{2k_j^p} = \frac{1}{F_p} \quad (\text{IV.175})$$

en utilisant les définitions des coefficients  $A_{js}$  qui apparaissent dans les équations IV.152 et IV.160. Cette normalisation à la même forme que celle donnée par Garcia-Calderon et Rubio [54, annexe A eq. A.19]. On voit qu'elle contient 3 termes : le premier correspond à  $\int_V d\vec{r}^3 (\Psi^S)^2$  intégrale dans le volume de réaction, la deuxième est formellement identique à IV.79 et correspond à l'intégrale de normalisation dans les voies fermées (intégration entre  $r_0$  et  $\infty$ ) à l'extérieur du volume de réaction et la dernière est la contribution des fonctions ouvertes. Si on néglige le premier terme et le dernier, c'est-à-dire si on néglige la contribution de la zone de réaction et toute variation en énergie des paramètres MQDT on retombe sur la normalisation IV.79 des "états de résonance".

Pour ce qui concerne l'«orthogonalité» des états de Siegert ou ce qui en tient lieu, on utilise l'équation IV.156 pour deux états  $p$  et  $q$  pour obtenir les équations  $W_p^t \Gamma''(E_p) W_q = 0$  et  $W_p^t \Gamma''(E_q) W_q = 0$ . On obtient

$$\sum_{k,l} W_{kp} O_{lk} W_{lp} + \sum_{i \in c} A_{ip} \frac{\sin \pi(\nu_i^p - \nu_i^q)}{\pi \nu_i^p \nu_i^{q \frac{3}{2}} (\epsilon_i^p - \epsilon_i^q)} A_{iq} + i \sum_{j \in o} A_{jp} \frac{1}{k_j^p + k_j^q} A_{jq} = 0 \quad (\text{IV.176})$$

en soustrayant ces deux équations, en divisant par  $E - E_p$  et en prenant la limite  $E \rightarrow E_p$ . Le premier terme  $\int_V d\vec{r}^3 \Psi^p \Psi^q$  correspond à une intégrale de recouvrement dans le volume de réaction. Le deuxième terme  $\sum_{i \in c} A_{ip} A_{iq} \int_{r_0}^{\infty} dr P_{\nu_i^p}(r) P_{\nu_i^q}(r)$  correspond au recouvrement à l'extérieur du volume de réaction dans les voies fermées des deux fonctions d'onde. Le dernier terme  $i \sum_{j \in o} A_{jp} \frac{1}{k_j^p + k_j^q} A_{jq}$  correspond à la contribution des voies ouvertes à la normalisation et diffère de l'intégrale de recouvrement à l'extérieur du volume de réaction dans les voies ouvertes des deux fonctions d'onde qui est divergente.

#### IV.6.4.b Expression matricielle des couplages avec les continnum

Procédant comme dans la sous-section IV.4, le résidu de la matrice  $S_{oo}$  donne à partir de l'expression IV.148 le couplage du pôle  $p$  avec les continnum  $o$  sous la forme

$$\mathcal{V}_{po} = \frac{1}{\pi} \Omega_p^t u_o \frac{1}{f_o^+} \quad (\text{IV.177})$$

où  $f_o^+$  doit être calculée à l'énergie complexe  $E_p$  du pôle.

#### IV.6.5 Expression matricielle de $|\Lambda_m(z)\rangle$ et des couplages des pôles avec les états discrets

D'après IV.5 et IV.6, la fonction  $\Lambda_m(z)$  où  $z = E + i\eta$  est solution dans le volume  $V_0$  de l'équation

$$(E - \mathbf{H}_{at}) |\Lambda_m(E + i\eta)\rangle = \mathbf{D} |m\rangle \quad (\text{IV.178})$$

et a un comportement asymptotique en onde sortante dans les voies ouvertes et décroît comme  $P_{\nu_c}(r)$  dans les voies fermées. Avec la méthode de Bloch [16] il est possible d'obtenir directement l'expression matricielle de la fonction  $\Lambda_m(E + i\eta)$  en résolvant pour  $r \leq r_0$  l'équation

$$(E - \mathbf{H}_{at} - \mathcal{L}_S) |\Lambda_m(E + i\eta)\rangle = \mathbf{D} |m\rangle - \mathcal{L}_S |\Lambda_m(E + i\eta)\rangle \quad (\text{IV.179})$$

où l'opérateur condition aux limites  $\mathcal{L}_S$  tient compte du comportement asymptotique, en onde sortante dans les voies ouvertes et exponentiellement décroissant dans les voies fermées, de  $\Lambda_m(E + i\eta)$ .

##### IV.6.5.a Excitation ICE

Dans le cadre de l'approximation d'excitation du cœur isolé  $|\Lambda_m(z)\rangle$  a un comportement de la forme IV.13 à l'extérieur du volume de réaction et est solution de l'équation homogène

$$(E - \mathbf{H}_{at}) |\Lambda_m(z)\rangle = 0 \quad (\text{IV.180})$$

à l'intérieur de  $V_0$ . Compte tenu de IV.13,  $|\Lambda_m(z)\rangle$  satisfait aux conditions aux limites

$$\left\langle \frac{\Phi_c}{r} \middle| \Lambda_m(z) \right\rangle_{\Sigma} = \frac{P_{\nu_m}}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} d_c^m + P_{\nu_c} b_c \quad (\text{IV.181})$$

dans les voies fermées, soit

$$\left\langle \frac{\Phi_c}{r} \middle| \dot{\Lambda}_m(z) \right\rangle_{\Sigma} - \frac{\dot{P}_{\nu_c}}{P_{\nu_c}} \left\langle \frac{\Phi_c}{r} \middle| \Lambda_m(z) \right\rangle_{\Sigma} = \frac{1}{P_{\nu_c}} \frac{W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m}) d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \quad (\text{IV.182})$$

et

$$\left\langle \frac{\Phi_o}{r} \mid \Lambda_m(z) \right\rangle_{\Sigma} = f_o^+ b_o \quad (\text{IV.183})$$

dans les voies ouvertes, soit

$$\left\langle \frac{\Phi_o}{r} \mid \Lambda_m^{\bullet}(z) \right\rangle_{\Sigma} - \frac{\dot{f}_o^+}{f_o^+} \left\langle \frac{\Phi_o}{r} \mid \Lambda_m(z) \right\rangle_{\Sigma} = 0. \quad (\text{IV.184})$$

Ici aussi les fonctions de Coulomb sont calculées en  $r_0$  à l'énergie  $E$ .

L'opérateur de condition aux limites  $\mathcal{L}_S$  est défini par l'équation IV.153 comme le conjugué hermitique de  $\mathcal{L}_{phys}$  (eq. IV.141) et vérifie

$$\mathcal{L}_S \mid \Lambda_m(z) \rangle = \frac{1}{2} \sum_c \frac{\Phi_c}{r_0} \frac{W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m})}{P_{\nu_c}} \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m}, \quad (\text{IV.185})$$

on doit donc chercher  $\mid \Lambda_m(z) \rangle$  comme solution de

$$(E - \mathbf{H}_{at} - \mathcal{L}_S) \mid \Lambda_m(z) \rangle = \sum_c \frac{\Phi_c}{r_0} \frac{\mathcal{D}_c^m}{P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.186})$$

à l'intérieur du volume de réaction, avec

$$\mathcal{D}_c^m = -\frac{1}{2} W(P_{\nu_c}, P_{\nu_m}) \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m}. \quad (\text{IV.187})$$

Lorsque l'on peut négliger la variation en  $r_0$  des fonctions de Coulomb avec l'énergie qui est ici complexe, en utilisant l'expression III.123 du wronskien, on peut écrire

$$\mathcal{D}_c^m = \frac{d_c^m}{\pi \nu_c^{\frac{3}{2}} \nu_m^{\frac{3}{2}}} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \quad (\text{IV.188})$$

qui est égal à  $\left\langle \frac{\Phi_c}{r} P_{\nu_c} \mid \mathbf{D} \mid m \right\rangle$  d'après l'équation IV.24.

La décomposition de  $\mid \Lambda_m(z) \rangle$  sur les fonctions de base  $y_k$  à l'intérieur du volume de réaction donne alors les coefficients

$$C^{\Lambda} = 2 \Gamma^{\prime\prime-1} u_c \frac{\mathcal{D}_c^m}{P_{\nu_c}}, \quad (\text{IV.189})$$

qui donnent alors sous forme matricielle les facteurs

$$b_o = \frac{2}{f_o^+} u_o^t \Gamma^{\prime\prime-1} u_c \frac{\mathcal{D}_c^m}{P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.190})$$

et

$$b_c = -\frac{P_{\nu_m}}{P_{\nu_c}} \frac{d_c^m}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} + \frac{2}{P_{\nu_c}} u_c^t \Gamma^{\prime\prime-1} u_c \frac{\mathcal{D}_c^m}{P_{\nu_c}} \quad (\text{IV.191})$$

déterminant la fonction  $\mid \Lambda_m(z) \rangle$  IV.13 à l'extérieur du volume de réaction.

On obtient alors l'expression matricielle de l'opérateur déplacement

$$\begin{aligned} \Sigma_{nm}(z) = & 2 \mathcal{D}_c^{n\dagger} \frac{1}{P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t \mathbf{\Gamma}^{n-1} \mathbf{u}_c \frac{1}{P_{\nu_c}} \mathcal{D}_c^m \\ & + \frac{d_c^{n\dagger} d_c^m}{\pi \nu_n^{\frac{3}{2}} \nu_m^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_c - \varepsilon_m)} \left( \frac{\sin \pi(\nu_m - \nu_n)}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_n)}{\varepsilon_c - \varepsilon_n} \frac{\cos \pi \nu_m}{\cos \pi \nu_c} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.192})$$

ce qui nous permet d'obtenir à partir des résidus aux pôles de  $\mathbf{\Gamma}^{n-1}$  l'expression du couplage d'un pôle avec un état discret  $| m \rangle$  sous la forme

$$\mathcal{D}_{pm} = \sqrt{2} \Omega_p^t \mathbf{u}_c \frac{1}{P_{\nu_c}} \mathcal{D}_c^m. \quad (\text{IV.193})$$

#### IV.6.5.b Photoionisation d'un état profond

Pour la photoionisation d'un état profond,  $| \Lambda_m(z) \rangle$  a un comportement de la forme

$$r \geq r_0 \Rightarrow \langle \Omega, r | \Lambda_m(E) \rangle = \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} f_o^+(r) b_o + \frac{\Phi_c(\Omega)}{r} P_{\nu_c}(r) b_c \quad (\text{IV.194})$$

à l'extérieur du volume de réaction et est solution de l'équation inhomogène

$$(E - \mathbf{H}_{at}) | \Lambda_m(z) \rangle = \mathbf{D} | m \rangle \quad (\text{IV.195})$$

à l'intérieur de  $V_0$ .

Avec l'opérateur  $\mathcal{L}_S$  de condition aux limites et l'équation IV.194,  $| \Lambda_m(z) \rangle$  vérifie

$$\mathcal{L}_S | \Lambda_m(z) \rangle = 0, \quad (\text{IV.196})$$

on doit donc chercher  $| \Lambda_m(z) \rangle$  à l'intérieur du volume de réaction comme solution de

$$(E - \mathbf{H}_{at} - \mathcal{L}_S) | \Lambda_m(z) \rangle = \mathbf{D} | m \rangle. \quad (\text{IV.197})$$

On note  $D^m$  le vecteur dont les composantes sont  $\langle y_k | \mathbf{D} | m \rangle_V$ , la décomposition de  $| \Lambda_m(z) \rangle$  sur les fonctions de base  $y_k$  à l'intérieur du volume de réaction donne alors les coefficients

$$C^\Lambda = \mathbf{\Gamma}^{n-1} D^m, \quad (\text{IV.198})$$

qui donnent alors sous forme matricielle les facteurs

$$b_o = \frac{1}{f_o^+} \mathbf{u}_o^t \mathbf{\Gamma}^{n-1} D^m \quad (\text{IV.199})$$

et

$$b_c = \frac{1}{P_{\nu_c}} \mathbf{u}_c^t \mathbf{\Gamma}^{n-1} D^m \quad (\text{IV.200})$$

déterminant la fonction  $|\Lambda_m(z)\rangle$  à l'extérieur du volume de réaction.

On obtient alors l'expression matricielle de l'opérateur déplacement

$$\Sigma_{nm}(z) = D^{n\dagger} \mathbf{\Gamma}^{n-1} D^m, \quad (\text{IV.201})$$

ce qui nous permet d'obtenir à partir des résidus aux pôles de  $\mathbf{\Gamma}^{n-1}$  l'expression du couplage d'un pôle avec un état discret  $|m\rangle$  sous la forme

$$\mathcal{D}_{pm} = \Omega_p^t D^m. \quad (\text{IV.202})$$

### IV.6.6 Conclusion

Lorsque la dépendance en énergie des paramètres MQDT ne peut être négligée le calcul des grandeurs physiques peut se faire directement à partir d'un calcul de matrice R en imposant aux solutions d'avoir sur la surface du volume de réaction un comportement asymptotique déterminé. Nous avons présenté formellement l'approche MQDT matricielle qui permet de présenter de façon unifiée la détermination dans le volume de réaction des fonctions de diffusion physique  $\Psi_j^-$ , de la fonction perturbée  $\Lambda_m(z)$ , ou des fonctions d'onde associées aux états de Siegert.

L'extension aux énergies complexes de la MQDT matricielle demande de calculer des fonctions de Coulomb pour des énergies complexes. Le problème de l'extension des fonctions de Coulomb au demi plan complexe inférieur a été analysé [68], cette méthode est applicable au calcul des fonctions de  $f_o^\pm$  pour les voies ouvertes. Le calcul pour des énergies complexes de la fonction  $P_{\nu_c}$  pour les voies fermées fait appel au calcul d'une fonction de Whittaker. Le calcul numérique des fonctions de Coulomb en  $r_0$  n'est donc pas un obstacle à l'application de la méthode.

Dans ce mémoire nous avons développé le formalisme de la MQDT matricielle ce qui nous a permis d'identifier les positions des pôles de  $H_{cc}^{-1}$  aux énergies des états de Siegert et ainsi de relier les pôles des résonance apparaissant dans les formules MQDT aux états propres d'un hamiltonien dans le volume de réaction modifié par un opérateur de condition aux limites. Les calculs que nous avons réalisés dans le calcium concernent une zone d'énergie où les paramètres MQDT varient lentement avec l'énergie, l'extension de la MQDT aux énergies complexes est alors justifiée sans avoir à prendre en compte la variation des paramètres MQDT, aussi n'avons nous pas appliqué cette méthode matricielle aux calculs d'observables physiques.





# Chapitre V

## Contrôle cohérent dans le baryum

### V.1 Expérience de Wang et Elliott

Le processus d'excitation de l'atome de baryum utilisé dans l'expérience de Wang et Elliott a déjà été représenté dans la section §II.4.1 sur la figure II.2. Après l'absorption d'un photon de chaque longueur d'onde, l'atome est porté à une énergie  $E_0 + \omega_1 + \omega_2$  supérieure aux trois premiers seuils d'ionisation du baryum, à cette énergie il y a trois états possibles pour l'ion résiduel  $\text{Ba}^+$  qui peut être soit dans son état fondamental  $6s\ ^2S_{1/2}$ , soit dans un des états excités  $5d\ ^2D_{3/2}$  ou  $5d\ ^2D_{5/2}$ .

On note comme précédemment  $|0\rangle = |6s^2\ ^1S_0\rangle$  l'état fondamental de l'atome de baryum d'énergie  $E_0$ ,  $|1\rangle = |6s6p\ ^1P_1\rangle$  et  $|2\rangle = |6s7p\ ^1P_1\rangle$  les états excités quasi-résonnants dont les énergies seront notées respectivement  $E_1$  et  $E_2$ . Il existe deux chemins cohérents, pouvant interférer, permettant de peupler un état final d'énergie  $E$ , noté  $|E, \alpha\rangle$ , à partir de l'état fondamental  $|0\rangle$  par absorption de deux photons de couleur différente :  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_1} |1\rangle \xrightarrow{\omega_2} |E, \alpha\rangle$  et  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_2} |2\rangle \xrightarrow{\omega_1} |E, \alpha\rangle$ . Chacun de ces chemins met en jeu un état intermédiaire quasi-résonnant.

Dans ce chapitre on note

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon}_i(\vec{r}, t) e^{-i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \text{c.c.}, \quad (\text{V.1})$$

les champs électromagnétiques des laser de pulsation  $\omega_i$ , avec

$$\vec{\varepsilon}_i(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_i(\vec{r}, t) \vec{\epsilon}_i, \quad (\text{V.2})$$

où  $\mathcal{E}_i(\vec{r}, t)$  est l'amplitude (complexe) du champ électrique  $i$  à l'instant  $t$ ,  $\vec{\epsilon}_i$  est le vecteur polarisation (complexe) du champ et  $\vec{k}_i$  est le vecteur d'onde du champ. L'amplitude complexe

du champ  $\mathcal{E}_i(\vec{r}, t)$  se décompose sous la forme

$$\mathcal{E}_i(\vec{r}, t) = \bar{\mathcal{E}}_i(\vec{r}, t) e^{i\varphi_i(\vec{r})}, \quad (\text{V.3})$$

où  $\bar{\mathcal{E}}_i(\vec{r}, t)$  est l'amplitude (réelle) du champ électrique  $i$  à l'instant  $t$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  est la phase initiale du champ à la position  $\vec{r}$ .

## V.1.1 Origine du contrôle des produits d'ionisation

### V.1.1.a Interférences entre les chemins d'ionisation

L'interprétation des résultats présentés par Wang et Elliott se fonde sur la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas [131] avec des champs d'amplitude constante ce qui permet d'établir le taux d'excitation d'un état  $|E, \alpha\rangle$  du continuum  $\alpha$  sous la forme

$$W_\alpha = \frac{e^4}{\hbar^2} \left| \frac{\langle E, \alpha | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_2 | 1 \rangle \langle 1 | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_1 | 0 \rangle}{\Delta_1 + i\frac{\Gamma_1}{2}} + \frac{\langle E, \alpha | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_1 | 2 \rangle \langle 2 | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_1 | 0 \rangle}{\Delta_2 + i\frac{\Gamma_2}{2}} \right|^2 |\mathcal{E}_1|^2 |\mathcal{E}_2|^2, \quad (\text{V.4})$$

où  $\vec{\epsilon}_i$ ,  $\mathcal{E}_i$ ,  $\Delta_i = \omega_i - (E_i - E_0)$  et  $\Gamma_i$  sont respectivement le vecteur polarisation, l'amplitude du champ électrique, le désaccord du laser de pulsation  $\omega_i$  par rapport à la transition  $|0\rangle \rightarrow |i\rangle$  et la largeur naturelle du niveau  $|i\rangle$ .

On note  $\omega_1$  et  $\omega_2$  les pulsations des laser utilisés dans l'expérience et  $\lambda_j = \frac{2\pi c}{\omega_j}$  les longueurs d'onde qui leur sont associées. Lorsque laissant constante une des longueurs d'onde ( $\lambda_2$  par exemple), on balaye la seconde longueur d'onde, changeant ainsi le désaccord  $\Delta_1$ , on modifie l'*amplitude et la phase* de l'amplitude complexe associée au chemin quasi-résonnant avec l'état  $|1\rangle$  sans changer celle du chemin quasi-résonnant avec l'état  $|2\rangle$ . On change ainsi la phase relative entre les deux chemins d'ionisation et donc le taux des interférences entre les deux chemins. Le taux de photoionisation vers le continuum  $\alpha$  présente alors un profil asymétrique lorsque  $\Delta_1$  varie de part et d'autre de la résonance ( $\Delta_1 = 0$ ) [131, 130].

### V.1.1.b Sélectivité des interférences

Dans l'expérience présente où plusieurs voies  $\alpha$  d'ionisation sont atteintes par absorption des deux photons, les moments de transition dipolaire  $\langle E, \alpha | \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}_j | i \rangle$  entre un état discret  $|i\rangle$  et le continuum  $|E, \alpha\rangle$  correspondant aux transitions induites par le laser de pulsation  $\omega_j$  sont différents dans les différentes voies  $\alpha$ , en particulier la phase de ces dipôles dépend de la voie considérée. Pour des décalages  $\Delta_i$  fixés, la nature constructive ou destructive des interférences entre les deux chemins dépend de la voie  $\alpha$  considérée, on s'attend donc à pouvoir

contrôler de façon sélective l'excitation d'une voie par rapport aux autres et par conséquent l'état de l'ion  $\text{Ba}^+$  résiduel en modifiant les effets d'interférence. Différentes mesures ont été réalisées par l'équipe d'Elliott pour étudier cette possibilité de contrôle [132, 130] des rapports de branchement décrivant les produits de photoionisation au cours de cette excitation à deux couleurs d'atomes de baryum.

## V.1.2 Mesures réalisées dans l'expérience

### V.1.2.a Schéma expérimental

Dans l'expérience de contrôle cohérent réalisée avec des atomes de baryum par Wang & Elliott [131, 132, 130] dont on a représenté schématiquement le protocole sur la figure V.1 page 179, deux laser à colorant sont pompés par la seconde harmonique (532 nm de longueur d'onde) d'un laser Nd :YAG. On obtient ainsi les longueurs d'onde  $\lambda_1 = 554 \text{ nm}$  et, après un second doublage de fréquence,  $\lambda_2 = 307 \text{ nm}$  pour les deux laser. La longueur d'onde  $\lambda_1$  est proche de celle correspondant à la transition  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s6p \ ^1P_1$  d'un atome de baryum tandis que  $\lambda_2$  est proche de la longueur d'onde de la transition  $6s^2 \ ^1S_0 \longrightarrow 6s7p \ ^1P_1$ . Les deux laser sont alors collimatés, combinés et croisés à angle droit avec un jet atomique de baryum.

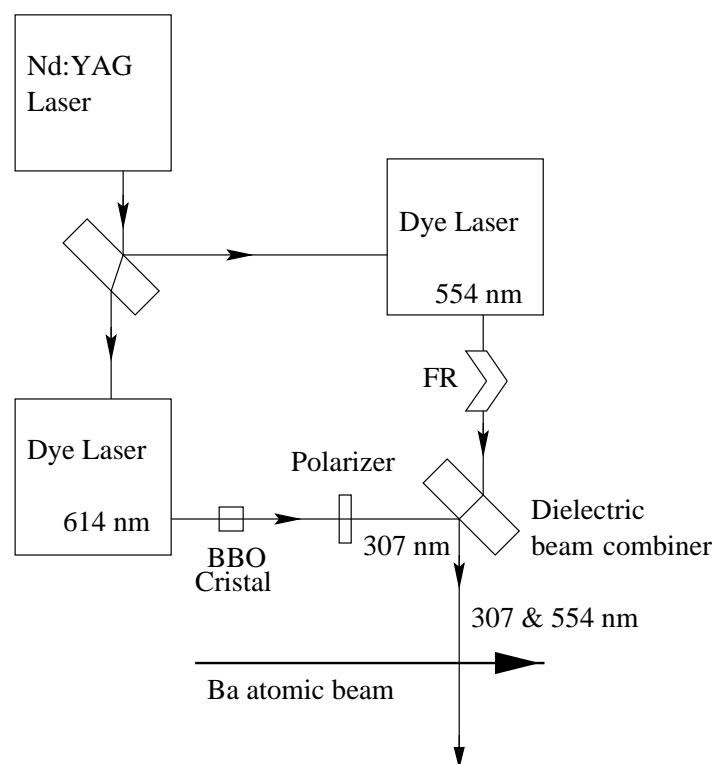


FIG. V.1 – Schéma de l'expérience.

Les probabilités d'excitation relatives des différents états ioniques ont été obtenues par Wang et Elliott par une mesure de temps de vol des photoélectrons produits. Afin d'augmenter le signal mesuré, la zone d'intersection des laser avec le jet de baryum est placée au foyer d'un miroir électrostatique ellipsoïdal, alors que le détecteur des électrons est placé à l'autre foyer ; on mesure ainsi tous les photoélectrons émis dans un demi-espace. Les photoélectrons associés à chacun des trois états possibles de l'ion  $\text{Ba}^+$  ont alors une énergie de 1,06, 0,46, et 0,36 eV, ils correspondent aux trois pics entre 0,4 et 0,7  $\mu\text{s}$  sur la figure V.2. Le bruit pour les temps les plus courts correspond aux photoélectrons émis et directement captés par le détecteur, c'est-à-dire ceux qui n'ont pas été réfléchis par le miroir électrostatique.

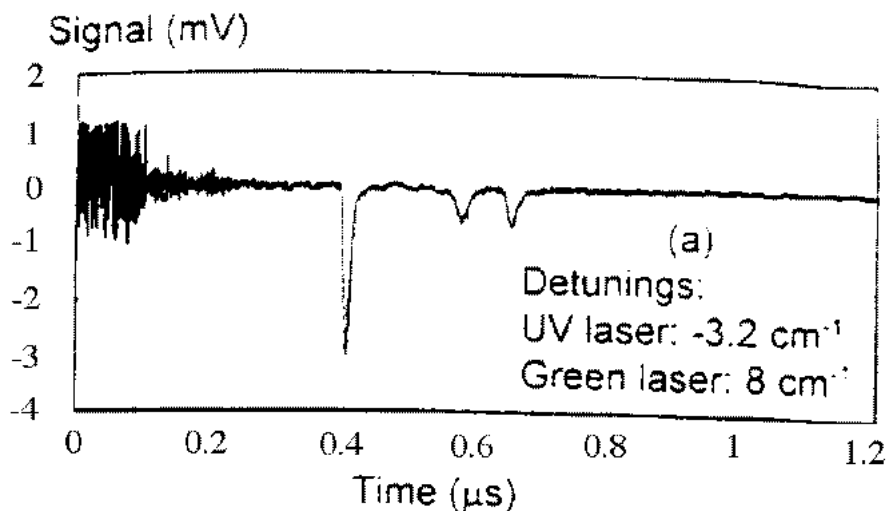


FIG. V.2 – *Mesure de temps de vol.*

Au cours de l'expérience les profils des sections efficaces partielles de photoionisation et les rapports de branchement ont été enregistrés en fonction du désaccord  $\Delta_1$  du laser visible  $\lambda_1$ , pour différentes valeurs des paramètres de l'expérience : désaccord  $\Delta_2$  du laser UV  $\lambda_2$ , énergies des deux impulsions laser, polarisations des deux laser, choix des niveaux intermédiaires résonnants  $6s6p$ ,  $6s7p$  et  $6s8p$ , densité du jet atomique.

### V.1.2.b Conditions expérimentales

Quelques-uns des résultats expérimentaux sont donnés dans les sections suivantes. Ils correspondent à des laser polarisés perpendiculairement ou parallèlement, avec des intensités des laser, telles que :

- l'énergie de l'impulsion lumineuse du premier laser est :  $E_1 \simeq 530 \mu\text{J}$  ;
- l'énergie de l'impulsion lumineuse du second laser est :  $E_2 \simeq 65 \mu\text{J}$  ;

- la durée des impulsions lumineuses est :  $\tau \simeq 15 \text{ ns}$  ;
- la section des laser est :  $d \simeq 1 \text{ mm}$  ;
- la densité atomique dans le faisceau est de  $1,4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ .

De ces données, on peut déduire l'ordre de grandeur des intensités à utiliser pour les calculs numériques :

$$I_2 \simeq \frac{4 E_2}{\tau \cdot \pi \cdot d^2} = 0,55 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ et } I_1 \simeq 4,48 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Les laser utilisés dans l'expérience ne sont pas monomodes, d'après [131, 132], il faudrait tenir compte de 1 à 3 modes : ceux-ci sont espacés de approximativement 3 GHz pour le laser UV et 0,5 GHz pour le laser visible dans l'expérience. Nous n'en n'avons pas tenu compte dans cette étude.

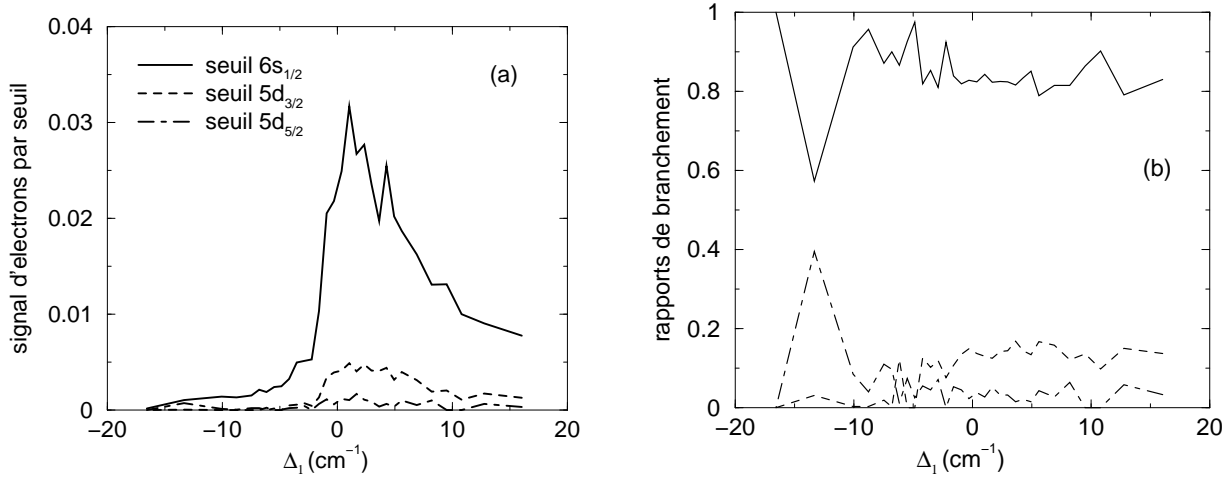
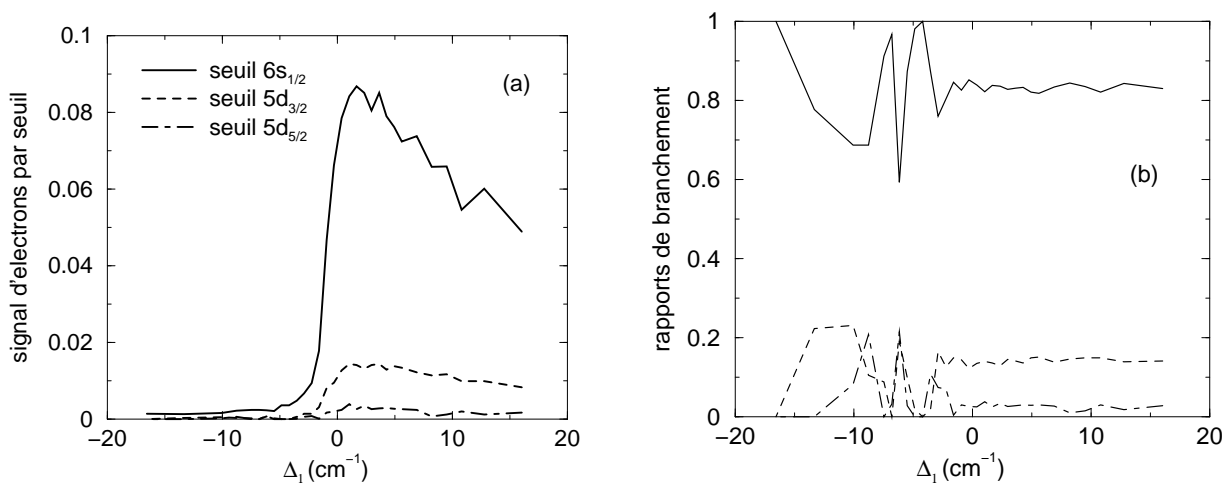
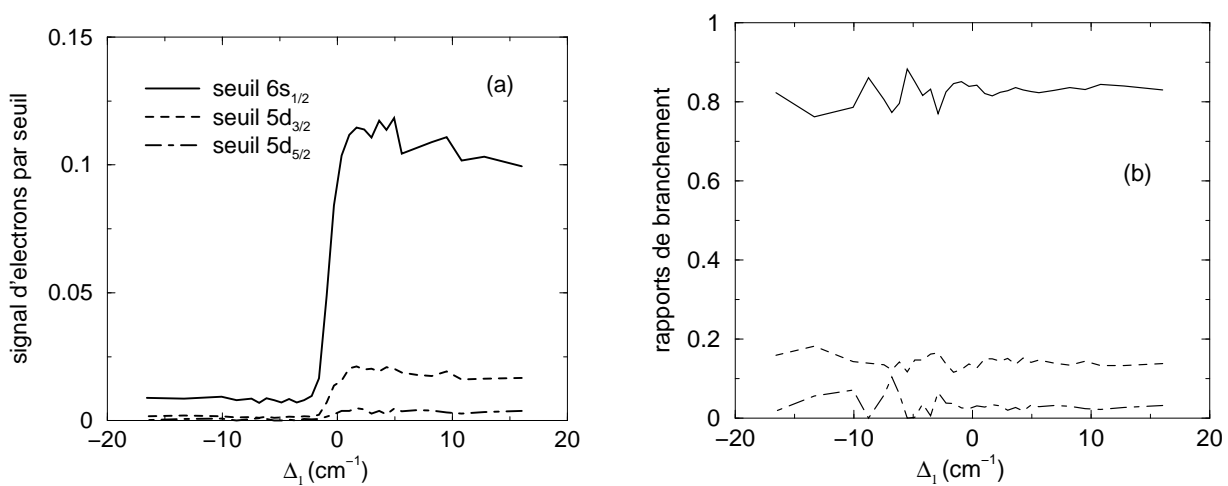
L'équipe d'Elliott a mesuré le nombre d'ions produits dans chaque état en fonction des désaccords en énergie  $\Delta_i = \omega_i - (\tilde{E}_i - \tilde{E}_0)$  où  $\tilde{E}_i$  est l'énergie de l'état  $|i\rangle$  en tenant compte du déplacement Stark dynamique. On donne ci-dessous les courbes expérimentales représentant le nombre d'ions produits dans chaque état ionique en fonction de  $\Delta_1$  pour différentes valeurs de  $\Delta_2$ , pour des polarisations perpendiculaires (voir figures V.3, V.4 et V.5) ou parallèles (voir figures V.6, V.7 et V.8). Les résultats expérimentaux pour  $\Delta_2 \geq 0$  étant symétriques de ceux pour  $\Delta_2 \leq 0$  on ne représente que les courbes correspondant à cette dernière situation.

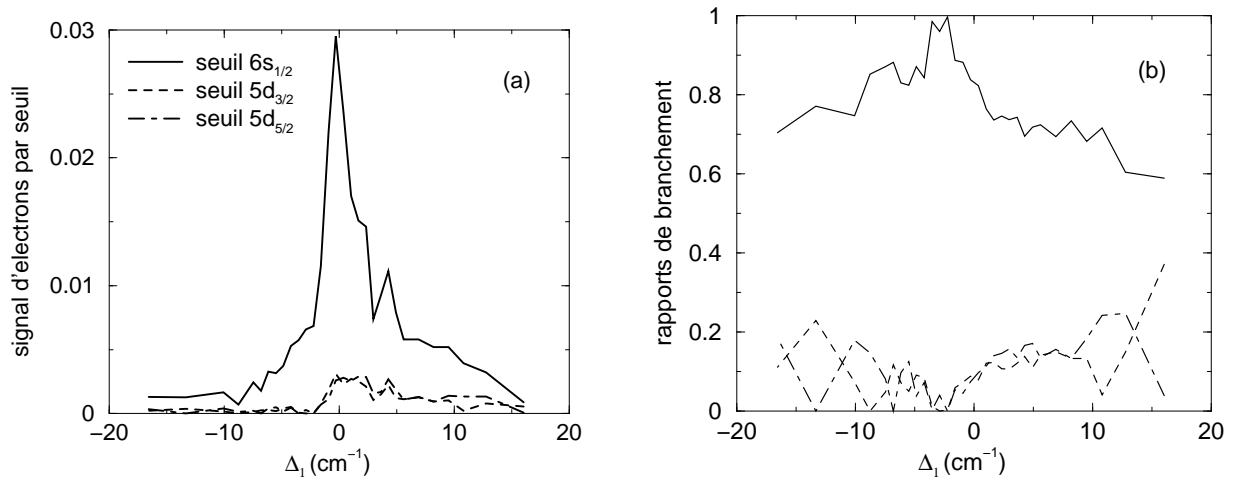
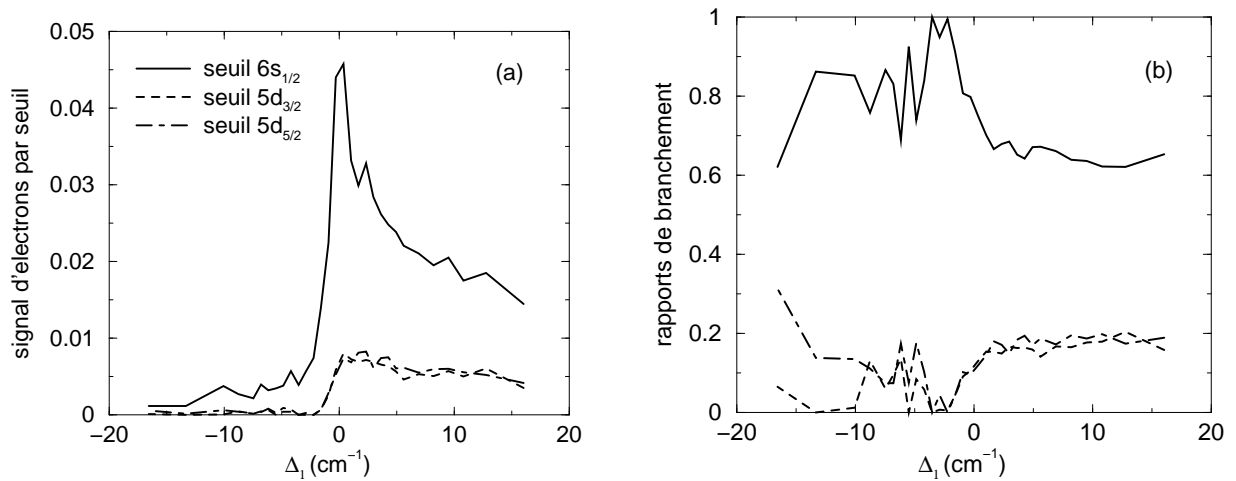
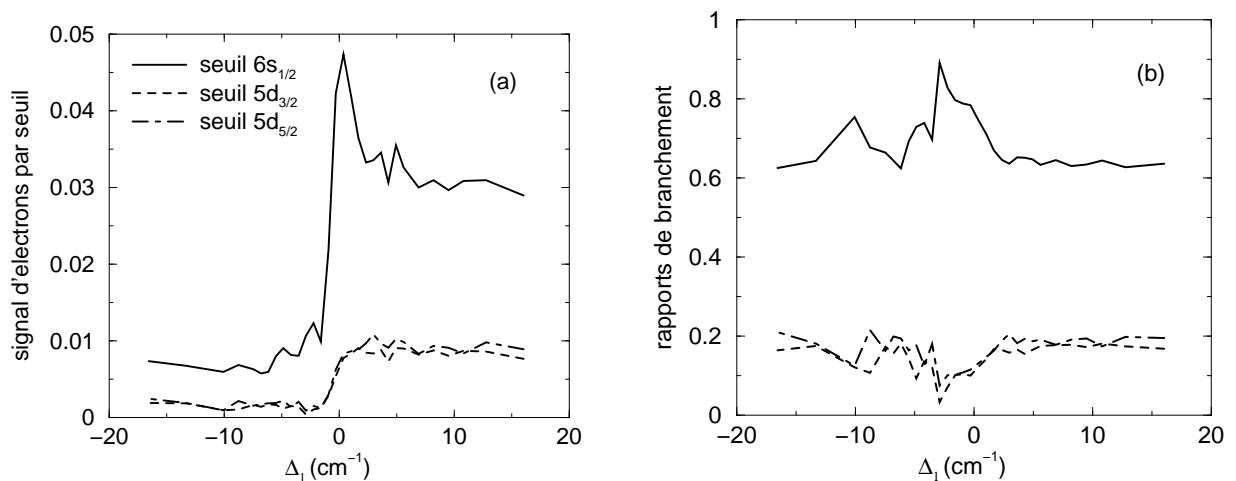
### V.1.3 Conclusions de l'équipe d'Elliott

Lorsque les polarisations sont parallèles, les profils représentant le nombre d'ions produits dans chaque état en fonction de  $\Delta_1$  sont très asymétriques sauf pour  $\Delta_2 = -9,6 \text{ cm}^{-1}$ , et les rapports de branchement varient fortement avec  $\Delta_1$ .

Pour des polarisations perpendiculaires, les profils représentant le nombre d'ions produits dans chaque état en fonction de  $\Delta_1$  sont aussi très asymétriques, mais les rapports de branchement varient peu.

L'équipe d'Elliott a interprété [130] l'asymétrie des profils et la variation des rapports de branchement comme étant le résultat d'interférences très fortes entre les deux chemins  $\omega_1 + \omega_2$  et  $\omega_2 + \omega_1$ , qui conduisent à un très bon contrôle pour des laser polarisés parallèlement, mais un contrôle faible dans le cas de polarisations perpendiculaires.

FIG. V.3 – polarisations  $\perp$ ,  $\Delta_2 = -9,6 \text{ cm}^{-1}$ .FIG. V.4 – polarisations  $\perp$ ,  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$ .FIG. V.5 – polarisations  $\perp$ ,  $\Delta_2 = -0,7 \text{ cm}^{-1}$ .

FIG. V.6 – polarisations  $\parallel$ ,  $\Delta_2 = -9,6$  cm<sup>-1</sup>.FIG. V.7 – polarisations  $\parallel$ ,  $\Delta_2 = -3,2$  cm<sup>-1</sup>.FIG. V.8 – polarisations  $\parallel$ ,  $\Delta_2 = -0,7$  cm<sup>-1</sup>.



Mais plusieurs points restaient inexpliqués :

- d’abord le fait que les interférences soient très fortes alors que les deux chemins sont très déséquilibrés, c’est-à-dire que l’un des deux est beaucoup plus probable que l’autre : Wang estime que le taux d’ionisation à deux photons vers les seuils  $5d_j$  est 40 fois plus faible lorsqu’on passe par l’état intermédiaire  $6s6p$  que lorsqu’on utilise l’état  $6s7p$  (le rapport est de 1 sur 5 pour le seuil  $6s$ );
- le profil d’un spectre de photoélectrons à 0,52 eV correspondant à un processus secondaire est lui aussi très asymétrique. Or celui-ci correspond à l’émission spontanée de l’état  $6s7p$  vers l’état  $6s7s$  suivi de l’ionisation de ce dernier état par absorption d’un photon  $\omega_1$ . Il s’agit donc d’un processus incohérent qui ne devrait pas être soumis aux interférences (voir § V.6.1.a).

Pour comprendre ces différents points nous avons alors réalisé une étude théorique quantitative de la dynamique d’ionisation des atomes de baryum soumis aux deux impulsions laser. Pour cela, la méthode de matrice R en couplage  $jj$  associée à la MQDT nous a permis au préalable d’analyser les spectres de photoionisation des états  $|6s6p\ ^1P_1\rangle$  et  $|6s7p\ ^1P_1\rangle$  en présence de rayonnement polarisé et pour des énergies des états finals voisines de celle ( $E_0 + \omega_1 + \omega_2$ ) obtenue par absorption par le fondamental  $|6s^2\rangle$  d’un photon de chacune des deux couleurs. Les caractéristiques principales du calcul de matrice R sont présentées dans l’article joint § 3.1 (voir aussi [90] pour plus de détails). Nous montrons dans la section § 3.3 que le domaine spectral étudié dans la photoionisation contient les états autoionisants doublement excités  $6p7p$ . Enfin dans la section § 3.2 nous présentons le calcul des paramètres atomiques intervenant dans le problème dynamique (fréquences de Rabi associées aux transitions résonnantes à un photon  $|0\rangle \leftrightarrow |i\rangle$ ; couplage Raman à deux photons, deux couleurs entre les états  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ ; taux d’ionisation cohérente des états  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  peuplant les états ioniques  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$ ; taux d’émission spontanée à partir des niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ ). Dans ce manuscrit nous insistons plus particulièrement sur l’analyse de la dynamique d’ionisation du baryum soumis à l’excitation cohérente des deux états intermédiaires  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ .

## V.2 Équations d’évolution

Nous allons préciser les équations d’évolution d’un atome de baryum dans le cadre spécifique de l’expérience d’Elliott. Dans un premier temps on ne prend pas en compte le phénomène d’émission spontanée à partir des états excités, on décrit le système par une fonction d’onde

dans la représentation de Schrödinger évoluant sous l'action de l'hamiltonien effectif. Nous écrirons l'expression de la projection  $\sigma(t)$  de la matrice densité sur les états discrets  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  dans le cadre de l'hypothèse d'une évolution adiabatique (voir § II.4) et l'expression des populations des continus par seuil. Ensuite nous présenterons les équations de Bloch optiques régissant l'évolution de  $\sigma(t)$  lorsque l'on tient compte de l'émission spontanée des états excités.

Dans cette partie, les indices  $i, j$  identifiant les états excités et les laser peuvent prendre les valeurs 1 et 2, l'indice  $k$  associé à un indice  $i$  (respectivement  $j$ ) correspond à l'autre valeur  $k \neq i$  (respectivement  $k \neq j$ ).

### V.2.1 Hamiltonien effectif

L'évolution de la projection de la fonction d'onde sur les états discrets  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  est celle induite par l'hamiltonien effectif II.25 qui s'écrit

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1(t) & \Omega_2(t) \\ \Omega_1^*(t) & \Delta_1 + \Omega_{11}(t) & \Omega_{12}(t) \\ \Omega_2^*(t) & \Omega_{21}(t) & \Delta_2 + \Omega_{22}(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{V.5})$$

avec les pulsations de Rabi à un photon  $\Omega_i(t) = -\langle 0 | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon}_i(t)^* | i \rangle = -\mathcal{E}_i(t)^* \langle 0 | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon}_i^* | i \rangle$  pour la transition  $|0\rangle \rightarrow |i\rangle$ , les désaccords  $\Delta_i \equiv (E_i - E_0) - \omega_i$  des laser par rapport aux pulsations de résonance des transitions  $|0\rangle \rightarrow |i\rangle$  et les éléments de matrice  $\Omega_{ij}(t)$  de l'opérateur effectif II.24 calculés à l'approximation du pôle. On note  $\mathbf{D}_i = -\vec{d} \cdot \vec{\epsilon}_i$  l'opérateur dipolaire associé au laser de pulsation  $\omega_i$ .

Lorsqu'il y a deux laser de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , les éléments de matrice diagonaux

$$\Omega_{ii}(t) = \sum_k |\mathcal{E}_k(t)|^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{\langle i | \mathbf{D}_k^{\dagger} | E, \alpha \rangle \langle E, \alpha | \mathbf{D}_k | i \rangle}{E_i + \omega_k - E + i\eta} \quad (\text{V.6})$$

font intervenir une contribution pour chaque laser de pulsation  $\omega_k$ .

Les éléments de matrice non diagonaux s'écrivent

$$\Omega_{ij}(t) = \mathcal{E}_j(t)^* \mathcal{E}_i(t) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{E_{\alpha}}^{+\infty} dE \frac{\langle i | \mathbf{D}_j^{\dagger} | E, \alpha \rangle \langle E, \alpha | \mathbf{D}_i | j \rangle}{\bar{E} - E + i\eta} \quad (\text{V.7})$$

avec  $\bar{E} \simeq E_1 + \omega_2 \simeq E_2 + \omega_1 \simeq E_0 + \omega_1 + \omega_2$ . C'est une grandeur complexe dont la partie hermitique est la pulsation de la transition Raman (ou pulsation de Rabi à deux photons) pour la transition  $|j\rangle \rightarrow |k\rangle$ , la partie anti-hermitique est un terme caractérisant l'interférence entre l'ionisation de  $|1\rangle$  et celle de  $|2\rangle$ .

La partie réelle des éléments de matrice diagonaux  $\Omega_{jj}(t)$  fait intervenir les déplacements lumineux non cohérents induits par chacun des laser<sup>1</sup>. La partie imaginaire des éléments de matrice diagonaux  $\Omega_{jj}(t)$  correspond à l'ionisation de l'état  $|j\rangle$  par les laser. On appelle *largeur d'ionisation incohérente*

$$\gamma_j^{\text{inc}} = 2\pi \sum_{\alpha} |\langle E_j + \omega_j, \alpha | \mathbf{D}_j | j \rangle|^2 |\mathcal{E}_j(t)|^2 \quad (\text{V.8})$$

la largeur d'ionisation de l'état  $|j\rangle$  par le laser de pulsation  $\omega_j$  correspondant au chemin  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_j} |j\rangle \xrightarrow{\omega_j} |E, \alpha\rangle$  qui ne participe pas à l'interférence (chemin d'excitation incohérent) et *largeur d'ionisation cohérente*

$$\gamma_j^{\text{coh}} = 2\pi \sum_{\alpha} |\langle E_j + \omega_k, \alpha | \mathbf{D}_k | j \rangle|^2 |\mathcal{E}_k(t)|^2 \quad (\text{V.9})$$

la largeur d'ionisation de l'état  $|j\rangle$  par l'autre laser de pulsation  $\omega_k$  correspondant au chemin  $|0\rangle \xrightarrow{\omega_j} |j\rangle \xrightarrow{\omega_k} |E, \alpha\rangle$  qui participe à l'interférence (chemin d'excitation cohérent).

## V.2.2 Évolution adiabatique

Les états propres à droite et à gauche à l'instant  $t$  sont obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ . On notes  $|\bar{0}\rangle$ ,  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  les états adiabatiques à droite et  $\langle \bar{0}|$ ,  $\langle \bar{1}|$  et  $\langle \bar{2}|$  les états adiabatiques à gauche se déduisant respectivement des états atomiques  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  par continuité à partir de l'état initial. On note  $\lambda_{\bar{i}}(t)$  l'énergie complexe de l'état  $|\bar{i}\rangle$  et

$$-\frac{\gamma_{\bar{i}}(t)}{2} = \text{Im}(\lambda_{\bar{i}}(t)) \quad (\text{V.10})$$

sa partie imaginaire.

Avant les impulsions laser l'atome de baryum est dans son état fondamental  $|0\rangle$ . L'évolution adiabatique du système consiste alors à supposer que l'on reste sur l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  se déduisant par continuité de l'état initial. À partir de l'équation II.73, les éléments de matrice de  $\sigma(t)$  s'écrivent alors

$$\sigma_{ij}(t) = \langle i | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | j \rangle \sigma_{\bar{0}\bar{0}}(t) \quad (\text{V.11})$$

<sup>1</sup>On néglige ici comme dans le chapitre II le déplacement lumineux  $\Omega_{00}(t)$  de l'état fondamental induit par les deux laser sous l'effet du couplage à tous les états du baryum autres que les états excités  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ . Nous verrons qu'en fait les déplacements lumineux «non-résonnants» des trois états discrets  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont complètement négligeables devant les déplacements lumineux «résonnants» induits par les deux laser sous l'effet des couplages dipolaires entre les trois états discrets.

avec

$$\sigma_{\overline{00}}(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma_{\overline{0}}(t')\right). \quad (\text{V.12})$$

La phase géométrique<sup>2</sup> et la partie réelle de la phase dynamique sont sans influence sur les résultats obtenus car on reste sur un même état adiabatique.

### V.2.3 Évolution des populations des continus résolues par seuil

Lorsque l'on tient compte des chemins d'ionisation incohérents (voir la note de bas de page de la page 61), l'équation II.31 déterminant l'évolution de la population du continuum  $\alpha$  s'écrit

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \sum_{j=1,2} \langle E_j + \omega_k, \alpha | \mathbf{D}_k | j \rangle \mathcal{E}_k(t) a_j(t) \right|^2 + 2\pi \sum_{j=1,2} |\langle E_j + \omega_j, \alpha | \mathbf{D}_j | j \rangle \mathcal{E}_j(t) a_j(t)|^2 \quad (\text{V.13})$$

en fonction des amplitudes de population  $a_j(t)$  des états discrets  $|j\rangle$ .

Dans l'expérience d'Elliott les mesures par temps de vol des photoélectrons donnent accès aux populations par seuil, il faut donc définir les largeurs d'ionisation résolues par seuil

$$\gamma_j^{\text{coh}}(N_c, \ell_c, j_c) = 2\pi \sum_{\alpha \in s} |\langle E_j + \omega_k, \alpha | \mathbf{D}_k | j \rangle \mathcal{E}_k(t)|^2 \quad (\text{V.14})$$

et

$$\gamma_j^{\text{inc}}(N_c, \ell_c, j_c) = 2\pi \sum_{\alpha \in s} |\langle E_j + \omega_j, \alpha | \mathbf{D}_j | j \rangle \mathcal{E}_j(t)|^2 \quad (\text{V.15})$$

comme la somme sur les continus  $\alpha \equiv \{N_c, \ell_c, j_c, \epsilon, \ell_\alpha, j_\alpha\}$  associés au seuil  $s \equiv \{N_c, \ell_c, j_c\}$  des largeurs d'ionisation vers le continuum  $\alpha$ . La sommation sur les différents seuils  $s$  des taux d'ionisation par seuil donne le taux d'ionisation total de l'état discret

$$\gamma_j = \sum_s (\gamma_j^{\text{coh}}(s) + \gamma_j^{\text{inc}}(s)) = -2 \text{Im} [\Omega_{jj}]. \quad (\text{V.16})$$

De la même façon on définit les termes

$$\gamma_{ij}^{\text{coh}}(N_c, \ell_c, j_c) = \pi \sum_{\alpha \in s} \langle i | \mathbf{D}_j^\dagger | E_i + \omega_k, \alpha \rangle \langle E_i + \omega_k, \alpha | \mathbf{D}_i | j \rangle \mathcal{E}_j(t) \mathcal{E}_i^*(t) \quad (\text{V.17})$$

de couplage à deux photons résolus par seuils entre les états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ . Ils sont liés au terme de couplage à deux photons  $\Omega_{ij}$  intervenant dans l'hamiltonien effectif par la relation

$$\sum_s \gamma_{ij}^{\text{coh}}(s) = -\text{Im} [\Omega_{ij}]. \quad (\text{V.18})$$

---

<sup>2</sup>Dans le cas qui nous intéresse, on a choisi la phase des états discrets de façon à ce que les pulsations de Rabi  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  soient réelles, alors l'hamiltonien effectif est complexe symétrique. L'angle de phase de Berry est alors entièrement pris en compte (voir § II.4.3.b) par le choix à chaque instant des vecteurs propres à droite et à gauche transposé l'un de l'autre.

Connaissant la variation temporelle des amplitudes de population des états discrets, on peut calculer la probabilité  $P_s(t) = \sum_{\alpha \in s} P_\alpha(t)$  pour qu'un atome initialement dans l'état fondamental soit dans un état ionique  $s$  déterminé à l'instant  $t$  ultérieur. Cette probabilité est proportionnelle<sup>3</sup> au signal d'ionisation par seuil mesuré par l'équipe d'Elliott. À partir de l'équation V.13 elle s'écrit

$$P_s(t) = \int_0^t \left\{ (\gamma_1^{\text{coh}}(s) + \gamma_1^{\text{inc}}(s)) \sigma_{11} + (\gamma_2^{\text{coh}}(s) + \gamma_2^{\text{inc}}(s)) \sigma_{22} + 4 \operatorname{Re} [\gamma_{12}^{\text{coh}}(s) \sigma_{21}] \right\} dt' \quad (\text{V.19})$$

en fonction des largeurs d'ionisation par seuil et des éléments de matrice  $\sigma_{ij}$  de la projection  $\sigma$  de la matrice densité sur les états discrets quasi-résonnants. Dans cette équation tous les termes de l'intégrand dépendent du temps  $t'$ .

## V.2.4 Équations de Bloch optiques

Pour prendre en compte les effets de l'émission spontanée des états excités dans l'évolution des amplitudes de population des états atomiques du baryum, il est commode d'utiliser le formalisme de la matrice densité [33, § E.III]. Dans l'approximation des vitesses de variation indépendantes [35, § V.A.2], on ajoute indépendamment les vitesses de variation de la matrice densité associées à l'évolution hamiltonienne due aux couplages de l'atome avec le champ extérieur et les termes de relaxation correspondant au phénomène d'émission spontanée.

L'évolution hamiltonienne de la projection<sup>4</sup> de la fonction d'onde  $(\mathbf{P} + \mathbf{N}) | \Psi \rangle$  sur les états excités de l'atome est décrite par un hamiltonien effectif non-hermitique  $\mathbf{H}_{\text{eff}}(t)$ . De l'équation de Schrödinger

$$i \frac{\partial (\mathbf{P} + \mathbf{N}) | \Psi(t) \rangle}{\partial t} = \mathbf{H}_{\text{eff}}(t) (\mathbf{P} + \mathbf{N}) | \Psi(t) \rangle \quad (\text{V.20})$$

associée à cet hamiltonien effectif et de l'équation hermitique conjuguée, on déduit alors l'équation d'évolution

$$i \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \mathbf{H}_{\text{eff}} \sigma - \sigma \mathbf{H}_{\text{eff}}^\dagger \quad (\text{V.21})$$

des éléments de matrice lentement variables de la projection  $\sigma$  sur les états discrets de la matrice densité.

<sup>3</sup>On ne tient pas compte d'éventuels effets collectifs.

<sup>4</sup>Voir les définitions II.34 et II.35 des opérateurs de projection  $\mathbf{N}$  et  $\mathbf{P}$ .

En ajoutant les termes d'émission spontanée on obtient les *équations de Bloch* de la matrice densité (en unités atomiques) :

$$\frac{\partial \sigma_{00}}{\partial t} = \gamma_1^{\text{sp}} \sigma_{11} + \gamma_2^{\text{sp}} \sigma_{22} + 2\text{Im}\{\Omega_1 \sigma_{10} + \Omega_2 \sigma_{20}\} \quad (\text{V.22a})$$

$$\frac{\partial \sigma_{jj}}{\partial t} = -(\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}}) \sigma_{jj} - 2\text{Im}\{\Omega_j \sigma_{j0}\} + 2\text{Im}\{\Omega_{jk} \sigma_{kj}\} \quad (\text{V.22b})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{j0}}{\partial t} &= [-i\tilde{\Delta}_j - \frac{1}{2}(\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}})] \sigma_{j0} \\ &\quad - i\Omega_j^* (\sigma_{00} - \sigma_{jj}) + i\Omega_k^* \sigma_{jk} - i\Omega_{jk} \sigma_{k0} \end{aligned} \quad (\text{V.22c})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial t} &= [-i\tilde{\Delta}_{21} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 (\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}})] \sigma_{21} \\ &\quad - i\Omega_2^* \sigma_{01} - i\Omega_1 \sigma_{20} - i\Omega_{21} \sigma_{11} + i\Omega_{12}^* \sigma_{22} \end{aligned} \quad (\text{V.22d})$$

où  $\gamma_j^{\text{sp}}$  est le taux de décroissance dû à l'émission spontanée de l'état  $|j\rangle$  vers l'état fondamental  $|0\rangle$ , avec les définitions de la section V.2.1 des taux d'ionisation et la convention  $j \neq k$  sur les indices  $j$  et  $k$ .  $\tilde{E}_j = E_j + \text{Re}[\Omega_{jj}]$  est l'énergie de l'état  $|j\rangle$  en tenant compte du déplacement lumineux non-résonnant de cet état sous l'action des deux laser.  $\tilde{\Delta}_j \equiv (\tilde{E}_j - \tilde{E}_0) - \omega_j$  et  $\tilde{\Delta}_{21} \equiv \tilde{\Delta}_2 - \tilde{\Delta}_1 \equiv (\tilde{E}_2 - \tilde{E}_1) - (\omega_2 - \omega_1)$  sont les décalages par rapport aux résonances des transitions à un et deux photons tenant compte du déplacement lumineux non-résonnant. L'équation V.19 donne alors la probabilité d'ionisation à l'instant  $t$  dans chaque seuil en fonction des éléments de matrice de la matrice densité  $\sigma$ .

## V.3 Paramètres atomiques

### V.3.1 Méthode de calcul

Les paramètres atomiques sont obtenus en utilisant une méthode basée sur l'approche de matrice R aux voies propres et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT). Les fonctions d'onde des états discrets 6s<sup>2</sup>, 6s6p et 6s7p sont localisées à l'intérieur du volume de réaction ( $r_0 = 50$  u.a.) et sont obtenues par diagonalisation d'un hamiltonien  $\mathbf{H}_{cc}$  construit sur les fonctions de bases fermées (voir §III.3.2.a). Les états finals sont décrits par la combinaison de la méthode de matrice R en couplage  $jj$  et de la MQDT. Les caractéristiques principales du calcul de matrice R sont présentées dans la section §3.1 de l'article joint, les résultats sont résumés dans le tableau 1 de l'article joint page 232 où l'on a choisi les phases des états discrets  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  en fonction de la phase initiale du laser (voir eq. V.3) de façon à ce que la fonction

d'onde de l'état fondamental soit réelle et que les pulsations de Rabi  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  soient réelles<sup>5</sup>. On démontre alors (voir annexe G) que l'opérateur effectif  $\Omega$  est symétrique  $\Omega_{12} = \Omega_{21}$ . Toutes les grandeurs calculées sont divisées par leurs dépendances en fonction des intensités  $I_i(t) = |\mathcal{E}_i(t)|^2$  des laser de façon à obtenir des valeurs atomiques indépendantes de ces intensités :

- la pulsation de Rabi à un photon associée à la transition  $| 0 \rangle \rightarrow | i \rangle$  est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité instantanée  $I_i(t)$  du laser de pulsation  $\omega_i$  induisant cette transition, on calcule  $\Omega_i/\sqrt{I_i}$  ;
- la pulsation de Rabi à deux photons associée à la transition  $| j \rangle \rightarrow | i \rangle$  via les états non-résonnants est proportionnelle à la racine carrée du produit des intensités instantanées des laser, on calcule  $\Omega_{ij}/\sqrt{I_i I_j}$  ;
- le déplacement lumineux non-résonnant de l'état  $| i \rangle$  et la largeur d'ionisation induits par le laser de pulsation  $\omega_k$  sont proportionnels à l'intensité instantanée  $I_k(t)$  de ce laser, on calcule  $\Omega_{ii}/I_k$  la contribution de ce laser.

### V.3.2 Propriétés spectroscopiques du baryum

Les propriétés spectroscopiques du baryum sont détaillées dans la section § 3.3 de l'article joint, aussi nous ne discuterons que des résultats essentiels à la discussion des résultats de l'expérience de l'équipe d'Elliott. L'atome est excité par absorption d'un photon de chaque laser à l'énergie  $E_r = E_0 + \omega_1 + \omega_2 \simeq 50\,607\text{ cm}^{-1}$  qui se situe entre les résonances  $6p7p\ ^1P_1$ ,  $^3D_1$  et  $^3D_2$  du baryum dont les positions expérimentales et théoriques sont données dans le tableau 2 de l'article joint page 234. Sur la figure 2 de l'article joint on représente les quantités<sup>6</sup>

$$\mathcal{D}(N_c, \ell_c, j_c, n, n', J) = \sum_{\alpha \in c} \pi \langle 6sn'p^1P_1 || \mathbf{D} || E_r, \alpha, J^- \rangle \times \langle E_r, \alpha, J^- || \mathbf{D} || 6snp^1P_1 \rangle \quad (\text{V.23})$$

pour les états  $6s6p$  et  $6s7p\ ^1P_1$  en fonction de l'énergie d'excitation  $E_r$  pour les continums de moment cinétique total  $J = 1$  et  $2$ . Les mêmes quantités pour les continums  $J = 0$  varient lentement avec l'énergie dans la zone d'énergie considérée.

Sur la figure 2, au voisinage de l'énergie  $E_r$  représentée par une flèche sur cette figure, on constate que :

<sup>5</sup>Comme le laser visible est polarisé suivant l'axe  $Oz$  la pulsation de Rabi  $\Omega_1$  est positive alors que le choix de l'états  $| 2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[ | 6s6p, J = 1M = +1 \rangle - | 6s6p, J = 1M = -1 \rangle ]$  lorsque les polarisations sont parallèles et que le laser UV est polarisé suivant l'axe  $Ox$  conduit à une pulsation de Rabi  $\Omega_2$  négative avec le choix de phase correspondant à une pulsation de Rabi positive lorsque le laser UV est polarisé suivant l'axe  $Oz$ .

<sup>6</sup>L'indice  $c$  correspond ici au cœur et non pas aux voies fermées.

- pour la transition  $| 6s6p \ ^1P_1^o \rangle \longrightarrow | \alpha, J \rangle$ , l'ionisation est dominée par les voies  $J = 2$ , et pour celles-ci, les rapports de branchement sont favorables à l'ionisation vers le seuil  $6s_{1/2}$  ;
- pour la transition  $| 6s7p \ ^1P_1^o \rangle \longrightarrow | \alpha, J \rangle$ , l'ionisation est dominée par les voies  $J = 1$ , et pour celles-ci, les rapports de branchement sont aussi favorables à l'ionisation vers le seuil  $6s_{1/2}$ , alors que les transitions vers les voies  $J = 0$  et  $J = 2$  favorisent le seuil  $5d_{5/2}$ .

Or, lorsque les laser sont polarisés parallèlement, les états finals accessibles sont ceux de moment cinétique  $J = 0$  ou  $2$  ( $\Delta J = \pm 1$  pour l'absorption d'un photon), alors que pour des laser polarisés perpendiculairement, il s'agit des états de moment cinétique  $J = 1$  ou  $2$ . Donc l'ionisation pour des laser polarisés parallèlement depuis l'état  $6s6p$  favorise le seuil  $6s_{1/2}$  et celle depuis l'état  $6s7p$  favorise le seuil  $5d_{5/2}$  puisque les règles de sélection interdisent d'atteindre les voies  $J = 1$ . Mais tout processus brisant ces règles de sélection tel que des effets de dépolarisation par la structure hyperfine ou un alignement imparfait des laser peut introduire les états  $J = 1$  dans l'état final avec des laser polarisés parallèlement (voir § V.6.3.b). Comme l'ionisation de l'état  $6s7p$  vers les états  $J = 1$  est bien plus probable que l'ionisation vers les continuums  $J = 0$  ou  $2$ , même une faible rupture de ces règles de sélection peut avoir des effets importants sur les résultats en polarisations parallèles, alors que les résultats en polarisations perpendiculaires seront quasiment insensibles à de tels processus.

On constate sur les résultats du tableau 1 page 232 de l'article joint que la phase des couplages cohérents à deux photons résolus par seuil  $\gamma_{21}^{\text{coh}}(s)$  diffèrent en fonction du seuil  $s$  considéré. En particulier, la phase de  $\gamma_{21}^{\text{coh}}(6s_{1/2})$  est opposée à celle correspondant aux seuils  $5d_j$ , ce qui est favorable pour le contrôle. On remarque aussi que  $\Omega_{11}/I_1$  est une grandeur réelle ce qui correspond au fait qu'il faut plus d'un photon de pulsation  $\omega_1$  pour ioniser l'état  $| 1 \rangle$ .

À ces grandeurs déterminant l'hamiltonien effectif il faut ajouter les durées de vie des états excités  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$  dont on aura besoin pour tenir compte des phénomènes d'émission spontanée. Elles sont calculées numériquement à partir du calcul de matrice  $R$  et sont données dans le tableau 1 page 232 ainsi que dans la section § 3.3.1 de l'article joint.

## V.4 Simulations numériques des expériences

### V.4.1 Méthodes numériques

À partir des données atomiques obtenues numériquement par la méthode de matrice  $R$  et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies, et des données expérimentales (énergie



d'une impulsion lumineuse, durée de l'impulsion lumineuse, tailles des faisceaux laser, longueurs d'onde) on peut simuler numériquement l'évolution des amplitudes de population des états atomiques du baryum dans l'expérience. Pour obtenir l'évolution des amplitudes de population des états discrets quasi-résonnants on peut soit étudier l'évolution dans le cadre de l'hypothèse d'une évolution adiabatique, soit intégrer les équations de Bloch optiques V.22 en tenant compte ou non de l'émission spontanée.

L'intégration numérique des équations de Bloch est réalisée par une méthode de Adams-Moulton du quatrième ordre [103, § 16.7] initialisée pour les premier pas par une méthode de Runge-Kutta [103, § 16.1]. Les diagonalisations de l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  nécessaires afin d'obtenir l'évolution adiabatique sont réalisées par la procédures *ZGEEV* de la bibliothèque *LAPACK*, l'intégration numérique pour déterminer au moyen de l'équation II.73 la fonction d'onde<sup>7</sup> est réalisée par une méthode de Simpson.

Connaissant, par l'une des méthodes précédentes, les projections de la matrice densité sur les états discrets  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  en fonction du temps nous pouvons calculer les populations des continuuums par intégration de l'équation V.19 au moyen d'une méthode numérique de Simpson.

## V.4.2 Construction numérique de l'hamiltonien effectif

Les deux méthodes précédentes nécessitent que l'on construise l'hamiltonien effectif V.5 pour chaque pas temporel de propagation. Pour cela il faut connaître les formes temporelles des impulsions laser. Les données expérimentales présentées dans la section V.1.2.b déterminent approximativement les caractéristiques des impulsions laser (intensité maximale, durée temporelle). Les formes temporelles de ces impulsions n'étant pas déterminées expérimentalement nous avons supposé que les deux impulsions laser ont la même forme temporelle que nous avons modélisée par une fonction  $f(t)$  décrivant la forme temporelle de l'amplitude du champ électrique. Les intensités instantanées  $I_i(t)$  des laser sont alors proportionnelles à  $f(t)^2$ . Dans la suite nous écrirons explicitement la dépendance temporelle des quantités intervenant dans l'évolution. Par exemple la pulsation de Rabi instantanée  $\Omega_i(t)$  sera écrite  $\Omega_i f(t)$  où  $\Omega_i$  est la pulsation de Rabi au sommet de l'impulsion.

---

<sup>7</sup>Comme on reste sur l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  se déduisant par continuité de l'état initial  $|0\rangle$  le terme de phase géométrique est sans influence sur les résultats obtenus. L'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  étant complexe symétrique, l'influence du terme de phase géométrique est de toute façon prise en compte par le choix des vecteurs propres à droite et à gauche transposé l'un de l'autre.

Pour l'intégration numérique, choisir une forme analytique telle qu'une gaussienne ou une lorentzienne comme cela est usuellement fait dans l'interprétation d'expériences, introduit des discontinuités au début et à la fin de la simulation numérique où ni  $f(t)$  ni sa dérivée ne sont nulles. Aussi avons nous choisi de construire numériquement une fonction  $f(t)$  dépendant de trois paramètres que sont le temps de montée  $\tau_1$ , le temps de palier  $\tau_2$  et le temps de descente  $\tau_3$  en faisant en sorte que  $f(t)$  soit une courbe en cloche constituée de polynômes de degré 2 par morceaux et continûment dérivable. Elle est telle que largeur à mi-hauteur de  $f^2$  soit  $\tau_p = \frac{\tau_1}{2} + \tau_2 + \frac{\tau_3}{2}$  et telle que  $\int_0^\infty f^2(t)dt = \tau_p$  de façon à ce que l'énergie d'une impulsion de largeur à mi-hauteur  $\tau_p$  fixée ne dépende pas des valeurs des  $\tau_i$ , c'est-à-dire de la forme du pulse.

Les calculs que nous présenterons par la suite sont effectués, sauf mention contraire, pour une forme des impulsions lumineuses caractérisée par un temps de montée  $\tau_1 = 15$  ns de l'impulsion lumineuse,  $\tau_2 = 0$  ns pour la durée du palier et  $\tau_3 = 15$  ns pour le temps de chute, c'est-à-dire une impulsion lumineuse dont la forme varie lentement en fonction du temps, avec une largeur à mi-hauteur de  $\tau_p = 15$  ns. Celle-ci est représentée sur la figure V.9.

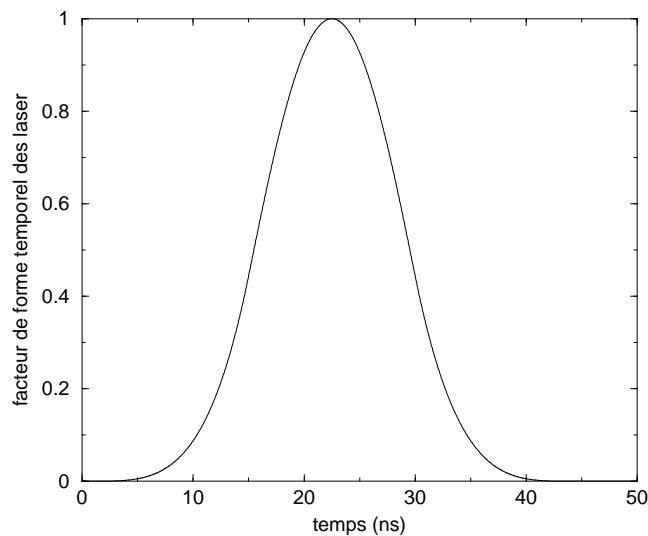


FIG. V.9 – Facteur de forme temporel  $f(t)$  pour  $\tau_1 = 15$  ns,  $\tau_2 = 0$  ns,  $\tau_3 = 15$  ns .

Dans la section § V.5.5 nous étudierons l'influence de la forme des impulsions lumineuses sur les résultats des simulations. Afin de déterminer complètement la forme des impulsions lumineuses, il est alors nécessaire de connaître l'intensité maximale de l'impulsion.

### V.4.3 Détermination de l'intensité absolue

L'énergie des impulsions lumineuses, les diamètres des faisceaux correspondants et leur durée ont été déterminées expérimentalement. À partir de ces quantités on peut déterminer l'ordre

de grandeur des intensités des laser. Mais comme la durée et le « waist » des laser ne sont pas connus avec une grande précision, il nous faut déterminer l'intensité absolue des impulsions lumineuses pour des valeurs voisines de celles de l'expérience avec pour critère de reproduire au mieux les spectres expérimentaux.

Pour cela, on fixe le désaccord du laser UV à  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  pour des laser polarisés perpendiculairement, ainsi que le rapport des intensités  $r = \frac{I_{vis}}{I_{UV}} = 8,15$  qui correspond au rapport des énergies des impulsions lumineuses. On fait alors varier l'intensité  $I_2$  au voisinage de l'ordre de grandeur déterminé dans la section §V.1.2.b et on trace les courbes représentant les populations des continums en fonction de  $\Delta_1$ , calculées en résolvant les équations de Bloch tenant compte de l'émission spontanée mais ne tenant pas compte de la distribution spatiale des intensités des laser.

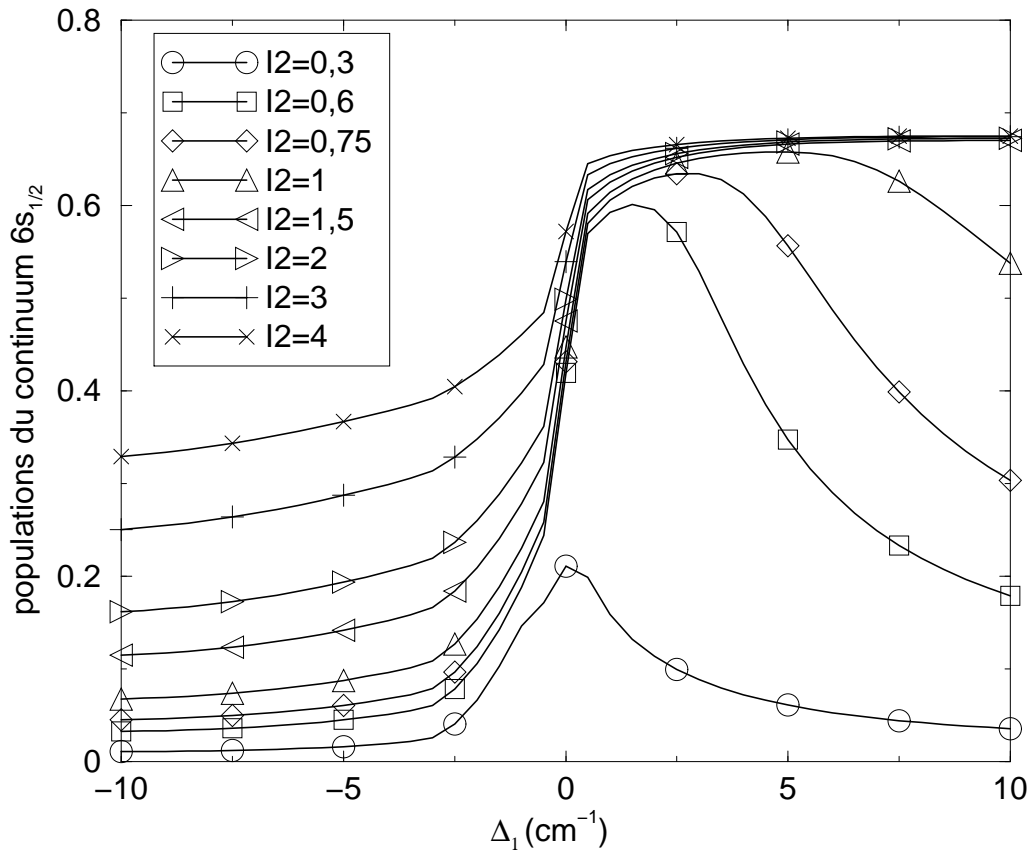


FIG. V.10 – Population du continuum  $6s_{1/2}$ , en fonction du désaccord  $\Delta_1$  pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $r = \frac{I_{vis}}{I_{UV}} = 8,15$ . L'intensité maximale  $I_2 = I_{UV}$  est donnée en  $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

On représente sur la figure V.10 la population du continuum  $6s$  à la fin des impulsions lumineuses pour différentes valeurs de l'intensité  $I_2$ . On constate que pour un rapport  $r = \frac{I_{vis}}{I_{UV}} = 8,15$  fixé, ce paramètre joue de façon importante sur la forme des courbes représentant la population des continums en fonction du désaccord  $\Delta_1$ , et que pour  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  on retrouve

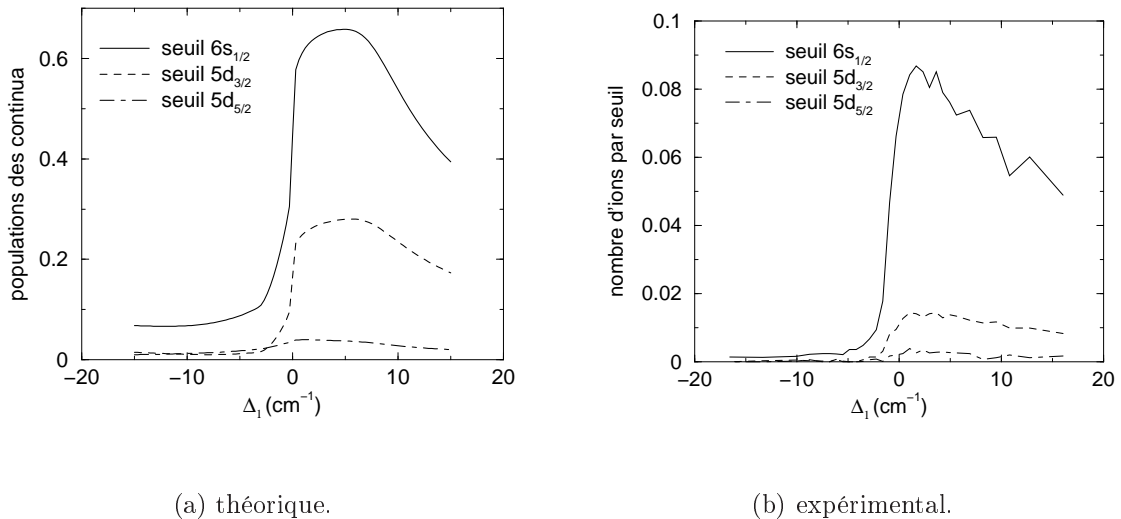


FIG. V.11 – *Comparaison des populations des continua en fonction de  $\Delta_1$  obtenues expérimentalement par l'équipe d'Elliott et celles calculées à partir de l'intégration des équations de Bloch optiques en tenant compte de l'émission spontanée, pour  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et des laser polarisés perpendiculairement.*

une forme analogue à celle mesurée expérimentalement par l'équipe d'Elliott (en particulier la diminution de cette population pour  $\Delta_1 = 15 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la valeur maximale et l'asymétrie du signal sont le mieux représentées pour cette valeur de  $I_2$ ). Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure V.11(a), ils sont à comparer avec les résultats expérimentaux V.11(b).

Les calculs que nous présenterons par la suite sont effectués, sauf mention contraire, avec un rapport  $r = \frac{I_{vis}}{I_{UV}} = 8,15$  et  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

#### V.4.4 Comparaison des ordres de grandeur

Avec ces valeurs des intensités maximales  $I_1 = 8,15 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et les résultats atomiques du tableau 1 page 232 de l'article joint on peut comparer les ordres de grandeur des quantités intervenant dans la dynamique d'ionisation des atomes de baryum. Résumant la discussion de la section § 3.3.3 pages 235 et 236, pour ces intensités :

- Le premier étage du type excitation induit l'essentiel de la dynamique. La pulsation de Rabi au sommet de l'impulsion pour le couplage  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  est  $\Omega_1 = 5,6 \text{ cm}^{-1}$  alors que celle  $\Omega_2 = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  du couplage  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  est 10 fois plus petite. Le couplage  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  peut donc être traité comme une perturbation par rapport au couplage  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ .

- Les déplacements lumineux non-résonnants, les couplages Raman à deux photons et les taux d'ionisation incohérents par le laser visible sont complètement négligeables. Le taux d'ionisation incohérent de l'état  $|2\rangle$  par le laser UV reste 10 fois plus petit que le taux d'émission spontanée de cet état. Comme les photoélectrons associés aux processus incohérents d'ionisation directe des états discrets excités n'ont pas été observés expérimentalement nous ne prenons pas en compte ces processus par la suite dans les calculs. En revanche les couplages Raman à deux photons et les déplacements lumineux non-résonnants sont complètement pris en compte dans les calculs même s'ils ont une influence négligeable sur les résultats.
- Les durées de vie radiative  $\tau_i^{\text{sp}}$  et les durées de vie d'ionisation cohérente  $\frac{1}{\gamma_i^{\text{coh}}}$  au sommet de l'impulsion sont du même ordre de grandeur que la durée  $\tau_p$  des impulsions. En exprimant ces quantités en nanosecondes, lorsque les laser sont polarisés parallèlement on a

$$\frac{1}{\gamma_1^{\text{coh}}} \simeq 26,4 > \tau_p = 15 > \tau_2^{\text{sp}} \simeq 11 > \tau_1^{\text{sp}} \simeq 8 > \frac{1}{\gamma_2^{\text{coh}}} \simeq 5,5, \quad (\text{V.24})$$

alors que l'on a

$$\frac{1}{\gamma_1^{\text{coh}}} \simeq 34,4 > \tau_p = 15 > \tau_2^{\text{sp}} \simeq 11 > \tau_1^{\text{sp}} \simeq 8 > \frac{1}{\gamma_2^{\text{coh}}} \simeq 1,95 \quad (\text{V.25})$$

lorsqu'ils sont polarisés perpendiculairement. On constate en particulier qu'en polarisations parallèles le rapport  $\frac{\gamma_2^{\text{coh}}}{\gamma_1^{\text{coh}}} \simeq 4,8$ , et les processus d'ionisation des états discrets  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  sont comparables, alors qu'en polarisations perpendiculaires, avec un rapport  $\frac{\gamma_2^{\text{coh}}}{\gamma_1^{\text{coh}}} \simeq 17,6$ , l'ionisation de l'état  $|2\rangle$  est le processus dominant.

## V.5 Interprétation des résultats de l'expérience d'Elliott dans l'approximation adiabatique

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus dans l'approximation adiabatique est discutée dans la section § 4.2 de l'article joint, et est illustrée sur les figures 4 et 5 page 239 qui présentent les taux d'ionisation partiels. Les comparaisons des rapports de branchement correspondant à ces figures sont représentées sur les figures V.12 et V.13 de ce mémoire. Les calculs réalisés dans le cadre de l'approximation adiabatique reproduisent bien les résultats expérimentaux lorsque les polarisations sont perpendiculaires, les rapports de branchement sont bien reproduits par les calculs théoriques (excepté celui du seuil  $5d_{3/2}$  qui est légèrement surestimé). Lorsque les polarisations sont parallèles, on constate que les rapports de

branchement sont très différents et que l'on ne reproduit pas le pic au voisinage de  $\Delta_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$  pour le seuil 6s.

Les calculs sont réalisés en diagonalisant l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{ef}}$  sans faire d'hypothèse sur les ordres de grandeur des différents couplages. Afin de préciser la discussion de la section § 4.1 et de comprendre l'asymétrie des courbes nous allons présenter en détail un calcul analytique correspondant à la diagonalisation approchée dans le cas perturbatif, cas correspondant aux conditions expérimentales.

### V.5.1 Approximation adiabatique lorsque les processus à deux photons sont traités comme des perturbations

Suivant la procédure présentée dans la section § 2.3 page 230, les éléments de matrice à deux photons sont négligeables, devant les éléments de matrice à un photon durant toute la durée des impulsions laser. Aussi, pour déterminer les états adiabatiques ainsi que leurs énergies complexes on diagonalise l'opérateur effectif hermitique

$$H_{\text{ef}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 f(t) & \Omega_2 f(t) \\ \Omega_1 f(t) & \Delta_1 & 0 \\ \Omega_2 f(t) & 0 & \Delta_2 \end{pmatrix} \quad (\text{V.26})$$

correspondant au premier étage de l'excitation ce qui donne la décomposition sur les états discrets  $|i\rangle$  des états adiabatiques  $|\bar{i}\rangle$  associés à une valeur propre *réelle*  $\epsilon_{\bar{i}}$ . Ensuite on traite les termes à deux photons au premier ordre de la théorie des perturbations pour déterminer les énergies complexes des états adiabatiques. La partie réelle de la modification de l'énergie induite par les termes à deux photons est négligeable devant l'énergie  $\epsilon_{\bar{i}}$ , la partie imaginaire de la modification induite par les termes à deux photons est  $\frac{\gamma_{\bar{i}}}{2}$  avec  $\gamma_{\bar{i}} = 2\pi \sum_c |D_{\bar{i}E_c=\epsilon_{\bar{i}}}^\dagger|^2$  donnée par la formule 17 page 230 de l'article joint. Finalement l'énergie complexe des états adiabatiques est

$$\lambda_{\bar{i}} = \epsilon_{\bar{i}} - i \frac{\gamma_{\bar{i}}}{2}. \quad (\text{V.27})$$

Les conditions expérimentales imposant de plus la condition  $\Omega_1 \gg \Omega_2$ , on peut traiter les termes de couplage  $\Omega_2 f(t)$  au premier ordre de la théorie des perturbations : on traite d'abord le problème à deux niveaux correspondant au couplage  $\Omega_1 f(t)$  entre les états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  par une diagonalisation exacte conduisant aux états propres notés  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  d'énergie respective  $E_+$  et  $E_-$  avec  $E_+ > E_-$ , puis on traite le couplage de l'état  $|2\rangle$  avec les états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  au premier ordre de la théorie des perturbations. On a représenté sur la figure

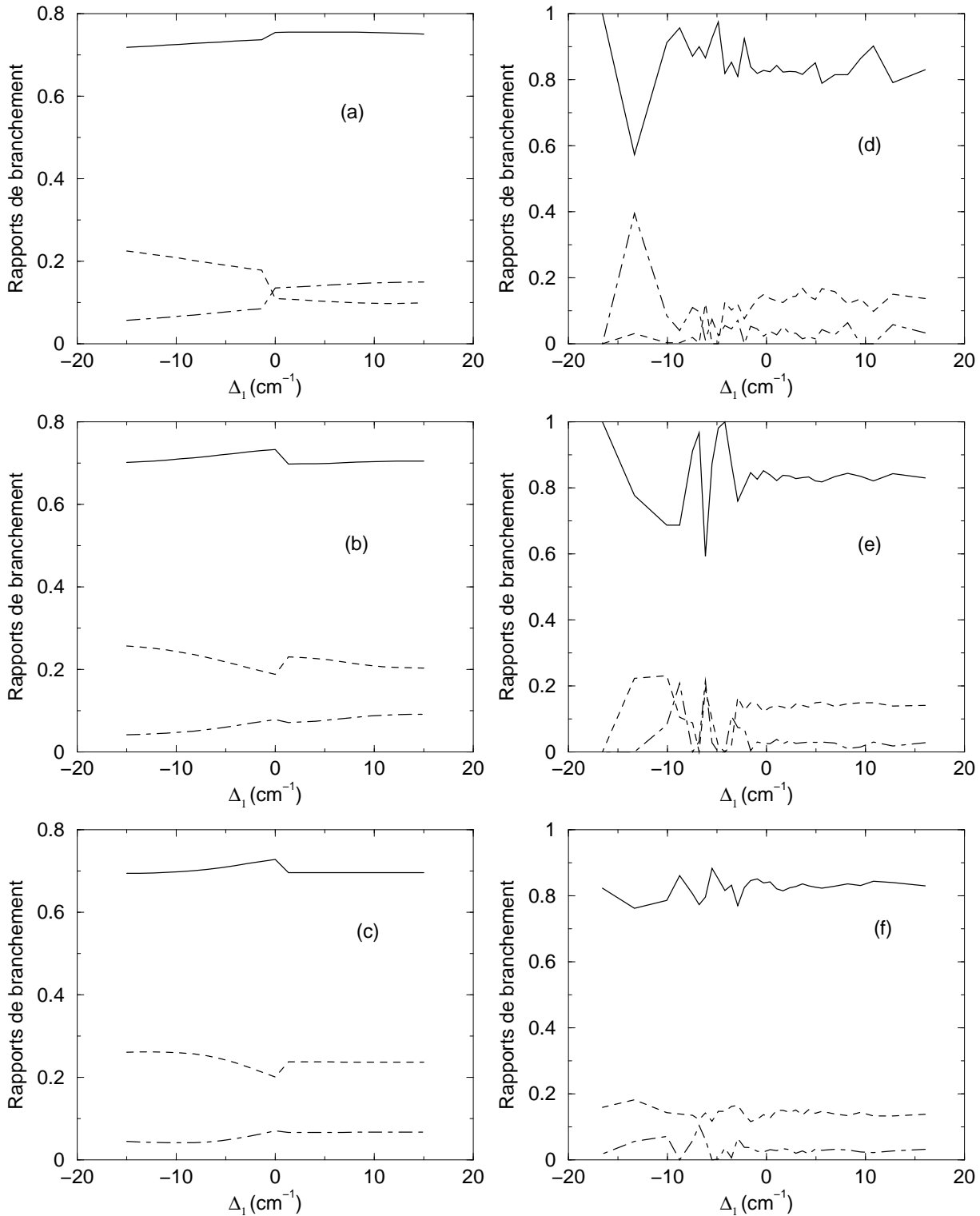


FIG. V.12 – Comparaison des rapports de branchement fonction de  $\Delta_1$ , calculés dans le cadre de l'approximation adiabatique et mesurés expérimentalement pour des polarisations perpendiculaires. Les intensités théoriques des laser sont  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ . seuil  $6s_{1/2}$  : lignes continues. seuil  $5d_{3/2}$  : lignes discontinues. seuil  $5d_{5/2}$  : lignes discontinues avec des points. Résultats théoriques : (a) :  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ , (b) :  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ , (c) :  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$  et expérimentaux : (d) :  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ , (e) :  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ , (f) :  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ .

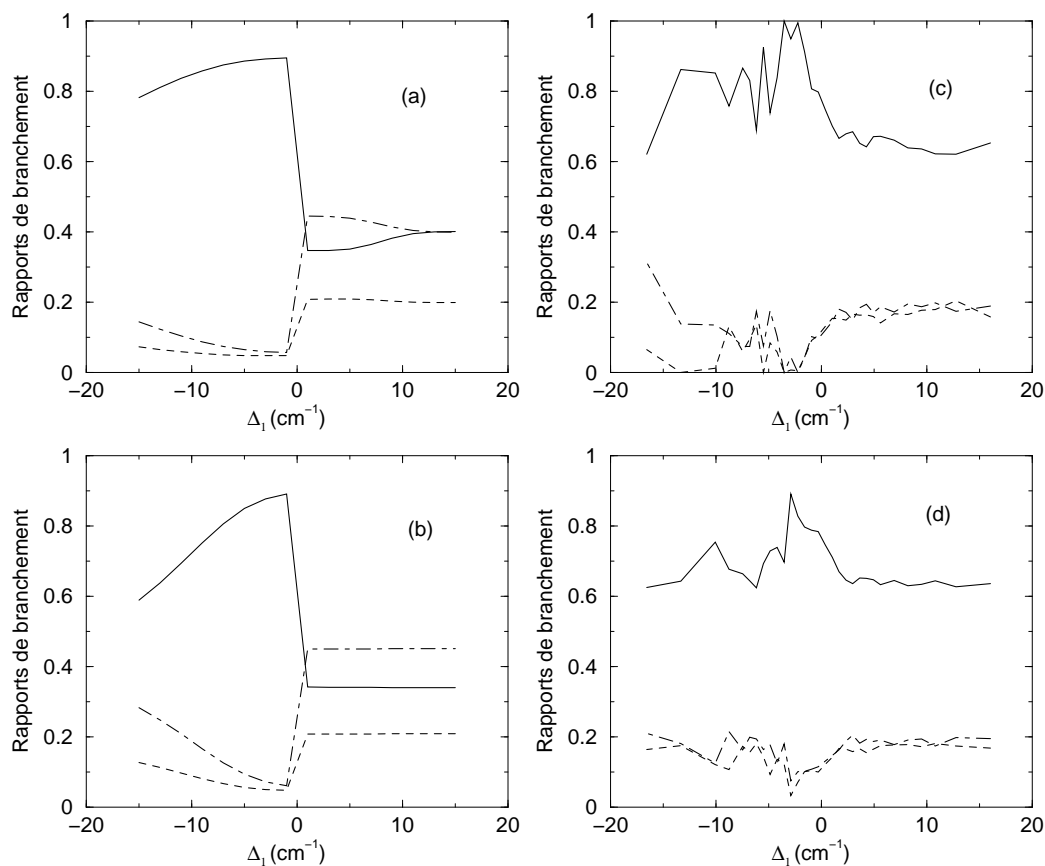


FIG. V.13 – Comparaison des rapports de branchement fonction de  $\Delta_1$ , calculés dans le cadre de l'approximation adiabatique et mesurés expérimentalement pour des polarisations parallèles. Les intensités théoriques des laser sont  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ . seuil  $6s_{1/2}$  : lignes continues. seuil  $5d_{3/2}$  : lignes discontinues. seuil  $5d_{5/2}$  : lignes discontinues avec des points. Résultats théoriques : (a)  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ . et (b)  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ . Résultats expérimentaux : (c)  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$  et (d)  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ .



V.14 cette procédure de diagonalisation de l'équation V.26 conduisant aux états adiabatiques  $|\bar{i}\rangle$  dans le cas où le couplage  $\Omega_2(t)$  entre  $|0\rangle$  et  $|2\rangle$  est traité comme une perturbation. L'anti-croisement éventuel entre un des états  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$  et l'état  $|2\rangle$  se produisant sur

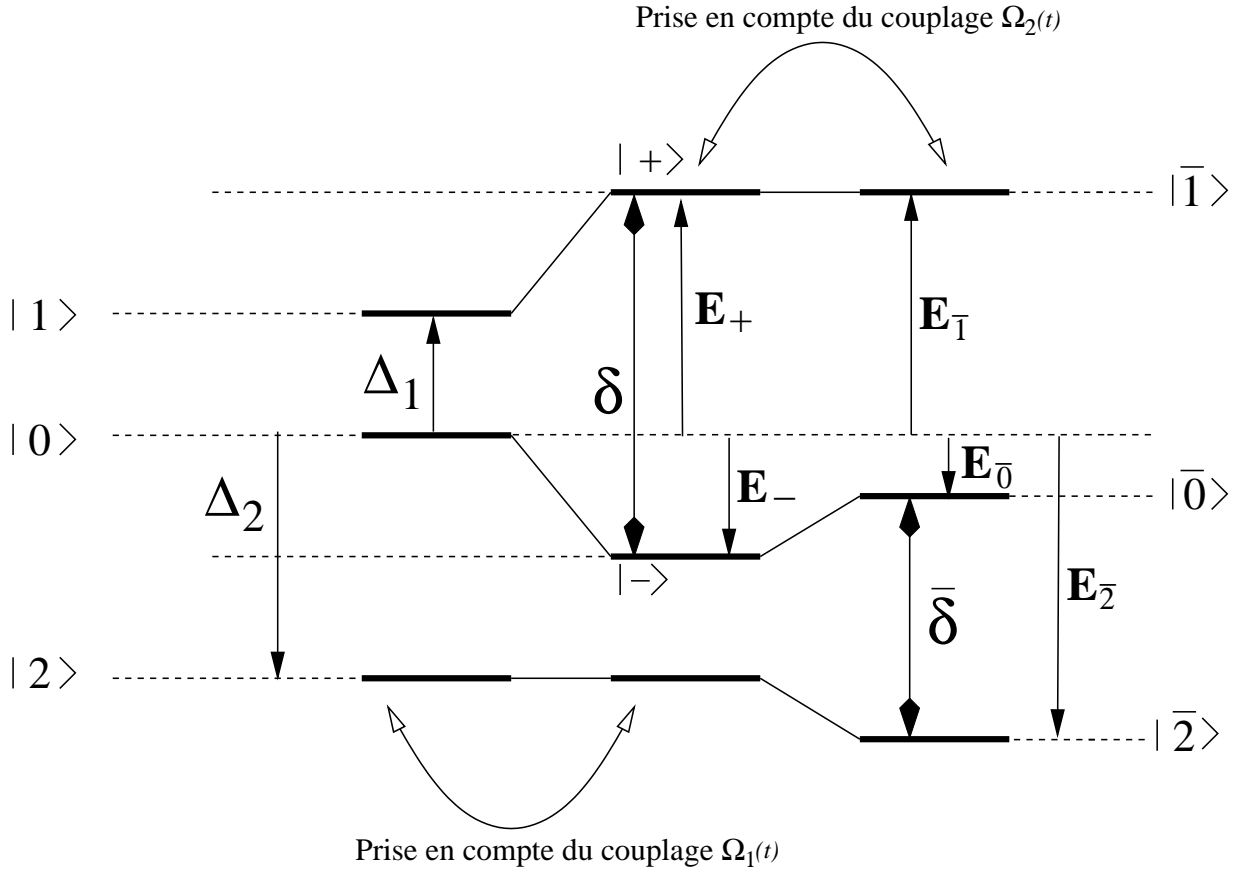


FIG. V.14 – Détermination des états adiabatiques dans le cas perturbatif  $\Omega_1 \gg \Omega_2$ .

un intervalle de temps court nous vérifierons que les conditions d'adiabaticité restent vérifiées.

### V.5.2 Couplage $\Omega_1(t)$ — système à deux niveaux

A partir des résultats généraux sur le système à deux niveaux [33, § IV.C] on obtient les états propres instantanés  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  d'énergies respectives

$$E_{\pm}(t) = \frac{1}{2}[\Delta_1 \pm \delta(t)] \quad (\text{V.28})$$

sous la forme

$$|+\rangle = \cos\theta(t)|0\rangle + \sin\theta(t)|1\rangle \quad (\text{V.29a})$$

$$|-\rangle = -\sin\theta(t)|0\rangle + \cos\theta(t)|1\rangle \quad (\text{V.29b})$$

avec  $\theta(t) \in [0, \frac{\pi}{2}[$  et :

$$\tan 2\theta(t) = -\frac{2\Omega_1 f(t)}{\Delta_1} \quad (\text{V.30})$$

Ces deux niveaux sont séparés par l'écart en énergie

$$\delta(t) = \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2 f^2(t)}. \quad (\text{V.31})$$

Durant l'impulsion laser les deux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  sont fortement déplacés :

- si  $\Delta_1 \leq 0$  l'état  $|+\rangle$  (respectivement  $|-\rangle$ ) correspond à l'état  $|0\rangle$  (respectivement  $|1\rangle$ ) au début de l'impulsion, l'énergie  $E_+$  de l'état  $|+\rangle$  varie donc entre 0 et  $\frac{1}{2}[\Delta_1 + \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}]$  durant l'impulsion laser alors que l'énergie  $E_-$  de l'état  $|-\rangle$  varie entre  $\Delta_1$  et  $\frac{1}{2}[\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}]$ ;
- si  $\Delta_1 \geq 0$  l'état  $|+\rangle$  (respectivement  $|-\rangle$ ) correspond à l'état  $|1\rangle$  (respectivement  $|0\rangle$ ) au début de l'impulsion, l'énergie  $E_+$  de l'état  $|+\rangle$  varie donc entre  $\Delta_1$  et  $\frac{1}{2}[\Delta_1 + \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}]$  durant l'impulsion laser alors que l'énergie  $E_-$  de l'état  $|-\rangle$  varie entre 0 et  $\frac{1}{2}[\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}]$ .

On note  $|0'\rangle$  et  $|1'\rangle$  les états adiabatiques du système à deux niveaux connectés respectivement à l'instant initial aux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ .

### V.5.2.a Condition d'adiabaticité pour le système à deux niveaux

On considère l'hamiltonien

$$H(t) = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_1 f(t) \\ \Omega_1 f(t) & \Delta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{V.32})$$

décrivant les deux états  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$  couplés par  $\Omega_1 f(t)$  à l'instant  $t$ . On a  $H(t) = W^{-1}(t) \cdot \lambda(t) \cdot W(t)$ , avec<sup>8</sup>

$$\lambda(t) = \begin{pmatrix} E_+ & 0 \\ 0 & E_- \end{pmatrix} \quad (\text{V.33})$$

et

$$W(t) = \begin{pmatrix} \cos \theta(t) & \sin \theta(t) \\ -\sin \theta(t) & \cos \theta(t) \end{pmatrix}. \quad (\text{V.34})$$

En décomposant la fonction d'onde

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=0}^{i=1} a_i(t) |i\rangle \quad (\text{V.35})$$

à l'instant  $t$  sur la base des états discrets  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ , en utilisant la notation vectorielle  $a(t)$  pour les coefficients  $a_i(t)$  et en posant  $b(t) = W(t) \cdot a(t)$ , on obtient l'équation

$$i \frac{db(t)}{dt} = \lambda(t) b(t) + i \frac{dW(t)}{dt} \cdot W^{-1}(t) b(t) \quad (\text{V.36})$$

<sup>8</sup>L'ordre des termes correspond ici à  $\Delta_1 \leq 0$ .

d'évolution des composantes  $b(t)$  sur les états adiabatiques  $| + \rangle$  et  $| - \rangle$ . L'hypothèse d'un comportement adiabatique revient à négliger le second terme de la partie droite de l'égalité précédente

$$\frac{dW(t)}{dt} \cdot W^{-1}(t) = \frac{d\theta(t)}{dt} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{V.37})$$

correspondant aux couplages entre états adiabatiques. La condition d'adiabaticité II.76 s'écrit alors

$$\left| \frac{d\theta(t)}{dt} \right| \ll |\delta(t)|. \quad (\text{V.38})$$

Or d'après l'équation V.30 en utilisant  $\Omega_1(t) = \Omega_1 f(t)$ , on a

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{2\Delta_1\Omega_1}{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2 f^2} \times \frac{df}{dt} \quad (\text{V.39})$$

avec  $|\Delta_1| < \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2 f^2}$ , on en déduit une condition *suffisante* d'adiabaticité pour un système à deux niveaux

$$\frac{\Omega_1}{\Delta_1^2} \left| \frac{df}{dt} \right|^{max} \ll 1. \quad (\text{V.40})$$

Dans les conditions de l'expérience on a  $\Omega_1 = 5,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $\left| \frac{df}{dt} \right|^{max} \simeq \frac{1}{\tau_p}$  avec  $\tau_p = 15 \text{ ns}$ , donc lorsque  $\Delta_1 \gg 0,04 \text{ cm}^{-1}$  l'hypothèse d'un comportement adiabatique pour le système à deux niveaux est justifiée.

### V.5.3 Couplage $\Omega_2(t)$ — Explication de l'asymétrie

Nous allons traiter le couplage  $\Omega_2(t)$  pour différentes valeurs de  $\Delta_1$  en illustrant la discussion par des figures représentant l'évolution temporelle des positions des états adiabatiques, des populations et des cohérences de la matrice densité en fonction du temps. Les résultats obtenus théoriquement aussi bien qu'expérimentalement donnent des figures symétriques par rapport à l'axe  $\Delta_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$  lorsque l'on change le signe de  $\Delta_2$ , aussi nous ne discutons que le cas  $\Delta_2 \leq 0$ . Tous ces calculs sont réalisés pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  en polarisations perpendiculaires<sup>9</sup>, avec les intensités  $I_1 = 8,15 \text{ M W cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1 \text{ MW cm}^{-2}$  pour lesquelles on a  $\gamma_2^{\text{coh}} \gg \gamma_1^{\text{coh}}$ .

Pour les figures représentant la population des niveaux adiabatiques, la courbe en continu correspond à l'état  $|\bar{0}\rangle$ , celle en tirets correspond à l'état  $|\bar{1}\rangle$ , celle en tirets et points correspond à l'état  $|\bar{2}\rangle$ . À l'instant initial, on a  $|\bar{i}\rangle = |i\rangle$  puisque les champs sont nuls. Pour les figures représentant la population des états discrets, les courbes correspondent à la légende de la courbe V.19(b).

<sup>9</sup>Les positions des états adiabatiques sont indépendantes des polarisations relatives des laser.

### V.5.3.a Étude du cas $\Delta_1 \geq 0$

Lorsque  $\Delta_1 > 0$ , l'état  $|0'\rangle = |-\rangle$  est déplacé vers le bas et son énergie  $E_-$  varie entre 0 et  $\frac{1}{2} \left[ \Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2} \right]$  durant l'impulsion lumineuse, donc le niveau  $|0'\rangle$  croise le niveau  $|2\rangle$  d'énergie  $\Delta_2$  si

$$0 > \Delta_2 > \frac{1}{2} \left[ \Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2} \right], \quad (\text{V.41})$$

il se produit alors sous l'effet du couplage  $\Omega_2 f(t) \sin \theta(t)$  un anticroisement entre les niveaux  $|0'\rangle$  et  $|2\rangle$ . On obtient facilement à partir de l'équation V.41 qu'une telle situation se produit si la condition 36 de l'article joint correspondant à

$$0 \leq \Delta_1 \leq \Delta_{1m} \text{ avec } \Delta_{1m} = \frac{\Omega_1^2 - \Delta_2^2}{|\Delta_2|} \quad (\text{V.42})$$

est satisfaite.

Comme le couplage  $\Omega_2 f(t) \cos \theta(t)$  de l'état  $|1'\rangle$  avec l'état  $|2\rangle$  est très inférieur à l'écart  $E_+ + |\Delta_2|$  entre ces états on peut négliger son effet, il est alors suffisant de traiter le problème à deux niveaux  $|0'\rangle$  et  $|2\rangle$  couplés pour déterminer les états adiabatiques. On note

$$\bar{\delta}(t) = \Delta_2 - \frac{1}{2} \left[ \Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2 f^2(t)} \right] \quad (\text{V.43})$$

l'écart en énergie entre l'état  $|2\rangle$  et l'état  $|0'\rangle$ , et

$$\bar{\Omega}(t) = -\Omega_2 f(t) \sin \theta(t) \quad (\text{V.44})$$

le couplage entre ces états.

#### Anti-croisement entre $|\bar{0}\rangle$ et $|\bar{2}\rangle$ : $0 \leq \Delta_1 \leq \Delta_{1m}$

On définit l'angle de couplage  $\alpha(t)$ , avec  $0 \leq \alpha(t) < \pi/2$  par la relation<sup>10</sup>

$$\tan[2\alpha(t)] = -2|\bar{\Omega}(t)|/\bar{\delta}(t). \quad (\text{V.45})$$

Puisque  $\Delta_2 \leq 0$  D'après [33, § IV.C.2 eq. C8 et C-9], l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  a une d'énergie

$$E_{\bar{0}} = \frac{1}{2} \left[ \Delta_2 + \frac{1}{2} \left[ \Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2} \right] + \sqrt{\bar{\delta}^2(t) + 4\bar{\Omega}^2(t)} \right] \quad (\text{V.46})$$

et sa fonction d'onde est

$$|\bar{0}\rangle = \cos \alpha(t) e^{-i\varphi/2} |-\rangle + \sin \alpha(t) e^{i\varphi/2} |2\rangle \quad (\text{V.47})$$

<sup>10</sup>La valeur absolue apparaissant ici correspond au fait que la pulsation de Rabi  $\Omega_2$  peut être soit positive soit négative.

où  $\varphi = \arg [\overline{\Omega}(t)]$ . Le changement de phase  $|\bar{0}\rangle \rightarrow i|\bar{0}\rangle$  quand  $\overline{\Omega}(t) < 0$  conduit alors à l'expression <sup>11</sup>

$$|\bar{0}\rangle = \cos \alpha(t) |-\rangle + \text{sign}(\overline{\Omega}(t)) \sin \alpha(t) |2\rangle, \quad (\text{V.48})$$

de la fonction d'onde de l'état adiabatique. On obtient aussi la fonction d'onde de l'état adiabatique  $|\bar{2}\rangle$  par la relation

$$|\bar{2}\rangle = -\sin \alpha(t) |-\rangle + \text{sign}(\overline{\Omega}(t)) \cos \alpha(t) |2\rangle, \quad (\text{V.49})$$

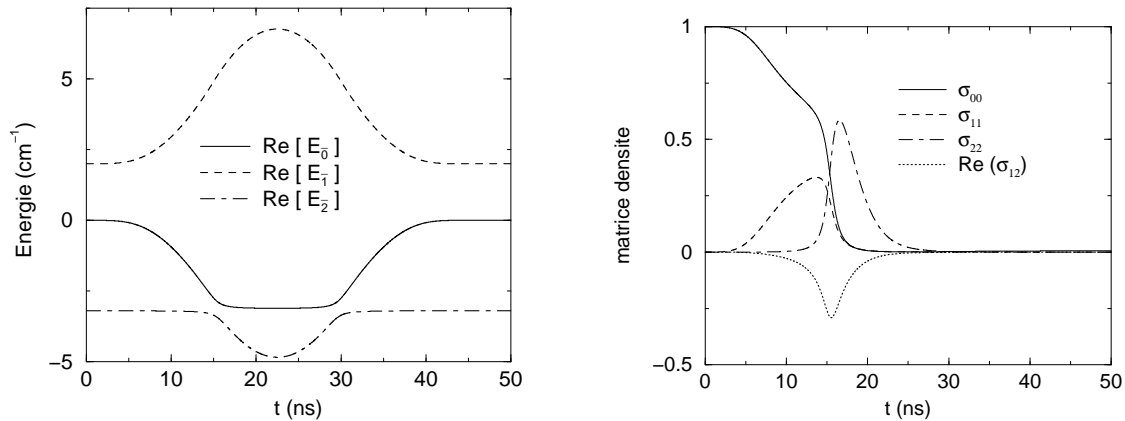
celle de  $|\bar{1}\rangle = |+\rangle$  étant donnée par l'équation V.29a.

A partir de l'équation V.48 on détermine la largeur partielle d'ionisation de l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  vers un continuum  $c$

$$\gamma_{\bar{0},c}(t) = 2\pi \left| D_{2,Erc}^* \sin \alpha(t) \text{sign}(\overline{\Omega}(t)) + D_{1,Erc}^* \cos \alpha(t) \cos \theta(t) \right|^2 f^2(t), \quad (\text{V.50})$$

où  $E_r = E_0 + \omega_1 + \omega_2$ . Entre les deux croisements de niveaux on a  $|\sin \alpha(t)| \simeq 1$ , donc la largeur totale  $\gamma_{\bar{0}}(t) = \gamma_2^{\text{coh}} \sin^2 \alpha(t) f^2(t)$  de l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  devient importante comme on le constate sur la figure 3.d page 237 de l'article joint.

On représente sur les figures V.15 et V.16 l'évolution des énergies  $E_{\bar{0}}$ ,  $E_{\bar{1}}$  et  $E_{\bar{2}}$  des états adiabatiques  $|\bar{0}\rangle$ ,  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ , ainsi que celle des éléments de matrice entre états discrets  $\sigma_{00}$ ,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  et  $\text{Re}[\sigma_{12}]$ , pour deux valeurs  $\Delta_1 = 2,0 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = 6,6 \text{ cm}^{-1}$  du désaccord  $\Delta_1$  correspondant à la situation  $0 \leq \Delta_1 \leq \Delta_{1m}$  où se produit un anti-croisement entre les niveaux  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ .

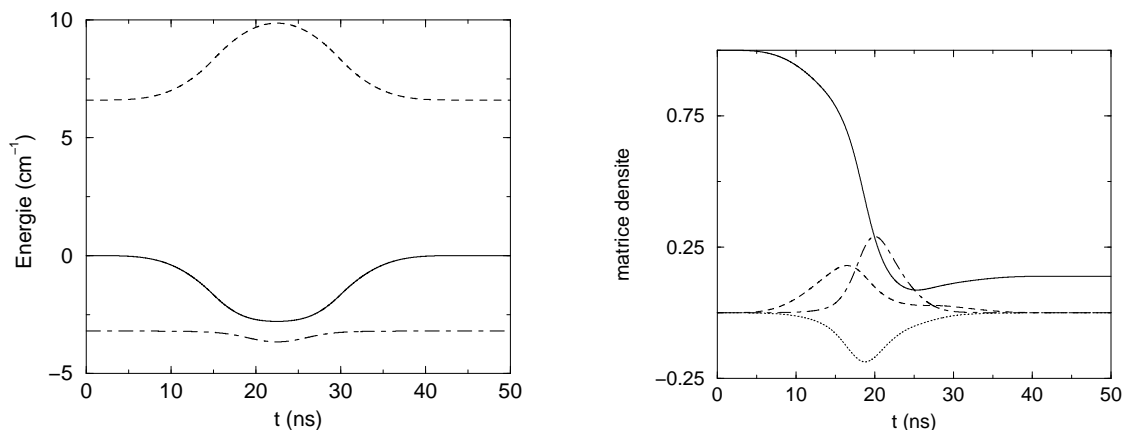


(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.15 — *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = 2 \text{ cm}^{-1}$ .*

<sup>11</sup>Cette expression correspond à l'équation 37 de l'article joint dans laquelle il y a une erreur de signe.



(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.16 – *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = 6,6 \text{ cm}^{-1}$ .*

On constate sur les figures V.15(a) et V.16(a) que tout en conservant l'anti-croisement de niveaux, lorsque l'on augmente  $\Delta_1$ , le niveau  $|0'\rangle$  est de moins en moins déplacé, on peuple donc de moins en moins le niveau  $|2\rangle$  comme on le constate sur les figures V.15(b) et V.16(b). De plus l'état  $|2\rangle$  s'ionisant fortement, lorsqu'il y a anti-croisement on ionise beaucoup le système, on voit bien sur la figure V.15(b) que l'ionisation totale du système est atteinte entre les deux anti-croisements des niveaux à cause de la forte ionisation de l'état  $|\bar{0}\rangle$  alors que l'ionisation, bien qu'importante, n'est que partielle sur la figure V.16(b).

### Condition d'adiabaticité

L'anti-croisement des niveaux adiabatiques  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  se produisant durant un intervalle de temps très court, il est nécessaire d'examiner de plus près la validité de l'approximation adiabatique durant cet anti-croisement.  $\theta(t)$  évoluant sur des durées de l'ordre de grandeur de la durée de l'impulsion lumineuse beaucoup plus longues que celle de l'anti-croisement de niveaux, on peut écrire la condition suffisante d'adiabaticité pour l'anti-croisement de niveaux

$$\left| \frac{d\alpha(t)}{dt} \right| \ll \sqrt{\bar{\delta}^2(t) + 4\bar{\Omega}^2(t)}. \quad (\text{V.51})$$

Cette condition doit être satisfaite à l'instant  $t_{\text{LZ}}$  correspondant à  $\bar{\delta}(t_{\text{LZ}}) = 0$  pour lequel la vitesse angulaire de variation des états adiabatiques est maximale et l'écart entre les états adiabatiques

$$\sqrt{\bar{\delta}^2(t_{\text{LZ}}) + 4\bar{\Omega}^2(t_{\text{LZ}})} = 2 |\Omega_2| f(t_{\text{LZ}}) \sin \theta(t_{\text{LZ}}) \quad (\text{V.52})$$

est minimal.

En dérivant l'équation V.45 à l'instant  $t_{LZ}$  et en tenant compte de la condition  $\bar{\delta}(t_{LZ}) = 0$  on obtient

$$\left. \frac{d\alpha(t)}{dt} \right|_{t_{LZ}} = \frac{-d\bar{\delta}(t)/dt|_{t_{LZ}}}{4 \Omega_2 f(t_{LZ}) \sin \theta(t_{LZ})}. \quad (\text{V.53})$$

En dérivant V.43 et en utilisant V.31 on a

$$\left. \frac{d\bar{\delta}(t)}{dt} \right|_{t_{LZ}} = \frac{1}{2} \left. \frac{d\delta(t)}{dt} \right|_{t_{LZ}} = \frac{2\Omega_1^2 f(t_{LZ}) df/dt|_{t_{LZ}}}{\delta(t_{LZ})}, \quad (\text{V.54})$$

qui donne finalement la condition d'adiabaticité sous la forme

$$\frac{\Omega_1^2 |df/dt|_{t_{LZ}}}{4 \Omega_2^2 f(t_{LZ}) \sin^2 \theta(t_{LZ}) (\Delta_1 - 2\Delta_2)} \ll 1 \quad (\text{V.55})$$

avec la relation

$$\delta(t_{LZ}) = \Delta_1 - 2\Delta_2. \quad (\text{V.56})$$

Afin d'exprimer sous une forme plus commode cette condition d'adiabaticité, il faut déterminer  $\sin^2 \theta(t_{LZ})$  et  $f(t_{LZ})$ . L'équation V.30 montre que  $\cos 2\theta(t)$  a le même signe que  $-\Delta_1$ , on déduit alors de V.30, de la condition V.56 et du fait que  $\Delta_1 \geq 0$  et  $\Delta_2 \leq 0$  que  $\cos 2\theta(t_{LZ}) = -\Delta_1 / (\Delta_1 - 2\Delta_2)$  qui conduit à la relation

$$\sin^2 \theta(t_{LZ}) = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_1 - 2\Delta_2}. \quad (\text{V.57})$$

La condition  $\bar{\delta}(t_{LZ}) = 0$  conduit à la relation

$$f(t_{LZ}) = \frac{\sqrt{\Delta_2(\Delta_2 - \Delta_1)}}{\Omega_1}. \quad (\text{V.58})$$

Finalement la condition suffisante d'adiabaticité pour l'anti-croisement de niveaux s'écrit

$$\frac{\Omega_1^3}{4\Omega_2^2} \frac{1}{(\Delta_1 - \Delta_2)\sqrt{\Delta_2(\Delta_2 - \Delta_1)}} \left| \frac{df}{dt} \right|_{t_{LZ}} \ll 1. \quad (\text{V.59})$$

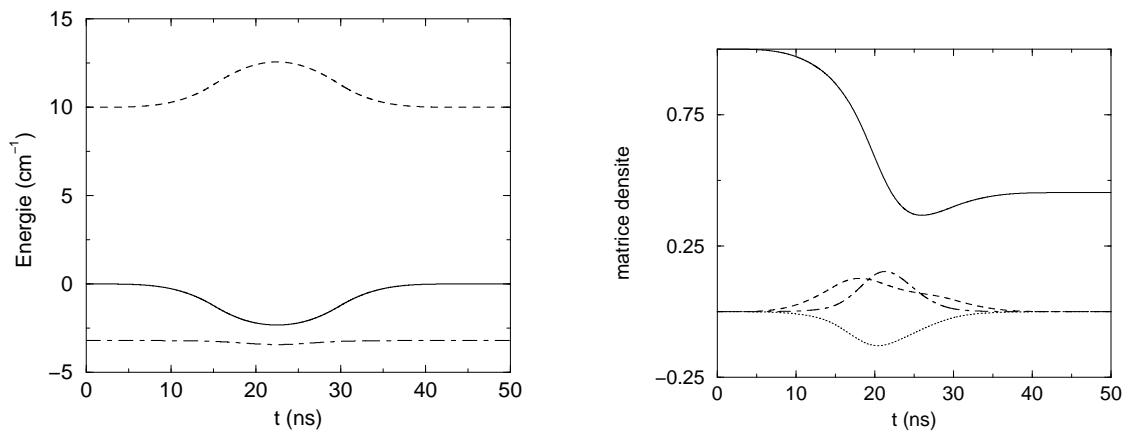
Dans notre cas, avec  $\Omega_1 = 5,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_1 \simeq 0 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_2 \simeq -1 \text{ cm}^{-1}$  l'hypothèse d'un comportement adiabatique est justifiée lorsque le temps de montée<sup>12</sup> de l'impulsion est plus grand que 6 nanosecondes ou pour notre impulsion modèle  $\tau_p = 15 \text{ ns}$ , il faut alors  $|\Delta_2| \gg 0,6 \text{ cm}^{-1}$ . Excepté pour des laser plus proches qu'un  $\text{cm}^{-1}$  de la résonance  $\Delta_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$ , la condition *suffisante* d'adiabaticité est vérifiée. En comparant les résultats obtenus par intégration des équation de Bloch et ceux de l'approximation adiabatique nous vérifierons que cette hypothèse d'un comportement adiabatique est toujours valable excepté pour de très petites valeurs des désaccords (voir § V.5.4).

<sup>12</sup>On majore ici la dérivée temporelle à l'instant  $t_{LZ}$  de la fonction  $f(t)$  déterminant la forme de l'impulsion par la valeur maximale sur la durée de l'impulsion de cette dérivée qui est de l'ordre de l'inverse  $\frac{1}{\tau_p}$  de la durée de l'impulsion. Dans l'article joint § 4.1 page 238 on obtient une condition plus précise en estimant la valeur de la dérivée à l'instant  $t_{LZ}$ .

### Pas d'anti-croisement entre les niveaux $|\bar{0}\rangle$ et $|\bar{2}\rangle$ : $\Delta_{1m} \leq \Delta_1$

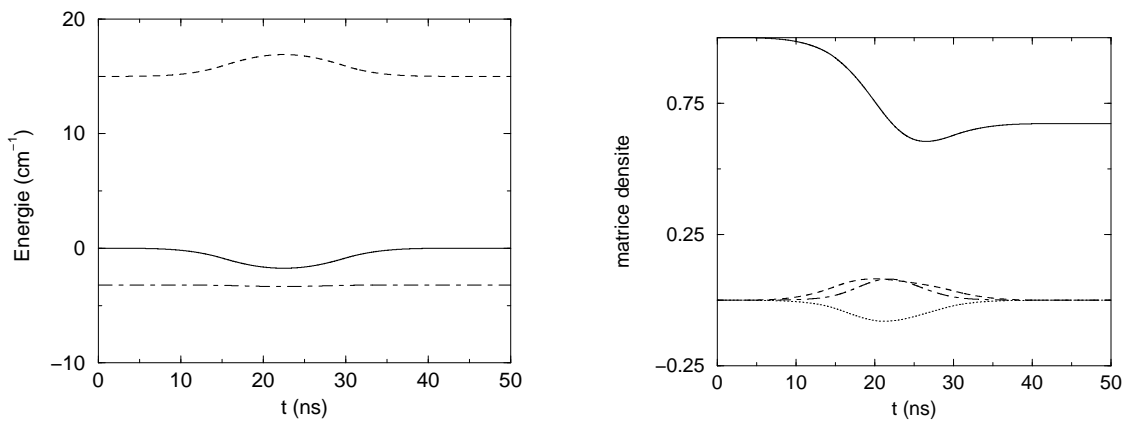
Lorsque  $\Delta_{1m} \leq \Delta_1$  il ne se produit plus d'anti-croisement entre les niveaux  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ . En revanche, l'état  $|0'\rangle$  reste beaucoup plus proche de l'état  $|2\rangle$  que l'état  $|1'\rangle$ , le traitement du système à deux niveaux par diagonalisation du seul couplage entre les états  $|0'\rangle$  et  $|2\rangle$  reste justifié. Dans ce cas  $\alpha(t)$  reste petit durant toute la durée de l'impulsion lumineuse et ce d'autant plus que  $\Delta_1$  est grand, l'équation V.50 montre alors que l'ionisation de l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  diminue de plus en plus au fur et à mesure que  $\Delta_1$  augmente.

On représente sur les figures V.17 et V.18 le comportement temporel pour deux valeurs de  $\Delta_1$  correspondant à cette situation  $0 \leq \Delta_{1m} \leq \Delta_1$  où il ne se produit pas d'anti-croisement entre les niveaux  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ . On constate bien sur ces figures la diminution de la population



(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.17 – *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = 10 \text{ cm}^{-1}$ .*

(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.18 – *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = 15 \text{ cm}^{-1}$ .*



dans l'état  $| 2 \rangle$  ainsi que celle de l'ionisation totale à la fin des impulsions laser lorsque  $\Delta_1$  augmente.

### V.5.3.b Étude du cas $\Delta_1 \leq 0$

Lorsque  $\Delta_1 < 0$ , l'état  $| 0' \rangle = | + \rangle$  est déplacé vers le haut  $E_+ > 0$ , en traitant le couplage  $\Omega_2 f(t) \cos \theta(t)$  entre l'état  $| 0' \rangle$  et l'état  $| 2 \rangle$  par la théorie des perturbations on obtient la fonction d'onde

$$| \bar{0} \rangle = | 0' \rangle + \frac{\Omega_2 f(t) \cos \theta(t)}{E_+(t) - \Delta_2} | 2 \rangle \quad (\text{V.60})$$

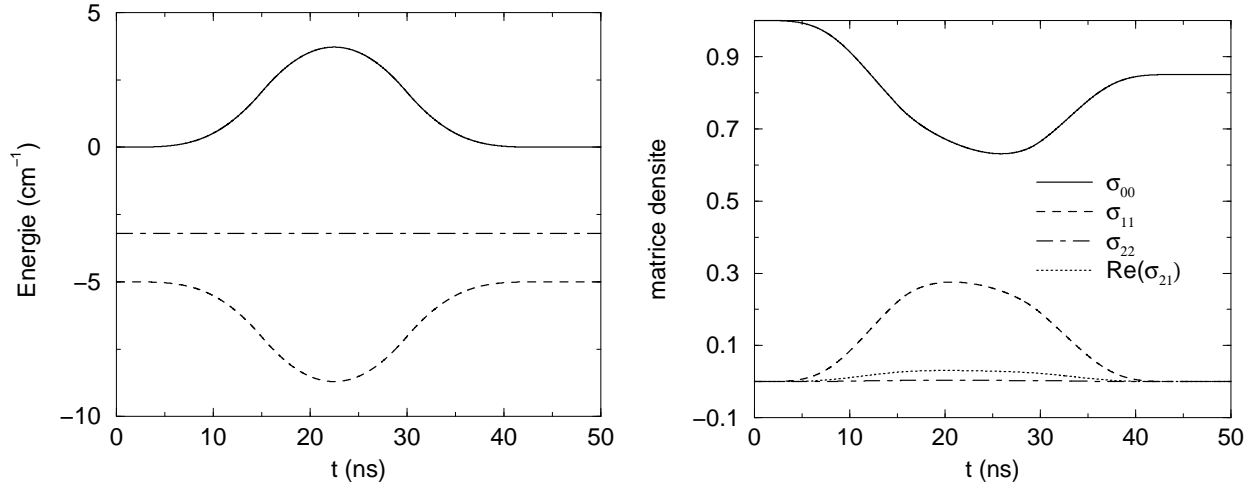
de l'état adiabatique  $| \bar{0} \rangle$  qui correspond à l'équation 35 de l'article joint page 237. On obtient alors le taux d'ionisation de l'état adiabatique  $| \bar{0} \rangle$  vers un continuum  $c$  par l'équation 41 de l'article joint. La condition  $\gamma_2^{\text{coh}} \gg \gamma_1^{\text{coh}}$  conduit alors au résultat visible sur la figure 3.b page 237 : durant toute la durée de l'impulsion lumineuse l'état adiabatique  $| \bar{0} \rangle$  a une très petite largeur d'ionisation. En effet l'état  $| \bar{0} \rangle$  n'a quasiment pas de composante sur l'état  $| 2 \rangle$ , on ne peuple que l'état  $| 1 \rangle$  (voir figures V.19(b) et V.20(b)) dont le taux d'ionisation est faible ( $\gamma_2^{\text{coh}} \gg \gamma_1^{\text{coh}}$ ). On crée donc peu d'ions, et on les crée dans les proportions correspondant aux probabilités d'ionisation par seuil de l'état  $| 1 \rangle$ .

Parmi les cas correspondant à  $\Delta_1 \leq 0$  nous allons différencier deux situations qui nous aideront à expliquer les effets de l'émission spontanée, celles-ci se distinguant par l'existence ou non d'un anti-croisement entre les états  $| \bar{1} \rangle$  et  $| \bar{2} \rangle$ .

**Pas d'anti-croisement entre  $| \bar{1} \rangle$  et  $| \bar{2} \rangle$  :**  $\Delta_1 \leq \Delta_2 \leq 0$  ou  $\Delta_2 < \frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_1 < 0$

Lorsque  $\Delta_1 \leq \Delta_2 \leq 0$ , comme l'état  $| 1' \rangle = | - \rangle$  est déplacé vers le bas il ne croise jamais l'état  $| 2 \rangle$ . Lorsque  $\Delta_2 < \frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_1 < 0$  l'état  $| 1' \rangle$  n'est pas suffisamment déplacé pour croiser l'état  $| 2 \rangle$ . À l'ordre le plus bas de la théorie des perturbations les états adiabatiques du système sont  $| \bar{0} \rangle = | + \rangle$ ,  $| \bar{1} \rangle = | - \rangle$  et  $| \bar{2} \rangle = | 2 \rangle$ . Dans ce mémoire je ne représente pas de figure correspondant au cas  $\Delta_2 < \frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_1 < 0$  car avec  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et les intensités envisagées, dès que  $\Delta_2 < \Delta_1 < 0$  l'état  $| 1' \rangle$  est toujours suffisamment déplacé pour croiser l'état  $| 2 \rangle$  durant l'impulsion lumineuse.

On représente sur la figure V.19 le comportement temporel pour  $\Delta_1 = -5 \text{ cm}^{-1} < \Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au cas où les niveaux  $| 0' \rangle$  et  $| 1' \rangle$  ne croisent pas le niveau  $| 2 \rangle$  (figure V.19(a)). Le niveau adiabatique  $| \bar{0} \rangle$  n'a pas de composante sur  $| 2 \rangle$ , on ne peuple que l'état  $| 1 \rangle$  (figure V.19(b)) dont l'ionisation est faible ( $\gamma_2^{\text{coh}} \gg \gamma_1^{\text{coh}}$ ), on crée donc peu



(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.19 – *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -5 \text{ cm}^{-1}$ .*

d'ions, et on les crée dans les proportions correspondant aux probabilités d'ionisation par seuil de l'état  $|1\rangle$ .

L'ionisation de l'état  $|2\rangle$  étant un processus dominant il est nécessaire de calculer  $|\bar{0}\rangle$  en tenant compte du couplage avec l'état  $|2\rangle$  comme nous l'avons fait pour obtenir l'équation V.60.

**Anti-croisement entre  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  :**  $\frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_2 < \Delta_1 < 0$

Lorsque  $\frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_2 < \Delta_1 < 0$ , l'état  $|1'\rangle$  croise l'état  $|2\rangle$ , un traitement similaire à celui de l'anti-croisement de niveaux entre  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  permet de déterminer les états adiabatiques. Comme il s'agit toujours du croisement entre l'état  $|-\rangle$  et l'état  $|2\rangle$ , les formules donnant ces états sont

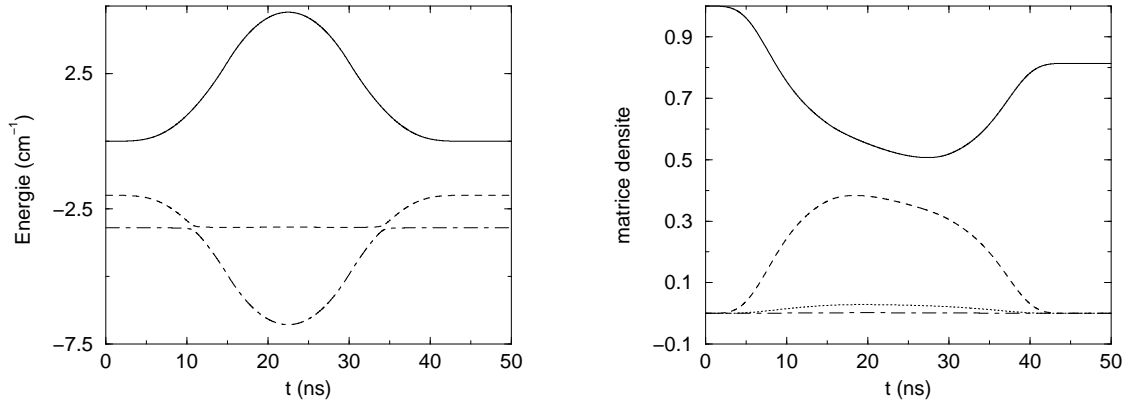
$$|\bar{1}\rangle = \cos \alpha(t) |-\rangle + \text{sign}(\bar{\Omega}(t)) \sin \alpha(t) |2\rangle, \quad (\text{V.61})$$

et

$$|\bar{2}\rangle = -\sin \alpha(t) |-\rangle + \text{sign}(\bar{\Omega}(t)) \cos \alpha(t) |2\rangle, \quad (\text{V.62})$$

où la fonction d'onde de l'état  $|-\rangle$  est donnée par l'équation V.29b. La condition d'adiabaticité est toujours donnée par l'équation V.59.

On représente sur la figure V.20 le comportement temporel pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -2 \text{ cm}^{-1}$ . On constate bien sur la figure V.20(a) que le niveau  $|0'\rangle$  ne croise pas le niveau  $|2\rangle$ , donc que le niveau adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  n'a qu'une petite composante sur  $|2\rangle$  comme on le voit sur la figure V.20(b), l'ionisation du système est alors faible.



(a) Positions des niveaux adiabatiques.

(b) Populations des états.

FIG. V.20 – *Comportement temporel, pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -2 \text{ cm}^{-1}$  en polarisation perpendiculaire.*

### V.5.4 Vérification numérique de l'hypothèse adiabatique

Les conditions d'adiabaticité V.40 et V.59 présentées dans cette section sont des conditions *suffisantes* d'adiabaticité. Pour vérifier la validité de l'approximation adiabatique on peut réaliser des calculs en intégrant les équations de Bloch optiques dans lesquelles on supprime les termes d'émission spontanée des états excités et comparer les résultats avec ceux obtenus par un calcul dans l'approximation adiabatique. Les résultats en fonction du désaccord  $\Delta_1$  sont présentés sur la figure V.21(a) et V.21(b).

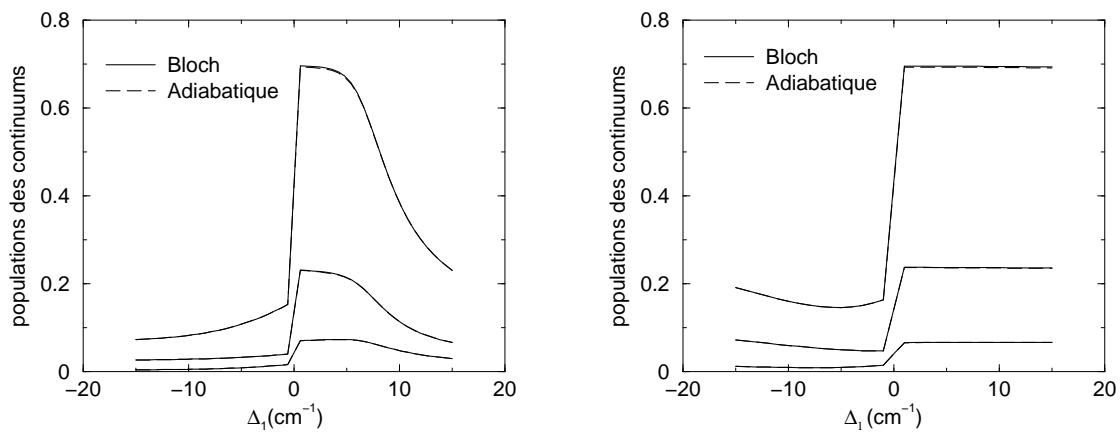
(a)  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$ .(b)  $\Delta_2 = -0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

FIG. V.21 – *Comparaison des populations des continous en fonction de  $\Delta_1$  calculées en intégrant les équations de Bloch optiques dans lesquelles on supprime les termes d'émission spontanée des états excités avec celles obtenues par un calcul dans l'approximation adiabatique.*

On constate sur la figure V.21 que les résultats des calculs effectués en intégrant les équations de Bloch optiques dans lesquelles on supprime les termes d'émission spontanée des états excités et ceux obtenus par un calcul dans l'approximation adiabatique sont quasiment identiques, en particulier lorsque  $\Delta_2 = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . La légère différence correspond au point  $\Delta_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$  alors que pour le point  $\Delta_1 = 1 \text{ cm}^{-1}$  les résultats des deux calculs sont confondus. L'égalité des deux calculs est encore plus visible sur la figure V.22 représentant la populations des états discrets en fonction du temps pour  $\Delta_1 = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_2 = -0,8 \text{ cm}^{-1}$ , dans ce cas quel que soit l'instant  $t$  considéré les deux calculs diffèrent de moins de 0,01 % pour tout les états discrets.

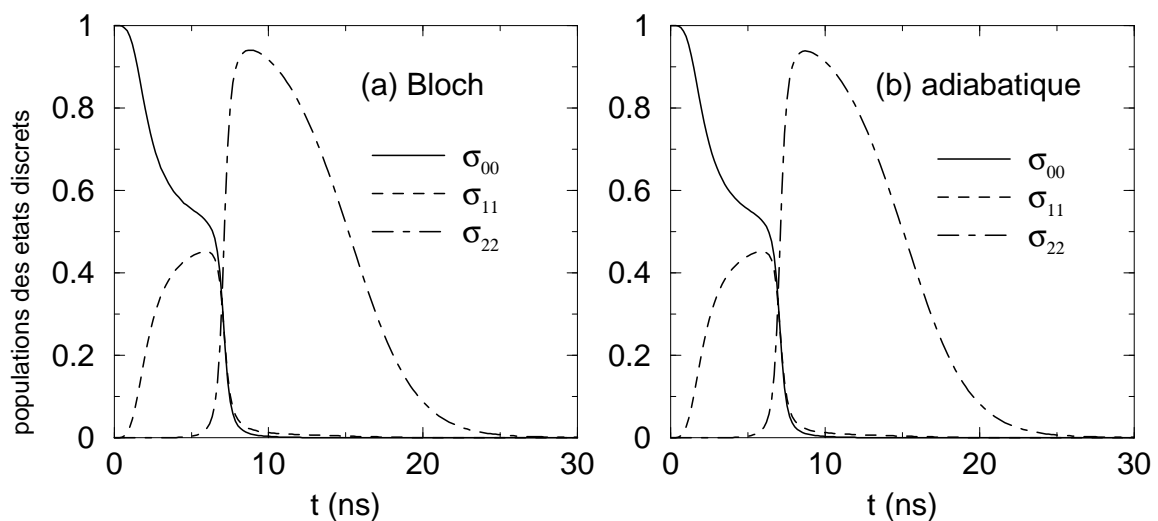
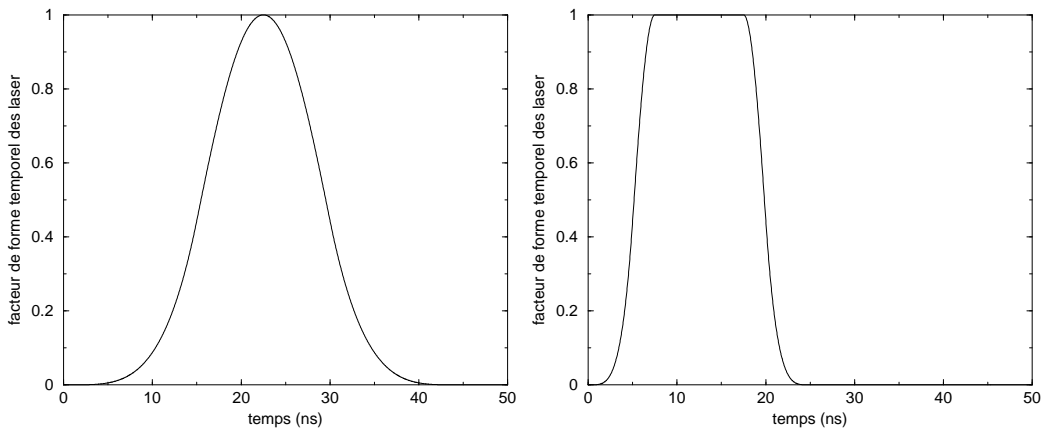


FIG. V.22 – Évolution de la populations des états discrets ( $\Delta_1 = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_2 = -0,8 \text{ cm}^{-1}$ ).

### V.5.5 Influence de la forme des impulsions lumineuses

Pour étudier l'effet de la forme de l'impulsion lumineuse sur la population des continus, on réalise deux calculs avec les paramètres précédents, avec deux formes différentes de l'impulsion. La forme habituelle de l'impulsion lumineux correspond à  $\tau_1 = 15 \text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 0 \text{ ns}$ ,  $\tau_3 = 15 \text{ ns}$ , c'est-à-dire une impulsion en forme de cloche représentée sur la figure V.23(a). L'autre forme représentée sur la figure V.23(b), caractérisée par les paramètres  $\tau_1 = 5 \text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 10 \text{ ns}$ ,  $\tau_3 = 5 \text{ ns}$ , correspond à une forme de l'impulsion lumineuse qualifiée d'impulsion « quasi-constante » dans l'article joint, c'est-à-dire un temps de montée de l'impulsion court mais suffisamment long pour que l'approximation adiabatique soit justifiée, puis un palier pendant la plus grande partie de l'impulsion, suivi d'un temps de descente court.

On constate que les deux impulsions lumineuses ont bien la même largeur à mi-hauteur  $\tau = 15 \text{ ns}$ . Sur la figure V.24 on voit que l'effet de la forme de l'impulsion n'est pas déterminante



(a) *pulse1* :  $\tau_1 = 15$  ns,  $\tau_2 = 0$  ns,  $\tau_3 = 15$  ns.      (b) *pulse2* :  $\tau_1 = 5$  ns,  $\tau_2 = 10$  ns,  $\tau_3 = 5$  ns.

FIG. V.23 – *Facteurs de forme temporels.*

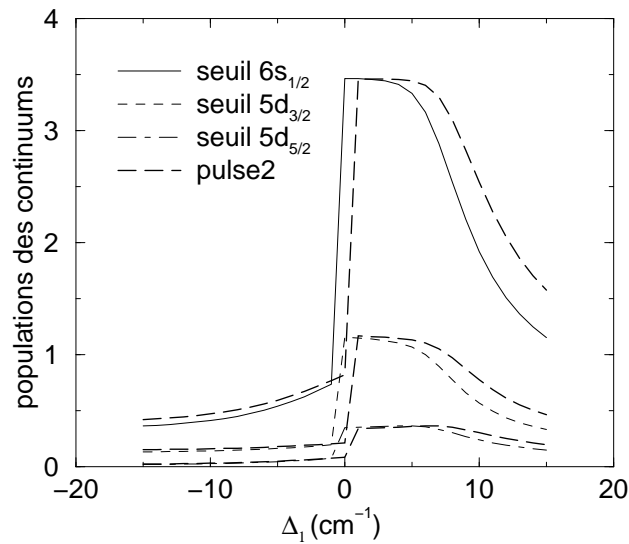


FIG. V.24 – *Comparaison de la population des continuums en fonction de  $\Delta_1$  pour deux formes différentes de l'impulsion et  $\Delta_2 = -3,2$  cm $^{-1}$  dans le cadre de l'approximation adiabatique.*

dans la forme générale de la population des continous en fonction de  $\Delta_1$ . En particulier l'asymétrie des courbes n'est pas affectée par la forme des impulsions lumineuses.

### V.5.6 Conclusion

Négligeant le phénomène d'émission spontanée, l'approximation adiabatique est justifiée pour décrire l'évolution des atomes de baryum dans l'expérience de l'équipe d'Elliott pour toutes les valeurs de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  excepté celles très proches de la résonance  $\Delta_1 \simeq 0$  et/ou  $\Delta_2 \simeq 0$  et ce pour toutes les formes d'impulsion lumineuse pour lesquelles le temps de montée et le temps de descente ne sont pas très petits.

L'analyse dans l'approximation adiabatique de la dynamique d'ionisation des atomes de baryum durant les impulsions laser dans les conditions perturbatives de l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott permet d'expliquer l'allure des courbes obtenues expérimentalement. Pour  $\Delta_2 < 0$ , si  $\Delta_1 < 0$  l'état  $|0'\rangle$  est déplacé vers le haut, l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  n'a alors qu'une très petite composante sur l'état  $|2\rangle$ , par conséquent les atomes sont faiblement ionisés. Si  $\Delta_1 > 0$ , l'état  $|0'\rangle$  est déplacé vers le bas, et ce d'autant plus que  $\Delta_1$  est petit. Lorsqu'il y a croisement du niveau  $|0'\rangle$  avec le niveau  $|2\rangle$ , l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  acquiert une grande composante sur l'état  $|2\rangle$  et les atomes sont fortement ionisés. Lorsqu'il n'y a pas croisement des états  $|0'\rangle$  et  $|2\rangle$ , au fur et à mesure que  $\Delta_1$  augmente la composante de l'état  $|2\rangle$  dans l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  diminue, il en est de même pour l'ionisation.

On voit donc comment on peut déduire de l'évolution temporelle de la position des niveaux adiabatiques le comportement des courbes représentant la population des continous en fonction des désaccords. L'asymétrie des courbes et la variation des rapports de branchement se comprennent facilement à partir des poids relatifs des états excités dans l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle$  et de la prépondérance de l'ionisation de l'état  $|2\rangle$  par rapport à celle de l'état  $|1\rangle$ .

Le modèle correspondant aux calculs réalisés précédemment est le plus simple possible, on néglige l'émission spontanée des états excités, la variation spatiale de l'intensité des laser, la structure hyperfine du spectre de baryum, *etc.* Il est suffisant pour décrire l'évolution des atomes de baryum lorsque les polarisations sont perpendiculaires car dans ce cas, d'après la comparaison V.25 des ordres de grandeur, l'ionisation de l'état  $|2\rangle$  domine les processus de désexcitation et d'ionisation des états excités. Lorsque les polarisations sont parallèles la comparaison V.24 des ordres de grandeur montre que les processus d'émission spontanée et d'ionisation sont plus en compétition, il faut affiner le modèle pour décrire correctement l'évolution du système.

## V.6 Améliorations du modèle

Dans cette section nous présentons plusieurs améliorations du modèle décrivant la dynamique d'ionisation des atomes de baryum dans l'expérience.

### V.6.1 Effets liés à l'émission spontanée

L'émission spontanée d'un photon vers le niveau fondamental durant les impulsions lumineuses projette l'état instantané V.35 de l'atome sur l'état fondamental  $|0\rangle$ , qui à cet instant est une combinaison linéaire des états adiabatiques  $|\bar{i}\rangle$ . Il s'agit donc d'un effet qui, brisant l'approximation adiabatique, est susceptible de changer les conclusions précédentes sur l'évolution du système.

Les calculs comparant les courbes d'ionisation en fonction de  $\Delta_1$  en prenant en compte ou non l'émission spontanée sont représentés sur la figure 6 de l'article joint page 240. Ils correspondent à des intensités  $I_1 = 8,15 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour un désaccord  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  en polarisations perpendiculaires (figure 6.a) et en polarisations parallèles (figure 6.b).

Chaque calcul est réalisé en intégrant numériquement les équations de Bloch optiques en tenant compte ou non de l'émission spontanée des états excités vers l'état fondamental. Afin de comprendre les modifications apportées à l'évolution adiabatique il est utile de constater que pendant la plus grande partie des impulsions lumineuses les taux d'émission spontanée des états excités sont très faibles par rapport aux pulsations de Rabi  $\Omega_1 f(t)$  et  $\Omega_2 f(t)$ , et que par conséquent les états adiabatiques ne sont pas modifiés. En écrivant les équations de Bloch dans la base des états adiabatiques on obtient l'équation

$$\frac{d\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}}{dt} = -i(\lambda_{\bar{\alpha}} - \lambda_{\bar{\beta}}^*)\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} + \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{\text{sp}} \sum_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\alpha}|0\rangle \langle i|\bar{\mu}\rangle \sigma_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\nu}|i\rangle \langle 0|\bar{\beta}\rangle \quad (\text{V.63})$$

d'évolution de la matrice densité dans la base des états adiabatiques qui est l'équation 44 de l'article joint. Par rapport aux calculs réalisés sans tenir compte de l'émission spontanée deux termes nouveaux apparaissent. Le premier inclut dans la partie imaginaire des énergies des états adiabatiques  $2 \text{Im}[\lambda_{\bar{\alpha}}^*] = \gamma_{\bar{\alpha}} + \sum_i \gamma_i^{\text{sp}} |\langle \bar{\alpha}|i\rangle|^2$  traduit la diminution de la population dans les états excités et donc une diminution de l'ionisation totale. Il est en compétition avec le second terme à droite dans l'équation V.63 qui agit comme un terme de source, dont l'effet est d'augmenter la population dans les états adiabatiques  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ .

Au voisinage de  $\Delta_1 = 0$ , on constate sur la figure 6 les effets de ces deux termes qui se manifestent par une légère augmentation de l'ionisation pour  $\Delta_1 \leq 0$  et par une diminution pour

$\Delta_1 \geq 0$ . L'effet est plus important pour des polarisations parallèles que pour des polarisations perpendiculaires car le rapport  $\gamma_2^{\text{coh}}/\gamma_2^{\text{sp}}$  est 2,5 fois plus grand en polarisations perpendiculaires. La compétition entre l'ionisation de l'état  $|2\rangle$  et l'émission spontanée est donc plus marquée en polarisations parallèles, où elle conduit à une diminution du nombre d'ions produits, mais surtout à une diminution du rapport de branchement vers le seuil  $5d_{3/2}$  ce qui améliore un peu l'accord avec les résultats expérimentaux.

### V.6.1.a Pic expérimental à 0,52 eV observé dans les spectres de photoélectrons

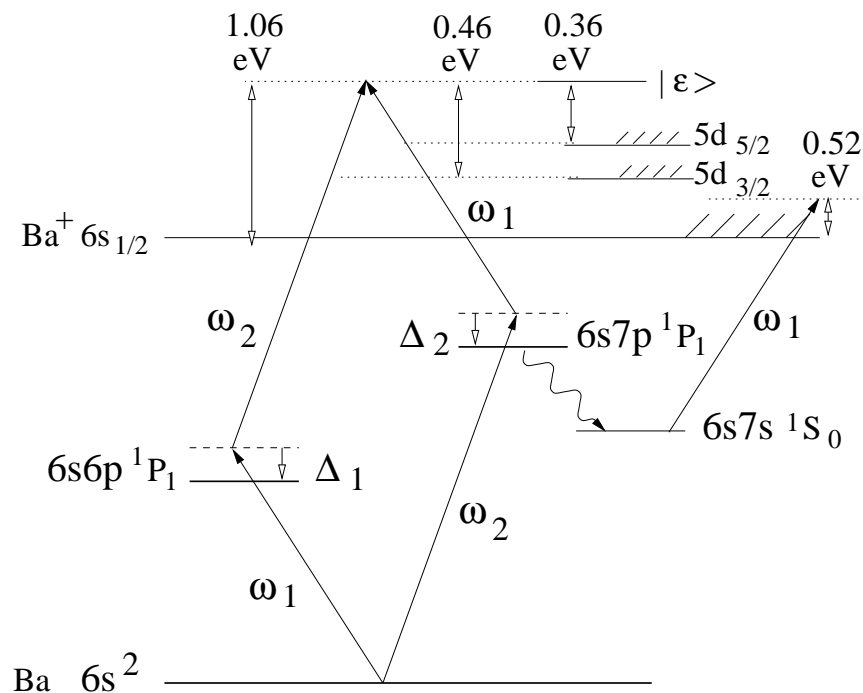


FIG. V.25 – Schéma du mécanisme expliquant l'émission de photoélectrons à 0,52 eV.

Pour calculer la durée de vie de l'état excité  $|i\rangle$ , on a d'abord calculé les taux d'émission spontanée  $\Gamma_{ij}$  correspondant à la désexcitation radiative d'un état  $|i\rangle$  vers un état  $|j\rangle$ . Avec ces valeurs, on peut donner une interprétation du pic à 0,52 eV observé par Wang et Elliott dans le spectre en énergie du photoélectron. Lorsque l'atome de baryum absorbe un photon de chaque laser il est porté à une énergie  $E_r = E(6s^2\ ^1S_0) + \omega_1 + \omega_2$  et le photoélectron émis acquiert une énergie de 1,06 eV, 0,46 eV ou 0,36 eV suivant que l'ion résiduel se trouve dans l'état  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  ou  $5d_{5/2}$ . Mais si après avoir été porté dans un état intermédiaire  $6s6p\ ^1P_1^o$  ou  $6s7p\ ^1P_1^o$ , l'atome se désexcite par émission spontanée vers un état  $|j\rangle$  d'énergie  $E_j$  inférieure avant d'absorber le second photon, après absorption de ce second photon, il aura une énergie inférieure à  $E_r$ .



Pour l'ion résiduel se trouvant dans l'état  $6s_{1/2}$ , l'énergie du photoélectron sera  $0,52\text{ eV}$  si  $E_j$  se trouve  $0,54\text{ eV}$  au dessous d'un des états intermédiaires. Comme  $0,54=1,06-0,52\text{ eV}\approx 4\,320\text{ cm}^{-1}$ , il faut donc chercher s'il existe un état d'énergie  $(18\,060 - 4\,320)=13\,740\text{ cm}^{-1}$  si on part de l'état  $6s6p\ ^1P_1^o$  ou  $(32\,547 - 4\,320)=28\,227\text{ cm}^{-1}$  si on part de l'état  $6s7p\ ^1P_1^o$ . On trouve effectivement que l'état  $6s7s\ ^1S_0$  d'énergie  $28\,230\text{ cm}^{-1}$  a un taux d'émission spontanée  $\Gamma_j = 3,59 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ . L'observation de photoélectrons d'énergie égale à  $0,52\text{ eV}$  résulte du mécanisme présenté dans la figure V.25. Seuls deux autres états ont une probabilité plus grande d'être peuplés par désexcitation radiative à partir du niveau  $6s7p\ ^1P_1^o$  :

- le fondamental  $6s^2\ ^1S_0$  avec  $\Gamma_{6s^2} = 5,27 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ , cet effet est déjà pris en compte ;
- l'état  $6s5d\ ^1D_2$  avec  $\Gamma = 3,03 \times 10^7\text{ s}^{-1}$  qui par absorption d'un photon à  $307\text{ nm}$  devrait conduire à un photoélectron d'énergie  $0,24\text{ eV}$  ; celui-ci n'a pas été observé expérimentalement. Remarquons que le taux de ce processus (cascade radiative  $6s7p\ ^1P_1^o \rightarrow 6s5d\ ^1D_2$ , suivie de la photoionisation du niveau  $6s5d\ ^1D_2$ ) dépend de la section efficace de photoionisation à  $307\text{ nm}$  du niveau  $6s5d\ ^1D_2$ . Cette dernière peut être trop faible pour permettre l'observation d'ions  $\text{Ba}^+$  ( $6s_{1/2}$ ).

### V.6.1.b Pic secondaire dans la variation en fonction de $\Delta_1$ des nombres d'ions recueillis

Sur la figure 7 de l'article joint représentant les populations des continus en fonction de  $\Delta_1$  pour des intensités  $I_1 = 8,15 \times 10^6\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $I_2 = 1 \times 10^6\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , et un désaccord  $\Delta_2 = -9,6\text{ cm}^{-1}$  en polarisations perpendiculaires, on constate que l'effet du terme de source sur le nombre d'ions produits peut être spectaculaire, car il se manifeste par la présence du second pic au voisinage de  $\Delta_1 = -7,8\text{ cm}^{-1}$ .

Afin d'expliquer le processus conduisant à ce pic secondaire nous allons préciser la discussion page 240 de la section 4.3.1 de l'article joint. Ce pic secondaire n'est présent que pour les valeurs de  $\Delta_1$  satisfaisant la condition  $\frac{\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}}{2} < \Delta_2 < \Delta_1 < 0$ , c'est-à-dire quand l'état  $|1'\rangle = |-\rangle$  croise l'état  $|2\rangle$ . Entre les anti-croisements de niveaux, chacun des états adiabatiques  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  possède donc une composante sur l'état  $|0\rangle$ . D'après le terme de source de l'équation V.63, l'émission spontanée augmente la population de ces états adiabatiques. Comme ces états adiabatiques possèdent une composante sur l'état  $|2\rangle$ , ils peuvent s'ioniser d'autant plus fortement que l'effet dû à l'émission spontanée est important. Une faible variation dans la population des états adiabatiques  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  se traduit alors de façon amplifiée par une forte variation du nombre d'ions recueillis.

On traite l'évolution du système sous l'effet d'une impulsion quasi-constante ( $f(t) = 1$ ) de durée  $\tau_p$  dans les conditions perturbatives de l'expérience  $\Omega_1 \gg \Omega_2$  et on néglige l'ionisation de l'état  $|1\rangle$  devant celle de l'état  $|2\rangle$ . À l'ordre le plus bas de la théorie des perturbations l'état adiabatique  $|\bar{0}\rangle = |+\rangle$  n'a pas de composante sur l'état  $|2\rangle$ ; en première approximation on peut donc négliger son ionisation ( $|D_{\bar{0},\bar{E}c}| = |\sin\theta D_{1,\bar{E}c}| \ll |D_{2,\bar{E}c}|$ ) ainsi que la diminution de sa population par émission spontanée, on a alors  $\sigma_{\bar{0}\bar{0}} \simeq 1$  durant toute l'impulsion.

En résolvant l'équation V.63 à l'ordre 1 de la théorie des perturbations on a

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{\text{sp}} \sum_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\alpha}|0\rangle \langle i|\bar{\mu}\rangle \sigma_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\nu}|i\rangle \langle 0|\bar{\beta}\rangle &= \langle \bar{\alpha}|0\rangle \left( \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{\text{sp}} \sum_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle i|\bar{\mu}\rangle \sigma_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\nu}|i\rangle \right) \langle 0|\bar{\beta}\rangle \\ &\simeq \langle \bar{\alpha}|0\rangle \left( \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{\text{sp}} \langle i|\bar{0}\rangle \sigma_{\bar{0}\bar{0}} \langle \bar{0}|i\rangle \right) \langle 0|\bar{\beta}\rangle \\ &\simeq \langle \bar{\alpha}|0\rangle (\gamma_1^{\text{sp}} \sin^2 \theta) \langle 0|\bar{\beta}\rangle \end{aligned} \quad (\text{V.64})$$

et l'équation d'évolution de la matrice densité dans la base des états adiabatiques s'écrit

$$\frac{d\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}}{dt} = -i(\lambda_{\bar{\alpha}} - \lambda_{\bar{\beta}}^*) \sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} + \langle \bar{\alpha}|0\rangle (\gamma_1^{\text{sp}} \sin^2 \theta) \langle 0|\bar{\beta}\rangle. \quad (\text{V.65})$$

Comme on néglige l'ionisation de l'état  $|1\rangle$ , le taux d'ionisation vers un continuum  $c$  donné par l'équation 22 de l'article joint ne fait intervenir que trois termes, l'ionisation de l'état  $|\bar{1}\rangle$ , l'ionisation de l'état  $|\bar{2}\rangle$  et le terme d'interférence entre ces deux processus d'ionisation. Or, d'après l'équation V.65 la phase de la cohérence  $\sigma_{\bar{1}\bar{2}}$  évolue avec la pulsation  $\epsilon_{\bar{1}} - \epsilon_{\bar{2}}$  correspondant à l'écart entre les positions des états adiabatiques  $|\bar{1}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$ . Comme on a  $|\epsilon_{\bar{1}} - \epsilon_{\bar{2}}| \geq |\Omega_2| \sin\theta$ , lorsque la condition  $\tau_p |\Omega_2| \sin\theta \gg 1$  est vérifiée, le terme d'ionisation faisant intervenir la cohérence  $\sigma_{\bar{1}\bar{2}}$  s'annule. Il suffit donc de déterminer les populations  $\sigma_{\bar{1}\bar{1}}$  et  $\sigma_{\bar{2}\bar{2}}$  durant l'impulsion. Négligeant le terme d'ionisation on doit résoudre l'équation

$$\frac{d\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}}}{dt} = \langle \bar{\alpha}|0\rangle (\gamma_1^{\text{sp}} \sin^2 \theta) \langle 0|\bar{\alpha}\rangle, \quad (\text{V.66})$$

ce qui conduit aux populations des états adiabatiques

$$\sigma_{\bar{1}\bar{1}}(t) = t \gamma_1^{\text{sp}} \cos^2 \alpha \sin^4 \theta \quad (\text{V.67})$$

et

$$\sigma_{\bar{2}\bar{2}}(t) = t \gamma_1^{\text{sp}} \sin^2 \alpha \sin^4 \theta. \quad (\text{V.68})$$

en fonction du temps, pour  $t \leq \tau_p$ .

Le taux d'ionisation instantané  $\frac{d\sigma_c}{dt}$  vers le continuum  $c$  s'écrit alors

$$\pi t \gamma_1^{\text{sp}} \sin^4 \theta \sin^2 2\alpha |D_{2,Erc}|^2, \quad (\text{V.69})$$

on en déduit, au premier ordre, la population du continuum  $c$  à la fin de l'impulsion lumineuse<sup>13</sup>

$$\sigma_c = \frac{\pi}{2} \tau_p^2 \gamma_1^{\text{sp}} \sin^4 \theta \sin^2 2\alpha |D_{2,Erc}|^2, \quad (\text{V.70})$$

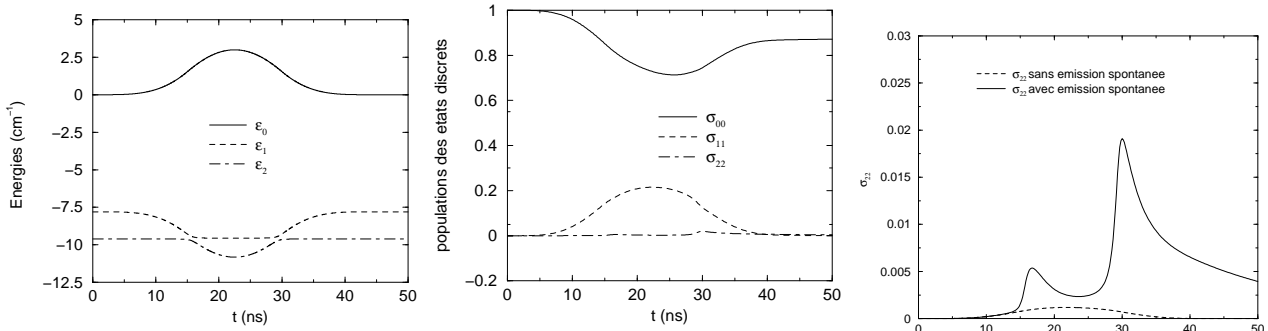
sont la dépendance en fonction de  $\Delta_1$  est approximativement donnée par celle de

$$\sin^2 2\alpha = \frac{4\Omega_2^2 \sin^2 \theta}{\Delta^2 + 4\Omega_2^2 \sin^2 \theta}, \quad (\text{V.71})$$

avec

$$\Delta = \Delta_2 - (\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2})/2. \quad (\text{V.72})$$

Sur la figure V.26 qui compare les populations des états discrets en fonction du temps lorsque l'on tient compte ou non de l'émission spontanée, l'augmentation de la population de l'état  $|2\rangle$  par l'émission spontanée est très visible. On constate une forte augmentation de la population lors du second anti-croisement de niveaux. Ceci correspond au passage adiabatique de cet anti-croisement au cours duquel l'état  $|\bar{2}\rangle$  qui est le plus peuplé par l'émission spontanée entre les deux anti-croisements (voir eq. V.68 avec  $\sin \alpha \simeq 1$ ) passe de l'état  $|\bar{2}\rangle \simeq |-\rangle$  avant l'anti-croisement ( $\sin \alpha \simeq 1$ ) à l'état  $|\bar{2}\rangle \simeq |2\rangle$  après l'anti-croisement ( $\sin \alpha \simeq 0$ ).



(a) Énergies des états adiabatiques.

(b) Avec émission spontanée.

(c) Comparaison de  $\sigma_{22}(t)$ .

FIG. V.26 – Énergies des états adiabatiques (a) et populations des états discrets (b) calculées en tenant compte de l'émission spontanée et comparaison de l'évolution de  $\sigma_{22}$  avec et sans émission spontanée (c), pour  $\Delta_2 = -9,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -7,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur la figure V.27 qui compare les populations des états discrets en fonction du temps lorsque l'on tient compte ou pas de l'émission spontanée pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -2 \text{ cm}^{-1}$

<sup>13</sup>Il manque un facteur 2 dans l'équation 46 de l'article.

l'augmentation de la population de l'état  $| 2 \rangle$  par passage adiabatique sur le second anti-croisement est encore plus visible. L'augmentation de l'ionisation est elle aussi très visible, elle correspond à l'augmentation pour  $\Delta_1 \leq 0$  sur la figure 6.a de l'article joint.

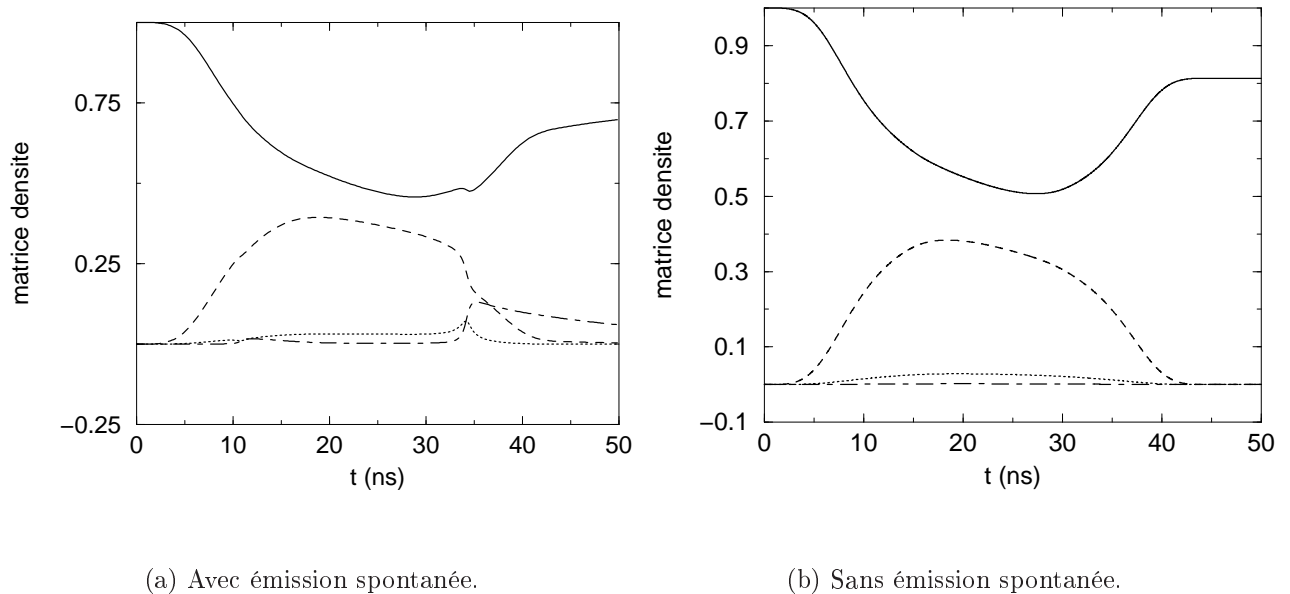


FIG. V.27 – *Comportement temporel des populations des états discrets et  $\text{Re}(\sigma_{12})$ , pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_1 = -2 \text{ cm}^{-1}$ , calculées en tenant compte de l'émission spontanée (a) et sans en tenir compte (b).*

### V.6.1.c Conclusion

Finalement, la prise en compte de l'émission spontanée des états excités produit une légère rupture de l'approximation adiabatique et améliore la correspondance entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux, particulièrement dans le cas des polarisations parallèles où le rapport de branchement du seuil  $5d_{3/2}$  diminue lorsque l'on tient compte de l'émission spontanée, même si il reste bien supérieur à celui observé expérimentalement.

En brisant l'approximation adiabatique, l'émission spontanée de l'état  $| 1 \rangle$  devrait produire, dans le cas de polarisations perpendiculaires, un pic secondaire qui n'est pas observé expérimentalement. Nous allons voir que celui ci s'estompe lorsque l'on prend en compte la distribution spatiale des intensités des rayonnements laser.

## V.6.2 Modèle prenant en compte la distribution spatiale des intensités des rayonnements laser

En supposant que la répartition d'intensité transverse est gaussienne, c'est-à-dire que le laser est dans un mode TEM<sub>00</sub> pur, on note  $I_i(r) = I_{0i} \times \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right)$  l'intensité transverse du  $i^{\text{eme}}$  laser où  $\omega = 0,67 \text{ mm}$  est la taille expérimentale des faisceaux. Les atomes situés entre  $r$  et  $r+dr$  sont ionisés par la partie des faisceaux laser correspondant à une intensité  $I_i(r)$ , leur nombre est proportionnel à  $2 \pi r dr$ . Pour tenir compte en première approximation de la distribution spatiale d'intensité dans les laser, on considère les couronnes concentriques d'épaisseur  $dr$ , on réalise les calculs avec l'intensité correspondant au rayon  $r$  de la couronne, puis on pondère les différents graphes avec le poids  $r$ . Afin que les impulsions laser possèdent la même énergie qu'un faisceau d'intensité transverse uniforme de surface  $\pi\omega^2$ , il faut prendre les intensités maximales  $I_{01} = 16,3 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $I_{02} = 2 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Les résultats de ces calculs pour  $\Delta_2 = -9,6 \text{ cm}^{-1}$  en polarisations perpendiculaires et pour  $\Delta_2 = -3,2 \text{ cm}^{-1}$  en polarisations parallèles sont représentés sur la figure 8 et discutés dans la section § 4.3.2 de l'article joint :

- Sur la figure 8.a de l'article, on constate la disparition du pic d'émission spontanée et l'amélioration de la largeur des courbes ce qui se comprend à partir du modèle perturbatif. La largeur et la position de ces pics dépendent de la durée du couplage avec l'état  $|2\rangle$  qui est déterminée par la condition

$$\Delta_2 < \Delta_1 < \frac{\Delta_2^2 - \Omega_1^2}{\Delta_2}$$

pour le pic d'émission spontanée et par

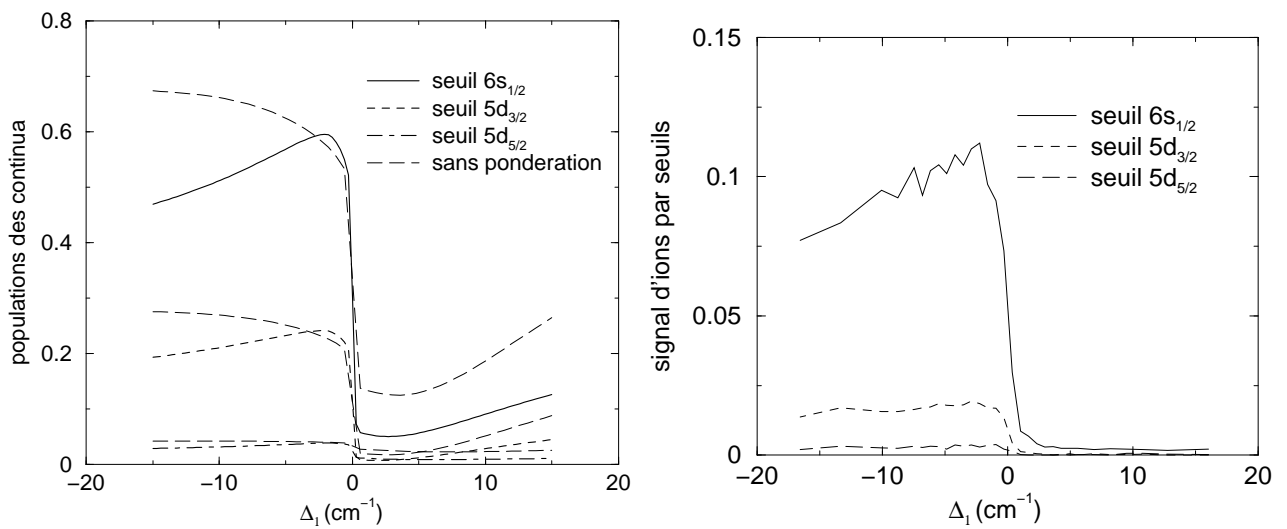
$$0 < \Delta_1 < \frac{\Delta_2^2 - \Omega_1^2}{\Delta_2}$$

pour le croisement entre  $|0'\rangle$  et  $|2\rangle$ . Lorsque l'on diminue  $\Omega_1$ , dans les deux cas on diminue la «plage» des valeurs de  $\Delta_1$  qui vérifient cette condition, donc la largeur des courbes. Dans le cas du pic d'émission spontanée, on modifie aussi la position du pic qui se situe entre  $\Delta_1 = \Delta_2$  et  $\Delta_1 = \frac{\Delta_2^2 - \Omega_1^2}{\Delta_2}$ . Lorsque l'on tient compte de la distribution spatiale des intensités des laser, on somme des figures présentant des pics de largeurs et de positions différentes, ceux-ci sont donc étalés et deviennent moins visibles.

- Sur la figure 8.b de l'article, on constate que les rapports de branchement se rapprochent de ceux observés expérimentalement par l'équipe d'Elliott. Pour comprendre ce point, il faut constater que d'après les données atomiques du tableau 1 de l'article, l'ionisation

vers le seuil  $5d_{5/2}$  supérieure à celle vers le seuil  $6s_{1/2}$  contribue au chemin passant par l'état intermédiaire  $6s7p$ . Or l'on ne passe par cet état que lorsque l'anti-croisement entre  $|\bar{0}\rangle$  et  $|\bar{2}\rangle$  se produit. Or la distribution spatiale d'intensité dans les laser donne un poids plus important aux couronnes d'intensités plus faibles pour lesquelles l'état  $|0'\rangle$  est le moins déplacé et donc à celles favorisant l'ionisation de l'état  $6s6p$  par rapport à l'ionisation de l'état  $6s7p$ .

On a représenté sur la figure V.28(a) la comparaison des résultats avec et sans pondération spatiale. On constate une amélioration très nette de nos calculs par rapport aux résultats expérimentaux V.28(b) lorsque l'on tient compte de la distribution spatiale.



(a)  $\Delta_2 = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ , polarisations perpendiculaires, courbes théoriques.

(b)  $\Delta_2 = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ , polarisations perpendiculaires, courbes expérimentales.

FIG. V.28 – *Comparaison pour  $\Delta_2 = 0,6 \text{ cm}^{-1}$  de la population des continous calculée avec une pondération spatiale correspondant à une répartition gaussienne de l'intensité dans les laser et de celle obtenue expérimentalement.*

En conclusion la prise en compte de la distribution spatiale d'intensité dans les laser permet d'expliquer l'absence du pic secondaire dans les résultats expérimentaux, et améliore un peu les résultats en polarisations parallèles en favorisant l'ionisation vers le seuil  $6s_{1/2}$  par rapport à celle vers les seuils  $5d_j$ .

### V.6.3 Processus provoquant la rupture des règles de sélection

Nous avons vu dans la section § V.3.2 présentant les propriétés spectroscopiques du baryum que lorsque les polarisations sont parallèles, les règles de sélection impliquent que l'on ionise les atomes uniquement vers les continuums de moment cinétique total  $J = 0$  et  $J = 2$ , or l'ionisation vers les continuums  $J = 1$  de l'états  $6s7p\ ^1P_1^o$  est bien plus importante que celle vers les continuums  $J = 0$  et  $J = 2$ . De plus à l'énergie  $E_r$  les rapports de branchement vers les continuums  $J = 1$  sont favorables au seuil  $6s_{1/2}$  alors que ceux correspondant aux continuums  $J = 0$  et  $J = 2$  favorisent plutôt le seuil  $5d_{3/2}$ . À cause de la grande probabilité d'ionisation vers les continuums  $J = 1$  tout processus brisant cette règle de sélection, même très légèrement, va donc favoriser sensiblement l'ionisation vers le seuil  $6s_{1/2}$ .

#### V.6.3.a Structure hyperfine

Le baryum naturel utilisé par l'équipe d'Elliott est constitué à 82 % d'isotopes sans spin nucléaire  $I = 0$  et à 18 % d'isotopes (135 et 137) avec un spin  $I = \frac{3}{2}$ . Dans une expérience où le laser ne peut pas résoudre les différents niveaux hyperfins (qui sont séparés par un espacement  $|E_F - E_{F'}|$  de l'ordre de quelques centaines de MHz pour le niveau  $6s6p\ ^1P_1$ ), on peut considérer que le laser excite un état électronique  $|J_e, M_e = 0\rangle$ , avec un spin nucléaire  $|I, M_I\rangle$  aléatoirement orienté qui n'est pas affecté par la photoabsorption. Alors entre l'instant où l'atome est excité et celui où il absorbe un second photon, l'état intermédiaire est une superposition linéaire des différents sous-niveaux hyperfins qui n'évoluent pas avec les mêmes pulsations engendrant une dépolarisation de l'état  $J_e$ . Ainsi le couplage hyperfin permet d'exciter les états  $|J_e = 1, M_e = \pm 1\rangle$  à partir desquels l'ionisation vers les continuums  $J = 1$  par un laser polarisé suivant Oz n'est pas interdite.

Lorsque les polarisations sont perpendiculaires l'ionisation de l'état  $6s7p$  vers les continuums  $|J\rangle = 1$  n'étant pas interdite, le faible couplage de structure hyperfine n'a pas d'effet visible, aussi ne nous sommes nous intéressés qu'au cas des polarisations parallèles. L'ionisation de l'état  $6s6p$  se faisant principalement vers les continuums  $J = 2$ , la structure hyperfine de cet état ne modifie pas les résultats. Seule la structure hyperfine de l'état  $6s7p$  est à prendre en compte.

L'étude des effets de la structure hyperfine est détaillée dans la section § 4.3.3 de l'article joint, les résultats pour  $\Delta_2 = -0,7\text{ cm}^{-1}$  sont présentés sur la figure 9 de l'article joint page 242. On observe une amélioration des rapports de branchement par rapport aux résultats ex-

périmentaux et l'apparition d'un pic fin aux voisinage de  $\Delta_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$  similaire à celui observé expérimentalement mais de plus faible amplitude.

### V.6.3.b Angle entre les polarisations des laser

Une autre cause de rupture de la règle de sélection serait l'existence d'un angle non nul entre les polarisations des laser. Afin d'évaluer cette possibilité nous allons représenter les rapports de branchement en fonction de l'angle entre les polarisations des deux laser. D'après l'article de Armstrong et *coll.* [3], la section efficace de photoionisation pour le chemin  $J_0 \rightarrow J_e \rightarrow J_f$  avec des laser linéairement polarisés s'écrit

$$\begin{aligned} \sigma_{(lin)}(J_0 \rightarrow J_e \rightarrow J_f) &= \sigma_{(iso)}(J_e = 1 \rightarrow J_f = 0) (1 + 2 P_2(\cos \theta)) \\ &+ \sigma_{(iso)}(J_e = 1 \rightarrow J_f = 1) (1 - P_2(\cos \theta)) \\ &+ \sigma_{(iso)}(J_e = 1 \rightarrow J_f = 2) \left(1 + \frac{1}{5} P_2(\cos \theta)\right) \end{aligned} \quad (\text{V.73})$$

en fonction de l'angle  $\theta$  entre les vecteurs polarisation des laser, avec  $P_2(x)$  le polynôme de Legendre d'ordre 2 et la section efficace *isotropique* qui s'écrit en unités atomiques

$$\sigma_{(iso)}(J_e \rightarrow J_f) = \frac{4\pi^2 \alpha \omega}{3(2J_e + 1)} |\langle J_f || \mathbf{d} || J_e \rangle|^2. \quad (\text{V.74})$$

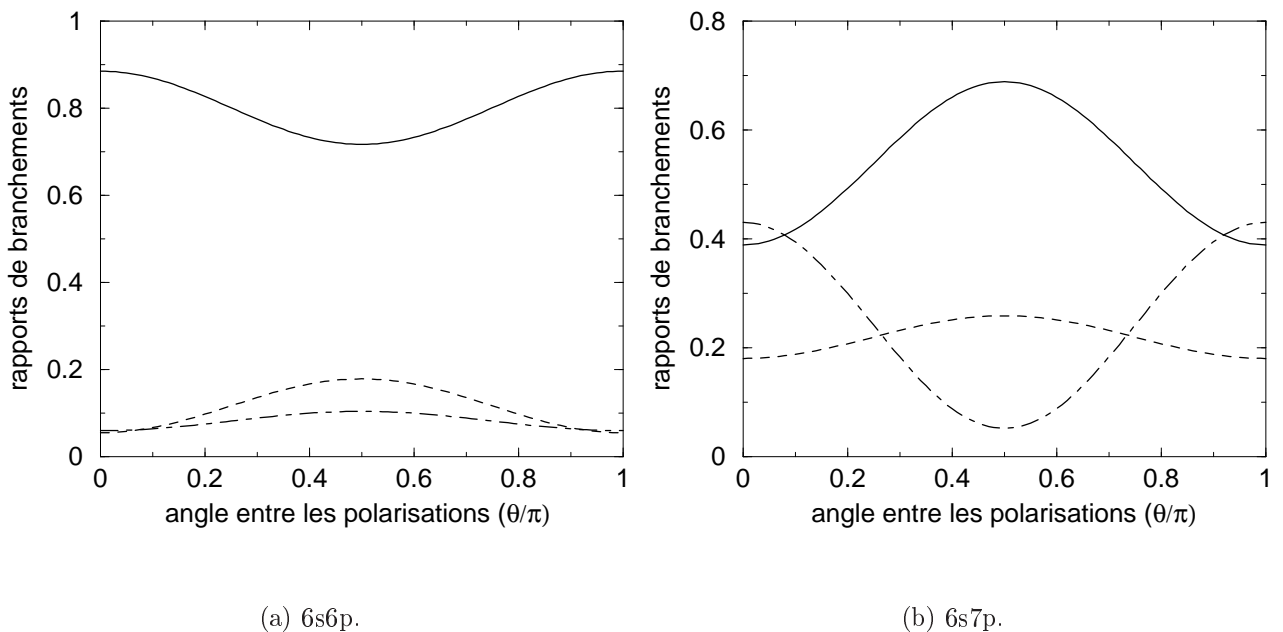


FIG. V.29 – Rapports de branchement pour l'ionisation des états 6s6p et 6s7p en fonction de l'angle entre les polarisations des deux laser.

À partir des quantités  $\mathcal{D}(N_c, \ell_c, j_c, n, n', J)$  définies par l'équation V.23 on calcule les sections efficaces isotropiques par seuil vers les continuums  $J = 0$ ,  $J = 1$  et  $J = 2$  et on déduit



de l'équation V.73 les rapports de branchement en fonction de l'angle entre les polarisations linéaires des deux laser. Les résultats sont représentés sur la figure V.29 pour les états  $6s6p$  et  $6s7p$ . On constate sur la figure V.29(b) qu'un faible angle entre les polarisations des laser modifie les rapports de branchement, mais que l'égalité des rapports de branchement vers les continuums  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$  se produit pour un angle voisin de  $0,2 \times \pi$  radian. Cette valeur est trop importante pour que l'on puisse invoquer un mauvais contrôle expérimental du parallélisme des polarisations.

### V.6.4 Conclusion

Nous avons présenté plusieurs améliorations du modèle décrivant l'évolution des populations des niveaux atomiques du baryum dans l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott. La prise en compte de l'émission spontanée des états excités et de la distributions spatiale de l'intensité transversale des faisceaux laser permet d'améliorer la correspondance entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux, particulièrement en polarisations parallèles, mais pas d'obtenir un accord quantitatif. Nous avons présenté dans ce mémoire deux causes de rupture de règles de sélection que sont la structure hyperfine et l'existence d'un angle non nul entre les polarisations des laser. La prise en compte de ces effets améliore aussi l'accord théorie-expérience sans permettre une comparaison quantitative. Notons cependant que d'autres processus tels qu'un champ statique résiduel, même faible, sont susceptibles d'avoir un effet appréciable sur les résultats en polarisations parallèles du fait de la prédominance de l'ionisation vers les continuums  $J = 1$ . Malgré l'absence d'accord quantitatif nous pouvons correctement décrire l'essentiel des processus déterminant la dynamique d'ionisation des atomes de baryum dans l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott, et donc étudier les possibilités de contrôle des produits de photoionisation du baryum offertes par ce schéma.

## V.7 Effets des interférences

Comme le schéma d'excitation des atomes de baryum dans l'expérience est supposé conduire à des interférences entre les deux chemins cohérents d'ionisation, il est intéressant d'étudier l'influence des termes d'interférence sur les résultats. À partir des calculs que nous avons effectués, il est facile de visualiser les effets des interférences dans les conditions de l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott en comparant deux calculs réalisés dans les mêmes conditions d'intensités et de désaccords, mais en ne conservant les termes d'interférence que dans un seul des calculs.

Dans la section § 5.1 de l'article joint nous avons montré que les effets d'interférence dans les conditions de l'expérience sont négligeables, l'asymétrie des courbes étant peu modifiée par les interférences (figure 10).

L'étude d'une situation a priori plus favorable à des interférences fortes est reportée dans la section § 5.2 où l'on démontre au moyen de l'approximation adiabatique que lorsque l'on change le signe de  $\Delta_1$  pour une valeur fixée de  $\Delta_2$  on change la nature constructive ou destructive des interférences pour chaque continuum, ce qui est a priori favorable pour le contrôle. Les calculs réalisés dans ces conditions d'interférence forte sont représentés sur la figure 11 page 244 de l'article joint, ils correspondent à des intensités maximales  $I_1 = 8,15 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $I_2 = 81,5 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les calculs représentés sur la figure 11.a sont réalisés en annulant les effets d'interférence uniquement dans l'étape d'ionisation.

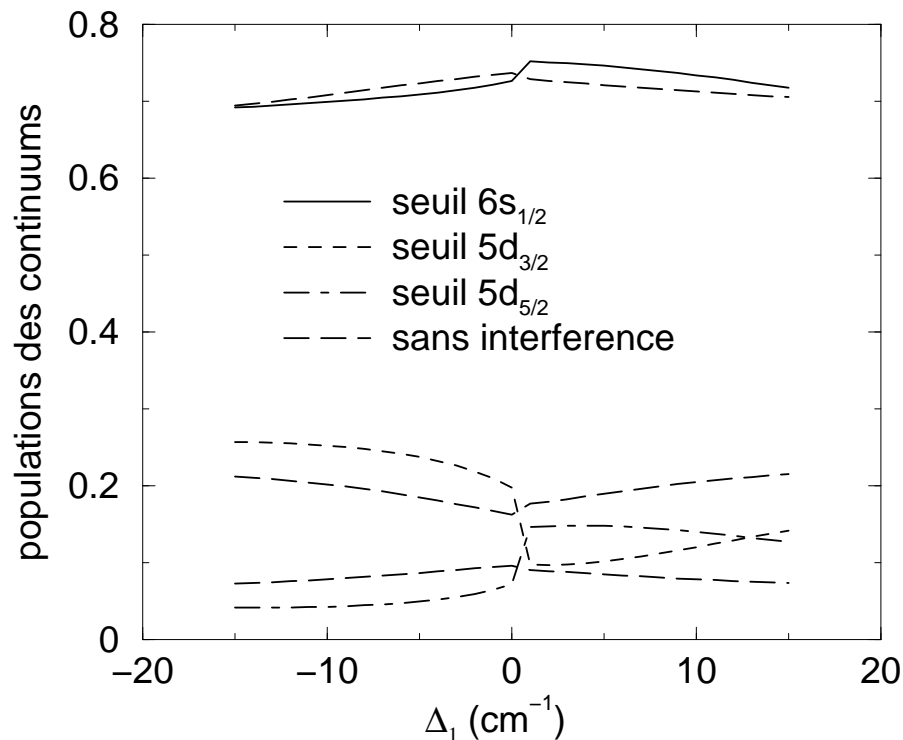


FIG. V.30 – Effets des interférences sur les populations des continums pour  $\Delta_2 = -0,7 \text{ cm}^{-1}$  et des intensités maximales  $I_1 = 8,15 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $I_2 = 81,5 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Sur la figure V.30 de ce mémoire, on compare les populations dans les différents continums calculées soit en tenant compte des termes d'interférence, soit en négligeant ces termes à la fois dans l'hamiltonien effectif, c'est-à-dire dans l'étape d'excitation, et dans l'étape d'ionisation. Comme les atomes de baryum sont ionisés à plus de 98 % pour toutes les valeurs de  $\Delta_1$  représentées sur les courbes, les populations par seuil représentent aussi les rapports de branchements. On constate bien que lorsque l'on change le signe de  $\Delta_1$  les interférences destructives deviennent

constructives et réciproquement les interférences constructives deviennent destructives. Si les effets des interférences sur la population du seuil  $6s_{1/2}$  sont très faibles, ils sont constructifs pour le seuil  $5d_{3/2}$  quand ils sont destructifs pour le seuil  $5d_{5/2}$  et réciproquement, il en résulte que les rapports de branchement relatifs des seuils  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$  sont fortement modifiés par les interférences dans ces conditions de couplage fort. En revanche, ces rapports de branchement restent faibles devant ceux relatifs au seuil  $6s_{1/2}$ .

L'effet des interférences sur les populations par seuil résultent de la sommation incohérente sur les différentes voies associées à ces seuils (eq. V.14 et V.17). En séparant les contributions des termes d'interférence correspondant aux continuums  $J = 1$  et  $J = 2$  dans l'étape d'ionisation, comme cela est réalisé sur la figure 11.b de l'article joint, on comprend pourquoi les possibilités de contrôle restent relativement faibles même dans des conditions de couplage fort : les contributions pour le seuil  $6s_{1/2}$  des termes d'interférence associés aux continuums  $J = 1$  et  $J = 2$  sont en opposition de phase, le faible contraste résulte de la sommation incohérente sur les voies de figures d'interférence dont les variations en fonction de  $\Delta_1$  ne sont pas en phase.

## V.8 Article : Luc-Koenig *et al.* (2000)

Eur. Phys. J. D **10**, 205-223 (2000)

THE EUROPEAN  
PHYSICAL JOURNAL D

EDP Sciences

© Società Italiana di Fisica

Springer-Verlag 2000

# Ionization of barium through a coherent excitation of two bound intermediate states.

E. Luc-Koenig<sup>1 a</sup>, M. Aymar<sup>1</sup>, M. Millet<sup>1</sup>, J-M. Lecomte<sup>1</sup>, and A. Lyras<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> Atomic and Molecular Physics Laboratory, Physics Department, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

Received: August 7, 2001/ Revised version:

**Abstract.** We have investigated theoretically the asymmetrical photoionization yields into the  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  and  $5d_{5/2}$  continuum channels of atomic barium observed by Wang, Chen and Elliott [Phys. Rev. Lett. **77**, 2416 (1996)] in the study of coherent control through two-color resonant interfering paths. The atomic parameters obtained from a theoretical approach based on a combination of  $jj$ -coupled eigenchannel  $R$ -matrix and Multichannel Quantum Defect Theory are used to analyze the photoionization spectra from the  $6s6p\ ^1P_1$  and  $6s7p\ ^1P_1$  states with polarized light beams. The studied energy range includes the  $6p7p$  autoionizing resonances. The dynamics of the two-color photoionization is governed by the coherent excitation of the  $6s6p$  and  $6s7p\ ^1P_1$  intermediate states. This excitation is described as an adiabatic process in the rotating wave approximation. The influence of the radiative decay, spatial distribution of the intensities of the laser beams and hyperfine interaction is discussed.

**PACS.** 32.80Fb Photoionization of atoms and ions – 32.80Qk Coherent control of atomic interaction with photons – 31.20A Ab initio calculations (atoms and molecules)

## 1 Introduction

Controlling branching ratios of various photofragmentation products by exploiting interference between different excitation channels coupling the same indistinguishable initial and final states by laser beams has generated a great deal of interest in the past few years. Brumer, Shapiro and coworkers were the first to suggest to control molecular dissociation by manipulating quantum interference between two or more optical excitation pathways [1–4] and then numerous theoretical and experimental studies were performed in various molecular and atomic systems. For references the reader may consult the review papers by Brumer and Shapiro [5] and Shapiro and Brumer [6] and references therein. Most of the proposed control scenarios have relied upon the use of laser beams whose relative phase is well defined and controllable. The atomic or molecular dynamics may be altered by varying the relative phases and/or intensities of the light beams.

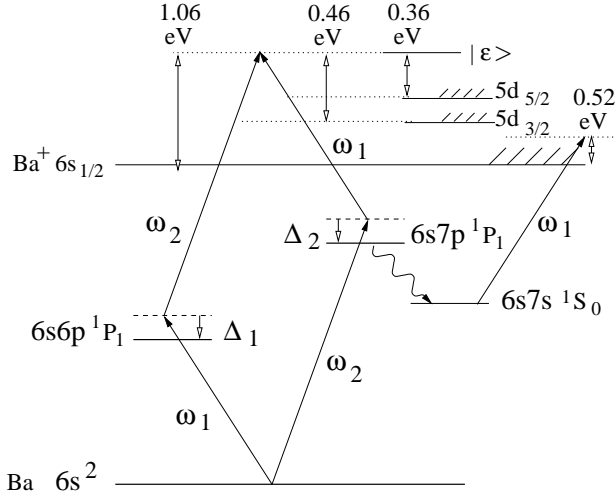
It is also possible to control photoionization processes through interference phenomena without imposing a well defined phase relationship between the fields. A way to control the products of photodissociation by irradiating a molecule with two intense lasers whose relative phase need not to be well defined has been proposed by Chen *et al.* [7,8]. Control results from quantum interference between two non-linear pathways induced by the intense fields. This process bears some relationship with laser-induced

continuum structure [9]. Control over the branching ratios in the photodissociation of  $\text{Na}_2$  [10] and in ionization of the xenon atom [11] based on this scheme has been recently demonstrated. Selectivity between the dissociation channels is achieved by varying the intensities and frequencies of the two intense laser fields used to irradiate the system.

Another type of control of ionization line shapes, which is also insensitive to the laser phases, has been used in NO by Pratt [12]. The investigated interference scheme is a special case of the control scheme proposed by Chen *et al.* [3,4]. By using two different resonant, two-photon, two-colour ionizing processes, Pratt observed asymmetrical ionization line shapes when varying the detuning of the resonant two-photon transitions and suggested that this technique could be extended to control photoionization products.

Recently, Wang *et al.* [13–15] using Pratt's scheme investigated the feasibility of controlling the branching ratios for photoionization into three different ionization channels of atomic barium characterized by the kinetic energy of the photoelectrons. The two-photon processes employed in that experiment are shown in Figure 1. The atom absorbs one laser beam of frequency  $\omega_1$  (554 nm), polarization  $\epsilon_1$  and intensity  $I_1$  and a second one of frequency  $\omega_2$  (307 nm), polarization  $\epsilon_2$  and intensity  $I_2$  for both ionization routes. There exist two coherent interfering pathways, resonantly enhanced by either the  $6s6p$  or  $6s7p\ ^1P_1$  level, coupling the  $6s^2$  ground state with en-

<sup>a</sup> e-mail: koe@sun.lac.u-psud.fr



**Fig. 1.** Schematic energy level diagram showing the two-photon two-color ionizing pathways and the relevant final ionic states. The photoelectrons with energy 0.52 eV observed in [13] result from the indirect process involving the significant radiative decay  $6s7p \rightarrow 6s7s$ .

ergy  $E_0$ , chosen as  $E_0 = 0$ , to the same continuum states with energy  $E_r = E_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \approx 50607 \text{ cm}^{-1}$  located above the  $\text{Ba}^+ 5d_{5/2}$  threshold. Wang *et al.* [13–15] have performed photoelectron time-of-flight measurements to determine the branching ratios for population in the  $6s\epsilon\ell$ ,  $5d_{3/2}\epsilon\ell$  and  $5d_{5/2}\epsilon\ell$  continuum channels. For certain fixed detunings  $\Delta_2$ , of the UV laser, they recorded photoionization spectra as function of the detuning  $\Delta_1$  of the visible laser; they found very asymmetrical line shapes and variations of the branching ratios into the different continuum channels. They have attributed these asymmetries to interference effects between the two pathways and have systematically studied the dependence of the profiles on the atomic beam density, detunings, laser powers and relative polarizations of the two laser fields, whose linear polarizations are either parallel or perpendicular.

To explain the unusual line shapes recorded by Wang *et al.* [13], Nakajima *et al.* [16] presented a general formulation for describing the dynamics of the system and specific results using atomic quantities calculated in the calcium atom. Their method is based on the study, within the rotating wave approximation (RWA) [17], of the time evolution of the matrix elements of the density operator built on the  $4s^2$  ground state and on the two  $4s4p$  and  $4s6p \ ^1P_1$  intermediate states. The remaining atomic states are eliminated and appear through atomic parameters. As the laser intensities are increased, these authors found asymmetrical features in the  $3d$  ion yield similar to those observed in barium by Wang and interpreted them as resulting from the ac Stark shifts of the  $4s^2$  and  $4s4p$  states, and from the large ionization rate of the  $4s6p$  state into the  $\text{Ca}^+ 3d$  ionic state.

The purpose of the present paper is to report a quantitative analysis of the experimental data reported by Wang *et al.* [13–15] using atomic parameters calculated for barium. Our dynamical treatment includes the  $6s^2$  ground

state and the  $6s6p$  and  $6s7p \ ^1P_1$  intermediate states. The evaluation of the atomic parameters uses the new method based on the eigenchannel  $R$ -matrix approach combined with multichannel quantum defect theory (MQDT), which was presented in a previous paper [18], hereafter referred to I.

The values of these parameters are such that only one-photon resonant processes occur in each step of the excitation. The first step is adequately described by a coherent superposition of the three bound states within an adiabatic approximation [19]. In most cases, the details of the ionization process, which occurs at the second step of the excitation of the system, can be inferred from the characteristics of a single adiabatic state. Interference effects in photoionization can be induced by the coherent excitation occurring at the first step of the two-photon process. Breakdown of the adiabatic approximation occurs only through the spontaneous radiative decay.

The adiabatic model is presented in Section 2. The atomic structure calculation is described in Section 3. Section 4 presents the dynamical analysis. Interference effects between the two ionization paths are investigated in Section 5.

## 2 Adiabatic model

### 2.1 Floquet Hamiltonian

We consider an atomic model consisting in two bound states resonantly excited from the ground state by two different lasers. The states with energy  $E_i$ ,  $i = 0, 1, 2$ , are denoted by  $\phi_i(\mathbf{r})$ , where  $\mathbf{r}$  stands for all the coordinate variables. This system is photoionized from both excited states to a set of continua (Figure 1)  $\phi_{E_c}(\mathbf{r})$ , where  $c$  stands for the ionic energy and quantum numbers defining a continuum. All these states are eigenvectors of a field-free atomic Hamiltonian  $H_{at}$ . When the electromagnetic field is treated as a classical field in the electric dipole approximation,

$$H = H_{at} + \sum_{i=1}^2 2\mathcal{E}_i \epsilon_i \cdot \mathbf{d} \cos(\omega_i t + \Phi_i) \quad (1)$$

is the Hamiltonian of the system.  $\mathcal{E}_i$  is the amplitude of the classical field at the frequency  $\omega_i$ ,  $\epsilon_i$  the polarization of the field,  $\mathbf{d}$  the atomic dipole operator,  $\Phi_i$  the initial phase of the field  $i$ . For time-independent amplitudes, because of the very fast oscillations at  $\omega_i$  frequencies it is more convenient to work with the Floquet Hamiltonian  $H_F = H_{F0} + \mathbf{ID}$  where (in the following, unless explicitly stated otherwise, atomic units are used,  $\hbar = 1$ )

$$H_{F0} = H_{at} - i \sum_{i=1}^2 \omega_i \frac{\partial}{\partial \theta_i}$$

$$\mathbf{ID} = \sum_{i=1}^2 2\mathcal{E}_i \epsilon_i \cdot \mathbf{d} \cos \theta_i \quad (2)$$

operating on the enlarged Hilbert space obtained by the product  $\mathcal{H}_{at} \otimes \mathcal{L}(\theta_1) \otimes \mathcal{L}(\theta_2)$  where  $\mathcal{H}_{at}$  is the Hilbert space related to the field-free atom and  $\mathcal{L}(\theta_i)$  is the Hilbert space of square integrable periodic functions of  $\theta_i$  with the scalar product given by  $\int_0^{2\pi} f^*(\theta)g(\theta) \frac{d\theta}{2\pi}$  [20]. We consider the function  $\Psi(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, t)$  solution of the equation:

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, t)}{\partial t} = H_F \Psi(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, t). \quad (3)$$

with the initial value at  $t = 0$   $\psi_{at}(\mathbf{r}) \otimes e^{in_1\theta_1} \otimes e^{in_2\theta_2}$ , where  $\psi_{at}(\mathbf{r})$  is a eigenstate of  $H_{at}$  ( $n_1, n_2$  integers). Transformation from the enlarged Hilbert space to the physical space is obtained by using an operator  $\mathcal{T}_t$  [21], which applied to a vector  $e^{im\theta_i}$  of the  $\mathcal{L}(\theta_i)$  space gives the scalar  $e^{im(\omega_i t + \Phi_i)}$ .  $\psi(\mathbf{r}, t)$  given by:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{T}_t \Psi(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, t) \quad (4)$$

is the solution of the Schrödinger equation

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H \psi(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

which coincides with  $\psi_{at}(\mathbf{r}) e^{i(n_1\Phi_1 + n_2\Phi_2)}$  at  $t = 0$ .

We introduce a projector  $Q_{at}$  on the subspace defined by the three atomic bound states defined above and its extension  $Q_F = Q_{at} \otimes 1 \otimes 1$  on the enlarged Hilbert space following [22]. We have:

$$Q_{at} \psi(\mathbf{r}, t) = \mathcal{T}_t Q_F \Psi(\mathbf{r}, \theta_1, \theta_2, t). \quad (6)$$

We characterize the slow time-dependence of the field amplitudes by a time parameter  $\tau$  instead of  $t$ . Both field amplitudes are replaced by  $f(\tau)\mathcal{E}_i$  with  $0 \leq f(\tau) \leq 1$ . The whole pulse is split into small time intervals  $\delta t$  where the field amplitudes can be considered as constant. Between  $t_i$  and  $t_{i+1}$ ,  $\tau$  is chosen (arbitrarily) as  $t_i$ . In each  $\delta t$  interval resolvent operator techniques can be used [17]. An effective Hamiltonian defined on the  $Q_F$  space [22]

$$H_e(z) = Q_F H_F Q_F + Q_F D^\dagger P_F (z - P_F H_F P_F)^{-1} P_F D Q_F \quad (7)$$

with  $D = f(\tau)\mathbb{D}$  and  $P_F = 1 - Q_F$  allows to account for all the states not included in this space. With this effective Hamiltonian it is possible to calculate, for instance (omitting all the variables except  $t$ ),

$$Q_F \Psi(t_{i+1}) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+} dz e^{-iz\delta t} Q_F (z - H_e(z))^{-1} Q_F \Psi(t_i) \quad (8)$$

( $C_+$  is the usual contour [17]) and

$$P_F \Psi(t_{i+1}) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+} dz e^{-iz\delta t} P_F (z - P_F H_F P_F)^{-1} P_F D Q_F (z - H_e(z))^{-1} Q_F \Psi(t_i) \quad (9)$$

at  $t_{i+1}$  assuming that at  $t_i$  the system is in  $Q_F$  space.

## 2.2 RWA approximation

We define a subset of three Floquet states  $|i\rangle = \phi_i(\mathbf{r}) \otimes e^{in_{i1}\theta_1} \otimes e^{in_{i2}\theta_2}$  with quasi-energy  $E_i + n_{i1}\omega_1 + n_{i2}\omega_2$ ,  $i = 0, 1, 2$  and  $(n_{i1}, n_{i2}) = (n_1, n_2)$  for  $i = 0$ ,  $(n_1 - 1, n_2)$  for  $i = 1$ ,  $(n_1, n_2 - 1)$  for  $i = 2$ ,  $n_1$  and  $n_2$  being chosen arbitrarily (the Floquet states being invariant through any translation of the form  $n_1\omega_1 + n_2\omega_2$ , we choose  $n_1 = n_2 = 1$ ). We assume that the system is prepared at  $t = 0$  in one (generally  $|0\rangle$ ) or in a linear combination of these states. The three states span a space on which the projection operator  $Q$  is defined. Within the RWA approximation we consider in equation (6) only the contributions of  $Q$ . The contribution of the  $Q$  space to equation (7) involves  $Q H_e Q + Q H_e Q' (z - Q' H_e Q')^{-1} Q' H_e Q$  where  $Q' = Q_F - Q$ . If we omit the  $Q' D^\dagger P_F$  couplings we obtain an effective Hamiltonian (omitting the  $F$  index in  $H_F$ )

$$H_{\text{ef}}(z) = Q H Q + Q D^\dagger P (z - P H P)^{-1} P D Q \quad (10)$$

where  $P = P_F + Q' = 1 - Q$ .

The first part  $H_{\text{ef}}^{(1)} = Q H Q$  of equation (10) corresponds to the RWA approximation made on an atomic system reduced to three bound states in the fields of two lasers:

$$H_{\text{ef}}^{(1)} = \begin{vmatrix} 0 & \Omega_1 f(\tau) & \Omega_2 f(\tau) \\ \Omega_1 f(\tau) & \Delta_1 & 0 \\ \Omega_2 f(\tau) & 0 & \Delta_2 \end{vmatrix} \quad (11)$$

where  $\Delta_i = E_i - \omega_i - E_0$  ( $i = 1, 2$ ) and

$$\Omega_i = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \cos \theta_i e^{i\theta_i} (\phi_i(\mathbf{r}) | 2\mathcal{E}_i \epsilon_i \cdot \mathbf{d} | \phi_0(\mathbf{r})) \quad (12)$$

is the one-photon Rabi frequency.

The second part of equation (10) is a complex shift matrix. It connects  $|i\rangle$  ( $i = 0, 1, 2$ ) through all the states of the  $P$  space  $\phi_j(\mathbf{r}) \otimes e^{im_1\theta_1} \otimes e^{im_2\theta_2}$  with any bound or free eigenstate  $\phi_j(\mathbf{r})$  of  $H_{at}$  for any value of the integers  $m_1, m_2$ . Matrix elements of  $Q D^\dagger P$  are equal to

$$\sum_{k=1}^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \cos \theta_k e^{i(m_1 - n_{i1})\theta_1 + i(m_2 - n_{i2})\theta_2} (\phi_i(\mathbf{r}) | 2\mathcal{E}_k^* \epsilon_k \cdot \mathbf{d} | \phi_j(\mathbf{r})) \quad (13)$$

Only  $P$  states satisfying the usual selection rules for  $\phi_j$  and with  $m_1$  and  $m_2$  differing from  $n_{i1}$  and  $n_{i2}$  by at most  $\pm 1$  are selected. All the couplings within the  $P$  space are neglected. In all the calculations shown in the next section, the shift matrix is evaluated in the pole approximation. In a crude approximation the pole is chosen at  $z = E_r + i0_+$  where  $E_r = E_0 + \omega_1 + \omega_2$  is the quasi-energy of the  $|0\rangle$  initial state. Thus the imaginary part of the effective Hamiltonian involves the matrix elements  $D_{iE_c}^* = \langle i | Q D^\dagger P | E_c \rangle$  between states  $|i\rangle$  ( $i = 1, 2$ ) and  $|E_c\rangle = \phi_{E_c}(\mathbf{r}) \otimes e^{-i\theta_1} \otimes e^{-i\theta_2}$  evaluated at  $E_r$ . The latter

states correspond to the resonant continua reached at the second step of the photoionization process (see Figure 1).

The effective Hamiltonian is time-dependent through the  $\tau$  parameter. At fixed  $\tau$ , the effective Hamiltonian can be diagonalized: the eigenvalues have a real part and an imaginary part which describes the decay (through photoionization) of the system. The eigenvectors constitute a set (actually a biorthogonal set since the effective Hamiltonian is no more hermitian) of states labeled Gamow states [22].

When calculating  $Q\Psi$  it must be kept in mind that at the beginning of each  $\delta t$  interval the system can be in either  $Q$  or  $P$  space.  $Q\Psi(t_{i+1})$  is calculated from  $Q\Psi(t_i)$  using equation (8) and from  $P\Psi(t_i)$  using the transpose of equation (9).  $P\Psi(t_i)$  is calculated from  $Q\Psi(t_{i-1})$  and  $P\Psi(t_{i-1})$  and so on. The contribution to  $Q\Psi(t_{i+1})$  from  $Q\Psi(t_{i-1})$  via  $P\Psi(t_i)$  can be written as:

$$\frac{1}{4\pi^2} \int_{C_+} dz e^{-iz\delta t} \int_{C'_+} dz' e^{-iz'\delta t} Q(z - H_{\text{ef}}(t_i))^{-1} Q \times f(t_i) f(t_{i-1}) \frac{d}{dz} \Sigma(z) Q(z' - H_{\text{ef}}(t_{i-1}))^{-1} Q\Psi(t_{i-1}) \quad (14)$$

where:

$$\Sigma(z) = Q\mathbb{D}^\dagger P(z - PH_{F0}P)^{-1}PIDQ. \quad (15)$$

Deriving equation (14) we have put  $(\Sigma(z) - \Sigma(z'))/(z - z') \approx d\Sigma(z)/dz$ . As it is well-known this term is vanishingly small when the usual approximation of structureless continuum is made, or equivalently in the pole approximation discussed above.

Anticipating the results of Section 3, the real part of  $H_{\text{ef}}$  is in general much larger than the imaginary part. The first part of the effective Hamiltonian in equation (10) is very large compared to the second part (by a factor  $\sim 1000$ ). Such a system is mainly driven by the  $H_{\text{ef}}^{(1)}$  Hamiltonian which is related only to the evolution of the three bound states driven by the two laser fields. Only one-photon resonant processes occur in such a system. These remarks justify the approximations introduced in this section.

### 2.3 Adiabatic approximation

Consequently we can proceed in a different manner. We consider in a first step only the  $H_{\text{ef}}^{(1)}$  Hamiltonian (which is hermitian). By diagonalizing it, we obtain at fixed  $\tau$  a set of eigenstates. The transformation matrix is unitary. Each instantaneous eigenstate  $|\bar{\alpha}(\tau)\rangle$ , with quasi-energy  $\epsilon_{\bar{\alpha}}(\tau)$  can be followed adiabatically step by step provided that the usual conditions of the adiabatic approximation (for a three level system) are fulfilled and that the phases of the eigenstates are appropriately chosen [19]. These eigenstates are no more degenerate. In a second step, the coupling of each previous eigenstate with all the states span-

ning  $P$  is accounted for in a similar manner as in Section 2.2. The coupling with the continua  $|E_c\rangle$  is very small and the corresponding width is much smaller than the gap between two eigenstates: the eigenstates do not overlap. Each quasi-energy becomes complex

$$\lambda_{\bar{\alpha}} = \epsilon_{\bar{\alpha}} + D_{\bar{\alpha}}^\dagger P(\epsilon_{\bar{\alpha}} - PHP)^{-1} PD_{\bar{\alpha}} \quad (16)$$

with  $D_{\bar{\alpha}}^\dagger = \langle \bar{\alpha} | D^\dagger P$  where we have chosen  $z = \epsilon_{\bar{\alpha}} + i0_+$ . The second term of the left side of equation (16) has a real part (shift) which is negligible compared to  $\epsilon_{\bar{\alpha}}$  and an imaginary part (width) which is

$$\gamma_{\bar{\alpha}} = 2\pi \sum_c |D_{\bar{\alpha}E_c=\epsilon_{\bar{\alpha}}}^\dagger|^2. \quad (17)$$

All these parameters are time-dependent through the  $\tau$  parameter. The previous discussion on the step by step evolution is still valid. As a result coupling with the continua does not induce additional non-adiabatic effects inasmuch as the continua are structureless. Actually  $\Sigma$  is generally energy dependent due to the presence of broad autoionizing states. These states introduce additional poles, whose characteristics are related to their positions and widths and modify slightly the definition of the poles which are related to the  $\bar{\alpha}$  states. In the vicinity of  $\epsilon_{\bar{\alpha}}$  we retain only the first term of the Taylor expansion,  $z - \epsilon_{\bar{\alpha}} - f(t_i)^2 \Sigma(z) \approx A_i(z - \lambda'_{\bar{\alpha}})$ , where  $A_i = 1 - f(t_i)^2 \frac{d}{dz} \Sigma(z)$ . Solving equation (14), adding the different contributions from  $Q\Psi(t_j)$  and  $P\Psi(t_j)$ ,  $j \leq i$ , we obtain

$$\langle \bar{\alpha} | Q\Psi(t_{i+1}) \rangle = A_i^{-\frac{1}{2}} e^{-i \int_{t_0}^{t_i} \lambda'_{\bar{\alpha}}(\tau) d\tau} A_0^{-\frac{1}{2}} \langle \bar{\alpha}(t_0) | Q\Psi(t_0) \rangle \quad (18)$$

This equation is valid if the time interval  $\delta t$  is very large compared to the inverse of the widths of the autoionizing states. These are greater than  $100 \text{ cm}^{-1}$  and  $\delta t$  must be greater than 50 fs. As it will be seen in Section 3.3, variations of  $\Sigma(z)$  can be  $\sim 15\%$  but the absolute value of this term is very small and the correction factor will be neglected.

In the adiabatic approximation we have:

$$Q\Psi(\tau) = \sum_{\bar{\alpha}} c_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}(\tau)\rangle e^{-i \int_0^\tau \lambda_{\bar{\alpha}}(t) dt} \quad (19)$$

where  $c_{\bar{\alpha}}$  are coefficients which define the initial conditions. With equation (6) in the RWA approximation, populations and coherences related to the atomic states can be obtained from equation (19).

Within the above introduced approximations, all the increase  $\delta\sigma_c$  of the population of the continuum  $c$  between  $t_i$  and  $t_{i+1}$  is given by  $\langle E_c | P\Psi(t_{i+1}) \rangle$ , when the system is in  $Q\Psi(t_i)$  at  $t_i$ . Solving equation (9) in the pole approximation, we obtain

$$\langle E_c | P\Psi(t_{i+1}) \rangle = \sum_{\bar{\alpha}} \frac{(e^{-iE_c\delta t} - e^{-i\lambda_{\bar{\alpha}}\delta t})}{E_c - \lambda_{\bar{\alpha}}} D_{E_c\bar{\alpha}}(t_i) \langle \bar{\alpha} | Q\Psi(t_i) \rangle. \quad (20)$$

As the energy-dependence of the population in the continuum is not analyzed we have:

$$\delta\sigma_c = \int dE_c | \langle E_c | P\Psi(t_{i+1}) \rangle |^2. \quad (21)$$

Putting equation (20) in equation (21), performing the integration and omitting the continuum thresholds effects, we obtain in the limit  $\delta t \rightarrow 0$

$$\delta\sigma_c = 2\pi \left| \sum_{\bar{\alpha}} D_{\bar{\alpha}E_c=\epsilon_{\bar{\alpha}}}^{\dagger} \langle \bar{\alpha} | Q\Psi \rangle \right|^2 \delta t. \quad (22)$$

In the RWA approximation  $\delta\sigma_c/\delta t$  represents the increase in the total population of the field-free atomic continua  $\phi_{E_c}(\mathbf{r})$  due to photoionization.

### 3 Atomic structure calculation

The dynamical treatment of the coherent ionization process investigated by Wang and coworkers [13–15] involves the three atomic bound states, the  $\phi_0 \equiv 6s^2 \ ^1S_0$  ground state and the two  $\phi_1 \equiv 6s6p \ ^1P_1$  and  $\phi_2 \equiv 6s7p \ ^1P_1$  intermediate states. As discussed in Section 2, this study is carried out within the dipole and rotating wave approximations. The dynamics is governed by atomic parameters such as Rabi frequencies, Raman coupling between intermediate states, spontaneous decay rates, couplings between intermediate states and ionization continua and quantities which are defined from the previous ones. These atomic parameters are calculated by the eigenchannel  $R$ -matrix method in combination with MQDT. This method is briefly recalled in Section 3.1. Its extension required for the calculation of the atomic parameters, involved in our model, is outlined in Section 3.2, where all the parameters of interest are tabulated. Then, in Section 3.3, we report spectroscopic properties of barium, pertaining to the odd- and even-parity barium spectra reached at each step of the two-photon ionization processes.

#### 3.1 Eigenchannel $R$ -matrix method combined with MQDT

As described in I, calculations in barium use a model Hamiltonian for the two valence electrons outside a frozen  $Ba^{2+}$  core. The interaction of each valence electron with the core is described by a  $\ell$ -dependent potential containing screening, polarization and spin-orbit terms [23,24]. The interaction between the two valence electrons results from the electrostatic term proportional to  $1/r_{12}$  to which a dielectronic polarization correction can eventually be added [25]. Electron correlations are treated within a finite spherical volume  $V$  of radius  $r_o = 50$  a.u., whose size was chosen large enough to include the  $6s7p \ ^1P_1$  state. Two-electron basis functions are antisymmetrized products of one-electron orbitals of definite total angular momentum  $J$  and parity  $\pi$ , the core orbitals  $1s$  to  $5p$  being disregarded.

As explained in I, since the  $6s^2 \ ^1S_0$  ground state and the  $6s6p$  and  $6s7p \ ^1P_1$  intermediate states, are confined

within the volume  $V$ , standard diagonalization of the two-electron Hamiltonian matrices built on large sets of basis functions, which have vanishing amplitudes on the surface of the finite volume, provides the wavefunctions for these levels. Note that the two-electron functions enclosed within  $V$  account for various short-range electron correlation, relaxation and polarization effects.

The description of the final even-parity states reached by absorption from the ground state of the two photons  $\omega_1$  and  $\omega_2$  is obtained by using the eigenchannel  $jj$ -coupled  $R$ -matrix approach in combination with MQDT [23]. Final states lie above the  $Ba^+ \ 5d_{5/2}$  threshold in the energy-range close to  $E_0 + \varpi_1 + \varpi_2 \approx E_r$ , where  $\varpi_j$ ,  $j = 1$  or  $2$ , denotes the energy of the  $6snp \ ^1P_1$  states ( $n=6$  or  $7$ ) with respect to the  $6s^2 \ ^1S_0$  ground state.

$R$ -matrix variational calculations are performed for  $J = 0^e, 1^e$  and  $2^e$  autoionizing states. The two-electron basis functions introduced in the variational calculations are chosen to treat the escape of a single electron from the reaction volume into open or closed MQDT fragmentation channels and to describe short-range effects which take place within the volume  $V$ . The variational calculation gives the logarithmic derivatives of the escaping electron wavefunctions at the surface of the reaction volume and the eigenchannel MQDT formulation [26,27] is used to extend these wavefunctions outside the reaction volume by imposing appropriate boundary conditions at large  $r$ . To calculate the threshold-resolved ionization yields corresponding to the photoionization process in each channel  $c \equiv \{N_c \ell_c j_c \ell' \ell' j' J\}$ , we use the "incoming wave" normalization condition associated with the atomic functions  $|\phi_c^-(E, J)\rangle = |N_c \ell_c j_c \ell' \ell' j' J\rangle$  [28].

The MQDT calculations performed above the  $Ba^+ \ 5d_{5/2}$  threshold, include only open channels converging to the  $Ba^+ \ 6s, 5d_{3/2}$  and  $5d_{5/2}$  thresholds. There are three even-parity  $jj$ -coupled open channels

$$(6s_{1/2}\epsilon s_{1/2}, 5d_{3/2}\epsilon d_{3/2}, 5d_{5/2}\epsilon d_{5/2}) \text{ for } J = 0^e,$$

eight

$$(6s_{1/2}\epsilon s_{1/2}, 6s_{1/2}\epsilon d_{3/2}, 5d_{3/2}\epsilon s_{1/2}, 5d_{3/2}\epsilon d_{3/2}, 5d_{3/2}\epsilon d_{5/2}, \\ 5d_{5/2}\epsilon d_{3/2}, 5d_{5/2}\epsilon d_{5/2}, 5d_{5/2}\epsilon g_{7/2}) \text{ for } J = 1^e$$

and eleven

$$(6s_{1/2}\epsilon d_{3/2}, 6s_{1/2}\epsilon d_{5/2}, 5d_{3/2}\epsilon s_{1/2}, 5d_{3/2}\epsilon d_{3/2}, \\ 5d_{3/2}\epsilon d_{5/2}, \\ 5d_{3/2}\epsilon g_{7/2}, 5d_{5/2}\epsilon s_{1/2}, 5d_{5/2}\epsilon d_{3/2}, 5d_{5/2}\epsilon d_{5/2}, \\ 5d_{5/2}\epsilon g_{7/2}, 5d_{5/2}\epsilon g_{9/2}) \text{ for } J = 2^e.$$

Although the  $6p7p$  levels [29] lie in the same energy range, no closed channel converging to the  $6p$  thresholds was introduced in the MQDT treatment. Indeed, for  $r_o = 50$  a.u., the low-lying  $6p7p$  levels fit entirely within the  $R$ -matrix box. Treating these levels as the lowest members of Rydberg series converging to the  $6p$  thresholds, i.e. as belonging to the  $6pnp$  closed channels, induces strong energy-variations in the MQDT parameters and numerical difficulties associated with the exponential growth of



**Table 1.** Values of atomic quantities determined in the length gauge for the parallel and perpendicular linear polarizations cases. The intensities of the visible laser  $I_1$  and of the UV laser  $I_2$  are expressed in  $W\text{ cm}^{-2}$ , the Rabi frequencies in  $\text{rad/s}$  and the coherent ionization rates or the spontaneous decay rates in  $\text{s}^{-1}$ .

polarization		⊥
$\Omega_1/\sqrt{I_1}$	$3.737\ 10^8$	$3.737\ 10^8$
$\Omega_2/\sqrt{I_2}$	$-9.424\ 10^7$	$9.424\ 10^7$
$\Omega_{21}/\sqrt{I_1 I_2}$	$-32.04 + i0.34$	$54.30 - i5.69$
$\gamma_{21}^{coh}(6s_{1/2})/\sqrt{I_1 I_2}$	$-1.26 - i2.99$	$3.72 + i1.60$
$\gamma_{21}^{coh}(5d_{3/2})/\sqrt{I_1 I_2}$	$0.41 + i1.25$	$2.52 - i0.81$
$\gamma_{21}^{coh}(5d_{5/2})/\sqrt{I_1 I_2}$	$0.51 + i1.74$	$-0.55 - i0.79$
$\Omega_{11}/I_2$	$34.73 - i18.97$	$56.79 - i14.53$
$\frac{1}{2}\gamma_1^{coh}(6s_{1/2})/I_2$	16.82	10.81
$\frac{1}{2}\gamma_1^{coh}(5d_{3/2})/I_2$	1.02	2.27
$\frac{1}{2}\gamma_1^{coh}(5d_{5/2})/I_2$	1.13	1.45
$\Omega_{11}/I_1$	-128.45	-128.45
$\Omega_{22}/I_1$	$-37.76 - i11.15$	$277.69 - i31.45$
$\frac{1}{2}\gamma_2^{coh}(6s_{1/2})/I_1$	3.88	21.86
$\frac{1}{2}\gamma_2^{coh}(5d_{3/2})/I_1$	2.29	7.58
$\frac{1}{2}\gamma_2^{coh}(5d_{5/2})/I_1$	4.98	2.01
$\Omega_{22}/I_2$	$31.29 - i8.37$	$31.29 - i8.37$
$\gamma_{6s6p \rightarrow 6s^2}^{sp}$	$1.3\ 10^8$	$1.3\ 10^8$
$\gamma_{6s7p \rightarrow 6s^2}^{sp}$	$5.3\ 10^7$	$5.3\ 10^7$
$\gamma_{6s7p}^{sp}$	$9.0\ 10^7$	$9.0\ 10^7$

wavefunctions in closed channels [23,30]. To avoid such difficulties and obtain weakly energy-dependent MQDT parameters, the 6p7p levels are treated, in this study, as completely included within  $V$  rather than as members of closed channels explicitly introduced in the MQDT treatment [30]. We checked that there are no significant differences between the two treatments. When the resonances are treated as enclosed within  $V$ , their weak coupling with the open channels introduce shifts in their energy positions smaller than their autoionization widths.

### 3.2 Calculation of atomic parameters

Table 1 presents a set of atomic parameters calculated in the length gauge. These parameters are implied in the definition of  $H_{\text{ef}}(E_r + i0_+)$  introduced in equation (10) for the parallel and perpendicular polarizations cases studied in [13–15].

When pulse-envelopes are time-independent and the laser-fields quantized, the "dressed-atom theory" [17] allows to define, in a similar way as in Section 2.2, an effective Hamiltonian. Expressions obtained in this way and using  $H_{\text{ef}}$  (defined in equation (10)) are formally equivalent. Thus, calculation of atomic parameters proceeds along the lines presented in detail in I. As discussed in I, the calculation of atomic parameters can be performed

equivalently in the length or velocity gauge for the electric dipole operator. Moreover, in the present calculation, the dielectronic polarization interaction, not introduced in I, is accounted for.

The Rabi frequencies are defined in equation (12). Recalling that  $\mathcal{E}_i(\tau) = f(\tau)\sqrt{I_i}$  where  $I_i$  is the intensity of the laser  $i$ ,  $\Omega_i$  is proportional to  $\sqrt{I_i}$ . The threshold-resolved coherent ionization rates and the threshold-resolved Raman couplings are defined by summing the couplings  $D_{iE_r c}^* \equiv D_{iE_c}^*$  ( $E = E_r$ ) (Eq. 13) over all the continuum channels  $c \equiv \{N_c \ell_c j_c \ell' j'\}$  associated with the same  $\text{Ba}^+$  ( $N_c \ell_c j_c$ ) ionization threshold.

The threshold-resolved ionization rate:

$$\frac{1}{2}\gamma_i^{coh}(N_c \ell_c j_c) = \sum_c \pi |D_{iE_r c}^*|^2. \quad (23)$$

governs the population of the ionic state  $\text{Ba}^+$  ( $N_c \ell_c j_c$ ) by ionization from the bound states  $\phi_i(\mathbf{r})$ ,  $i = 1, 2$ . The rate  $\gamma_i^{coh}(N_c \ell_c j_c)$  is proportional to laser intensity  $I_k$  with  $k \neq i$ . The summation of  $\gamma_i^{coh}(N_c \ell_c j_c)$  over the  $N_c \ell_c j_c$  ionization thresholds gives the total coherent ionization rate  $\gamma_i^{coh}$ .

The threshold-resolved two-photon coupling between states  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$  is:

$$\gamma_{21}^{coh}(N_c \ell_c j_c) = \sum_c \pi D_{2E_r c}^* D_{1E_r c}. \quad (24)$$

This quantity is proportional to  $\sqrt{I_1 I_2}$ .

Calculation of these parameters necessitates the determination of the atomic resonant quantities:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(N_c \ell_c j_c, n, n', J) &= \sum_c \pi (\phi(6sn'p^1 P_1) || \mathbf{d} || \phi_c^-(E_r, J)) \\ &\times (\phi_c^-(E_r, J) || \mathbf{d} || \phi(6snp^1 P_1)) \end{aligned} \quad (25)$$

expressed in terms of the one-photon dipole matrix elements of the operator  $\mathbf{d}$  connecting the  $6snp$  (or  $n'p$ )  $^1 P_1$  ( $n, n' = 6$  or  $7$ ) atomic state to the final channels  $c$  with  $J = 0^e, 1^e$  or  $2^e$ . In Eqs. (24) and (25), the summation over  $J$  depends on the polarizations of the lasers and runs over  $J = 0^e, 2^e$  states for parallel linear polarizations, and over  $J = 1^e, 2^e$  states for perpendicular linear polarizations.

The light shifts  $\Omega_{ii}(\omega_k)$  of the bound state  $\phi_i$  due to the laser with frequency  $\omega_k$  and the two-photon Raman coupling  $\Omega_{21}$  between the  $6s6p\ ^1 P_1$  and  $6s7p\ ^1 P_1$  states are calculated from the second term in equation (10). Table 1 contains the value of the light shifts due to UV laser light (proportional to  $I_2$ ) and that due to visible laser light (proportional to  $I_1$ ) as well as the value of the two-photon Raman coupling proportional to  $\sqrt{I_1 I_2}$ .

Some relationships between the imaginary part of the complex quantities  $\Omega_{ij}$  and the threshold-resolved quantities calculated in terms of one-photon dipole matrix elements can be found in I.

### 3.3 Spectroscopic properties of barium

#### 3.3.1 Bound $6s^2\ ^1S_0$ , $6s6p$ and $6s7p\ ^1P_1$ levels

##### *Correlation effects*

Correct description of the low-lying bound states of barium cannot be obtained if correlation effects are disregarded [31]. Correlation effects arise from the interaction either between the valence electrons or between core and valence electrons. The valence-valence correlation is accounted for, in the present study, by diagonalization of two-electron Hamiltonian matrices built on functions enclosed within the volume  $V$ . The core-valence correlations are described in a semiempirical way by introducing in the model Hamiltonian mono-electronic and dielectronic core-polarization corrections [25]. The dielectronic interaction reduces the binding energy of two-active-electron atoms. The cut-off radii appearing in this term are adjusted by fitting the energy of the ground level to the experimental value [32, 33].

The ionization energy of the Ba ground state obtained by introducing only the mono-electronic polarization interaction, equal to  $-0.56163$  a.u. is closer to the experimental value  $-0.55916$  a.u. [34], than the value  $-0.52790$  a.u. obtained from the standard relativistic configuration interaction method including only valence-valence correlations [31]. This suggests that the model Hamiltonian introduced in the present work accounts implicitly for a part of the core-valence correlations. Complete treatment of core-valence and valence-valence correlations effects, using configuration-interaction and many-body-perturbation-theory gives the value  $-0.56065$  a.u. [31] in very good agreement with experimental data. The present model overestimates the energy differences between the  $^1P_1$  and  $^3P_1$  levels in the  $6snp$  configurations by  $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$  for  $n = 6$  and  $\sim 220\text{ cm}^{-1}$  for  $n = 7$ . Improved results for the singlet-triplet energy intervals are obtained, when the dielectronic core-polarization interaction is introduced ( $\sim 610\text{ cm}^{-1}$  and  $50\text{ cm}^{-1}$  respectively).

Correlation effects are also responsible for the perturbation of the  $6snp\ ^1P_1$  and  $^3P_1$  Rydberg series by low members of the  $5dnp$  and  $5dnf$  Rydberg series, especially by the  $5d6p\ ^1P_1$  perturber at  $28554\text{ cm}^{-1}$  [35]. The weights of the two-electron basis functions in the wavefunctions of the  $6s6p$  and  $6s7p\ ^1P_1$  levels are very different leading, as discussed below, to large differences in the partial photoionization cross sections associated with the  $6s6p$  or  $6s7p$  intermediate state.

The mixing between the  $6snp$  levels and the  $5dnf$  series is responsible for a weak contribution of the  $5dnf$  two-electron basis functions in the wavefunctions of the  $6snp\ ^1P_1$  levels (0.03% for  $n=6$  and 0.92% for  $n=7$ ). These very small weights are difficult to be determined precisely. Being associated with large values for the dipole matrix elements between the  $5dnf$  and  $5deg$  channels, they explain the large excitation of final channels, mainly from the  $6s7p$  level.

To describe more precisely the lowest bound states of barium, a complete treatment of the correlation effects should be performed. Recently, progress has been achieved

by combining the many-body perturbation theory with the configuration interaction method [31, and references therein]. However, to our knowledge, these methods have not been applied to the study of multiphoton ionization processes.

##### *Spontaneous decay rates*

The spontaneous radiative rates for the  $6snp\ ^1P_1$  levels, which decay towards lower-lying, even parity levels with  $J = 0^e, 1^e$  or  $2^e$ , are calculated by assuming that the bound levels are enclosed within the reaction volume. Some of these values are reported in Table 1. The  $6s6p$  level which decays mainly towards the ground level with a rate  $\gamma^{sp}(6s6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s^2)$ , has a total decay rate  $\gamma^{sp}(6s6p\ ^1P_1) \sim \gamma^{sp}(6s6p\ ^1P_1 \rightarrow 6s^2)$ . The total decay rate  $\gamma^{sp}(6s7p\ ^1P_1)$  of the  $6s7p$  level arises from the radiative transition probabilities  $\gamma^{sp}(6s7p\ ^1P_1 \rightarrow 6s^2) = 5.3 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma^{sp}(6s7p\ ^1P_1 \rightarrow 6s5d\ ^1D_2) = 3.3 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma^{sp}(6s7p\ ^1P_1 \rightarrow 6s7s\ ^1S_0) = 3.6 \times 10^6\text{ s}^{-1}$  and  $\gamma^{sp}(6s7p\ ^1P_1 \rightarrow 6s6d\ ^1D_2) = 1.3 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ .

The radiative lifetimes  $1/\gamma^{sp}$  calculated for the  $6s6p\ ^1P_1$  and  $6s7p\ ^1P_1$  levels are in good agreement with the experimental values  $8.37 \pm 0.14\text{ ns}$  and  $13.2 \pm 0.4\text{ ns}$  respectively [36]. The significant value for the decay rate  $6s7p\ ^1P_1 \rightarrow 6s7s\ ^1S_0$  is responsible for the fourth peak at  $\sim 0.52\text{ eV}$  observed by Wang and Elliott [13] in their time-of-flight spectra. This peak corresponds to this radiative cascade followed by photoionization of the  $6s7s\ ^1S_0$  level by the visible laser  $\omega_1$ , as indicated in Figure 1.

#### 3.3.2 Autoionizing $6p7p$ levels

##### *Autoionizing resonances*

Even-parity  $6p7p$  autoionizing levels of barium located above the  $5d_{5/2}$  threshold have been investigated by Camus *et al.* [29], using a two-step pulsed laser excitation through the  $5d6p\ ^1P_1^o$  or  $6s7p\ ^1,^3P^o$  levels and an optical-galvanic detection. The assignments in  $LS$  coupling obtained by using the Slater-Condon theory, the observed energy positions and the autoionization widths given by these authors are compared with  $R$ -matrix calculations in Table 2. Camus *et al.* [29] did not observe the  $^1D_2$  and  $^3D_2$  levels and reported predicted energies which are given in Table 2.

The values calculated in the present work correspond to the energy positions and widths at half-maximum for the resonances occurring in the partial photoionization spectra  $6s7p\ ^1P_1 \rightarrow J = 0^e, 1^e, 2^e$ . The calculations were performed with or without the dielectronic core-polarization correction. Both sets of values reproduce well the experimental data, those determined by including the dielectronic contribution being generally in better agreement. For the  $^3D_2$  and  $^1D_2$  resonances the calculated widths are very broad and the lines which are less intense than the others, are almost degenerate with the intense  $^3D_1$  and  $^3S_1$  resonances respectively. This explains why the  $^3D_2$  and  $^1D_2$  resonances have not been observed.

**Table 2.** Experimental and theoretical values of the energy-positions and autoionization widths for the 6p7p resonances. The values in the column denoted as "exp" are those reported by Camus *et al.* [29]. The assignments in *LS* coupling were obtained by using the Slater-Condon theory. The energies correspond either to observations or predictions (a) obtained by Camus *et al.* [29]. The widths are obtained from the excitation profiles from the 6s7p  $^1P_1$  or  $^3P_1$  levels (b). The *R*-matrix calculation (1) does not include the dielectronic polarization term, while calculation (2) includes this correction. The theoretical widths correspond to values at half-maximum for the resonances showing up in the partial photoionization spectra 6s7p  $^1P_1 \rightarrow J = 0^e, 1^e, 2^e$ .

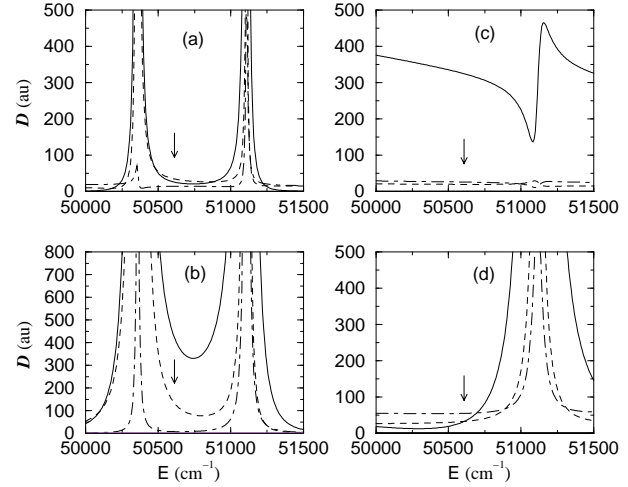
	exp		theory (1)		theory (2)	
	E cm <sup>-1</sup>	$\Gamma$ cm <sup>-1</sup>	E cm <sup>-1</sup>	$\Gamma$ cm <sup>-1</sup>	E cm <sup>-1</sup>	$\Gamma$ cm <sup>-1</sup>
$^3P_0$	51491.51	7.4 <sup>b</sup>	51563.	3.5	51544.	10.
$^1S_0$	54803.00	34.	54890.	52.	54879.	23.
$^1P_1$	50383.00	25.	50405.	28.	50357.	23.
$^3D_1$	51113.00	25.	51142.	21.	51108.	16.
$^3P_1$	52158.00	10.	52200.	11.	52180.	8.
$^3S_1$	53336.00	4.	53411.	4.	53339.	5.
$^3D_2$	51201.9 <sup>a</sup>		51150.	93.	51115.	75.
$^3P_2$	52583.00	40. <sup>b</sup>	52634.	57.	52623.	46.
$^1D_2$	53427.6 <sup>a</sup>		53371.	324.	53358.	263.

#### Threshold-resolved ionization rates from the 6snp $^1P_1$ states ( $n=6$ and $n=7$ )

The threshold-resolved coherent ionization rates (Eq. (23)) are linear combinations of the resonant quantities  $\mathcal{D}(N_c \ell_c j_c, n, n, J)$  summed over the final  $J^e$  states (Eq. 25).

The energy dependence of  $\mathcal{D}$  for  $J = 1^e$  and  $J = 2^e$  final states, excited from the intermediate states 6s6p and 6s7p are presented in Figure 2. The studied energy-range includes the 6p7p  $^1P_1$ ,  $^3D_1$  and  $^3D_2$  autoionizing resonances.

At the energies of the autoionizing resonances, the partial, threshold-resolved ionization rates from the 6s7p  $^1P_1$  level towards  $J = 1^e$  (Figure 2b) or  $J = 2^e$  (Figure 2d) states are larger by a factor  $\sim 20$  than those associated with the 6s6p  $^1P_1$  level (Figure 2a and 2c). The profiles associated with final  $J = 2^e$  states strongly depend on the intermediate state 6s6p or 6s7p from which final states are populated. From the 6s6p level, there is an almost equal probability to excite the continuum states, especially the 6s $\ell_d J = 2^e$  ones, and the autoionizing state 6p7p  $^3D_2$  which results in Fano profiles similar to dispersion curves. On the opposite, from the 6s7p level, there is a high probability to reach the autoionizing state, which leads to very intense and nearly Lorentzian-like profiles. This strong difference in the ionization behaviour of the 6s6p and 6s7p levels is a result of different electron correlations in the intermediate states.



**Fig. 2.** Energy dependence of the threshold-resolved resonant quantities  $\mathcal{D}(N_c \ell_c j_c, n, n, J)$  (Eq. 25) for  $J = 1^e$  and  $J = 2^e$  final states excited from the intermediate 6s6p and 6s7p levels. (a): 6s6p  $^1P_1 \rightarrow J = 1^e$ ; (b): 6s7p  $^1P_1 \rightarrow J = 1^e$ ; (c): 6s6p  $^1P_1 \rightarrow J = 2^e$ ; (d): 6s7p  $^1P_1 \rightarrow J = 2^e$ . 6s $_{1/2}$  threshold: full line. 5d $_{3/2}$  threshold: dashed line. 5d $_{5/2}$  threshold: dot-dashed line. The arrows mark the resonant energy  $E_r = E_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \approx 50607$  cm<sup>-1</sup>, reached by absorption from the 6s<sup>2</sup> ground state of the two photons  $\omega_1$  and  $\omega_2$ .

The resonant energy  $E_r$  is located approximately halfway between the two  $J = 1^e$  resonances (Figures 2a and 2b), and about 550 cm<sup>-1</sup> below the broad 6p7p  $^3D_2$  resonance (Figure 2c and 2d). At  $E_r$ , the threshold-resolved  $\mathcal{D}$  quantities associated with the different Ba<sup>+</sup> thresholds are much smaller than those at the resonance peaks, except for the excitation of  $J = 2^e$  final states from the 6s6p  $^1P_1$  state. The probability for ionization at  $E = E_r$  from the 6s7p  $^1P_1$  state towards  $J = 1^e$  final states is very large compared to the probabilities for other processes (Figure 2b). In the energy range of Figure 2, the main decay of  $J = 0^e$ ,  $J = 1^e$  and  $J = 2^e$  states generally populates 6s $\ell_d j_c$  continuum states. But, the values of branching ratios corresponding to the decay of these states to the 6s $_{1/2}$ , 5d $_{3/2}$  and 5d $_{5/2}$  thresholds, calculated at either the resonant energy  $E_r$ , or at the autoionizing resonance peak energies are very different. Indeed, the 6p7p resonances are responsible for strong energy dependence in the branching ratios, mainly for final  $J = 2^e$  states, since  $E_r$  is at the bottom of the broad 6p7p  $^3D_2$  resonance (see Figure 2d). The precise determination of these energy-dependent branching ratios, either in between the two  $J = 1^e$  resonances or at the bottom of the broad  $J = 2^e$  is a difficult problem. Note that because the 6p7p  $^3P_0$  level is outside the energy-range shown on Figure 2, the  $\mathcal{D}$  quantities associated with the final  $J = 0^e$  states vary slowly with energy.

Accounting for the experimental laser intensities  $I_1 = 8.15$  MW cm<sup>-2</sup> and  $I_2 = 1$  MW cm<sup>-2</sup> and for perpendicular linear polarizations, the ionization rate from the 6s7p state is  $\sim 18$  times larger than the corresponding rate from the 6s6p state and populates mainly the 6s $_{1/2}$  ionic

**Table 3.** Values of the threshold-resolved coherent ionization rates ( $\text{s}^{-1}$ ) from the  $6s6p$  ( $i=1$ ) and  $6s7p$  ( $i=2$ ) intermediate states for linear parallel polarizations. The laser intensities  $I_1$  and  $I_2$  are expressed in  $\text{W cm}^{-2}$ . All the values are calculated at the same final energy  $E_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ . All values except (a) are calculated in the length gauge. (a,b): without dielectronic correction; (c): with dielectronic correction; (d):  $5dnf \rightarrow 5deg$  excitations are disregarded.

	(a)	(b)	(c)	(d)
$\frac{1}{2} \gamma_1^{coh} / I_2$				
$6s_{1/2}$	15.6	17.0	16.8	17.0
$5d_{3/2}$	0.91	1.05	1.02	1.05
$5d_{5/2}$	1.02	1.15	1.13	1.18
$\frac{1}{2} \gamma_2^{coh} / I_1$				
$6s_{1/2}$	3.96	3.96	3.88	4.02
$5d_{3/2}$	2.30	1.89	2.29	1.69
$5d_{5/2}$	4.93	4.53	4.98	3.98

state. There is a very predominant path in the ionization process. For parallel linear polarizations, the situation is quite different. There is no prevalent path in the ionization process to the  $6s_{1/2}$  ionic state.

Table 3 reports values of the threshold-resolved coherent ionization rates from the  $6s6p$  and  $6s7p$  intermediate states, obtained from different theoretical models for linear parallel polarizations. In these calculations, the dielectronic polarization interaction is introduced or disregarded, and either the length or the velocity form of the dipole operator is used.

As evident by comparing results (a) and (b), length and velocity formulations for the dipole transition operator lead to similar results. Although the dielectronic polarization interaction modifies the energy-positions of the  $6p7p$  autoionizing resonances, this interaction changes only slightly the partial autoionization rates in the energy-range outside the resonances [compare columns (b) and (c)]. As expected, a decrease of the ionization rates from the  $6s7p$  state towards the  $\text{Ba}^+ 5d_j$  ionic states is observed, when the  $5dnf \rightarrow 5deg$  excitation is disregarded, leading to a reversal in the branching ratio  $\gamma_2^{coh}(6s_{1/2}) / \gamma_2^{coh}(5d_{5/2})$  [column (d)]. However, let us recall that accounting precisely for the contribution of this excitation is very difficult, the components  $5dnf$  in the wavefunctions of the  $6snp$  states being very small and sensitive to the treatment of correlation effects.

In summary, we estimate to about 20% the uncertainty in the theoretical branching ratios associated with the present model. It arises either from the choice of the gauge used to calculate electric dipole transitions or from the description of correlation effects. The energy variation of the partial coherent ionization rates can be analyzed in an energy-range extending  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  around the resonant energy. For linear parallel polarizations, the variation does not exceed 1 to 2 %, except for  $\gamma_2^{coh}(6s_{1/2})$  which increases by 8%. For linear perpendicular polarizations, larger vari-

ations are observed for  $\gamma_2^{coh}(6s_{1/2})$  and  $\gamma_2^{coh}(5d_{3/2})$  which decrease respectively by 15% and 22%.

Several recent theoretical and experimental photoionization studies of the excited states of barium revealed significant depolarization effects due to the hyperfine interaction [37–40]. In these studies, two laser beams with parallel polarizations populate the intermediate state from the ground state and ionize it, respectively. The resolution of the first laser is insufficient to separate the different hyperfine sublevels of the intermediate state and the ionizing laser pulse is delayed with respect to the first one. During this period the weak hyperfine interaction causes a precession of  $\mathbf{J}$  and  $\mathbf{I}$ , the nuclear momentum, about their resultant  $\mathbf{F}$ , depolarizing the system. This breakdown of the selection rules on  $J$  and  $M_J$  modifies the relative intensities of the resonances and leads to the appearance of "electronic forbidden lines". An erroneous assignment of the  $J$  values of the  $6p7p$  resonances, observed in a two-step ionization process via the  $6s6p \ ^1P_1$  intermediate state, using various combinations of the polarizations of the laser beams [41], may be due to the decay of alignment caused by the hyperfine interaction in the odd isotopes present in natural barium. In the limit of complete depolarization due to the hyperfine interaction in the odd isotopes of natural barium, the total cross section is given by the combination of the partial cross sections  $\sigma_J$  towards final states  $J = 0^e, 1^e$  and  $2^e$  [37–40]:

$$\sigma = 2.728 \sigma_{J=0^e} + 0.136 \sigma_{J=1^e} + 1.173 \sigma_{J=2^e}$$

Ionization towards  $J = 1^e$  final states being stronger than the other ones, the contribution of  $J = 1^e$  term will modify significantly the ionization yields obtained with parallel polarizations. For strictly parallel polarizations, in the absence of hyperfine structure, the coefficients occurring in the total cross section are respectively equal to 3, 0,  $6/5$ .

### 3.3.3 Discussion

In most of the theoretical calculations presented in the following sections we neglect the spatial dependence of the intensities of the lasers and we assume a temporal dependence  $f(t)$ , identical for both lasers, with  $\int_0^\infty f^2(t) dt = \tau_p$ , where  $\tau_p$  denotes the pulse duration. From numerical tests we have verified that the calculated ion yields in the different ionization channels  $\text{Ba}^+ 6s_{1/2}, 5d_{3/2}$  and  $5d_{5/2}$  do not depend significantly on the exact form of the  $f$  function.

In the experiment, it is necessary to measure the total energy of the laser pulse, the pulse duration and the beam size to determine the intensity of each laser [13–15, 42]. The pulse duration, estimated using a photodiode detector and a fast oscilloscope, is  $\tau_p = 15 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ . The beam radius  $w$ , defined as the distance from the beam axis, measured by a beam profiler, at which the intensity is decreased to  $1/e^2$  of its maximum, is  $w = 0.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . For an ideal Gaussian beam, it corresponds to an effective beam area  $\pi w^2/2$  [42]. The experimental intensities have been determined to within a factor of two. The ratio of the UV/visible intensities was also determined with a similar uncertainty. For these reasons comparison of experimental

and theoretical spectra is only approximate. Accounting for the measured laser pulse energies, we use for the laser peak intensities  $I_1 = 8.15 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$ .

From Table 1, for such intensities, the light shifts, less than  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , can be neglected. The one-photon Rabi frequency  $\Omega_1 \approx 5.6 \text{ cm}^{-1}$  strongly couples  $|0\rangle$  and  $|1\rangle$ . By comparison, the coupling between  $|0\rangle$  and  $|2\rangle$  represented by the one-photon Rabi frequency  $\Omega_2 \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$  can be considered as a perturbation, while the coupling between  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$ , due to the two-photon Raman coupling  $\Omega_{21} < 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , is negligible.

The values of coherent ionization lifetimes  $1/\gamma_i^{coh}$  and those of the radiative lifetimes  $\tau_i^{sp}$  can be compared with the pulse duration  $\tau_p$ . For parallel polarizations we have in ns:

$$\frac{1}{\gamma_1^{coh}} = 26 > \tau_p = 15 > \tau_2^{sp} = 11 > \tau_1^{sp} = 8 > \frac{1}{\gamma_2^{coh}} = 5.$$

The pulse duration corresponds to  $8 \cdot 10^6$  oscillations for the visible laser and  $15 \cdot 10^6$  for the UV laser.

The visible and UV lasers can induce ionization towards incoherent channels, processes which have not been considered above. One-photon ionization from the  $6s7p \ ^1P_1$  state by the UV laser light populates the  $\text{Ba}^+ \ 6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2,5/2}$  and  $6p_{1/2,3/2}$  ionic levels. Evaluation of this ionization rate, for parallel polarizations, leads to  $\gamma_{2,UV}^{inc} \approx 9 \cdot I_2 \approx 9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , ten times smaller than the radiative decay rate of this level  $\gamma_2^{sp} = 9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . For the two-photon ionization process from the  $6s6p \ ^1P_1$  state by the visible laser populating the  $\text{Ba}^+ \ 6s_{1/2}$  and  $5d_{3/2,5/2}$  ionic levels, we obtain an ionization rate of  $\gamma_{1,2vis}^{inc} \approx 2.6 \cdot 10^{-10} I_1^2 \approx 1.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ , which is completely negligible.

## 4 Model calculation

### 4.1 General formulation in terms of adiabatic states

As seen by the calculated parameters, the two steps of the photoionization process are very different and the assumptions introduced in Section 2 seem justified. The dependence of the atomic parameters on the energy of the continuum states reached by the photoionization process is not negligible because of the presence of the autoionizing states  $6p7p$ . However, this energy dependence is not taken into account because with the atomic parameters given in Table 1 and the laser intensities involved in the experiment, it was shown in Section 2.3 that this effect is negligible. Thus we are dealing with a three state model and put  $E_r \approx \epsilon_{\bar{\alpha}}$  in Eqs. (16) or (17).

Non-adiabatic transition between adiabatic states would be due to the matrix elements  $\langle \frac{\delta \bar{\alpha}}{\delta t} | \bar{\beta} \rangle$  (with  $\alpha \neq \beta$ ). These transitions are negligible when [19]

$$\left| \langle \frac{\delta \bar{\alpha}}{\delta t} | \bar{\beta} \rangle \right|^2 \ll \left| \epsilon_{\bar{\alpha}} - \epsilon_{\bar{\beta}} \right|^2. \quad (26)$$

For a two level system (0 and 1) in the RWA approximation, a sufficient condition reads  $|\Omega_1 \frac{\delta f}{\delta t}| \ll 4\Omega_1^2 f^2(t) + \Delta_1^2$ . In the worst case, when  $\Delta_1 \ll \Omega_1$  it corresponds to  $\Omega_1 \tau_m \gg 1$ , where  $\tau_m$  is the rise-time of the pulse. With  $\Omega_1 = 0.1 \text{ cm}^{-1}$   $\tau_m \gg 0.5 \text{ ns}$ . For such a two-level system the large range of validity of the adiabatic approximation is known as the Rosen-Zener conjecture [43]. For a three or more level system Landau-Zener transitions could occur between two adiabatic states. This case is treated below. The validity of the adiabatic approximation can be verified by comparing the results to solutions of the equivalent Bloch equations which can be written from the  $H_{ef}$  Hamiltonian described in Section 2.

At  $\Delta_1, \Delta_2 \neq 0$  the system prepared at  $t=0$  in the Floquet state  $|0\rangle$  follows the adiabatic Floquet state  $|\bar{0}\rangle$  which is connected to  $|0\rangle$  at  $t=0$ . The populations of the different atomic bound states and the coherences are given at each instant  $t$  in the RWA and adiabatic approximations by

$$\sigma_{ij}(t) = \langle i | \bar{0} \rangle \langle \bar{0} | j \rangle \sigma_{\bar{0}\bar{0}}(t) \quad (27)$$

where

$$\sigma_{\bar{0}\bar{0}}(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' \gamma_{\bar{0}}(t')\right). \quad (28)$$

Between  $t$  and  $t+\delta t$  we can calculate the change in the population of each continuum by using Eqs. (22) and (6) and developping  $D_{0E_r,c}^\dagger$

$$\frac{\delta \sigma_c}{\delta t} = 2\pi \left| \sum_{i=1}^2 D_{iE_r,c}^* \langle \bar{0} | i \rangle \right|^2 \sigma_{\bar{0}\bar{0}}(t) \quad (29)$$

Summing over the continua corresponding to the same threshold  $N_c, \ell_c, j_c$ , we obtain the increases of the threshold resolved ion yields as in [16]:

$$\frac{\delta \sigma(N_c, \ell_c, j_c)}{\delta t} = \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{coh}(N_c, \ell_c, j_c) \sigma_{ii}(t) + 2\mathcal{R}e(\gamma_{21}^{coh}(N_c, \ell_c, j_c) \sigma_{12}(t)) \quad (30)$$

At  $\Delta_1$  or  $\Delta_2 = 0$  we can describe the evolution as a sudden transition at  $t=0$  which populates two or three adiabatic states, followed by an adiabatic evolution in these states.

Numerical calculations will be performed with symmetric or asymmetric pulse shapes  $f(t)$ , numerically constructed to satisfy the condition that  $f(t)$  vanishes exactly at the beginning and the end of the pulse. Usual analytic shape pulses are not used in order to avoid discontinuities at  $t=0$ . However, it is fruitful to consider a simple shape, which will be called "quasi-constant" pulse. If the rise and fall-off times are short compared to the total duration of the pulse, but sufficiently long to allow for the adiabatic approximation to be valid, we can omit the contributions at the beginning and the end of the pulse. Thus, analytical formulae for the populations can be obtained. Of course, different pulse shape give different results, but it has been

verified by extended tests that the results are not significantly different, provided the area of the pulse is the same.

For a "quasi-constant" pulse the population of the continuum  $c$  is given after the pulse by

$$\sigma_c = 2\pi \left| \sum_{i=1}^2 D_{iE_r,c}^* \langle \bar{0} | i \rangle \right|^2 (1 - e^{-\gamma_{\bar{0}} \tau_p}) / \gamma_{\bar{0}}, \quad (31)$$

all terms being taken at the peak of the pulse (as will be done in the following sections when time variation is not explicitly written). There are two factors in this equation. The first one is the rate of transition to the continua from the  $|\bar{0}\rangle$  adiabatic state as given by the Fermi golden rule. It is similar to the formulas in [12, 13] (and reduces to them when detunings are much larger than the Rabi frequencies). This factor contains interference terms. Interference effects are strongly related to the coherent excitation at the first step of the process, which is described by the adiabatic approximation. It must be noticed that a summation over different continua with the same threshold must be performed when threshold resolved populations of the continua are calculated. Thus, the presence of multiple continuum channels with the same threshold necessarily smears out the contrast in whatever interference pattern may be present in the spectra.

The second factor describes the depletion of the population of the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  and can be more or less important because we are dealing with laser intensities such that  $\gamma_{\bar{0}} \tau_p \sim 1$ . The depletion term contributes to enlarge the widths of the photoelectron peaks versus the detuning as it can be seen by a two-state model. Disregarding the state 2 (very detuned from resonance) equation (31) reduces to

$$\sigma_c \approx 2\pi \frac{|D_{1E_r,c}^*|^2}{\gamma_1} (1 - e^{-\gamma_1 \sin^2 \theta \tau_p}) \quad (32)$$

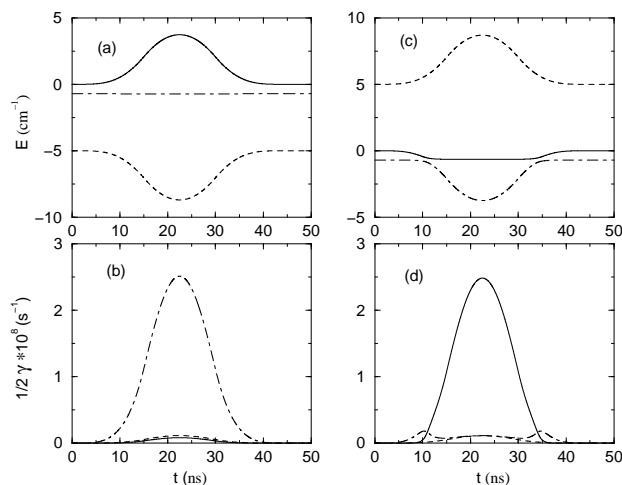
where  $\gamma_1 = 2\pi \sum_c |D_{1E_r,c}^*|^2$  and  $\sin^2 \theta = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{|\Delta_1|}{\sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2}} \right)$  and is valid at  $\Delta_1 = 0$ . The FWHM of the variation of  $\sigma_c$  versus  $\Delta_1$  varies from  $\infty$  to  $2\Omega_1/\sqrt{3}$  as  $\gamma_1 \tau_p$  varies from  $\infty$  to 0.

#### Perturbative case $\Omega_1 \gg \Omega_2$ .

With the laser intensities used to interpret the experiment, one has  $\Omega_1 \gg \Omega_2 \gg \Omega_{21}$ . This situation is similar to the one studied in calcium [16].

The time dependence of the quasi-energies, positions  $\text{Re}(\lambda_{\bar{\alpha}}) = \epsilon_{\bar{\alpha}}$  and ionization widths  $-\text{Im}(\lambda_{\bar{\alpha}}) = \gamma_{\bar{\alpha}}/2$ , for the three adiabatic states are reported in Figure 3, for  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$  and for  $\Delta_1 = -5 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3a and 3b) or  $+5 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3c and 3d), in the perpendicular polarization case. The strong coupling  $\Omega_1$  is responsible for the energy-gap between the two adiabatic states  $|\bar{0}\rangle$  and  $|\bar{1}\rangle$ . This corresponds to the dynamical Stark effect.

Considering first the two-state system  $|0\rangle$  and  $|1\rangle$  coupled through  $\Omega_1 f(t)$ , one defines two eigenstates  $|+\rangle$  and



**Fig. 3.** Time dependence (in ns) of the energy positions (in  $\text{cm}^{-1}$ ) and ionization rates (in  $\text{s}^{-1}$ ) for the three adiabatic states in the perpendicular polarizations case for the laser intensities  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$  and for the detuning  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ . (a) and (b): position and ionization rate for  $\Delta_1 = -5 \text{ cm}^{-1}$ . (c) and (d): position and ionization rate for  $\Delta_1 = +5 \text{ cm}^{-1}$ .  $|\bar{0}\rangle$ : full line.  $|\bar{1}\rangle$ : dashed line.  $|\bar{2}\rangle$ : dot-dashed line. The time dependence of the pulse shape is approximately given by the dot-dashed curve in inset (b).

$|-\rangle$  with the quasi-energies:

$$E_{\pm}(t) = \frac{1}{2} [\Delta_1 \pm \delta(t)] \quad \text{with} \quad \delta(t) = \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2 f^2(t)}. \quad (33)$$

For  $\Omega_1 \geq 0$ , the corresponding eigenvectors are given by:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= +\cos\theta(t)|0\rangle + \sin\theta(t)|1\rangle \\ |-\rangle &= -\sin\theta(t)|0\rangle + \cos\theta(t)|1\rangle, \end{aligned} \quad (34)$$

with  $\tan[2\theta(t)] = -2\Omega_1 f(t)/\Delta_1$ , and  $0 \leq \theta < \pi/2$ . For  $\Delta_1 > 0$  (resp.  $< 0$ ), the adiabatic state  $|0'\rangle$  connected at  $t=0$  with  $|0\rangle$  is identical to  $|-\rangle$  (resp.  $|+\rangle$ ).

In a second step,  $|2\rangle$  and the weak coupling  $\Omega_2$  are accounted for. Because the eigenstates  $|+\rangle$  and  $|-\rangle$  are strongly shifted, we are dealing with either a one- ( $|0'\rangle$ ) or a two-state ( $|0'\rangle$  and  $|2\rangle$ ) system depending on the signs of  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$ . In the following, we consider only the case  $\Delta_2 < 0$ .

For  $\Delta_1 < 0$ ,  $|2\rangle$  is treated to the second order of perturbation theory and one has:

$$|\bar{0}\rangle = |0'\rangle + \frac{\Omega_2 f(t) \cos\theta(t)}{E_+(t) - \Delta_2} |2\rangle. \quad (35)$$

For  $\Delta_1 > 0$ , the Stark-shifted  $|\bar{0}'\rangle$  can cross  $|2\rangle$  and an anticrossing occurs in the two-state system (Fig. 3c). Such a situation appears, when the detunings satisfy the following condition:

$$0 \leq \Delta_1 \leq \Delta_{1m} \quad \text{with} \quad \Delta_{1m} = \frac{\Omega_1^2 - \Delta_2^2}{|\Delta_2|}. \quad (36)$$

To the first order, the wave function for the  $|\bar{0}\rangle$  adiabatic state is given by:

$$|\bar{0}\rangle = \cos \alpha(t)|-\rangle - \text{sign}(\bar{\Omega}(t)) \sin \alpha(t)|2\rangle, \quad (37)$$

where  $\bar{\Omega}(t) = -\Omega_2 f(t) \sin \theta(t)$ . The mixing-angle  $\alpha(t)$ , with  $0 \leq \alpha(t) < \pi/2$ , is defined by  $\tan[2\alpha(t)] = -2|\bar{\Omega}(t)|/\bar{\delta}(t)$ , in terms of the energy gap:

$$\bar{\delta}(t) = -\frac{1}{2}[\Delta_1 - \delta(t)] + \Delta_2. \quad (38)$$

The validity of the adiabatic approximation depends on the intensity of the Landau-Zener transition during the short time that the anticrossing occurs. The condition  $|\text{d}\alpha(t)/\text{d}t| \ll \sqrt{\bar{\delta}^2(t) + 4\bar{\Omega}^2(t)}$  around the time  $t_{\text{LZ}}$ , defined by  $\bar{\delta}(t_{\text{LZ}}) = 0$ , is satisfied for:

$$\left| \frac{\text{d}\bar{\delta}(t)}{\text{d}t} \right|_{t=t_{\text{LZ}}} \times \frac{1}{8|\bar{\Omega}(t=t_{\text{LZ}})|^2} \ll 1. \quad (39)$$

This is the condition for a negligible transition from an adiabatic state to another one. This condition reduces to:

$$\frac{\Omega_1^3}{4\Omega_2^2} \frac{1}{\Delta_1 - \Delta_2} \frac{1}{\sqrt{\Delta_2(\Delta_2 - \Delta_1)}} \left| \frac{\text{d}f}{\text{d}t} \right| \ll 1. \quad (40)$$

At  $\Delta_1 \sim 0$ , going from one side of the avoided crossing to the other one  $\Delta\bar{\delta} \sim 4|\bar{\Omega}(t_{\text{LZ}})|$  or  $\Delta f \sim 2\frac{|\Omega_2\Delta_2|}{\Omega_1^2}$ . Condition (40) is satisfied if  $\Delta t \gg \frac{\Omega_1}{2|\Omega_2\Delta_2|}$ . Accounting for the considered field-intensity conditions and for the calculated atomic parameters  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2} \sim 10$  and  $\Delta t \gg 0.025$  ns for  $\Delta_2 \sim 1$  cm<sup>-1</sup>. This condition is easily satisfied for most pulse shapes except at very small  $\Delta_2$ . Except for pulses with quasi-instantaneous rise time, we have the important conclusion that the adiabatic conditions are valid independently of the pulse shape.

We consider the case where  $|D_{1E_r,c}^*| \ll |D_{2E_r,c}^*|$ , or equivalently from equation (23),  $\gamma_1^{\text{coh}} \ll \gamma_2^{\text{coh}}$ , which generally corresponds to the experimental situation or to the calcium case [16]. The photoelectron yield to continuum  $c$  is very different depending on the sign of  $\Delta_1$ , with  $\Delta_2$  kept fixed. Indeed, for  $\Delta_1 < 0$ , we deduced from equation (35):

$$|D_{\bar{0}E_r,c}^\dagger(t)| \sim \left| \frac{D_{2E_r,c}^* \Omega_2 f^2(t) \cos \theta(t)}{E_+(t) - \Delta_2} + D_{1E_r,c}^* f(t) \sin \theta(t) \right| \ll |D_{2E_r,c}^* f(t)|. \quad (41)$$

During the pulse, the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  has a very small width, as shown in Fig. (3b), and the coherent ionization rate of the system is itself very small.

For  $0 \leq \Delta_1 \leq \Delta_{1m}$ , from equation (37), it can be shown that:

$$|D_{\bar{0}E_r,c}^\dagger(t)| \sim |D_{2E_r,c}^* \sin \alpha(t) + D_{1E_r,c}^* \cos \alpha(t) \cos \theta(t)| |f(t)| \quad (42)$$

Outside the range  $t \sim t_{\text{LZ}}$ ,  $|\sin \alpha(t)| \sim 1$ , and  $|D_{\bar{0}E_r,c}^\dagger(t)| \sim |D_{2E_r,c}^*|$  the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  gets a large width (Fig. 3d).

The coherent ionization rate is large. Disregarding the depletion term in equation (31), this explains the very asymmetrical profiles observed in the ionization yields (see Section 4.2). The effect of the depletion term, when it is significant, is an enhancement of the asymmetry.

## 4.2 Comparison with experimental results

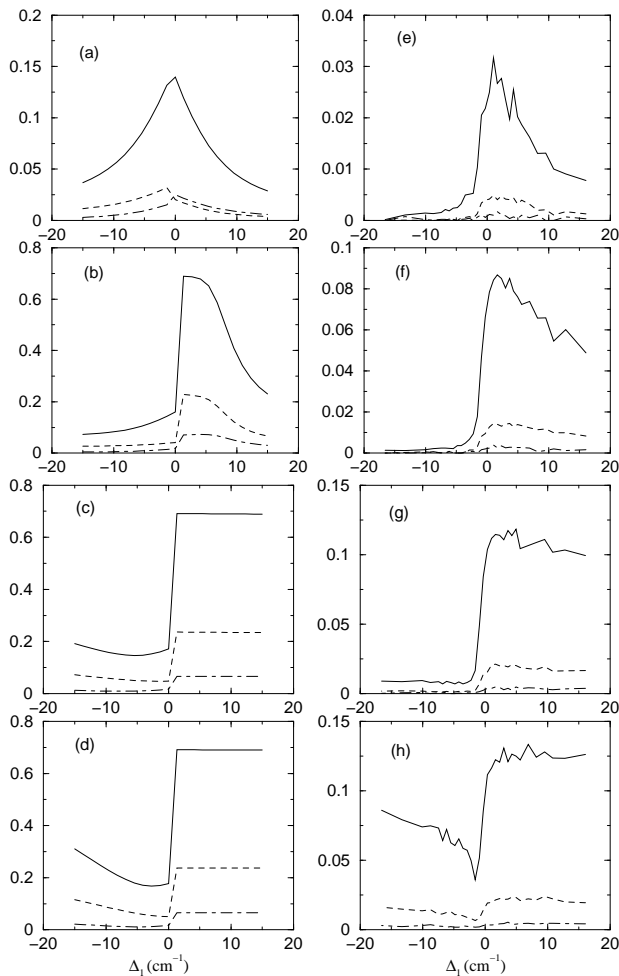
In this section, we present theoretical two-colour photoionization spectra obtained in the adiabatic approximation, disregarding the spontaneous decay. The ion yields (probability for a ground state atom to end up in a specific ionic state after the excitation) into the three Ba<sup>+</sup> 6s<sub>1/2</sub>, 5d<sub>3/2</sub> and 5d<sub>5/2</sub> ionic channels are drawn, as a function of the detuning  $\Delta_1$ , for fixed values of the detunings  $\Delta_2$ , and are compared to the experimental spectra [15].

Spectra obtained for perpendicular (Fig. 4) and parallel (Fig. 5) linear polarizations are very similar. Except for  $\Delta_2 = -9.6$  cm<sup>-1</sup> (Fig. 4a), they present asymmetric shapes, with a strong suppression of the ionization for  $\Delta_1 < 0$  and an enhancement for  $\Delta_1 > 0$ . The chosen laser intensities  $I_1 = 8.15 \times 10^6$  W cm<sup>-2</sup> and  $I_2 = 1. \times 10^6$  W cm<sup>-2</sup> correspond to the perturbative case discussed in the previous section. There exists an anticrossing between  $|\bar{0}'\rangle$  and  $|2\rangle$  states for positive  $\Delta_1$  (Eq. 36) satisfying  $0 < \Delta_1 < 6.8$  ( or 45., 320.) cm<sup>-1</sup> for  $\Delta_2 = -3.2$  ( or -0.7, -0.1) cm<sup>-1</sup> respectively in Figs. 4b and 5a (or Figure 4c and 5b; Figure 4d). The limited extension of this  $\Delta_1$ -range can be seen in Figs. 4b and 5a where the ion yields decreases for  $\Delta_1 > 7$  cm<sup>-1</sup>. This anticrossing does not exist for  $\Delta_2 = -9.6$  cm<sup>-1</sup> and the ionization yields remain small even for positive  $\Delta_1$ -values.

In perpendicular polarizations, the total width in the adiabatic model is large, ( $\gamma_2^{\text{coh}} \tau_p \sim 4$ ). The depletion term is such that the system is quickly and totally ionized (Figs. 4b, 4c, 4d). Only partial ionization occurs with parallel polarizations where  $\gamma_2^{\text{coh}} \tau_p \sim 1.3$  (Figs. 5a, 5b).

For large  $\Delta_2$ -value, (Fig. 4a), the system can be considered in first approximation as a two-state system  $|0\rangle, |1\rangle$ . For the 6s<sub>1/2</sub> threshold which is prevalently populated, a symmetrical profile is obtained. The total ionization yield determined by the ionization through the 6s6p state is smaller than that calculated for other  $\Delta_2$  values in the range  $\Delta_1 > 0$ , but is similar to the values obtained in the range  $\Delta_1 < 0$ .

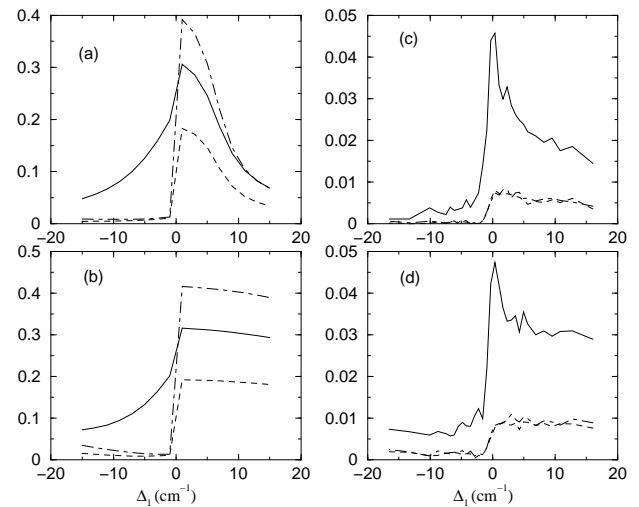
For perpendicular polarizations (Fig. 4), the calculated spectra are in rather good agreement with the experimental ones. The observed relative ionization yields with respect to the different ionization thresholds are relatively well reproduced, except for the 5d<sub>3/2</sub> ion yield which is a little too large. For positive  $\Delta_1$  detunings, these relative yields do not vary significantly with  $\Delta_1$ , as long as the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  is almost identical to  $|2\rangle$  during a long period. These ratios are mainly determined by the threshold-resolved ionization rates  $\gamma_2^{\text{coh}}(N_c \ell_c j_c)$ . For negative  $\Delta_1$ -values, more significant changes are observed pointing to a larger contribution from both ionization paths. As discussed in Section 3.3.2, for perpendicular polarizations, threshold resolved ionization rates from the



**Fig. 4.** Partial ionization yields calculated in the adiabatic approximation (a,b,c,d) for the perpendicular polarization case compared to the experiment (e,f,g,h) [15] drawn as function of the detuning  $\Delta_1$ . The theoretical laser intensities are  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ .  $6s_{1/2}$  ion yield: full line.  $5d_{3/2}$  ion yield: dashed line.  $5d_{5/2}$  ion yield : dot-dashed line. (a,e):  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ , (b,f):  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ , (c,g):  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ , (d):  $\Delta_2 = -0.1 \text{ cm}^{-1}$  (h):  $\Delta_2 \simeq 0 \text{ cm}^{-1}$ .

state  $6s7p$  prevail by a factor  $\sim 18$  the corresponding rates from the state  $6s6p$ . Consequently, the relative ionization yields obtained for positive  $\Delta_1$  are mainly determined by the former pathway, in which the  $J = 1^e$  final states are predominantly excited. As it can be shown in Figure 2b, the branching ratios for ionization  $6s7p \rightarrow J = 1^e$  have a relatively weak energy-dependence in the energy range reached by absorption of the two photons. As a result, relative ionization yields for perpendicular linear polarizations can be reliably calculated.

The calculations do not reproduce the relative ion yields observed with parallel polarizations (Figure 5). In this case, the threshold-resolved ionization rates from  $6s7p$  into the  $5d_{3/2,5/2}$  ionic states are larger than the ones from  $6s6p$  by a factor greater than 16, but the ratio of the threshold-resolved ionization rates into the  $6s_{1/2}$  ionic state from the  $6s7p$  and  $6s6p$  is  $\sim 2$ . In this latter case, the com-



**Fig. 5.** Partial ionization yields calculated in the adiabatic approximation for the parallel polarization case (a,b) and compared to the experiment (c,d) [15], drawn as function of the detuning  $\Delta_1$ . The theoretical laser intensities are  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ .  $6s_{1/2}$  ion yield: full line.  $5d_{3/2}$  ion yield: dashed line.  $5d_{5/2}$  ion yield : dot-dashed line. (a,c):  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ . (b,d):  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ .

petition between the two pathways is stronger than in the perpendicular polarizations case. Furthermore, in ionization from the  $6s7p$ , the contributions of final states  $J = 0^e$  and  $J = 2^e$  are comparable. As discussed in Section 3.3.2, the calculated threshold-resolved ionization rates cannot be accurate to more than 20%. However, this unaccuracy can explain only a part of the discrepancies of the experimental branching ratios with the ones calculated in the dynamical treatment.

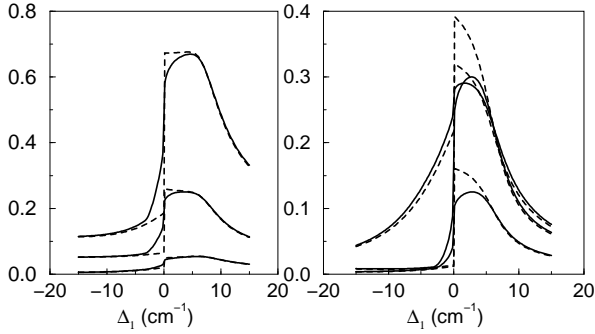
### 4.3 Discussion

In this subsection we discuss a number of modifications to the three-state adiabatic model presented above. In particular, we discuss the modifications in the relative values of the ionic yields, when effects resulting from the spontaneous decay of the excited states and the spatial distribution of the laser intensities are accounted for or when polarization decay due to the hyperfine structure arises.

#### 4.3.1 Spontaneous emission effects

We start with the Bloch equations resulting from the effective Hamiltonian, and we treat the spontaneous emission from the excited states in a phenomenological way through the introduction of the usual decay matrix  $\Gamma$  in the Bloch equations. We consider only the effect of the spontaneous emission inside the set of the three bound states and the emission by cascade to other excited states. The evolution





**Fig. 6.** Influence of the spontaneous decay rates for perpendicular (a) and parallel (b) polarizations.  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ . Bloch equations including the spontaneous decay: full lines. Adiabatic approximation: dashed lines.

of the density matrix in the RWA approximation reads

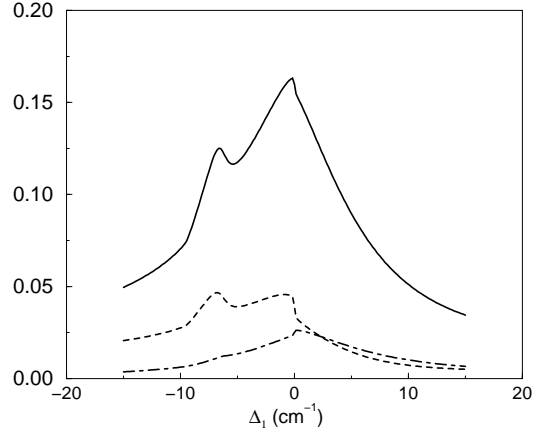
$$\frac{d\sigma}{dt} = -i(H_{\text{ef}}\sigma - \sigma H_{\text{ef}}^*) + \sum_{i=1}^2 -\frac{1}{2}(A_i^\dagger A_i \sigma + \sigma A_i^\dagger A_i) + A_i \sigma A_i^\dagger \quad (43)$$

with the Lindblad operators  $A_i = \sqrt{\gamma_i^{sp}}|0\rangle\langle i|$   $i = 1, 2$ . We consider the decay due to the spontaneous emission together with the decay due to the photoionization and we diagonalize  $H_{\text{ef}} - \frac{i}{2} \sum_i A_i^\dagger A_i$  [17]. The rates of spontaneous emission are very weak compared to the one-photon Rabi frequencies. As a result the eigenvectors are not different from the eigenvectors of  $H_{\text{ef}}$ . They are the adiabatic eigenvectors calculated in Section 4.1. In the diagonalized basis equation (43) becomes:

$$\frac{d\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}}{dt} = -i(\lambda_{\bar{\alpha}} - \lambda_{\bar{\beta}}^*)\sigma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} + \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{sp} \sum_{\bar{\mu}\bar{\nu}} \langle \bar{\alpha}|0\rangle\langle i|\bar{\mu}\rangle\sigma_{\bar{\mu}\bar{\nu}}\langle \bar{\nu}|i\rangle\langle 0|\bar{\beta}\rangle \quad (44)$$

where  $\mathcal{R}e(\lambda_{\bar{\alpha}})$  is the quasi-energy of the adiabatic state  $|\bar{\alpha}\rangle$  and  $2\mathcal{I}m(\lambda_{\bar{\alpha}}^*) = \gamma_{\bar{\alpha}} + \sum_i \gamma_i^{sp} |\langle \bar{\alpha}|i\rangle|^2$  its total width due to spontaneous emission and photoionization. It can be noticed that the part of the width due to spontaneous emission is dynamically varying and depends on the relative positions of the adiabatic states. The last term of Eq. (44) acts as a source term [44]. Its effect is to create some population in different adiabatic states. Thus, the adiabatic approximation is partially broken.

The ionization spectra calculated by introducing this non-adiabatic process in the Bloch equations are reported on Figure 6. For perpendicular polarizations (Fig. 6a), only the  $\Delta_1$ -range close to zero is weakly modified, the ionization rate  $\gamma_2^{oh}$  being larger by a factor of 10 than the spontaneous decay rate  $\gamma_{6s7p \rightarrow 6s^2}^{sp}$  (see Table 1). On the contrary, for parallel polarizations the spontaneous decay rate is comparable to the ionization rate. Ionization



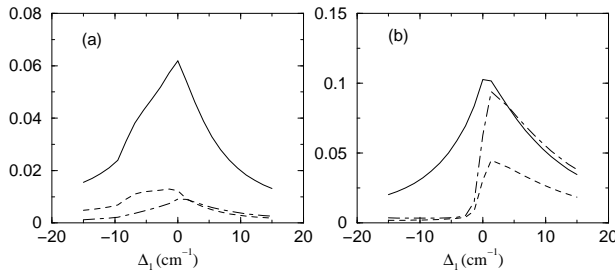
**Fig. 7.** Influence of the spontaneous decay at the anticrossing between the  $|\bar{1}'\rangle$  and  $|2\rangle$  calculated in the perpendicular polarization case for  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$ .  $6s_{1/2}$  ionic yield: full line.  $5d_{3/2}$  ionic yield: dotted line.  $5d_{5/2}$  ionic yield: dot-dashed line.

yields are reduced because of the increase of the depletion term. Source terms have an opposite effect. There is a competition between ionization and spontaneous emission in the decay from the  $6s7p$  state. Significant changes are observed (Fig. 6b) leading to a modification of the relative yields for the different ionic states

Dramatic changes in the ionization spectra are found in the calculated perpendicular polarization spectra when  $\Omega_1 \gg \Omega_2$ ,  $\Delta_1$  and  $\Delta_2 < 0$  because under these conditions a small variation in the populations of the adiabatic states can appear amplified in the populations of the continua. For  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 7) a secondary maximum occurs in the ionization yields, for  $\Delta_1$  in the range  $-9.6$  to  $-6.2 \text{ cm}^{-1}$ , *i.e.* when the condition for crossing of  $|-\rangle$  and  $|2\rangle$  is satisfied. This peak is a manifestation of the effects of the source term in equation (44), as it can be seen by assuming a more simplified model, in which  $|D_{1E_r,c}^*| \ll |D_{2E_r,c}^*|$  and the pulse is "quasi-constant". The adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  corresponds to  $|+\rangle$  in equation (34). To zeroth order approximation there is no population in the  $c$  continuum. Because to this order  $\sigma_{22} = 0$ , the spontaneous emission from the bound state  $\phi_2$  can be neglected. The other adiabatic states are given approximately by a mixing of  $|2\rangle$  and  $|-\rangle$  with a mixing coefficient  $\alpha$  such as  $\tan 2\alpha = -2|\Omega_2 \sin \theta|/\Delta$  where  $\Delta = \Delta_2 - (\Delta_1 - \sqrt{\Delta_1^2 + 4\Omega_1^2})/2$  can vanish. With Eqs. (27), (28) and (44) we obtain, to first order, the populations of the adiabatic states:

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{1}\bar{1}} &\approx \gamma_1^{sp} \cos^2 \alpha \sin^4 \theta \tau_p \\ \sigma_{\bar{2}\bar{2}} &\approx \gamma_1^{sp} \sin^2 \alpha \sin^4 \theta \tau_p \end{aligned} \quad (45)$$

assuming weak depletion terms. The adiabatic states are coupled to the resonant continua by  $D_{2E_r,c}^* \sin \alpha$  for  $|\bar{1}\rangle$  and  $D_{2E_r,c}^* \cos \alpha$  for  $|\bar{2}\rangle$ . Assuming that  $|\Omega_2 \sin \theta| \tau_p \gg 1$ , coherence terms can be neglected and the population of



**Fig. 8.** Influence of the spatial distribution of the intensities of the laser lights on the ionic yields  $6s_{1/2}$  full line,  $5d_{3/2}$  dotted line and  $5d_{5/2}$  dot-dashed line for  $I_{o1} = 16.3 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_{o2} = 2. \text{ MW cm}^{-2}$ . (a): smoothing of the additional maxima due to the spontaneous decay at the anticrossing  $|-\rangle-|2\rangle$  for perpendicular polarizations for  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ . (b): modification of the relative ionic yields for parallel polarizations for  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ .

the continuum  $c$ , to first order, is:

$$\sigma_c \approx \frac{\pi}{4} \gamma_1^{sp} |D_{2E_r,c}^*|^2 \sin^2 2\alpha \sin^4 \theta \tau_p^2 \quad (46)$$

whose dependence on  $\Delta_1$  is approximately given by the dependence of

$$\sin^2 2\alpha = \frac{4\Omega_2^2 \sin^2 \theta}{\Delta^2 + 4\Omega_2^2 \sin^2 \theta},$$

roughly a Lorentzian centered at the anti-crossing and with a FWHM given by  $2|\Omega_2 \sin \theta / (d\Delta/d\Delta_1)|$  evaluated at the value of  $\Delta_1$  which gives  $\Delta = 0$ .

As stated in Section 3.3 the  $6s7p^1P$  level can also decay to other levels such as  $6s7s^1S_0$ . We have performed calculations taking into account the different decay channels. The net effect is the fourth photoelectron peak in [13] without noticeable modifications in the previously discussed ionization yields.

In conclusion, when spontaneous emission is accounted for, the agreement between calculated and experimental spectra in the case of parallel polarizations is slightly improved. However, in the perpendicular polarizations case it may induce an additional structure in the yields versus  $\Delta_1$ , which has not been observed experimentally.

#### 4.3.2 Spatial distribution of the intensities of the laser beams

The spatial distribution of the intensities of the two laser beams is not known experimentally. Nevertheless, the dependence of the spectra on the spatial intensity distribution can be assessed from Figure 8. In this calculation we assume a perfect spatial overlap of the beams and a cylindrical symmetry for the intensities for both lasers, with the same ideal Gaussian distribution  $I_i(r) = I_{oi} \exp(-2r^2/w^2)$ , where  $w=0.67 \text{ mm}$  is the experimental beam radius [42]. To compare spectra corresponding to the same total laser pulse energy, the peak intensity on the beam axis  $I_o$  is taken equal to twice the value used

when the spatial distribution of the laser intensity is assumed to be uniform on an area  $\pi w^2$ . Figure 8a presents the ionic yields obtained for perpendicular polarizations and for  $\Delta_2 = -9.6 \text{ cm}^{-1}$ . By comparing Figs. 4a, 7, 8a, it is evident that the additional maximum due to spontaneous decay is less prominent when the spatial distribution of intensities is introduced in the calculation. Indeed, the outer wings of the distribution contributing with the largest weight ( $\propto r$ ) to the ion yields, correspond to the lowest laser intensities. As a result, the dynamical Stark shifts are weaker for states of atoms located in the corresponding zones. The additional maximum in the ionic yields is shifted towards  $\Delta_1$ -values smaller and closer to  $\Delta_2$ , as  $r$  increases. These two effects, decrease of the intensity and shift, contribute to the smoothing of the additional structure in the ionic yields.

Figure 8b presents the spectra calculated with parallel polarizations for  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$  and is to be compared with Figure 5a. For these spectra, where complete ionization of the system is not obtained even for positive  $\Delta_1$ -values, accounting for the spatial energy-distribution of the laser intensities results in the decrease of the branching ratio  $5d_{5/2} / 6s_{1/2}$ . Indeed, decreasing the laser intensities reduces the contribution of the ionization path through the  $6s7p$  state, a process associated with a branching ratio favouring the  $5d_{5/2}$  ionic state, and consequently gives a greater weight to ionization via the  $6s6p$  state.

In conclusion, accounting for the spatial distribution of the laser intensities modifies slightly the ionic yields, with contributions generally of the same magnitude as the ones arising from the spontaneous decay. The most significant contribution is the smoothing of the additional peak resulting from spontaneous decay effects.

#### 4.3.3 Hyperfine structure effects

Isotopes  $^{135,137}\text{Ba}$  with nuclear spin  $I = 3/2$  account for 18% of natural barium. Hyperfine splitting of the intermediate states (for the  $6s6p^1P_1$  level it is in the range 100–500 MHz [45]) introduces some depolarization. This depolarization arises in a context different from the one briefly introduced at the end of Section 3.3.2. The effect of the hyperfine structure can be completely taken into account in a purely adiabatic approach.

The hyperfine coupling is introduced through an effective operator  $A_{hf} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$  added to the Floquet Hamiltonian (Eq. 2). We proceed in the same way as in Section 2 defining a basis  $|i; M_{J_i}, M_{I_i}\rangle$  ( $i = 0, 1, 2$ ) in the Floquet space,  $M_{J_i}$  and  $M_{I_i}$  being the projections of  $\mathbf{J}$  and  $\mathbf{I}$  on the  $z$  axis. On this basis we construct an effective Hamiltonian and obtain adiabatic states by diagonalizing it. Since hyperfine-split thresholds are not resolved it is not necessary to introduce hyperfine effects in the continua. Selection rules on  $J$  and  $M_J$  break down. Whatever the polarizations of the fields are, the adiabatic states are coupled (to a different degree) to all the continua with  $J = 0, 1, 2$ . Taking  $A_{hf} \sim 4.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for  $6s6p^1P_1$  and  $A_{hf}/2$  for  $6s7p^1P_1$  we have at all intensities  $A_{hf} \ll \Omega_2, \Omega_1$ . Hyperfine coupling introduces only a small perturbation to the adiabatic states defined in the previous sections. Due to their

large coupling to the continua  $J = 1$  this small effect can be enhanced when calculating the populations of the continua in the case of parallel polarizations for  $\Omega_2 \ll \Omega_1$  as well as when there are weakly avoided crossings (see Section 4.1). Actually, this effect is only appreciable in the case of parallel polarizations.

Let us examine this case in more detail. The subspaces with different  $M_F = M_J + M_I$  are completely decoupled and can be studied separately. Only the states  $|i; M_{J_i} = 0, M_{I_i} = M_F\rangle$  (denoted  $|i\rangle$  in the following  $i = 0, 1, 2$ ) are coupled by the field and this coupling is the same as in the absence of the hyperfine structure. The  $|i\rangle$  states are coupled to the continua  $J = 0$  and  $2$ , but the other states of the Floquet basis with  $M_{J_i} \neq 0$  are coupled to  $J = 1$  and  $2$  continua.

We treat the hyperfine coupling as a weak perturbation. To zeroth order only  $|i\rangle$  are involved and we obtain coupled states whose components have been calculated in Section 2.3. Consider the one which is connected to  $|0\rangle$  when  $\Delta_2 < 0$  and  $\Delta_1 > 0$ . It is formally identical to the one given by equation (37) and we denote it  $|0''\rangle$  because it is no more an adiabatic state, being weakly coupled to  $|2; M_{J_2} = \pm 1, M_{I_2} = M_F - M_{J_2}\rangle$  and quasi-degenerate with them as it can be seen in the insets of Figure 9. Let us consider the central part of the pulse far from the avoided crossings. If  $\bar{\delta} \gg 2|\Omega_2 \sin \theta|$ , with  $\bar{\delta}$  and  $\theta$  given by Eqs. (33) and (38) at the peak of the pulse,  $|0''\rangle$  is given to the second order by

$$|0''\rangle = |2\rangle + \frac{\Omega_2 \cos \theta}{\bar{\delta}} (\cos \theta |1\rangle - \sin \theta |0\rangle). \quad (48)$$

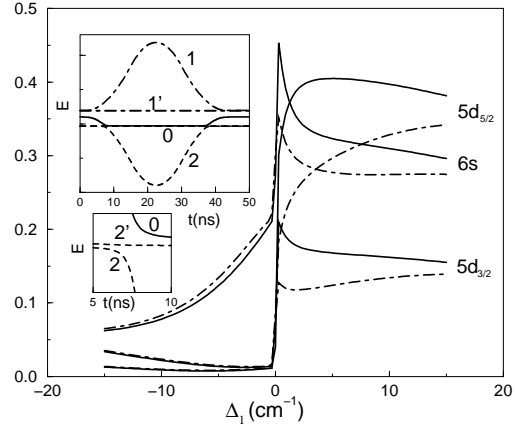
The adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  which is connected to  $|0\rangle$  at  $t = 0$  is obtained by diagonalizing the matrix constructed on the basis spanned by  $|0''\rangle$  and  $|2; M_{J_2} = \pm 1, M_{I_2} = M_F - M_{J_2}\rangle$ :

$$\begin{aligned} &\langle 2; M_{J_2} M_{I_2} | A_{hf} \mathbf{I} \mathbf{J} | 2; M'_{J_2} M'_{I_2} \rangle \\ &+ \frac{\Omega_2^2 \sin^2 \theta}{\bar{\delta}} \delta_{M_{J_2} 0} \delta_{M'_{J_2} 0}. \end{aligned} \quad (49)$$

It differs from the hyperfine Hamiltonian by the last term, denoted  $\mathcal{A}$ , which is responsible for the deviations from the usual hyperfine mixing coefficients. Actually  $\mathcal{A} \gg A_{hf}$  and the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  is close to the state calculated when the hyperfine coupling is neglected. The ratio  $\mathcal{A}/A_{hf}$  gives approximately the mixing with the other states. When  $M_F = 3/2$  this mixing coefficient  $\phi$  is

$$2\phi \approx \tan 2\phi = 2\sqrt{6}A_{hf}/(2\mathcal{A} - A_{hf}). \quad (50)$$

Consequently  $|\bar{0}\rangle$  which is coupled to the continua  $J = 0$  and  $J = 2$  as in the absence of hyperfine coupling is also coupled to the continua  $J = 1$  by a term  $\sim \phi D_{0E_r,c}^{1J=1}$ ;  $\phi$  acts as a depolarization term. The point is that it is varying with  $\Delta_1$  at  $\Delta_2$  fixed. At  $\Delta_1 \sim 0$  for  $\Omega_1 = 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$  and  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\phi \sim 0.15 \text{ rad}$ . Increasing  $\Delta_1$ ,  $\phi$  is rapidly vanishing. The depolarization effect is localized near  $\Delta_1 \sim 0$  as it can be seen in Figure 9. A peak appears for the  $6s_{1/2}$  ionic yield. It can also be noticed



**Fig. 9.** Partial ionization yields in parallel polarizations for the isotope of Ba with nuclear spin  $I = \frac{3}{2}$ , hyperfine constant  $A_{hf} = 125 \text{ MHz}$  for  $6s6p$  and  $\frac{A_{hf}}{2}$  for  $6s7p$ . Same laser intensities as in Figure 4.  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ . Solid lines correspond to the adiabatic approximation. Dot-dashed lines to a calculation with spontaneous emission included. In the insets relative positions of the adiabatic states with  $M_F = \frac{3}{2}$  are given versus time at  $\Delta_1 = +0.5 \text{ cm}^{-1}$ . The time scale is from 0 to 50 ns for the top inset, the bottom inset corresponds to  $t \approx t_{LZ}$  (vertical scale  $\times 10$ ). The labels  $\alpha = 0, 1, 2$  correspond to the adiabatic states  $|\bar{\alpha}\rangle$ , which are connected at  $t = 0$  with  $|i; M_J = 0, M_I = \frac{3}{2}\rangle$   $i = 0, 1, 2$  (compare with Figure 3c).  $1', 2'$  correspond to the adiabatic states which are connected to the states with  $M_J = 1$ .

that the increase of population in the continua due to the depolarization can be cancelled by the effect of the depletion term, which increases too, as it is apparent in the  $5d_{5/2}$  ionic yields.

We have verified that the adiabatic approximation is still valid when there are more than one weakly avoided crossings. The effect of the spontaneous emission can be calculated by adding to equation (43)  $A$  terms corresponding to emission of photons with arbitrary polarization. All the subspaces  $M_F$  should be considered together. However, as seen in equation (44), the source terms depend strongly on the populations  $\sigma_{ii}$  which are very small for  $M_{J_i} \neq 0$  and we can omit spontaneous emission from these terms. Thus, we can calculate the effects of spontaneous emission separately on the different  $M_F$  subspaces. These effects are not qualitatively different from the ones calculated in Section 4.3.1. However, the peak at  $\Delta_1 \sim 0$  is now smaller (Figure 9).

It is necessary to emphasize, that hyperfine structure effects involve only the  $6s7p$  level, the sub-levels  $6s6p$  with  $M_J \neq 0$  being spectators (see the level denoted  $1'$  in the upper inset of Figure 9).

In the experiment using natural barium any additional structure in the spectra due to the hyperfine interaction is difficult to be observed, since most barium atoms have nuclear spin  $I = 0$  and therefore no hyperfine structure. Nevertheless, since the very weak hyperfine interaction re-

sults in modifications in the ionic yields it is reasonable to assume that any additional interaction, even a very weak one (due to residual static fields, for instance), when taken into account in the adiabatic model calculation could result in non negligible modifications of the spectra and could explain the peak at  $\Delta_1 \sim 0$  in  $6s_{1/2}$  ionic yields (Figs. 5c and 5d).

#### 4.3.4 Conclusion

Accounting for various additional processes in the model can only partially improve the results obtained in Section 4.2. These improvements affect the branching ratios around  $\Delta_1 \sim 0$ , but, in general, the dynamical studies show that the different additional processes cannot strongly modify the branching ratios in the full detuning range.

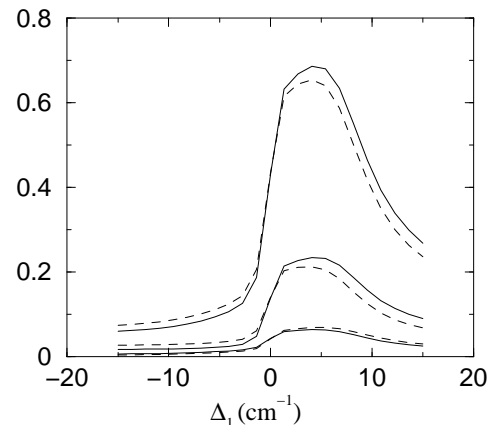
Phase and intensity fluctuations of the laser fields may also play a role in the interpretation of the experimental spectra. Phase fluctuations, which break the adiabatic approximation and consequently could smear out the asymmetric ionization profiles, have been accounted for in [16] using the phase diffusion model [46]. Lastly, in the experiment [13–15], density effects modifying the ionization profiles have been observed, but these effects are completely disregarded in the present treatment. A recent re-assessment of the experimental data has shown that these effects were not as important as initially found [42].

## 5 Interference effects between the two ionization pathways

In the excitation scheme of Figure 1, interference effects are expected to occur between the two pathways coupling the ground state to the same final continuum states. The corresponding interference term can be seen in equation (29).

### 5.1 Analysis of Elliott's experiment.

To assess the importance of interference effects in the ionization yields, we have calculated the spectra disregarding the cross terms which arise by developing equation (29) or, equivalently, neglecting the cross term involving  $\gamma_{21}^{coh}$  in equation (30). The results obtained for perpendicular polarizations and for  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$  are compared in Figure 10 with the spectra obtained from the complete calculation. Small destructive or constructive interference effects depending on the sign of  $\Delta_1$  are observed. The laser intensities used in the experiment, correspond to the perturbative situation ( $\Omega_1 \gg \Omega_2$ ) for which during the whole pulse duration the adiabatic state  $|\bar{0}\rangle$  does not include significant mixing of the unperturbed  $|0\rangle$  and  $|1\rangle$  states if  $\Delta_1 > 0$ . From equation (41) or (42), the existence of destructive interference effects cannot be ruled out, but, in order to be observable they have to occur for not too large detunings and for experimental conditions corresponding to large ionization rates.



**Fig. 10.** Contribution of interference effects between the two ionizing paths. Ionic yields obtained for perpendicular polarizations for  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$ ,  $I_2 = 1. \text{ MW cm}^{-2}$  and  $\Delta_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$ . Complete calculation: dashed line. Calculation disregarding the interference term: full line.

### 5.2 "Strong mixing case".

To observe non-negligible interference effects, it is necessary that  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$  are simultaneously significantly populated. Such a situation can occur when the Rabi couplings  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  are of the same order of magnitude. In this "strong mixing case", there is no well-defined anticrossing between the three adiabatic states. Due to the strong mixing, the three adiabatic states have ionization rates of the same order of magnitude throughout the pulse duration, and this mixing continues to exist for large variations in the detunings. Then, the pronounced asymmetry in the ionic yields observed in the perturbative case by varying the sign of  $\Delta_1$ , is expected to be flattened. We have numerically verified that the adiabatic approximation remains valid for the "strong mixing case". The particular situation, where  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  can be treated as perturbations compared to  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  has analytical solution, valid at times satisfying  $|\Omega_i f(t)| \gg |\Delta_{i'}|$  ( $i$  and  $i'=1$  or  $2$ ).

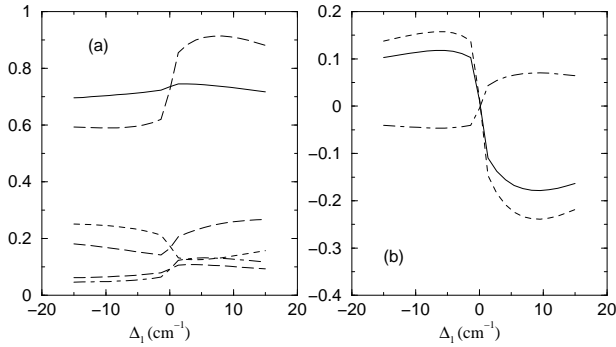
Treating  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  to first order of perturbation theory, the three adiabatic states have the energies:

$$\begin{aligned} E_0(t) &= \Delta_1 \left[ \frac{\Omega_2}{\Omega} \right]^2 + \Delta_2 \left[ \frac{\Omega_1}{\Omega} \right]^2 \\ E_{\pm 1}(t) &= \pm \Omega f(t) + \frac{1}{2} \left( \Delta_1 \left[ \frac{\Omega_1}{\Omega} \right]^2 + \Delta_2 \left[ \frac{\Omega_2}{\Omega} \right]^2 \right) \end{aligned} \quad (51)$$

with  $\Omega^2 = \Omega_1^2 + \Omega_2^2$ . These states have the widths due to the ionisation:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\pm} &= \frac{1}{2} \sum_c [\Omega_2 D_{2E_{r,c}} + \Omega_1 D_{1E_{r,c}}]^2 f(t)^2 / \Omega^2, \\ \Gamma_0 &= \sum_c [\Omega_2 D_{1E_{r,c}} - \Omega_1 D_{2E_{r,c}}]^2 f(t)^2 / \Omega^2. \end{aligned} \quad (52)$$

The  $|\bar{0}\rangle$  adiabatic state, is identical to the state  $q = 0$  for  $\Delta_1 \Delta_2 < 0$ . For  $\Delta_1 \Delta_2 > 0$ , it is identical to the state  $q = -1$  (resp.  $q = 1$ ) if  $\Delta_1 > 0$  (resp.  $\Delta_1 < 0$ ). From these formulas, it is obvious that the interference effects



**Fig. 11.** Strong mixing case  $\Omega_1 \sim \Omega_2$  showing significant interference effects between the two ionization pathways.  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$ ,  $I_2 = 81.5 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $\Delta_2 = -0.7 \text{ cm}^{-1}$  for perpendicular polarizations. (a): ionic yields  $6s_{1/2}$  full line,  $5d_{3/2}$  dashed line and  $5d_{5/2}$  dot-dashed line obtained from the complete calculation, compared to the ionic yields obtained by disregarding the interference term long-dashed line. (b): contribution of the interference term to the  $6s_{1/2}$  ion yield - total term: full line - contribution of  $J = 1^e$  final states: dashed line - contribution of  $J = 2^e$  final states: dot-dashed line

have constructive or destructive contributions depending on the sign of  $\Delta_1$  for fixed  $\Delta_2$ .

Figure 11 presents the ionic yields, for the "strong mixing case" for perpendicular polarizations and for  $I_1 = 8.15 \text{ MW cm}^{-2}$  and  $I_2 = 81.5 \text{ MW cm}^{-2}$ , *i. e.*, for Rabi frequencies  $\Omega_1 \sim 5.6 \text{ cm}^{-1}$  and  $\Omega_2 \sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$ . The detuning  $\Delta_2$  is fixed to  $-0.7 \text{ cm}^{-1}$ . The ionic yields obtained by disregarding the interference terms are compared to the total yields in Figure 11a. These high laser intensities result in total ionization of the system at the end of the pulse, even for negative  $\Delta_1$ . Therefore, the ionic yields depend weakly on  $\Delta_1$ . The interference effects have significant contributions to the spectra; the  $6s_{1/2}$  ion yield has an almost smooth  $\Delta_1$  dependence over the entire tuning range, while the  $5d_{3/2}$  and  $5d_{5/2}$  ion yields exhibit enhanced asymmetry. In Figure 11b, the contribution of the total interference term to the  $6s_{1/2}$  ion yields is drawn, as well as, independently, the contribution of the partial interference terms associated with final states  $J = 1^e$  or  $J = 2^e$ . The partial contributions are of opposite sign, which demonstrates that the incoherent summation of the interference terms associated with different continuum channels results in smoothing out the interference patterns associated with the different channels. As a result, in the case of multiple continua the contribution of interference effects to the spectra may appear insignificant.

Strong interference effects are probably difficult to observe experimentally. Indeed, the "strong mixing" condition  $|\Omega_1| \sim |\Omega_2|$  implies  $I_2/I_1 \sim 16$  with the calculated atomic parameters. The intensity  $I_2$  of the UV laser light, obtained by frequency doubling of a visible laser light, is always smaller than  $2\text{-}3 \text{ MW cm}^{-2}$  [12,15], which corresponds to  $\Omega_2 \sim 0.7\text{--}0.9 \text{ cm}^{-1}$ . Thus the  $I_1$ -value associated with the "strong mixing" condition should be  $0.13\text{--}0.19 \text{ MW cm}^{-2}$ . These intensities correspond to partial ionization of the system and therefore are associated with

low ionic yields. Variations of the ionic yields are expected to occur in narrow ranges for the detuning, of the order of magnitude of  $\Omega_i$ , *i. e.* only a few  $\text{cm}^{-1}$ . These stringent conditions may be difficult to meet in an experiment.

In this "strong coupling" situation the two ionization pathways through the  $6s6p$  and  $6s7p$  intermediate atomic states become more symmetric inasmuch as their coupling with the ground state are nearly equal. As a result the time evolution of the population in the excited states are similar. However, this situation necessitates to decrease the intensity ratio  $I_1/I_2$  and, consequently, will favour ionization from the unperturbed state  $6s6p$  compared to that from the state  $6s7p$ , differentiating the two ionization paths.

## 6 Conclusion

We have studied the even-parity autoionizing states of barium in the energy-range of the  $6p7p$  resonances. Particular attention has been paid to the partial ionization rates from the  $6s6p \ ^1P_1$  and  $6s7p \ ^1P_1$  states towards the three ionic states  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  and  $5d_{5/2}$ . We have shown that in the energy range experimentally investigated, ionization from the  $6s7p \ ^1P_1$  state towards  $J = 1^e$  continuum states is prevalent and favours the production of  $\text{Ba}^+ \ 6s_{1/2}$  ionic state.

We have also investigated the possibility of controlling the branching ratios for photoionization of atomic barium, using the experimental scheme proposed by Elliott and coworkers. This two-color process was assumed to exploit phase-independent interference between two distinct two-photon ionization pathways, each of which is resonantly enhanced by an intermediate discrete state. The main characteristics of the ion yields can be analyzed in the adiabatic approximation, following adiabatically during the pulse the evolution of the  $|\bar{0}\rangle$  Floquet state obtained in a three-state model including the ground state and the two resonant intermediate states. The contributions of additional effects, *i. e.* spontaneous decay rates, intensity distribution of the laser intensities and hyperfine interaction, have been discussed.

We have demonstrated that the strong asymmetry observed in the spectra and persisting in a very large range of detunings when  $\Delta_1$  is varied, is not related to interference effects which play a minor role. It is the manifestation of a coherent excitation of the intermediate states through a single adiabatic state under special conditions. These conditions correspond to a perturbative case where the Rabi coupling  $6s^2\text{-}6s6p$  is prevailing ( $\Omega_1 \gg \Omega_2$ ), and to an ionization process more favourable through the unperturbed  $6s7p$  intermediate state. During the pulse, when the intensity  $I_1(t)$  of the visible laser increases, the near-degeneracy between the  $|0\rangle$  and  $|1\rangle$  states is removed. The adiabatic Floquet state  $|\bar{0}\rangle$  follows the state which undergoes an anticrossing with the  $|2\rangle$  state associated to the rapidly photoionizing  $6s7p$  atomic state. Increasing the peak value of  $I_1$  will promote the asymmetry,  $\Omega_1$  and  $\gamma_2^{coh}$  increasing simultaneously. However, the ion yields become then predominantly determined by a single ionization path. The

branching ratios are fixed, given by the threshold resolved ionization rates  $\gamma_2^{s^{oh}}(N_c, \ell_c, j_c)$ . In such a situation the ability to control the photoionization products is minimized.

We have analyzed the influence of the relative polarizations of the laser beams. We have shown that for perpendicular polarizations, due to the large ionization rate from the 6s7p state towards the  $J = 1^e$  continuum states total ionization of the system is observed at the end of the pulse for positive  $\Delta_1$ . This results in ion yields and branching ratios not very sensitive to the experimental parameters and to the approximations introduced in the theoretical model. For parallel polarizations partial ionization occurs resulting in more significant variations in the ionic yields and branching ratios, although ionic yields are then weaker. They are determined by three contributions : ionization through the 6s6p or through the 6s7p and weak interference between the two ionization paths.

Investigating the importance of interference effects, we have shown that these effects are only observable in the "strong mixing case"  $\Omega_1 \sim \Omega_2$ . However, even if noticeable interference effects appear in a particular ionization channel, interference effects are partially smeared out in the spectra owing to the large number of final channels.

#### Acknowledgments.

The authors would like to thank Professor D.S. Elliott and Dr F. Wang for the discussions concerning the details of the experiment and for providing their experimental spectra. Numerical calculations were carried out on the Cray 98 belonging to the 'Institut de Développement des Ressources en Informatique Scientifique' of the French 'Centre National de la Recherche Scientifique'. The laboratoire Aimé Cotton is associated with the Université Paris-Sud.

#### References

1. P. Brumer, M.S. Shapiro, Chem. Phys. Lett. **126**, 541 (1986).
2. M. Shapiro, J.W. Hepburn, P. Brumer, Chem. Phys. Lett. **149**, 541 (1988).
3. Z. Chen, M. Shapiro, P. Brumer, Chem. Phys. Lett. **198**, 498 (1992).
4. Z. Chen, P. Brumer, M. Shapiro J. Chem. Phys. **98**, 6843 (1993).
5. P. Brumer, M. Shapiro, Ann. Rev. Phys. Chem. **43**, 257 (1992).
6. M. Shapiro, P. Brumer, Int. Rev. Phys. Chem. **13**, 187 (1994).
7. Z. Chen, M. Shapiro, P. Brumer, Chem. Phys. Lett. **228**, 289 (1994).
8. Z. Chen, M. Shapiro, P. Brumer, J. Chem. Phys. **102**, 5683 (1995).
9. P.L. Knight, M.A. Lauder, B.J. Dalton, Phys. Rep. **190**, 1 (1990).
10. A. Shnitman, I. Sofer, I. Golub, A. Yogev, M. Shapiro, Z. Chen, P. Brumer, Phys. Rev. Lett. **76**, 2886 (1996).
11. S. Cavalieri, R. Eramo, L. Fini, M. Materazzi, O. Faucher, D. Charalambidis, Phys. Rev. A **57**, 2915 (1998).
12. S.T. Pratt, J. Chem. Phys. **104**, 5776 (1996).
13. F. Wang, C. Chen, D.S. Elliott, Phys. Rev. Lett. **77**, 2416 (1996).
14. F. Wang, D.S. Elliott, Phys. Rev. A **56**, 3065 (1997).
15. F. Wang, Ph.D. thesis, Purdue University, (1996).
16. T. Nakajima, J. Zhang, P. Lambropoulos, Phys. Rev. Lett. **79**, 3367 (1997).
17. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Photons et atomes : Les processus d'interaction*, InterEdition, Paris 1988)
18. E. Luc-Koenig, M. Aymar, J-M. Lecomte, A. Lyras, E.P.J.D, in press (1999).
19. A. Messiah, *Mécanique Quantique : tome 2*, Dunod, Paris (1964).
20. H. Sambe, Phys. Rev. A **7**, 2203 (1973).
21. S. Guérin, H.R. Jauslin, E.P.J.D., **2**, 99 (1998).
22. N.J. Kylstra, C.J. Joachain, Phys.Rev. A **57**, 412 (1998).
23. M. Aymar, C.H.Greene, E. Luc-Koenig, Rev. Mod. Phys. **68**, 1015-1123 (1996).
24. C.H. Greene, M. Aymar, Phys. Rev. A **44**, 1773 (1991).
25. S. Hameed, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **5**, 746 (1972).
26. M.J. Seaton, Rep. Prog. Phys. **46**, 97 (1983).
27. U. Fano, and A.R.P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra* (Academic, Orlando, 1986).
28. M. Aymar, J-M. Lecomte, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 223 (1989).
29. P. Camus, M. Dieulin, A. El Himdy, M. Aymar, Physica Scripta **27**, 125 (1983).
30. J-M. Lecomte, M. Telmini, M. Aymar, E. Luc-Koenig, J. Phys. B **27**, 667 (1994).
31. V.A. Dzuba, W.R. Johnson, Phys. Rev. A **57**, 2459 (1998).
32. U. Thumm, W. D. Norcross, Phys. Rev. A **45**, 6349 (1992).
33. E. Luc-Koenig, M. Aymar, J.M. Lecomte, A. Lyras, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 727 (1998).
34. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels III*, N.B.S. (U.S.) Circ. 467 (U.S. G. P. O., Washington, D.C. 1958).
35. M. Aymar, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 2697 (1990).
36. L.O. Dickie, F.M. Kelly, Can. J. Phys. **49**, 2630 (1971).
37. R.P. Wood, and C.H. Greene, D. Armstrong, Phys. Rev. A **47**, 229 (1993).
38. D.J. Armstrong, R.P. Wood, C.H. Greene, Phys. Rev. A **47**, 1981 (1993).
39. L.W. He, C.E. Burkhardt, M. Ciocca, J.J. Leventhal, H.L. Zhou, S. T. Manson, Phys. Rev. A **51**, 2085 (1995).
40. O.C. Mullins, R.-I. Chien, J.E. Hunter III, J.S. Keller, R.S. Berry, Phys. Rev. A **31**, 321 (1985).
41. A.Y. Elizarov, N.A. Cherepkov, JETP Lett., **44**, 1 (1986).
42. D. S. Elliott, private communication.
43. G.F. Thomas, Phys. Rev. A **27**, 2744 (1983).
44. B.R. Mollow, Phys. Rev. A **12**, 1919 (1975).
45. W. Rasmussen, R. Schieder, H. Walther, Opt. Comm. **12**, 315 (1974).
46. S.N. Dixit, P. Lambropoulos, Phys. Rev. A **27**, 861 (1983).

## V.9 Conclusion

Dans la thèse de Wang [130], il est dit que le contrôle dépend fortement de la densité du jet atomique de baryum. Les différentes figures citées afin d'affirmer ceci présentent un rapport signal sur bruit relativement important, de plus le zéro du signal (c'est-à-dire l'absence d'ion produit dans un état ionique) n'est pas forcément bien défini. Afin de déterminer si la densité du jet atomique a un rôle plus important que la dépendance linéaire triviale du signal en fonction de cette densité il faudrait mesurer, avec des intensités constantes pour les laser et pour des décalages en fréquence donnés, le signal en fonction de la densité atomique, celle-ci ne dépendant que de la température du four produisant le jet. Les calculs que nous avons réalisés sont des calculs sur un seul atome, nous n'avons jamais tenu compte d'effets de densité, mais il semble que l'effet de la densité atomique sur les nombres d'ions par seuil soit plus faible que ce qui avait été initialement observé [45].

Au cours de ces travaux, nous avons montré qu'il est important de tenir compte de plusieurs effets tels que l'émission spontanée, la distribution spatiale d'intensité dans les laser et la structure hyperfine du baryum pour retrouver au moyen de simulations numériques les courbes expérimentales de l'équipe d'Elliott. Mais le point essentiel est que l'asymétrie des courbes d'ionisation et les variations des rapports de branchement observées expérimentalement ne sont pas dues à des interférences entre deux chemins d'ionisation mais à la dynamique de l'évolution de l'état cohérent excité par absorption d'un premier photon. Dans des conditions proches de celles de l'expérience, où l'intensité  $I_1$  est très supérieure à l'intensité  $I_2$ , un traitement adiabatique de la dynamique (les hypothèses d'un tel comportement sont vérifiées) montre que l'on impose de façon prédominante un seul des deux chemins d'ionisation possibles en choisissant les valeurs des décalages  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Le chemin correspondant à l'absorption du photon de pulsation  $\omega_1$  suivi de celle du photon de pulsation  $\omega_2$  crée peu d'ions et les crée dans des proportions correspondant aux probabilités d'ionisation par seuil de l'état  $6s6p$ , alors que le chemin correspondant à l'ordre inverse d'absorption des photons ( $\omega_2$  puis  $\omega_1$ ) crée beaucoup d'ions et les crée dans des proportions correspondant aux probabilités d'ionisation par seuil de l'état  $6s7p$ . Ceci explique l'asymétrie forte observée par l'équipe d'Elliott et la variation des rapports de branchement.

Nous avons aussi montré que même dans des conditions où les deux chemins ont des poids voisins, l'effet des interférences reste faible. En effet à chaque état de l'ion  $Ba^+$  correspondent plusieurs voies (c'est-à-dire plusieurs états angulaires et de spin possibles pour le photoélectron), à chacune de ces voies correspond une figure d'interférence entre les deux chemins. Comme deux figures associées à des états angulaires différents n'ont aucune raison d'être complètement des-

destructives pour des valeurs identiques des paramètres expérimentaux (la différence de phase entre les deux chemins dépend de l'état final du photoélectron), on observe un mauvais contraste. Pour voir les effets d'interférence il faudrait sélectionner un petit nombre de voies, ce qui peut être réalisé en utilisant les distributions angulaires de photoélectrons. Mais si cette procédure permet d'observer un meilleur contraste en ne regardant les interférences que sur un nombre restreint de voies, elle ne permet pas d'améliorer le contrôle de l'état des ions  $Ba^+$  produits.

De manière générale [112], dans une expérience de contrôle cohérent des produits d'ionisation (ou de photodissociation dans le cas moléculaire), on utilise  $n+1$  chemins indépendants conduisant l'atome (ou la molécule) d'un état initial à un ensemble d'états finals  $| E, \alpha, \beta \rangle$  de même énergie  $E$ , et l'on veut n'obtenir qu'un seul type d'état  $| E, \alpha_0, \beta \rangle$ . Dans ces notations  $\alpha$  représente les nombres quantiques que l'on désire contrôler et  $\beta$  les autres nombres quantiques nécessaires afin d'identifier les états d'énergie  $E$ . Dans le cas de l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott,  $\alpha$  représente l'état de l'ion  $Ba^+$ ,  $\beta$  l'état angulaire et l'état de spin du photoélectron. Pour atteindre cet objectif, il faut que les interférences entre les  $n+1$  chemins qui conduisent aux  $N$  états  $| E, \alpha \neq \alpha_0, \beta \rangle$  soient complètement destructives. En champ faible, si l'on note  $a_j^{(i)}$  l'amplitude de probabilité associée au  $j^{\text{ème}}$  chemin et à l'état final  $| i \rangle = | E, \alpha, \beta \rangle$ , il faut que pour les  $N$  états  $| i \rangle \in | E, \alpha \neq \alpha_0, \beta \rangle$  on vérifie l'équation

$$\left| \sum_{j=1}^{n+1} a_j^{(i)} \right|^2 = 0 \quad (\text{V.75})$$

faisant intervenir des grandeurs  $a_j^{(i)}$  complexes. Il faut donc satisfaire  $2N$  équations réelles. Or les  $n+1$  chemins indépendants correspondent à  $2n+1$  variables ( $n+1$  amplitudes et  $n$  différences de phases). Pour obtenir le contrôle, il est donc nécessaire d'utiliser au moins  $N+1$  chemins indépendants où  $N$  est le nombre d'états finals que l'on veut éliminer (la dernière variable impose le nombre d'ions produits dans l'état  $| E, \alpha_0, \beta \rangle$ ). Il semble donc nécessaire d'utiliser un grand nombre de chemins (et donc un grand nombre de laser dont on contrôle la phase et la pulsation) pour pouvoir contrôler les produits d'ionisation, mais dans ce cas il est difficile d'éliminer les chemins incohérents.

Lorsqu'il n'y a pas assez de chemins pour annuler toutes les amplitudes d'excitation  $\sum_{j=1}^{n+1} a_j^{(i)}$  des états  $| i \rangle \in | E, \alpha \neq \alpha_0, \beta \rangle$  non désirées, le contrôle des produits ne peut être que partiel et il est essentiellement limité par la sommation incohérente des figures d'interférence associées aux différentes valeurs possibles des nombres quantiques  $\beta$ . Dans un schéma excitant des continus sans structure tel que celui de l'expérience réalisée par l'équipe d'Elliott, les paramètres atomiques ne varient pas dans la zone d'énergie excitée, il semble difficile de modifier fortement



les effets des interférences pour améliorer le contrôle. En se plaçant au voisinage de résonances dans une zone où les paramètres atomiques varient fortement, on peut espérer améliorer les possibilités de contrôle en modifiant faiblement les paramètres expérimentaux.

# Chapitre VI

## Évolution de paquets d'onde autoionisants dans le calcium

### VI.1 Expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones

Le schéma d'excitation de l'expérience réalisée par van Leeuwen, Bajema et Jones [128] a déjà été représenté sur la figure II.4 page 80. Nous allons détailler la procédure expérimentale correspondant à ce schéma d'excitation déjà brièvement discuté dans la section II.5.3.

L'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$ , que nous noterons  $|g\rangle$  par la suite, est l'état initial de l'expérience. Il est produit en excitant l'état fondamental  $4s4s^1S_0$  des atomes de calcium d'un jet atomique via l'état intermédiaire  $4s5p^1P_1$  par deux impulsions laser résonnantes. L'état de Rydberg  $|g\rangle$  est alors soumis à une paire d'impulsions laser identiques d'une durée de 400 fs, séparées par un intervalle de temps  $\tau$ . Ces impulsions sont produites à partir d'une impulsion initiale traversant un interféromètre de Michelson, ce qui permet de modifier le retard  $\tau$  séparant les impulsions. L'impulsion initiale a une longueur d'onde  $\lambda_1 \simeq 393,4$  nm (pulsation  $\omega_1 = 25\,445,3$  cm<sup>-1</sup>) centrée sur la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de l'ion Ca<sup>+</sup>. Elle est produite par doublement de fréquence d'une impulsion à 787 nm d'un laser titane-saphir dans un barreau de KDP d'un centimètre de longueur, ce qui restreint la largeur spectrale des impulsions lumineuses à  $\Delta\omega = 40$  cm<sup>-1</sup>. Cette largeur est du même ordre de grandeur que la largeur de la résonance complexe excitée à l'énergie  $E_1 = E_g + \omega_1 \simeq 73\,913,5$  cm<sup>-1</sup> comme on le constate sur la figure II.5 représentant les sections efficaces différentielles par seuil pour les seuils 4s et 3d<sub>j</sub> dans la direction parallèle à la polarisation du laser, ainsi que sur la figure 2 de l'article joint page 305 représentant ces sections efficaces à 0° et à 90°.

Les photoélectrons émis par autoionisation du paquet d'onde autoionisant ainsi créé passent alors dans un trou d'un millimètre de diamètre sélectionnant la direction d'émission puis ils se propagent avant d'être collectés par un détecteur à micro-canaux. La résolution de la méthode de temps vol des photoélectrons permet alors de séparer les électrons ayant une énergie cinétique de 3,1 eV (électrons rapides), qui sont associées à des ions  $\text{Ca}^+$  dans l'état  $4s_{1/2}$  et ceux ayant une énergie cinétique de 1,5 eV (électrons lents) qui correspondent à des états ioniques  $3d_{3/2}$  ou  $3d_{5/2}$  non-résolus par le temps de vol.

Comme on le voit sur les équations I.47 et I.48 correspondant au traitement perturbatif de l'interaction laser-atome dans une expérience de Ramsey optique à un photon, le signal d'interférence mesuré sur une observable quelconque en fonction du retard  $\tau$  est constitué d'une composante constante à laquelle s'ajoute un signal dont les composantes sinusoïdales ont des fréquences comprises dans la largeur spectrale des impulsions lumineuses. Supposant que l'expérience soit réalisée dans des conditions de champ faible, les expérimentateurs ont utilisé une procédure de filtrage des résultats éliminant la portion du signal correspondant aux fréquences hors d'une bande de  $150 \text{ cm}^{-1}$  centrée sur la fréquence  $\omega_1$  du laser, cette procédure élimine en particulier la partie continue du signal. Afin de restaurer la forme correcte des figures d'interférence, il a fallu ajouter aux résultats filtrés une composante continue, celle-ci est choisie de manière *ad-hoc* de façon à ce que le signal des premières oscillations ( $\tau \simeq 0$ ) passe par une valeur nulle comme cela doit être le cas lorsque les deux impulsions lumineuses sont identiques ( $|\alpha| = 1$  dans l'équation I.47).

Dans l'interprétation usuelle d'une expérience de Ramsey optique en terme de paquet d'onde, chaque impulsion laser crée un paquet d'onde, l'oscillation en fonction du retard  $\tau$  du signal mesuré traduit l'interférence entre ces deux paquets d'onde. Pour les faibles valeurs du retard  $\tau \ll \frac{1}{\Delta_r}$ , où  $\Delta_r$  est la largeur en énergie du paquet d'onde excité<sup>1</sup>, le terme de phase  $e^{-i\omega\tau}$  pour le second paquet d'onde est quasiment constant sur la largeur  $\Delta_r$ , aussi l'interférence entre les deux paquets d'onde produit un signal d'amplitude variant en fonction du retard  $\tau$  à la période optique entre zéro et quatre fois l'amplitude du signal associé à une seule impulsion. Quand le retard entre les impulsions augmente, les phénomènes d'interaction de configuration et d'autoionisation modifient le premier paquet d'onde ce qui réduit le contraste des interférences. Pour des retards très grands, le premier paquet d'onde est complètement autoionisé avant que le second ne soit créé, aussi le signal observé est simplement deux fois celui associé à une seule impulsion.

---

<sup>1</sup>Celle-ci est limitée soit par la largeur spectrale de l'impulsion, soit par la largeur de la résonance.

La figure VI.1 correspond à la figure 2 de l'article de van Leeuwen, Bajema et Jones [128]. Elle montre en fonction du retard  $\tau$  la variation du nombre de photoélectrons rapides (fig. VI.1.b) et lents (fig. VI.1.a) éjectés dans la direction de la polarisation du laser. Avec une échelle de l'ordre de la picoseconde, la figure VI.1 montre essentiellement l'enveloppe des oscillations<sup>2</sup> à la période optique ( $\simeq 1,3$  fs) représentant le nombre de photoélectrons associés à un état ionique  $\text{Ca}^+$  donné en fonction du retard  $\tau$ . L'oscillation à la période optique des deux signaux est représentée dans les encarts.

Pour les électrons lents, le contraste des interférences diminue lorsque  $\tau$  augmente, il correspond essentiellement à une décroissance exponentielle convoluée par l'enveloppe temporelle de l'impulsion laser. Le signal correspondant aux électrons rapides présente un comportement différent avec en particulier un nœud du contraste au voisinage de  $\tau_{\min} = 1,2$  ps. On constate aussi sur les encarts de la figure VI.1 que les oscillations des figures d'interférence associées aux différents seuils sont quasiment en phase pour  $\tau < \tau_{\min}$  alors qu'elles sont quasiment en opposition de phase pour  $\tau > \tau_{\min}$ .

Afin de quantifier cette variation de la différence de phase entre les interférogrammes des électrons rapides et lents, van Leeuwen, Bajema et Jones ont tracé la variation de cette différence de phase en fonction du retard  $\tau$  pour les électrons émis parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du laser. Celle ci est représentée sur la figure VI.2 qui correspond à la figure 4 de l'article de van Leeuwen, Bajema et Jones [128]. On constate que la différence de phase entre les interférogrammes est quasiment indépendante du retard pour les photoélectrons émis à  $90^\circ$  alors qu'elle augmente légèrement et quasiment linéairement jusqu'à environ 1 ps avant d'effectuer brusquement un saut de  $\pi$  au voisinage de  $\tau \simeq \tau_{\min}$ , position du nœud dans l'enveloppe des oscillations des photoélectrons rapides émis à  $0^\circ$ .

La variation en fonction du retard  $\tau$  des rapports de branchement<sup>3</sup> du seuil  $4s_{1/2}$ , résolus angulairement et calculés en valeur relative par rapport à ceux qui seraient obtenus avec une seule impulsion laser est étudiée sur la figure VI.3 qui correspond à la figure 3 de l'article de van Leeuwen, Bajema et Jones [128]. Le rapport de branchement varie en fonction de  $\tau$  à la période optique, même si contrairement aux signaux d'électrons ce n'est pas de façon sinusoïdale, aussi la quantité représentée sur la figure VI.3 correspond à la variation pic à pic du rapport de branchement. On constate qu'expérimentalement le rapport de branchement

<sup>2</sup>C'est-à-dire à un facteur multiplicatif près le contraste des interférences.

<sup>3</sup>Le rapport de branchement du seuil  $4s_{1/2}$  dans une direction donnée est défini par le nombre d'électrons rapides détectés dans cette direction divisé par le nombre total d'électrons (rapides et lents) détectés dans cette direction.

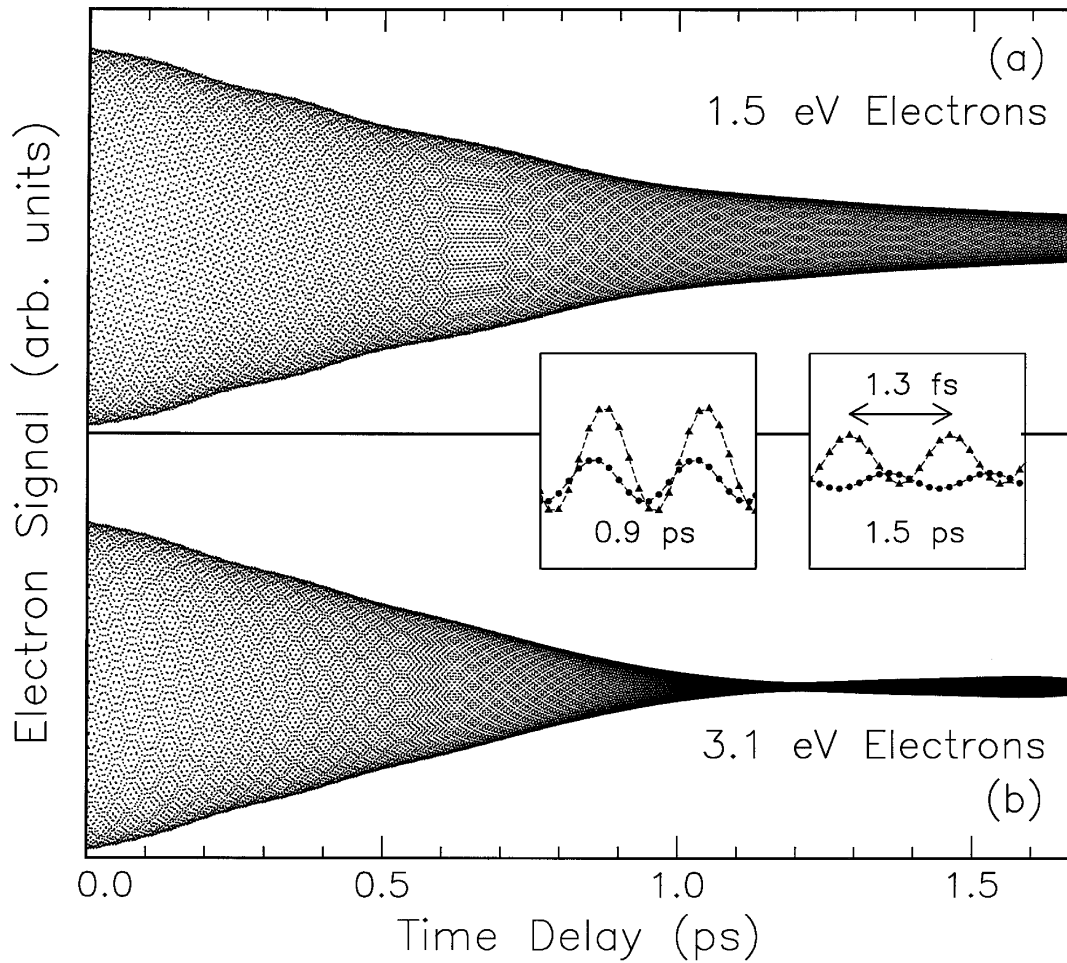


FIG. VI.1 – (a) *Signal de photoélectrons lents à 1,5 eV et (b) signal de photoélectrons rapides à 3,1 eV en fonction du retard  $\tau$  entre les deux impulsions lumineuses, détectés dans la direction parallèle à la polarisation du laser. En encart : vue avec une haute résolution de l'oscillation à la période optique du signal de photoélectrons lents ( $\blacktriangle$ ) et rapides ( $\bullet$ ) autour de  $\tau = 0,9$  ps et  $\tau = 1,5$  ps.*

mesuré à  $90^\circ$  varie peu avec  $\tau$  alors que celui mesuré à  $0^\circ$  peut être modifié de plus de 20 % par rapport à ce qu'il serait avec une seule impulsion laser. De plus la différence de phase entre les interférogrammes à zéro degré associés aux différents seuils augmente de façon significative la variation du rapport de branchement et donc la possibilité de contrôle. En effet lorsque les interférogrammes sont en opposition de phase, le signal pour l'un des seuils est maximal quand celui associé à l'autre seuil est minimal. Il y a donc une grande variation pic à pic des rapports de branchement même lorsque les amplitudes d'oscillation des interférogrammes sont petites comme c'est le cas pour les grandes valeurs du retard  $\tau$ .

Van Leuween, Bajema et Jones concluent que la variation temporelle de la différence de phase entre les interférogrammes et la variation de leur enveloppe proviennent de l'interférence

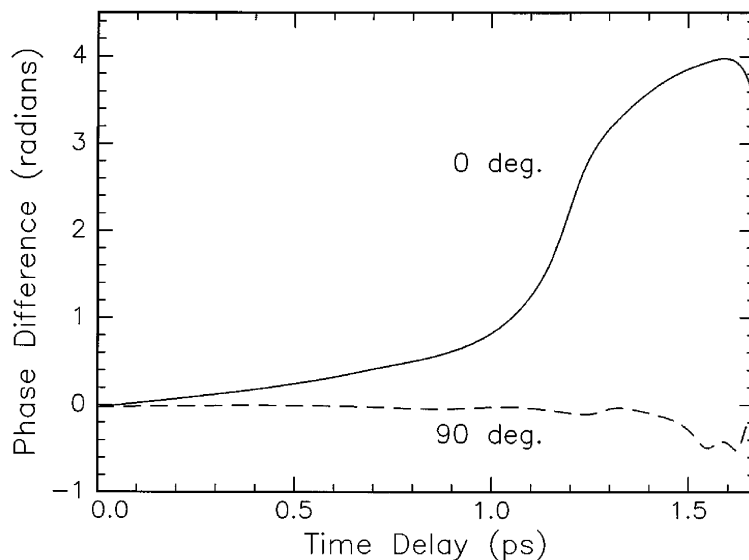


FIG. VI.2 – Différence de phase entre les oscillations à la période optique des signaux d'interférence des électrons rapides et lents pour une éjection à  $0^\circ$  (—) et à  $90^\circ$  (---) en fonction du retard  $\tau$ .

entre les différents chemins d'autoionisation du paquet d'onde excité par les deux impulsions, c'est-à-dire résultent de l'interférence entre l'ionisation de l'état autoionisant  $4s14p_{3/2}$  excité directement et celle de l'état autoionisant  $4s16p_{1/2}$  peuplé indirectement par le phénomène d'interaction de configuration.

De plus ils prédisent que le schéma d'excitation présenté permet aussi le contrôle de la dépendance temporelle de l'instant d'émission des électrons dans les différents continus en plus de celui des rapports de branchement. En effet l'émission parallèlement à la polarisation du laser vers le seuil  $4s$  se produit majoritairement pour des retards courts, alors que celle vers les continus  $3d$  est plus probable aux longs retards. L'application d'une seconde impulsion cohérente avec la première avec une valeur intermédiaire du retard permet donc de ne changer que l'amplitude de la voie de longue durée de vie en changeant la dépendance temporelle des rapports de branchement après la seconde impulsion.

## VI.2 MQDT dépendant du temps

Les résultats généraux de la section § I.3.1 donnent l'évolution de la fonction d'onde (eq. I.39 et I.40) d'un atome évoluant dans des conditions de champ faible sous l'action d'un champ électromagnétique classique. La quantité  $|F(E)\rangle = \mathbf{G}^+(E) \mathbf{D} |g\rangle$  définie par l'équation I.40 est à la base de ce traitement général. L'expression de la quantité  $|F(E)\rangle$  sous la forme

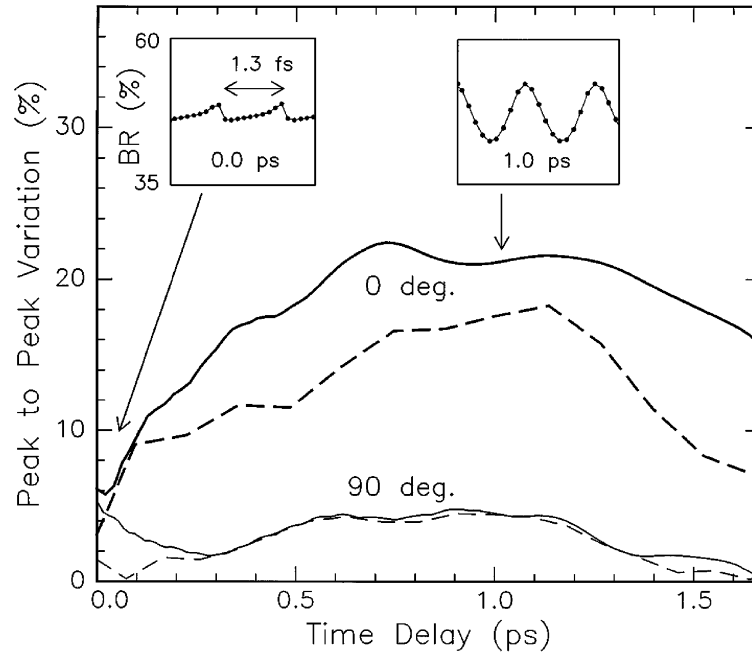


FIG. VI.3 – Variation pic à pic du rapport de branchement des photoélectrons rapides à 3,1 eV en fonction du retard  $\tau$  entre les deux impulsions lumineuses. Le rapport de branchement relatif est donné par rapport à celui observé avec une seule impulsion laser pour les électrons éjectés à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  (—). La variation du rapport de branchement due à la seule variation des enveloppes des interférogrammes est elle aussi représentée (---). La variation périodique mais non sinusoïdale des rapports de branchement autour de  $\tau = 0,0$  ps et  $\tau = 1,0$  ps est donnée en encart.

d'une paramétrisation MQDT conduit alors avec l'équation I.39 à une expression MQDT de la fonction d'onde dépendant du temps à l'extérieur du volume de réaction connue sous le nom de *théorie du défaut quantique dépendant du temps* [123, § 4]. Plusieurs travaux [106, 52, 124] ont déjà utilisé un formalisme similaire pour étudier l'évolution temporelle d'un atome ou d'une molécule excitée par une impulsion laser dans des conditions de champ faible. Par la suite nous appellerons *MQDT dépendant du temps* cette description en champ faible de l'évolution au moyen de techniques MQDT comme nous le faisons dans ce chapitre.

Dans les alcalino-terreux,  $|F(E)\rangle$  peut être déterminée grâce à la MQDT (voir § IV.2.2) par l'équation IV.23 dans le cas d'une excitation ICE d'un état  $|g\rangle$  de Rydberg et par l'équation IV.32 pour la photoionisation d'un état  $|g\rangle$  profond. Nous nous intéressons dans ce chapitre aux mesures réalisées sur les photoélectrons d'un paquet d'onde autoionisant dans le calcium créé par excitation du cœur isolé, aussi ne regardons nous que la partie du paquet d'onde dans

les voies ouvertes qui s'écrit

$$\begin{aligned} | \Psi^{(1)}(t) \rangle &= -\sqrt{2} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} e^{-iE_g(t-t_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} f_o^+(r) \\ &\times \left[ U_{oc} (H_{cc})^{-1} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \frac{d_c^m}{\cos \pi \nu_c \nu_m^{\frac{3}{2}}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{VI.1})$$

D'après les équations III.125, III.93, III.94 et IV.21, le dipôle ICE s'écrit

$$D_o^{m-} = U_{oc} (H_{cc})^{-1} \frac{\sin \pi(\nu_c - \nu_m)}{\varepsilon_c - \varepsilon_m} \frac{d_c^m}{\pi \cos \pi \nu_c \nu_m^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{VI.2})$$

en prenant l'instant initial  $t_0 = 0$  il en résulte l'expression

$$| \Psi^{(1)}(t) \rangle = -\sqrt{2\pi} \frac{\Phi_o(\Omega)}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g+\omega)t} D_o^{m-} f_o^+(r). \quad (\text{VI.3})$$

de la partie du paquet d'onde dans les voies ouvertes qui est à la base des calculs effectués dans la suite de ce chapitre.

## VI.3 Méthode de calcul du signal d'interférence

### VI.3.1 Expression du signal d'interférence

La méthode de calcul du signal d'interférence est présentée dans la section 3 de l'article joint. Les différentes étapes de ce calcul ont par ailleurs déjà été présentées dans ce mémoire, nous allons présenter l'articulation logique de ces étapes conduisant au calcul numérique des signaux de photoélectrons mesurés par van Leuween, Bajema et Jones.

Les résultats généraux de la section § I.3.1 donnent l'évolution de la fonction d'onde (eq. I.39 et I.40) d'un atome évoluant dans des conditions de champ faible sous l'action d'un champ électromagnétique classique. Les résultats d'une mesure instantanée ou du signal intégré sur le temps sont alors donnés respectivement par les équations I.42 et I.44. Lorsqu'il y a deux impulsions laser on en déduit les résultats généraux sur la méthode de Ramsey optique à un photon dans des conditions de champ faible qui ont été présentés dans la section I.3.1.c. En particulier les résultats de la mesure d'une observable  $\mathbf{A}$  quelconque dans une telle expérience sont donnés par les équations I.47 et I.48.

Le spectre atomique  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  déterminant le signal d'interférence associé aux photoélectrons mesurés dans une direction donnée avec une énergie cinétique correspondant à un cœur ionique dans un état  $4s_{1/2}$  ou  $3d_j$  est alors proportionnel à la section efficace différentielle par seuil III.149. Le nombre d'électrons associés à un seuil  $s$  mesuré dans



la direction  $\Omega$  faisant un angle  $\theta$  par rapport à la polarisation du laser est donné à partir de l'équation I.47 en fonction de

$$TF(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| \tilde{f}(\omega) \right|^2 \frac{4\pi}{\omega} \frac{d\sigma_s(\Omega, E_g + \omega)}{d\Omega} e^{-i(\omega - \omega_1)\tau}, \quad (\text{VI.4})$$

la transformée de Fourier du produit du spectre en énergie  $\left| \tilde{f}(\omega) \right|^2$  d'une impulsion lumineuse par la section efficace différentielle partielle.

## VI.3.2 Méthode du calcul numérique

Un calcul atomique par la méthode combinant le calcul de matrice R et la MQDT permet de déterminer les sections efficaces différentielles par seuil sur une grille d'énergie. En modélisant la forme du spectre énergétique du laser on obtient donc un échantillonnage fini de la fonction  $\left| \tilde{f}(\omega) \right|^2 \frac{4\pi}{\omega} \frac{d\sigma_s(\Omega, E_g + \omega)}{d\Omega}$  dont on doit calculer la transformée de Fourier. Le spectre du champ  $\tilde{E}(\omega)$  limite l'extension en énergie de cette fonction à une bande restreinte de fréquence centrée en  $\omega_1$ , on utilise donc la transformation de Fourier discrète [103] afin de calculer l'interférogramme de Ramsey VI.4 par seuil mesuré dans une direction donnée.

## VI.4 Caractéristiques de l'impulsion lumineuse

### VI.4.1 Intensité de l'impulsion lumineuse

#### VI.4.1.a Ordre de grandeur de l'intensité de l'impulsion lumineuse

D'après l'article de van Leeuwen, Bajema et Jones [128], l'énergie  $E_{\text{laser}}$  d'une impulsion lumineuse utilisée dans l'expérience est de l'ordre de quelques  $\mu\text{J}$ . Avec une durée  $\tau_p = 400$  fs et un diamètre  $d$  de 1 mm, l'intensité de l'impulsion lumineuse est de l'ordre de

$$I = \frac{4E_{\text{laser}}}{\pi d^2 \tau_p} = 3,2 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}. \quad (\text{VI.5})$$

#### VI.4.1.b Pulsation de Rabi de la transition ionique $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$ de l'ion $\text{Ca}^+$

Le calcul de matrice R nécessite celui des fonctions d'onde monoélectroniques  $u_{n\ell j}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$ , on en déduit l'intégrale radiale

$$\langle r \rangle_{\text{u.a.}} = \int_{r=0}^{r=r_0} dr u_{4p_{3/2}} r u_{4s_{1/2}} = 3,77 \quad (\text{VI.6})$$

exprimée en unité atomique ce qui permet de calculer la pulsation de Rabi réduite<sup>4</sup>

$$\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}}(\text{cm}^{-1}) = \langle r \rangle_{\text{u.a.}} \times 0,587 \times 10^{-3} \sqrt{I(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})} = 2,21 \times 10^{-3} \sqrt{I(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})} \quad (\text{VI.7})$$

exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  de la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$  en fonction de l'intensité  $I$  du laser exprimée en  $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On en déduit que la pulsation de Rabi de la transition ionique dans l'expérience réalisée par van Leeuwen, Bajema et Jones est de l'ordre de

$$\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} \simeq 39,4 \text{ cm}^{-1}. \quad (\text{VI.8})$$

Nous verrons ultérieurement que l'approximation linéaire de champ faible est valable pour des pulsations de Rabi inférieures au  $\text{cm}^{-1}$ . Avec cet ordre de grandeur de la pulsation de Rabi de la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$  il semble probable que l'expérience soit réalisée dans des conditions où se manifestent des effets non-perturbatifs.

## VI.4.2 Forme du spectre énergétique

Le spectre en énergie du champ est supposé gaussien sans glissement de fréquence (voir appendice § H), de  $\Delta\omega = 40 \text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur. Si on suppose que l'expérience soit réalisée dans des conditions perturbatives, alors les résultats sont indépendants des phases spectrales, donc d'un éventuel glissement de fréquence. D'après l'équation H.6, la largeur temporelle à mi-hauteur  $\tau_L$  d'une telle impulsion gaussienne sans glissement de fréquence est

$$\tau_L \simeq 368 \text{ fs}. \quad (\text{VI.9})$$

La durée mesurée par les expérimentateurs étant de l'ordre de 400 fs, il semble que l'impulsion présente pas ou peu de glissement de fréquence, aussi prendrons nous encore une impulsion gaussienne sans glissement de fréquence lorsque nous ferons des calculs non perturbatifs en champ fort (chapitre VII).

## VI.5 Section efficace différentielle

### VI.5.1 Calcul atomique

La section efficace différentielle par seuil III.149 dépend des fonctions angulaires  $\Theta(\theta, j, j', q)$  (eq. III.148) définies pour un angle  $\theta$  entre la direction d'observation et la polarisation du laser, pour deux voies ouvertes  $j$  et  $j'$  et pour un laser de polarisation  $q$ . Afin de distinguer les voies

<sup>4</sup>C'est-à-dire celle calculée à partir du dipôle réduit, sans facteur angulaire.

ouvertes  $J = 1^\circ$  en couplage  $Q\ell$  intervenant entre les seuils 3d et 4p du calcium, on utilise la numérotation des voies  $j$  définie au chapitre IV dans le tableau IV.2 page 157. Nous allons préciser les coefficients angulaires intervenant dans la fonction  $\Theta(\theta, j, j', q)$ . Pour cela on écrit la section efficace différentielle par seuil vers le seuil  $s$  dans la direction  $\theta$  pour un laser polarisé linéairement ( $q = 0$ ) en partant de l'état  $4s14s\ ^1S_0$  sous la forme

$$\frac{d\sigma_s(\theta, E)}{d\Omega} \propto \sigma_s(E) \times [1 + \beta_s(E) * P_2(\cos \theta)] \quad (\text{VI.10})$$

où  $\sigma_s(E)$  est proportionnel à la section efficace partielle et où  $\beta_s(E)$  est le paramètre d'asymétrie caractérisant la distribution angulaire des photoélectrons pour le seuil  $s$  à l'énergie  $E$ .

Pour déterminer la section efficace différentielle en fonction des éléments de matrice réduits  $\mathcal{D}_j^{r-}$  des dipôles ICE III.125, on exprime les quantités

$$\sigma_{4s}(E) = |{}^r\mathcal{D}_1^-|^2 + |{}^r\mathcal{D}_2^-|^2 \quad (\text{VI.11})$$

et

$$\sigma_{3d}(E) = \sum_{j=3}^6 |{}^r\mathcal{D}_j^-|^2, \quad (\text{VI.12})$$

ainsi que le produit

$$\sigma_s(E) * \beta_s(E) = \sum_{i,j} [\sigma_s(E) * \beta_s(E)]_{ij} * {}^r\mathcal{D}_i^- {}^r\mathcal{D}_j^{-*} \quad (\text{VI.13})$$

pour les différents seuils, avec les matrices des coefficients angulaires données dans les tableaux VI.1 et VI.2.

Numéro de voies	1	2
1	2	0
2	0	-1

TAB. VI.1 – Matrice des coefficients angulaires  $[\sigma_{4s}(E) * \beta_{4s}(E)]_{ij}$ .

La formule III.125 déterminant le dipôle ICE permet donc à partir du calcul de matrice R et de la MQDT de calculer la section efficace différentielle résolue par seuil. Les calculs ont été réalisés en ajoutant aux 8 voies ouvertes convergeant vers les seuils  $4s_{1/2}$  et  $3d_j$  définies dans le tableau IV.2, les cinq voies fermées ( $4p_{1/2} ns$ ,  $4p_{3/2} ns$ ,  $4p_{1/2} nd_{3/2}$ ,  $4p_{3/2} nd_{3/2}$  et  $4p_{3/2} nd_{5/2}$ ) en couplage  $jj$  convergeant vers les seuils  $4p_j$ .

Sur la figure VI.4 on a représenté les sections efficaces différentielles partielles pour les seuils 4s et 3d, calculées pour des électrons mesurés parallèlement ou perpendiculairement à la

Numéro de voies	3	4	5	6	7	8
3	-1	0	0	0	0	0
4	0	$\frac{1}{5}$	$-\frac{3\sqrt{6}}{5}$	0	0	0
5	0	$-\frac{3\sqrt{6}}{5}$	$\frac{4}{5}$	0	0	0
6	0	0	0	$\frac{1}{5}$	$-\frac{3\sqrt{6}}{5}$	0
7	0	0	0	$-\frac{3\sqrt{6}}{5}$	$\frac{4}{5}$	0
8	0	0	0	0	0	-1

TAB. VI.2 – Matrice des coefficients angulaires  $[\sigma_{3d}(E) * \beta_{3d}(E)]_{ij}$ .

polarisation du laser. On en déduit les sections efficaces totales par seuil  $\sigma_s(E)$  et les paramètres d'asymétrie par seuil  $\beta_s(E)$  en fonction de l'énergie représentés respectivement sur les figures VI.5(a) et VI.5(b). Le spectre en énergie d'une impulsion gaussienne de  $40 \text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur centrée sur la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$  est représenté sur la figure VI.5(b).

### VI.5.2 Distribution angulaire

Comme le paramètre d'asymétrie  $\beta_s(E)$  détermine la forme de la distribution angulaire des photoélectrons, il varie entre -1 pour une émission perpendiculaire à la polarisation du laser et 2 pour une émission parallèle. Nous avons représenté la forme de la distribution angulaire des électrons, c'est-à-dire la quantité  $1 + \beta_s(E) * P_2(\cos \theta)$  en fonction de  $\theta$  pour différentes valeurs du paramètre  $\beta_s(E)$  sur la figure VI.6. Sur les figures VI.6(a), VI.6(b), VI.6(c) et VI.6(d) on constate que l'émission d'électrons est majoritairement parallèle à la polarisation du laser pour  $\beta_s(E) > 0$ , avec un plan nodal à  $90^\circ$  pour  $\beta_s(E) = 2$  car  $P_2(\cos \theta) = -\frac{1}{2}$  pour  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Sur la figure VI.6(e), on voit que l'émission d'électrons est isotrope pour  $\beta_s(E) = 0$ . Finalement, sur les figures VI.6(f) et VI.6(g) on remarque que l'émission d'électrons est majoritairement perpendiculaire à la polarisation du laser pour  $\beta_s(E) < 0$ , avec un plan nodal à  $0^\circ$  pour  $\beta_s(E) = -1$  car  $P_2(\cos \theta) = 1$  pour  $\theta = 0$ .

### VI.5.3 Comparaison avec les résultats de Lange *et al.* [85]

L'excitation ICE de la série de Rydberg  $4p_{3/2}ns$   $J=1$  a été réalisée expérimentalement avec un laser de faible largeur spectrale par Lange *et al.* [85]. Elle a permis de mesurer les sections efficaces différentielles partielles et les paramètres d'asymétrie  $\beta_s(E)$  pour les seuils  $4s$  et  $3d_j$ . Dans l'article [85], Lange *et al.* comparaient les valeurs obtenues expérimentalement avec celles

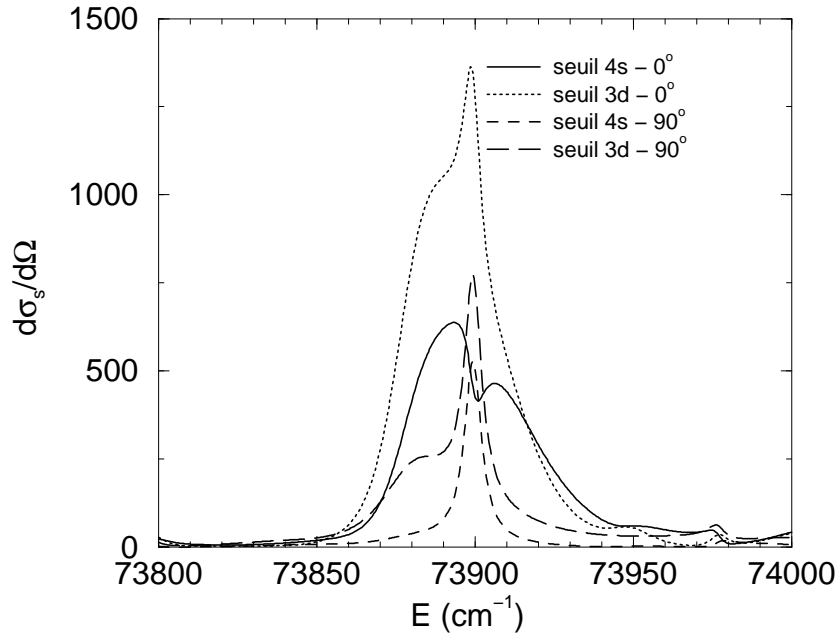


FIG. VI.4 – Sections efficaces différentielles partielles pour un processus d'excitation du cœur isolé de l'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$  du calcium par un laser résonnant avec la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ , calculées à  $0^\circ$  et  $90^\circ$  pour les seuils 4s et 3d.

calculées à partir des paramètres MQDT calculés par Kim et Greene [77] par la méthode de matrice R en couplage  $LS$  suivie d'une transformation de repère  $LS - jj$  pour tenir compte de la structure fine des seuils ioniques. Les résultats que nous avons obtenus par le calcul de matrice R en couplage  $jj$ , c'est-à-dire en prenant en compte explicitement le couplage de structure fine dans le volume de réaction, sont très voisins de ceux obtenus par Kim et Greene. Les résultats obtenus par Lange *et al.* montrent que les valeurs expérimentales des variations avec l'énergie des paramètres d'asymétrie  $\beta_{4s}(E)$  et  $\beta_{3d}(E)$  présentent des variations moins prononcées que celles obtenues théoriquement. En particulier, au voisinage de la résonance le paramètre  $\beta_{4s}(E)$  obtenu expérimentalement avoisine 1 alors qu'il avoisine 0 pour le calcul théorique. Les paramètres  $\beta_{3d}(E)$  obtenus expérimentalement et théoriquement sont quasiment identiques à l'énergie de la résonance. Il en résulte que l'on peut s'attendre à ce que les calculs théoriques réalisés à partir de ces paramètres atomiques surestiment les effets sur le rapport de branchement du seuil 4s à  $90^\circ$ .

## VI.6 Interférogramme de Ramsey

Les interférogrammes de Ramsey mesurés dans l'expérience de van Leuween, Bajema et Jones sont ceux associés au nombre total d'électrons émis dans une direction donnée laissant

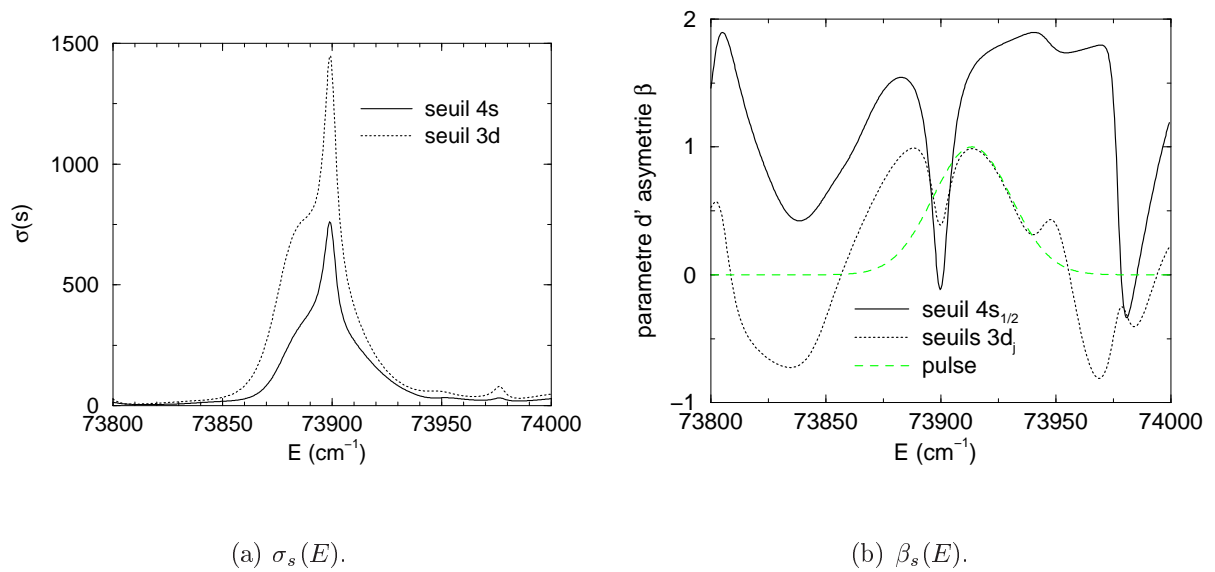


FIG. VI.5 – Sections efficaces partielles  $\sigma_s(E)$  et paramètres d'asymétrie  $\beta_s(E)$  pour les seuils 4s et 3d, pour l'excitation à partir du niveau 4s14s.

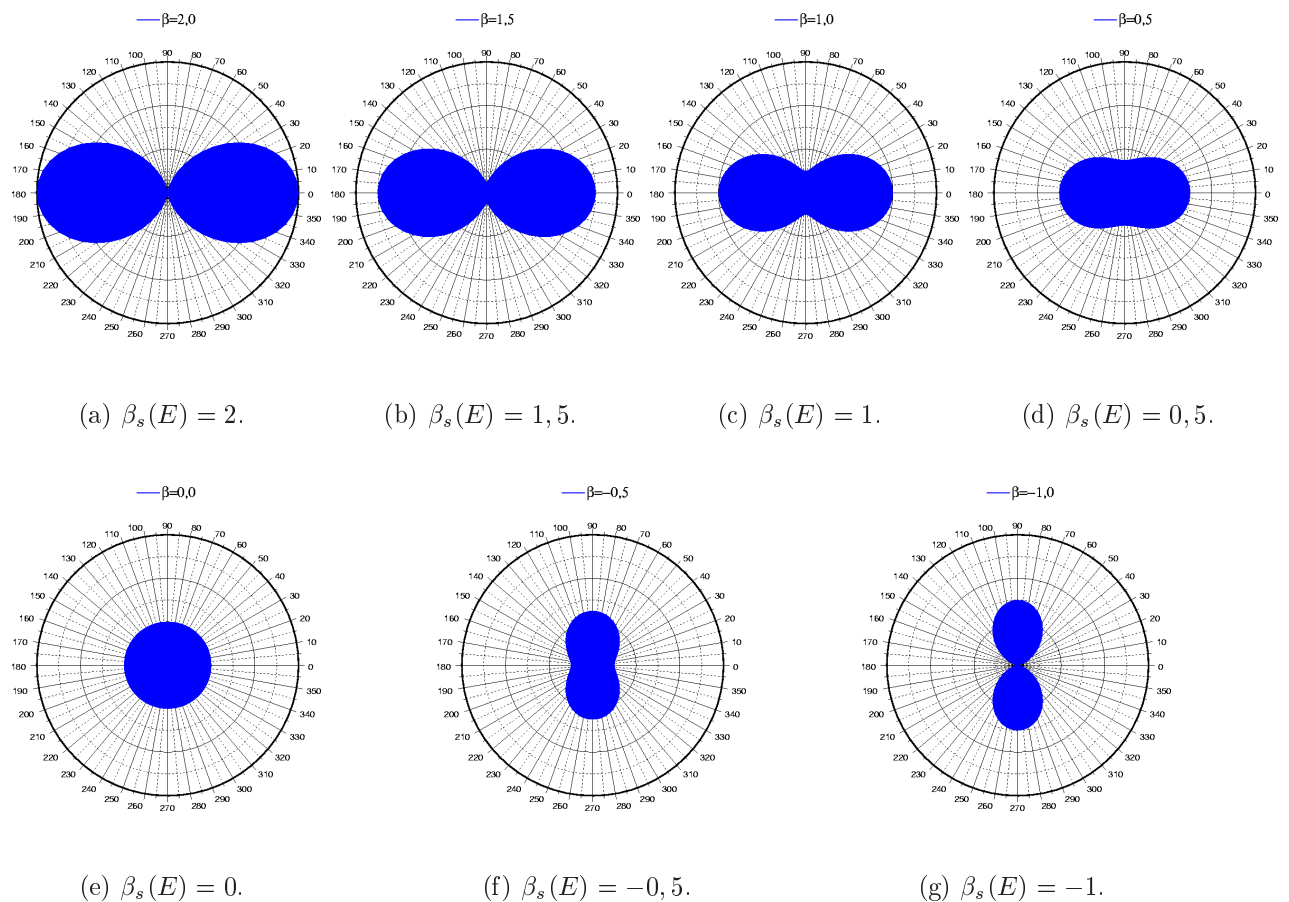


FIG. VI.6 – Distribution angulaire pour plusieurs valeurs de  $\beta_s(E)$ .

un cœur ionique dans un état donné. A partir des sections efficaces différentielles par seuil calculées par la combinaison de la méthode de matrice R et de la MQDT nous avons calculé les interférogrammes théoriques correspondant à ces mesures pour l'excitation du paquet d'onde en partant de l'état de Rydberg  $4s14s\ ^1S_0$  du calcium, les résultats correspondants sont présentés dans la section 5.1 de l'article joint.

## VI.6.1 Comparaison avec les résultats de van Leuween, Bajema et Jones

### VI.6.1.a Enveloppe des figures d'interférence

La figure 2 page 305 donne les sections efficaces différentielles mesurées parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation du laser, le spectre gaussien d'une impulsion laser, ainsi que le produit de la section efficace par le spectre du laser, c'est-à-dire l'excitation du paquet d'onde. L'enveloppe des interférogrammes est représentée sur la figure 3 page 306, elle reproduit pour l'essentiel le comportement mesuré par les expérimentateurs et représenté sur la figure VI.1 page 252. En particulier l'interférogramme expérimental associé au seuil  $4s$  et mesuré à  $0^\circ$  présente un minimum dans l'amplitude des oscillations au voisinage de  $\tau_{\min} \simeq 1,2$  ps. On retrouve ce minimum par les calculs théoriques au voisinage de  $\tau_{\min} \simeq 1,0$  ps. Pour les autres interférogrammes mesurés ou calculés, l'amplitude des oscillations est au contraire toujours décroissante.

### VI.6.1.b Différences de phase entre les oscillations rapides des interférogrammes

La différence de phase entre l'oscillation rapide de l'interférogramme associé au seuil  $4s$  et celle présente dans l'interférogramme associé aux seuils  $3d_j$  pour la mesure réalisée soit à  $0^\circ$  soit à  $90^\circ$  est représentée sur la figure 4.a page 307 qui est en bon accord avec la figure VI.2 page 253. La différence de phase à  $90^\circ$  est quasiment indépendante du retard  $\tau$  alors que la différence de phase à  $0^\circ$  présente une variation lente quasi-linéaire avant  $\tau_{\min}$  puis une variation rapide voisine de  $\pi$  au voisinage de  $\tau_{\min}$ .

### VI.6.1.c Rapports de branchement résolus angulairement

Les rapports de branchement associés au seuil  $4s$  et mesurés dans une direction donnée ( $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) en fonction du retard  $\tau$  se calculent facilement à partir des résultats précédents. Ils sont représentés sur la figure 4.b page 307. On en déduit les variations pic à pic des rapports de

branchement calculés relativement à ceux qui seraient obtenus avec une seule impulsion laser. Comme pour la figure VI.3, on réalise ce calcul pic à pic soit en prenant en compte la phase des oscillations rapides soit en n'en tenant pas compte afin de visualiser l'influence de cette différence de phase sur les possibilités de contrôle. Les résultats sont représentés sur la figure VI.7.

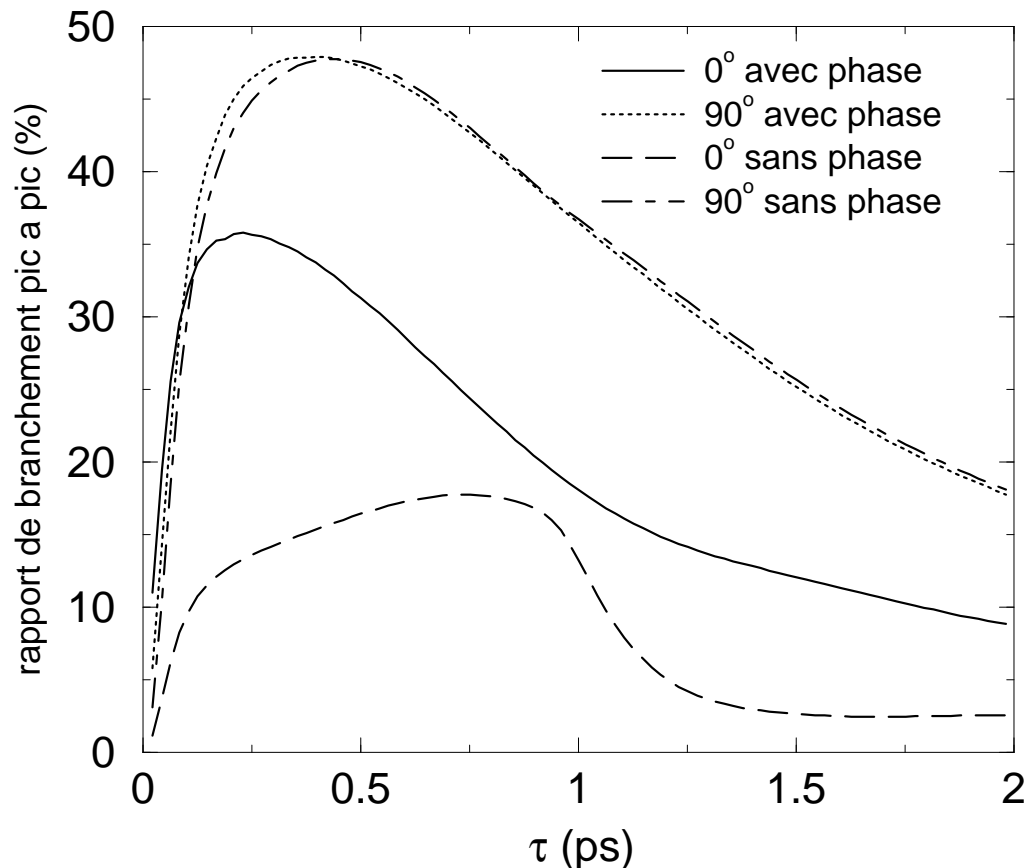


FIG. VI.7 – Variation pic à pic du rapport de branchement des électrons rapides résolu angulairement mesurée relativement aux rapports de branchement obtenus dans la même direction avec une seule impulsion laser, pour  $\alpha = 0,97$  et en moyennant le retard  $\tau$  sur un vingtième de période optique.

Comme l'échelle caractéristique de variation du contraste des oscillations en fonction du retard  $\tau$  est de l'ordre de la picoseconde, lorsque l'on prend des impulsions laser identiques ( $\alpha = 1$ ) pour les petites valeurs de  $\tau$  on a  $TF(\tau) \simeq TF(0)$ , les rapports de branchement calculés varient quasiment entre 0 et 1 entre l'instant où  $\cos(\omega_1\tau + \Phi_{TF}(\tau))$  vaut -1 pour les seuils  $3d_j$  et celui où il vaut -1 pour le seuil  $4s$ . Il en résulte que la grande variation pic à pic obtenue numériquement pour les petites valeurs du retard  $\tau$  dépend de façon critique à la fois de la précision sur le retard  $\tau$  et du fait que les impulsions laser soient identiques ( $\alpha = 1$ ). La moindre dissymétrie entre les impulsions ou une faible variation du retard  $\tau$  vu par les



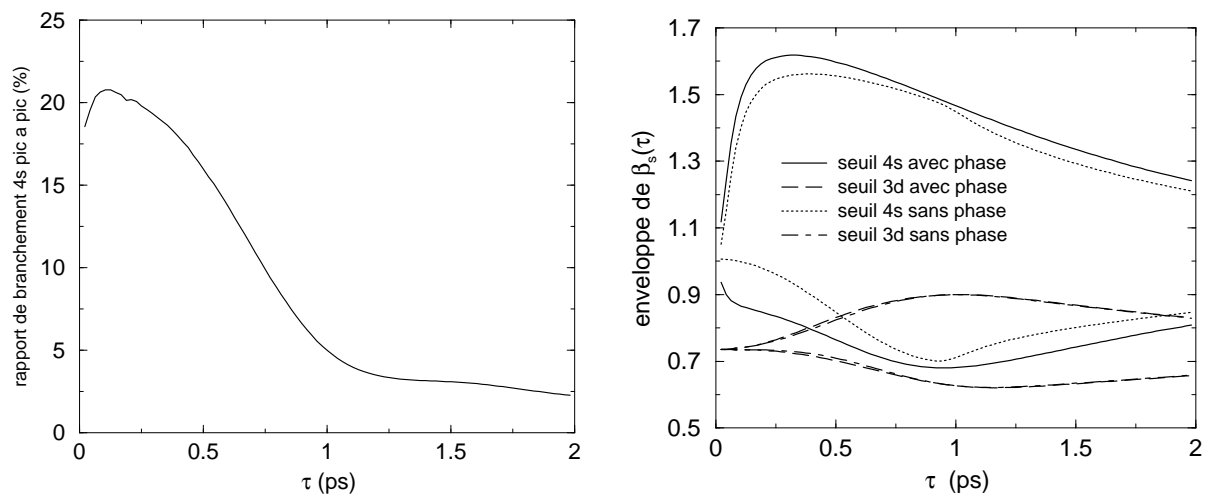
différents atomes dans la zone de réaction provoque un fort amoindrissement de cette variation pic à pic des rapports de branchement pour les petites valeurs de  $\tau$ . Aussi avons nous représenté sur la figure VI.7 les rapports de branchement mesurés relativement à ceux obtenus dans la même direction avec une seule impulsion laser (40 % à  $0^\circ$  et 31,2 % à  $90^\circ$ ) pour  $\alpha = 0,97$ , en moyennant le retard  $\tau$  sur un vingtième de période optique.

Comme pour les résultats expérimentaux on constate qu'à  $0^\circ$  la variation avec le retard  $\tau$  de la différence de phase entre les oscillations à la période optique du nombre d'électrons associés aux seuils  $4s$  et  $3d_j$  contribue de façon significative au contrôle alors qu'à  $90^\circ$  elle n'a quasiment aucune influence. Les résultats théoriques surestiment beaucoup les variations pic à pic des rapports de branchement mesurés à  $90^\circ$  : ils représentent presque 50 % du rapport de branchement avec une seule impulsion alors que ceux ci ne représentent au plus que 5 % dans l'expérience. Cette forte différence peut s'expliquer à partir de la comparaison des calculs atomiques et des résultats expérimentaux [85] de Lange *et al.* : nous avons vu dans la section VI.5.3 que les paramètres d'asymétrie  $\beta_s(E)$  calculés étaient sensiblement différents de ceux mesurés par Lange *et al.* et qu'à  $90^\circ$  cette différence doit favoriser le rapport de branchement associé au seuil  $4s$ . De plus nous avons modélisé le spectre d'une impulsion laser par une forme gaussienne de  $40 \text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur centrée sur la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$ , il en résulte que le rapport de branchement associé au seuil  $4s$  lorsqu'il y a une seule impulsion est de 40 % à  $0^\circ$  (contre 47 % mesuré par van Leuween, Bajema et Jones) et de 31,2 % à  $90^\circ$ . Comme ces rapports de branchement à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  dépendent de la forme du spectre de l'impulsion et que l'on représente les rapports de branchement pic à pic relativement à ces rapports de branchement, les différences entre les spectres réels et modélisés d'une impulsion laser peuvent conduire à sous-estimer le rapport de branchement à  $90^\circ$  associé à une seule impulsion dans les calculs théoriques et donc à sur-estimer les rapports de branchement pic à pic à  $90^\circ$  sur la figure VI.7.

#### VI.6.1.d Rapports de branchement total et paramètres d'asymétrie

A partir des résultats théoriques on peut regarder la variation pic à pic du rapport de branchement associé au seuil  $4s$ , intégré sur toutes les directions d'émission du photoélectron, relativement à celui qui serait mesuré avec une seule impulsion (36,6 %). On constate sur la figure VI.8(a) que l'interférence entre les paquets d'onde créés par les deux impulsions cohérentes permet une variation relative de 20 % du rapport de branchement du seuil  $4s$ , c'est-à-dire une

variation absolue du rapport de branchement d'un peu plus de 7 %. Le contrôle par le retard  $\tau$  de l'état ionique du cœur  $\text{Ca}^+$  après émission du photoélectron semble donc limité.



(a) rapport de branchement.

(b) paramètre d'asymétrie.

FIG. VI.8 – (a) Variation pic à pic du rapport de branchement total associé au seuil 4s relativement à celui qui serait mesuré avec une seule impulsion. (b) Enveloppe des oscillations des paramètres d'asymétrie  $\beta_s(\tau)$  pour les seuils 4s et 3d en tenant compte ou non de la différence de phase des oscillations rapides.

Afin d'étudier les possibilités de contrôle des distributions angulaires on peut regarder l'évolution en fonction de  $\tau$  des paramètres d'asymétrie par seuil  $\beta_s(\tau)$ . Par analogie avec la formule VI.10, ces paramètres d'asymétrie caractérisent la distribution angulaire  $\propto [1 + \beta_s(\tau) * P_2(\cos \theta)]$  du nombre d'électrons associés à un seuil  $s$  pour une valeur du retard  $\tau$ . Les oscillations de  $\beta_s(\tau)$  sont non-sinusoidales et restent en phase avec celles des autres seuils pour toutes les valeurs de  $\tau$ , aussi avons nous seulement représenté les enveloppes de ces oscillations sur la figure VI.8(b). La différence de phase entre les oscillations rapides du nombre d'électrons associés au seuil 4s mesuré à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  varie en fonction de  $\tau$ , il en résulte une plus grande variation du paramètre d'asymétrie  $\beta_{4s}(\tau)$  lorsque l'on tient compte de cette différence de phase alors que la variation du paramètre d'asymétrie  $\beta_{3d}(\tau)$  est indépendante de la prise en compte de la différence de phase des oscillations rapides à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . Le paramètre d'asymétrie  $\beta_{3d}(\tau)$  varie entre 0,6 et 0,9 alors que  $\beta_{4s}(\tau)$  varie entre 0,7 et 1,6. Malgré la variation de presque une unité du paramètre  $\beta_{4s}(\tau)$ , les diagrammes VI.6(d), VI.6(c) et VI.6(b) montrent que les électrons restent principalement éjectés dans la direction parallèle à la polarisation du laser, c'est-à-dire que la distribution angulaire des photoélectrons varie peu avec  $\tau$ .

### VI.6.1.e Sensibilité des résultats aux caractéristiques du laser

Afin de vérifier la stabilité des résultats obtenus théoriquement en fonction du spectre énergétique de l'impulsion laser nous avons représenté sur la figure VI.9.a l'enveloppe du signal d'électrons rapides à  $0^\circ$  pour différentes formes<sup>5</sup> du spectre de l'impulsion laser. On constate que la position et la profondeur du minimum sont sensibles à la forme du spectre de l'impulsion laser, en particulier le minimum est beaucoup moins prononcé pour la sécante hyperbolique que pour le spectre gaussien alors que ce sont des spectres relativement proches, excepté sur les ailes où la sécante hyperbolique décroît moins rapidement que la gaussienne. Sur les figures VI.9.b

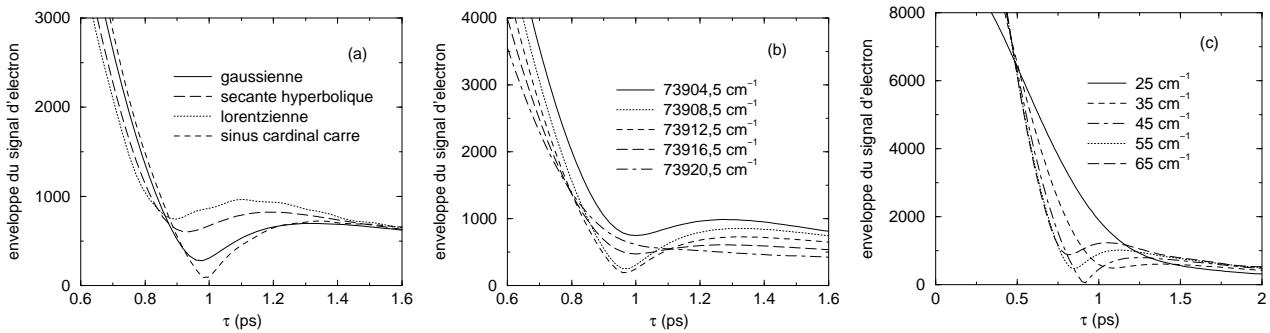


FIG. VI.9 – Enveloppe du signal d'électrons rapides obtenu par excitation du niveau  $4s14s$  et observé à  $0^\circ$  pour différentes formes du spectre de l'impulsion laser (a), pour différentes énergies centrales d'excitation (b) et pour différentes largeurs à mi-hauteur (c). Les figures (b) et (c) correspondent à une impulsion gaussienne.

et VI.9.c nous avons représenté la même quantité pour plusieurs valeurs de l'énergie moyenne d'excitation  $E_g + \omega_1$  voisine de l'énergie de résonance à  $73\,913,5\text{ cm}^{-1}$  et pour plusieurs largeurs à mi-hauteur  $\Delta\omega$  de l'impulsion laser. On constate la sensibilité de la position et de la profondeur du minimum par rapport à ces paramètres. En conclusion le spectre énergétique du laser a une influence importante sur les caractéristiques du signal mesuré et sa modélisation par une forme approximative ne permet pas d'obtenir une description quantitative des résultats expérimentaux même si elle permet de reproduire leurs caractéristiques essentielles.

On peut aussi étudier l'influence de la résolution angulaire du système de détection des électrons : comme les électrons passent par un trou sélectionnant leur direction d'émission, on collecte les électrons émis dans un certain angle solide autour de la direction parallèle ou perpendiculaire à la direction de la polarisation du laser. On peut caractériser cette résolution angulaire de la détection par l'angle d'ouverture du cône dont le sommet est la zone d'interaction et dont la base est constituée par les bords du trou. La géométrie du processus de détection est

<sup>5</sup>Le spectre en sinus cardinal élevé au carré correspond à une impulsion temporelle en créneaux.

décrite dans l'article [129], elle conduit à un angle d'ouverture de  $20^\circ$ , aussi avons nous étudié la variation en fonction de cet angle d'ouverture de la position du minimum dans l'enveloppe des oscillations correspondant aux électrons rapides mesurés à  $0^\circ$ . La figure VI.10 montre que la position du minimum se déplace un peu vers les grandes valeurs de  $\tau$  lorsque l'on augmente l'ouverture angulaire ce qui améliore très légèrement l'accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins ce déplacement n'est pas suffisant pour retrouver la position expérimentalement mesurée du minimum à  $\tau_{\min} = 1,2$  ps.

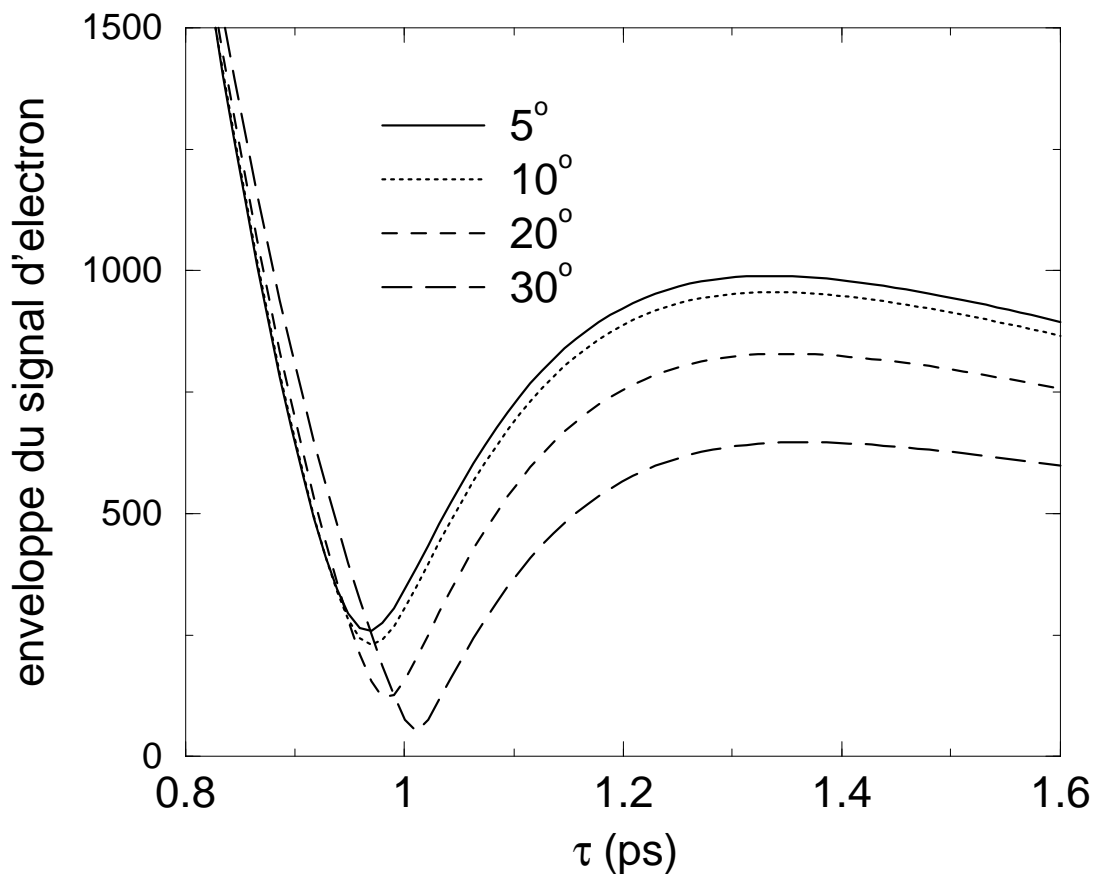


FIG. VI.10 – Enveloppe du signal d'électrons rapides obtenu par excitation du niveau  $4s14s$  et observé à  $0^\circ$  pour différentes valeurs de l'angle d'ouverture du système de détection des électrons.

### VI.6.2 Excitation de deux résonances $4p_{1/2}ns$

La situation envisagée dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones correspond à l'excitation de plusieurs résonances non isolées correspondant à des états autoionisants appartenant à des séries de Rydberg différentes. Sans outil d'analyse plus poussé (voir chapitre VII), il n'est pas possible d'extraire de la résonance complexe représentée sur la figure 2.a de l'article

joint la contribution des différents états autoionisants, ni de relier la position du minimum  $\tau_{\min} \simeq 1$  ps à un intervalle d'énergie caractéristique dans le spectre de photoionisation.

Nous nous sommes intéressés à une autre situation correspondant à l'excitation de deux résonances isolées appartenant à une même série de Rydberg. Afin de rester dans des conditions proches de celles de l'expérience réalisée par van Leeuwen, Bajema et Jones nous avons cherché dans le calcium une zone d'énergie telle que l'on puisse trouver deux résonances isolées correspondant à une même série de Rydberg et apparaissant dans les  $40 \text{ cm}^{-1}$  de largeur spectrale du laser. Les seules résonances de la série  $4p_{1/2}ns$  qui satisfont ces conditions, sans être perturbées par des résonances de la série  $4p_{3/2}ns$ , sont les résonances  $4p_{1/2}20s$  et  $4p_{1/2}21s$ . Partant de l'état  $4s20s^1S_0$  on a alors choisi la pulsation du laser de façon à ce que l'excitation à  $0^\circ$  vers le seuil  $3d$  soit identique pour les deux résonances. Les résultats sont présentés dans la section § 5.2 de l'article joint. En particulier la figure 6 page 309 montre l'enveloppe des oscillations à la fréquence optique du nombre d'électrons rapides et lents détectés à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . La modulation du contraste des interférences à une période voisine de la période de Kepler<sup>6</sup>  $\tau_K = 0,91$  ps correspond aux battements entre les interférences associées à chacune des deux résonances fines excitées par les impulsions laser. Comme les résonances sont très fines leur durée de vie est bien supérieure à la période de Kepler et l'on peut voir de nombreux battements. Les rapports de branchement résolus angulairement sont représentés sur la figure 7 page 310. La différence de phase entre les oscillations à la période optique du nombre d'électrons lents et rapides détectés soit à  $0^\circ$ , soit à  $90^\circ$ , est représentée sur la figure VI.11.a. Contrairement à ce qui se passait dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones, les oscillations à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  ne sont jamais en opposition de phase ce qui est a priori moins favorable pour le contrôle des distributions angulaires.

La figure VI.11.b représente la variation en fonction de  $\tau$  du rapport de branchement total du seuil  $4s$  (c'est-à-dire pour des électrons non résolus angulairement). En comparant à la figure VI.8(a) on constate que pour les petits retards on peut contrôler jusqu'à 30 % de ce rapport de branchement ce qui est mieux que dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones. La figure VI.11.c représente l'enveloppe en fonction de  $\tau$  des oscillations des paramètres d'asymétrie par seuil  $\beta_{4s}(\tau)$  et  $\beta_{3d}(\tau)$  en tenant compte ou non de la différence de phase entre les oscillations à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . Ces résultats prennent en compte une moyenne du retard  $\tau$  sur un vingtième de période optique. Le paramètre d'asymétrie  $\beta_{3d}(\tau)$  varie entre 0,2 et 0,4 alors que  $\beta_{4s}(\tau)$  varie entre 0,15 et 0,9. Les diagrammes VI.6(e), VI.6(d) et VI.6(c) montrent que les électrons lents

<sup>6</sup>Il s'agit de la période de Kepler pour un paquet d'onde  $4p_{1/2}ns$  avec  $n = 20$  et  $21$ .

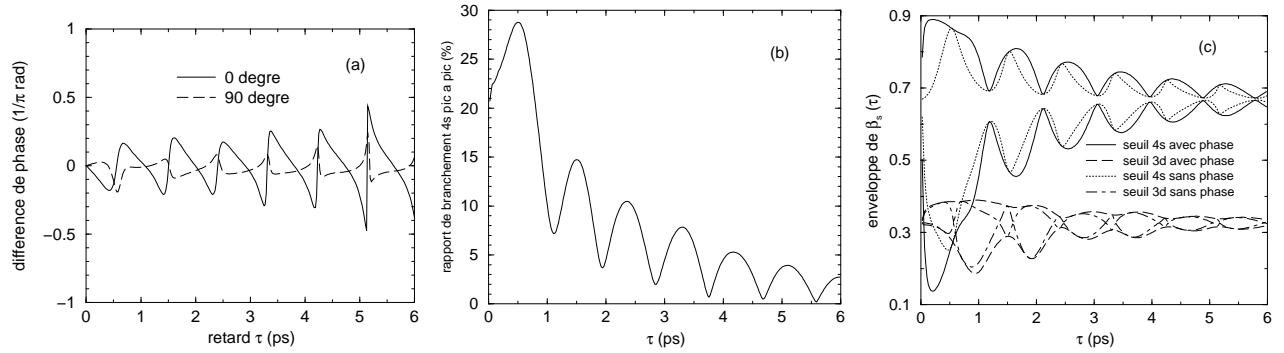


FIG. VI.11 – (a) Différence de phase entre les oscillations à la période optique du nombre d'électrons lents et rapides détectés à  $0^\circ$  ou à  $90^\circ$ , créés par excitation du niveau 4s20s. (b) Variation pic à pic du rapport de branchement total associé au seuil 4s relativement à celui qui serait mesuré avec une seule impulsion. (c) Enveloppe des oscillations des paramètres d'asymétrie  $\beta_s(\tau)$  pour les seuils 4s et 3d en tenant compte ou non de la différence de phase des oscillations rapides.

restent principalement éjectés dans la direction parallèle à la polarisation du laser alors que la distribution angulaire les électrons rapides peut devenir quasiment isotrope pour  $\beta_{4s}(\tau) = 0, 15$ . En comparant à la figure VI.8(b) on constate que malgré une moindre variation du paramètre d'asymétrie  $\beta_{4s}(\tau)$  en amplitude il peut en résulter un contrôle plus efficace de la distribution angulaire que dans l'expérience de van Leuween, Bajema et Jones.

## VI.7 Flux radial d'électrons à une distance $r_o$ donnée

Le signal mesuré en fonction du *retard*  $\tau$  dans une expérience de Ramsey optique telle que celle réalisée par van Leuween, Bajema et Jones correspond au nombre total d'électrons d'énergie cinétique donnée, émis dans une direction donnée, c'est-à-dire au flux d'électrons par seuil dans cette direction intégré sur le temps. Afin d'étudier le comportement *temporel* du paquet d'onde on peut calculer la dépendance temporelle de ce flux radial d'électrons mesuré à une distance  $r_o$  donnée.

### VI.7.1 Introduction

Nous allons détailler la méthode de calcul du flux radial d'électrons présentée dans la section § 3.4 de l'article joint. Elle est similaire à l'étude au moyen de techniques MQDT dépendant du temps du flux d'électrons dans un paquet d'onde autoionisant créé par excitation à partir d'un état profond dans des *conditions de champ faible* réalisée par Robicheaux et Hill [106],

Texier et Jungen [124] et par Texier et Robicheaux [125]. Les calculs effectués par Robicheaux et Hill concernaient l'excitation d'un paquet d'onde centré sur les états de Rydberg  $5d_{5/2}n\ell$  du baryum, avec  $n \simeq 50$ , excités à partir des états profonds  $6s^2\ ^1S_0$  et  $6p^2\ ^3P_0$ . L'excitation par une impulsion laser de courte durée (2,4 ps) permet d'exciter un grand nombre d'états de Rydberg ( $\tau_K = 19$  ps). Les résultats obtenus s'interprètent donc bien en terme semi-classique : l'électron excité se déplace sur une orbite de Rydberg et toutes les périodes de Kepler il entre en collision avec le cœur ionique. Durant cette collision il peut soit rester dans la même voie fermée, soit être diffusé dans une autre voie fermée de période de Kepler différente ou non, soit être diffusé dans une voie ouverte, l'atome est alors ionisé. Le flux temporel mesuré dans une voie ouverte fait donc apparaître des pics de flux correspondant aux différentes collisions avec le cœur. Si les premiers pics sont bien résolus à courte distance, la dispersion provoque rapidement le recouvrement des pics suivants ainsi que des interférences entre eux. Robicheaux et Hill ont montré qu'en plaçant le détecteur à une distance appropriée il est possible d'isoler les pics correspondant à l'émission dans les voies ouvertes d'électrons ayant au préalable subi un nombre déterminé d'oscillations dans les voies fermées. Pour cela ils utilisent la compétition entre deux effets conduisant à la dispersion du paquet d'onde : la portion du paquet d'onde constituant le pic que l'on désire observer fait intervenir des états d'énergie différente. Dans les voies fermées, la partie de la portion de paquet d'onde constituant ce pic et correspondant aux états de Rydberg d'énergie la plus élevée a une période de Kepler plus grande que celle de la partie correspondant aux états de Rydberg d'énergie la plus basse. La dernière collision avec le cœur induisant une diffusion voies fermées-voies ouvertes, et donc l'ionisation, se produit plus tardivement. Une fois éjectée dans les continous, cette partie du paquet d'onde possédant l'énergie la plus élevée a la plus grande vitesse de propagation. Lorsqu'elle rejoint la partie la plus lente, l'extension spatiale du pic de flux est minimale ce qui permet de distinguer ce pic des autres pics. La compétition de ces deux effets de dispersion a été appelée « crestring wave packets » par Robicheaux et Hill.

Texier et Robicheaux [125] ont étudié l'évolution en fonction du temps  $t$  du flux d'électrons créé par deux impulsions décalées d'un retard  $\tau$  et agissant sur un état profond, soit du dihydrogène, soit du magnésium. L'excitation par absorption d'un photon conduit le système dans une zone d'énergie où les continous présentent des résonances. Les flux sont calculés à des distances relativement courtes ( $r_0 = 1000$  u.a.) pour un retard  $\tau$  voisin de la période de Kepler des états de Rydberg autoionisants. À cette distance le flux créé par une seule impulsion présente une série de pics correspondant en terme semi-classique aux diffusions voies

fermées-voies ouvertes du paquet d'onde se produisant toutes les périodes de Kepler lorsque l'électron dans une voie fermée entre en collision avec le cœur ionique. La seconde impulsion laser étant décalée d'une période de Kepler, le pic de flux créé par la seconde impulsion laser et correspondant à  $n$  périodes de Kepler interfère avec celui créé par la première impulsion et ayant effectué  $n+1$  périodes de Kepler. Le premier pic de flux observé correspond à l'ionisation directe créé par la première impulsion, il est donc indépendant du retard  $\tau$ . Le second pic correspond à l'interférence entre le pic d'ionisation directe due à la seconde impulsion et le pic d'ionisation du paquet d'onde créé par la première impulsion et ayant effectué un aller-retour dans les voies fermées. La probabilité de détection d'un électron dans ce pic oscille alors en fonction du retard  $\tau$  à la période optique. La phase des oscillations est déterminée par celle de l'élément de matrice  $\mathcal{S}_{ik}$  de la matrice de diffusion  $\mathcal{S}$  à courte portée entre la voie fermée  $i$  et la voie ouverte  $k$  ainsi que par la différence de phase du dipôle d'ionisation directe  $D_k^-$  avec le dipôle d'excitation de la voie fermée  $D_i^-$ . Les pics suivants correspondent à l'interférence du pic créé par la seconde impulsion laser et associé à  $n \geq 1$  périodes de Kepler avec celui créé par la première impulsion et ayant effectué  $n+1$  allers-retours dans les voies fermées. La probabilité de détection d'un électron dans chacun de ces pics oscille à la période optique en fonction de  $\tau$ , la phase de ces oscillations est la même pour tous les pics et elle est déterminée par la phase de l'élément de matrice  $\mathcal{S}_{ii}$  correspondant à la collision entre voies fermées. L'étude bi-dimensionnelle du flux en fonction des variables  $t$  et  $\tau$  devrait donc permettre de déterminer expérimentalement les phases de la matrice  $\mathcal{S}$  et des dipôles.

Les situations envisagées dans ce mémoire correspondent à l'excitation ICE de paquets d'onde autoionisants dans le calcium faisant intervenir des états de Rydberg de nombre quantique principal voisin de  $n=14$  et de  $n=20$  pour lesquels la période de Kepler est beaucoup plus proche de la durée des impulsions laser qu'elle ne l'était dans les calculs de Robicheaux et Hill. De plus dans le processus d'excitation ICE utilisé pour créer le paquet d'onde autoionisant il n'y a pas d'excitation directe des voies ouvertes et le terme de recouvrement des fonctions d'onde des états de Rydberg limite les états constituant le paquet d'onde à un nombre restreint d'états autoionisants. Nous verrons comment ces caractéristiques modifient les résultats attendus sur la mesure du flux à une distance donnée.



## VI.7.2 Calcul du flux radial d'électrons

### VI.7.2.a Expression du flux radial instantané

En notant  $\vec{\mathbf{R}}$  et  $\vec{\mathbf{P}}$  les opérateurs de position et d'impulsion du photoélectron, l'opérateur de flux d'électrons au point  $\vec{r}_o$  s'écrit [94] :

$$\vec{\mathbf{J}}(\vec{r}_o) = \frac{1}{2} \left( \vec{\mathbf{P}} \cdot \delta(\vec{\mathbf{R}} - \vec{r}_o) + \delta(\vec{\mathbf{R}} - \vec{r}_o) \cdot \vec{\mathbf{P}} \right). \quad (\text{VI.14})$$

L'opérateur de flux radial au point  $\vec{r}_o$  s'en déduit simplement :

$$\mathbf{J}_r(\vec{r}_o) = \vec{\mathbf{J}}(\vec{r}_o) \cdot \frac{\vec{r}_o}{r_o} = \frac{1}{2i} \left( \frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_o) + \delta(r - r_o) \frac{\partial}{\partial r} \right) \otimes \mathbf{P}(\theta, \varphi). \quad (\text{VI.15})$$

Dans cette équation, seules les coordonnées angulaires du photoélectron ont été indiquées explicitement dans l'expression de l'opérateur  $\mathbf{P}(\theta, \varphi) = |\theta, \varphi\rangle \langle \theta, \varphi|$ . Il est sous-entendu que l'opérateur agit sur l'espace des fonctions des variables angulaires et de spin du photoélectron ainsi que sur les variables du cœur ionique. Il faut donc sommer de façon incohérente sur tous les degrés de liberté non-mesurés associés au cœur ionique et au spin du photoélectron.

En utilisant l'équation

$$\langle \Omega, r | F(E) \rangle = \sum_{j=1}^N \Phi_j(\Omega) \times \frac{F_{j,E}(r)}{r} \quad (\text{VI.16})$$

donnant le développement de  $|F(E)\rangle$  sur les  $N = N_o + N_c$  voies, on obtient simplement les éléments de matrice

$$\langle F(E') | \mathbf{J}_r(\vec{r}_o) | F(E) \rangle = \frac{1}{2i r_o^2} \sum_{j,j'} \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle W [F_{j',E'}^*(r); F_{j,E}(r)] \Big|_{r=r_o} \quad (\text{VI.17})$$

de l'opérateur  $\mathbf{J}_r(\vec{r}_o)$  de flux radial calculés entre  $\langle F(E') |$  et  $|F(E)\rangle$ , en fonction du wronskien des fonctions  $F_{j',E'}^*$  et  $F_{j,E}$ .

Le comportement exponentiellement décroissant dans les voies fermées de  $|F(E)\rangle$  permet de ne conserver dans l'expression précédente que les voies  $j$  et  $j'$  ouvertes ( $j, j' \in \{o\}$ ) lorsque l'on mesure le flux à une distance supérieure à l'extension spatiale des états de Rydberg mis en jeu. Le comportement asymptotique VI.3 de  $|F(E)\rangle$  dans les voies ouvertes obtenu par la MQDT dépendant du temps conduit alors à l'équation

$$\langle F(E') | \mathbf{J}_r(\vec{r}_o) | F(E) \rangle \simeq \frac{\pi^2}{i r_o^2} \sum_{j,j' \in \{o\}} D_{j',E'}^{-*} D_{j,E}^- \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle W [f_{j',E'}^-(r); f_{j,E}^+(r)] \Big|_{r=r_o} \quad (\text{VI.18})$$

faisant intervenir le wronskien  $W [f_{j',E'}^-(r); f_{j,E}^+(r)]$  des fonctions de Coulomb.

Comme le terme de phase coulombienne  $-\frac{\ell_j \pi}{2} + \arg \left[ \Gamma(\ell_j + 1 - \frac{i}{k_j(E)}) \right]$  à été inséré dans la définition de  $D_{j,E}^-$ , le comportement asymptotique des fonctions de Coulomb est

$$f_{j,E}^+(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi k_j(E)}} \exp \left[ i \left( k_j(E) r + \frac{1}{k_j(E)} \ln(2k_j(E) r) \right) \right] \quad (\text{VI.19})$$

avec le nombre d'onde

$$k_j(E) = \sqrt{2(E - I_j)} \quad (\text{VI.20})$$

de l'électron dans la voie  $j$  correspondant à un seuil d'énergie noté  $I_j$ .

En utilisant ce comportement asymptotique et en ne conservant que le terme dominant, on peut réécrire le wronskien sous la forme

$$W [f_{j',E'}^-(r); f_{j,E}^+(r)]|_{r=r_o} \simeq i (k_{j'}(E') + k_j(E)) f_{j',E'}^-(r_o) f_{j,E}^+(r_o). \quad (\text{VI.21})$$

En utilisant le fait que l'opérateur  $\mathbf{P}(\theta, \varphi)$  ne couple deux fonctions de voie  $|\Phi_j\rangle$  et  $|\Phi_{j'}\rangle$  que si elles sont associées au même coeur ionique, on a alors les éléments de matrice

$$\begin{aligned} \langle F(E') | \mathbf{J}_r(\vec{r}_o) | F(E) \rangle &\simeq \frac{\pi}{r_o^2} \sum_{j,j' \in \{o\}} \beta_j(E, E') D_{j',E'}^{-*} D_{j,E}^- \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle \\ &\quad \times \tilde{f}_\infty^+(j, E, r_o) \tilde{f}_\infty^{+*}(j', E', r_o) \end{aligned} \quad (\text{VI.22})$$

de l'opérateur flux radial, avec les notations

$$\tilde{f}_\infty^+(j, E, r) = \exp \left[ i \left( k_j(E) r + \frac{1}{k_j(E)} \ln(2k_j(E) r) \right) \right] \quad (\text{VI.23})$$

et

$$\beta_j(E, E') = \frac{k_j(E) + k_j(E')}{\sqrt{k_j(E)k_j(E')}}. \quad (\text{VI.24})$$

Dans le cas où les énergies présentes dans le paquet d'onde I.39 créé par le pulse laser sont loin des seuils d'ionisation  $I_j$  des voies ouvertes, on peut négliger la variation du nombre d'onde  $k_j(E)$  avec l'énergie dans l'amplitude (on conserve la dépendance en énergie des nombres d'onde dans les phases)  $k_j(E) \simeq k_j(E')$  pour toutes les énergies contribuant au paquet d'onde, on a alors  $\beta_j(E, E') \simeq 2$  et

$$\langle F(E') | \mathbf{J}_r(\vec{r}_o) | F(E) \rangle \simeq \frac{2\pi}{r_o^2} \sum_{j,j' \in \{o\}} D_{j',E'}^{-*} D_{j,E}^- \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle \tilde{f}_\infty^+(j, E, r_o) \tilde{f}_\infty^{+*}(j', E', r_o). \quad (\text{VI.25})$$

Le calcul angulaire des éléments de matrice  $\langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle$  est identique à celui réalisé dans la section III.6.2.b. Comme on insère les coefficients angulaires des dipôles  $D_{j,E}^-$  dans la définition III.148 de la fonction angulaire  $\Theta(\theta, j, j', q)$ , les expressions suivantes du flux font

intervenir les dipôles réduits  ${}^r\mathcal{D}_{j,E}^-$ . Avec l'équation I.42, on obtient alors le flux radial instantané en  $\vec{r}_o$  à l'instant  $t$  sous la forme

$$J_r(\vec{r}_o, t) = \frac{1}{2 r_o^2} \sum_{j,j'/M} \Theta(\theta, j, j', q) \xi^{+*}(j', t, r_o) \xi^+(j, t, r_o) \quad (\text{VI.26})$$

avec

$$\xi^+(j, t, r_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\text{E}}(\omega) e^{-i\omega t} \tilde{\xi}^+(j, E_g + \omega, r_o) \quad (\text{VI.27})$$

et

$$\tilde{\xi}^+(j, E, r_o) = {}^r\mathcal{D}_{j,E}^- \tilde{f}_\infty^+(j, E, r_o) \quad (\text{VI.28})$$

pour des voies  $j$  en couplage  $Q\ell$ , et où la notation  $/M$  signifie que l'on a déjà effectué la sommation sur les nombres quantiques  $M_j$  et  $M_{j'}$  et une moyenne sur les nombres quantiques magnétiques associés au niveau de départ.

### VI.7.2.b Méthode de calcul des transformées de Fourier

D'après l'équation VI.27, pour obtenir le flux radial dépendant du temps, il faut calculer les transformées de Fourier :

$$\xi^+(j, t, r_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\text{E}}(\omega) e^{-i\omega t} {}^r\mathcal{D}_{j,E_g+\omega}^- \tilde{f}_\infty^+(j, E_g + \omega, r_o) \quad (\text{VI.29})$$

Comme le spectre du champ  $\tilde{\text{E}}(\omega)$  est localisé dans une bande de fréquences centrée en  $\omega_1$ , on utilise un échantillonnage fini et des transformées de Fourier discrètes [103, chap. XII] afin de calculer  $\xi^+(j, t, r_o)$ . Les dipôles  ${}^r\mathcal{D}_{j,E_g+\omega}^-$  sont calculés par la combinaison habituelle de la méthode de matrice  $R$  et de la MQDT sur une grille en énergie autour de  $E_g + \omega_1$  avec  $N$  points régulièrement espacés entre  $E_{\min}$  et  $E_{\max}$ , donc avec un pas en énergie  $\Delta E = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{N-1}$ . Si les énergies sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , on obtient le pas temporel en ps par la relation

$$\Delta t(\text{ps}) = \frac{\text{conver}}{2\pi N \Delta E(\text{cm}^{-1})} \quad (\text{VI.30})$$

avec la facteur de conversion  $\text{conver} = 33,356\,41 \text{ ps} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Le fait d'utiliser une description numérique de la transformée de Fourier du champ  $\tilde{\text{E}}(\omega)$  permet de prendre en compte simplement des impulsions avec glissement de fréquence (il suffit de multiplier la transformée de Fourier du champ de l'impulsion  $\tilde{f}(\omega)$  par  $e^{i\Phi(\omega)}$ )

$$\tilde{\text{E}}(\omega) = \tilde{f}(\omega) e^{i\Phi(\omega)} \quad (\text{VI.31})$$

ou de considérer deux impulsions cohérentes décalées temporellement d'un retard  $\tau$  (il suffit de multiplier la transformée de Fourier du champ de l'impulsion par  $1 + e^{i\omega\tau}$ )

$$\tilde{\text{E}}(\omega) = \tilde{f}(\omega) (1 + e^{i\omega\tau}) \quad (\text{VI.32})$$

### VI.7.2.c Estimation de la distance maximale de validité du calcul

La fonction radiale  $\tilde{f}_\infty^+(j, E, r_o)$  s'écrit  $e^{i\Phi(j, E, r_o)}$  avec  $\Phi(j, E, r_o) = k_j(E) r_o + \frac{1}{k_j(E)} \ln(2k_j(E) r_o)$ . Comme seules les énergies voisines de  $E_g + \omega_1$  contribuent au paquet d'onde il est utile de développer  $\Phi(j, E_g + \omega, r_o)$  au second ordre par rapport à l'écart en énergie  $\omega - \omega_1$  :

$$\Phi(j, E_g + \omega, r_o) = \Phi_j^0(r_o) + (\omega - \omega_1)\Phi_j^1(r_o) + \frac{(\omega - \omega_1)^2}{2}\Phi_j^2(r_o) + \mathcal{O}(\omega - \omega_1)^3 \quad (\text{VI.33})$$

avec

$$\Phi_j^0(r_o) = \bar{k}_j r_o + \frac{1}{\bar{k}_j} \ln(2\bar{k}_j r_o) \quad (\text{VI.34})$$

$$\Phi_j^1(r_o) = \frac{r_o}{\bar{k}_j} + \frac{1 - \ln(2\bar{k}_j r_o)}{\bar{k}_j^3} \quad (\text{VI.35})$$

et

$$\Phi_j^2(r_o) = -\frac{r_o}{\bar{k}_j^3} + \frac{3 \ln(2\bar{k}_j r_o) - 4}{\bar{k}_j^5} \quad (\text{VI.36})$$

où

$$\bar{k}_j = k_j(E_g + \omega_1) \quad (\text{VI.37})$$

Dans ce développement  $\Phi_j^0(r_o)$  correspond au terme dû à la vitesse de phase,  $\Phi_j^1(r_o)$  correspond au terme dû à la vitesse de groupe alors que  $\Phi_j^2(r_o)$  correspond au terme de dispersion dans la voie ouverte  $j$  à l'énergie  $E_g + \omega_1$ .

Pour que la transformée de Fourier VI.29 soit bien représentée par la transformée de Fourier discrète, il faut que la fréquence maximale de la grandeur représentée soit plus petite que la fréquence critique de Nyquist  $\nu_c = \frac{1}{2\Delta E}$  afin d'éviter le phénomène « d'aliasing » [103, chap. XII].

Sur les quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  de largeur spectrale d'une impulsion laser de quelques centaines de femtosecondes, c'est le terme linéaire qui restreint le plus la distance maximale  $r_{\text{max}}$  de validité de représentation de  $\tilde{f}_\infty^+(j, E, r_o)$  par la transformée de Fourier discrète. En effet, la condition sur la fréquence de Nyquist associée à la variable énergétique  $\omega$  pour ce terme linéaire s'écrit

$$\frac{\Phi_j^1(r_o)}{2\pi} < \frac{1}{2\Delta E}, \quad (\text{VI.38})$$

or pour des photoélectrons de quelques eV d'énergie,  $\bar{k}_j$  est de l'ordre de l'unité atomique et le terme logarithmique dans l'équation VI.35 est négligeable devant  $\frac{r_o}{\bar{k}_j}$  dès que  $r_o$  est voisin de quelques centaines d'unités atomiques. Il faut donc avoir

$$r_o < \frac{\pi \bar{k}_j}{\Delta E}. \quad (\text{VI.39})$$

Pour calculer des flux sur des distances de l'ordre du centimètre correspondant à des distances expérimentales de mesure, il est nécessaire d'avoir des pas en énergie très petits ( $\simeq 10^{-7}$  unités

atomiques). Pour conserver une précision temporelle raisonnable, il faut alors un très grand nombre de points.

Pour les calculs réalisés dans le calcium  $\bar{k}_j \simeq 0,5$  u.a., le fichier donnant les dipôles contient 4096 points entre  $72\,800\text{ cm}^{-1}$  et  $74\,400\text{ cm}^{-1}$ , le pas en énergie est donc  $\Delta E \simeq 0,4\text{ cm}^{-1}$ . Le terme linéaire limite donc le calcul à  $r_{\max} = 8,6 \times 10^5$  u.a. =  $4,3 \times 10^{-3}$  cm.

On peut s'affranchir simplement de ce problème en prenant comme origine temporelle un temps voisin de la durée de propagation entre le cœur en  $r = 0$  et le détecteur en  $r = r_o$  à la vitesse de groupe du paquet d'onde dans l'une des voies. On note  $\Phi_{j_0}^1(r_o)$  ce temps de propagation et on calcule

$$\xi^+(j, t + \Phi_{j_0}^1(r_o), r_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\mathbb{E}}(\omega) e^{-i\omega(t + \Phi_{j_0}^1(r_o))} \mathcal{D}_{j, E_g + \omega}^{r-} \tilde{f}_{\infty}^+(j, E_g + \omega, r_o). \quad (\text{VI.40})$$

Pour obtenir la « fréquence »<sup>7</sup> maximale on développe le terme du second ordre au voisinage d'une énergie  $\omega_0$ , toujours en négligeant le terme logarithmique :

$$-\frac{(\omega - \omega_1)^2 r_o}{2\bar{k}_j^3} \simeq -\frac{(\omega_0 - \omega_1)^2 r_o}{2\bar{k}_j^3} - \frac{(\omega_0 - \omega_1) r_o}{\bar{k}_j^3} (\omega - \omega_0) \quad (\text{VI.41})$$

Donc si on note  $\Delta\omega$  la largeur en énergie de l'impulsion laser, la fréquence maximale s'écrit :

$$\frac{\Delta\omega r_o}{4\pi\bar{k}_j^3} \quad (\text{VI.42})$$

d'où le critère de validité du calcul :

$$r_o < r_{\max} = \frac{\pi\bar{k}_j^3}{\Delta\omega \Delta E} \quad (\text{VI.43})$$

Avec les valeurs précédentes pour l'atome de calcium et un spectre du laser de largeur  $\Delta\omega \simeq 40\text{ cm}^{-1}$ , on a  $r_{\max} = 1,8 \times 10^9$  u.a. =  $5,9$  cm. Afin de calculer des flux à des distances supérieures à  $5,9$  cm il faut diminuer le pas en énergie  $\Delta E$ .

Une fois les fonctions  $\xi^+(j, t, r_o)$  calculées numériquement on calcule le flux instantané par l'équation VI.26 à partir des coefficients angulaires donnés dans les tableaux VI.1 et VI.2.

## VI.8 Application au flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant dans le calcium

Nous allons appliquer la méthode de calcul du flux instantané à une distance  $r_o$  pour les paquets d'onde autoionisants créés par excitation du cœur isolé dans le calcium soit en partant

<sup>7</sup>Ici le terme fréquence est associé à la variation de la variable énergétique  $\omega$ , il s'agit donc plutôt d'un temps.

de l'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$  par un laser de 393.4 nm de longueur d'onde soit en partant de l'état de Rydberg  $4s20s^1S_0$  par un laser de 396.4 nm de longueur d'onde. Dans un premier temps nous nous intéresserons au flux instantané pour des paquets d'onde créés par une seule impulsion laser, puis nous étudierons les effets d'interférence apparaissant dans le flux radial instantané à une distance  $r_0$  donnée pour des paquets d'onde créés par 2 impulsions laser.

L'énergie de l'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$  est  $E_g = 48\,499,2\text{ cm}^{-1}$  au dessus du fondamental, celle de l'état  $4s20s^1S_0$  est  $E_g = 48\,954,17\text{ cm}^{-1}$ . Les énergies moyennes d'excitation du paquet d'onde associées à ces états de départ sont respectivement  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$  et  $E_g + \omega_1 = 74\,182\text{ cm}^{-1}$ . Pour les électrons rapides, le seuil 4s est situé à  $E_{4s} = 49\,305,95\text{ cm}^{-1}$ , on choisit l'instant  $t_0 = \Phi_{j_0}^1(r_0) = \frac{r_0}{k_{4s}}$  comme le temps de propagation associé au seuil 4s. Pour les électrons lents il y a deux seuils  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  séparés par  $60\text{ cm}^{-1}$  de structure fine et dont l'énergie moyenne est située à  $E_{3d} = 62\,986,51\text{ cm}^{-1}$ . On prend donc  $E_{3d_{3/2}} = 62\,956,51\text{ cm}^{-1}$  et  $E_{3d_{5/2}} = 63\,016,51\text{ cm}^{-1}$  comme énergie des seuils et on choisit comme instant  $t_0 = \Phi_{j_0}^1(r_0) = \frac{r_0}{k_{3d}}$  le temps de propagation qui serait associé à une voie ouverte dont le seuil serait situé au milieu de la structure fine à  $E_{3d}$ . Sauf indication contraire, le spectre de l'impulsion laser est gaussien de  $40\text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur sans glissement de fréquence.

## VI.8.1 Flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant créé par une impulsion laser

### VI.8.1.a Paquet d'onde autoionisant créé par une impulsion laser gaussienne sans glissement de fréquence

Dans un premier temps nous nous intéressons au cas de l'excitation de l'état  $4s20s^1S_0$  où les résonances excitées sont résolues. Sur les figures VI.12 et VI.13 on représente le flux radial d'électrons rapides mesuré parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du laser. La figure VI.12.a montre la forme du flux à courte distance ( $\simeq 30\text{ nm}$ ), elle présente une succession de bouffées d'électrons séparées d'approximativement 0,9 ps, c'est-à-dire de la période de Kepler dans la voie fermée  $4p_{1/2}ns$  ( $n = 20, 21$ ). L'image classique de ces pics de flux est que l'on crée un paquet d'onde dans la voie fermée  $4p_{1/2}ns$ , l'électron se déplace sur une orbite de Kepler autour du cœur ionique  $\text{Ca}^+(4p_{1/2})$  et à chaque période de Kepler l'électron entre en collision avec le cœur, il en résulte un pic d'ionisation. La diminution de l'intensité du flux d'un pic à l'autre traduit la désexcitation du paquet d'onde par autoionisation. Ici comme le paquet d'onde est essentiellement constitué de seulement 2 états autoionisants fins ( $4p_{1/2}20s$  et  $4p_{1/2}21s$ ) les pics

d'ionisation, quoique nettement visibles, sont moins bien séparés que dans les calculs précédents [106, 125]. De plus la présence d'autres états autoionisants de plus grande largeur perturbe la périodicité.

La dispersion est quasiment sans influence sur la forme du flux jusqu'à  $r_0 = 6 \times 10^6$  u.a. Pour  $r_0 = 6 \times 10^7$  u.a, la figure VI.12.c présente toujours une succession de pics, mais ceux-ci commencent à perdre leur périodicité ainsi que leur décroissance régulière. L'explication semi-classique usuelle est que les pics de flux précédents qui se succèdent toutes les périodes de Kepler s'élargissent du fait de la dispersion et commencent à se recouvrir. Les différents pics interfèrent et on perd la périodicité. La figure VI.12.d représente le flux à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. = 3,1 cm, on

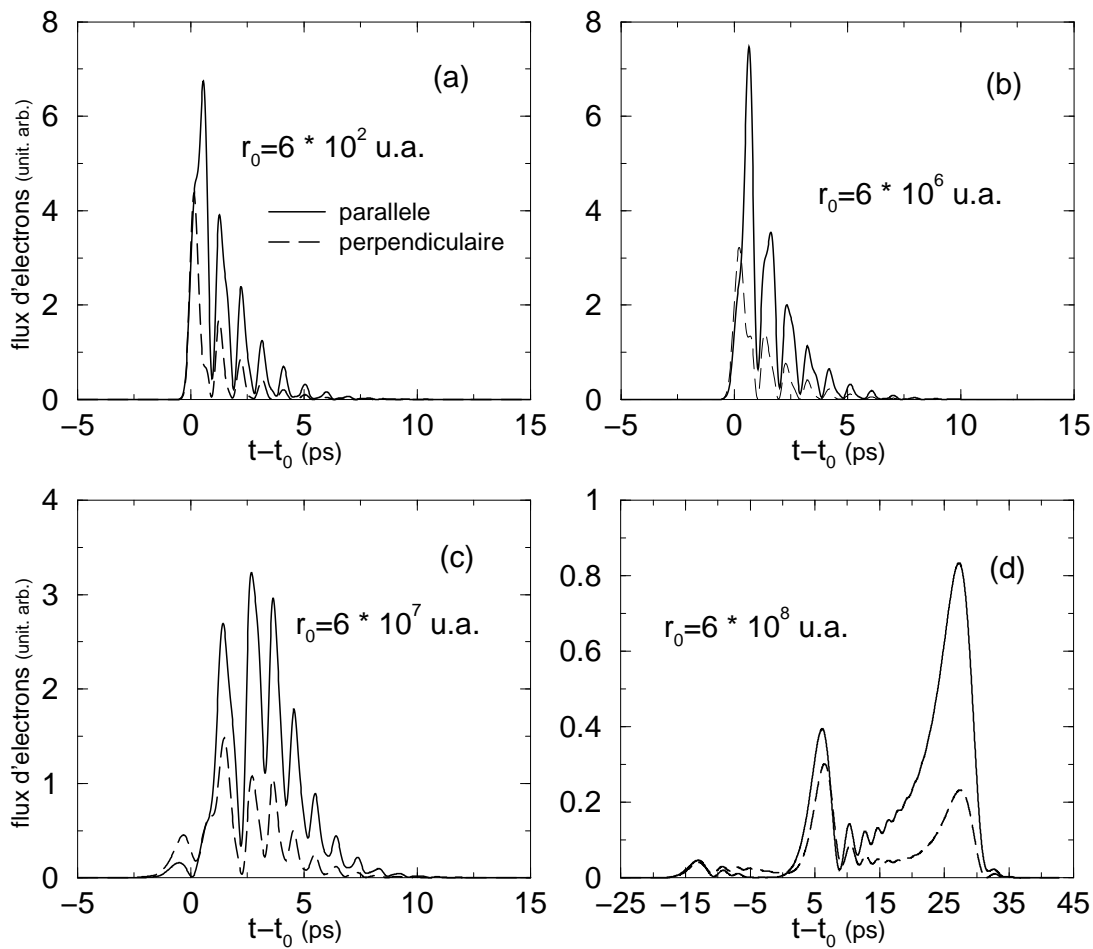


FIG. VI.12 – Flux radial d'électrons rapides mesuré parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du laser pour un paquet d'onde autoionisant créé à partir de l'état  $4s20s^1S_0$  : (a)  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. et  $t_0 = 0,0293$  ps, (b)  $r_0 = 6 \times 10^6$  u.a. et  $t_0 = 304,824$  ps, (c)  $r_0 = 6 \times 10^7$  u.a. et  $t_0 = 3048,24$  ps et (d)  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 30482,4$  ps.

observe essentiellement 3 pics dont les maximums se situent à -13,0 6,6 et 27,5 ps.

**Modèle gaussien des résonances** — Afin d'expliquer l'apparition de ces pics par des formules analytiques il est commode de modéliser de façon simpliste les résonances  $r$  dans les spectres d'excitation par des gaussiennes centrées en  $E_r$ , de largeur à mi-hauteur  $\Gamma_r$  et présentant une variation linéaire de phase de  $\pi$  sur cette largeur. Le dipôle s'écrit alors

$${}^r\mathcal{D}_{j,E_g+\omega}^- = \sum_r \alpha_r e^{-2 \ln 2 \left( \frac{E_g+\omega-E_r}{\Gamma_r} \right)^2} e^{i\pi \frac{E_g+\omega-E_r}{\Gamma_r}}. \quad (\text{VI.44})$$

De façon à obtenir le résultat le plus général possible on utilise l'impulsion laser gaussienne avec glissement linéaire de fréquence dont la transformée de Fourier donnée par l'équation H.8 est caractérisée par les paramètres  $\omega_1$ ,  $\Delta\omega$ ,  $\Phi(\omega_1)$ ,  $\Phi'(\omega_1)$  et  $\Phi''(\omega_1)$ . En ne conservant que les deux premiers ordres dans le développement limité VI.33 de la phase  $\Phi(j, E_g + \omega, r_o)$  des fonctions de Coulomb et en négligeant les termes<sup>8</sup> logarithmiques dans les équations VI.34, VI.35 et VI.36, on a alors

$$\begin{aligned} \xi^+(j, t + \Phi_{j_0}^1(r_o), r_o) &= \sum_r \alpha_r \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Delta\omega^2 \left[ \frac{2 \ln 2}{\Gamma_r^2} + \frac{2 \ln 2}{\Delta\omega^2} + i \left( \frac{r_o}{2k_j^3} - \frac{\Phi''(\omega_1)}{2} \right) \right]}} e^{-2 \ln 2 \left( \frac{\Delta_r}{\Gamma_r} \right)^2} \\ &\times e^{i[\Phi(\omega_1) + \pi \frac{\Delta_r}{\Gamma_r} + k_j r_o + \omega_1(t_p - t - \Phi_{j_0}^1(r_o))]} \\ &\times \exp - \left[ \frac{\left( t - t_p - \Phi'(\omega_1) - \frac{\pi}{\Gamma_r} - \left( \frac{r_o}{k_j} - \Phi_{j_0}^1(r_o) \right) - i 4 \ln 2 \frac{\Delta_r}{\Gamma_r^2} \right)^2}{8 \ln 2 \left( \frac{1}{\Gamma_r^2} + \frac{1}{\Delta\omega^2} \right) + 2i \left( \frac{r_o}{k_j^3} - \Phi''(\omega_1) \right)} \right], \end{aligned} \quad (\text{VI.45})$$

avec la notation  $\Delta_r = E_g + \omega_1 - E_r$  du désaccord par rapport à la résonance  $r$ .

En calculant  $|\xi^+(j, t + \Phi_{j_0}^1(r_o), r_o)|^2$ , il en résulte que la résonance  $r$  produit un pic dans le flux centré en

$$t_{\max} = t_p + \Phi'(\omega_1) + \frac{\pi}{\Gamma_r} + \left( \frac{r_o}{k_j} - \Phi_{j_0}^1(r_o) \right) + \frac{\Delta_r \left( \frac{r_o}{k_j^3} - \Phi''(\omega_1) \right)}{1 + \left( \frac{\Gamma_r}{\Delta\omega} \right)^2} \quad (\text{VI.46})$$

et de largeur à mi-hauteur

$$\Delta t = \left[ \frac{\left( \frac{4 \ln 2}{\Delta\omega^2} + \frac{4 \ln 2}{\Gamma_r^2} \right)^2 + \left( \frac{r_o}{k_j^3} - \Phi''(\omega_1) \right)^2}{\frac{1}{\Delta\omega^2} + \frac{1}{\Gamma_r^2}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{VI.47})$$

Lorsque la largeur du laser  $\Delta\omega$  est beaucoup plus grande que la largeur des résonances  $\Gamma_r$  les différents termes des deux formules précédentes se comprennent facilement :

- dans la position du maximum,  $t_p + \Phi'(\omega_1)$  représente le centre temporel de l'impulsion laser ;
- $-\Delta_r \Phi''(\omega_1)$  représente un écart temporel par rapport au centre temporel de l'impulsion laser nécessaire afin que la pulsation instantanée soit proche de celle de la résonance ;

<sup>8</sup>Du fait du logarithme ces termes sont négligeables, excepté pour de très petites distances  $r_o$ .



- $\frac{\pi}{\Gamma_r}$  est le retard lié à la durée de vie de la résonance ;
- $\Phi_{j_0}^1(r_0)$  est le choix arbitraire de l'origine des temps ;
- $\frac{r_0}{\bar{k}_j} + \Delta_r \frac{r_0}{\bar{k}_j^3}$  est le temps de propagation du photoélectron d'énergie cinétique  $E_r - I_j$ .

La largeur des pics est déterminée par les largeurs des laser  $\Delta\omega$  et des résonances  $\Gamma_r$ , ainsi que par le terme  $\left(\frac{r_0}{\bar{k}_j^3} - \Phi''(\omega_1)\right)$  représentant la compétition entre l'effet de la dispersion de vitesse de groupe des électrons et du glissement de fréquence de l'impulsion laser.

**Séparation des pics de flux correspondant aux différentes résonances** — Avec un laser sans glissement de fréquence, aux grandes distances l'écart de position entre les centres des pics correspondant à 2 résonances  $r$  et  $r'$  et les largeurs de ces pics dans le flux varient linéairement avec la distance  $r_0$  de la mesure. Lorsque les largeurs des laser sont très grandes par rapport à celles des résonances, l'écart et la largeur valent respectivement

$$(E_r - E_{r'}) \frac{r_0}{\bar{k}_j^3} \quad (\text{VI.48})$$

et

$$\Gamma_r \frac{r_0}{\bar{k}_j^3}. \quad (\text{VI.49})$$

Il en résulte que les pics de flux correspondant à différentes résonances  $r$  et  $r'$  seront séparés aux grandes distances si  $|E_r - E_{r'}| > \Gamma_r$ , c'est-à-dire si les résonances sont séparées dans le spectre atomique d'excitation. On peut estimer la distance  $r_{\text{sep}}$  à partir de laquelle les pics de flux se séparent en écrivant la largeur des pics

$$\frac{4 \ln 2}{\Gamma_r} \left( 1 + \frac{r_0^2 \Gamma_r^4}{(4 \ln 2)^2 \bar{k}_j^6} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{VI.50})$$

Alors la formule VI.49 est justifiée pour

$$r_0 \gg r_{\text{sep}} = 4 \ln 2 \frac{\bar{k}_j^3}{\Gamma_r^2}. \quad (\text{VI.51})$$

Dans le cas de l'excitation ICE de l'état  $4s20s^1S_0$  on a  $\bar{k}_j \simeq 0,476$  u.a,  $\Gamma_r \simeq 4,2$  cm<sup>-1</sup>, on obtient  $r_{\text{sep}} \simeq 8,17 \times 10^8$  u.a. Il résulte de ce modèle simple que les pics de flux observés sur la figure VI.12.d correspondent aux contributions des résonances  $|4snp_{1/2}\rangle$  présentes dans le spectre d'excitation qui se séparent temporellement du fait de la dispersion de vitesse de groupe. La séparation se visualise sur la figure VI.13 représentant le flux<sup>9</sup> mesuré à  $r_0 = 1, 2, 3$  et  $4 \times 10^8$  u.a.

---

<sup>9</sup>Elle se produit plus tôt que dans le modèle gaussien car une résonance isolée a plutôt une forme lorentzienne, aussi quand on l'approxime par une gaussienne on néglige le comportement des ailes, c'est-à-dire que l'on sous-estime la valeur de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_r$  à introduire dans le modèle gaussien en prenant la largeur à mi-hauteur de la résonance isolée.

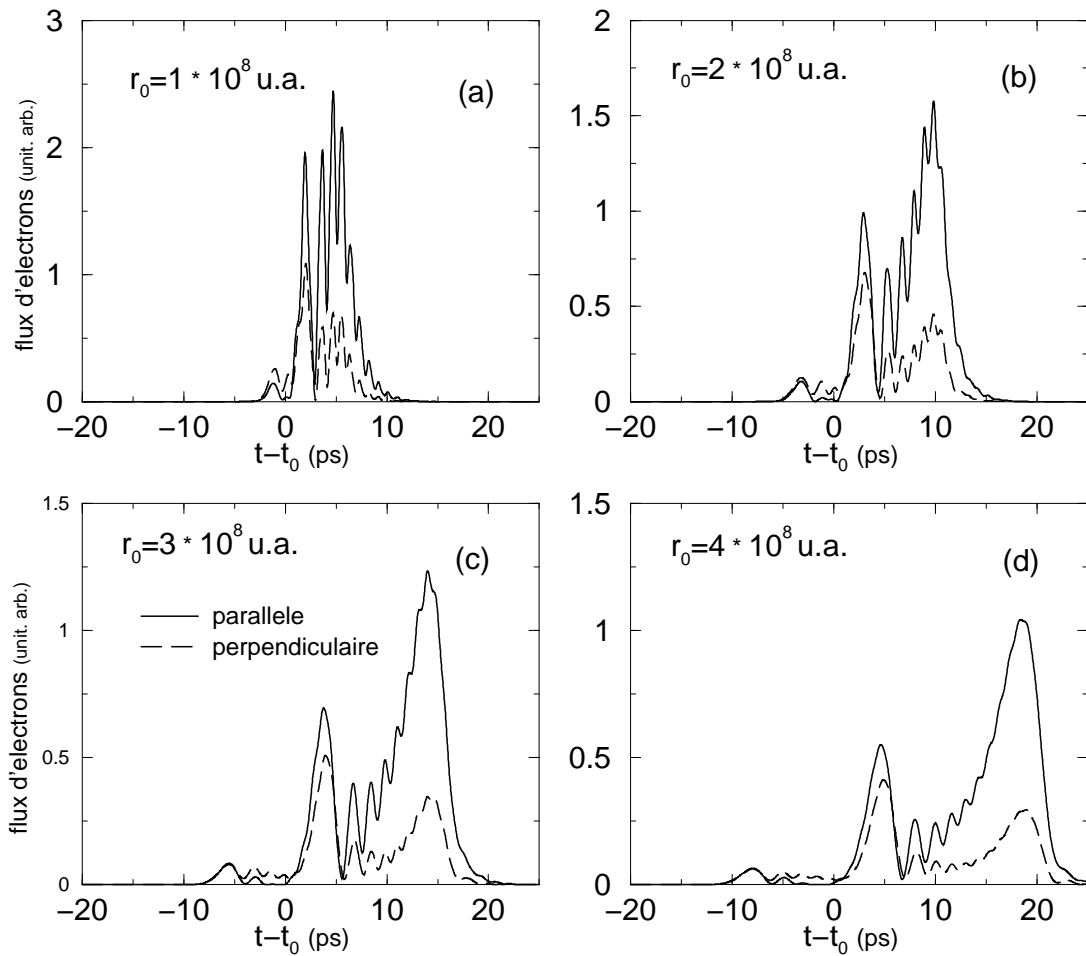


FIG. VI.13 – Flux radial d'électrons rapides mesuré parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du laser pour un paquet d'onde autoionisant créé à partir de l'état  $4s20s^1S_0$  : (a)  $r_0 = 1 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 5080,4$  ps, (b)  $r_0 = 2 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 10160,8$  ps, (c)  $r_0 = 3 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 15241,2$  ps et (d)  $r_0 = 4 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 20321,6$  ps.

**Ordre de grandeur des positions des pics** — La formule VI.46 donne l'écart par rapport à l'origine des temps  $\Phi_{j_0}^1(r_0)$  du maximum des pics de flux. Pour le seuil 4s étudié,  $\Phi_{j_0}^1(r_0) = \frac{r_0}{k_j}$  pour les deux voies ouvertes  $j$ , l'origine des temps correspond à la durée de la propagation jusqu'à  $r_0$  d'un électron d'énergie cinétique  $E_g + \omega_1 - I_j$ . Avec  $t_p = \Phi'(\omega_1) = \Phi''(\omega_1) = 0$  pour une impulsion gaussienne centrée en  $t = 0$  sans glissement de fréquence, on obtient

$$\frac{\pi}{\Gamma_r} + \frac{\Delta r \frac{r_0}{k_j^3}}{1 + \left(\frac{\Gamma_r}{\Delta\omega}\right)^2}. \quad (\text{VI.52})$$

Avec  $\Gamma_r \simeq 4 \text{ cm}^{-1}$ , la contribution du terme  $\frac{\pi}{\Gamma_r}$  est de l'ordre de 4 ps. En ajoutant à cette contribution celle calculée pour  $r_0 = 6 \times 10^8 \text{ u.a.}$  on obtient approximativement les positions -12,7 7,2 et 28,9 ps des pics de flux, en accord avec les valeurs déduites de la figure VI.12.d. Le modèle gaussien montre aussi que la contribution liée à la largeur des résonances doit être prise en compte, et permet de comprendre qualitativement la position des pics de flux.

L'explication quantique des figures de flux observées est donc que chaque résonance excitée crée un pic de flux qui se propage et s'élargit. Aux courtes distances de propagation les pics de flux correspondant aux différentes résonances se superposent et interfèrent. La phase associée à chaque résonance variant comme<sup>10</sup>  $e^{-iE_r t}$  les interférences entre deux résonances  $r$  et  $r'$  produisent une succession d'oscillations dans le flux séparées par la période  $\frac{2\pi}{E_r - E_{r'}}$ . Lorsque les résonances appartiennent à la même série de Rydberg cette période correspond à la période de Kepler classique du mouvement de l'électron dans le potentiel du cœur ionique et on retrouve l'explication semi-classique. Lorsque l'on augmente la distance de mesure  $r_0$ , les pics associés aux différentes résonances se propageant avec des vitesses de groupe différentes peuvent se séparer; on distingue alors séparément les contributions des différentes résonances dans le flux. Cette séparation n'a pas d'explication semi-classique. Entre l'oscillation à la période de Kepler et la séparation des contributions des résonances la figure de flux se comprend soit comme l'interférence entre les bouffées de flux se succédant à la période de Kepler qui s'élargissent et commencent à interférer (explication semi-classique) soit comme l'interférence entre les pics associés aux différentes résonances qui commencent à se séparer mais ne sont pas encore résolus (explication quantique).

La largeur des résonances  $\Gamma_r$  variant en  $\frac{1}{n^3}$  avec le nombre quantique principal  $n$ , la distance de séparation  $r_{\text{sep}}$  des pics de flux augmente en  $n^6$  d'après l'équation VI.51, ce qui explique que les études précédentes [106, 124, 125] concernant des états autoionisants de nombre quantique

<sup>10</sup>Cette phase s'obtient à partir de l'expression VI.45 lorsque les résonances sont beaucoup plus fines que le spectre de l'impulsion  $\Gamma_r \ll \Delta\omega$ .

principal plus élevé n'aient pas mis en évidence cette séparation des pics de flux correspondant aux différentes résonances par dispersion de leur vitesse de groupe.

**Excitation ICE de l'état  $4s14s^1S_0$**  — Nous nous intéressons à l'excitation ICE de l'état  $4s14s^1S_0$  où les résonances ne sont pas séparées dans le spectre en énergie comme on le voit sur la figure 2 page 305 de l'article joint. Dans ce cas quelles que soient la direction d'observation et la distance  $r_0$  les contributions au flux radial d'électrons rapides des différentes résonances restent superposées.

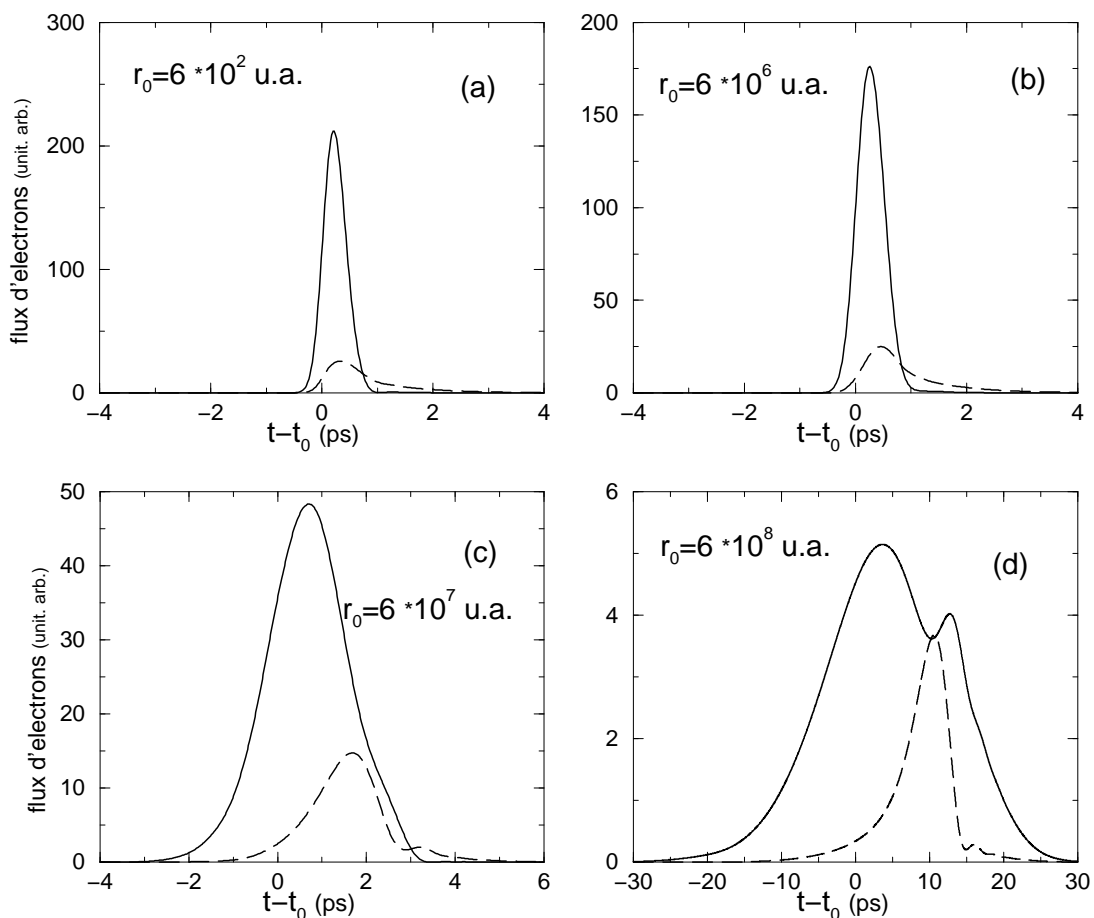


FIG. VI.14 – Flux radial d'électrons rapides mesuré parallèlement (—) et perpendiculairement (---) à la polarisation du laser pour un paquet d'onde autoionisant créé à partir de l'état  $4s14s^1S_0$  : (a)  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. et  $t_0 = 0,0294$  ps, (b)  $r_0 = 6 \times 10^6$  u.a. et  $t_0 = 306,4796$  ps, (c)  $r_0 = 6 \times 10^7$  u.a. et  $t_0 = 3064,826$  ps et (d)  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 30648,29$  ps.

Perpendiculairement à la polarisation du laser le spectre d'excitation est essentiellement constitué par une résonance à  $73\,899,4\text{cm}^{-1}$  de largeur  $\Gamma_r = 6,4\text{cm}^{-1}$ , on observe alors à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. un pic de flux avec un retard  $t_{\text{max}} = (t - t_0) = 10,7$  ps en bon accord avec la position  $11,3$  ps calculée par la formule VI.46 dans le modèle gaussien. La largeur à mi-hauteur

mesurée est de 5,9 ps supérieure à la valeur calculée avec la formule VI.47 du modèle gaussien<sup>11</sup> qui donne 4,62 ps.

Parallèlement à la polarisation du laser les résonances ne se séparent pas en pics de flux mais la dispersion de la vitesse de groupe conduit les électrons d'énergie la plus élevée à arriver les premiers sur les détecteurs aux grandes distances de mesure  $r_0$ . Le flux temporel reproduit alors la structure énergétique du produit du spectre du champ par celui de la section efficace différentielle partielle comme on le constate en comparant la figure VI.14.d représentant le flux à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. et la figure 2.a de l'article joint<sup>12</sup> représentant la section efficace différentielle partielle du seuil 4s mesurée à 0 degré.

Afin de mettre en évidence la similitude entre le flux mesuré à grande distance et l'excitation du paquet d'onde, c'est-à-dire le produit du spectre énergétique du champ et du module au carré du dipôle on représente ces deux quantités pour un calcul réalisé avec 32 768 points pour les électrons rapides mesurés à 0 degré et à  $r_0 = 6 \times 10^9$  u.a. sur la figure VI.15. Sur cette figure on ne représente pas les graduations verticales car comme pour tous les calculs précédents les unités sont arbitraires, et ne sont pas les mêmes pour les deux figures. Pour ces grandes distances l'écart en énergie  $\Delta E$  entre deux structures dans le spectre d'excitation produit du fait de la dispersion de vitesse de groupe un écart temporel  $\Delta E r_0 / \bar{k}_j^3$  entre les électrons associés à ces structures. En particulier l'écart  $\Delta E = 11,6 \text{ cm}^{-1}$  entre les deux maximums dans le spectre d'excitation associé au seuil 4s ( $\bar{k}_j = 0,473\,544$  u.a.) produit un écart  $\Delta E r_0 / \bar{k}_j^3 = 72,3$  ps en bon accord avec les 74 ps déduits de la figure VI.15.b.

Pour l'ionisation vers les seuil  $3d_j$ , les résonances dans les spectres sont aussi superposées. Cependant les seuils  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  sont séparés énergétiquement de  $60 \text{ cm}^{-1}$  du fait de la structure fine des ions  $\text{Ca}^+$ , ce qui conduit à des vitesses de groupe différentes pour les électrons associés aux seuils  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$ . La séparation avec la propagation des structures associées aux différents seuils est suffisante pour être visualisée sur la figure VI.16.

<sup>11</sup> Comme précédemment en prenant la largeur à mi-hauteur de la résonance pour la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_r$  insérée dans le modèle gaussien on supprime la contribution des pieds de la lorentzienne et on sous-estime donc la largeur du pic de flux aux grandes distances.

<sup>12</sup> La section efficace différentielle partielle du seuil 4s mesurée à 0 degré est proportionnelle au carré du dipôle  $|\mathcal{D}_1^-|^2$ .

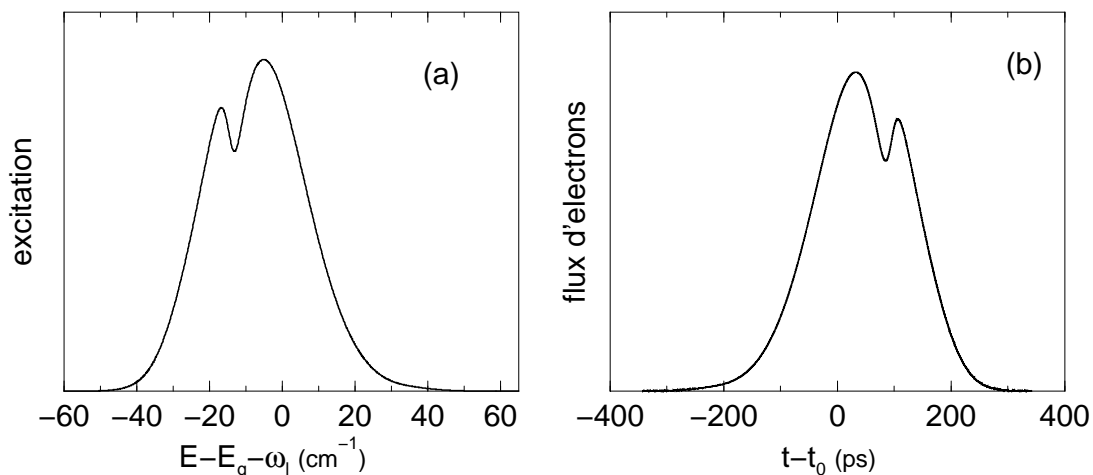


FIG. VI.15 – Comparaison entre l'excitation  $|\tilde{E}(\omega)|^2 |\mathcal{D}_1^r|^2$  du paquet d'onde en fonction de  $E - E_g - \omega_1$  (a) et du flux radial d'électrons rapides mesuré à  $0^\circ$  et à une distance  $r_0 = 6 \times 10^9$  u.a. (b) pour un paquet d'onde créé par excitation du niveau  $4s14s$ .

### VI.8.1.b Paquet d'onde autoionisant créé par une impulsion laser gaussienne avec glissement linéaire de fréquence

Les flux radial d'électrons précédemment calculés correspondaient à un paquet d'onde autoionisant créé avec une impulsion gaussienne sans glissement de fréquence. Les contributions associées aux différentes résonances présentaient alors essentiellement une propagation à la vitesse de groupe  $\bar{k}_j$  et un élargissement lié au terme de dispersion de vitesse de groupe. Comme on s'intéresse à des électrons émis dans des voies ouvertes loin au dessus des seuils le terme de dispersion de vitesse de groupe se limite au second ordre  $r_0/\bar{k}_j^3$  du développement limité de la phase  $\Phi(j, E, r_0)$ . L'utilisation d'un laser avec glissement linéaire de fréquence ajoute un autre terme de phase quadratique en fonction de l'énergie et permet donc de contrôler la dispersion du paquet d'onde électronique à une distance  $r_0$  donnée. La figure 10 page 313 de l'article joint représente le flux radial d'électrons calculé à la distance  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. pour un paquet d'onde créé par excitation ICE de l'état  $4s20s^1S_0$  avec une impulsion laser gaussienne présentant un glissement linéaire de fréquence  $\frac{1}{2}\Phi''(\omega_1) = \frac{1}{2}r_0/\bar{k}_j^3 = 1.624\,442\text{ ps}^2$  choisi de façon à compenser la dispersion<sup>13</sup> pour les électrons rapides. En comparant la figure 10 de l'article (ou la figure VI.17.b) avec la figure VI.12.a on constate bien que le flux en  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a.

<sup>13</sup>Cette valeur semble légèrement supérieure (d'un facteur 2) aux valeurs actuellement réalisables avec une paire de réseaux. Comme la valeur maximale de  $\Phi''(\omega_1)$  croît comme le cube de la longueur d'onde [10, 19], une situation plus favorable pour l'étude expérimentale consisterait à utiliser le baryum avec une transition  $6s_{1/2} \rightarrow 6p_{1/2}$  de  $20\,262\text{ cm}^{-1}$  contre les  $25\,191\text{ cm}^{-1}$  de la transition  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{1/2}$  du calcium.

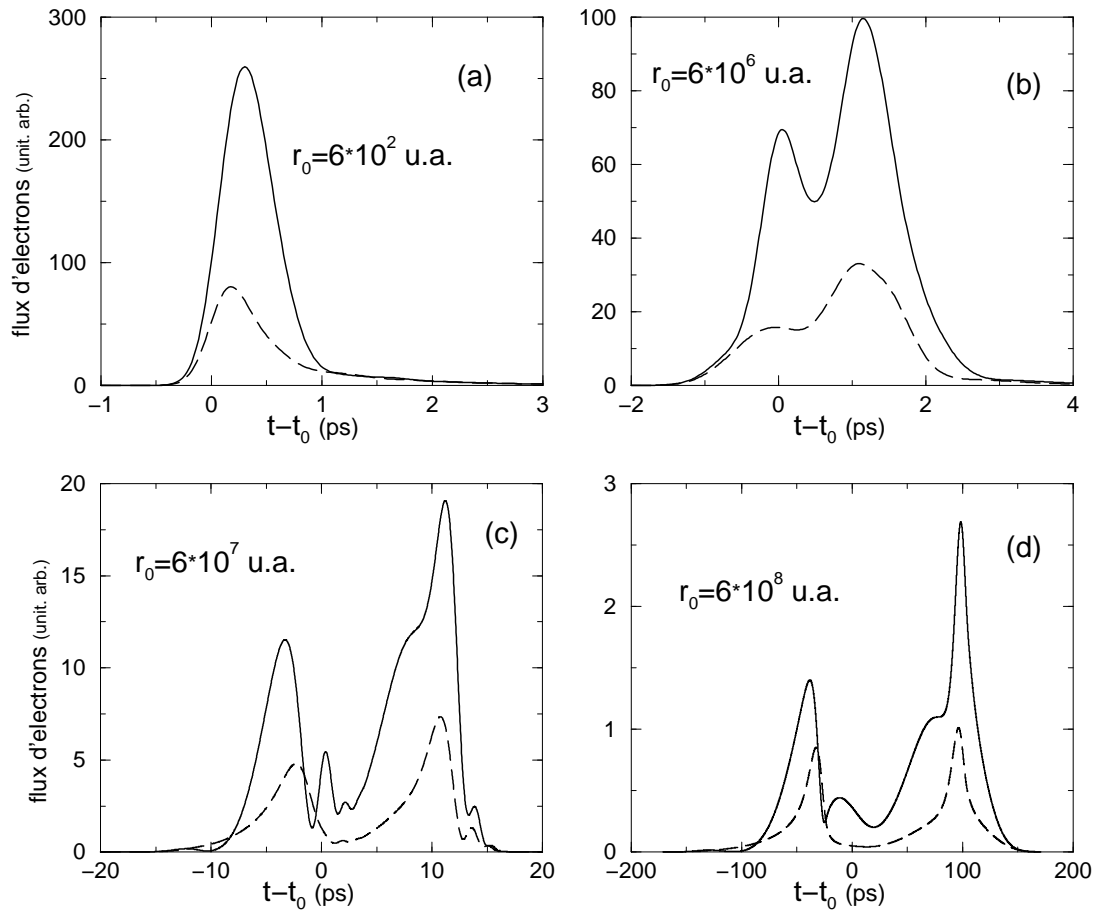


FIG. VI.16 – Flux radial d'électrons lents mesuré parallèlement (—) et perpendiculairement (---) à la polarisation du laser pour un paquet d'onde autoionisant créé à partir de l'état  $4s14s^1S_0$  : (a)  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. et  $t_0 = 0.042193$  ps, (b)  $r_0 = 6 \times 10^6$  u.a. et  $t_0 = 459,918$  ps, (c)  $r_0 = 6 \times 10^7$  u.a. et  $t_0 = 4\,599,272$  ps et (d)  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. et  $t_0 = 45\,992,83$  ps.

pour une excitation avec glissement de fréquence reproduit le flux à courte distance créé par un laser sans glissement de fréquence.

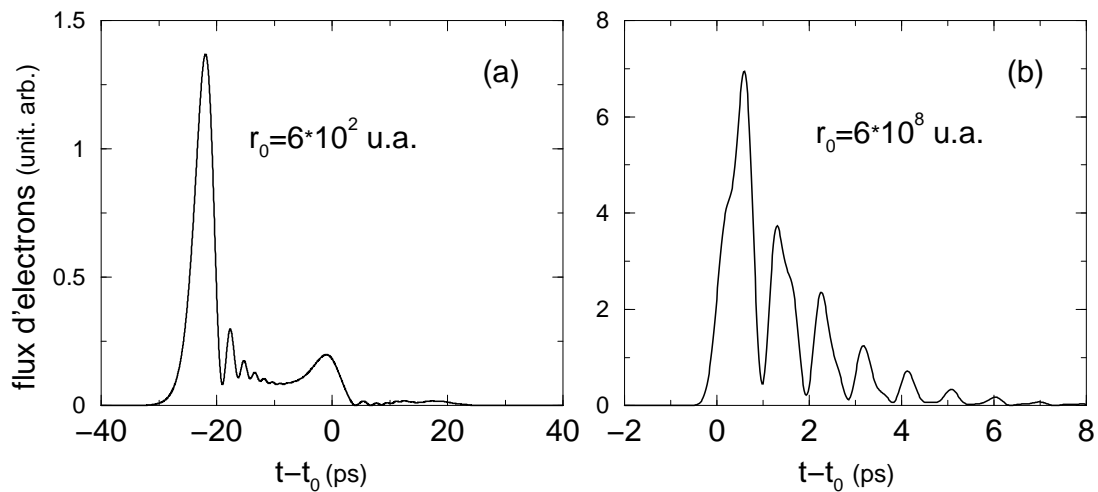


FIG. VI.17 – Flux radial d'électrons rapides éjectés à  $0^\circ$  pour un paquet d'onde autoionisant créé par excitation du niveau  $4s20s$  par un laser gaussien avec glissement linéaire de fréquence  $\frac{1}{2}\Phi''(\omega_1) = \frac{1}{2}r_0/\bar{k}_j^3 = 1.624\,442\text{ ps}^2$  mesuré à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a) et à une distance  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b).

La figure VI.17.a montre le même flux radial pour  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a., c'est-à-dire pour une distance de propagation suffisamment grande pour que les approximations que nous avons effectuées sur les fonctions de Coulomb soient vérifiées mais suffisamment petite pour que la dispersion soit négligeable. L'image temporelle correspondant à l'excitation de ce paquet d'onde est alors celle d'une impulsion dont la fréquence instantanée augmente au cours du temps : on excite d'abord les composantes du paquet d'onde de plus basse énergie qui s'autoionisent les premières, puis on excite les composantes du paquet d'onde de plus haute énergie qui s'ionisent donc après les composantes de basse énergie. Si l'on mesure le flux à courte distance les électrons d'énergie la plus basse arrivent les premiers comme sur la figure VI.17.a. Comme les composantes du paquet d'onde de plus haute énergie se propagent plus rapidement, elles finissent par rattraper les composantes de plus basse énergie, l'interférence entre les composantes de différente énergie produit alors les oscillations à la période de Kepler de la voie fermée  $4p_{1/2}ns$  que l'on observe dans le flux radial d'électrons à grandes distances sur la figure VI.17.b.

L'utilisation d'un laser avec glissement de fréquence permet de compenser ou d'augmenter la dispersion des électrons, on peut donc observer les effets de dispersion tels que le « cresting wave packets » [106] en les étudiant en fonction du glissement de fréquence plutôt qu'en fonction de la distance de mesure.



## VI.8.2 Flux radial d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant créé par deux impulsions laser

### VI.8.2.a Flux instantané en fonction du retard $\tau$

Toujours en supposant que l'excitation du paquet d'onde se produit dans des conditions de champ faible on peut calculer le flux radial instantané pour différentes valeurs du retard  $\tau$ . Afin d'étudier la variation avec le retard  $\tau$  des interférences entre les paquets d'onde produits par chacune des impulsions on étudie la variation du flux instantané d'électrons d'un paquet d'onde autoionisant créé à partir de l'état  $4s20s\ ^1S_0$  pour plusieurs valeurs du retard  $\tau$ . On considère le cas des petites distances ( $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a.) où les contributions au flux des différentes résonances fines de la série  $4p_{1/2}ns$  interfèrent, et celui des grandes distances ( $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a.) où les contributions des différentes résonances fines dans le flux radial sont résolues temporellement.

Les figures VI.18, VI.19 et VI.21 sont calculées chacune pour deux valeurs de  $\tau$  voisines respectivement de  $\tau = 0$  fs,  $\tau = 500$  fs  $\simeq \frac{\tau_K}{2}$  et  $\tau = 1000$  fs  $\simeq \tau_K$ . Les deux valeurs de  $\tau$  diffèrent d'une demi-période optique  $\frac{1}{2} T_1$  et correspondent au maximum (traits pleins) et au minimum (tirets) sur une période optique  $T_1$  du contraste des interférences sur l'interférogramme de Ramsey associé aux électrons rapides émis dans la direction de la polarisation du laser. Le contraste de cet interférogramme est proportionnel au signal représenté en trait plein sur la figure 6 de l'article page 309. La figure VI.20 représente les mêmes grandeurs pour les deux valeurs voisines de  $\tau = 500$  fs  $\simeq \frac{\tau_K}{2}$  pour lesquelles le nombre d'électrons rapides émis dans la direction de la polarisation du laser est égal à la valeur moyenne obtenue sur une période optique. Les figures indexées (a) représentent le module de la transformée de Fourier<sup>14</sup> du champ pour les deux valeurs de  $\tau$  et le module du dipôle (tirets et points) montrant l'excitation de trois résonances ( $4p_{1/2}20s$ ,  $4p_{1/2}21s$  et  $4p_{1/2}22s$ ). Les figures indexées (b) représentent le module du produit de la transformée de Fourier du champ par le dipôle pour les deux valeurs de  $\tau$ . Les figures indexées (c) et (d) représentent les flux associés aux deux valeurs du retard  $\tau$  pour des distances de mesure respectivement égales à  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. et à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a.

Sur la figure VI.18.a on constate que pour  $\tau = 0$  le module de la transformée de Fourier du champ est égal à 2 fois celui d'une seule impulsion alors que pour  $\tau = \frac{T_1}{2}$  le module est nul dans la zone d'énergie considérée. Il en résulte que l'excitation du paquet d'onde vers le seuil  $4s$  à  $0^\circ$  est égal pour  $\tau = 0$  à 2 fois celle correspondant à une seule impulsion (figure VI.18.b),

<sup>14</sup>Le module de la transformée du champ constitué par les deux impulsions est  $|\tilde{E}(\omega)| = |\tilde{f}(\omega)| \sqrt{1 + \cos \omega \tau}$  où  $\tilde{f}(\omega)$  est la transformée du champ associé à une seule impulsion.

et le flux est égal 4 fois celui associé à une seule impulsion (figures VI.18.c et VI.18.d). À la fois l'excitation et le flux radial sont nuls pour  $\tau = \frac{T_1}{2}$ .

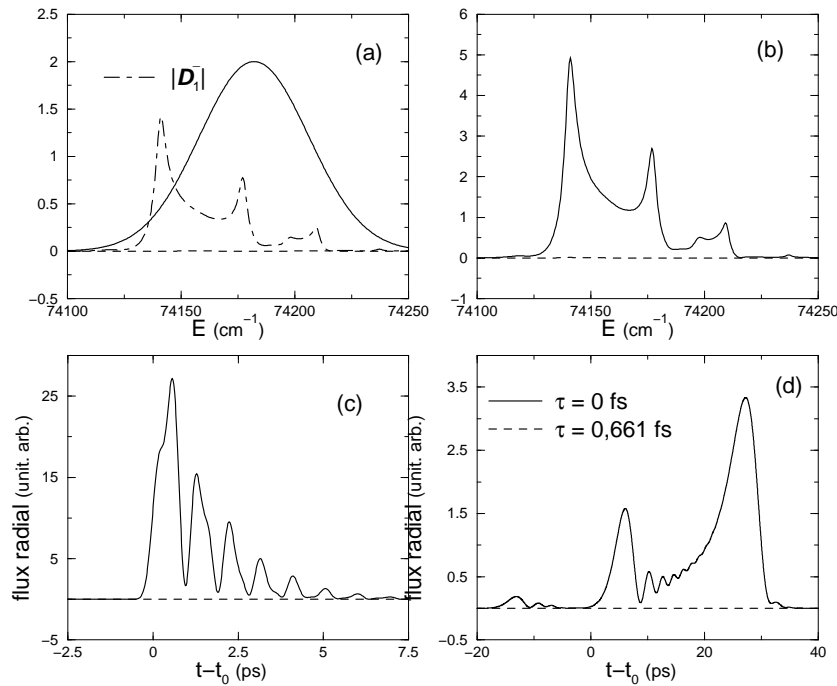


FIG. VI.18 – *Etude de l'excitation d'un paquet d'onde à partir de l'état  $4s20s^1S_0$  par deux impulsions cohérentes décalées d'un retard  $\tau = 0$  fs et  $\tau = 0$  fs +  $\frac{1}{2}T_1$  pour des électrons rapides mesurés à  $0^\circ$ . (a) module de la transformée de Fourier du champ et  $|D_1^-|$  en fonction de l'énergie d'excitation  $E_g + \omega$ . (b) Module du produit de la transformée de Fourier du champ par  $D_1^-$ . (c) Flux radial à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (d) Flux radial à une distance  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a.*

Comme on le constate sur la figure VI.19.a, la transformée de Fourier du champ associé à deux impulsions séparées d'un retard  $\tau$  voisin de  $\frac{T_K}{2}$  présente des nœuds séparés de 2 fois l'écart en énergie des états de Rydberg autoionisants (l'ordre de grandeur de la largeur spectrale d'une impulsion est tel qu'ici seul un ou deux nœuds apparaissent). Il en résulte que l'on passe d'une situation avec un retard  $\tau = 500, 552$  fs où l'on excite les résonances  $4p_{1/2}20s^1S_0$  et  $4p_{1/2}22s^1S_0$  à une situation avec un retard  $\tau = 501, 213$  fs où l'on excite la seule résonance  $4p_{1/2}21s^1S_0$  lorsque l'on augmente  $\tau$  d'une demi-période optique (figure VI.19.b). Un paquet d'onde constitué par excitation d'un état de Rydberg sur deux dans les voies fermées oscille avec une période  $\frac{T_K}{2}$  égale à la moitié de la période de Kepler comme on le constate sur la courbe en ligne continue de la figure VI.19.c représentant le flux mesuré à courte distance. La courbe en tiret correspond au flux du paquet d'onde dont l'excitation est représentée en tiret sur la figure VI.19.b. Comme les trois états  $4p_{1/2}19s^1S_0$  et  $4p_{1/2}23s^1S_0$  de la série de Rydberg  $4p_{1/2}ns^1S_0$  sont à l'extérieur du spectre d'une impulsion laser le paquet d'onde créé par les deux impulsions décalées de

$\tau = 501, 213$  fs correspond à l'ionisation de la seule résonance  $4p_{1/2}21s^1S_0$  de la série de Rydberg  $4p_{1/2}ns^1S_0$ , aussi ne retrouve t'on pas, sur la courbe en tirets, l'oscillation à la période  $\frac{\tau_K}{2}$  que l'on s'attendrait à observer. Sur la figure VI.19.d on retrouve dans le flux aux grandes distances les pics résolus correspondant aux différentes résonances excitées par le champ. On voit en particulier que les contributions des deux résonances  $4p_{1/2}20s^1S_0$  et  $4p_{1/2}21s^1S_0$  au nombre total d'électrons rapides émis à  $0^\circ$  sont en opposition de phase, ce qui explique que l'on soit au minimum du contraste de l'interférogramme de Ramsey pour les valeurs de  $\tau$  voisine de  $\frac{\tau_K}{2}$ .

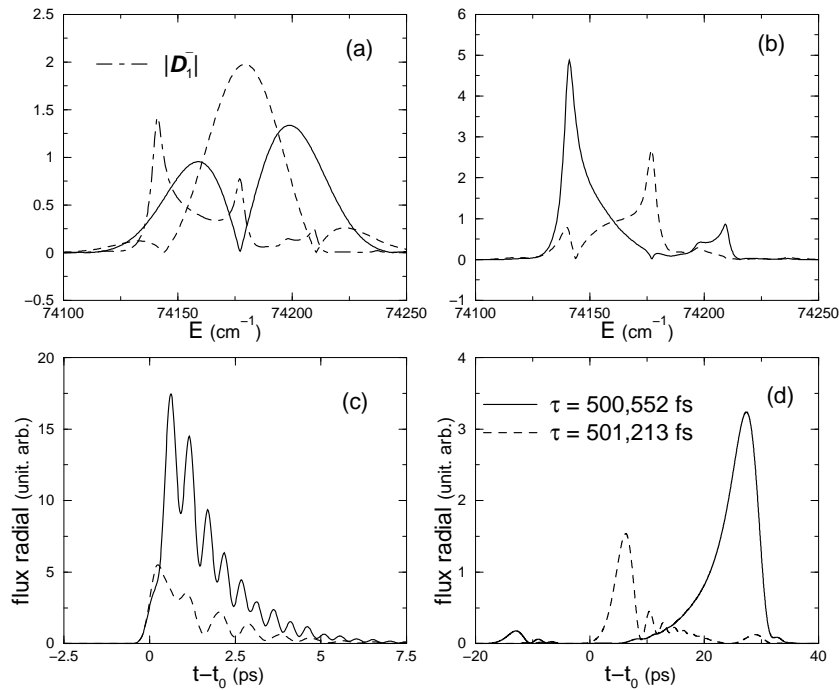


FIG. VI.19 – Même légende que la figure VI.18, mais pour  $\tau \simeq 500$  fs  $\simeq \frac{\tau_K}{2}$  et  $\tau = 500$  fs +  $\frac{1}{2}T_1$ .

La figure VI.20 présente les résultats associés aux valeurs de  $\tau$  décalées de  $\frac{T_1}{4}$  par rapport à celles correspondant à la figure VI.19. Sur la figure VI.20.a les minimums dans le spectre du champ coïncident avec un minimum sur deux dans le spectre d'excitation. Il en résulte que l'on excite simultanément les trois résonances  $4p_{1/2}20s^1S_0$ ,  $4p_{1/2}21s^1S_0$  et  $4p_{1/2}22s^1S_0$  comme on le voit sur la figure VI.20.b. La figure VI.20.c représentant le flux à courte distance présente donc des **oscillations à la période de Kepler** alors que le flux à longue distance (figure VI.20.d) présente des pic de flux résolus temporellement correspondant aux contributions de chacune des trois résonances. Les paquets d'onde créés par les deux impulsions interfèrent ce qui modifie fortement la population des états autoionisant excités (figure VI.20.b) même si dans l'interprétation semi-classique le premier paquet d'onde est localisé loin du cœur lorsque le second paquet d'onde est créé par la seconde impulsion. Le minimum dans le contraste des interférences pour un retard voisin de  $\frac{\tau_K}{2}$  ne s'explique pas par une interprétation semi-classique

dans laquelle les deux paquets d'ondes sont localisés de chaque côté de l'orbite de Rydberg [125] et n'interfèrent pas<sup>15</sup>, mais par la variation en opposition de phase des interférogrammes associés aux états autoionisants de nombre quantique principal pair et impair.

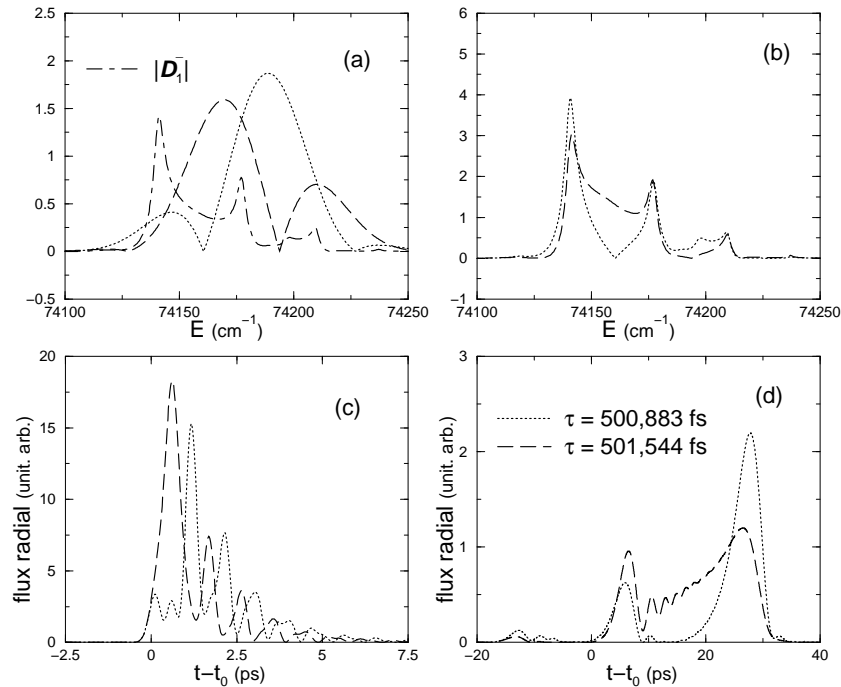


FIG. VI.20 – Même légende que la figure VI.18, mais pour  $\tau \simeq 500 \text{ fs} + \frac{1}{4}T_1$  et  $\tau = 500 \text{ fs} + \frac{3}{4}T_1$ .

Le module de la transformée de Fourier du champ représenté sur la figure VI.21.a pour un retard  $\tau$  voisin de  $\tau_K$  présente des nœuds séparés de l'écart en énergie des états de Rydberg autoionisants. Pour  $\tau = 1001,14 \text{ fs}$  les minimums sont situés entre les résonances du spectre atomique, on excite ainsi les trois résonances, et aux courtes distances le flux présente une série de pics séparés par la période de Kepler. Le premier pic s'interprète de façon semi-classique comme l'ionisation immédiate par collision avec le cœur du paquet d'onde créé dans les voies fermées par la première impulsion. Les suivants s'interprètent comme l'interférence constructive entre les pics de flux émis par collision voies fermées-voies ouvertes du paquet d'onde créé par la première impulsion après  $n + 1$  allers-retours dans les voies fermées avec ceux du paquet d'onde créé par la seconde impulsion après  $n$  allers-retours dans les voies fermées.

Pour une valeur du retard  $\tau = 1001,801 \text{ fs}$  présentant une demi-période optique de plus, les minimums du champ coïncident avec les positions des états autoionisants, il en résulte que les interférences entre les pics de flux associés aux collisions voies fermées-voies ouvertes du paquet d'onde créé par la première impulsion après  $n + 1$  allers-retours dans les voies fermées et les

<sup>15</sup>Si c'était le cas le flux à courte distance oscillerait à la moitié de la période de Kepler pour la figure VI.20.c comme c'était le cas pour la figure VI.19.c.

pics de flux du paquet d'onde créé par la seconde impulsion après  $n$  allers-retours dans les voies fermées sont destructives et donc qu'à courte distance seul le premier pic créé avant la seconde impulsion subsiste. L'excitation ICE par deux impulsions décalées permet de contrôler l'instant d'émission dans les voies ouvertes plus facilement que dans le cas de l'excitation à partir d'un état profond. En effet, à partir d'un état profond les oscillations associées aux interférences entre les pics de flux correspondant aux différents nombres d'allers et retours dans les voies fermées sont toutes en phase alors que la phase des oscillations du second pic<sup>16</sup> est déterminée par celle de l'élément de matrice  $\mathcal{S}_{ik}$  de la matrice  $\mathcal{S}$  entre la voie fermée  $i$  et la voie ouverte  $k$  ainsi que par la différence de phase du dipôle d'ionisation directe  $D_k^-$  avec le dipôle d'excitation de la voie fermée  $D_i^-$ . Il en résulte que la possibilité d'annuler simultanément le deuxième pic et les suivants est limitée par les paramètres atomiques [125] ce qui limite la possibilité de contrôle par rapport à l'excitation ICE.

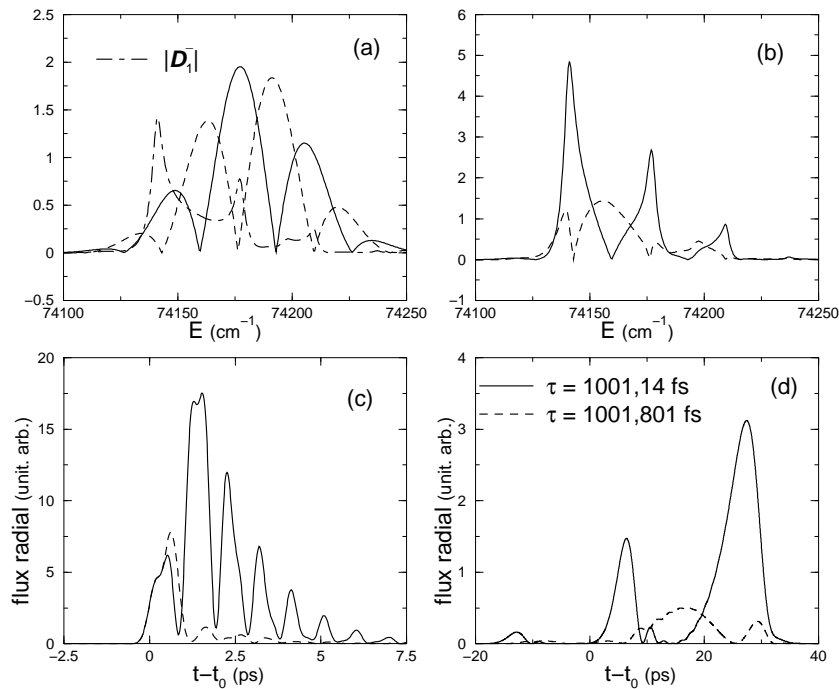


FIG. VI.21 – Même légende que la figure VI.18 pour  $\tau \simeq 1000$  fs  $\simeq \tau_K$  et  $\tau = 1000$  fs +  $\frac{1}{2}T_1$ .

La même étude peut être réalisée sur le flux instantané d'électrons rapides pour différentes valeurs de  $\tau$  lorsque l'on part de l'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$ . Comme les résonances dans le spectre sont superposées, les résultats obtenus sont moins parlants puisque l'on ne peut pas analyser directement sur le flux les contributions des différentes résonances excités. La figure VI.22 représente le flux instantané d'électrons rapides mesuré dans la direction de la polarisation

<sup>16</sup>C'est-à-dire à l'interférence entre le pic d'ionisation directe par la seconde impulsion et le pic d'ionisation par collision voies fermées-voies ouvertes après un aller-retour du paquet d'onde créé par la première impulsion.

du laser à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. pour 4 valeurs du retard  $\tau \simeq 1$  ps voisines du minimum du contraste des interférences, c'est-à-dire que les différentes courbes conduisent quasiment à la même valeur du flux intégré sur le temps.

Les valeurs de  $\tau$  diffèrent entre elles de  $\frac{T_1}{4}$  et correspondent aux extrema et aux valeurs moyennes prises au cours d'une période optique par le flux intégré. Pour une valeur de  $\tau$  donnée, voisine de  $\frac{T_1}{2}$ , le spectre d'excitation correspondant à une seule impulsion (VI.15.a) est modulé par le facteur  $(1 + \cos \omega\tau)$  qui présente, dans l'intervalle spectral excité par l'impulsion, deux nœuds dont la position varie avec  $\tau$ . Cette modulation de l'excitation se traduit par une modulation temporelle du flux instantané d'électrons (VI.15.b) variant avec  $\tau$ . Le minimum dans le flux intégré correspond à une valeur du retard  $\tau$  pour laquelle le facteur  $1 + \cos \omega\tau$  est maximal à l'énergie du minimum local dans le spectre d'excitation. Ce minimum correspond aux interférences destructives dans l'ionisation vers le seuil 4s dans la direction de la polarisation du laser pour les voies  $4p_{1/2}ns$  et  $4p_{3/2}ns$ .

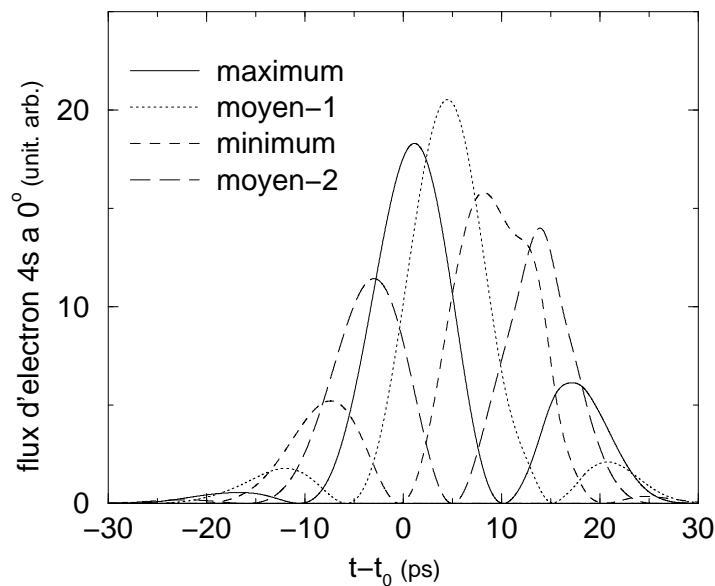


FIG. VI.22 – Flux instantané d'électrons rapides obtenu par excitation de l'état 4s14s et mesuré dans la direction de la polarisation du laser à  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. pour 4 valeurs du retard  $\tau$  voisines de 1 ps, c'est-à-dire au minimum du contraste des interférences. Les courbes représentées correspondent à des valeurs de  $\tau$  différant au plus d'une période optique pour lesquelles le nombre d'électrons produits est maximum ou minimum, ainsi que pour les deux valeurs moyennes.

La figure VI.23 représente le flux instantané, pour un retard  $\tau = 2$  ps, pour les électrons rapides observés parallèlement à la direction de la polarisation du laser et correspondent à l'excitation de l'état 4s14s. Pour cette grande valeur du retard  $\tau$ , la seconde impulsion arrive quand le paquet autoionisé créé par la première impulsion est déjà quasiment totalement ionisé.

Ainsi, à courte distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (figure VI.23.a), le flux instantané présente 2 pics associé chacun aux flux créé par une seule impulsion (figure VI.14) et décalés de  $\tau = 2$  ps. Quand  $r_0$  croit, les paquets d'onde créés par chacune des 2 impulsions s'élargissent du fait de la dispersion. À  $r_0 = 4 \times 10^7$  u.a. les deux paquets d'onde de largeur voisine de quelques ps (figure VI.23.b), commencent à se recouvrir et donc à interférer. Pour  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a., l'élargissement temporel du flux instantané associé à une seule impulsion (figure VI.23.d) est de l'ordre d'une trentaine de picoseconde et les deux paquets d'onde excités par les deux impulsions laser interfèrent (figure VI.23.c). Les trois figures correspondent au même nombre d'électron, seule la répartition temporelle de l'arrivée sur le détecteur des électrons change lorsque l'on change la distance de mesure.

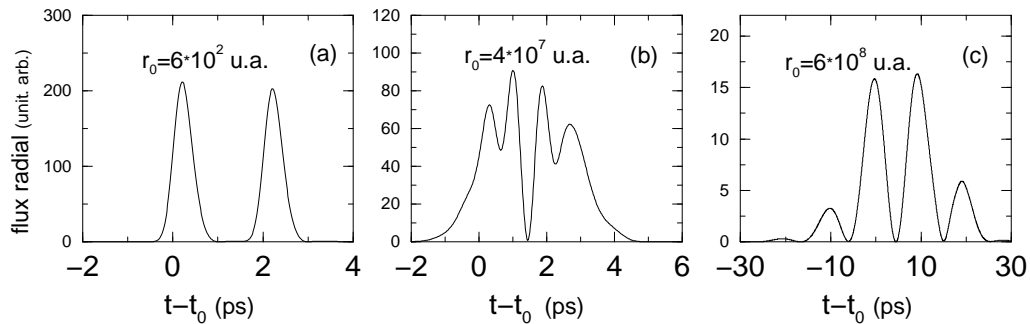


FIG. VI.23 – Flux instantané d'électrons rapides obtenu par excitation de l'état  $4s14s$  et mesuré dans la direction de la polarisation du laser à  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a),  $r_0 = 4 \times 10^7$  u.a. (b) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (c) pour une valeurs du retard  $\tau = 2$  ps.

### VI.8.2.b Flux intégré

Afin de vérifier la procédure du calcul du flux radial avec deux impulsions séparées par un retard  $\tau$  on peut comparer le nombre d'électrons mesurés dans la direction de la polarisation du laser calculé par intégration du flux instantané et celui obtenu en calculant la transformée de Fourier du produit de la section efficace différentielle partielle par le spectre d'énergie de l'impulsion laser (eq. VI.4). Sur la figure VI.24 on a représenté le nombre d'électrons mesuré dans la direction de la polarisation du laser calculé par intégration numérique du flux instantané en fonction du retard  $\tau$ . Ce nombre oscillant à la période optique on calcule le flux intégré autour de quelques valeurs du retard  $\tau$  en prenant 40 points sur une période optique, chaque barre verticale en trait plein sur la figure correspond à cette période. On constate bien l'égalité avec le calcul de l'enveloppe de la figure d'interférence réalisé à partir de la formule VI.4. On vérifie aussi que la phase des oscillations dans le nombre d'électrons rapides ou lents mesuré dans une direction donnée calculée par intégration numérique du flux instantané coïncide avec la phase

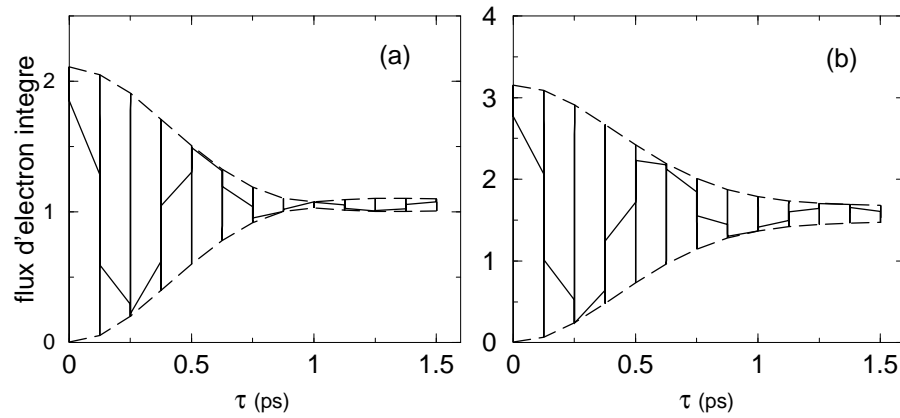


FIG. VI.24 – Comparaison du nombre d'électrons rapides (a) et lents (b) mesuré dans la direction de la polarisation du laser calculé soit par intégration directe du flux instantané (—), soit par la formule VI.4 (---).

de la transformée de Fourier du produit du spectre d'une impulsion par la section efficace différentielle partielle.



## VI.9 Article : Millet *et al.* (2002), 875–893

### Dynamics of autoionizing wavepackets in calcium

M Millet, M Aymar, E Luc-Koenig and J-M Lecomte

LABORATOIRE AIMÉ COTTON, CNRS II, BÂTIMENT 505, 91405 ORSAY CEDEX, FRANCE  
Received 26 July 2001, in final form 22 Novembre 2001

#### Abstract

An experiment on coherent control of energy and angular distribution of autoionized electrons of calcium performed by van Leeuwen Bajema and Jones using Ramsey pump-probe technique [Phys. Rev. Lett. **82**, 2852 (1999)] is investigated theoretically. The peculiar features observed in that experiment are ascribed to the fact that three overlapping resonances are excited by the isolated core excitation process (ICE)  $4s14s \rightarrow 4p_{3/2}14s$  leading to interference in the decay of  $4p_{3/2}14s$  wavepacket created by the pump and probe short pulses. Predictions dealing with the ICE excitation of two isolated resonances  $4p_{1/2}ns$  from the  $4s20s$  level are presented. The dynamics of autoionizing wavepackets of calcium created by one or two short pulses is analysed by calculating the time dependence of radial electron flux at fixed macroscopic distances from the atom. Some results on radial flux obtained by using a chirped pulse are also reported.

PACS numbers 32.77Fw, 32.80.Dz, 32.80.Fb, 31.50.+w  
Short title: Dynamics of autoionizing wavepackets in calcium

## 1 Introduction

In recent years, the availability of short laser pulses, of low or high power, has allowed the study of Rydberg atomic systems in the time domain. The short pulses create Rydberg wavepackets that are coherent superpositions of highly excited eigenstates. As reviewed by Jones and Noordam (1997) and by Noordam and Jones (1997), various experimental methods have been developed to study the dynamics of Rydberg wavepackets in the weak or strong field regime and some results obtained in the weak-field regime for one- and two-electron atoms are recalled.

In one-electron atoms, low-intensity-excitation of Rydberg states with identical angular momentum gives rise to radially localized wavepackets. The wavepacket evolution displays both classical and quantum properties important for studying classical-quantum correspondence (Dačić Gaeta and Stroud 1990). At short time, the radial wavepacket oscillates at Kepler period between the inner and outer points of the classical electron's orbit. At longer times, spreading and fractional revivals are manifestations of the quantum mechanical properties of the systems.

In alkaline-earth atoms, the correlation between the two valence electrons results in new physical effects. Especially, the existence of doubly excited states is responsible for perturbation of Rydberg series and autoionization. Recent measurements in alkaline earths dealt with the study of these phenomena in the time domain.

We consider in this paper Rydberg autoionizing wavepackets which are coherent superpositions of atomic continuum eigenstates, each of them being developed on open and closed channels. Each time the Rydberg electron is near the inner valence electron, correlations result in coherent scattering of the wavepacket into bound and continuum modes of the system. Autoionization corresponds to scattering of closed-open type while exchange of electron populations between bound modes is of closed-closed type. Scattering effects appear in the energy and angular distributions of electrons ejected from autoionizing wavepackets.

The scattering approach of multichannel quantum defect theory (MQDT) developed by Seaton (1983) was used by many theorists to analyze the dynamics of atoms and molecules exposed to short laser pulses. Laser excitation of electronic wavepackets in Rydberg atoms has been reviewed by Alber and Zoller (1991). Time-dependent total and angle-resolved differential photoionization cross sections as well as instantaneous radial electron flux have been calculated for autoionizing wavepackets created by one or two short laser pulses (Henle *et al* 1987, Texier and Jungen 1999, Robicheaux and Hill 1996, Texier and Robicheaux 2000, Ramswell and Fielding 1998 and references therein). These previous studies dealt with the excitation of wavepackets from low-lying levels. In contrast the present paper discusses new effects observed in autoionizing wavepackets populated using excitation from Rydberg states.

This paper focuses on the dynamics of energy and angular distribution of electrons ejected from autoionizing states populated using the isolated-core resonance excitation (ICE) technique (Cooke *et al* 1978, Bhatti *et al* 1981). In this method, a valence state is first excited to a Rydberg state, and then the inner valence electron is excited by a short laser pulse, leading to initial population in bound channels whereas continuum channels are not excited.

Wang and Cooke (1991, 1992a, 1992b) were the first to analyze theoretically dynamics of autoionization in wavepackets created by a short ICE pulse of low power and composed of a single Rydberg series decaying into one open channel. They showed that "shock-wave" packets have step-like non exponential autoionizing decay resulting from the particular form of ICE dipole moments. Using different experimental techniques the dynamics of autoionizing  $4pnd$  wavepackets of calcium created by short ICE pulses has been investigated by several groups (Thoma and Jones 1999, Campbell *et al* 1998, Heider *et al* 2000).

Optical control over branching ratios for non radiative decay of excited atoms and molecules is an ongoing problems in physics (Warren *et al* 1993, Shapiro and Brumer 1994). Recently, by exposing calcium Rydberg atoms to a pair of identical phase-coherent subpicosecond laser pulses, configuration interaction between doubly excited autoionizing states has been exploited by van Leeuwen *et al* (1999) to control the energy and angular distributions of ejected electrons in time domain.

This paper reports on a quantitative interpretation of the results obtained by van Leeuwen *et al* (1999) referred to in the following as LBJ and theoretical predictions corresponding to similar ICE excitation of two  $4p_{1/2}ns$  resonances. The experiment of LBJ is detailed in section 2. The time-dependent treatment is presented in section 3. It is well known that, in the weak-field limit the signal obtained, in the time domain, using Ramsey-like pump-probe technique (Noordam *et al* 1992) is equal to the Fourier transform of the product of the cross section by the intensity spectrum of the laser pulse (Jones *et al* 1995, Campbell *et al* 1998). In this paper, it is shown that this treatment can be generalized to differential partial photoionization cross sections. In addition, the dynamics of autoionizing wavepackets created by one or two coherent short pulses is analysed by calculating the time dependence of radial electron flux at macroscopic distances from the atom. Some results obtained by using a chirped pulse will be also presented. Atomic quantities required for the dynamical treatment are obtained with an approach combining the  $jj$ -coupled  $R$ -matrix method and MQDT (Aymar *et al* 1996), as described in section 4. Section 5 reports the Ramsey interferograms concerning the experiment of LBJ and the above-quoted predictions. The results on radial electron flux are presented in section 6.

Concluding remarks are given in section 7.

## 2 ICE excitation of $4p_{3/2}14s$ resonance by picosecond or nanosecond pulses

In the experiment of LBJ, the  $4s^2 \ ^1S_0$  calcium atoms, in an atomic beam, are excited to  $4s14s \ ^1S_0$  Rydberg states via the  $4s5p \ ^1P_1$  intermediate state. The Rydberg atoms are then exposed to a pair of coherent 0.4 ps pulses separated by a variable delay. As shown on figure 1, the pulses with wavelength 393.4 nm are nearly centered on the  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$  ionic transition. This corresponds to a central laser excitation at  $E_\ell = 73913.5 \text{ cm}^{-1}$  on the lower energy-side of the maximum of the total cross section. As already pointed out by Lange *et al* (1989), the  $4p_{3/2}14s$  resonance is overlapping with the  $4p_{1/2}16s$  resonance giving rise to a complex structure. There is bound-bound type scattering of the excited population in  $4p_{1/2}ns$ ,  $4p_{3/2}ns$  and  $4p_{3/2,5/2}nd \ J = 1$  resonances. As indicated in the figure there is also bound-free scattering into the eight  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (autoionization). The electrons ejected into the  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_j\epsilon'\ell'$  continua are distinguished by different times of flight to the detector but the resolution of the detector was not large enough to resolve the electrons ejected into  $3d_{3/2}\epsilon'\ell'$  and  $3d_{5/2}\epsilon'\ell'$  continua. Each pulse creates a nonstationary wavepacket and both wavepackets interfere. The time integrated signals for electrons ejected parallel or perpendicular to the laser polarization in either the  $4s\epsilon\ell$  or  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua are recorded as functions of the time delay between the two coherent pulses. These measurements, called Ramsey interferograms, reflect the interferences between the two wavepackets (Noordam *et al* 1992).

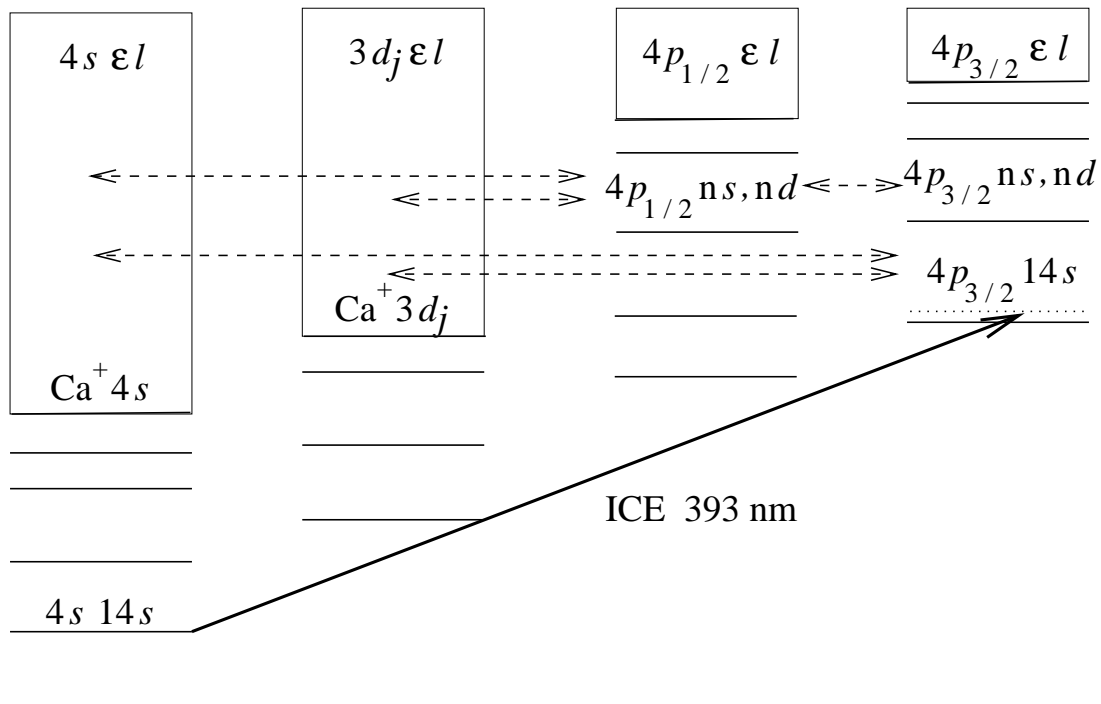


Figure 1: Schematic diagram of calcium showing the isolated core excitation (full-arrow)) and the relevant couplings involved in the experiment of van Leeuwen *et al* (1999): couplings between the autoionizing resonances pertaining to the five closed channels (dot-arrows); autoionization of the resonances into the eight  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (dashed lines).

Lange *et al* (1989) have studied the  $4p_{3/2}14s$  autoionizing resonance using ICE excitation from the  $4s14s$  Rydberg state. They have measured the energy dependence of the electron branching ratio and of the angular distribution asymmetry parameters associated with the ejection of electrons into the  $\text{Ca}^+ 4s$  and  $3d_{3/2,5/2}$  continua. The three-photon excitation scheme, involving in the last step ICE, was similar to that used in LBJ scheme. However, the conditions strongly differ, the dye laser used for driving the  $4s14s \rightarrow 4p_{3/2}14s$  transition having a bandwidth of  $\simeq 1 \text{ cm}^{-1}$  smaller than that of the ICE pulses used by LBJ ( $\simeq 40 \text{ cm}^{-1}$ ). Equivalently, the pulse duration in Lange *et al*'s experiment (1989) of  $\simeq 7 \text{ ns}$  is longer than the ICE pulses used by LBJ.

### 3 Time-dependent treatment

#### 3.1 Wavefunction at the first order of perturbation theory

In a semi-classical treatment, the interaction of a system with a time-dependent field is described, within the electric dipole approximation, by the time-dependent Schrödinger equation

$$i \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = [ \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}(t) ] |\Psi\rangle \quad (1)$$

where  $\mathbf{H}_0$  is the Hamiltonian of the system without field,  $\mathbf{V}(t) = \widehat{\mathbf{D}} E(t)$  with  $\widehat{\mathbf{D}} = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\epsilon}_q$  the electric dipole operator,  $E(t)$  denotes the complex electric field during the laser impulsion, related to its Fourier transform  $\widetilde{E}(\omega)$ .  $\vec{\mathbf{d}}$  is the electric-dipole moment and  $\vec{\epsilon}_q$  the linear polarization of the electric field.

At initial time  $t_0$  the system is in state  $|g\rangle$  eigenstate of  $\mathbf{H}_0$  with energy  $E_g$ . The wavefunction at the first order of perturbation theory within the rotating wave approximation (Landau and Lifchitz 1966) is

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} |g\rangle + |\Psi^{(1)}(t)\rangle \quad (2)$$

with

$$|\Psi^{(1)}(t)\rangle = e^{-iE_g(t-t_0)} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \widetilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} |F(E_g + \omega)\rangle \right) \quad (3)$$

where

$$|F(E)\rangle = \mathbf{G}^+(E) \widehat{\mathbf{D}} |g\rangle \text{ with } \mathbf{G}^+(E) = \frac{1}{E - \mathbf{H}_0 + i\eta}. \quad (4)$$

$|\Psi^{(1)}(t)\rangle$  describes the wavepacket created by the laser field, and as in the formalism developed by Shapiro (1990) is valid during the excitation time.

Due to retardation condition ( $\eta \rightarrow 0^+$ ), the perturbed function  $|F(E)\rangle$  satisfies outgoing-wave boundary condition in the open channels and decreases exponentially in the closed channels. Following Henle *et al* (1987), MQDT is used to determine at energy  $E$  the components  $\frac{1}{r}F(j, E)$  in the channel expansion of the solution  $|F(E)\rangle$ .

Introducing the incoming-wave normalized functions  $\Psi_j^-(E)$  (Seaton 1983) and  $D_{j,E}^- = \langle \Psi_j^-(E) | \widehat{\mathbf{D}} | g \rangle$  the dipole matrix elements between the final states  $|\Psi_j^-(E)\rangle$  and the initial state  $|g\rangle$ , the asymptotic behaviour of the radial function  $F(j, E)$  in the  $j'$ th open fragmentation channel is  $\frac{1}{r}F(j, E) = -\pi\sqrt{2} \frac{f_j^+(r)}{r} D_{j,E}^-$  with  $f_j^+$  the outgoing Coulomb functions (Seaton 1983).

### 3.2 Measurement of an observable $\mathbf{A}$

We consider measurements obtained during an experiment where the atom absorbs a photon, in the weak field regime. According to equation (3), the average value at time  $t$  of a measurement for an observable  $\mathbf{A}$  associated with an operator satisfying  $\langle \mathbf{g} | \mathbf{A} | \Psi^{(1)}(t) \rangle = 0$  is given by

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)}(t) | \mathbf{A} | \Psi^{(1)}(t) \rangle &= \iint_{-\infty}^{+\infty} d\omega' d\omega \tilde{E}^*(\omega') \tilde{E}(\omega) e^{-i(\omega-\omega')t} \\ &\quad \times \langle F(E_g + \omega') | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Using the relation  $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega-\omega')t} = \delta(\omega - \omega')$  we obtain the time integrated signal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Psi^{(1)}(t) | \mathbf{A} | \Psi^{(1)}(t) \rangle = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| \tilde{E}(\omega) \right|^2 \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle. \quad (6)$$

The instantaneous signal of equation (5) depends on the field spectral phases at different energies and displays interferences between the different components of the wavepacket. The time integrated signal of equation (6) is expressed as a sum over all frequencies occurring in the energy spectrum of the pulsed laser  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  multiplied by the atomic spectrum  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$  associated with the observable  $\mathbf{A}$ . This signal does not depend on the field spectral phases and on the coherence properties of the laser light.

### 3.3 Optical Ramsey interferometry method in weak field

Numerous experiments aiming at studying the dynamics of discrete or autoionizing Rydberg wavepackets use Ramsey optical interferometry method (Noordam *et al* 1992) where a pulsed field is separated into two phase-coherent pulses with a temporal delay  $\tau$  introduced through a Michelson interferometer. Each pulse creates a wavepacket and time-integrated signal for an observable  $\mathbf{A}$  gives rise to interferences between the two wavepackets depending on  $\tau$ .

The field amplitude and its Fourier transform depend on  $\tau$

$$E(t) = f(t) + f(t - \tau) \quad \text{and} \quad \tilde{E}(\omega) = \tilde{f}(\omega) (1 + e^{i\omega\tau}). \quad (7)$$

The time integrated signal  $R(\tau)$  obtained from equation (6) is given by

$$R(\tau) = 4\pi [ TF(0) + |TF(\tau)| \cos(\omega_\ell\tau - \Phi_{TF}(\tau)) ] \quad (8)$$

with

$$\begin{aligned} TF(\tau) &= |TF(\tau)| e^{i\Phi_{TF}(\tau)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left| \tilde{f}(\omega) \right|^2 \langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle e^{-i(\omega-\omega_\ell)\tau}. \end{aligned} \quad (9)$$

In equation (8), the variation at the optical frequency  $\omega_\ell$  comes from the arbitrary choice of the definition  $TF(\tau)$  in equation (9). This choice results in a slow variation of  $\Phi_{TF}(\tau)$ ,  $|\tilde{f}(\omega)|^2$  being peaked near the laser frequency  $\omega_\ell$ .

In the Ramsey method, in the weak field limit, the time integrated signal  $R(\tau)$  is related to the Fourier transform of the product of the energy spectrum of the laser  $|\tilde{f}(\omega)|^2$  by the atomic spectrum  $\langle F(E_g + \omega) | \mathbf{A} | F(E_g + \omega) \rangle$ .

The present approach is valid for any observable depending only on the perturbed part of the wavepacket and not only for the populations of excited states (Jones *et al* (1995)).

### 3.4 Temporal radial flux at large distance

Robicheaux and Hill (1996), Texier and Jungen (1999) and Texier and Robicheaux (2000) have investigated the flux of electrons ejected from autoionizing wavepackets created by exposing atoms or molecules initially in low-lying stationary states to short laser pulses of low intensity. Our approach deals with autoionizing wavepackets created by ICE excitation from Rydberg levels.

The radial flux of photoelectrons observed at position  $\vec{r}_0$  is calculated from the operator (Messiah 1962)

$$J_r(\vec{r}_0) = \vec{J}(\vec{r}_0) \cdot \frac{\vec{r}_0}{r_0} = \frac{1}{2i} \left( \frac{\partial}{\partial r} \cdot \delta(r - r_0) + \delta(r - r_0) \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) \otimes \mathbf{P}(\theta, \varphi). \quad (10)$$

In equation (10), the operator  $\mathbf{P}(\theta, \varphi) = |\theta, \varphi\rangle \langle \theta, \varphi|$  denotes a projector on the angular coordinates of the photoelectron, on the state of the ionic core  $|n_c \ell_c j_c m_{j_c}\rangle$  and on the  $m_s$  value of the photoelectron. At macroscopic distance of the atom, the asymptotic expansion of  $|F(E)\rangle$  (equation (4)) is valid. Due to the exponential decrease in closed channels only the open channels  $j$  and  $j' \in o$  contribute to the flux.

The radial flux is expressed in terms of the Wronskian of perturbed functions as

$$\langle F(E') | J_r(\vec{r}_0) | F(E) \rangle = \frac{1}{2ir_0^2} \sum_{j, j' \in o} \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle W [F_{j', E'}^*(r); F_{j, E}(r)] \Big|_{r=r_0} \quad (11)$$

where the position  $\vec{r}_0$  is defined by  $r_0$  and  $(\theta, \varphi)$ .

Remembering that the operator  $\mathbf{P}(\theta, \varphi)$  couples only  $|\Phi_j\rangle$  and  $|\Phi_{j'}\rangle$  channel functions associated with the same ionic core and using some approximations given below, the radial flux at macroscopic distance (equation (11)) is expressed in terms of the momentum  $k_j(E) = \sqrt{2(E - I_j)}$  (where  $I_j$  denotes the threshold energy in the fragmentation channel  $j$ ) and of the functions

$$\tilde{f}_\infty^+(j, E, r) = \exp \left[ i \left( k_j(E)r + \frac{1}{k_j(E)} \ln(2k_j(E)r) \right) \right] = \exp [i\phi(j, E, r)] \quad (12)$$

as

$$\begin{aligned} \langle F(E') | J_r(\vec{r}_0) | F(E) \rangle &\simeq \frac{2\pi}{r_0^2} \sum_{j, j' \in \{o\}} D_{j', E'}^{-*} D_{j, E}^- \langle \Phi_{j'} | \mathbf{P}(\theta, \varphi) | \Phi_j \rangle \\ &\quad \times \tilde{f}_\infty^+(j, E, r_0) \cdot \tilde{f}_\infty^{+*}(j', E', r_0). \end{aligned} \quad (13)$$

The definitions and the approximations entering the calculation are the following:

(1) The phase factor  $\exp(-i(\frac{\pi}{2}\ell_j + \sigma_j))$  where  $\sigma_j$  is the Coulomb phase  $\arg \left[ \Gamma(\ell_j + 1 - \frac{i}{k_j(E)}) \right]$  is included in the definition of the  $D_{j, E}^-$ .

(2) We use the asymptotic behaviour of Coulomb functions  $f^\pm$  and keep only the dominant term to determine the Wronskian involved in equation (11).

(3) We neglect the energy variation of  $k_j(E)$  in the amplitude  $1/\sqrt{k_j(E)}$  of asymptotic Coulomb functions but include it in the phase contribution  $\phi(j, E, r)$  of equation (12).

To obtain measurement results for an unpolarized atom we incoherently sum over all of the unobserved quantum numbers (variables associated with the ionic core, spin of the photoelectron) and perform an average on magnetic quantum number of the initial state.

As in previous calculations of angular distributions of photoelectrons, the  $Q\ell$  coupling instead of the  $jj$  coupling is used for the channel functions  $|\Phi_j\rangle = |n_c \ell_c j_c Q\ell JM\rangle$ . The electron spin  $\vec{s}$  is coupled to the total momentum of the core  $\vec{j}_c$  to give  $\vec{Q} = \vec{j}_c + \vec{s}$  and  $\vec{J} = \vec{Q} + \vec{\ell}$ , with  $J$  the total

momentum of final states and  $\ell$  the orbital momentum of the outer electron. After standard angular algebra (Starace 1982, Robicheaux and Hill 1996), the instantaneous radial flux at  $\vec{r}_0$  at time  $t$  for laser linearly polarized in the  $z$  direction can be expressed as

$$J_r(\vec{r}_0, t) = \frac{1}{2r_0^2} \sum_{j, j' \in o/M} \Theta(\theta, j, j') \xi^{+*}(j', t, r_0) \cdot \xi^+(j, t, r_0) \quad (14)$$

with

$$\xi^+(j, t, r_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} \mathcal{D}_{j,E}^- \tilde{f}_\infty^+(j, E, r_0). \quad (15)$$

In equation (14) the notation  $/M$  indicates that the summations over the magnetic quantum numbers have been performed already and thus the dipole matrix elements  $\mathcal{D}_{j,E}^-$  involved in equation (15) correspond to reduced matrix elements.

The angular function  $\Theta(\theta, j, j')$  introduced in equation (14) which expresses the radial flux in terms of Legendre polynomial  $P_k(\cos(\theta))$ , identical with the equations (24) and (25) of Robicheaux and Hill (1996), will not be repeated here.

Temporal separation of flux of photoelectrons associated with the 4s and 3d<sub>3/2,5/2</sub> unresolved thresholds (denoted by 3d) has been obtained in the experiment of LBJ. The threshold-resolved instantaneous radial flux  $J_r^i(\vec{r}_0, t)$  corresponding to electrons ejected in the open channels associated with the threshold denoted by  $i$  is given by an expression similar to equation (14) but with the summation restricted to  $j, j' \in i$ . However, the measurement of the instantaneous flux is not easy because, as discussed by Robicheaux and Hill (1996), it requires a picosecond temporal resolution such that provided by the atomic streak camera (Lankhuijzen and Noordam 1996). Only the time integrated radial flux, i.e. the total number of photoelectrons, is easily measurable.

The total number of photoelectrons associated with the  $i$  threshold for electrons ejected in the solid angle  $d\Omega$  in the direction  $\theta$ , independently of the distance  $r_0$ , is given by ( $c$  denotes the light velocity)

$$N^i(\vec{r}_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{c}{4\pi\omega} \left| \tilde{E}(\omega) \right|^2 \frac{d\sigma_i(\theta, E_g + \omega)}{d\Omega}. \quad (16)$$

where  $d\sigma_i/d\Omega$  denotes the partial differential cross section at energy  $E_g + \omega$ .

The partial differential cross section is given by

$$\frac{d\sigma_i(\theta, E_g + \omega)}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\omega}{c} \sum_{j, j' \in i/M} \Theta(\theta, j, j') \mathcal{D}_{j', E_g + \omega}^{-*} \mathcal{D}_{j, E_g + \omega}^-. \quad (17)$$

Now, we give some comments on the evaluation, in this work, of the instantaneous radial flux.

In equation (15) the function  $\tilde{E}(\omega)$  is strongly peaked at  $\omega = \omega_\ell$ . The rapidly oscillating phase factor  $\phi(j, E, r)$  is expanded around  $E_\ell = E_g + \omega_\ell$  in terms of  $\delta\omega = \omega - \omega_\ell$  as

$$\phi(j, E, r_0) \simeq \phi|_{E_\ell} + \delta\omega \left. \frac{\partial\phi}{\partial E} \right|_{E_\ell} + \frac{1}{2} \delta\omega^2 \left. \frac{\partial^2\phi}{\partial E^2} \right|_{E_\ell} = \phi_\ell^0 + \delta\omega \phi_\ell^1 + \frac{1}{2} \delta\omega^2 \phi_\ell^2. \quad (18)$$

The term proportional to  $\ln(2k_j(E)r)$  being neglected one has

$$\phi_\ell^0 \simeq k_j(E_\ell) r_0, \phi_\ell^1 \simeq \frac{r_0}{k_j(E_\ell)} = t_1(j) \quad \text{and} \quad \phi_\ell^2 \simeq -\frac{r_0}{k_j^3(E_\ell)}. \quad (19)$$

The wavepacket created by the laser pulse and associated with photoelectrons ejected in channel  $j$  propagates with group velocity  $v_g(j) = \left. \frac{\partial E}{\partial k_j} \right|_{E_\ell}$ . The second-order term in equation (18) corresponds

to the group-velocity dispersion responsible for broadening of the wavepacket during propagation. Instead of the function  $\xi^+(j, t, r_0)$  of equation (15) we numerically evaluate the function  $\xi_{\text{vg}}^+(j, t, r_0) = \exp^{-i\phi_\ell^0} \xi^+(j, t+t_1(j), r_0)$  which has slowly energy-varying phase whose lower order term is  $-\frac{1}{2}\delta\omega^2 \frac{r_0}{k_j^3(E_\ell)}$ . The use of slowly energy-dependent phase allows the calculation of the Fourier transform to be done for large distances. Assuming that  $\bar{E}(\omega)$  is described by a Gaussian profile centered at  $\omega_\ell$  with a bandwidth  $\Delta\omega_\ell$  and that  $\mathcal{D}_{j,E}^-$  in equation (15) is a Gaussian describing a resonance at energy  $E_r^i$  with a width  $\Gamma_r^i \ll \Delta\omega_\ell$ ,  $\xi_{\text{vg}}^+(j, t, r_0)$  has a maximum at  $t_i = (E_\ell - E_r^i) \frac{r_0}{k_j^3(E_\ell)}$ . Due to group-velocity dispersion, different bundles appear in the instantaneous radial flux. They broaden and separate linearly with increasing  $r_0$  but only the resonances resolved in the energy spectrum correspond to time-resolved structures in the radial flux at large distance. Thus electrons ejected from different resonances  $i$  are observed in the instantaneous radial flux at different shorter times, as the resonance-energy is higher.

## 4 Atomic calculation

Atomic quantities required to the theoretical treatment were calculated with the  $jj$ -coupled eigenchannel  $R$ -matrix method in combination with the multichannel quantum defect theory (MQDT) (Aymar *et al* 1996). This approach where spin-orbit terms are explicitly introduced in the  $R$ -matrix reaction volume, is expected to be more precise than the  $LS$ -coupled  $R$ -matrix method for interpreting experimental investigations on the angular distributions of electrons ejected from autoionizing levels populated using ICE excitation process.

The experimental results of Lange *et al* (1989) have been compared with those calculated using the 13-channel short-range reaction matrix  $\mathbf{K}$  obtained by Greene and Kim (1987) and Kim and Greene (1987) with eigenchannel  $R$ -matrix calculations in  $LS$  coupling followed by the  $jj - LS$  frame transformation to account for spin-orbit effects. Calcium being a light atom, our results for the electron branching ratio and for the angular distribution asymmetry parameters, in the vicinity of the  $4p_{3/2}14s$  autoionizing resonances are similar to that obtained by the previous authors and are in satisfactory agreement with the experimental measurements of Lange *et al* (1989).

For fixed total angular momentum  $J$ , energy  $E$  and parity, the variational  $R$ -matrix calculation gives the logarithmic derivatives of the escaping electron's wavefunctions at the reaction surface which are converted into a short-range reaction matrix  $\mathbf{K}(E)$  which refers to the MQDT open or closed fragmentation channels.

The calculation of final states with  $J = 1$  and odd-parity includes 13 fragmentation channels. In the energy range, just below the  $\text{Ca}^+ 4p_{1/2}$  ionization threshold, the following channels, given in the  $jj$ -coupling, converging to the  $\text{Ca}^+ 4s$  and  $3d_j$  ionization thresholds are open:  $4s\epsilon p_{1/2}$ ,  $4s\epsilon p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}\epsilon p_{1/2}$ ,  $3d_{3/2}\epsilon p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}\epsilon f_{5/2}$ ,  $3d_{5/2}\epsilon p_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}\epsilon f_{5/2}$ ,  $3d_{5/2}\epsilon f_{7/2}$ . Channels converging to the  $4p_j$  thresholds are closed:  $4p_{1/2}n s_{1/2}$ ,  $4p_{1/2}n d_{3/2}$ ,  $4p_{3/2}n s_{1/2}$ ,  $4p_{3/2}n d_{3/2}$  and  $4p_{3/2}n d_{5/2}$ .

Reduced matrix elements  $\mathcal{D}_{j,E}^-$  in equation (15) and differential cross sections involved in equation (17) are calculated from the  $\mathbf{K}(E)$  matrix as described by Dill (1973) and Aymar and Lecomte (1989).

The resonance structures corresponding to autoionizing states arise from the poles  $E_p = E_r^p - i\Gamma_r^p/2$  of the physical scattering matrix  $\mathbf{S}(E)$  in the complex energy-plane ( $E_r^p$  and  $\Gamma_r^p$  denote the energy and width respectively). A key tool for studying the resonances (Fano and Rau 1986) is the time delay matrix defined by  $\mathbf{Q}(E) = i\mathbf{S} \frac{d\mathbf{S}^\dagger}{dE}$  (Smith 1960). The use of the phase-shifted complex reaction matrix  $\kappa_{cc}$  (Lecomte 1987) restriction of the short range reaction  $\mathbf{K}(E)$  to the closed channels gives

$$\text{tr } \mathbf{Q} = -2 \text{Im} (\text{tr } \mathbf{H}_{cc}^{-1}) \quad (20)$$



with

$$\mathbf{H}_{cc}^{-1} = \frac{\sqrt{\pi\nu_c^3}}{\cos \pi(\nu_c + \delta_c)} (\tan \pi(\nu_c + \delta_c) + \kappa_{cc})^{-1} \frac{\sqrt{\pi\nu_c^3}}{\cos \pi(\nu_c + \delta_c)}. \quad (21)$$

where  $\nu_c(E)$  are the effective quantum numbers and  $\delta_c$  the quantum defects in the closed channels. Neglecting the very weak energy dependence of the MQDT parameters,  $\mathbf{Q}(E)$  is extended in the complex energy plane. Integration on a closed contour  $\Gamma$  in the energy plane leads to

$$\frac{1}{2i\pi} \oint_{\Gamma} \text{tr } \mathbf{Q}(z) dz = -2n \quad (22)$$

where  $n$  is the number of poles enclosed by the  $\Gamma$  contour. For each pole

$$-2E_p = \frac{1}{2i\pi} \oint_{\Gamma_p} z \text{tr } \mathbf{Q}(z) dz \quad (23)$$

where  $\Gamma_p$  encloses only the single pole  $p$ . An iterative procedure is used to obtain automatically all the  $E_p$  in a fixed energy range. Furthermore the  $\mathbf{H}_{cc}(z)$  matrix can be diagonalized. At  $z = E_p$  one eigenvalue of the  $\mathbf{H}_{cc}(z)$  matrix vanishes and the corresponding eigenvector  $\mathbf{W}_{cp}$ , satisfies the relation  $\sum_c \mathbf{W}_{cp} \mathbf{W}_{pc}^t = 1$ , ( $t$  denotes the transpose). In the neighbourhood of a resonance  $E_p$  one has

$$\mathbf{H}_{cc}^{-1}(z) \stackrel{z \rightarrow E_p}{=} \mathbf{W}_{cp} \frac{1}{z - E_p} \mathbf{W}_{pc}^t \quad (24)$$

where  $\mathbf{W}_{cp}$  gives the decomposition of the pole at  $E_p$  on the closed channels.

As shown in Millet (2001), the pole at energy  $E_p$  is related to the solution  $\Psi_p$  of the Schrödinger equation for the hamiltonian  $\mathbf{H}_0$  with a pure outgoing wave in all the open channels (Siegert 1939, Taylor 1972). The component on each closed channel of the  $\Psi_p$  Siegert state is provided by the  $\mathbf{W}_{cp}$  vector elements allowing the identification of the resonance. Outside the reaction volume the Siegert state can be developed on the closed and open channels as

$$\Psi_p = \sum_c \mathbf{W}_{cp} \frac{\Phi_c}{r} P_c(E_p, r) + \sum_{j \in o} \mathbf{V}_{pj} \frac{\Phi_j}{r} f_j^+(E_p, r), \quad (25)$$

where  $P_c(E_p, r)$  and  $f_j^+(E_p, r)$  are radial Coulomb functions with complex energy and in each open channel  $j$  the coefficient  $\mathbf{V}_{pj}$  can be calculated from  $\mathbf{W}_{cp}$  and from the MQDT parameters associated with the couplings between closed and open channels.

MQDT formula giving the matrix elements of observables exhibiting resonance structure, such as dipole  $\mathcal{D}_{j,E}^-$ , are equivalently expanded as sums over the various pole contributions in the limit of an infinite number of Rydberg resonances. From the expansions of the dipoles over the poles it is possible to analyze the contributions of various poles and of the interference effects between their contributions.

## 5 Results on two-pulse interferometry

### 5.1 ICE excitation of the $4p_{3/2}14s$ resonance: experiment of van Leeuwen *et al* (1999)

The ICE transition moment introduces an overlap integral expressing relaxation effects of the outer electron during the excitation of the inner electron (core) (Bhatti *et al* 1981). In the two-pulse ICE experiment of LBJ the laser was centered close to the  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$  ionic transition and the excited resonances are within the central lobe of the overlap integral for this transition.

The complex structure formed by the overlapping of the  $4p_{3/2}14s$  and  $4p_{1/2}16s$  resonances was analysed in details in terms of complex poles. They are two poles, with broad autoionization widths, associated with the  $4p_{3/2}ns$  channels, the pole  $E_r^1 = 73879.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_r^1/2 = 14.6 \text{ cm}^{-1}$  and the pole  $E_r^2 = 73906.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_r^2/2 = 25.2 \text{ cm}^{-1}$ . These two resonances are strongly excited in the ICE process. Both resonances present a large channel mixing ( $4p_{3/2}ns$ ,  $4p_{1/2}nd$ ,  $4p_{3/2}nd$ ) which corresponds in  $LS$  coupling to nearly equal mixing of  $4pns \ ^1P_1$  and  $4pnd \ ^1P_1$  channels. In the following the resonance at  $E_r^2$  is labelled as  $4p_{3/2}14s$  and the structure at  $E_r^1$  is ascribed to a  $4pnd$  structure. There is a third resonance strongly excited in the ICE spectrum and contributing to the complex structure. It is ascribed to the purely  $LS$ -coupled  $4p16s \ ^3P_1$  resonance associated with a pole  $E_r^3 = 73899.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $\Gamma_r^3/2 = 3.2 \text{ cm}^{-1}$ , labelled in the following in  $jj$  coupling as the  $4p_{1/2}16s$  resonance.

The theoretical differential photoionization cross sections  $d\sigma_i/d\Omega$  for electrons ejected parallel or perpendicular to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  (fast electrons) and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (slow electrons) are shown on figure 2. As explained in section 3, electron signals recorded in a Ramsey interferometry experiment as functions of the time delay between the two phase-coherent laser pulses are calculated from the Fourier transforms of the products of the differential photoionization cross sections by the laser energy spectrum. The intensity energy spectrum  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  of the laser pulses used by LBJ was approximated by a Gaussian profile centered at  $E_\ell = 73913.5 \text{ cm}^{-1}$  with a bandwidth  $\Delta_\ell = 40 \text{ cm}^{-1}$ . This spectrum as well as the products of differential photoionization cross sections by the laser spectrum are also displayed on figure 2.

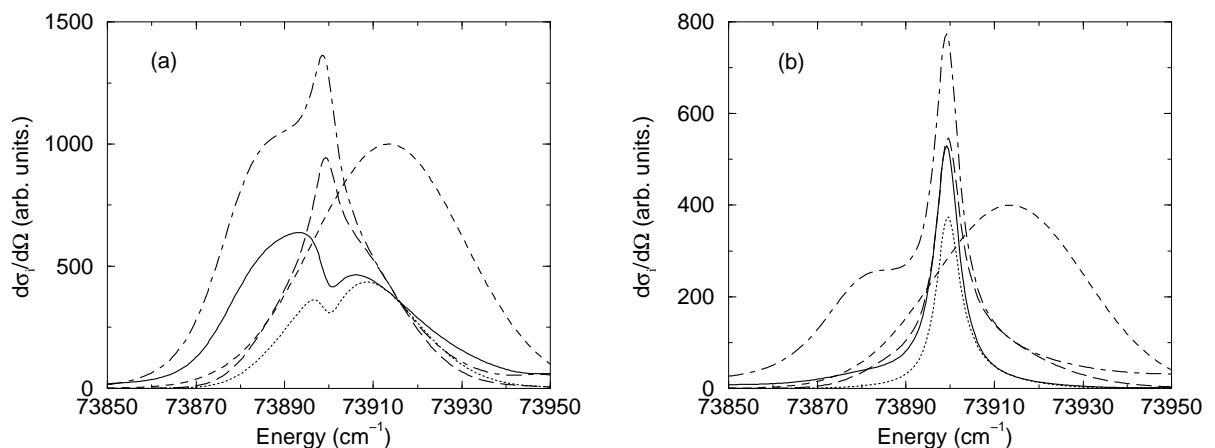


Figure 2: Calculated differential photoionization cross sections  $d\sigma_i/d\Omega$  for electrons ejected parallel (a) or perpendicular (b) to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  (fast electrons, denoted by 4s) and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (slow electrons, denoted by 3d). The energy is referred to the calcium ground state. The dashed curve is a Gaussian centered at  $E_\ell = 73913 \text{ cm}^{-1}$  with bandwidth  $\Delta_\ell = 40 \text{ cm}^{-1}$  that approximates the energy spectrum  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  of the pulses used by LBJ. Differential photoionization cross sections as well as their products with the laser spectrum are drawn. Symbols are:  $d\sigma_i/d\Omega$  for 4s electrons (full) and 3d electrons (dot-dash).  $d\sigma_i/d\Omega \times |\tilde{E}(\omega)|^2$  for 4s electrons (dot) and for 3d electrons (long-dash).

The partial differential photoionization cross sections from the  $4s14s$  Rydberg state for the slow electrons ejected either parallel [figure 2 (a)] or perpendicular [figure 2 (b)] to the laser polarization into the  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua present a maximum at  $E_m \simeq 73898.2 \text{ cm}^{-1}$  and a shoulder at the low-energy

side of the maximum. The shoulders disappear when  $d\sigma_i/d\Omega$  is multiplied by the laser spectrum.

The partial differential photoionization cross sections associated with the decay of fast electrons differs noticeably from those for slow electrons. For electrons ejected perpendicular to the laser polarization a pronounced maximum appears [figure 2(b)] but the partial differential photoionization cross section for ejection at  $0^\circ$  presents a structured energy-dependence with a dip close to  $E_m$ . This dip remains when  $d\sigma_i/d\Omega$  is multiplied by the laser spectrum. From analysis of various pole contributions, it was shown that the dip for ejection of fast electrons at  $0^\circ$  arises from destructive interferences between the strong autoionizing rates of the broad resonances  $E_r^1$ , and  $E_r^2$  and the weak autoionizing rate of the narrow resonance  $E_r^3$ . In contrast, mainly the strong autoionization rate of the narrow resonance  $E_r^3$  contributes to emission of fast electrons at  $90^\circ$ .

The envelopes of Ramsey interferograms for electrons ejected parallel ( $0^\circ$ ) or perpendicular ( $90^\circ$ ) to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua calculated by Fourier transform are displayed in figure 3. The signals of electrons ejected parallel to the laser polarization can be compared to those shown in the figure 2 of LBJ. All signals except for the ejection of fast electrons parallel to the laser polarization, exhibit an exponential decrease convolved by the temporal laser spectrum which reflects the autoionization decay. The signal associated with the ejection of fast electrons parallel to the laser polarization presents a minimum for time delay  $\tau_{\min} \simeq 1$  ps, in correct agreement with the experimental value  $\tau_{\min} = 1.2$  ps. It is to be noted that  $\tau_{\min}$  cannot be easily related to the reciprocal value of a characteristic energy interval in the cross sections.

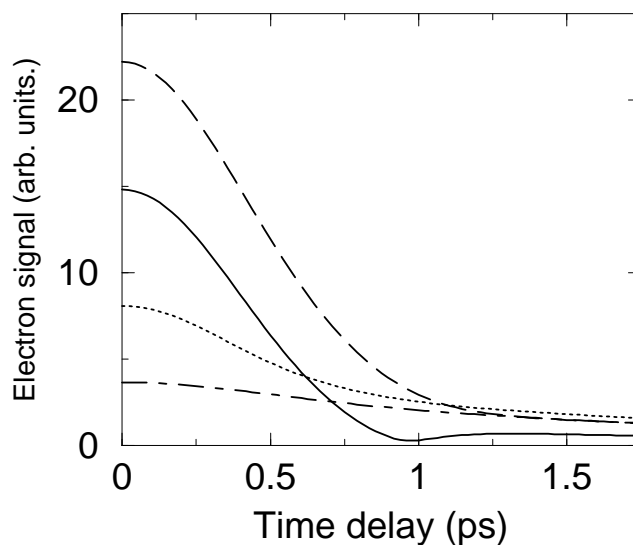


Figure 3: Theoretical signals for electrons ejected parallel ( $0^\circ$ ) or perpendicular ( $90^\circ$ ) to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  (fast electrons) and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (slow electrons) as functions of the time delay between the two phase-coherent laser pulses. The envelopes of slow and fast electron interferograms, equal to the Fourier transforms of the products of the differential photoionization cross sections by the laser spectrum shown in figure 2, are drawn. Symbols are: (full): fast electrons ejected at  $0^\circ$ ; (long-dash): slow electrons ejected at  $0^\circ$ ; (dot-dash): fast electrons ejected at  $90^\circ$ ; (dot): slow electrons ejected at  $90^\circ$ .

We have analysed the sensitivity of  $\tau_{\min}$  with respect to various quantities entering the calculation. As already mentioned, the calculations were done using Gaussian-shaped pulse whose spectral dependence probably differs from the real pulse used by LBJ. Different pulse shapes (hyperbolic secant,

Lorentzian or squared cardinal sine) lead to variations of  $\tau_{\min}$  smaller than  $\pm 0.2$  ps. The collection angle of autoionized electrons varying from about  $0^\circ$  to  $25^\circ$  according to the experimental set-up of van Leeuwen *et al.* (2001), leads to an increase of 0.05 ps for  $\tau_{\min}$ . Varying the values  $\Delta_\ell$  and  $E_\ell$  characterizing the Gaussian pulse, the minimum subsists for  $73904 \text{ cm}^{-1} \leq E_\ell \leq 73919 \text{ cm}^{-1}$  when  $\Delta_\ell = 40 \text{ cm}^{-1}$  and for  $23 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta_\ell \leq 56 \text{ cm}^{-1}$  when  $E_\ell = 73913 \text{ cm}^{-1}$ .

In the MQDT description of the ICE excitation spectra, the direct excitation of both  $4p_{3/2}ns$  and  $4p_{1/2}ns$  channels were accounted for, however direct excitation of  $4p_{1/2}ns$  has no significant influence.

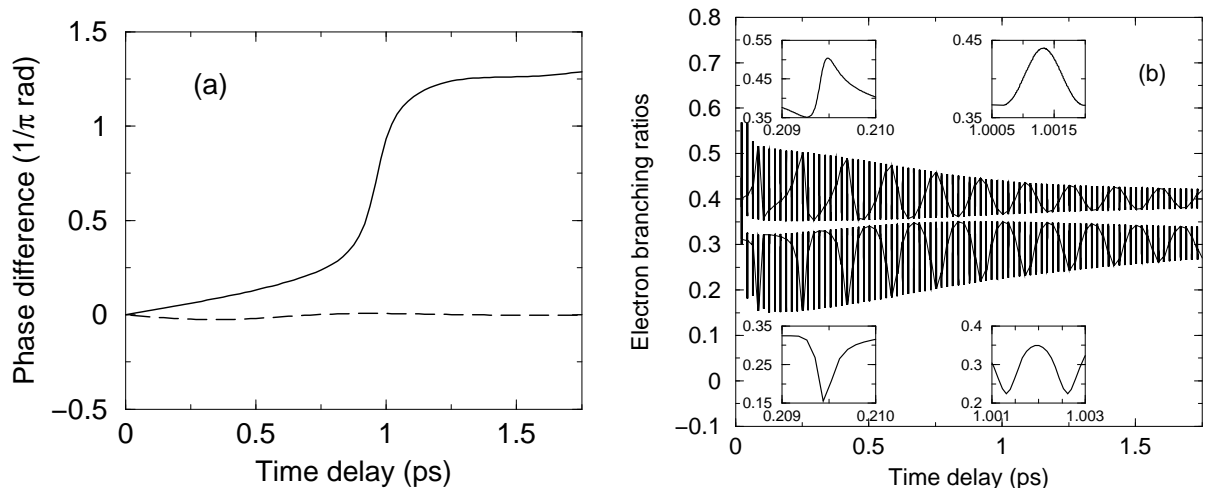


Figure 4: Rapid oscillations obtained from the calculated interferograms associated with the ejection of slow and fast electrons as functions of the time delay between the two laser pulses. The phase differences between the rapid oscillations in the slow and fast interferograms for ejection at  $0^\circ$  (full curve) and  $90^\circ$  (dashed curve) are displayed in (a). The rapid oscillations calculated for the branching ratio for decay into the fast electrons are shown in (b). The upper curve corresponds to ejection at  $0^\circ$  and the lower curve to ejection at  $90^\circ$ . Calculations were performed within small intervals  $\Delta\tau$  covering several optical periods around selected values of the time delay. The results obtained in the successive intervals  $\Delta\tau$  correspond to the vertical bars while the curves in between these bars are artefacts due to interpolation. Insets: high resolution of the rapid oscillations calculated around  $\tau_0 \simeq 0.21$  ps and  $\tau_1 \simeq 1$  ps.

The rapid oscillations at the optical period  $\omega_\ell = 1.3$  fs occurring in the Ramsey interferograms were studied as functions of the time delay between the two laser pulses. Figure 4 (a) displays the phase difference between the rapid oscillations in the slow and fast interferograms for ejection at  $0^\circ$  and  $90^\circ$ . In agreement with experiment, for ejection at  $0^\circ$  the phase evolves with the time delay and exhibits a rapid increase of  $\pi$  for  $\tau \simeq \tau_{\min}$ .

The minimum of the envelope of the interferogram for fast electrons ejected at  $0^\circ$  as well the variation of  $\pi$  in the phase of rapid oscillations were analysed in terms of pole contributions. These phenomena correspond to the particular situation where two broad resonances  $E_r^1$  and  $E_r^2$  and a narrow one  $E_r^3$  are excited. The broad resonances autoionize fastly into the 4s continuum for electron emission at  $0^\circ$  while the autoionization rate of the narrow resonance  $E_r^3$  is smaller. The contributions of the narrow resonance interfere destructively with the contributions associated with the broad resonances. For small values of  $\tau < \tau_{\min}$  the contributions of the broad resonances to the interferogram are dominant while for large values of  $\tau > \tau_{\min}$  the dominant contribution arises from the interference term between

the decays of broad and narrow resonances. The destructive character of the interference results in a phase difference nearly equal to  $\pi$  between these two contributions. This leads to a rapid increase of  $\pi$  in the phase of the rapid oscillations at the optical period when the dominant term changes from the small  $\tau$  to the large  $\tau$  regime. It leads also to a minimum in the amplitude of the oscillations when these contributions have equal weight around  $\tau \simeq \tau_{\min}$ . In contrast, as observed by LBJ, for ejection at  $90^\circ$  the phase difference remains almost independent of the time delay because the contributions associated with the narrow resonance are dominant. The phase difference between the rapid oscillations for ejection at  $0^\circ$ , discussed above, is similar to the phase lag observed in energy domain between the ionization and dissociation channels of molecules excited by two interfering paths involving resonances (Zhu *et al* 1997).

The rapid oscillations for the branching ratio BR equal to the signal of fast electrons divided by the sum of the signals for slow and fast electrons are shown in figure 4 (b) for ejection at  $0^\circ$  and  $90^\circ$ . High resolution views of the rapid oscillations within intervals  $\Delta\tau$  are shown around two values of the time delay. In agreement with experiment, the variation of BR is almost sinusoidal at  $\tau \simeq 1$  ps, whereas BR has an asymmetrical shape at short time delay  $\tau \simeq 0.21$  ps. However, the calculated asymmetry is reversed compared to the experimental one. The use of hyperbolic secant, Lorentzian or squared cardinal sine for the pulse shape does not improve the agreement between theory and experiment.

For fixed values of the time delay the amplitude of rapid oscillations depends on the ejection angle allowing the angular distributions to be controlled in terms of the time delay.

## 5.2 ICE excitation of two $4p_{1/2}ns$ resonances: predictions.

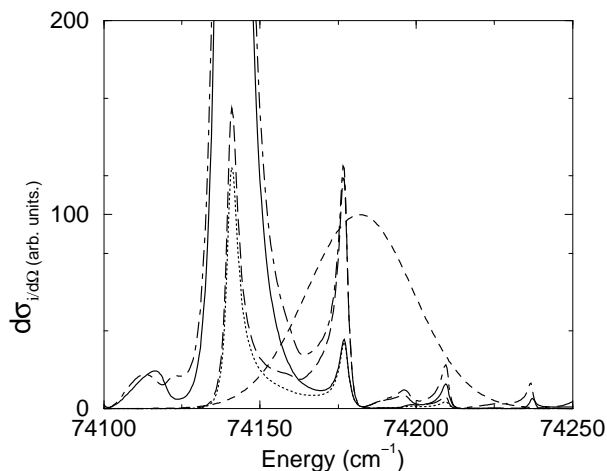


Figure 5: ICE excitation from the  $4s20s$  Rydberg state of the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances by a laser pulse centered at  $E_\ell = 74182 \text{ cm}^{-1}$  and with a bandwidth of  $\Delta_\ell = 40 \text{ cm}^{-1}$ . Calculated differential photoionization cross sections  $d\sigma_i/d\Omega$  for electrons ejected parallel to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  (fast electrons, denoted by 4s) and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (slow electrons, denoted by 3d) and their products with the laser energy spectrum are drawn. Symbols are the same as in figure 2.

In this section, theoretical predictions concerning excitation of non overlapping resonances belonging to the same Rydberg series will be presented. The wavelength of the delayed pulses (396.4 nm) is chosen so that the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances are excited from the  $4s20s$  Rydberg state. These isolated resonances with narrow autoionization widths are located within the bandwidth  $\Delta_\ell = 40 \text{ cm}^{-1}$

of the laser pulse centered at  $E_\ell = 74182 \text{ cm}^{-1}$ . Figure 5 displays the energy spectrum  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  of the laser pulse, the calculated partial differential photoionization cross sections  $d\sigma_i/d\Omega$  for electrons ejected parallel to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua and their products with the laser energy spectrum. The central value  $E_\ell$  was adjusted so that the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances in the product  $d\sigma_i/d\Omega \times |\tilde{E}(\omega)|^2$  for 3d electrons ejected at  $0^\circ$  have similar heights. The spectra corresponding to ejection of electrons perpendicular to the laser polarization, not shown here, are similar to those displayed in figure 5.

In the energy range of figure 5 they are 12 complex poles but only six resonances are excited in the partial cross sections:  $4p_{1/2,3/2}nd + 4p_{3/2}ns$  at  $E \simeq 74133 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4p_{1/2}20s$  at  $E \simeq 74140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4p_{1/2}21s$  at  $E \simeq 74177 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4p_{3/2}17s + 4p_{1/2}20d$  at  $E \simeq 74197 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4p_{1/2}22s$  at  $E \simeq 74210 \text{ cm}^{-1}$  and  $4p_{1/2}23s$  at  $E \simeq 74234 \text{ cm}^{-1}$ . Note that the relatively narrow  $4p_{1/2,3/2}ns$  resonances are easily identified in contrast with the low-intensity broad resonances which are strongly mixed. Only the  $4p_{1/2}20s$  resonance within the central lobe of the overlap integral for the  $4s \rightarrow 4p_{1/2}$  transition is very intense. Note that the maximum of the overlap integral for the  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$  ionic transition located at  $E = 74369 \text{ cm}^{-1}$  is outside the energy range covered by figure 5.

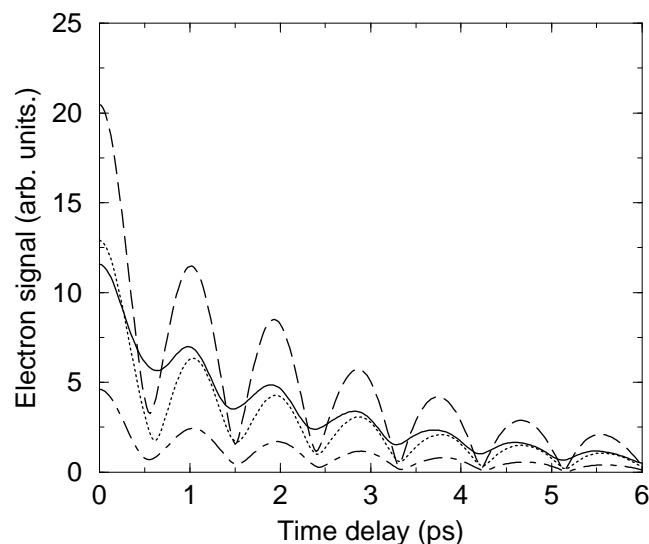


Figure 6: Theoretical signals for electrons ejected parallel ( $0^\circ$ ) or perpendicular ( $90^\circ$ ) to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  (fast electrons) and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua (slow electrons) as functions of the time delay between the two laser pulses in the same pump-probe simulation as in figure 5. The envelopes of slow and fast electron interferograms are drawn. The symbols are the same as in figure 3.

Figure 6 displays the envelopes of slow and fast electron interferograms for electrons ejected parallel ( $0^\circ$ ) or perpendicular ( $90^\circ$ ) to the laser polarization as functions of the time delay between the two laser pulses in the pump-probe simulation of figure 5. This figure strongly differs from figure 3. Here, each interferogram exhibits successive oscillations with almost the same period  $\simeq 0.91 \text{ ps}$ . The analysis in terms of complex poles ascribes the main characteristics of the Ramsey spectra to quantum beats between the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances with energy  $E_r^1$  and  $E_r^2$  respectively, separated by  $36.7 \text{ cm}^{-1}$ . This splitting corresponds to a Kepler period  $\tau_K = \mathcal{R}e(\frac{2\pi}{E_r^2 - E_r^1}) \simeq 0.91 \text{ ps}$ . Here, in contrast to the case investigated by LBJ, the positions of the maxima and minima in the envelopes are related to the above reported particular energy spacing in the autoionizing structure. The contrast for

the successive oscillations depends slightly on two additional poles associated with broad resonances, mainly on that at  $E \simeq 74133 \text{ cm}^{-1}$ . The large contrast of the beats results from the excitation of narrow resonances with similar profiles. Several oscillations are observed because  $\tau_K$  is much smaller than the autoionization lifetime of the resonances.

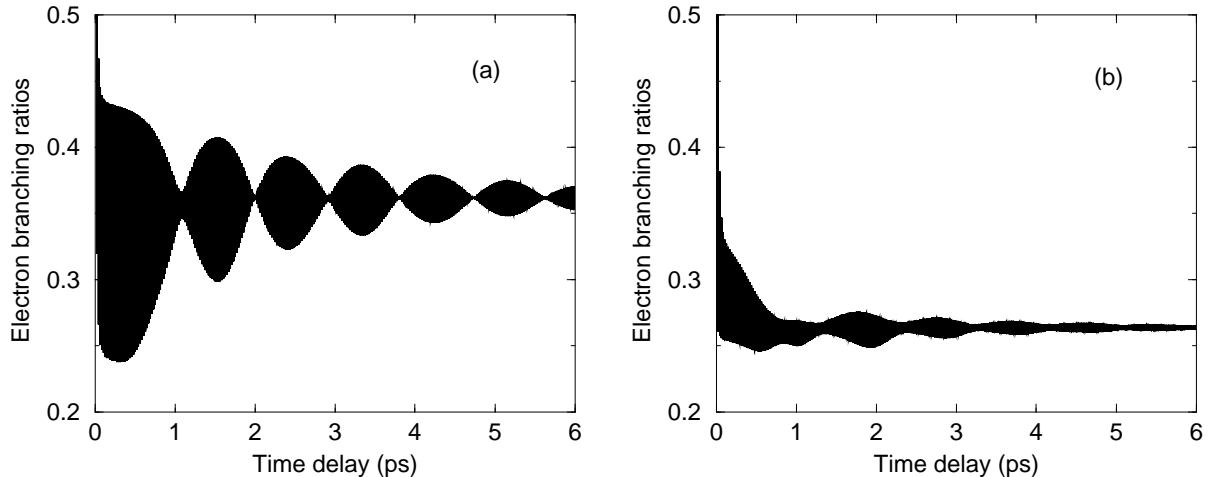


Figure 7: The rapid oscillations calculated for the branching ratio for decay into the fast electrons as functions of the time delay between the two pulses in the same pump-probe simulation as in figure 5. Results for ejection at  $0^\circ$  and  $90^\circ$  are shown in (a) and (b) respectively (see the caption of figure 3 (b) for explanation).

The rapid oscillations calculated for the branching ratio BR in the same situation as in figure 5, are shown in figure in 7 for ejection at  $0^\circ$  and  $90^\circ$ . The envelopes of rapid oscillations vary, as in figure 6, at a period close to the Kepler period  $\tau_K$ . The branching ratio depends on the ejection-angle  $\theta$  allowing the angular distributions to be controlled in terms of the time delay. The oscillations are more marked for  $\theta = 0^\circ$  than for  $\theta = 90^\circ$ .

## 6 Instantaneous radial electron flux

### 6.1 ICE excitation by a single pulse

In this section, ionization dynamics is no longer studied in terms of the time delay between the two coherent pulses but rather by calculating the time-dependence of radial flux of electrons created by one or two coherent short pulses and recorded at macroscopic distances from the atom. Figure 8 concerns the radial flux obtained for the wavepacket created by the ICE excitation of  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances with a single pulse of duration 0.4 ps and wavelength 396.4 nm (see section 5.2). The instantaneous radial flux of electrons ejected parallel to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  continua is plotted as function of time  $t$  at fixed large distances  $r_0$  of the atom. The three curves correspond respectively to  $r_0 = 4 * 10^8$  a.u.,  $r_0 = 5 * 10^8$  a.u. and  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u. (i.e. to  $r_0 = 2., 2.5$  and  $3$ . cm). For  $r_0$  large enough, due to group-velocity dispersion, the energy-resolved resonances give rise to time-resolved peaks in the radial electron flux. Accounting for the time origin  $t_1(r_0)$  (see section 3), the peak associated with the resonance  $i$  at energy  $E_r^i$  appears at a time  $t_i$  proportional to  $r_0(E_\ell - E_r^i)$  allowing the structures in the radial flux to be identified. The three bundles of resonances visible on

the three curves correspond in order of increasing time  $t$  respectively to the  $4p_{3/2}17s$  (weak bump near -10 ps) ,  $4p_{1/2}21s$  and  $4p_{1/2}20s$  resonances. Let us denote the positions of the maxima in the flux for  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u, by  $t_2 \simeq 6.6$  ps for  $4p_{1/2}21s$  at energy  $E_r^2$  and by  $t_1 \simeq 27.5$  ps for the  $4p_{1/2}20s$  resonance at energy  $E_r^1$ .

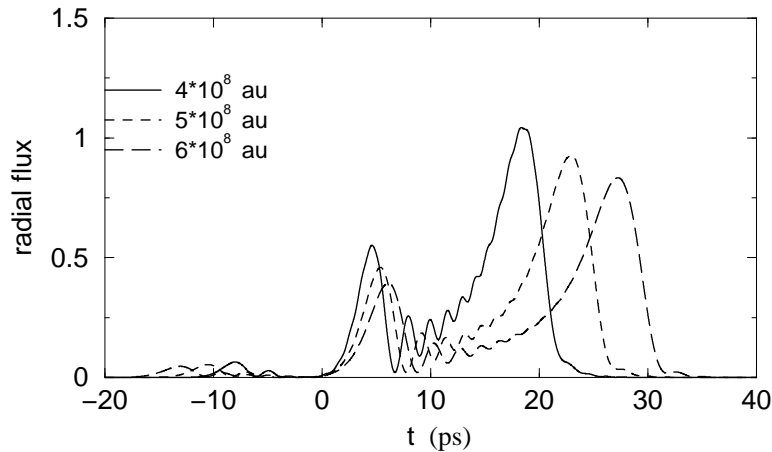


Figure 8: Instantaneous radial flux for the wavepacket corresponding to the ICE excitation of  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances from the  $4s20s$  level by a single pulse of duration 0.4 ps and wavelength 396.4 nm. Temporal evolution of the radial flux of electrons ejected parallel to the laser polarization in  $4s\ell$  continua is drawn as function of time  $t$  at fixed large distances  $r_0$  of the atom. Full:  $r_0 = 4 * 10^8$  a.u; dash:  $r_0 = 5 * 10^8$  a.u; long-dash:  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u.

## 6.2 ICE excitation by two coherent pulses

Now we consider an example of radial flux in a two-pulse simulation for  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u. For two identical coherent pulses delayed by a time  $\tau$  the intensity spectrum  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  includes an additional multiplicative factor  $(1 + \cos \omega\tau) = 2 \cos^2(\omega\tau/2)$  with  $\omega = E - E_g$  (see equation (7)) which vanishes for  $\omega\tau = 2\pi(k + 1/2)$  with  $k$  integer. We consider two nearly equal values of time delay such as

$$\tau_1 \simeq \tau_2 \simeq \frac{\tau_K}{2} \quad (26)$$

satisfying

$$\omega_2\tau_2 = \omega_1\tau_1 = (k + 1/2) 2\pi \simeq \frac{\omega_\ell \tau_K}{2} \quad (27)$$

with  $\omega_i = E_r^i - E_g$  for the above quoted resonances at  $E_r^1$  and  $E_r^2$ . These conditions lead to  $\tau_1 - \tau_2 \simeq \pi/\omega_\ell = T_\ell/2$  with  $T_\ell$  the optical period. For  $\tau = \tau_1$  the resonance  $4p_{1/2}20s$  which is not directly excited in the two-pulse simulation does not contribute to the radial flux. Then only a single peak is observed at  $t = t_2$  corresponding to electrons emitted from the  $4p_{1/2}21s$  resonance. Similarly, for  $\tau = \tau_2$  the electrons recorded at  $t = t_1$  are ejected from the  $4p_{1/2}20s$  resonance, the  $4p_{1/2}21s$  resonance being not excited. Thus, in the Ramsey excitation process, the choice of an appropriate delay between the two pulses allows electrons ejected from a particular resonance to be collected separately.

## 6.3 ICE excitation by a single chirped pulse

The recent possibility of creating tailored optical pulses allows the study of new effects in the evolution of wavepackets (Bouchene *et al* 1999, Balling *et al* 1994 and references therein). From an incoming



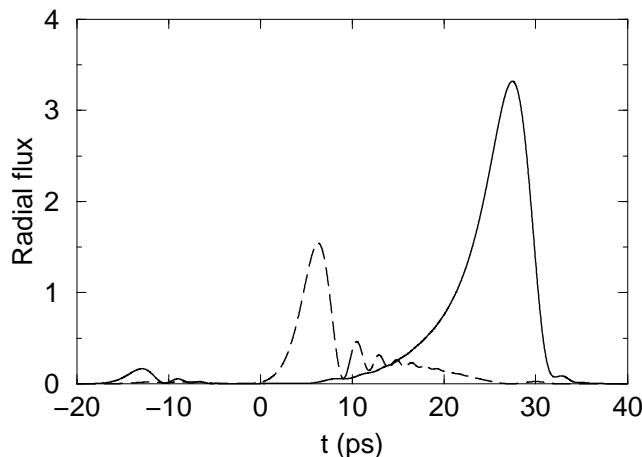


Figure 9: Instantaneous radial electron flux obtained in the same condition as in figure 8 with two pulses of 0.4 ps, time-delayed by approximately one-half of the Kepler period  $\tau_K/2$  for  $4p_{1/2}ns$  wavepackets for  $n \simeq 20, 21$  for  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u. Full line:  $\tau_K/2$ , the  $4p_{1/2}21s$  resonance is predominantly excited; dash:  $\tau_K/2 + T_\ell/2$  with  $T_\ell$  the optical period, the  $4p_{1/2}20s$  is predominantly excited.

Gaussian pulse with an energy spectrum  $|\tilde{E}(\omega)|^2$  of bandwidth  $\Delta\omega$ , it is possible to obtain linearly chirped pulse of the form:

$$\tilde{E}(\omega) \exp [i \alpha (\omega - \omega_\ell)^2] \quad (28)$$

where  $\alpha = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega^2} \Big|_{\omega_\ell}$ , the pulse shaper inducing an additional quadratic phase shift  $\phi_c = \alpha \delta\omega^2$  in each component of the initial pulse. Accordingly in time-domain, the central frequency of the outgoing pulse is linearly swept with a slope proportional to  $\alpha$ . For the instantaneous electron flux corresponding to the threshold  $j$ , the total phase occurring in equation (12)  $\phi(j, E, r_0) + \phi_c$  results from propagation effects and from the chirp of the incident laser. It has a quadratic dependence  $(\alpha - \frac{1}{2} \phi_\ell^2) \delta\omega^2$  around  $\omega_\ell$ , with  $\phi_\ell^2$  introduced in equation (19). During the propagation, this quadratic dependence, i.e. the group-velocity dispersion vanishes at  $r_0 = 2 \alpha k_j^3(E_\ell)$ .

Figure 10 was obtained by calculating the temporal evolution of the instantaneous radial electron flux observed in the same conditions as in figure 8 for  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u. except for the use of a chirped pulse. The  $\alpha$ -value of the chirp ( $\alpha = 1.624442 \text{ ps}^2$ ) was chosen to satisfy the former equality for  $r_0 = 6 * 10^8$  a.u. This value of the chirp can be experimentally realized using a pulse shaper consisting basically of two parallel gratings (Balling *et al* 1994). In such a case, photoelectrons ejected in channel  $j$  from all the resonances are collected at the distance  $r_0$ , at approximately the same time, deviations in time-collection arising only from terms  $\delta\omega^n$  with  $n \geq 3$ . Thus, interferences occur between the electrons associated with all resonances, especially the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  ones. As in the interferograms shown in figure 6, the temporal evolution of the radial flux exhibits successive oscillations with almost the same period  $\tau_K \simeq 0.91$  ps. Here again, the oscillations reflect the quantum beats between the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances.

Cancelling dispersion effects by chirping the laser pulse can be interpreted in the time-domain. The instantaneous frequency of the outgoing chirped pulse is swept. For  $\alpha > 0$ , the lower-lying resonance  $4p_{1/2}20s$  is excited first and the corresponding photoelectrons are the slower. At distance  $r_0$ , these photoelectrons are caught by the faster ones ejected later from the  $4p_{1/2}21s$  resonance. This phenomena is similar to the cresting of autoionizing wavepackets pointed out by Robicheaux and Hill (1996). Here

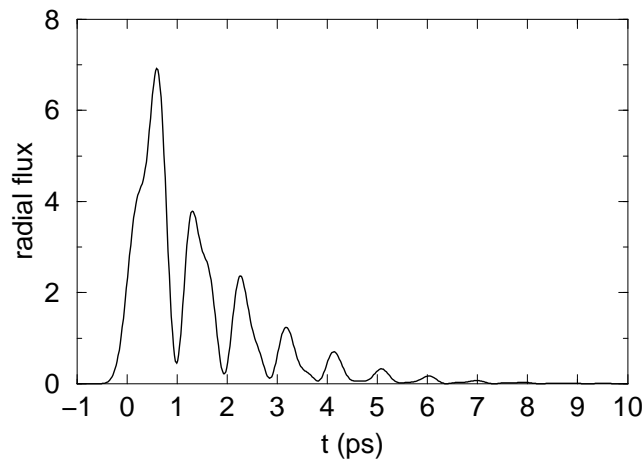


Figure 10: Temporal evolution of the radial electron flux obtained in the same condition as in figure 8 for  $r_0 = 6 \times 10^8$  a.u. by using a chirped pulse. The  $\alpha$ -value ( $1.62444 \text{ ps}^2$ ) of the chirp was chosen such as the dispersions due either to the propagation at  $r_0 = 6 \times 10^8$  a.u. or to the chirp cancel. The electrons ejected from the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances arrive simultaneously at  $r_0$  and thus interfere giving quantum beats between the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances. The quantum beats are characterized by successive oscillations with almost the same period  $\tau_K \simeq 0.91$  ps close to the Kepler period for  $4p_{1/2}ns$  wavepackets for  $n \simeq 20, 21$ .

the dispersion width is minimum at a well defined distance  $r_m$  because the high energy part of the wavepacket ejected later on moves faster than the low energy part.

It should be noted that instantaneous radial electron flux identical to that presented in figure 10 could be calculated with an unchirped pulse at very small distance  $r_0 \leq 6 \times 10^3$  a.u. where dispersion effects arising from propagation are negligible. Consequently, figure 10 represents also the time dependence of the autoionization rate for the wavepacket produced by the ICE excitation of the  $4s20s$  level. This autoionization rate decreases in a series of stair-steps at each Kepler period. Such non exponential decay of autoionizing shock wavepackets has been experimentally observed by Thoma and Jones (1999).

## 7 Concluding remarks

The theoretical interpretation of the experiment on coherent control of energy and angular distribution of autoionized electrons of calcium performed by van Leeuwen *et al* (1999) using optical Ramsey interferometry has been presented in this paper. The equivalence between the frequency-domain cross section and the time-domain Ramsey interferogram, first probed for bound states (Jones *et al* 1995) and then for autoionizing levels for total photoionization cross sections (Campbell *et al* 1998), was presently shown to be also valid for differential partial photoionization cross sections. Electrons signals comparable to those recorded by LBJ as functions of the time delay between the two phase-coherent laser short pulses, were obtained, in the weak field limit, by calculating the Fourier transforms of the products of the differential photoionization cross sections by the laser energy spectrum. The cross sections were calculated with an approach based on the *jj*-coupled eigenchannel *R*-matrix method in combination with the multichannel quantum defect theory (MQDT) (Aymar *et al* 1996) and the results were analysed in terms of complex poles of the scattering matrix. Peculiar features observed

experimentally such as a minimum in the interferogram associated with fast electrons ejected parallel to the laser polarization and a phase difference between the rapid oscillations in the slow and fast interferograms for ejection at  $0^\circ$  were well reproduced. These features were ascribed to the population by ICE excitation  $4s14s \rightarrow 4p_{3/2}14s$  of an autoionizing structure formed by the superposition of three resonances, resulting in interferences in the decay of the three excited modes.

In this paper, predictions concerning the two-pulse ICE excitation from the  $4s20s$  level of two isolated resonances  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  were also presented. The interferograms which correspond to the theoretical signals of electrons ejected parallel or perpendicular to the laser polarization in  $4s\epsilon\ell$  and  $3d_{3/2,5/2}\epsilon'\ell'$  continua as functions of the time delay between the two laser pulses were calculated. Each interferogram exhibits a series of successive oscillations with almost the same period  $\tau_K \simeq 0.91$  ps close to the Kepler period for  $4p_{1/2}ns$  wavepacket for  $n \simeq 20, 21$ , reflecting the quantum beats between the  $4p_{1/2}20s$  and  $4p_{1/2}21s$  resonances.

The dynamics of autoionizing wavepackets in calcium was analysed by calculating the time dependence of radial electron flux created by one or two coherent short pulses at macroscopic distances from the atom. In one-pulse simulations, photoelectrons ejected from different resonances are time-resolved in radial electron flux due to group velocity dispersion. In the two-pulse simulation, it is possible to select electrons emitted from a particular resonance by appropriately choosing the time delay. Some results on radial flux obtained by using a single chirped pulse were also reported. An appropriate choice of the chirp allows the dispersion due to propagation to be cancelled. Then, instantaneous radial electron flux exhibits oscillations with a period close to the Kepler period  $\tau_K$  and represents also the time dependence of the autoionization rate of the wavepacket.

*acknowledgement* : Part of the numerical calculations were carried out on the Cray C98 de 'l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique' belonging to the french 'Centre National de la Recherche Scientifique'. The laboratoire 'Aimé Cotton' is associated with the Université Paris-Sud.

**References :**

- Aymar M, Greene C H and Luc-Koenig E 1996 Rev. Mod. Phys. **68** 1015  
Aymar M and Lecomte J-M 1989 J. Phys. B **22** 223  
Alber G and Zoller P 1991 Physics Reports **199** 231  
Balling P, Maas D J and Noordam L D 1994 Phys. Rev. A **50** 4276  
Bhatti S A, Cromer C J and Cooke W L 1981 Phys. Rev. A **24** 161  
Bouchene M A, Nicole C and Girard B 1999 J. Phys. B **32** 5167  
Campbell M B, Bensky T J and Jones R R 1998 Phys. Rev. A **57** 4616  
Cooke W E, Gallagher T F, Edelstein S A, and Hill R M 1978 Phys. Rev. Lett. **40**, 178  
Dill D 1973 Phys. Rev. **A7**, 1976  
Dačić Gaeta Z and Stroud C R 1990 Phys. Rev. A **42** 6308  
Fano U and Rau A R P 1986 *Atomic Collisions and Spectra* (Academic, Orlando)  
Greene C H and Kim L 1987 Phys. Rev. A **36**, 2706  
Heider Ereifej N and Story J G 2000 Phys. Rev. A **62** 023004  
Henle W A, Ritsch H and Zoller P 1987 Phys. Rev. A **36** 683  
Jones R R and Noordam L D 1997 Adv. At. Mol. Phys. **38** 1  
Jones R R, Schumacher D W, Gallagher T F and Buckbsaum P H 1995 J. Phys. B **28** L405  
Kim L and C H Greene, 1987 Phys. Rev. A **36**, 4272  
Lange V, Eichmann U and Sandner W 1989 J. Phys. B **22** L245  
Lankhuijzen G M and Noordam L D 1996 Phys. Rev. Lett. **76** 1784  
Landau L et Lifchitz E 1966 *Mécanique Quantique* (Mir, Moscou)  
Lecomte J-M 1987 J. Phys. B **20** 3645  
Millet M 2001 Ph.D thesis Université Paris-Sud (Orsay)  
Noordam L D, Duncan D I and Gallagher T F 1992 Phys. Rev. A **45** 4734  
Noordam L D and Jones R R 1997 J. of Mod. Phys. **44** 2215  
Messiah A 1962 *Mécanique Quantique vol 1* (Dunod, Paris)  
Ramswell J A and Fielding H H 1998 J. Chem. Phys. **108** 76  
Robicheaux F and W T Hill III 1996 Phys. Rev. A **54** 3276  
Seaton M J 1983 Rep. Prog. Phys. **46**, 167  
Shapiro M 1990 in *AIP Conference Proceedings 225 on Half collision resonance phenomena in molecules*, edited by M Garcia-Sucre, G Raseev and S C Ross.  
Shapiro M and Brumer P 1994 Int. Rev. Phys. Chem. **13** 187  
Siegert A J F 1939 Phys. Rev. **56** 750  
Smith F T 1960 Phys. Rev. **118** 349  
Starace A F 1982 *Theory of Atomic Photoionization*, Handb. der Phys., vol XXXI, edited by W. Mehlhorn, (Springer, Berlin)  
Taylor J R 1972 *Scattering theory* ( John Wiley and Sons Inc)  
Texier F and Jungen Ch 1999 Phys. Rev. A **59** 412  
Texier F and Robicheaux F 2000 Phys. Rev. A **61** 043401  
Thoma J E and Jones R R 1999 Phys. Rev. Lett. **83** 516  
van Leeuwen R, Vijayalakshmi K and Jones R R 2001 Phys. Rev. A **63** 033403  
van Leeuwen R, Bajema M and Jones R R 1999 Phys. Rev. Lett. **82** 2852  
Wang X and Cooke W E 1991 Phys. Rev. Lett. **67** 976  
Wang X and Cooke W E 1992a Phys. Rev. A **46** R 2201  
Wang X and Cooke W E 1992b Phys. Rev. A **46** 4347  
Warren, W S, Rabitz H and Dahleh M 1993 Science **259** 1581  
Zhu L, Suto K, Allen Fiss J, Wada R, Seideman T and Gordon R J 1997 Phys. Rev. Lett. **79** 4108

## VI.10 Conclusion

La MQDT usuelle offre une description simple, au moyen de formules analytiques, des structures de résonance complexes apparaissant dans les grandeurs spectroscopiques des alcalino-terreux. La combinaison avec la méthode de matrice R développée au laboratoire depuis quelques années [6] permet de calculer les paramètres MQDT déterminant ces grandeurs spectroscopiques (dipôles, sections efficaces partielles ou totale...).

La spécificité de l'excitation à un photon dans des conditions de champ faible permet de calculer simplement, dans le cadre de la MQDT dépendant du temps, l'évolution d'un paquet d'onde autoionisant à partir de ces grandeurs spectroscopiques et de la description du champ d'excitation.

La première application que nous avons réalisée compare les résultats obtenus avec ceux obtenus expérimentalement par van Leuween, Bajema et Jones dans une expérience de Ramsey optique réalisée dans le calcium. L'essentiel des caractéristiques des résultats expérimentaux est reproduit par la MQDT dépendant du temps, mais la différence entre expérience et théorie dans le comportement perpendiculairement à la polarisation du laser semble provenir de la surestimation dans les calculs atomiques de la variation des paramètres d'asymétrie  $\beta_{4s}(E)$  et  $\beta_{3d}(E)$  par rapport à celle mesurée expérimentalement [85].

La connaissance du comportement analytique des fonctions de Coulomb à grande distance nous a permis par une méthode similaire à celle développée par Robicheaux et Hill [106] de calculer de façon simple l'évolution du flux électronique recueilli à une distance  $r_0$  donnée pour un paquet d'onde autoionisant excité dans des conditions de champ faible. L'application au processus ICE dans le calcium concernant des états de Rydberg autoionisants de nombre quantique principal pas trop élevé nous a permis de mettre en évidence la séparation des contributions au flux des différentes résonances par dispersion de vitesse de groupe. Nous avons montré que l'utilisation de laser avec glissement linéaire de fréquence permet de contrôler la dispersion du flux du paquet d'onde à une distance  $r_0$  donnée. L'étude du flux correspondant à l'excitation par deux impulsions décalées temporellement montre que le comportement du flux à courte distance traduit l'interférence dans excitation des différents états autoionisants. L'interprétation semi-classique en terme d'interférence entre paquet d'onde localisés sur l'orbite de Kepler peut alors être mise en défaut comme nous l'avons montré pour certaines valeurs du retard voisines de  $\frac{\pi K}{2}$ .

# Chapitre VII

## Calculs d'évolution par la méthode des pôles

Dans ce chapitre nous reprenons l'étude des paquets d'onde autoionisants créés dans le calcium effectuée dans le chapitre précédent en nous intéressant à l'étude de l'évolution temporelle de l'amplitude de population des pôles de résonance. Les paramètres atomiques nécessaires à cette étude sont donnés dans l'annexe § I.1. Lorsque l'on crée un paquet d'onde autoionisant dans des conditions de champ faible le développement du moment de transition dipolaire comme une somme de contributions des pôles de résonance permet de mettre en évidence les contributions au flux radial d'électrons et aux interférogrammes de Ramsey de ces différents pôles et d'analyser leurs interférences (§ VII.1). La validité de la méthode de calcul de l'évolution des populations atomiques par les pôles de résonance (§ IV.5.5) est alors étudiée en comparant les résultats obtenus par cette procédure avec ceux obtenus par d'autres méthodes dans deux situations différentes, d'une part pour une impulsion gaussienne dans les conditions de champ faible, d'autre part pour une impulsion d'intensité constante dans des conditions non-perturbatives (§ VII.2). La méthode de calcul est ensuite appliquée à l'étude de paquets d'onde autoionisants créés par une ou deux impulsions gaussiennes cohérentes de courte durée en champ fort (§ VII.3).

### VII.1 Calcul d'évolution en champ faible — Équivalence avec la MQDT dépendant du temps

Dans cette section nous étudions la dynamique d'évolution du système dans la description découplée (§ IV.4) dans l'hypothèse de champ faible pour laquelle la population de l'état initial n'est pas modifiée par l'impulsion laser  $|a_g(t)|^2 \simeq 1$ . La résolution formelle des équations d'évolution (Eq. IV.57 et IV.58) nous permet d'obtenir les expressions des « amplitudes de po-

pulation » des pôles de résonance  $a_p(t)$  et des continus physiques  $a_{E\alpha}(t)$  ainsi que les taux de population des continus physiques  $\frac{dP_\alpha(t)}{dt}$ .

Nous en déduisons les expressions de grandeurs physiques, telles les interférogrammes de Ramsey ou le flux radial, sous la forme de développements sur les pôles de résonance. Nous montrons que ces expressions sont identiques à celles obtenues dans le cadre de la MQDT dépendant du temps (chapitre VI) à condition de remplacer dans ces dernières l'expression MQDT des dipôles par leur développement de Mittag-Leffler (Eq. IV.90) permettant de prendre en compte les contributions des pôles lointains dans le cadre d'une hypothèse d'évolution adiabatique.

Par rapport à la méthode MQDT dépendant du temps qui fait apparaître de façon globale les propriétés spectroscopiques (moments de transition dipolaires), la méthode des pôles de résonance permet d'analyser de façon détaillée les contributions individuelles de chaque pôle de résonance, comme nous le montrons dans les sections VII.1.2 et VII.1.3.

### VII.1.1 Équations d'évolution en champ faible

À partir de l'équation IV.57a, dans des conditions de champ faible l'amplitude de population  $a_g(t)$  de l'état initial s'écrit  $a_g(t) = e^{-i(E_g+\omega_1)t}$ . En appliquant la procédure utilisée dans la section § I.3.1.a à l'équation IV.57b, on obtient l'équation

$$a_p(t) = \mathcal{D}_{pg} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g+\omega)t}}{E_g + \omega - E_p} \quad (\text{VII.1})$$

donnant l'« amplitude de population »  $a_p(t)$  des pôles de résonance explicitement inclus dans le calcul au premier ordre de la théorie des perturbations en fonction de la transformée de Fourier  $\tilde{E}(\omega)$  du champ<sup>1</sup>. La démonstration de cette équation est donnée dans l'annexe I.2.1, il faut noter que comme dans les expressions du chapitre VI c'est la transformée de Fourier du champ instantané  $E(t)$  lié à l'enveloppe de l'impulsion  $\mathcal{E}(t)$  par la relation  $E(t) = \mathcal{E}(t)e^{-i\omega_1 t}$  qui intervient dans cette équation. En reportant VII.1 dans les équations IV.58 et IV.59 on obtient alors

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g+\omega)t} \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega - E_p} \quad (\text{VII.2})$$

et

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g+\omega)t} \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega - E_p} \right|^2, \quad (\text{VII.3})$$

Plutôt que de limiter le développement à une somme finie de contributions de pôles, on peut prendre en compte les pôles explicitement exclus du calcul en tenant compte de leur

<sup>1</sup>C'est-à-dire une fonction localisée au voisinage de la pulsation du laser  $\omega_1$ .

contribution en supposant qu'ils ont une évolution qui suit adiabatiquement celle de l'état  $g$ . En reportant dans les équations IV.104 et IV.105 on a alors

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\mathbb{E}}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \left( D_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega_1) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega - E_p} - \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) \quad (\text{VII.4})$$

et

$$\frac{dP_{\alpha}(t)}{dt} = 2\pi \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\mathbb{E}}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \left( D_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega_1) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega - E_p} - \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) \right|^2, \quad (\text{VII.5})$$

En utilisant le fait que les quantités  $a_{E\alpha}(t)$  sont les amplitudes de population des continums non-couplés

$$| \varphi_{E\alpha} \rangle = \frac{-i}{2} \sum_{\beta} \frac{\Phi_{\beta}}{r} \left[ f_{\beta,E}^{+} \delta_{\alpha\beta} - f_{\beta,E}^{-} [(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1}]_{\beta\alpha} \right] \quad (\text{VII.6})$$

on obtient dans l'annexe I.2.2 une expression

$$| \Psi^{(1)}(t) \rangle = -\sqrt{2\pi} \sum_{\alpha} \frac{\Phi_{\alpha}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(E_g + \omega)t} \tilde{\mathbb{E}}(\omega) \hat{D}_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega) f_{\alpha,E_g + \omega}^{+} \quad (\text{VII.7})$$

de la partie excitée I.39 de la fonction d'onde dans les voies ouvertes correspondant à la méthode des pôles de résonance dans des conditions de champ faible. Cette expression est identique à celle de l'équation VI.3 obtenue par la MQDT dépendant du temps dans laquelle on a remplacé le dipôle MQDT par son développement sur les pôles ou par son développement de Mittag-Leffler au point  $E_g + \omega_1$ . Ces développements sont formellement notés  $\hat{D}_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega)$  dans l'équation VII.7 précédente. Lorsque l'on excite l'atome dans des conditions de champ faible, on en déduit que si l'on inclut suffisamment de pôles dans le calcul de l'évolution à partir des équations du modèle découplé on doit obtenir des résultats identiques à ceux obtenus à partir de la MQDT dépendant du temps.

À partir de l'équation VII.7 les calculs du flux radial d'électrons ou d'un interférogramme de Ramsey conduisent à des expressions similaires à celles obtenues par la MQDT dépendant du temps où l'on remplace le dipôle MQDT par son développement sur les pôles ou son développement de Mittag-Leffler. Le développement sur les pôles du dipôle MQDT contient la somme des contributions de tous les pôles pris en compte dans le calcul ce qui conduit à un flux radial d'électrons de la forme

$$J_r(\vec{r}_o, t) = \frac{1}{2r_o^2} \sum_{p,p' \in \mathcal{P}_1} \mathcal{D}_{gp} \mathcal{D}_{gp'}^* \sum_{j,j'/M} \Theta(\theta, j, j', q) \mathcal{V}_{pj} \mathcal{V}_{p'j'}^* \zeta^{+*}(j', p', t, r_o) \zeta^{+}(j, p, t, r_o) \quad (\text{VII.8})$$



avec

$$\zeta^+(j, p, t, r_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \tilde{f}_{\infty}^+(j, E_g + \omega, r_o)}{E_g + \omega - E_p}, \quad (\text{VII.9})$$

ainsi qu'à des interférogrammes de Ramsey de la forme

$$P_{\alpha}(\tau) = 4\pi \sum_{p, p' \in \mathcal{P}_1} \mathcal{D}_{gp} \mathcal{V}_{p\alpha} \mathcal{D}_{gp'}^* \mathcal{V}_{p'\alpha}^* \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{|\tilde{f}(\omega)|^2 (1 + \cos \omega\tau)}{(E_g + \omega - E_p)(E_g + \omega - E_{p'})^*}. \quad (\text{VII.10})$$

Dans le calcul, ces expressions font intervenir les contributions directes de chacun des pôles traités de façon explicite ainsi que les interférences entre ces pôles.

Le développement de Mittag-Leffler du dipôle MQDT contient, en plus de la somme des contributions de tous les pôles explicitement pris en compte dans le calculs ( $p \in \mathcal{P}_1$ ), une contribution constante provenant des pôles non explicitement introduits dans le calculs ( $p \in \mathcal{P}_2$ ) en supposant que l'évolution de ces pôles suit adiabatiquement celle de l'état initial. Il en résulte deux termes supplémentaires dans les équations précédentes. D'une part une contribution égale au carré du module du terme constant du développement de Mittag-Leffler du dipôle, d'autre part des termes croisés entre ce terme constant et les pôles explicitement pris en compte.

### VII.1.2 Analyse des contributions des pôles de résonance aux interférogrammes de Ramsey

Afin d'étudier la convergence en fonction du nombre de pôles dans le calcul des interférogrammes de Ramsey, on compare les résultats obtenus pour l'enveloppe du signal d'électrons rapides par la MQDT dépendant du temps au chapitre VI avec ceux calculés en remplaçant les dipôles par leur développement sur les pôles ou par leur développement de Mittag-Leffler. Sur la figure VII.1.a on constate que dans la direction de la polarisation du laser le développement de Mittag-Leffler (**DML**) sur les 3 pôles 6, 7 et 8 du tableau IV.1 reproduit quasiment le résultat obtenu par la MQDT dépendant du temps alors que le développement sur les pôles (**DP**) surestime légèrement l'enveloppe du signal pour les petites valeurs du retard  $\tau$ . Lorsque l'on inclut 18 pôles dans le calcul, le développement de Mittag-Leffler sur la figure VII.1.b ne présente plus de différence visible avec le calcul MQDT. En revanche, le développement sur 18 pôles converge à peine mieux que celui sur 3 pôles<sup>2</sup>.

Dans la direction perpendiculaire à la polarisation du laser les conclusions sont quasiment identiques. Les résultats obtenus avec le développement de Mittag-Leffler ou avec le développement sur les pôles avec 3 pôles présentent une légère différence pour les petites valeurs du retard

<sup>2</sup>Même en incluant 50 pôles le résultat obtenu par le développement sur les pôles diffère du résultat MQDT.

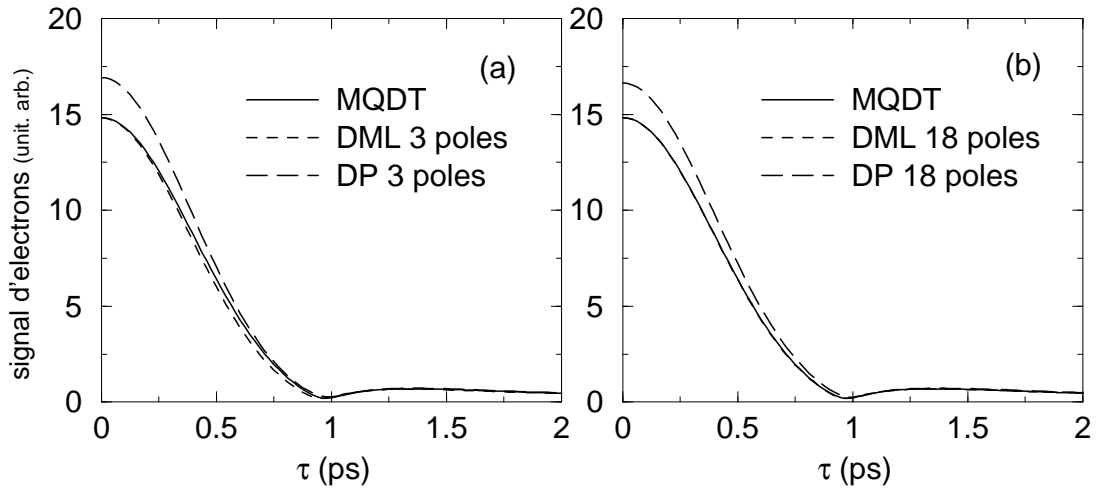


FIG. VII.1 – *Enveloppe du signal d'électrons rapides mesuré parallèlement à la direction de la polarisation du laser par ICE de l'état  $4s14s$ . (a) Développement avec les 3 pôles (6, 7 et 8) et (b) avec les 18 pôles.*

$\tau$  avec le résultat obtenu par la MQDT (figure VII.2.a) alors que le développement de Mittag-Leffler sur 18 pôles redonne quasiment ce résultat MQDT (figure VII.2.b). Le développement sur les pôles avec 18 pôles converge vers le résultat obtenu par la MQDT.

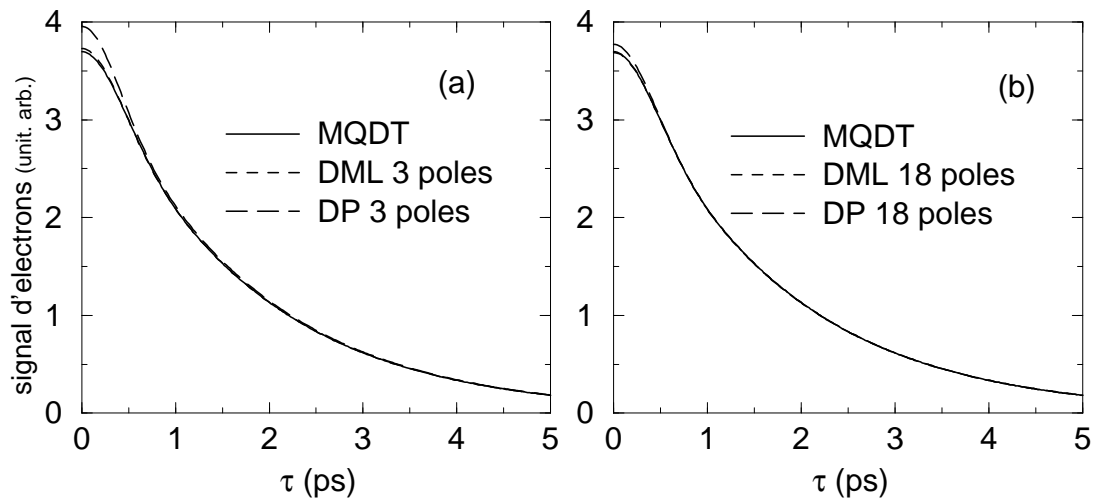


FIG. VII.2 – *Enveloppe du signal d'électrons rapides mesuré perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser par ICE de l'état  $4s14s$ . (a) Développement avec les 3 pôles (6, 7 et 8) et (b) avec les 18 pôles.*

Afin de mettre en évidence l'ordre de grandeur des contributions des termes provenant de la partie constante du développement de Mittag-Leffler on représente sur la figure VII.3 les enveloppes du signal d'électrons rapides parallèlement (a) et perpendiculairement (b) à la direction de la polarisation du laser obtenues avec le développement de Mittag-Leffler (DML)

et avec le développement sur 3 pôles (DP), ainsi que l'amplitude des termes provenant de la partie constante du développement de Mittag-Leffler :

- celle provenant du seul terme constant du développement de Mittag-Leffler est appelée « terme ML seul » ;
- celle provenant de l'interférence du pôle  $n$  avec le terme constant est appelée « interf  $n$  et ML » ;
- l'amplitude de la somme des termes précédents est appelée « terme ML ».

Parallèlement à la direction de la polarisation du laser on constate que tous ces termes n'ont une influence<sup>3</sup> que pour les petites valeurs du retard  $\tau < 1$  ps alors que perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser du fait de la longue durée de vie du pôle 7 la contribution du terme d'interférence de ce pôle avec la partie constante du développement de Mittag-Leffler conduit à une légère différence entre le développement sur les pôles et le développement de Mittag-Leffler même pour les grandes valeurs du retard  $\tau$ .

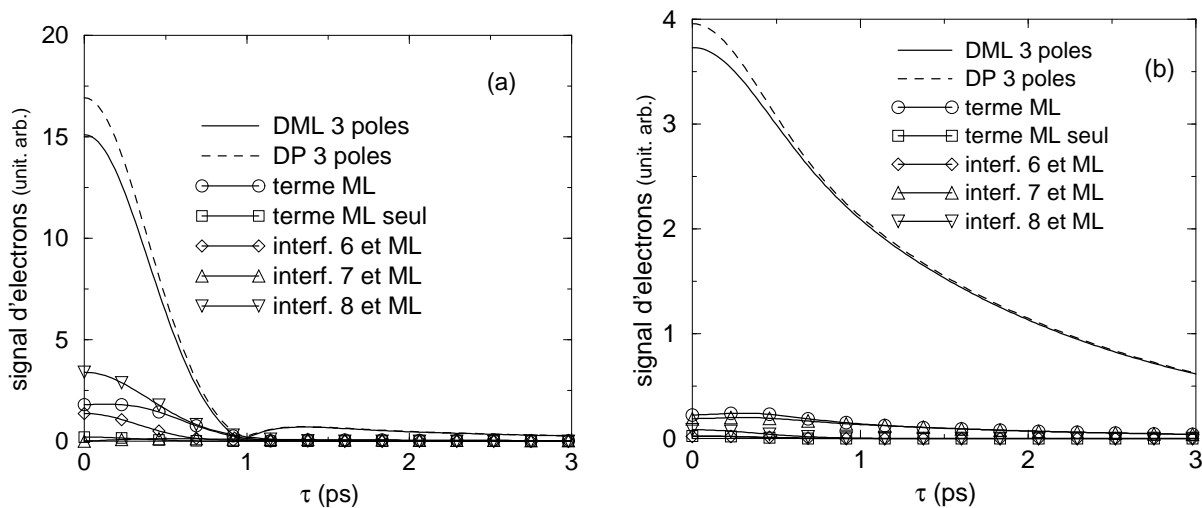


FIG. VII.3 – Contributions à l'enveloppe du signal d'électrons rapides mesuré parallèlement (a) et perpendiculairement (b) à la direction de la polarisation du laser des termes provenant du terme constant dans le développement de Mittag-Leffler pour l'ICE de l'état  $4s14s$ .

En conclusion, dans des conditions de champ faible, le développement de Mittag-Leffler sur 3 pôles suffit à décrire de façon *quantitative* l'interférogramme de Ramsey. Les différences entre l'enveloppe de l'interférogramme de Ramsey obtenue par la MQDT et celle obtenue avec le développement sur les pôles les plus significatifs (numérotés 6,7 et 8) au voisinage de l'excitation

<sup>3</sup>La contribution de l'interférence entre le pôle 7 et le terme constant du développement de Mittag-Leffler décroît lentement comme c'est le cas perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser, en particulier elle constitue la contribution dominante de l'effet du terme constant du DML pour  $\tau > 1$  ps mais elle reste toujours beaucoup plus petite en module que la contribution du développement sur les pôles.

du laser ne sont significatives que pour les petites valeurs du retard  $\tau$ , et même pour ces valeurs du retard les différences sont beaucoup plus petites que l'enveloppe du signal. Afin de simplifier l'analyse, nous allons étudier les contributions des 3 pôles dans le développement sur les pôles plutôt que dans le développement de Mittag-Leffler.

Les composantes des vecteurs  $W_{cp}$  associés à ces trois pôles sont données dans les tableaux I.7, I.8 et I.9 de l'annexe § I. Comme nous l'avons noté dans le tableau IV.1 ces trois pôles correspondent à un mélange fort des voies fermées  $4p_{1/2}ns$ ,  $4p_{3/2}ns$  et  $4pnd$ . Le pôle fin numéroté 7 correspond à une combinaison linéaire des états  $4p_{1/2}16s$  (majoritaire) et  $4p_{3/2}14s$  (minoritaire) alors que les pôles larges 6 et 8 ont une composante majoritaire sur l'état  $4p_{3/2}14s$  et des composantes significatives sur l'état  $4p_{1/2}16s$  et l'état  $4p_{3/2}12d_{5/2}$ . À partir de ces composantes on déduit les dipôles  $\mathcal{D}_{pg}$  entre l'état  $g$  et les pôles  $p$ , ainsi que les couplages  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  avec les continus  $\alpha$  associés au seuil  $4s$  qui sont donnés dans les tableaux VII.1, VII.2 et VII.3. Les numérotations des voies ouvertes sont celles du tableau IV.2, la voie 1 correspond à l'émission de photoélectrons rapides dans la direction de la polarisation du laser alors que la voie 2 correspond à l'émission de photoélectrons rapides perpendiculairement à la direction de la polarisation. L'excitation laser étant résonnante avec la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$ , du fait du terme de recouvrement entre les fonctions d'onde des états de Rydberg dans l'excitation ICE seule la voie fermée  $4p_{3/2}ns$  est directement excitée<sup>4</sup>. Il en résulte que les amplitudes relatives des dipôles entre les pôles  $p$  et l'état initial  $g$  correspondent aux poids relatifs de la voie fermée  $4p_{3/2}ns$  (numérotée 2) dans le vecteur  $W_{cp}$ . On constate que le pôle 7 s'ionise préférentiellement perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser alors que les deux autres pôles s'ionisent plutôt parallèlement à la polarisation.

Pôle	6
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73 878,97 – i 14,63
Dipôle $\mathcal{D}_{6g}$	0,63152 – i 0,35586
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{61}$	–1,68883 + i 1,63334
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{62}$	0,33963 + i 0,24374

TAB. VII.1 – Position  $E_p$ , dipôle  $\mathcal{D}_{pg}$  et couplages  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  du pôle  $p = 6$  avec les continus  $\alpha=1,2$ .

<sup>4</sup>Les calculs réalisés prennent aussi en compte l'excitation de la voie  $4p_{1/2}ns$ , mais compte tenu des  $223 \text{ cm}^{-1}$  de structure fine séparant les états  $4p_{1/2}$  et  $4p_{3/2}$  de l'ion  $\text{Ca}^+$ , l'excitation directe de la voie  $4p_{1/2}ns$  est négligeable.

Pôle	7
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73 899,35 - i 3,22
Dipôle $\mathcal{D}_{7g}$	-0,44755 - i 0,02961
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{71}$	-0,23381 - i 0,02544
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{72}$	-0,06256 - i 1,24846

TAB. VII.2 – Position  $E_p$ , dipôle  $\mathcal{D}_{pg}$  et couplages  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  du pôle  $p = 7$  avec les continuums  $\alpha=1,2$ .

Pôle	8
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73 906,54 - i 25,33
Dipôle $\mathcal{D}_{8g}$	0,72599 + i 0,33693
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{81}$	-1,54223 - i 4,54477
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{82}$	-0,31700 + i 0,28334

TAB. VII.3 – Position  $E_p$ , dipôle  $\mathcal{D}_{pg}$  et couplages  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  du pôle  $p = 8$  avec les continuums  $\alpha=1,2$ .

On calcule aussi les dipôles MQDT à l'énergie  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5 \text{ cm}^{-1}$  de l'excitation laser nécessaires pour effectuer les développements de Mittag-Leffler. Ils sont donnés dans le tableau VII.4 pour les continuums  $\alpha = 1$  et 2 correspondant aux électrons rapides.

Dipôle $D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1)$	Re	Im
Dipôle $D_1^{g-}(E_g + \omega_1)$	-25,06047	-0,04644
Dipôle $D_2^{g-}(E_g + \omega_1)$	3,25247	9,21622

TAB. VII.4 – Dipôles ICE  $D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1)$  calculés à l'énergie  $E_g + \omega_1$  de l'excitation laser en partant de l'état initial 4s14s.

Sur les figures VII.4.a, b et c on représente l'enveloppe de l'interférogramme de Ramsey calculée à partir d'un développement sur 2 pôles, ainsi que le module des contributions associées à chaque pôle et du terme d'interférence entre les deux pôles. Sur la figure VII.4.d on a représenté l'enveloppe de l'interférogramme calculée avec un développement sur les 3 pôles, le module des contributions des 3 pôles et le résultat MQDT. La figure VII.5 représente l'agrandissement des figures précédentes au voisinage de 1 ps.

Pour les valeurs du retard  $\tau < 1$  ps le nombre d'électrons mesuré dans la direction de la polarisation du laser est essentiellement déterminé par les contributions directes des pôles 6 et 8 ainsi que par l'interférence entre les contributions de ces 2 pôles. En revanche, du fait de la longue durée de vie associée au pôle 7, pour les valeurs du retard  $\tau > 1$  ps les contributions

majoritaires sont celles du terme d'interférence des pôles 7 et 8, et dans une moindre mesure des pôles 6 et 7 (les figures VII.5.a et VII.5.c n'ont pas la même échelle pour les ordonnées). La contribution directe du pôle 7 est toujours beaucoup plus petite que celles des termes d'interférence du pôle 7 avec les deux autres pôles.

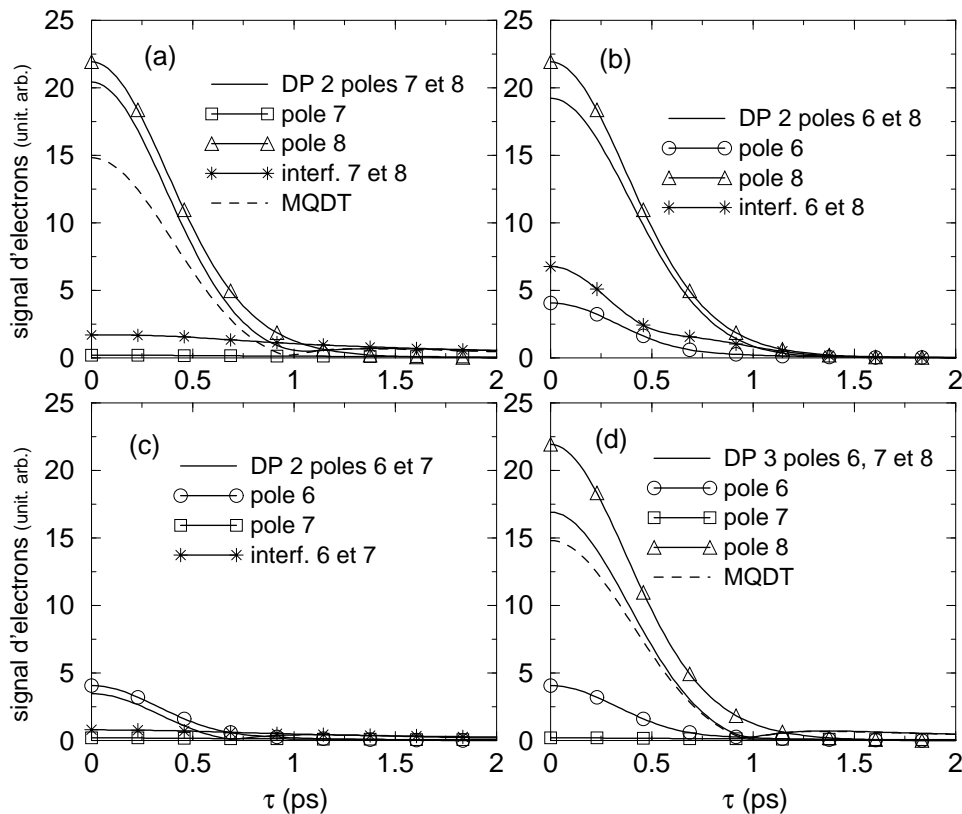


FIG. VII.4 – Contributions des pôles et de leurs interférences dans l'enveloppe du signal d'électrons rapides mesuré parallèlement à la direction de la polarisation du laser par ICE de l'état  $4s14s$ .

Afin de préciser ce point on a comparé sur la figure VII.6.a l'enveloppe des interférences du signal d'électrons rapides (c'est-à-dire le module de la transformée de Fourier) calculé par la MQDT à  $0^\circ$  (courbe : MQDT), à celles obtenues en ne conservant que les termes provenant des pôles 6 et 8, et le terme d'interférence entre ces pôles (courbe : pôles 6 et 8) ainsi qu'à celles obtenues en ne conservant que l'interférence du pôle 7 avec les pôles 6 et 8 (courbe : interf 7 avec 6 et 8). Sur la figure VII.6.b on a représenté la différence de phase des trois signaux précédents (MQDT, pôles 6 et 8 et interf 7 avec 6 et 8) avec la phase du signal d'électrons lents calculé par la MQDT à  $0^\circ$  (c'est-à-dire la phase de la transformée de Fourier). Le minimum à 0 degré et le saut de phase de  $\pi$  des interférences au voisinage de ce minimum se comprennent alors par le fait que pour les petites valeurs du retard  $\tau < \tau_{min} = 1$  ps la contribution dominante au signal MQDT est celle des « pôles 6 et 8 » alors que pour les valeurs  $\tau > \tau_{min} = 1$  ps c'est

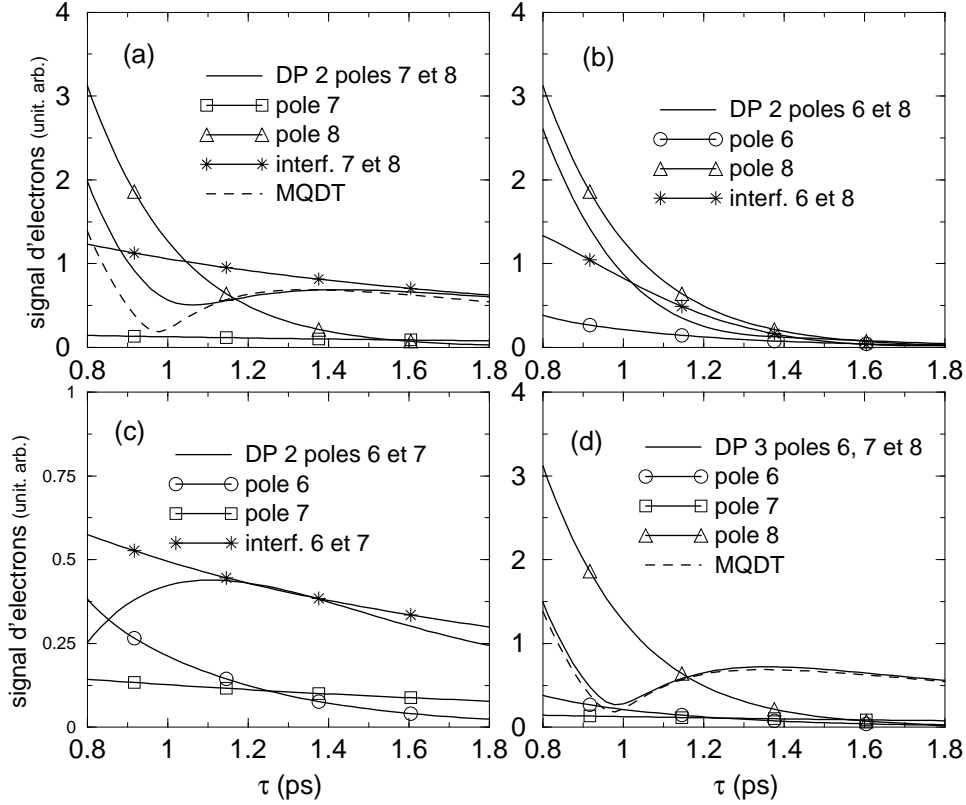


FIG. VII.5 – *Agrandissement au voisinage de 1 ps de la figure VII.4.*

l'interférence du pôle 7 avec les pôles 6 et 8 qui domine. Au voisinage de  $\tau_{min}$  on passe d'une contribution majoritaire à l'autre. Les phases associées à ces contributions différant de  $\pi$ , il en résulte une interférence destructive entre ces contributions qui se traduit par un minimum dans l'enveloppe ainsi que par une variation de  $\pi$  dans la phase des oscillations à la période optique lorsque l'on passe d'une contribution majoritaire à l'autre.

La décomposition des contributions des pôles dans la direction perpendiculaire à la polarisation du laser est représentée sur la figure VII.7. On constate que la contribution directe du pôle 7 domine toujours les autres contributions, il en résulte qu'il n'y a pas de minimum ni de variation rapide de la phase des oscillations à la période optique.

Il faut remarquer qu'il n'y a pas de paradoxe dans le fait que les termes d'interférence entre pôles dominent les contributions directes des pôles pour les grandes valeurs du retard  $\tau$ . En effet  $\tau$  représente le décalage temporel entre les impulsions lumineuses et non pas le temps  $t$ . Le terme d'interférence entre les pôles dans l'interférogramme de Ramsey correspond donc à l'interférence des deux pôles dans l'ionisation instantanée intégrée sur le temps

$$P_{\alpha}(+\infty) = 2\pi \sum_{p,p' \in \mathcal{P}_1} \mathcal{V}_{\alpha p}^* \mathcal{V}_{\alpha p'} \int_{-\infty}^{+\infty} dt a_p(t)^* a_{p'}(t). \quad (\text{VII.11})$$

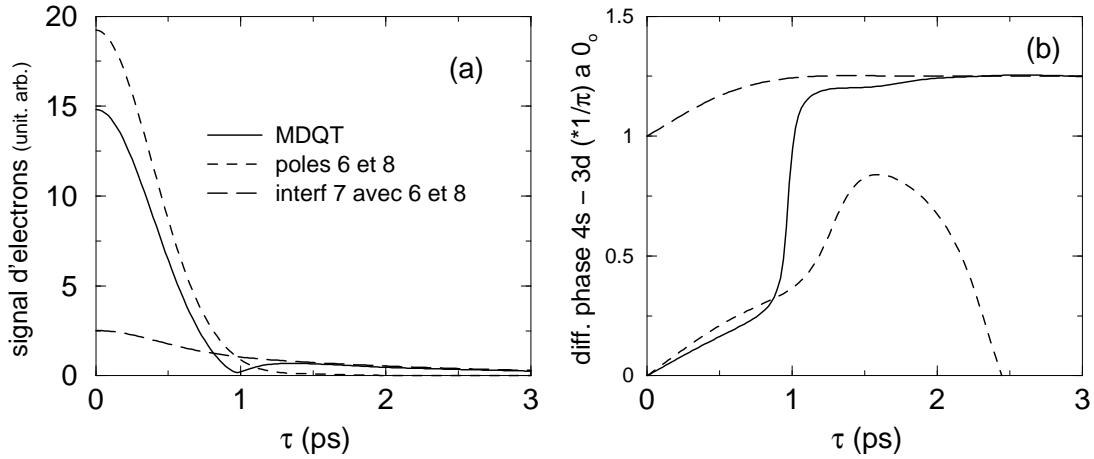


FIG. VII.6 – Comparaison du module (a) et de la phase (b) des contributions majoritaires au signal d'interférence d'électrons rapides à  $0^\circ$ .

Sur la figure VII.8.a, VII.8.b et VII.8.c on représente respectivement la dépendance temporelle du module  $|a_p(t)|$  des pôles  $p = 6, 7$  et  $8$  lorsque l'on excite l'atome de calcium par une seule impulsion laser. On constate que les trois pôles sont excités avec des ordres de grandeur similaires (le maximum du module de  $a_p(t)$  varie de  $0,04$  à  $0,06$ ), mais que les deux pôles larges ( $6$  et  $8$ ) s'ionisent rapidement lors de la première picoseconde après l'excitation alors que le pôle fin s'ionise lentement pendant les  $5$  picosecondes suivant l'excitation<sup>5</sup>. Sur les figures VII.8.d, VII.8.e et VII.8.f on représente respectivement la dépendance temporelle du module  $|\mathcal{V}_{1p}a_p(t)|$  donnant la contribution d'un pôle au taux de population du continuum  $1$  correspondant aux électrons rapides émis dans la direction de la polarisation du laser lorsque l'on excite l'atome par deux impulsions laser séparées temporellement de  $\tau \simeq 1,2$  ps. Pour les grandes valeurs du retard  $\tau$  lorsque la seconde impulsion arrive les pôles larges  $6$  et  $8$  se sont déjà ionisés ; la seconde impulsion excite alors un paquet d'onde similaire au premier et les contributions directes des pôles larges au nombre d'électrons produits sont le double de celles associées à une seule impulsion, ceci quelle que soit la valeur de  $\tau$ . En revanche le pôle fin ne s'est pas encore complètement ionisé, l'interférence du paquet d'onde créé par la seconde impulsion avec ce qui reste de population dans le pôle fin passe de constructive à destructive lorsque l'on augmente le retard  $\tau$  d'une demi-période optique (courbe en trait plein et en tirets longs). Cette variation de l'amplitude de population  $a_7(t)$  se traduit par une contribution directe du pôle fin aux interférogrammes de Ramsey dont l'amplitude diminue lentement avec  $\tau$ . Cette contribution est plus importante à  $90^\circ$  qu'à  $0^\circ$  car les couplages  $\mathcal{V}_{\alpha 7}$  du pôle  $7$  aux continums (voir tableau VII.3) favorisent

<sup>5</sup>On retrouve les profils d'excitation d'un état instable par un paquet d'onde [35, Ex. 13].



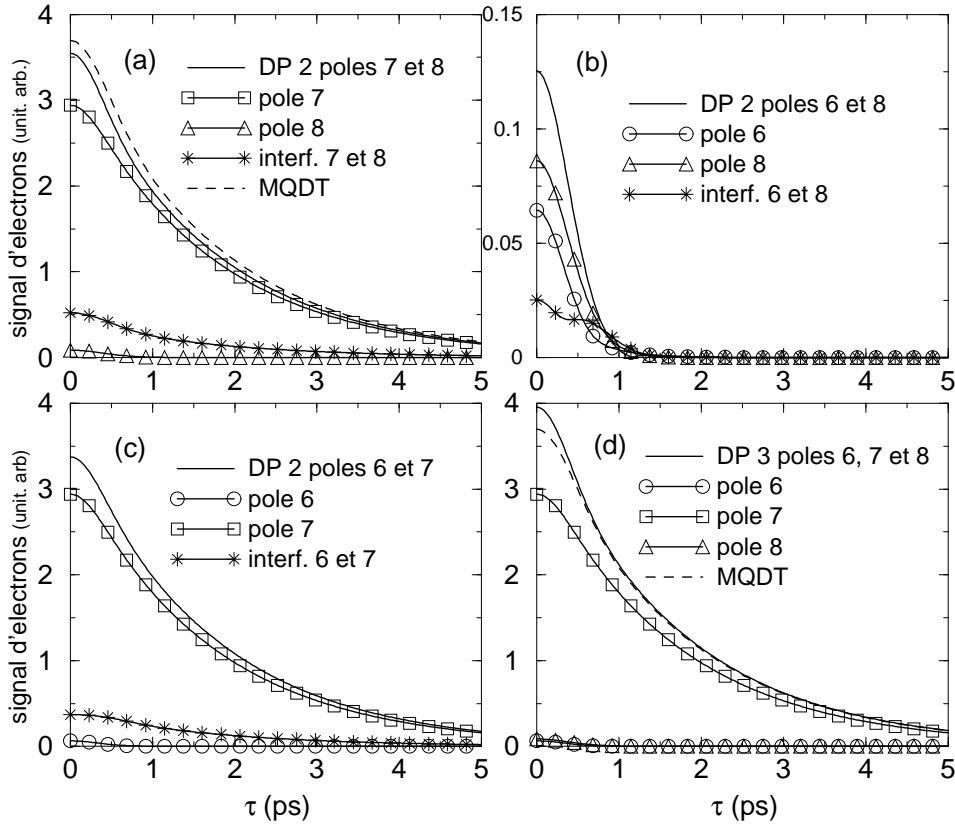


FIG. VII.7 – Contributions des pôles et de leurs interférences dans l'enveloppe du signal d'électrons rapides mesuré perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser.

l'ionisation perpendiculairement à la polarisation du laser<sup>6</sup> comme on le constate en comparant les figures VII.5.c et VII.7.a. Les couplages  $\mathcal{V}_{1p}$  des pôles larges 6 et 8 avec le continuum 1 qui correspond à l'émission d'électrons rapides à  $0^\circ$  sont beaucoup plus importants que celui du pôle 7, il en résulte d'après l'équation VII.11 que la contribution à l'interférogramme de Ramsey de l'interférence entre le pôle 7 et les deux pôles larges est supérieure à la contribution directe de ce pôle pour les grandes valeurs du retard  $\tau$ . Ceci explique que la contribution majoritaire à l'interférogramme de Ramsey pour les grandes valeurs de  $\tau$  soit celle de l'interférence du pôle fin 7 avec les pôles larges 6 et 8.

En conclusion le minimum dans le contraste de l'interférogramme de Ramsey pour les électrons rapides mesurés dans la direction de la polarisation du laser et la variation de phase de  $\pi$  des oscillations rapides correspondent à une situation très particulière où l'on excite deux pôles larges qui s'ionisent fortement dans un continuum et un pôle fin dont l'ionisation vers ce continuum est plus faible et interfère destructivement avec celles des pôles larges.

<sup>6</sup>Pour les pôles 6 et 8 c'est le contraire.

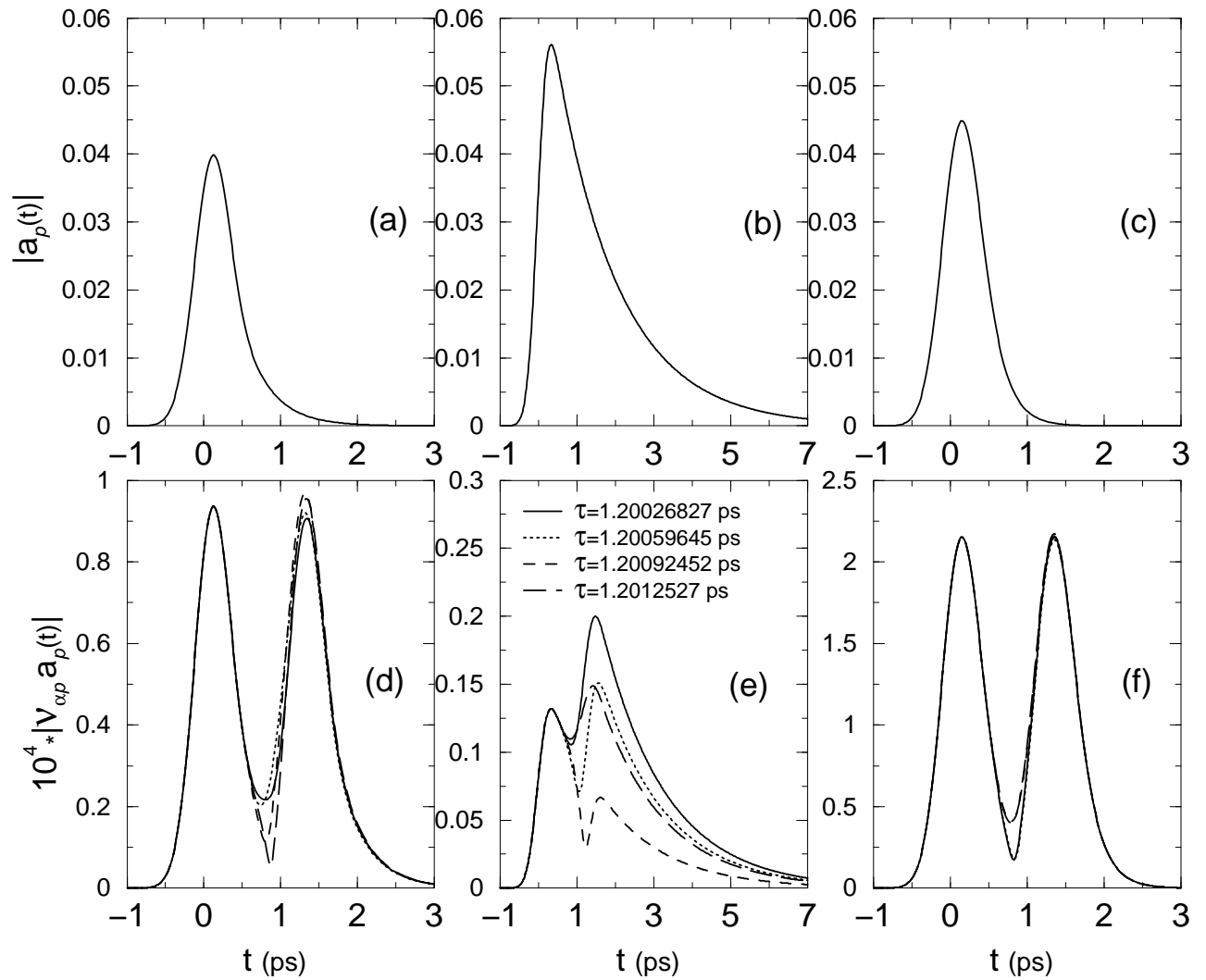


FIG. VII.8 – Dépendance temporelle du module  $|a_p(t)|$  des pôles  $p = 6, 7$  et  $8$  (respectivement sur les sous-figures a, b et c) lorsque l'on excite l'atome de calcium par une seule impulsion laser. Dépendance temporelle du module  $|V_{1p} a_p(t)|$  pour les pôles  $p = 6, 7$  et  $8$  (respectivement sur les sous-figures d, e et f) donnant la contribution d'un pôle au taux de population du continuum 1 lorsque l'on excite l'atome par deux impulsions laser séparées temporellement de  $\tau \simeq 1, 2$  ps.

### VII.1.3 Analyse des contributions des pôles de résonance dans le flux radial d'électrons

De la même façon que pour les interférogrammes de Ramsey, on compare le flux radial d'électrons calculé par la MQDT dépendant du temps aux flux radiaux d'électrons obtenus à partir du développement sur les pôles ou du développement de Mittag-Leffler donnés par les équations VII.8 et VII.9. On note toujours  $t_0$  l'instant initial correspondant à la propagation jusqu'à  $r_0$  d'électrons rapides d'énergie cinétique  $E_g + \omega_1 - I_{4s_{1/2}}$ .

#### VII.1.3.a Excitation à partir de l'état de Rydberg $4s14s^1S_0$

Sur les figures VII.9 et VII.10 on représente le flux radial d'électrons rapides calculé à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b) par la MQDT et par les développements sur respectivement 18 et 3 pôles. Comme pour les interférogrammes de Ramsey, le flux radial calculé avec le développement de Mittag-Leffler sur 18 pôles est quasiment identique au calcul MQDT alors que celui sur 3 pôles présente de légères différences. Les résultats obtenus avec le développement sur les pôles converge lentement vers les résultats MQDT, il en résulte des différences significatives dans le flux radial même avec 18 pôles<sup>7</sup>. Il est donc nécessaire de tenir compte des contributions des pôles lointains via le terme constant du développement de Mittag-Leffler afin de décrire de façon quantitative l'évolution des atomes soumis à une impulsion laser.

#### VII.1.3.b Excitation à partir de l'état de Rydberg $4s20s^1S_0$

On représente sur les figures VII.11 et VII.12 le flux radial calculé à des distances  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. par la MQDT et par les développements sur 40, 7, 4 et 2 pôles lorsque l'on crée un paquet d'onde autoionisant par excitation du cœur isolé à partir de l'état de Rydberg  $4s20s^1S_0$ . Les développements de Mittag-Leffler sur les 40 ou les 7 pôles les plus proches de l'énergie de l'excitation  $E_g + \omega_1 = 74\,182\text{ cm}^{-1}$  conduisent à un flux radial quasiment identique à celui obtenu par la MQDT dépendant du temps, aussi bien à courte distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. qu'à grande distance  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a.

Les composantes des vecteurs  $\Omega_{cp}$  associés aux 4 pôles de résonance<sup>8</sup> les plus significatifs dans le flux radial sont données dans les tableaux I.22 à I.25 de l'annexe § I. Les pôles 2 et

<sup>7</sup>Même avec 50 pôles le flux radial donné par le développement sur les pôles diffère du résultat obtenu par la MQDT dépendant du temps.

<sup>8</sup>La numérotation de ces pôles est différente de celle des 18 pôles utilisée pour l'excitation de l'état  $4s14s$ .

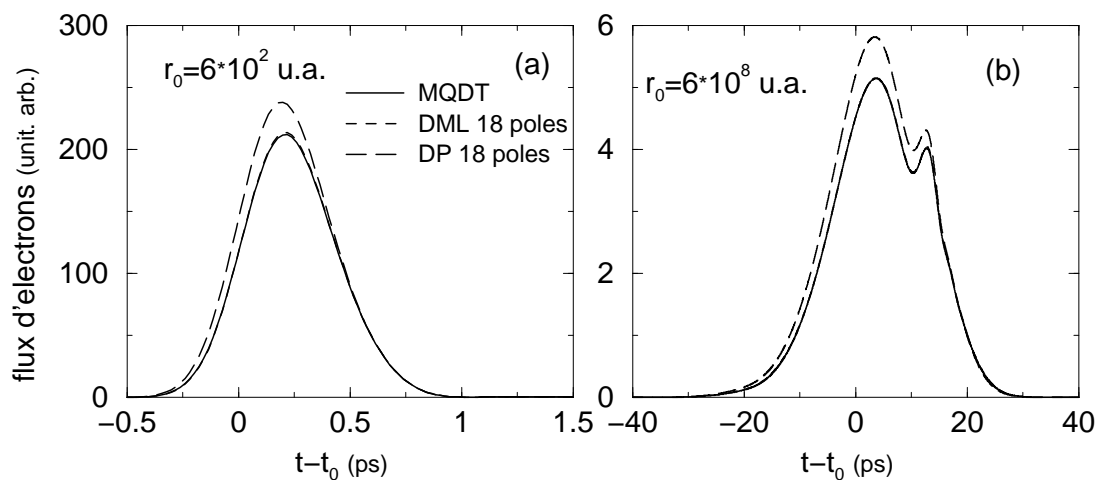


FIG. VII.9 – Comparaison des résultats calculés par la MQDT dépendant du temps et par les développements sur 18 pôles pour le flux radial d'électrons rapides obtenu par excitation de l'état initial  $4s14s^1S_0$  et observé dans la direction de la polarisation du laser à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b).

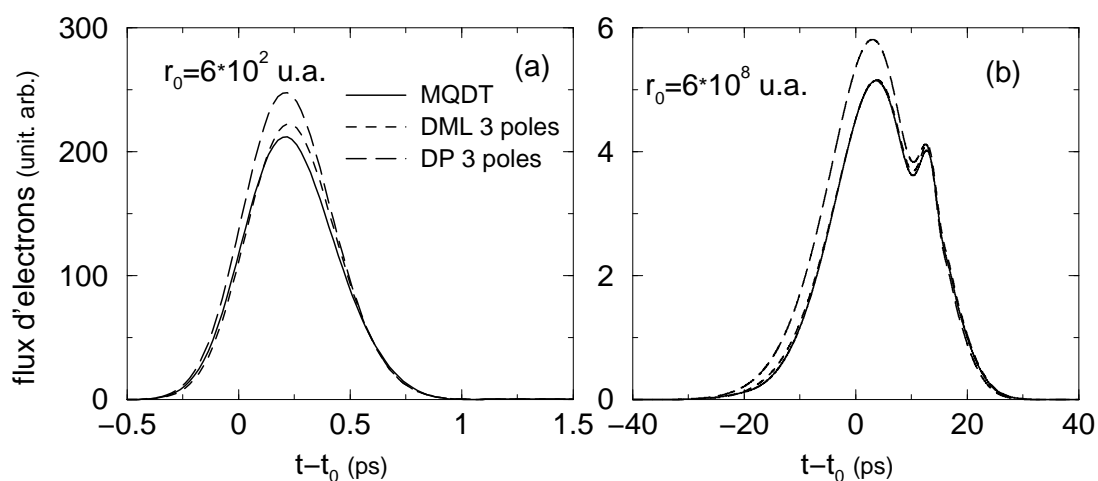


FIG. VII.10 – Comparaison des résultats calculés par la MQDT dépendant du temps et par les développements sur 3 pôles pour le flux radial d'électrons rapides obtenu par excitation de l'état initial  $4s14s^1S_0$  et observé dans la direction de la polarisation du laser à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b).

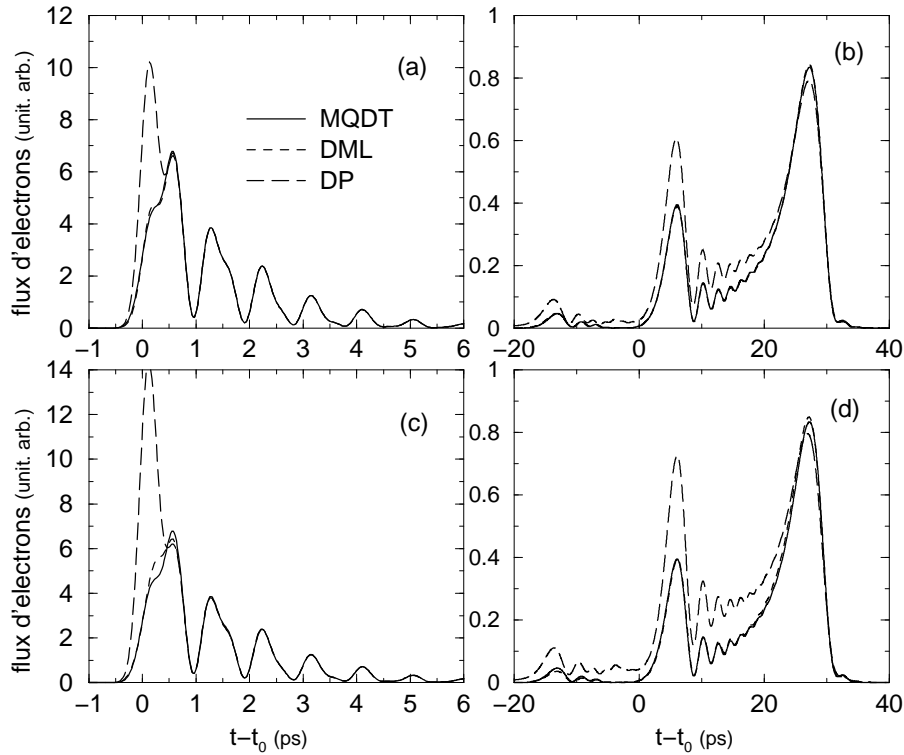


FIG. VII.11 – Comparaison, pour l'état initial  $4s20s\ ^1S_0$ , du flux radial d'électrons rapides mesuré dans la direction de la polarisation du laser à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a et c) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b et d) calculé par la MQDT dépendant du temps et par les développements sur 40 pôles (a et b) et sur 7 pôles (c et d).

3 correspondent aux résonances  $4p_{1/2}20s$  et  $21s$ , alors que les pôles 1 et 4 correspondent à un mélange fort des voies  $4pns$  et  $4pnd$ . Les dipôles et les couplages avec les continums 1 et 2 associés aux électrons rapides mesurés respectivement à  $0^\circ$  et  $90^\circ$  sont donnés dans les tableaux VII.5 à VII.8, alors que les dipôles MQDT calculés à l'énergie de l'excitation laser  $E_g + \omega_1 = 74182\text{ cm}^{-1}$  sont donnés dans le tableau VII.9.

Pôle	1
Position $\text{cm}^{-1}$	$74133,11 - i 14,44$
Dipôle $\mathcal{D}_{1g}$	$0,05331 + i 0,22195$
$10^3 \cdot \text{Couplage } \mathcal{V}_{11}$	$-1,15057 - i 2,99259$
$10^3 \cdot \text{Couplage } \mathcal{V}_{12}$	$-0,16515 + i 0,66266$

TAB. VII.5 – Position  $E_p$ , dipôle et couplages du pôle  $p = 1$  avec les continums  $\alpha=1,2$ .

Pôle	2
Position $\text{cm}^{-1}$	74140,63 – i 2,11
Dipôle $\mathcal{D}_{2g}$	0,70558 – i 0,01326
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{21}$	–0,83101 – i 0,40943
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{22}$	0,06908 – i 0,60265

TAB. VII.6 – Position  $E_p$ , dipôle et couplages du pôle  $p = 2$  avec les continuums  $\alpha=1,2$ .

Pôle	3
Position $\text{cm}^{-1}$	74177,29 – i 1,76
Dipôle $\mathcal{D}_{3g}$	–0,11251 – i 0,03606
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{31}$	–0,51535 – i 0,14498
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{32}$	–0,23524 – i 0,49985

TAB. VII.7 – Position  $E_p$ , dipôle et couplages du pôle  $p = 3$  avec les continuums  $\alpha=1,2$ .

Pôle	4
Position $\text{cm}^{-1}$	74208,60 – i 11,76
Dipôle $\mathcal{D}_{4g}$	0,03085 – i 0,00355
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{41}$	–1,00965 – i 2,93531
$10^3$ *Couplage $\mathcal{V}_{42}$	–0,20247 + i 0,45304

TAB. VII.8 – Position  $E_p$ , dipôle et couplages du pôle  $p = 4$  avec les continuums  $\alpha=1,2$ .

Dipôle $D_o^-(E_g + \omega_1)$	Re	Im
Dipôle $D_1^-(E_g + \omega_1)$	1,41735	0,58974
Dipôle $D_2^-(E_g + \omega_1)$	0,35003	–1,21428

TAB. VII.9 – Dipôles ICE  $D_o^-(E_g + \omega_1)$  calculés à l'énergie  $74182 \text{ cm}^{-1}$  de l'excitation laser en partant de l'état initial 4s20s.

Avec ces 4 pôles, le développement de Mittag-Leffler présente pour le premier pic de flux<sup>9</sup> une différence significative avec le flux MQDT à courte distance. À longue distance le flux calculé avec 4 pôles reproduit bien les caractéristiques du résultat MQDT, en particulier la hauteur des pics de flux, mais présente tout de même de légères différences avec le résultat MQDT. Avec le développement de Mittag-Leffler sur les pôles 2 et 3 les positions des deux principaux pics de flux sont encore bien reproduites mais l'amplitude du dernier pic à 27,3 ps est surestimée.

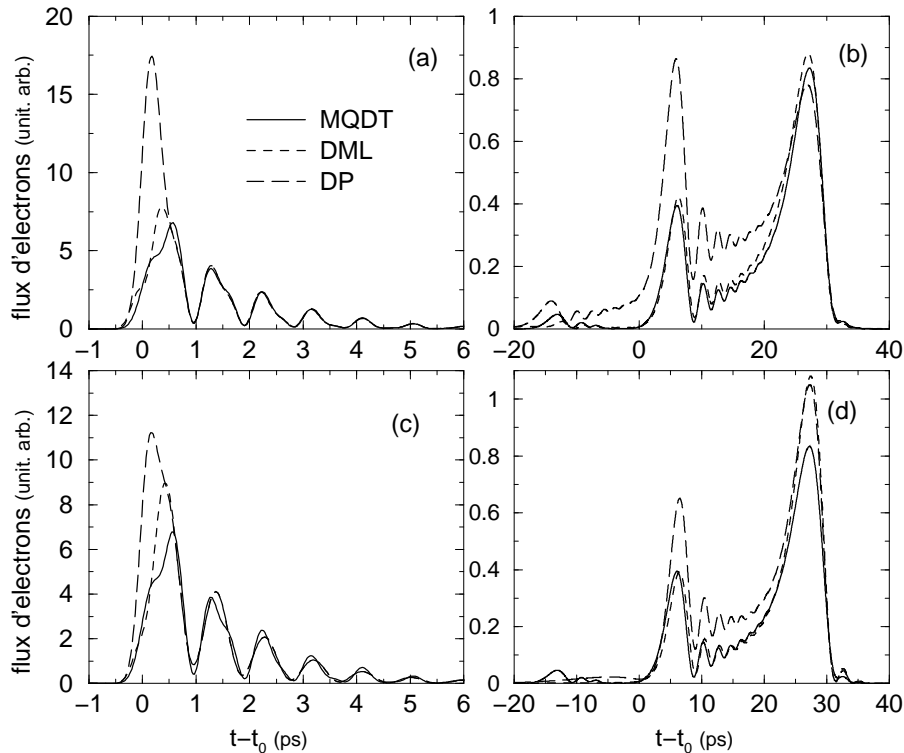


FIG. VII.12 – Comparaison, pour l'état initial  $4s20s\ ^1S_0$ , du flux radial d'électrons rapides mesuré dans la direction de la polarisation du laser à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a et c) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b et d) calculés par la MQDT dépendant du temps et par les développements sur 4 pôles (a et b) et sur 2 pôles (c et d).

Si le développement de Mittag-Leffler sur quelques pôles suffit à reproduire de façon quantitative le résultat MQDT, il n'en est pas de même pour le développement sur les pôles qui conduit à des différences significatives avec le résultat MQDT même avec 40 pôles. Il est donc préférable d'utiliser le développement de Mittag-Leffler plutôt que celui sur les pôles pour étudier l'évolution d'un paquet d'onde d'états autoionisants. Malgré cela le développement sur les pôles avec les deux pôles 2 et 3 conduit à des flux dont les caractéristiques principales repro-

<sup>9</sup>Le fait que ce soit le premier pic de flux qui soit modifié se comprend bien car lorsque l'on passe de 7 à 4 pôles on supprime les contributions de pôles larges qui s'ionisent rapidement.

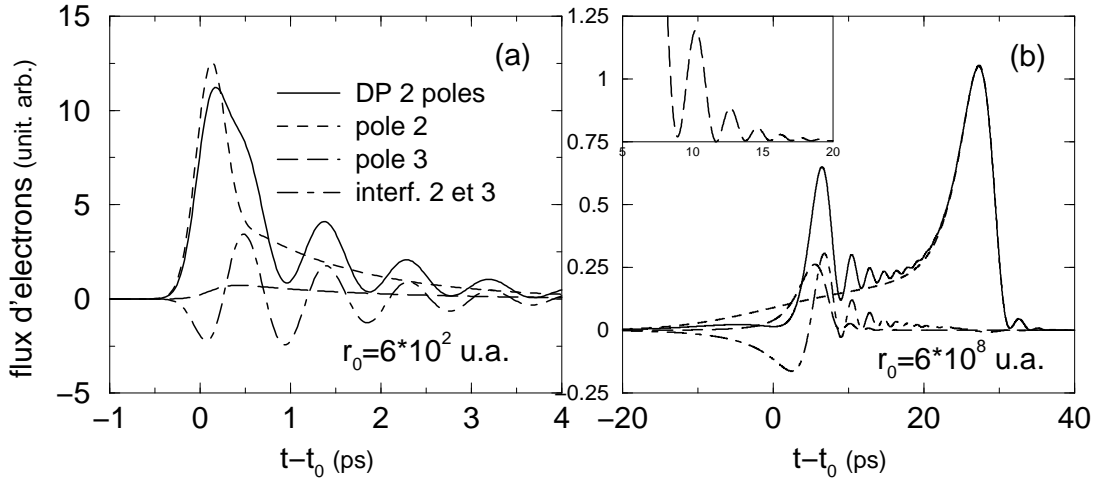


FIG. VII.13 – Contributions des pôles 2 et 3 et de leur interférence dans le flux radial d'électrons rapides mesuré dans la direction de la polarisation du laser à une distance  $r_0 = 6 \times 10^2$  u.a. (a) et  $r_0 = 6 \times 10^8$  u.a. (b) pour une excitation ICE de l'état initial  $4s20s^1S_0$ . L'encadré dans la figure (b) correspond à un agrandissement de la contribution directe du pôle 3 après le pic principal.

duisent celles du résultat MQDT. Afin de mettre en évidence les contributions des différents pôles de résonance dans le flux, comme nous l'avons fait avec le modèle Gaussien des résonances dans la section § VI.8.1.a, on représente sur la figure VII.13 les contributions des pôles 2 et 3 et de leur interférence dans le flux radial d'électrons rapides mesuré parallèlement à la direction de la polarisation du laser, ainsi que le flux associé à ce développement sur deux pôles, étant entendu que l'on ne cherche à mettre en évidence que les principales contributions au flux sans reproduire les détails. À courte distance chaque pôle apporte une contribution au flux radial qui, après la fin de l'impulsion lumineuse, décrit la décroissance exponentielle de la « population du pôle »  $|a_p(t)|^2$ . Le terme d'interférence entre les pôles oscille avec une période  $\frac{2\pi}{\text{Re}[E_3 - E_2]} \simeq 0,91$  ps, c'est-à-dire à la période de Kepler  $\tau_K$  du paquet d'onde autoionisant pour  $n = 20, 21$ , ceci montre que les pics de flux à courte distance séparés temporellement par la période de Kepler traduisent l'interférence dans l'ionisation des états autoionisants excités. À grande distance les deux pics principaux dans le flux correspondent aux contributions directes de chacun des 2 pôles. Du fait de l'interférence entre les électrons les plus lents associés au pôle 2 à  $74\,140,63$   $\text{cm}^{-1}$  (c'est-à-dire l'aile lentement croissante avant le pic centré à 27,3 ps) et les électrons les plus rapides associés au pôle 3 à  $74\,177,29$   $\text{cm}^{-1}$ , le maximum du pic centré à 6,5 ps est légèrement déplacé et on observe une oscillation dans le flux entre les deux principaux pics. Cette oscillation est présente dans la contribution directe du pôle 3 à droite du pic à 6,5 ps représentée dans l'encart de la figure VII.13.b. La contribution du pôle 2 entre les deux pics,



c'est-à-dire l'aile lentement croissante à gauche du pic à 27,3 ps, étant beaucoup plus grande que celle du pôle 2, il en résulte que l'oscillation du flux provient essentiellement du terme d'interférence bien qu'elle ait pour origine l'oscillation dans le flux associé à la *contribution directe* d'un seul pôle. Avec une excitation laser gaussienne et en développant le comportement asymptotique de  $\tilde{f}_{\infty}^{+}(j, E_g + \omega, r_o)$  au second ordre au voisinage de  $\omega_1$ , l'équation VII.9 donnant la contribution d'un pôle au flux radial s'écrit comme une fonction de Moshinsky [126, 54], l'oscillation dans la contribution d'un seul pôle provient des propriétés de cette fonction qui est ici calculée numériquement sans faire le développement au second ordre de  $\tilde{f}_{\infty}^{+}(j, E_g + \omega, r_o)$ .

## VII.2 Calcul d'évolution en champ fort

La « méthode des pôles de résonance » permet d'étudier la dynamique d'un système soumis à un rayonnement laser, quelles que soient les caractéristiques de l'excitation :

- durée de l'impulsion longue ou brève par rapport aux temps caractéristiques d'évolution (durées de vie des états autoionisés, période des oscillations de Rabi...);
- intensité du rayonnement : régime perturbatif ou champ intense.

Nous présentons tout d'abord (§ VII.2.1) les résultats concernant l'évolution temporelle des populations des états « physiques », état fondamental ou états du continuums (états ioniques), dans le cas de l'excitation ICE de l'état 4s14s en présence d'un rayonnement résonnant avec la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s \rightarrow 4p_{3/2}$  pour différentes intensités et pour deux impulsions de durée différente : impulsion gaussienne de 0,4 ps et excitation continue. Les résultats obtenus montrent qu'il est indispensable de tenir compte de la contribution adiabatique des pôles lointains afin de conserver la probabilité totale (longtemps après l'impulsion lumineuse l'atome doit être soit dans l'état initial soit dans les continuums). L'étude des populations finales des continuums pour plusieurs valeurs de l'intensité permet alors de déterminer numériquement le domaine de validité de l'approximation de champ faible.

Nous réalisons ensuite deux tests montrant la validité de la méthode d'étude de la dynamique basée sur l'évolution des pôles de résonance en étudiant deux situations particulières pour lesquelles la dynamique peut être étudiée de façon exacte par d'autres approches :

- dans le régime des champs faibles, les interférogrammes de Ramsey peuvent être obtenus directement dans le cadre de la MQDT en calculant les transformées de Fourier des spectres (§ I.3 et VI.3), ceci fait l'objet du § VII.2.2;

- pour une excitation laser d'intensité constante, dans le régime des champs faibles ou forts, la méthode de transformation de Laplace (§ I.3.2) permet d'étudier la dynamique d'évolution du système atomique couplé au rayonnement, ce test est présenté dans le § VII.2.3.

### VII.2.1 Méthode des pôles pour le calcul de l'évolution

Comme pour les développements des grandeurs spectroscopiques sur les pôles de résonance et pour les calculs réalisés dans des conditions de champ faible on peut calculer l'évolution des atomes soumis à une impulsion laser en prenant en compte seulement un nombre fini de pôles en intégrant le système différentiel constitué des équations IV.57a et IV.57b pour obtenir l'amplitude de population  $a_g(t)$  de l'état initial et les amplitudes de population  $a_p(t)$  des pôles de résonance. À partir de ces amplitudes de population on déduit respectivement par intégration des équations IV.58 et IV.59 l'évolution des amplitudes de population  $a_{E\alpha}(t)$  des continums non-couplés (à partir desquelles on obtient le flux radial instantané) et les populations  $P_\alpha(t)$  de ces continums. Nous effectuons des calculs pour deux formes particulières de l'impulsion lumineuse. D'abord pour une impulsion d'intensité constante entre 0 et 6 ps afin de visualiser l'évolution non-perturbative du système. Puis par une impulsion gaussienne de largeur spectrale  $40 \text{ cm}^{-1}$  pour tester la méthode de calcul de l'évolution des atomes lorsque le champ dépend du temps.

Les résultats correspondant au processus d'excitation du cœur isolé de l'état  $4s14s$  calculés avec 18 pôles<sup>10</sup> pour plusieurs valeurs de la pulsation de Rabi réduite VI.7 de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  sont représentés sur les figures VII.14 et VII.15. On y représente l'évolution de la population de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continums  $\sum_\alpha P_\alpha(t)$  ainsi que leur somme. La quantité  $1 - |a_g(t)|^2 - \sum_\alpha P_\alpha(t)$  représente à chaque instant la population dans les états autoionisants  $|j\rangle$  qui est différente de  $\sum_p |a_p(t)|^2$ . En effet  $a_p(t)$  représente l'« amplitude de population » du pôle  $p$  dans la fonction d'onde. La fonction d'onde associée à un pôle  $|p\rangle$  dans le modèle découplé correspond à une certaine combinaison linéaire des états  $|j\rangle$  qui se comporte comme si elle avait une énergie complexe  $E_p$ . Mais la matrice de passage  $\mathbf{C}$  des états autoionisants  $|j\rangle$  du modèle découplé aux pôles de résonance  $|p\rangle$ , dont les éléments de matrice sont définis dans l'équation II.83 de la section II.6.1, vérifie la condition  $\mathbf{C}\tilde{\mathbf{C}}^t = \mathbf{1}$  traduisant le caractère bi-orthonormal des bases à gauche et à droite d'états propres

<sup>10</sup>Pour ce choix de 18 pôles nous verrons (§ VII.2.3) que les calculs utilisant le développement de Mittag-Leffler convergent même pour une forte pulsation de Rabi égale à  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

de l'hamiltonien effectif sans champ. Il en résulte que cette matrice de passage  $\mathbf{C}$  n'est pas unitaire et que l'on ne peut pas obtenir directement la population dans les états autoionisants (*i.e.* la population dans les voies fermées) par l'équation  $\sum_p |a_p(t)|^2$ .

La figure VII.14 correspond à l'excitation par une impulsion laser constante entre 0 et 6 ps alors que la figure VII.15 correspond à une impulsion gaussienne de  $40 \text{ cm}^{-1}$  de largeur spectrale, centrée temporellement à 1,5 ps. La population de l'état fondamental  $|a_g(t)|^2$  décroît au cours du temps pour de faibles pulsations de Rabi, mais présente, pour des intensités plus fortes, des oscillations de Rabi traduisant le couplage par le rayonnement entre le niveau fondamental et les états autoionisés. La population totale des continus croît au cours du temps, ce qui traduit l'irréversibilité du processus d'ionisation. Lorsque l'évolution de la population de l'état fondamental présente des oscillations de Rabi, la croissance de la population des états ioniques peut s'effectuer en forme de « marches d'escalier », l'ionisation du système étant beaucoup plus importante lorsque la population de l'état fondamental est petite, c'est-à-dire quand la population des états autoionisants est grande. Les flèches indiquent la valeur de  $|a_g(t)|^2 + \sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  atteinte lorsque, après l'impulsion lumineuse, les pôles de résonance se sont totalement ionisés. On constate que dans des conditions de champ faible pour une pulsation de Rabi de  $1 \text{ cm}^{-1}$  on retrouve à la fin du calcul toute la population soit dans l'état initial soit dans les continus. En revanche, les calculs pour des pulsations de Rabi de 10 à  $40 \text{ cm}^{-1}$  divergent puisque l'on obtient à la fin du calcul des valeurs de  $|a_g(t)|^2 + \sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  qui peuvent être supérieures à 1 de près de 20 %. La méthode de calcul de l'évolution par la méthode des pôles négligeant complètement les contributions des pôles lointains ne permet donc pas de prédire correctement l'évolution des populations des états atomiques et ioniques de l'atome de calcium.

Lorsque l'on prend en compte les contributions adiabatiques des pôles explicitement exclus du calcul en incluant les termes correctifs, on intègre les équations IV.100 et IV.57b pour obtenir l'amplitude de population  $a_g(t)$  de l'état initial et les amplitudes de population  $a_p(t)$  des pôles de résonance puis les équations IV.104 et IV.105 donnant l'évolution des amplitudes de population  $a_{E\alpha}(t)$  des continus non-couplés et l'évolution des populations  $P_{\alpha}(t)$  de ces continus. Les résultats obtenus pour l'excitation du cœur isolé de l'état  $4s14s$  par le champ constant et par l'impulsion gaussienne sont représentés respectivement sur les figures VII.16 et VII.17. Avec les corrections apportées par les contributions adiabatiques des pôles lointains on obtient à la fin du calcul la somme de la population  $|a_g(t)|^2$  dans l'état initial et dans les continus  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  qui vaut 1 à moins de 0,1 % près.

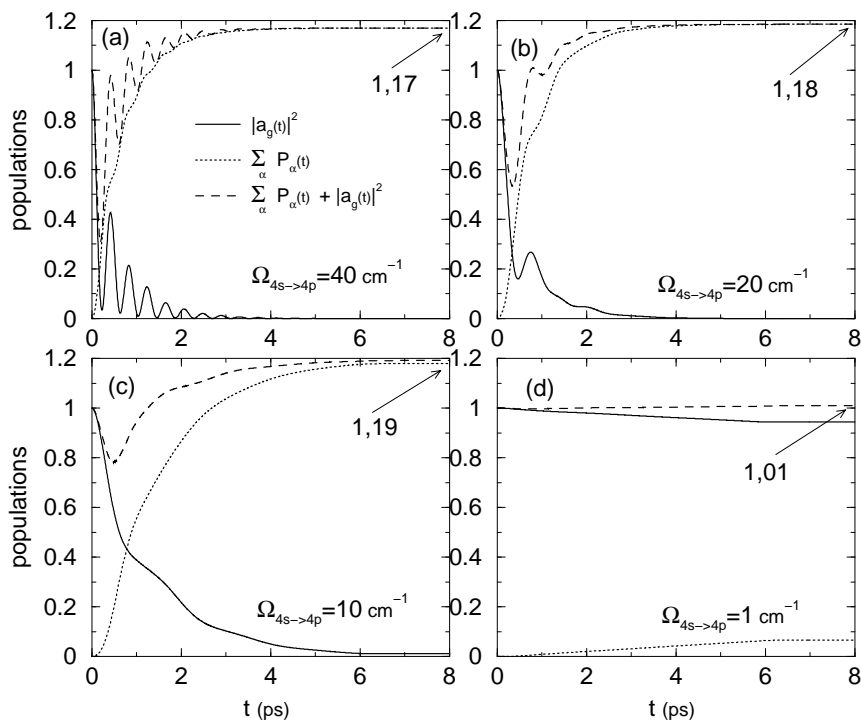


FIG. VII.14 – Populations de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continums  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  et leur somme pour une impulsion laser constante entre 0 et 6 ps, calculées avec 18 pôles pour l'excitation de l'état 4s14s. Les contributions des pôles lointains sont totalement négligées.

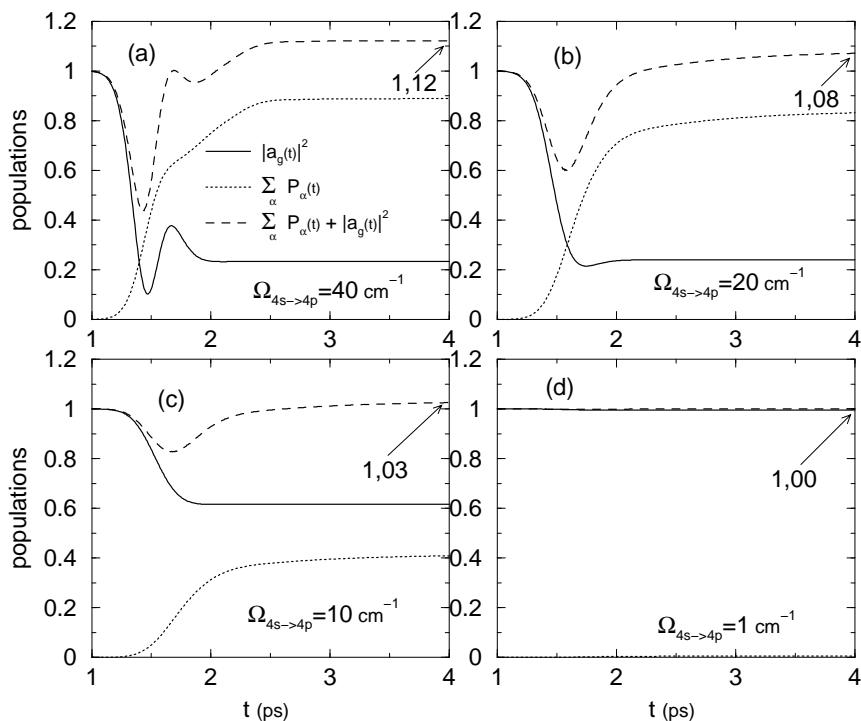


FIG. VII.15 – Populations de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continums  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  et leur somme pour une impulsion laser gaussienne de largeur spectrale  $40\text{cm}^{-1}$  centrée temporellement à 1,5 ps, calculées avec 18 pôles pour l'excitation de l'état 4s14s. Les contributions des pôles lointains sont totalement négligées.

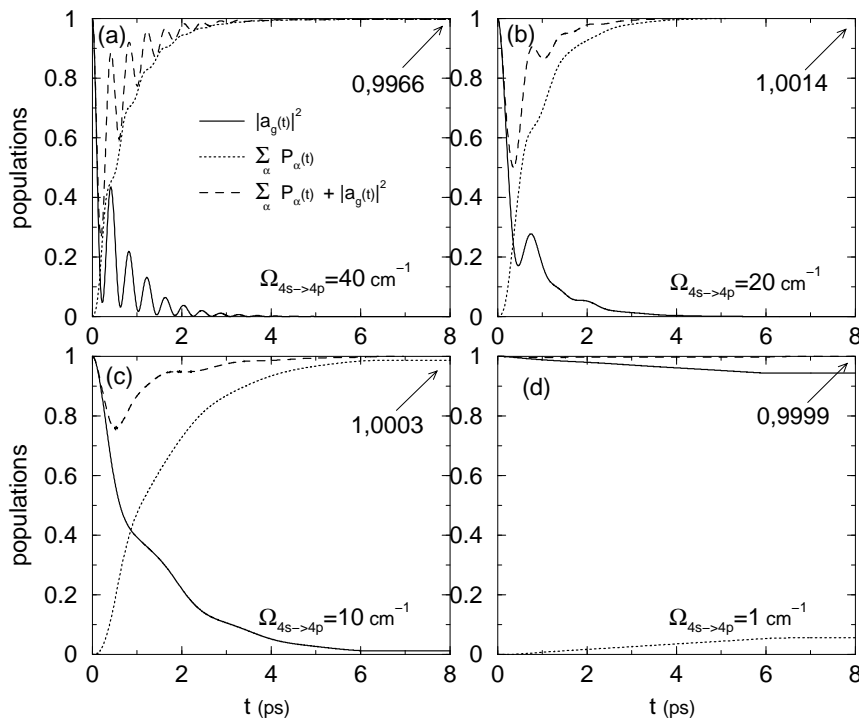


FIG. VII.16 – Populations de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continums  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  et leur somme pour une impulsion laser constante entre 0 et 6 ps, calculées avec 18 pôles pour l'excitation de l'état 4s14s. Les contributions des pôles lointains sont traitées de façon adiabatique.

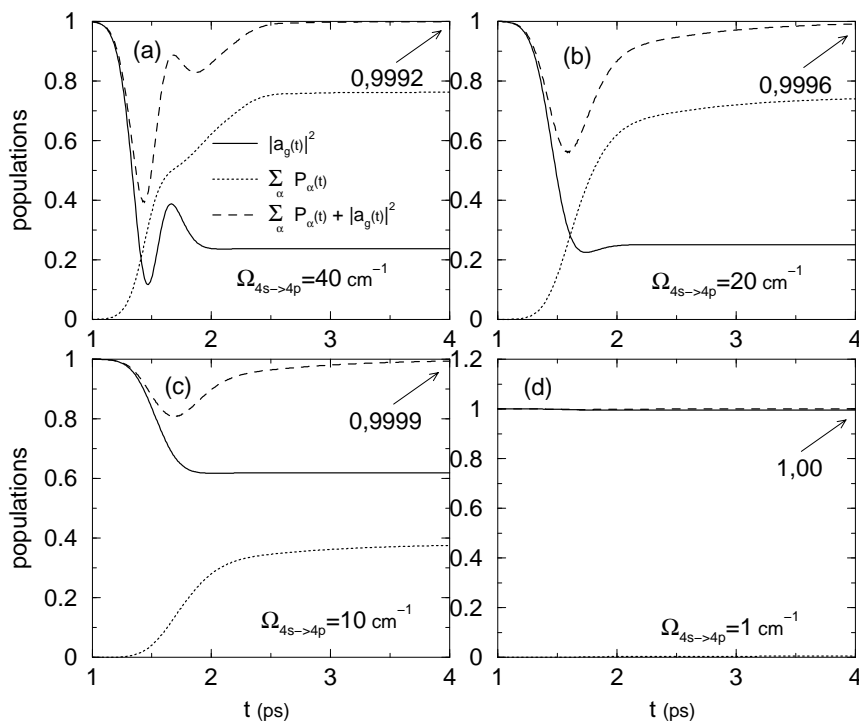


FIG. VII.17 – Populations de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continums  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  et leur somme pour une impulsion laser gaussienne de largeur spectrale  $40\text{ cm}^{-1}$  centrée temporellement à 1,5 ps, calculées avec 18 pôles pour l'excitation de l'état 4s14s. Les contributions des pôles lointains sont traitées de façon adiabatique.

La prise en compte des contributions adiabatiques des pôles lointains est donc nécessaire pour obtenir des résultats cohérents. La méthode de calcul de l'évolution des atomes de calcium soumis à une impulsion laser dans des conditions non-perturbatives consiste donc à prendre en compte explicitement dans le calcul un nombre fini de pôles ( $p \in \mathcal{P}_1$ ) et à tenir compte des contributions des autres pôles explicitement exclus du calcul ( $p \in \mathcal{P}_2$ ) par les termes correctifs similaires à des termes d'ionisation directe du niveau initial  $g$  dans les équations IV.100, VII.16 et VII.17.

## VII.2.2 Champ faible : Interférogrammes de Ramsey

En effectuant les calculs de l'évolution des atomes de calcium, initialement dans l'état  $4s14s$ , soumis à une impulsion gaussienne pour plusieurs valeurs de la pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s \rightarrow 4p_{3/2}}$  de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$ , c'est-à-dire pour plusieurs valeurs de l'intensité maximale du champ, on peut vérifier la validité de l'approximation de champ faible. Sur la figure VII.18.a on a représenté la racine carrée de la population finale  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}$  dans les continums en fonction de la pulsation de Rabi. Sur la figure VII.18.b on a représenté la population finale  $|a_g|^2$  de l'état initial en fonction de la pulsation de Rabi. L'approximation de champ faible consiste à supposer que l'état initial ne se dépeuple pas sous l'effet du champ, il en résulte que la population finale des continums  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}$  varie linéairement avec l'intensité du champ et donc quadratiquement avec la pulsation de Rabi tant que l'intensité du champ est suffisamment petite pour que l'on soit dans des conditions de champ faible. Comme la courbe représentant la racine carrée de la population finale dans les continums ne diffère de la droite en tirets correspondant au résultat linéaire par rapport à l'intensité du champ, extrapolé depuis les résultats de champ faible, que pour une pulsation de Rabi supérieure à  $4 \text{ cm}^{-1}$  on en déduit que l'approximation de champ faible est valable jusqu'à  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 4 \text{ cm}^{-1}$ . On constate alors sur la figure VII.18.b que cela correspond à une diminution de 10 % la population de l'état initial.

Les interférogrammes de Ramsey obtenus en champ faible en calculant la transformée de Fourier à partir des sections efficaces différentielles obtenues par la MQDT peuvent être comparés à ceux obtenus en calculant explicitement l'évolution du système par la méthode des pôles de résonance, lorsque l'atome est soumis à deux impulsions laser séparées par un retard  $\tau$ . On considère alors le nombre total d'électrons associés à un seuil d'ionisation donné et recueillis dans une direction bien définie par rapport à la direction de polarisation des impulsions laser, ceci dans le cas de l'excitation de l'état de Rydberg  $4s14s$  et pour une excitation réson-

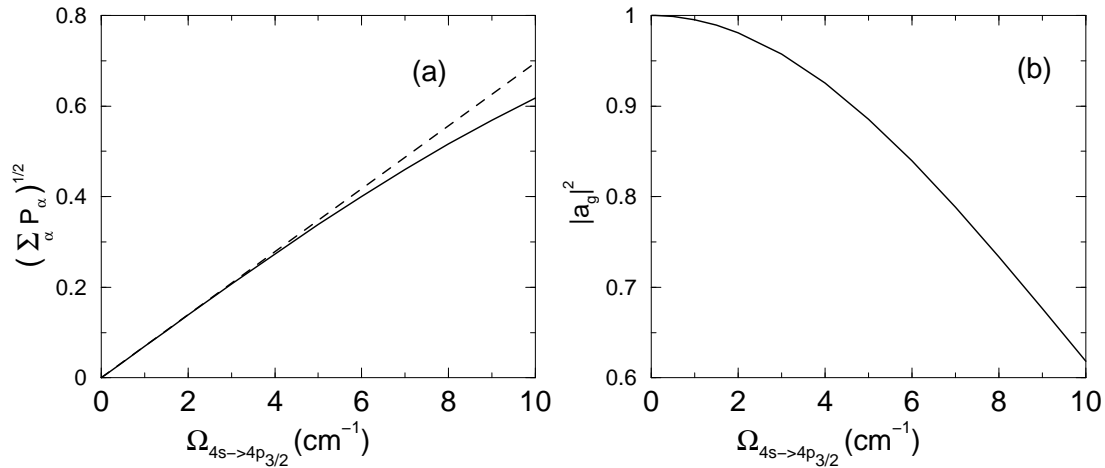


FIG. VII.18 – (a) Racine carrée de la population finale  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}$  dans les continums et (b) population finale  $|a_g|^2$  de l'état initial en fonction de la pulsation de Rabi. La droite en tirets sur la figure (a) correspond au résultat linéaire par rapport à l'intensité du champ extrapolé depuis les résultats de champ faible

nante avec la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ . De façon à être dans des conditions de champ faible on utilise pour le calcul par la méthode des pôles des impulsions de pulsation de Rabi  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Les calculs sont réalisés en prenant 10 valeurs du retard  $\tau$  par période optique sur 2 périodes autour des valeurs de  $\tau$  séparées de 0, 115 ps. On représente sur la figure VII.19 la comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes. Les barres verticales correspondent aux valeurs du nombre d'électrons observés pour un seuil et une direction d'observation données, calculées sur deux périodes optiques, les droites obliques joignant ces barres verticales n'ont pas de signification, elles sont liées au choix de l'intervalle 0, 115 ps entre les valeurs du retard pour deux calculs successifs. Les enveloppes correspondent aux calculs par transformée de Fourier de l'interférogramme de Ramsey. Les calculs par la méthode des pôles donnent une population absolue dans les continums alors que les calculs par transformée de Fourier que nous avons réalisés donnent un résultat en unité arbitraire, aussi les résultats par transformée de Fourier sont ajustés par un facteur multiplicatif commun aux quatre courbes choisi de façon à ajuster le résultat obtenu pour  $\tau = 0$  sur la courbe (c) pour les électrons associés au seuil 3d mesurés parallèlement à la direction de la polarisation du laser. On constate que la méthode des pôles appliquée dans des conditions de champ faible permet de retrouver les résultats<sup>11</sup> obtenus par une méthode valable uniquement dans un modèle perturbatif.

<sup>11</sup>On a aussi vérifié que les phases des oscillations à la période optique dans le calcul par la méthode des pôles correspondent à celles obtenues par la transformation de Fourier.

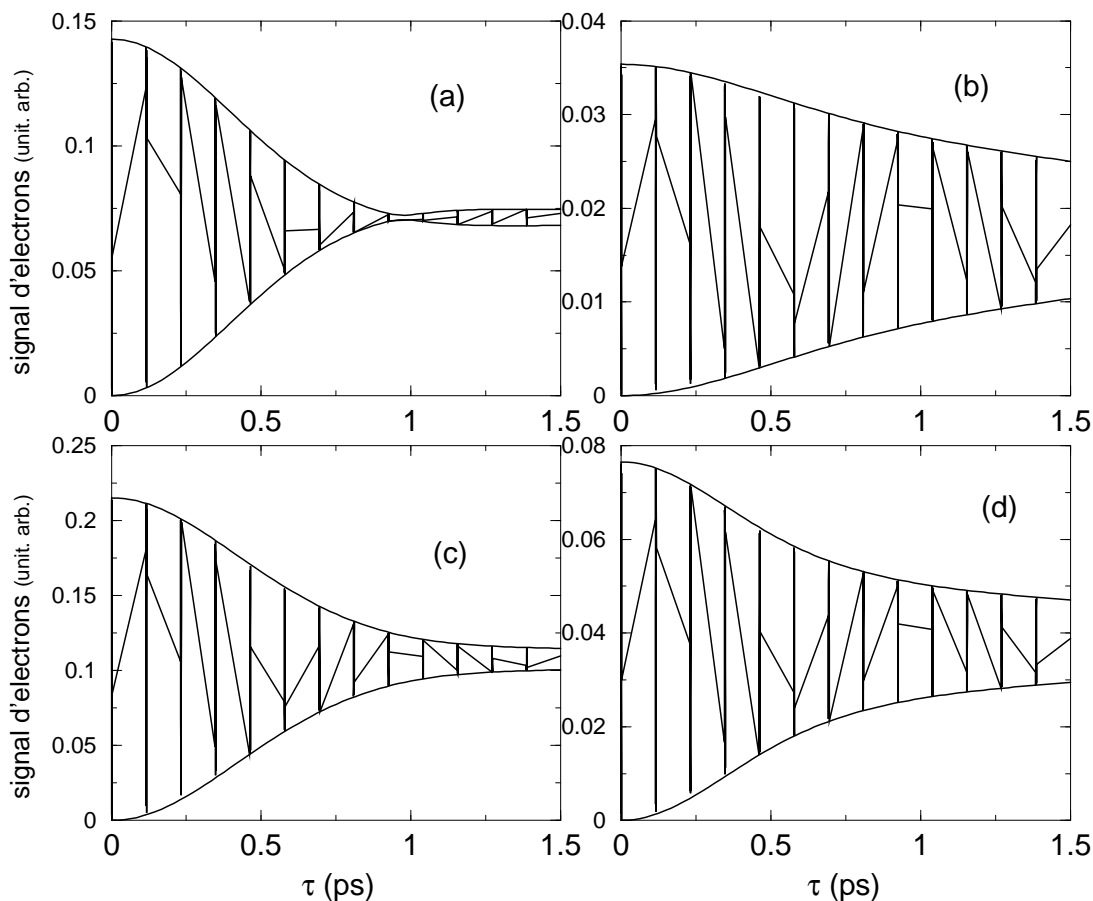


FIG. VII.19 – Comparaison de l'enveloppe des interférogrammes de Ramsey obtenue par transformée de Fourier et du nombre d'électrons calculé par la méthode des pôles pour un seuil et une direction d'observation donnés : (a) seuil 4s parallèle, (b) seuil 4s perpendiculaire, (c) seuil 3d parallèle et (d) seuil 3d perpendiculaire. L'état initial est l'état de Rydberg 4s14s, il est excité par une impulsion laser résonnante avec la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ .

### VII.2.3 Champ fort constant : Comparaison avec la méthode utilisant la transformation de Laplace

Un autre test de la méthode des pôles pour le calcul de l'évolution des atomes soumis à une impulsion laser consiste à comparer les résultats obtenus par un calcul utilisant cette méthode lorsque l'impulsion laser est d'intensité constante, avec ceux que l'on peut obtenir dans le modèle couplé MQDT en utilisant la méthode de transformation de Laplace valable aussi bien en régime perturbatif que pour des champs intenses. À partir de l'équation I.62 et de la condition initiale  $a_g(0) = 1$  on obtient la transformée de Laplace

$$\tilde{a}_g(z) = \frac{1}{z - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(z)} \quad (\text{VII.12})$$



de  $a_g(t)$  lorsque le champ a une amplitude constante, ce qui conduit avec l'équation B.15 à

$$a_g(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-izt} \tilde{a}_g(z) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right] e^{-iEt}. \quad (\text{VII.13})$$

Lorsque l'atome est soumis à une impulsion laser d'intensité constante, l'équation VII.13 permet de calculer l'amplitude de population de l'état initial en champ fort en utilisant l'expression MQDT de l'opérateur déplacement  $\Sigma_{gg}(E)$  (Eq. IV.35).

En éliminant  $\tilde{a}_p(z)$  des transformées de Laplace des équations d'évolution IV.57a et IV.57b associées à un calcul sur un nombre fini de pôles ou des transformées de Laplace des équations IV.100 et IV.57b associées à un calcul prenant en compte les contributions adiabatiques des pôles lointains on obtient une expression identique à VII.13 pour  $a_g(t)$  en remplaçant l'opérateur déplacement  $\Sigma_{gg}(E)$  respectivement par son développement sur les pôles ou par son développement de Mittag-Leffler à l'énergie  $E_g + \omega_1$ . En prenant l'état  $4s14s$  comme état initial d'un atome soumis à une impulsion constante dont l'intensité donne une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40 \text{ cm}^{-1}$  on peut alors calculer l'intégrand  $-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right]$  de l'équation VII.13 par la formule MQDT (MQDT), par le développement sur les pôles (DP) ou par le développement de Mittag-Leffler (DML). Les résultats des trois calculs avec 18 pôles

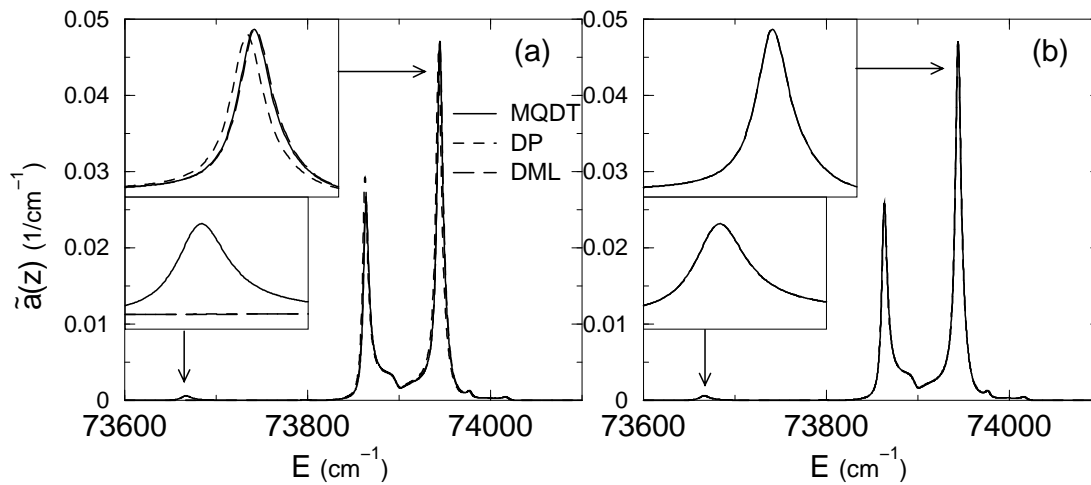


FIG. VII.20 – Intégrand  $-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right]$  en  $\frac{1}{\text{cm}^{-1}}$  pour une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40 \text{ cm}^{-1}$  avec l'état initial  $g=4s14s$  excité par une impulsion laser résonnante avec la transition ionique  $4s \rightarrow 4p_{3/2}$ .

sont donnés sur la figure VII.20.a alors que la figure VII.20.b correspond à des développements réalisés avec 50 pôles. Les encadrés correspondent à des agrandissements des pics désignés par les flèches. Ils montrent qu'avec 18 pôles les deux pics principaux sont bien représentés par le développement de Mittag-Leffler alors que le développement sur les pôles présente de légères

différences avec le calcul MQDT. De plus le petit pic à  $73\,667\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à un pôle non inclus explicitement n'apparaît que dans le calcul MQDT. Lorsque l'on prend 50 pôles les trois résultats sont quasiment identiques pour toute la zone d'énergie représentée. Comme l'intégrand s'annule en dehors de la zone d'énergie représentée on peut calculer la transformée de Fourier de l'équation VII.13 par une transformée de Fourier discrète et comparer les résultats avec le calcul de  $a_g(t)$  par la méthode des pôles, ce qui est fait sur la figure VII.21. Les résultats obtenus par la méthode des pôles avec 18 pôles coïncident comme il se doit avec la transformée de Fourier du développement de Mittag-Leffler alors que de légères différences subsistent avec le calcul à partir de l'opérateur déplacement calculé par la MQDT ainsi qu'avec le développement sur 18 pôles. Lorsque l'on utilise 50 pôles on obtient des résultats identiques pour les 4 calculs.

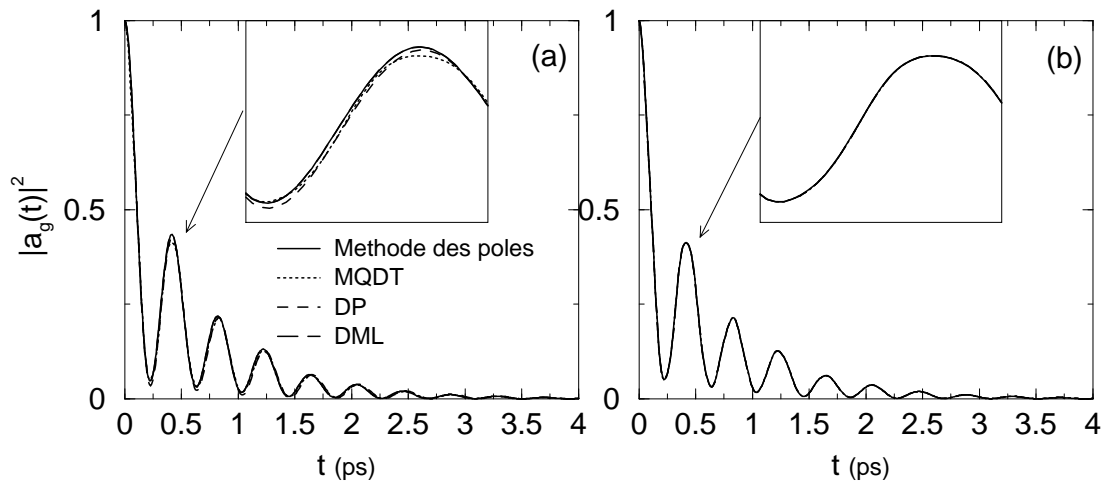


FIG. VII.21 – Population de l'état fondamental  $4s14s$  pour une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40\text{ cm}^{-1}$ . Comparaison entre la méthode de transformation de Laplace utilisant les paramètres MQDT pour la structure atomique et la méthode d'évolution sur les pôles de résonance réalisée en utilisant pour l'opérateur déplacement  $\Sigma_{gg}$  l'expression MQDT IV.35, le développement sur les pôles (DP) et le développement de Mittag-Leffler (DML) sur 18 pôles (a) ou 50 pôles (b).

Il n'est pas possible d'obtenir à la fois une expression générale et simple pour les calculs de la population des continus lorsque l'atome est soumis à un champ constant. Dans le cas de l'excitation ICE des alcalino-terreux par une impulsion d'amplitude constante, cas qui peut être décrit par le modèle découplé, on peut résoudre le système déduit par transformation de Laplace du système IV.57a, IV.57b et IV.58, en supposant que le nombre de pôles explicitement traités tend vers l'infini ; ceci permet d'obtenir une expression MQDT pour le taux de population des

continuum. Pour cela on élimine les populations des pôles

$$a_p(t) = \frac{-1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-izt} \frac{\mathcal{D}_{pg}}{z - E_p} \tilde{a}_g(z) \quad (\text{VII.14})$$

des équations IV.59 et IV.105 donnant l'évolution des populations  $P_\alpha(t)$  des continums non-couplés, ce qui nous permet d'écrire respectivement

$$\sum_{p \in \mathcal{P}_1} \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) = \frac{-1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-izt} \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{z - E_p} \tilde{a}_g(z) \quad (\text{VII.15})$$

et

$$\begin{aligned} & \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \mathcal{V}_{\alpha p} a_p(t) + \left( D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1) - \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) a_g(t) \\ &= \frac{-1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-izt} \left( D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1) + \sum_{p \in \mathcal{P}_1} \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{z - E_p} - \frac{\mathcal{V}_{\alpha p} \mathcal{D}_{pg}}{E_g + \omega_1 - E_p} \right) \tilde{a}_g(z). \end{aligned} \quad (\text{VII.16})$$

Dans les équations VII.15 et VII.16 faire tendre vers l'infini le nombre de pôles explicitement pris en compte dans les calculs revient à remplacer respectivement les développements sur les pôles et les développements de Mittag-Leffler du dipôle et de l'opérateur déplacement par leur expressions MQDT. On obtient alors l'expression du taux de population

$$\frac{dP_\alpha(t)}{dt} = 2\pi \left| \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \operatorname{Im} \left[ \frac{D_\alpha^{g-}(E)}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right] e^{-iEt} \right|^2 \quad (\text{VII.17})$$

du continuum  $\alpha$ .

Les intégrands  $\operatorname{Im} \left[ \frac{D_\alpha^{g-}(E)}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right]$  pour une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40 \text{ cm}^{-1}$  avec l'état initial  $g=4s_{14s}$  calculés par les formules MQDT, par le développement sur les pôles et par le développement de Mittag-Leffler sur 18 et 50 pôles sont représentés sur la figure VII.22. Les encadrés correspondent à des agrandissements des pics désignés par les flèches. Ces figures montrent l'insuffisance des développements sur 18 pôles pour décrire correctement l'intégrand. Cet intégrand s'annulant loin de l'énergie d'excitation  $E_g + \omega_1$  on peut calculer l'intégrale de Fourier intervenant dans l'équation VII.17 par une transformation de Fourier discrète. Avec le développement de Mittag-Leffler sur 50 pôles on reproduit très bien l'intégrand sur tout le domaine d'énergie représenté sur la figure VII.22. En revanche il subsiste de légers écarts entre le résultat MQDT et le développement sur les 50 pôles.

Sur la figure VII.23 on compare les populations des continums 1 et 2 associées au seuil 4s et des électrons mesurés respectivement parallèlement et perpendiculairement à la direction de la polarisation du laser. Sur chacune des sous-figures les quatre courbes représentant les populations des continums correspondent à un calcul réalisé par la méthode des pôles, et à

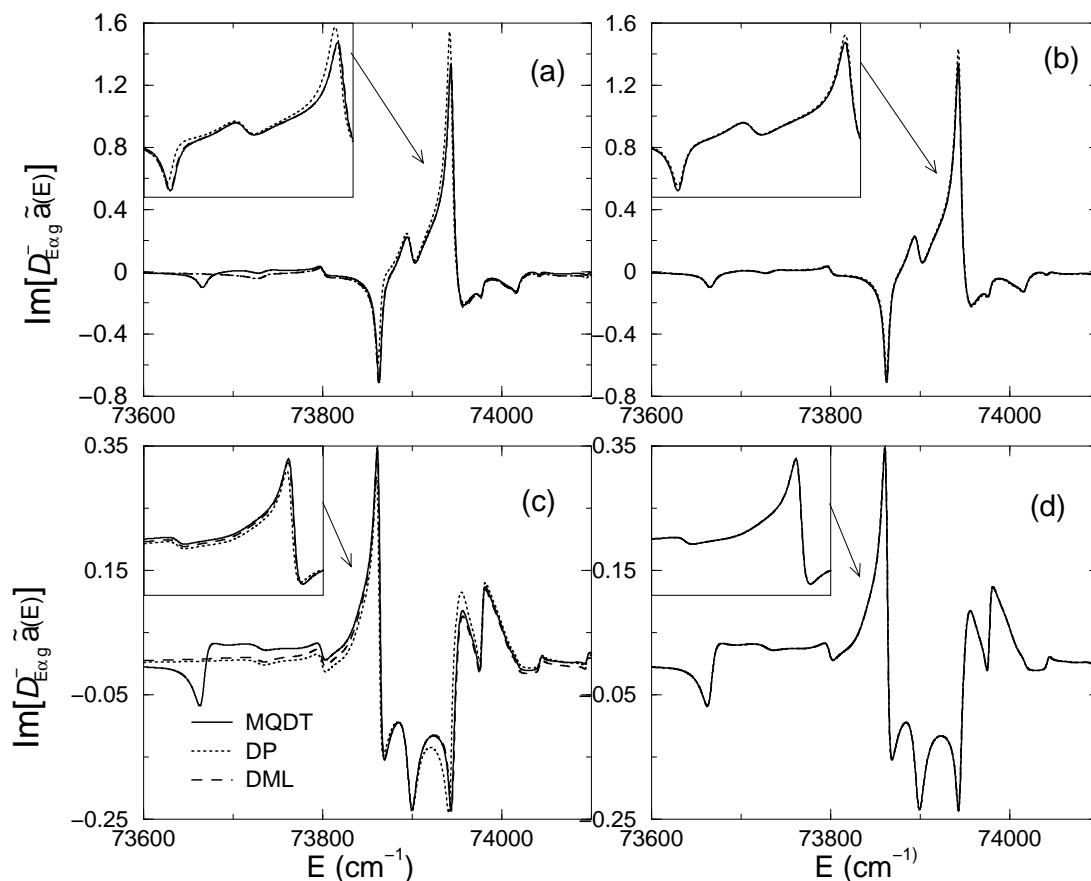


FIG. VII.22 – Intégrand  $\text{Im} \left[ \frac{D_{\alpha}^{g-}(E)}{E - (E_g + \omega_1) - \Sigma_{gg}(E)} \right]$  pour une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40 \text{ cm}^{-1}$  avec l'état initial  $g=4s14s$  calculé par les formules MQDT (MQDT), par développement sur les pôles (DP) ou de Mittag-Leffler (DML) sur 18 pôles (a et c) et 50 pôles (b et d). Les continuums  $\alpha$  étudiés sont le continuum 1 sur les figures (a et b) et le continuum 2 sur les figures (c et d).

l'intégration temporelle de la formule VII.17 pour le résultat MQDT, ainsi que l'intégration des formules similaires à l'équation VII.17 où on a remplacé les grandeurs MQDT par leur développement sur les pôles ou leur développement de Mittag-Leffler. On constate que les résultats obtenus par la méthode des pôles et par le développement de Mittag-Leffler sont quasiment identiques comme nous l'avons déjà vérifié pour plusieurs grandeurs spectroscopiques ou caractéristiques de l'évolution du système. Les résultats obtenus par la méthode des pôles avec 50 pôles ont bien convergé vers le résultat MQDT alors qu'avec 18 pôles il subsistait des différences entre les deux calculs. Le développement sur les pôles donne pour le continuum 1 une variation de la population  $P_1(t)$  au cours du temps qui diffère du résultat MQDT même avec 50 pôles, ce qui montre une fois de plus l'importance des termes correctifs associés aux pôles lointains.

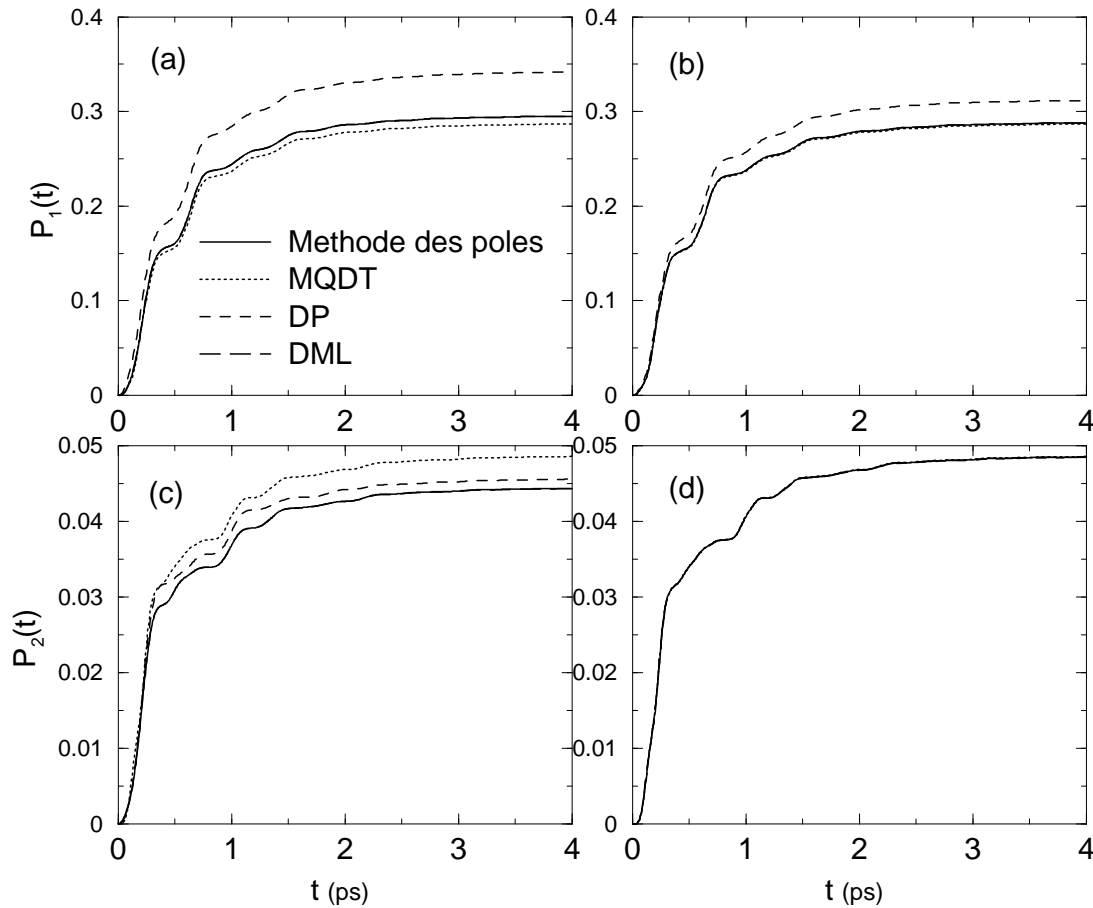


FIG. VII.23 – Comparaison des populations des continums 1 (a et b) et 2 (c et d) calculées par la méthode des pôles en champ constant sur 18 pôles (a et c) ou 50 pôles (b et d) avec les calculs réalisés à partir de la formule MQDT VII.17, du développement sur les pôles (DP) et du développement de Mittag-Leffler (DML) pour une pulsation de Rabi réduite  $\Omega_{4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}} = 40 \text{ cm}^{-1}$ .

En conclusion la méthode des pôles de résonance appliquée au calcul de l'évolution des populations de l'état fondamental ou des états des continums non-couplés conduit à des résultats identiques à ceux obtenus en champ faible par la méthode de MQDT dépendant du temps ou en champ fort d'intensité constante par la transformation de Laplace, à condition de tenir compte des pôles lointains par leur contribution adiabatique au moyen de termes correctifs et de mettre suffisamment de pôles dans le calcul. Cette méthode s'applique alors simplement pour réaliser des calculs d'évolution pour des atomes alcalino-terreux soumis à des champ d'amplitude variable sans restriction sur la durée et l'intensité — c'est-à-dire la période des oscillations de Rabi associées à la transition ionique dans un processus d'excitation ICE — des impulsions vis-à-vis des temps d'évolution caractéristiques dans les systèmes considérés. D'autre part, puisque les équations d'évolution des amplitudes de population (Eq. IV.57a, IV.57b et IV.58) font explici-

tement intervenir l'amplitude complexe de l'impulsion laser, la méthode des pôles de résonance permet de traiter explicitement le cas d'impulsions façonnées en phase et en amplitude.

## VII.3 Évolution en champ fort

### VII.3.1 Paquet d'onde autoionisant créé une impulsion laser

Dans cette section nous présentons quelques résultats de calcul d'évolution d'un paquet d'onde créé par excitation du cœur isolé de l'état de Rydberg  $4s14s$  par une impulsion laser gaussienne de largeur spectrale  $40 \text{ cm}^{-1}$  centrée temporellement à 1,5 ps dans des conditions non-perturbatives. L'intensité instantanée de l'impulsion lumineuse est une fonction localisée autour de 1,5 ps, supérieure à 1 % de sa valeur maximale entre 1,02 et 1,98 ps. Les contributions des pôles lointains sont traitées de façon adiabatique. Dans toute cette section la pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  désigne la valeur de cette pulsation de Rabi au sommet de l'impulsion.

#### VII.3.1.a Population finale de l'état initial en fonction de la pulsation de Rabi

On représente sur la figure VII.24 l'évolution de la population  $|a_g(t)|^2$  de l'état initial pour des pulsations de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de 50, 60, 70 et  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Les impulsions ont une forme identique dans les différents calculs, en particulier elles ont la même durée. Il en résulte que lorsque l'on augmente la pulsation de Rabi de la transition ionique, l'oscillation de la population de  $|a_g(t)|^2$  de l'état initial est de plus en plus rapide. La population finale de l'état initial  $g$  dépend alors de la pulsation de Rabi car si la fin de l'impulsion laser correspond à un maximum de  $|a_g(t)|^2$  il reste beaucoup de population dans l'état initial alors que si la fin de l'impulsion laser correspond à un minimum de  $|a_g(t)|^2$  il reste peu de population dans l'état initial. Cette dernière situation se produit pour une pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Il y correspond une population dans les états autoionisants voisine de 0,3 à la fin de l'impulsion laser et donc une influence significative de l'ionisation des pôles de résonance dans les population des continums.

#### VII.3.1.b Évolution des populations atomiques pour une pulsation de Rabi de la transition ionique $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$ de $80 \text{ cm}^{-1}$

Les calculs réalisés avec 18 pôles et avec 50 pôles pour une pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de  $80 \text{ cm}^{-1}$  sont représentés sur la figure VII.25. Pendant la durée

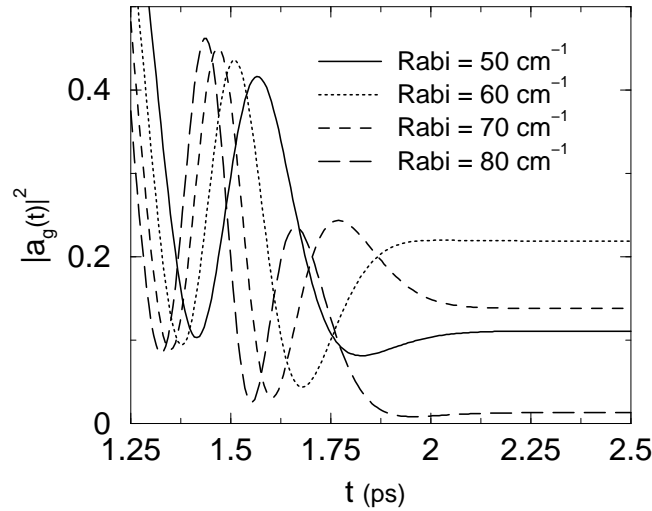


FIG. VII.24 – Évolution de la population  $|a_g(t)|^2$  de l'état initial pour des pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de 50, 60, 70 et  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

de l'impulsion lumineuse, entre 1 et 2 picoseconde, on constate l'oscillation de Rabi entre l'état initial  $g$  et les pôles  $p$ . La diminution simultanée de la population  $1 - |a_g(t)|^2 - \sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  dans les pôles de résonance et l'augmentation de la population des continus après la fin de l'impulsion lumineuse traduit l'autoionisation des pôles de résonance. Dans ces calculs, seul l'état initial  $g$  est pris en compte dans la description des états situés en dessous de la première limite d'ionisation, on néglige donc les possibles redistributions Raman sur d'autres états de Rydberg.

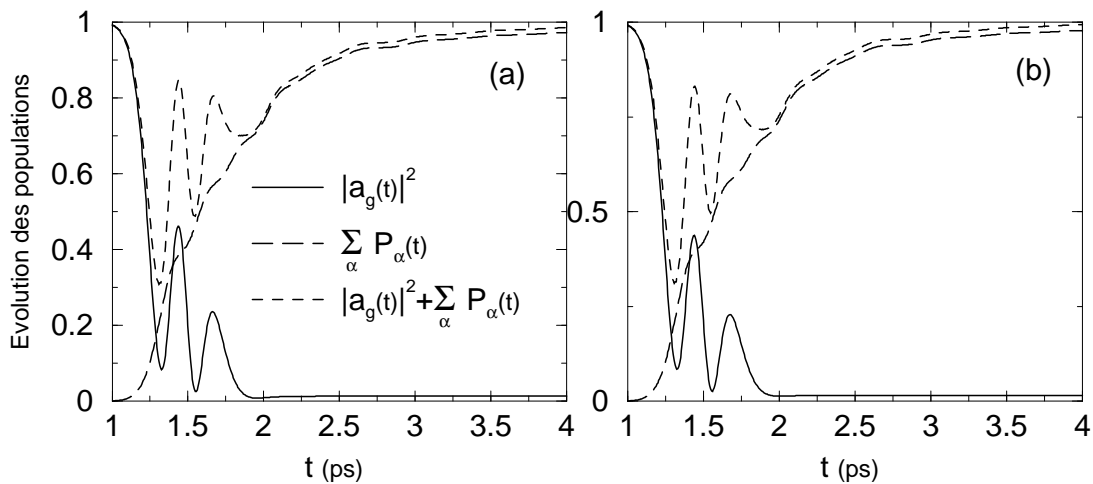


FIG. VII.25 – Populations de l'état initial  $|a_g(t)|^2$ , des continus  $\sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  et leur somme pour une impulsion laser gaussienne de largeur spectrale  $40 \text{ cm}^{-1}$  centrée temporellement à 1,5 ps, avec une pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Les calculs sont réalisés avec 18 pôles (a) ou avec 50 pôles (b).

La figure VII.26 montre l'évolution des « populations »  $|a_p(t)|^2$  des pôles de résonance les plus significativement peuplés, numérotés 3 à 14 dans le tableau IV.1, lorsque l'évolution des atomes de calcium est calculée avec 50 pôles. L'échelle associée aux pôles 6 à 8 est 5 fois supérieure à celle associée aux autres pôles. On constate que les pôles 6,7 et 8 sont les plus significativement peuplés<sup>12</sup> L'oscillation de Rabi est nettement visible pour les pôles 3 à 8, et on voit l'ionisation exponentielle des pôles de résonance après la fin de l'impulsion lumineuse.

Sur la figure VII.27 on a représenté l'évolution des populations  $P_\alpha(t)$  des continuums. La première ligne (a et b) correspond aux voies associées au seuil 4s alors que la deuxième (c,d et e) et la troisième (f,g et h) correspondent respectivement aux voies associées aux seuils  $3d_{1/2}$  et  $3d_{3/2}$ . Après la fin de l'impulsion lumineuse ( $t > 2$  ps), le caractère non-exponentiel de l'ionisation, lié à l'interférence dans l'ionisation vers un continuum de plusieurs résonances, est particulièrement visible sur les figures VII.27.b et VII.27.e.

### VII.3.2 Interférogrammes de Ramsey en champ fort

En calculant l'évolution des populations des continuums avec 2 impulsions laser identiques séparées par un retard  $\tau$ , on peut déduire des populations finales des continuums pour plusieurs valeurs de  $\tau$  les interférogrammes de Ramsey associés aux électrons rapides et lents mesurés à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . Ces interférogrammes sont représentés sur les figures VII.28, VII.29, VII.30 et VII.31. Chaque barre verticale correspond à 21 valeurs de  $\tau$  réparties sur deux périodes optiques autour de valeurs de  $\tau$  séparée par 0,115 ps, il en résulte les lignes obliques entre les barres verticales qui n'ont pas de signification. Les interférogrammes calculés avec une pulsation de Rabi de la transition ionique de  $1 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à ceux obtenus dans des conditions de champ faible. À partir de  $10 \text{ cm}^{-1}$  on constate que les interférogrammes deviennent asymétriques. Pour les électrons rapides à  $0^\circ$ , la position du minimum se rapproche des petites valeurs de  $\tau$ , il en résulte que les premiers effets d'un champ non-perturbatif ne permettent pas d'améliorer l'accord avec les résultats de van Leeuwen, Bajema et Jones.

---

<sup>12</sup>Il est néanmoins nécessaire de prendre en compte les contributions exactes des 18 pôles du tableau IV.1 pour calculer l'évolution des atomes de calcium. En particulier un calcul réalisé avec les 3 pôles 6,7 et 8 en tenant compte des contributions adiabatiques des autres pôles conduit à une population finale  $|a_g(t)|^2 + \sum_{\alpha} P_{\alpha}(t)$  de 1,54. Avec les 9, 18 ou 50 pôles les plus proches de l'énergie d'excitation du laser on obtient respectivement 1,09 0,996 et 1,003.



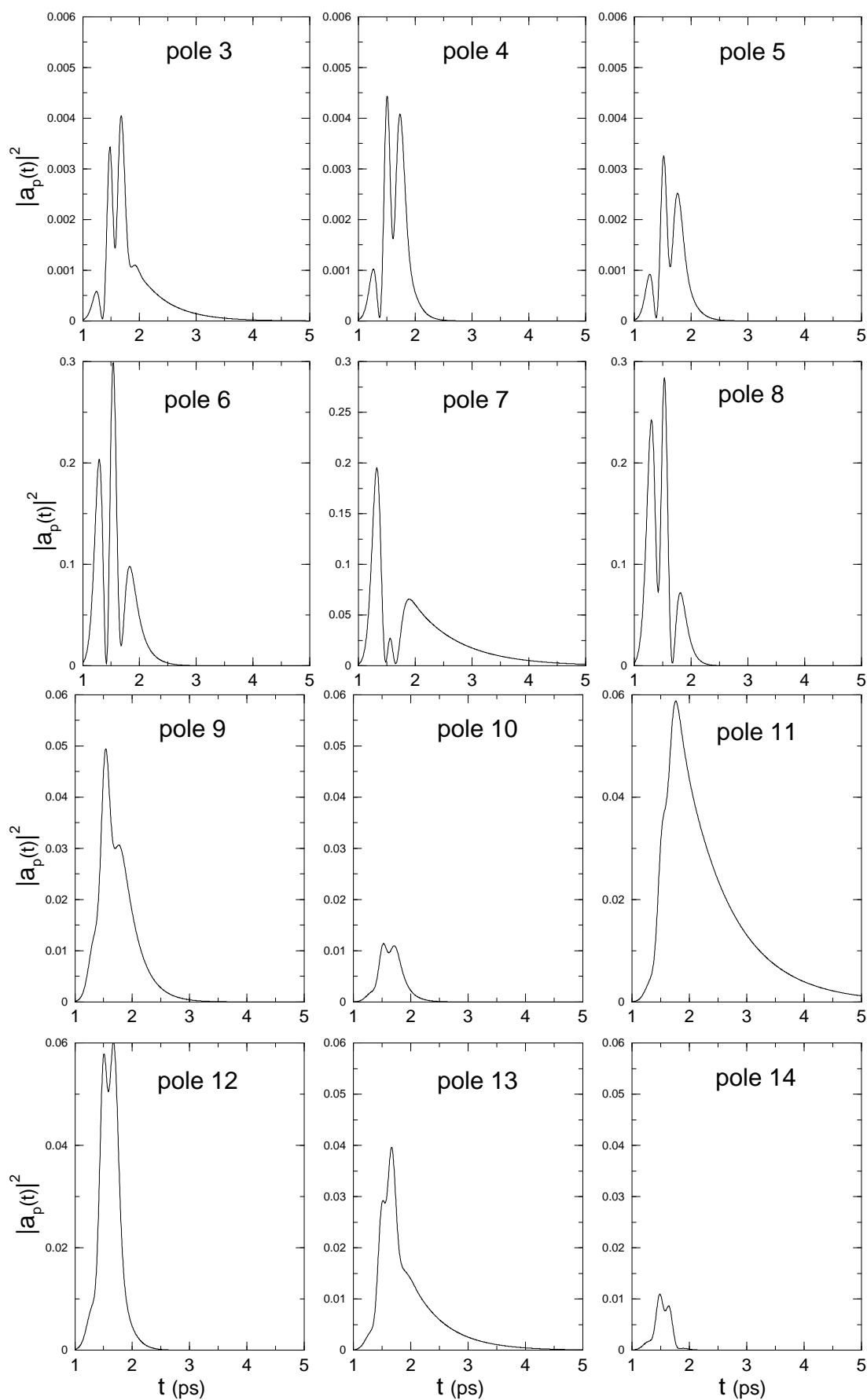


FIG. VII.26 – « Populations »  $|a_p(t)|^2$  des pôles de résonance 3 à 14 pour l'impulsion gaussienne avec une pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de  $80\text{cm}^{-1}$ .

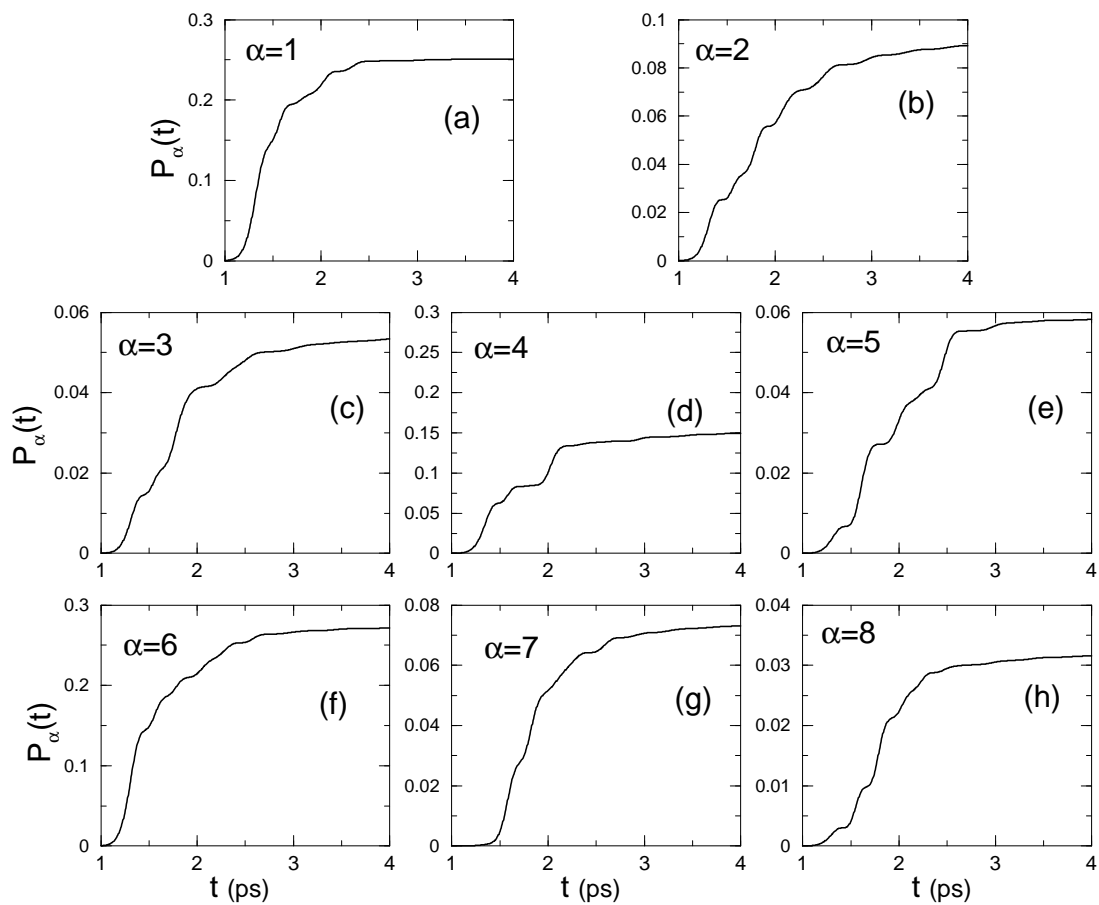


FIG. VII.27 – Populations  $P_\alpha(t)$  des continums pour l'impulsion gaussienne avec une pulsation de Rabi de la transition ionique  $\text{Ca}^+ 4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de  $80\text{cm}^{-1}$ . (a et b) correspondent au seuil  $4s_{1/2}$ , (c, d et e) correspondent au seuil  $3d_{3/2}$ , (f, g et h) correspondent au seuil  $3d_{5/2}$ .

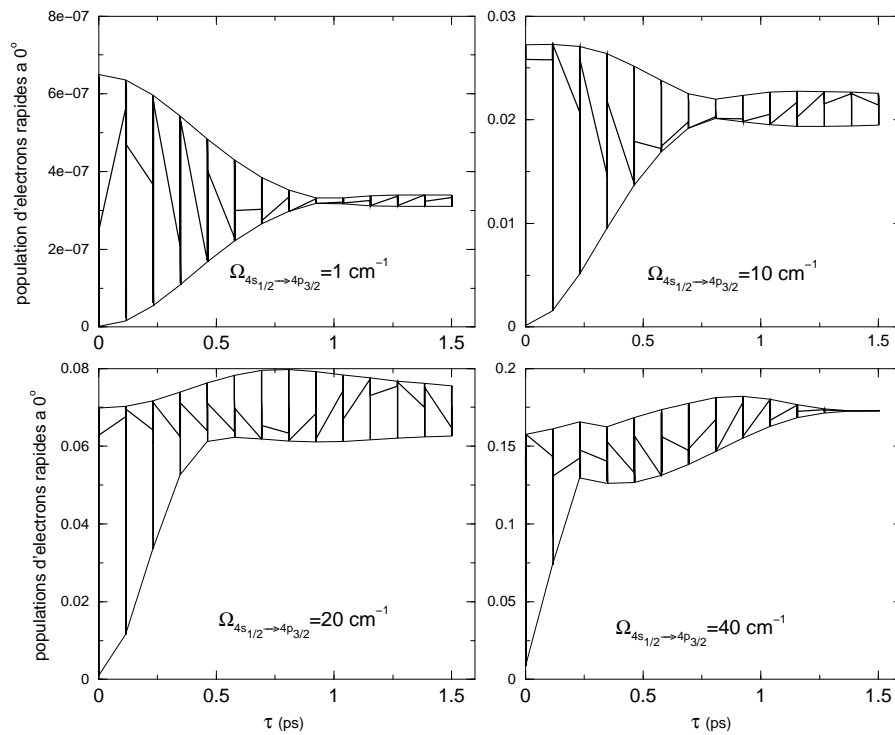


FIG. VII.28 – *Interférogrammes de Ramsey associés aux électrons rapides mesurés à  $0^\circ$ , calculés pour des pulsations de Rabi de la transition ionique de 1, 10, 20 et  $40\text{cm}^{-1}$ .*

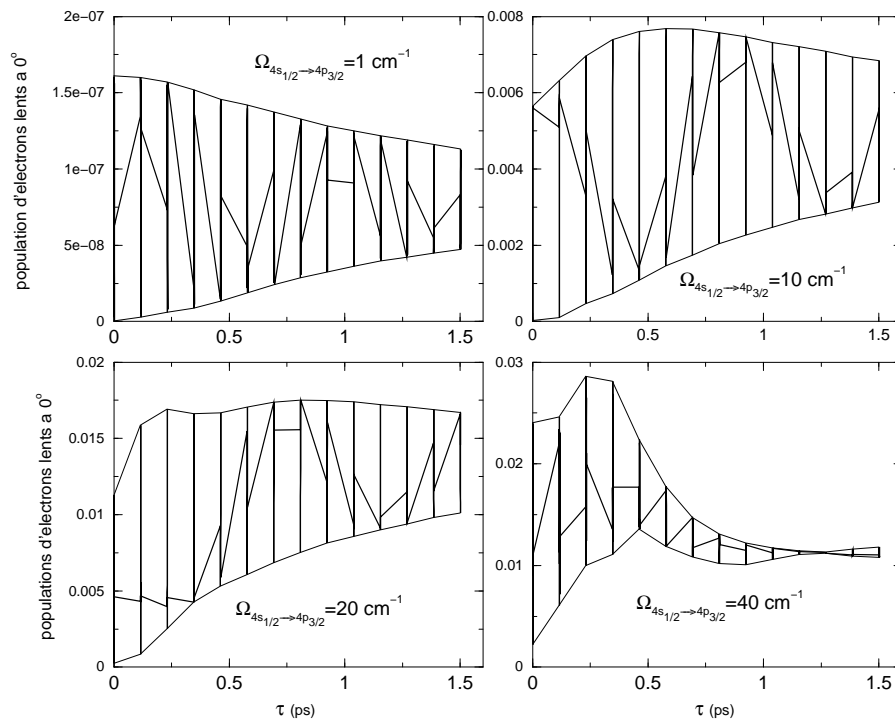


FIG. VII.29 – *Interférogrammes de Ramsey associés aux électrons lents mesurés à  $0^\circ$ , calculés pour des pulsations de Rabi de la transition ionique de 1, 10, 20 et  $40\text{cm}^{-1}$ .*

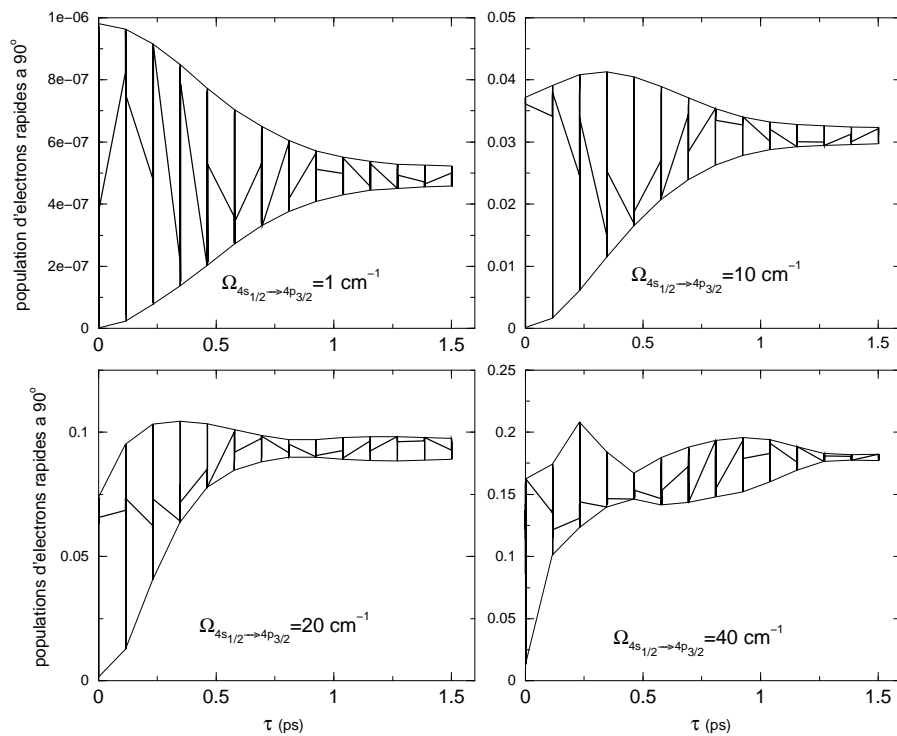


FIG. VII.30 – *Interférogrammes de Ramsey associés aux électrons rapides mesurés à  $90^\circ$ , calculés pour des pulsations de Rabi de la transition ionique de 1, 10, 20 et  $40 \text{ cm}^{-1}$ .*

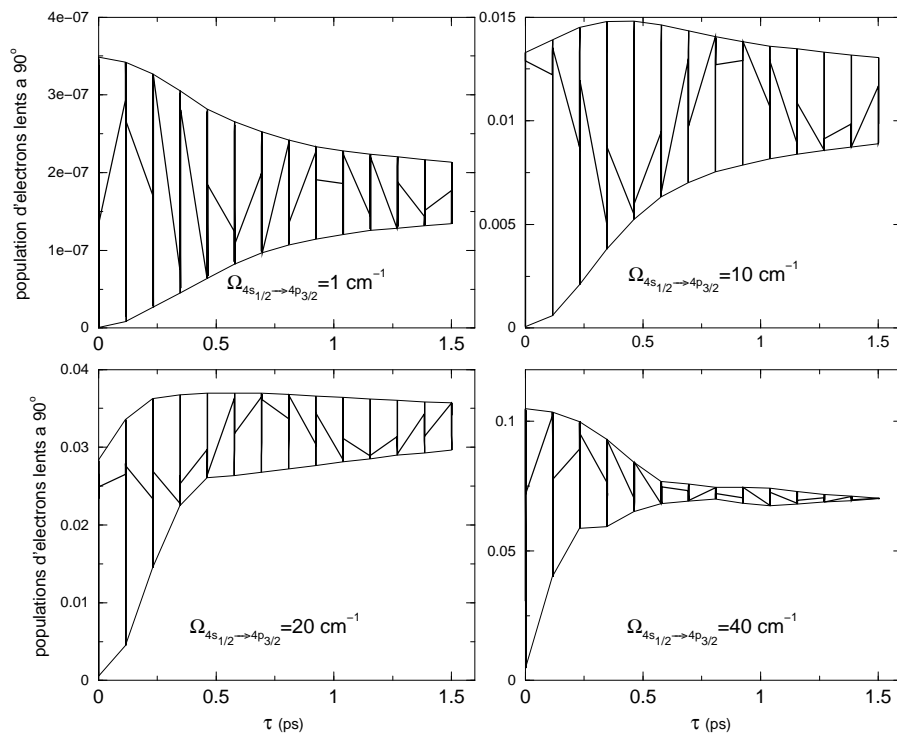


FIG. VII.31 – *Interférogrammes de Ramsey associés aux électrons lents mesurés à  $90^\circ$ , calculés pour des pulsations de Rabi de la transition ionique de 1, 10, 20 et  $40 \text{ cm}^{-1}$ .*

## VII.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que l'évolution dans des conditions de champ faible calculée à partir de la méthode des pôles de résonance est équivalente à la MQDT dépendant du temps lorsque l'on inclut suffisamment de pôles de résonance dans le calcul pour que les développements de Mittag-Leffler des quantités physiques convergent vers le résultat MQDT. Nous avons mis à profit la décomposition sur les pôles de résonance des éléments de transition dipolaire afin d'analyser les résultats correspondant aux interférogrammes de Ramsey et aux flux radiaux d'électrons, ce qui nous a permis de montrer que le minimum dans le contraste de l'interférogramme de Ramsey pour les électrons rapides dans la direction de la polarisation du laser et la variation de phase de  $\pi$  des oscillations rapides mesurés van Leeuwen, Bajema et Jones correspondent à une situation très particulière où l'on excite deux pôles larges qui s'ionisent fortement dans un continuum et un pôle fin dont l'ionisation vers ce continuum est plus faible et interfère destructivement avec celles des pôles larges.

Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus dans des conditions de champ faible à partir de la méthode des pôles de résonance et à partir de la MQDT dépendant du temps, puis les résultats obtenus par de la méthode des pôles de résonance dans des conditions d'excitation non-perturbative par une impulsion d'intensité constante avec ceux que l'on peut déduire par transformation de Laplace à partir des paramétrisations MQDT des observables. Ces résultats montrent la validité de la méthode des pôles de résonance pour calculer l'évolution des amplitudes de population des atomes soumis à une impulsion laser de courte durée ionisant de façon non-perturbative l'atome dans une zone d'énergie présentant des résonances. Nous avons finalement montré les premiers résultats concernant l'évolution d'un paquet d'onde autoionisant créé par excitation ICE dans des conditions non-perturbatives dans le calcium puis les interférogrammes de Ramsey en champ fort obtenus lorsque l'on utilise deux impulsions laser identiques séparées par un retard  $\tau$ .

# Conclusion

Dans ce mémoire nous avons abordé, dans les conditions d'application du formalisme semi-classique de l'interaction laser-matière, différents aspects de l'étude des processus cohérents d'excitation et d'ionisation dans les alcalino-terreux. La première étude concernait un processus d'ionisation d'atomes de baryum initialement dans l'état fondamental par deux photons, de deux couleurs différentes (de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ), quasi-résonnants chacun avec une transition entre l'état fondamental et un état discret, et tels que l'énergie d'excitation de l'atome par absorption d'un photon de chaque laser soit située au dessus des 3 premiers seuils d'ionisation  $6s_{1/2}$ ,  $5d_{3/2}$  et  $5d_{5/2}$ . L'analyse de l'évolution des populations des états discrets au moyen de l'approximation adiabatique de la dynamique a permis d'expliquer les variations très asymétriques du nombre d'ions produits en fonction de  $\omega_2$  pour une pulsation  $\omega_1$  fixée et les variations des rapports de branchement observées par l'équipe d'Elliott. Un seul des deux chemins d'ionisation possibles est prédominant et ce chemin est imposé par le choix des désaccords  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  des laser par rapport aux états quasi-résonnants. Même dans des conditions éloignées de celles de l'expérience pour lesquelles les deux chemins ont des poids équivalents les effets d'interférence entre les deux chemins d'ionisation restent faibles et sont moyennés du fait de la sommation incohérente sur les voies ouvertes associées à un même seuil. Il en résulte que les possibilités de contrôle par ce scénario sont fondamentalement limitées par les caractéristiques du spectre atomique dans la zone d'énergie excitée.

Le deuxième processus étudié est celui de la création d'un paquet d'onde autoionisant par un processus d'excitation du cœur isolé dans le calcium au moyen de deux impulsions laser femtosecondes identiques, décalées temporellement. Cette expérience de Ramsey optique a été réalisée dans des conditions de champ faible par van Leuween, Bajema et Jones. Les interférogrammes de Ramsey sont calculés à partir de la transformée de Fourier du produit des sections efficaces différentielles partielles par le spectre énergétique d'une impulsion laser. Leur étude

permet de mettre en évidence de légères possibilités de contrôle à la fois de l'énergie et de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction du décalage temporel entre les impulsions.

À partir des résultats de la MQDT dépendant du temps nous avons calculé le flux radial d'électrons résolu angulairement et par seuil mesuré à des distances allant de  $6 \times 10^2$  u.a. à  $6 \times 10^8$  u.a, c'est-à-dire pour des distances variant de la dimension du cœur ionique jusqu'à des distances macroscopiques de l'ordre du centimètre. Ceci nous a permis, pour la première fois à notre connaissance, de mettre en évidence dans un paquet d'onde créé par une seule impulsion laser la séparation temporelle des électrons provenant de l'excitation de résonances résolues dans les spectres atomiques du fait de la dispersion de la vitesse de groupe. De plus il est possible de contrôler cette dispersion en utilisant une impulsion possédant un glissement linéaire de fréquence. L'analyse du flux radial d'électrons à grandes distances met en évidence dans l'interférogramme de Ramsey optique associé à l'excitation de l'état de Rydberg  $4s20s^1S_0$  le battement entre les signaux d'interférence associés aux différentes résonances isolées. En revanche, l'analyse du flux radial correspondant à l'excitation à partir de l'état de Rydberg  $4s14s^1S_0$  de résonances superposées reproduit le signal mesuré dans l'expérience de van Leeuwen, Bajema et Jones mais ne permet pas d'en expliquer les caractéristiques.

Nous avons alors effectué un travail méthodologique dans le but de combler les lacunes de chacune des deux méthodes précédentes. En effet le formalisme de l'hamiltonien effectif utilisé pour étudier le schéma de contrôle cohérent associé à l'expérience de l'équipe d'Elliott repose sur l'approximation de Weisskopf-Wigner qui permet d'éliminer les contributions explicites des continuums dans les équations d'évolution des états discrets. Cette approximation permet d'étudier des champs d'intensité supérieure à celle du domaine perturbatif, mais n'est valable que pour des continuums sans structure, c'est-à-dire lorsque l'on ionise l'atome loin des résonances. Le formalisme de la MQDT dépendant du temps, c'est-à-dire l'expression formelle de la fonction d'onde obtenue au premier ordre de la théorie des perturbations dépendant du temps combinée avec une paramétrisation MQDT de la quantité  $\mathbf{G}^+(E) \mathbf{D} | g \rangle$ , permet d'étudier l'ionisation dans une zone présentant des états autoionisants mais n'est valable que dans le cas particulier d'une excitation à un photon en champ faible.

La méthode que nous avons développée pour étudier dans des conditions non-perturbatives l'excitation d'un spectre dans une zone d'énergie présentant des résonances étroites trouve son origine dans des méthodes d'interaction de configuration dans lesquelles les structures présentes dans les spectres sont décrites comme résultant d'états discrets d'énergie supérieure au premier seuil d'ionisation couplés à des continuums sans structure. L'étude de l'évolution du système

soumis à une impulsion lumineuse dans la base des états propres de l'hamiltonien effectif sans champ (c'est-à-dire introduisant les pôles de résonance) fait alors intervenir la position  $E_p$  de ces pôles  $p$  dans le plan complexe des énergies, leurs couplages avec les états discrets et les continus. L'analogie entre cette expression formelle de la description en terme d'interaction de configuration et la description MQDT de la structure atomique nous permet de déterminer l'énergie complexe de ces pôles et les paramètres de couplage.

Nous avons fait le lien entre les énergies complexes des pôles de résonance, les pôles de la matrice de diffusion physique et les états de Siegert. Si de nombreux auteurs avaient déjà remarqué que la paramétrisation MQDT de la matrice de diffusion physique présentait des pôles aux positions des résonances aisément calculable dans le cas d'une unique voie fermée, la méthode développée durant cette thèse est à notre connaissance la première à extraire directement les positions complexes  $E_p$  des pôles de la matrice de diffusion physique à partir des paramètres MQDT dans le cas d'un nombre quelconque de voies fermées. Ce calcul des énergies complexes  $E_p$  des pôles permet de caractériser les résonances par une position  $\text{Re}[E_p]$  et une largeur  $-2 \text{Im}[E_p]$ . La formulation MQDT de la fonction d'onde associée à un pôle de résonance fait apparaître les poids relatifs  $W_{cp}$  de la fonction d'onde d'un pôle  $p$  dans les différentes voies fermées  $c$ , ce qui nous donne un outil théorique permettant la classification spectroscopique des résonances. Dans des conditions de champ faible l'étude par une décomposition sur les pôles a permis d'expliquer les caractéristiques des interférogrammes de Ramsey mesurés dans l'expérience de van Leuween, Bajema et Jones. Cette décomposition sur les pôles de résonance des quantités physiques s'avère être un outil d'analyse de la dynamique dans des conditions de champ faible permettant d'expliquer des résultats restés inexpliqués par la MQDT dépendant du temps qui se contentait de reproduire les résultats expérimentaux dans le cas de résonances superposées.

La méthode du calcul de l'évolution d'atomes excités dans une zone d'énergie présentant des résonances sous l'action d'impulsion laser dans des conditions non-perturbatives a alors été validée en vérifiant qu'elle permettait de retrouver les résultats obtenus soit dans des conditions perturbatives pour une impulsion laser gaussienne, soit dans le cas d'un champ laser constant dans des conditions non-perturbatives. Par rapport aux méthodes de calcul de l'évolution par des méthodes d'interaction de configurations la méthode développée dans cette thèse présente a priori plusieurs avantages. D'abord elle permet de profiter de la précision de la méthode de matrice R combinée à la MQDT pour les calculs atomiques. De plus, dans un calcul d'interaction de configuration le couplage  $\mathbf{V}$  est susceptible de coupler fortement des états de  $\mathbf{H}_0$  très éloignés



en d'énergie, il en résulte que le calcul d'évolution dans la base des états propres de  $\mathbf{H}_0$  nécessite l'introduction d'un grand nombre d'états. La « modularité » de la méthode des pôles qui sépare le calcul atomique des paramètres du modèle découplé du calcul de l'évolution est intéressante vis-à-vis du coût final du calcul car elle permet d'introduire un grand nombre d'états (les états de la base du calcul de matrice  $\mathbf{R}$ ) dans le calcul atomique et ensuite de ne conserver qu'un nombre réduit d'état (les pôles de résonances explicitement pris en compte) dans le calcul dynamique.

La méthode des pôles présentée dans cette thèse ouvre la voie à d'autres travaux. D'abord, bien que dans l'étude des paquets d'onde autoionisants dans le calcium présentés dans ce mémoire nous n'ayons introduit comme états discrets que l'état initial  $|g\rangle$ , les expressions théoriques développées permettent de prendre en compte d'autres états discrets et ainsi d'étudier les redistributions Raman des populations sur les états discrets au cours de la création d'un paquet d'onde autoionisant par une impulsion laser intense [127] ou d'interpréter des expériences réalisées par Ereifej et Story [48, 46, 47] dans le calcium ( $n=4$ ) et le baryum ( $n=6$ ) dans lesquelles un paquet d'onde autoionisant est créé par excitation du cœur isolé par une impulsion laser centrée sur la transition  $ns_{1/2} \rightarrow np_{3/2}$ , puis une impulsion laser centrée sur la transition  $ns_{1/2} \rightarrow np_{1/2}$  désexcite la partie du paquet d'onde diffusée dans la voies  $np_{1/2}$ . Ces travaux ne nécessitent pas de développement supplémentaire à la méthode.

Une possibilité de test complémentaire de la validité de la méthode des pôles serait la comparaison avec les résultats obtenus par Mecking et Lambropoulos [92] ou par Chen et Yeazell [26] dans l'étude de l'influence de l'émission spontanée sur les paquets d'onde autoionisants créés par excitation du cœur isolé d'états de Rydberg par une impulsion brève, en présence d'un second rayonnement laser continu, intense résonnant avec une transition couplant l'état fondamental de l'ion à un état ionique excité. Ce second laser provoque des oscillations de Rabi entre la série de Rydberg initialement excitée et des séries de Rydberg autoionisées. La synchronisation de l'oscillation de Rabi du cœur et l'oscillation à la période de Kepler des électrons, de façon telle que l'électron de Rydberg soit proche du cœur que quand celui-ci est dans l'état fondamental, permet de créer un paquet d'onde de Rydberg non-dispersif présentant un faible déclin par autoionisation. L'émission spontanée d'un photon correspondant à la transition ionique détruit cette synchronisation (cohérence quantique) et peut modifier fortement la dynamique du paquet d'onde.

---

À plus long terme l'extension de la méthode des pôles de la MQDT à la MQDT généralisée semble une voie intéressante pour l'étude de processus cohérents dans des systèmes plus compliqués pour lesquels le potentiel à longue portée n'est pas coulombien.



# Bibliographie

- [1] M. ABRAMOWITZ and I.A. STEGUN. *Handbook of Mathematical functions*. Dover, New York, 1965.
- [2] L. ALLEN and J.H. EBERLY. *Optical Resonances and Two-Levels atoms*. Wiley, New York, 1975.
- [3] D.J. ARMSTRONG, R.P. WOOD, and C.H. GREENE. Photoionization of the  $5d\ 6p\ ^3D_1$  state of barium. *Phys. Rev A*, 47(3) :1981–1988, 1993.
- [4] S. ASSIMOPOULOS, A. BOLOVINOS, A. JIMOYIONNIS, P. TSEKERIS, E. LUC-KOENIG, and M. AYMAR.  $3dn\ell\ J=0^e-2^e$  autoionising levels of calcium : observation by laser optogalvanic spectroscopy and theoretical analysis. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27 :2471–2496, 1994.
- [5] M. AYMAR. Eigenchannel R-matrix calculation of the  $J=1$  odd-parity of barium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 23 :2697, 1990.
- [6] M. AYMAR, C.H. GREENE, and E. LUC-KOENIG. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Review of Modern Physics*, 68 :1015–1123, 1996.
- [7] M. AYMAR and J.M. LECOMTE. R-matrix calculation of photoionisation from Rydberg states in strontium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :223–245, 1989.
- [8] M. AYMAR and M. TELMINI. Eigenchannel R-matrix study of the  $J=0$  and  $J=2$  even parity spectra of calcium below the  $\text{Ca}^+\ 3d_{3/2}$  threshold. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 24 :4935–4955, 1991.
- [9] H.C. BAKER. Non-hermitian quantum theory of multiphoton ionization. *Phys. Rev. A*, 30 :773–793, 1984.
- [10] P. BALLING, D.J. MAAS, and L.D. NOORDAM. Interference in climbing a quantum ladder system with frequency-chirped laser pulses. *Phys. Rev. A*, 50 :4276–4285, 1994.

- [11] A.D. BANDRAUK and H. SHEN. Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation. *Chem. Phys. Lett.*, 176 :428, 1991.
- [12] K. BARTSCHAT and C.H. GREENE. Short-range correlation and relaxation effects on the  $(6p^2)^1s_0$  autoionising states of barium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 26 :L109–116, 1993.
- [13] M.V. BERRY. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 392 :45–57, 1984.
- [14] H.A. BETHE and E.E. SALPETER. *Quantum mechanics of one and two electron atoms*. Springer-Verlag, 1 edition, 1957.
- [15] S.A BHATTI, C.L. CROMER, and W.E. COOKE. Analysis of the Rydberg character of  $5dnd\ ^1D_2$  state of barium. *Phys. Rev. A*, 24 :161, 1981.
- [16] C. BLOCH. Une formulation unifiée de la théorie des réactions nucléaires. *Nucl. Phys.*, 4 :113–138, 1957.
- [17] A. BOHM. *Quantum Mechanics Foundations and Applications*. Mc Graw-Hill Book Compagny, New York, 1955.
- [18] A. BOHM, M. GADELLA, and G. BRUCE MAINLAND. Gamov vectors and decaying states. *Am. J. Phys.*, 57 :1103–1108, 1988.
- [19] M.A. BOUCHENE, C. NICOLE, and B. GIRARD. Wavepacket interferometry with chirped pulses. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :5167–5177, 1999.
- [20] H.P. BREUER and M. HOLTHAUS. Adiabatic processes in ionisation of highly excited hydrogen atoms. *Z. Phys. D*, 11 :1–14, 1989.
- [21] G. BRUHAT. *Cours de physique générale : Optique*. Masson, 6 edition, 1965.
- [22] P. BRUMER and M. SHAPIRO. Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chem. Phys. Lett.*, 126 :541, 1986.
- [23] P.G. BURKE and K.A. BERRINGTON. *Atomic and Molecular Processes : An R-Matrix Approach*. IOP, Bristol, 1993.
- [24] C. CARLSUND, P. KRISTEDT, N. ELANDER, and R.D. COWAN. On the calculation of Electron Atom Collision Processes using Exterior Complex Dilated S-matrix Expansions. *Physica. Scripta.*, 42 :1293, 1990.
- [25] C. CERJAN. Variable time-step integrator for intense field dynamics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7 :680, 1990.

- [26] X. CHEN and A. YEAZELL. Observation of a non decaying wave packet in a two-electron atom. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :512, 1998.
- [27] Z. CHEN and P. BRUMER. Coherent radiative control of molecular photodissociation via resonant two-photon versus two-photon interference. *Chem. Phys. Lett.*, 198 :498, 1992.
- [28] Z. CHEN, P. BRUMER, and M. SHAPIRO. Multiproduct coherent control of photodissociation via two-photon versus two-photon interference. *J. Chem. Phys.*, 98 :6843, 1993.
- [29] Z. CHEN, M. SHAPIRO, and P. BRUMER. Incoherent interference control of two-photon dissociation. *Phys. Rev. A*, 52 :2225, 1995.
- [30] Z. CHEN, M. SHAPIRO, and P. BRUMER. Interference control without laser coherence : Molecular photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 102 :5683, 1995.
- [31] C. COHEN-TANNOUJJI. Atoms in strong resonant fields. In *Frontiers in laser spectroscopy*, page 3. North Holland, Amsterdam, 1977.
- [32] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, and F. LALOË. *Mécanique Quantique*, volume 2. HERMANN, 1973.
- [33] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, and F. LALOË. *Mécanique Quantique*, volume 1. HERMANN, 1973.
- [34] C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC, and G. GRYNBERG. *Introduction à l'électrodynamique quantique*. Editions du C.N.R.S., 1987.
- [35] C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC, and G. GRYNBERG. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Editions du C.N.R.S., 1987.
- [36] E.U. CONDON and G.H. SHORTLEY. *The theory of atomic spectra*. University Press, Cambridge, 1967.
- [37] W.E. COOKE and C.L. CROMER. Multi quantum-defect theory and an equivalent n-level system. *Phys. Rev. A*, 32 :2725–2738, 1985.
- [38] W.E. COOKE, T.F. GALLAGHER, S.A. EDELSTEIN, and R.M. HILL. Doubly excited autoionizing Rydberg state of Sr. *Phys. Rev. Lett.*, 40 :178, 1978.
- [39] E. CORMIER and P. LAMBROPOULOS. Optimal gauge and gauge invariance in non-perturbative time dependent calculation of above-threshold ionization. *J. Phys. B*, 29 :1667, 1996.
- [40] A. DALGARNO and J.T. LEWIS. The exact calculation of long-range forces between atoms by perturbation theory. *Proc. R. Soc.*, 233 :70, 1955.

- [41] S.N. DIXIT and P. LAMBROPOULOS. Theory of photoelectron angular distributions in resonant multiphoton ionization. *Phys. Rev. A*, 27 :861–874, 1983.
- [42] K. DRESE and M. HOLTHAUS. Perturbative and nonperturbative processes in adiabatic population transfer. *Eur. Phys. J. D*, 3 :73–86, 1998.
- [43] K. DRESE and M. HOLTHAUS. Floquet theory for short laser pulses. *Eur. Phys. J. D*, 5 :119–134, 1999.
- [44] E. DUPONT, P.B. CORKUM, H.C. LIU, M. BUCHANAN, and Z.R. WASILEWSKI. Phase-controlled currents in semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3596, 1995.
- [45] D.S. ELLIOTT. private communication.
- [46] H.N. EREIFEJ and J.G. STORY. Laser-induced stabilisation of autoionising states. *Phys. Rev. A*, 60(5) :3947, 1999.
- [47] H.N. EREIFEJ and J.G. STORY. Direct measurement of oscillations between degenerate two-electron bound-state configuration in a rapidly autoionising system. *Phys. Rev. A*, 62 :23404, 2000.
- [48] H.N. EREIFEJ and J.G. STORY. Short-pulse laser-induced stabilisation of autoionising states. *Phys. Rev. A*, 62 :33405, 2000.
- [49] U. FANO. Effect of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124 :1866, 1961.
- [50] U. FANO and C.M. LEE. Variational calculation of R matrices. Application to Ar photoabsorption. *Phys. Rev. Lett.*, 31 :1573, 1973.
- [51] U. FANO and A.R.P. RAU. *Atomic collisions and spectra*. Academic Press Inc., 1986.
- [52] H.H. FIELDING. Rovibrational and rotational autoionisation dynamics of Rydberg electron wavepackets in  $H_2$  : A time-dependent multichannel quantum-defect theory approach. *J Chem. Phys.*, 106(16) :6588, 1997.
- [53] T.F. GALLAGHER. *Rydberg Atoms*. Cambridge University, New York, 1994.
- [54] G. GARCÍA-CALDERÓN and A. RUBIO. Transient effects and delay time in the dynamics of resonant tunneling. *Phys. Rev. A*, 55 :3361–3370, 1997.
- [55] A.T. GEORGES, P. LAMBROPOULOS, and J.H. MARBURGER. Theory of third-harmonic generation in metal vapors under two-photon resonance conditions. *Phys. Rev. A*, 15 :300–307, 1977.

- [56] A. GIUSTI-SUZOR and U. FANO. Alternative parameters of channel interaction : Symmetry analysis of the two-channel coupling. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 17 :215–230, 1984.
- [57] A. GIUSTI-SUZOR and P. ZOLLER. Rydberg electrons in lasers fields : A finite-range-interaction problem. *Phys. Rev. A*, 36 :5178, 1987.
- [58] C.H. GREENE. Atomic photoionization in strong magnetic field. *Phys. Rev. A*, 28 :2209–2216, 1983.
- [59] C.H. GREENE. *Fondamental Processes of Atomic Dynamics*, page 105. Plenum, New York., 1988.
- [60] C.H. GREENE and M. AYMAR. Spin-orbit effects in heavy alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A*, 44(3) :1773–1790, 1991.
- [61] C.H. GREENE and L. KIM. Streamlined eigenchannel treatment of open-shell spectra. *Phys. Rev. A*, 38(11) :5953–5956, 1988.
- [62] G. GRYNBERG, A. ASPECT, and C. FABRE. *Introduction aux lasers et à l'électrodynamique quantique*. Editions Ellipses, 1997.
- [63] S. GUERIN. Complete dissociation by chirped laser pulses designed by adiabatic Floquet analysis. *Phys. Rev. A*, 56 :1458–1462, 1997.
- [64] S. GUERIN and H.R. JAUSLIN. Two-laser multiphoton adiabatic passage in the frame of the Floquet theory. Applications to (1+1) and (2+1) STIRAP. *Eur. Phys. J. D*, 2 :99–113, 1998.
- [65] S. GUERIN, F. MONTI, J.M. DUPONT, and H.R. JAUSLIN. On the relation between cavity-dressed states, Floquet states, RWA and semiclassical models. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 30 :7193–7215, 1997.
- [66] A. HACHÉ, Y. KOSTOULAS, R. ATANASOV, J.L.P. HUGHES, J.E. SIPE, and H.M. VAN DRIEL. Observation of Coherently Controlled Photocurrent in Unbiased, Bulk GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :306, 1997.
- [67] H. HAKEN. *Light*, volume 1. North Holland Physics Publishing, 1981.
- [68] M.H. HALLEY, D. DELANDE, and K.T. TAYLOR. The combination of R-matrix and complex coordinate methods application to the diamagnetic Rydberg spectra of Ba and Sr. *J. Phys. B*, 26 :1775, 1993.
- [69] F.S. HAM. The quantum defect method. *Solid State Phys.*, 1 :127–192, 1955.



- [70] P. HAMACHER and J. HINZE. Variational R-matrix method : resonances in the photoionisation of He for photon energie 58-65 ev. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :3397, 1989.
- [71] W.A. HENLE, H. RITSCH, and P. ZOLLER. Rydberg wave packets in many-electron atoms excited by short laser pulses. *Phys. Rev. A*, 36 :683–692, 1987.
- [72] J. JAVANAINEN. The rotating-wave approximation in bound-free transitions. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 16 :1343–1361, 1983.
- [73] R.R. JONES and L.D. NOORDAM. Electronic wavepackets. *Adv. Atom. Mol. and Opt. Phys.*, 38 :1, 1997.
- [74] R.R. JONES, D.W. SCHUMACHER, T.F. GALLAGHER, and P.H. BUCKSBAUM. Bound-state interferometry using incoherent light. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 28 :L405, 1995.
- [75] Ch. JUNGEN. *Molecular applications of the quantum defect theory*. IOP Bristol & Philadelphia, 1996.
- [76] P.L. KAPUR and R. PEIERLS. The dispersion formula for nuclear reactions. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 166 :277, 1938.
- [77] L. KIM and C.H. GREENE. Two-electrons excitation in atomic calcium. II Fine-structure effects. *Phys. Rev. A*, 36 :4272–4281, 1987.
- [78] M. KLAPISCH. *Le potentiel paramétrique : Une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques*. Thèse de doctorat, Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, 1969.
- [79] P.L. KNIGHT. Time developement of multiphoton excitation. In D.F. WALLS and J.D. HARVEY, editors, *Laser Physics*, page 63. Academic press Sidney, 1980.
- [80] P.L. KNIGHT, M.A. LAUDER, and B.J. DALTON. Laser induced continuum structure. *Physics reports*, 190 :1, 1990.
- [81] R. KOSSLOFF. Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 45 :145, 1994.
- [82] G. KURIZKI, M. SHAPIRO, and P. BRUMER. Phase-coherent control of photocurrent directionality in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 39 :3435, 1989.
- [83] P. LAMBROPOULOS and P. ZOLLER. Autoionizing states in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 24(1) :379, 1981.

- [84] L. LANDAU and E. LIFCHITZ. *Mécanique quantique*. Physique théorique. Editions Mir, Moscou, 3 edition, 1975.
- [85] V. LANGE, U. EICHMANN, and W. SANDNER. Laser-excited autoionising  $(4p_{1/2,3/2}ns)_{J=1}$  Rydberg series in calcium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :L245–L250, 1989.
- [86] J.M. LECOMTE. Parametrisation of resonance structures in the multichannel quantum defect theory. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 :3645–3662, 1987.
- [87] J.M. LECOMTE, M. TELMINI, M. AYMAR, and E. LUC-KOENIG. R-matrix analysis of the  $6d^2$  and  $7p^2$  autoionising resonances of barium. *J. Phys. B*, 27 :667, 1994.
- [88] B. LEE BEERS and L. ARMSTRONG Jr. Exact solution of a realistic model for two-photon ionization. *Phys. Rev. A*, 12 :2447, 1975.
- [89] H. LE ROUZO and G. RASEEV. Finite-volume variational method : First application to direct molecular photoionisation. *Phys. Rev. A*, 29(3) :1214–1223, 1984.
- [90] E. LUC-KOENIG, M. AYMAR, J.M. LECOMTE, and A. LYRAS. R-matrix calculation of Raman couplings and dynamical Stark shifts in heavy alkaline-earth atoms. *Eur. Phys. J. D*, 7 :487–497, 1999.
- [91] E. LUC-KOENIG, M. AYMAR, M. MILLET, J.M. LECOMTE, and A. LYRAS. Ionization of barium through a coherent excitation of two bound intermediate states. *Eur. Phys. J. D*, 10 :205–223, 2000.
- [92] B.S. MECKING and P. LAMBROPOULOS. Effect of spontaneous emission on nondispersing wave packets in two electron atoms. *Phys. Rev. A*, 57(3) :2014–2020, 1998.
- [93] A. MESSIAH. *Mécanique Quantique*, volume 2. Dunod, 1969.
- [94] A. MESSIAH. *Mécanique Quantique*, volume 1. Dunod, 1969.
- [95] P.W. MILONI and J.H. EBERLY. Temporal coherence in multiphoton absorption. Far off-resonance intermediate states. *J. Chem. Phys.*, 68 :1602, 1978.
- [96] C.E. MOORE. *Atomic Energy Levels*, volume 3. U.S. Government Printing Office., Washington D.C., 1958.
- [97] R.M. MORE and E. GERJUOY. Properties of resonance wave functions. *Phys. Rev. A*, 7 :1288–1303, 1973.
- [98] T. NAKAJIMA and P. LAMBROPOULOS. Manipulation of the Line Shape and Final Products of autoionization through the Phase of the Electric Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1081, 1993.

- [99] C.J. NOBLE, M. DÖRR, and P.G. BURKE. Multichannel resonances in complex R matrix theory. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 26 :2983, 1993.
- [100] L.D. NOORDAM, D.I. DUNCAN, and T.F. GALLAGHER. Ramsey fringes in atomic Rydberg wave packets. *Phys. Rev. A*, 45 :4734, 1992.
- [101] L.D. NOORDAM and R.R. JONES. Probing Rydberg electron dynamics. *Journal of Modern Optics*, 44 :2515–2532, 1997.
- [102] S.T. PRATT. Interference effects in the two-photon ionization of nitric oxide. *J. Chem. Phys.*, 104 :5776, 1996.
- [103] W.H. PRESS, B.P. FLANNERY, S.A. TEUKOLSKY, and W.T. VETTERLING. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1986.
- [104] G. RASEEV and H. LE ROUZO. Electronic ab initio quantum-defect-theory. Low-resolution H<sub>2</sub> photoionisation spectrum. *Phys. Rev. A*, 27 :268, 1983.
- [105] F. ROBICHEAUX. Driving nuclei with resonant electrons : Ab initio study of  $(e + \text{H}_2)^2\sigma_u^+$ . *Phys. Rev. A*, 43 :5946, 1991.
- [106] F. ROBICHEAUX and W.T. HILL. Autoionizing Rydberg wave packets. *Phys. Rev. A*, 54 :3276–3289, 1996.
- [107] L.S. RODBERG and R.M. THALER. *Introduction to the quantum theory of scattering*. Academic Press New York, 1967.
- [108] H. SAMBE. Steady States and Quasienergies of a Quantum-Mechanical System in an Oscillating Field. *Phys. Rev. A*, 7 :2203, 1973.
- [109] L.I. SCHIFF. *Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, New York, 1994.
- [110] M.J. SEATON. The quantum defect theory. *Mon. Nat. R. Astron. Soc.*, 118 :304–518, 1958.
- [111] M.J. SEATON. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, 46 :167, 1983.
- [112] M. SHAPIRO and P. BRUMER. Total N-channel control in the weak field domain. *J. Chem. Phys.*, 97 :6259–6261, 1992.
- [113] M. SHAPIRO and P. BRUMER. Coherent and incoherent laser control of photochemical reactions. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 13 :187–229, 1994.
- [114] M. SHAPIRO and P. BRUMER. Coherent control of atomic, molecular, and electronic processes. *Adv. At. Mol. Phys.*, 42 :287–345, 2000.

- [115] M. SHAPIRO, J.W. HEPBURN, and P. BRUMER. Simplified laser control of unimolecular reaction : simultaneous  $(\omega_1, \omega_3)$  excitation. *Chem. Phys. Lett.*, 149 :451, 1988.
- [116] J.H. SHIRLEY. Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in time. *Phys. Rev. B*, 138 :979, 1965.
- [117] A. SHNITMAN, I. SOFER, I. GOLUB, A. YOGEV, M. SHAPIRO, Z. CHEN, and P. BRUMER. Experimental Observation of Laser Control : Electronic Branching in the photodissociation of  $\text{Na}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 76 :2886, 1996.
- [118] A.J.F. SIEGERT. On the derivation of the dispersion Formula for Nuclear Reactions. *Phys. Rev.*, 56 :750, 1939.
- [119] F.T. SMITH. Lifetime Matrix in Collision Theory. *Phys. Rev.*, 118 :349–356, 1960.
- [120] I.I. SOBEL'MAN. *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*. Pergamon Press Ltd. Oxford, 1972.
- [121] A.F. STARACE. Theory of Atomic Photoionisation. In *Corpuscles and Radiation in Matter I*, volume XXXI of *Encyclopedia of Physics*, page 1. Springer-Verlag, Berlin., 1982.
- [122] J.R. TAYLOR. *Scattering Theory*. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [123] F. TEXIER. *Théorie du Défaut Quantique Multivoies Généralisée aux Basses Énergies — Évolution Temporelle des États de Rydberg Preionisés et Prédissociés*. Thèse de doctorat, Université de Paris, Faculté des Sciences d'Orsay, 1997.
- [124] F. TEXIER and Ch. JUNGEN. Wave packets using generalized multichannel quantum defect theory. *Phys. Rev. A*, 59 :412–420, 1999.
- [125] F. TEXIER and F. ROBICHEAUX. Dynamics and interference of autoionizing wave packets. *Phys. Rev. A*, 61, 2000.
- [126] W. VAN DIJK and Y. NOGAMI. Novel Expression for the Wave Function of a Decaying Quantum System. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2867–2871, 1999.
- [127] J. VAN DRUTEN and H.G. MULLER. Observation of Rydberg transitions induced by optical core dressing. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29 :15, 1996.
- [128] R. VAN LEEUWEN, M.L. BAJEMA, and R.R. JONES. Coherent Control of the Energy and Angular Distribution of Autoionized Electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :2852–2855, 1999.
- [129] R. VAN LEEUWEN, K. VIJAYALAKSHMI, and R.R. JONES. Manipulation of differential electron yields via autoionizing wave-packet control. *Phys. Rev. A*, 63 :33403, 2001.

- [130] F. WANG. *Product State Control Through Interfering Optical Ionization Routes*. PhD thesis, Purdue University, 1996.
- [131] Feng WANG, C. CHEN, and D. S. ELLIOTT. Product State Control through Interfering Excitation Routes. *Phys. Rev. Lett.*, 77(12) :2416–2419, 1996.
- [132] Feng WANG and D. S. ELLIOTT. Product-state control through interfering two-photon ionization routes. *Phys. Rev. A*, 56(4) :3065–3076, 1997.
- [133] V.F. WEISSKOPF and E.P. WIGNER. Berechnung der Natürlichen Linienbreite auf Grund der Diraschen Lichttheorie. *Z. Physik*, 63 :54, 1930.
- [134] E.P. WIGNER. Resonance reactions. *Phys. Rev.*, 70 :606, 1946.
- [135] E.P. WIGNER. Lower limit for the energy derivation of scattering phase shift. *Phys. Rev.*, 98 :145, 1955.
- [136] E.P. WIGNER and L. EISENBUD. Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions. *Phys. Rev.*, 72 :29, 1947.
- [137] J.H. WILKINSON. *The Algebraic Eigenvalue Problem*. Oxford University Press, London, 1968.
- [138] H. YOSHIDA. Construction of higher order symplectic integrators. *Phys. Lett. A*, 150 :262, 1990.
- [139] L. ZHU, V. KLEIMAN, X. LI, S. PING LU, K. TRENTELMAN, and R. GORDON. Coherent Laser Control of the Product Distribution Obtained in the Photoexcitation of HI. *Science*, 270 :77, 1995.
- [140] O. ZOBAY and G. ALBER. Dynamic of electronic Rydberg wave packets in isolated-core excited atoms. *Phys. Rev. A*, 52 :541–553, 1995.

# Annexe **A**

## Système d'unités & ordres de grandeur

### A.1 Constantes physiques

Les valeurs des constantes physiques fondamentales peuvent être obtenues à l'adresse <http://physics.nist.gov/cuu> sur le site web du NIST.

Quantité	Symbole	Valeur	Unité
Vitesse de la lumière dans le vide	$c$	$2,997\,924\,58 \times 10^8$	$\text{m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h$	$6,626\,068\,76(52) \times 10^{-34}$	J s
Constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,054\,571\,60(83) \times 10^{-34}$	J s
Charge de l'électron	$-e$	$-1,602\,176\,462(63) \times 10^{-19}$	C
Masse de l'électron	$m_e$	$9,109\,381\,88(72) \times 10^{-31}$	kg
Constante de structure fine	$\alpha = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$	$7.297\,352\,533(27) \times 10^{-3}$	—
Rayon de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar}{2\pi m_e c \alpha}$	$0,529\,177\,2083(19)(24) \times 10^{-10}$	m
Constante de Rydberg pour un noyau de masse infinie	$R_\infty = \frac{\alpha^2 m_e c}{2h}$	$1,097\,373\,156\,854\,9(83) \times 10^7$	$\text{m}^{-1}$

TAB. A.1 – Quelques constantes fondamentales.

### A.2 Unités atomiques

Le système d'unités atomiques permet de simplifier l'écriture de l'équation de Schrödinger en définissant un système d'unités approprié au système de charges étudié. Ce système est défini

de façon à avoir les relations

$$\hbar = 1, e = 1, m = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1. \quad (\text{A.1})$$

On a alors  $\alpha = \frac{1}{c} \simeq \frac{1}{137}$ . Notons que c'est la *masse réduite* de l'électron  $m = m_e \frac{M}{M+m_e}$  dans le référentiel du centre de masse d'un atome dont le noyau a une masse  $M$  qui doit être mise à l'unité et non pas la masse de l'électron  $m_e$ . Le tableau A.2 donnant les valeurs pour un noyau de masse infinie. Pour un noyau de masse  $M$ , il faut multiplier la masse et l'énergie et diviser la longueur et le temps par  $\frac{M}{M+m_e}$ .

Quantité	Définition de l'unité	Valeur dans le système international d'une unité atomique
Charge	Charge élémentaire $e$	$1,602\ 177\ 33(49) \times 10^{-19}$ C
Longueur	Rayon de Bohr $a_0$	$0,529\ 177\ 249(24) \times 10^{-10}$ m
Masse	Masse de l'électron $m_e$	$0,910\ 938\ 97(54) \times 10^{-30}$ kg
Énergie	Énergie de Hartree $E_H = 2R_\infty$	$4,359\ 748\ 2(26) \times 10^{-18}$ J
Vitesse	$v_0 = \alpha c$	$2,187\ 691\ 42(10) \times 10^6$ m s $^{-1}$
Temps	$\tau_0 = \frac{a_0}{v_0}$	$2,418\ 884\ 326\ 555\ (53) \times 10^{-17}$ s

TAB. A.2 – Facteurs de conversion entre le système d'unités atomiques et le système d'unités internationales pour un atome de masse infinie.

### A.3 Ordres de grandeur utiles pour un état de Rydberg de nombre quantique principal $n$

La variation avec le nombre quantique principal  $n$  et les ordres de grandeurs de certaines quantités physiques pour  $n \simeq 1$  et  $n \simeq 30$  sont données dans le tableau A.3.

Quantité	Variation avec $n$	Valeur pour $n \simeq 1$	Valeur pour $n \simeq 30$
Énergie de liaison	$\frac{1}{n^2}$	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	$120 \text{ cm}^{-1}$
Intervalle entre niveaux consécutifs	$\frac{1}{n^3}$	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	$4 \text{ cm}^{-1}$
Extention spatiale de la fonction d'onde	$n^2$	0, 1 nm	100 nm
Durée de vie radiative ( $\ell \ll n$ )	$n^3$	1 ns	30 $\mu\text{s}$

TAB. A.3 – Caractéristiques d'un état de Rydberg de nombre principal  $n$ .





# Annexe **B**

## Résolvante

### B.1 Transformation de Laplace

La transformée de Laplace de  $f(t)$  fonction de la variable  $t$  réelle, nulle pour  $t < t_0$ , est définie par

$$\tilde{f}^{\mathcal{L}}(\rho) = \int_{t_0}^{+\infty} dt f(t) e^{-\rho(t-t_0)} \quad (\text{B.1})$$

pour toute valeur complexe de la variable  $\rho$  ayant une partie réelle strictement positive  $\text{Re}(\rho) > 0$ .

La transformation de Laplace vérifie l'équation

$$\widetilde{\dot{f}}^{\mathcal{L}}(\rho) = \rho \tilde{f}^{\mathcal{L}}(\rho) - f(t_0) \quad (\text{B.2})$$

qui permet de transformer les systèmes linéaires d'équations différentielles du premier ordre (en  $f(t)$  et  $\dot{f}(t) = \frac{df}{dt}$ ) en système algébrique d'équations linéaires en  $\tilde{f}^{\mathcal{L}}(\rho)$ .

Appliquée à l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi \quad (\text{B.3})$$

pour un *hamiltonien indépendant du temps*, la transformation de Laplace permet d'écrire

$$\mathbf{H} \tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(\rho) = i \left( \rho \tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(\rho) - \Psi(t = t_0) \right) \quad (\text{B.4})$$

avec la variable complexe  $\rho = -iz = -iE + \eta$  ( $\eta > 0$  fixé et après toute les intégrations on effectue le passage à la limite  $\eta \rightarrow 0^+$ ).

On a alors

$$(E + i\eta - \mathbf{H}) \tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iE + \eta) = i\Psi(t_0) \quad (\text{B.5})$$

où

$$\tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iE + \eta) = \int_{t_0}^{+\infty} dt \Psi(t) e^{i(E+i\eta)(t-t_0)} \quad (\text{B.6})$$

n'est autre que la transformée de Fourier de la fonction  $e^{-\eta(t-t_0)} e^{-iE t_0} \Psi(t) \theta(t-t_0)$  avec  $\theta(x)$  est la fonction de Heaviside égale à 1 pour  $x > 0$  et nulle pour  $x < 0$ .

La transformée de Fourier inverse permet d'écrire

$$\Psi(t) \theta(t-t_0) = -\frac{1}{2\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{i\eta+\infty}^{i\eta-\infty} dz e^{-iz(t-t_0)} \tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iz). \quad (\text{B.7})$$

En introduisant le circuit  $C_+$  du plan complexe défini sur la figure B.1, on peut écrire

$$\Psi(t) \theta(t-t_0) = -\frac{1}{2\pi} \int_{C_+} dz e^{-iz(t-t_0)} \tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iz). \quad (\text{B.8})$$

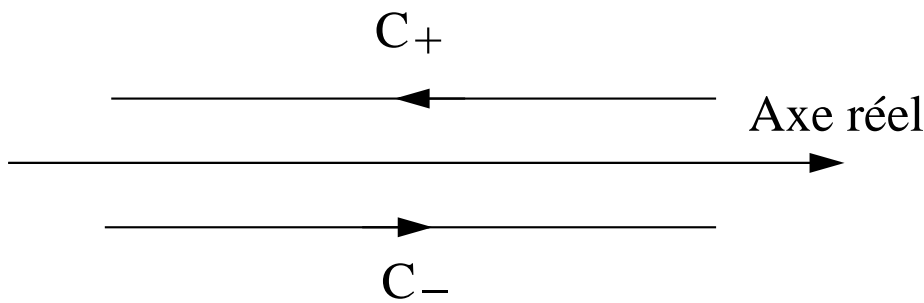


FIG. B.1 – Contour d'intégration dans le plan complexe permettant de passer de la transformée de Laplace  $\tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iz)$  à la fonction d'onde  $\Psi(t)$ .

Afin d'avoir des notations simples, on définit

$$\tilde{\Psi}(z) = -i\tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(\rho) = -i\tilde{\Psi}^{\mathcal{L}}(-iz), \quad (\text{B.9})$$

on a alors les relations

$$\tilde{\Psi}(z) = -i \int_{t_0}^{+\infty} dt \Psi(t) e^{iz(t-t_0)}, \quad (\text{B.10})$$

et

$$\Psi(t) \theta(t-t_0) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+} dz e^{-iz(t-t_0)} \tilde{\Psi}(z). \quad (\text{B.11})$$

De la même façon pour une fonction  $f(t)$  nulle pour  $t > t_0$ , et en posant  $\rho = -iz = -iE - \eta$ , on obtient

$$\tilde{\Psi}(z) = -i \int_{t_0}^{-\infty} dt \Psi(t) e^{iz(t-t_0)} \quad (\text{B.12})$$

et

$$\Psi(t) \theta(t_0-t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_-} dz e^{-izt} \tilde{\Psi}(z). \quad (\text{B.13})$$

Les deux équations précédentes avec les définitions

$$\tilde{\Psi}_{\pm}(z) = -i \int_{t_0}^{\pm\infty} dt \Psi(t) e^{iz(t-t_0)}, \quad (\text{B.14})$$

se résumant à

$$\Psi(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-iz(t-t_0)} \tilde{\Psi}(z), \quad (\text{B.15})$$

avec  $\tilde{\Psi}(z) = \tilde{\Psi}_+(z)$  sur  $C_+$  et  $\tilde{\Psi}(z) = \tilde{\Psi}_-(z)$  sur  $C_-$ .

La contribution à l'équation B.15 du contour  $C_+$  (respectivement  $C_-$ ) est nulle pour  $t < 0$  (respectivement  $t > 0$ ).

On a alors la relation

$$\tilde{\dot{\Psi}}(z) = i\Psi(t_0) - iz \tilde{\Psi}(z) \quad (\text{B.16})$$

permettant d'exprimer la transformée de Laplace de la dérivée  $\tilde{\dot{\Psi}}(z)$  en fonction de celle de la fonction  $\tilde{\Psi}(z)$  et de la condition initiale  $\Psi(t_0)$  à l'instant  $t_0$ .

## B.2 Résolvante et opérateur d'évolution

Pour un hamiltonien indépendant du temps, la transformation de Laplace est directement reliée au formalisme de la résolvante [35, §III.A.3], dont nous rappelons les relations les plus importantes.

La résolvante  $\mathbf{G}(z)$  d'un hamiltonien  $\mathbf{H}$  indépendant du temps est un opérateur fonction de la variable complexe  $z$  défini par

$$\mathbf{G}(z) = \frac{1}{z - \mathbf{H}}. \quad (\text{B.17})$$

Pour un état discret  $|u\rangle$  quelconque normé  $\langle u | u \rangle = 1$  du système, on note

$$G_u(z) = \langle u | \mathbf{G}(z) | u \rangle. \quad (\text{B.18})$$

$G_u(z)$  est une fonction de la variable  $z$  analytique [35, §III.A.3] dans tout le plan complexe privé du spectre de  $\mathbf{H}$ . Les valeurs propres discrètes de  $\mathbf{H}$  sont des pôles de  $G_u(z)$ , et  $G_u(z)$  présente une coupure le long du spectre continu (les deux limites  $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} G_u(E \pm i\eta)$  existent, mais ne tendent pas vers la même valeur).

La résolvante  $\mathbf{G}(z)$  est liée à l'opérateur évolution  $\mathbf{U}(t, t_0)$  associé à l'hamiltonien  $\mathbf{H}$  par la relation [35, §III.A.3]

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C_+ + C_-} dz e^{-iz(t-t_0)} \mathbf{G}(z), \quad (\text{B.19})$$

pour  $t > t_0$  (respectivement  $t < t_0$ ) seul contribue le contour  $C_+$  (respectivement  $C_-$ ), ce qui permet d'écrire

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE e^{-iE(t-t_0)} [\mathbf{G}_-(E) - \mathbf{G}_+(E)], \quad (\text{B.20})$$

en fonction des propagateurs retardés

$$\mathbf{G}_+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - \mathbf{H} + i\eta} \quad (\text{B.21})$$

et avancés

$$\mathbf{G}_-(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - \mathbf{H} - i\eta}. \quad (\text{B.22})$$

Utilisant la définition de l'opérateur évolution

$$\Psi(t) = \mathbf{U}(t, t_0) \Psi(t_0), \quad (\text{B.23})$$

la comparaison des équations B.15 et B.19 conduit à identifier

$$\tilde{\Psi}(z) = \mathbf{G}(z) \Psi(t_0) \quad (\text{B.24})$$

### B.3 Exemple de transformation de Laplace

Soit un hamiltonien  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$  indépendant du temps, on suppose que le spectre de  $\mathbf{H}_0$  comporte  $n + 1$  états discrets notés  $|i\rangle$  d'énergie propre  $E_i$ , et on étudie l'évolution du système soumis à l'interaction  $\mathbf{V}$  et initialement dans l'état  $|0\rangle$  ( $|\Psi(t=0)\rangle = |0\rangle$ ).

On note

$$\Psi(t) = \sum_i a_i(t) |i\rangle \quad (\text{B.25})$$

la fonction d'onde du système à l'instant  $t > 0$ .

La projection de l'équation de Schrödinger sur les états  $|i\rangle$  conduit au système linéaire d'équations différentielles du premier ordre

$$\begin{cases} i\dot{a}_i(t) = \sum_j (E_i \delta_{ij} + V_{ij}) a_j(t) & \text{pour } i = 0, \dots, n \\ \text{avec la condition initiale } a_i(t=0) = \delta_{i0}. \end{cases} \quad (\text{B.26})$$

La transformation de Laplace permet de définir d'après B.1 les fonctions

$$\tilde{c}_i(-iz) = \int_0^{+\infty} dt e^{izt} a_i(t) \quad (\text{B.27})$$

avec  $z = E + i\eta$  appartenant à  $C_+$ . Elle sont solutions du système

$$\sum_j (E_i \delta_{ij} + V_{ij}) \tilde{c}_j(-iz) = z \tilde{c}_i(-iz) - i \delta_{i0}. \quad (\text{B.28})$$

Soit

$$(z - E_i) \tilde{a}_i(z) = \sum_j V_{ij} \tilde{a}_j(z) + \delta_{i0} \quad (\text{B.29})$$

en posant

$$\tilde{a}_i(z) = -i \tilde{c}_i(-iz). \quad (\text{B.30})$$

La transformation de Laplace a bien permis de transformer le système linéaire B.26 d'équations différentielles couplées du premier ordre en un système algébrique linéaire B.29.

## B.4 Restriction de la résolvante à un sous-espace d'état

Soit un hamiltonien  $\mathbf{H}$  indépendant du temps que l'on peut écrire comme la somme d'un hamiltonien  $\mathbf{H}_0$  et d'un couplage  $\mathbf{V}$ . On considère le sous-espace  $\mathcal{E}_0$  sous-tendu par un ensemble de vecteurs propres de  $\mathbf{H}_0$ . Soit  $\mathbf{P}$  le projecteur sur ce sous-espace et  $\mathbf{Q}$  le projecteur sur le sous-espace supplémentaire. Sans perdre de la généralité du problème on peut supposer que  $\mathbf{V}$  couple entre eux les deux sous-espaces supplémentaires, mais ne couple pas les états d'un même sous-espace

$$\mathbf{PVP} = \mathbf{QVQ} = \mathbf{0} \quad (\text{B.31})$$

On a les relations suivantes :

$$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P} \text{ et } \mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}, \quad (\text{B.32})$$

$$\mathbf{PQ} = \mathbf{QP} = \mathbf{0} \quad (\text{B.33})$$

et

$$\mathbf{P} + \mathbf{Q} = \mathbf{1} \quad (\text{B.34})$$

car  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{Q}$  sont des projecteurs associés à deux sous espaces propres orthogonaux et supplémentaires.

Au moyen de ces relations on démontre [35, §III.B.2] les relations<sup>1</sup> donnant les projections de la résolvantes sur les sous espaces propres

$$\mathbf{PG}(z)\mathbf{P} = \frac{\mathbf{P}}{z - \mathbf{PH}_0\mathbf{P} - \mathbf{PVQ} \frac{1}{(z - \mathbf{H}_0)} \mathbf{QVP}}, \quad (\text{B.35})$$

$$\mathbf{QG}(z)\mathbf{Q} = \frac{\mathbf{Q}}{z - \mathbf{QH}_0\mathbf{Q} - \mathbf{QVP} \frac{1}{(z - \mathbf{H}_0)} \mathbf{PVQ}}, \quad (\text{B.36})$$

$$\mathbf{PG}(z)\mathbf{Q} = \mathbf{P} \frac{1}{(z - \mathbf{H}_0)} \mathbf{PVQG}(z)\mathbf{Q}, \quad (\text{B.37})$$

$$\mathbf{QG}(z)\mathbf{P} = \mathbf{Q} \frac{1}{(z - \mathbf{H}_0)} \mathbf{QVPG}(z)\mathbf{P}. \quad (\text{B.38})$$

<sup>1</sup>A ces relation il faut ajouter celles obtenues en permutant les projecteurs  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{Q}$ .

Résoudre les systèmes B.35 à B.38 liant les projections  $\mathbf{P}\mathbf{G}(z)\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{P}\mathbf{G}(z)\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{Q}\mathbf{G}(z)\mathbf{P}$  et  $\mathbf{Q}\mathbf{G}(z)\mathbf{Q}$  est strictement équivalent à la détermination de la résolvante  $\mathbf{G}(z)$  de l'hamiltonien  $\mathbf{H}$ . Remarquons que la *différence apparente* entre l'équation B.35 et les équations (B.21) et (B.23) de [35, §III.B.2] provient d'un choix différent dans la partition de  $\mathbf{H}$  en  $\mathbf{H}_0$  et  $\mathbf{V}$  qui nous permet de faire l'hypothèse  $\mathbf{P}\mathbf{V}\mathbf{P} = \mathbf{Q}\mathbf{V}\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ . Les résultats obtenus étant indépendants de la base choisie et donc de la partition, les deux présentations sont complètement équivalentes.

## B.5 Opérateur déplacement

L'expression B.35 de la restriction  $\mathbf{P}\mathbf{G}(z)\mathbf{P}$  de la résolvante  $\mathbf{G}(z)$  au sous-espace  $\mathcal{E}_0$  fait apparaître l'opérateur

$$\mathbf{R}(z) = \mathbf{P}\mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{(z - \mathbf{H}_0)} \mathbf{Q}\mathbf{V}\mathbf{P} \quad (\text{B.39})$$

appelé « opérateur déplacement ».

Le calcul des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution B.19 fait apparaître la dépendance en  $z$  de  $\mathbf{R}(z)$  au voisinage de l'axe réel,  $z = E + i\eta$  avec  $E$  réel et  $\eta$  un infiniment petit positif.

Comme

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \left( \frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x), \quad (\text{B.40})$$

le calcul des éléments de matrice de  $\mathbf{R}(E + i\eta)$  entre deux états propres  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  de  $\mathbf{H}_0$  appartenant à  $\mathcal{E}_0$  peut s'écrire

$$\langle a | \mathbf{R}(E + i\eta) | b \rangle = \langle a | \mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{(E + i\eta - \mathbf{H}_0)} \mathbf{Q}\mathbf{V} | b \rangle \quad (\text{B.41})$$

$$= \Delta_{ab}(E) - \frac{i}{2} \Gamma_{ab}(E) \quad (\text{B.42})$$

$$(\text{B.43})$$

avec

$$\Delta_{ab}(E) = \mathcal{P} \langle a | \mathbf{V}\mathbf{Q} \frac{1}{(E - \mathbf{H}_0)} \mathbf{Q}\mathbf{V} | b \rangle \quad (\text{B.44})$$

lié aux déplacements des niveaux d'énergie, et

$$\Gamma_{ab}(E) = 2\pi\mathcal{P} \langle a | \mathbf{V}\mathbf{Q}\delta(E - \mathbf{Q}\mathbf{H}_0\mathbf{Q})\mathbf{Q}\mathbf{V} | b \rangle \quad (\text{B.45})$$

traduisant « l'élargissement » des niveaux d'énergie.

Les éléments de matrice  $\Delta_{ab}(E)$  et  $\Gamma_{ab}(E)$  sont hermitiques. Si  $\Gamma_{ab}(E)$  est non nul,  $\mathbf{R}(E + i\eta)$  est représenté par une matrice non hermitique. La partie non hermitique de cet opérateur

$-\frac{i}{2} \Gamma_{ab}(E)$  décrit les phénomènes dissipatifs, exprimant le fait que le système peut quitter de façon *irréversible* le sous-espace  $\mathcal{E}_0$ .

Si on ne tient pas compte de la dépendance avec l'énergie  $E$  de l'opérateur déplacement  $\mathbf{R}(E + i\eta)$ , on peut considérer que l'évolution dans le sous espace  $\mathcal{E}_0$  est décrit par l'hamiltonien effectif  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  non hermitique

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{P}\mathbf{H}_0\mathbf{P} + \mathbf{\Delta} - \frac{i}{2} \mathbf{\Gamma} \quad (\text{B.46})$$

où  $\mathbf{\Delta}$  et  $\mathbf{\Gamma}$  sont les opérateurs B.44 et B.45 calculés à une énergie moyenne. Cette approximation de l'opérateur déplacement est appelée « approximation du pôle ».





# Annexe C

## Valeurs des paramètres du potentiel modèle

Les paramètres semi-empiriques intervenant dans le potentiel modèle pour les alcalino-terreux, optimisés afin de représenter au mieux les énergies des états de l'ion  $A^+$ , sont donnés dans le tableau C.1. Ces valeurs sont extraites de [6, Table I].

Ion	$\ell$	$\alpha_1^\ell$	$\alpha_2^\ell$	$\alpha_2^\ell$	$r_c^\ell$
$Ca^+$ $\alpha_{cp} = 3,5$	0	4,061 6	13,491 2	2,153 9	1,573 6
	1	5,336 8	26,247 7	2,823 3	1,029 0
	2	5,526 2	29,205 9	2,921 6	1,171 7
	$\geq 3$	5,068 7	24,342 1	6,217 0	0,407 2
$Ba^+$ $\alpha_{cp} = 11,4$	0	3,075 1	2,610 7	1,202 6	2,600 4
	1	3,230 4	2,956 1	1,192 3	2,049 7
	2	3,296 1	3,024 8	1,294 3	1,894 6
	$\geq 3$	3,623 7	6,741 6	2,037 9	1,047 3

TAB. C.1 – Paramètres semi-empiriques intervenant dans le potentiel modèle pour les alcalino-terreux en unités atomiques.



# Annexe **D**

## M.Q.D.T. en fonction de la matrice $\kappa_{cc}$

### D.1 Matrice de diffusion à courte portée

La matrice de diffusion à courte portée  $\mathcal{S}$  s'exprime en fonction de la matrice de réaction à courte portée  $\mathcal{K}$  par la relation

$$\mathcal{S} = (\mathbf{1} + i\mathcal{K}) (\mathbf{1} - i\mathcal{K})^{-1}. \quad (\text{D.1})$$

En écrivant la décomposition par bloc

$$(\mathbf{1} - i\mathcal{K}) = \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo} & -i\mathcal{K}_{oc} \\ \hline -i\mathcal{K}_{co} & \mathbf{1}_{cc} - i\mathcal{K}_{cc} \end{array} \right) \quad (\text{D.2})$$

et en cherchant sous la forme générale III.76 la matrice  $(\mathbf{1} - i\mathcal{K})^{-1}$ , on obtient

$$(\mathbf{1} - i\mathcal{K})^{-1} = \left( \begin{array}{c|c} (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1} & -i(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1} \\ \hline -i(\mathbf{1}_{cc} - i\mathcal{K}_{cc})^{-1} \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1} & (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1} \end{array} \right) \quad (\text{D.3})$$

avec les définitions des matrices de réaction à courte portée réduite aux voies ouvertes

$$\kappa_{oo} = \mathcal{K}_{oo} - \mathcal{K}_{oc} (i\mathbf{1}_{cc} + \mathcal{K}_{cc})^{-1} \mathcal{K}_{co} \quad (\text{D.4})$$

et réduite aux voies fermées

$$\kappa_{cc} = \mathcal{K}_{cc} - \mathcal{K}_{co} (i\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc}. \quad (\text{D.5})$$

En utilisant les relations

$$(\mathbf{1}_{cc} - i\mathcal{K}_{cc})^{-1} \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1} = (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1} \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \quad (\text{D.6})$$

et

$$(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1} = (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} (\mathbf{1}_{cc} - i\mathcal{K}_{cc})^{-1} \quad (\text{D.7})$$

obtenues en exprimant que l'inverse à droite de  $(\mathbf{1} - i\mathcal{K})$  est aussi inverse à gauche, on obtient l'expression de la matrice de diffusion à courte portée

$$\mathcal{S} = \left( \begin{array}{c|c} \frac{(\mathbf{1}_{oo} + i\kappa_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1}}{2i (\mathbf{1}_{cc} - i\mathcal{K}_{cc})^{-1} \mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\kappa_{oo})^{-1}} & \frac{2i (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1}}{(\mathbf{1}_{cc} + i\kappa_{cc}) (\mathbf{1}_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1}} \end{array} \right). \quad (\text{D.8})$$

## D.2 Passage de la représentation $\mathcal{K}$ à la représentation $\kappa$

Les  $N$  fonctions de base en représentation  $\mathcal{K}$  s'écrivent à partir de l'équation III.71 et des définitions III.62 sous la forme

$$\Psi_c^\kappa = \frac{\phi_c(\Omega)}{r} [f_c(r) - g_c(r) \mathcal{K}_{cc}] + \frac{\phi_o(\Omega)}{\sqrt{2}r} [f_o^+(r) \mathcal{K}_{oc} + f_o^-(r) \mathcal{K}_{oc}] \quad (\text{D.9})$$

pour les voies  $c$  fermées et sous la forme

$$\Psi_o^\kappa = -\frac{\phi_c(\Omega)}{r} g_c(r) \mathcal{K}_{co} - \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\phi_o(\Omega)}{r} [f_o^+(r) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) - f_o^-(r) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})] \quad (\text{D.10})$$

pour les voies  $o$  ouvertes.

On cherche à déterminer une nouvelle base de  $N$  fonctions  $\Psi_c^\kappa, \Psi_o^\kappa$  définie par

$$(\Psi_c^\kappa, \Psi_o^\kappa) = (\Psi_c^\mathcal{K}, \Psi_o^\mathcal{K}) \begin{pmatrix} M_{cc} & M_{co} \\ M_{oc} & M_{oo} \end{pmatrix} \quad (\text{D.11})$$

où les coefficients de la matrice  $M$  sont tels que  $\Psi_c^\kappa$  ait un comportement uniquement en onde sortante dans les voies ouvertes et que  $\Psi_o^\kappa$  comporte uniquement  $g_c$  dans les voies fermées. Ces conditions se traduisent par les relations

$$M_{co} = 0 \text{ et } M_{oc} = i (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} M_{cc}. \quad (\text{D.12})$$

On fixe alors la base en prenant

$$M_{cc} = \mathbf{1}_{cc} \text{ et } M_{oo} = -i \sqrt{2} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \quad (\text{D.13})$$

de façon à avoir un comportement

$$\Psi_c^\kappa = \frac{\phi_c(\Omega)}{r} [f_c(r) - g_c(r) \kappa_{cc}] - \sqrt{2} \frac{\phi_o(\Omega)}{r} f_o^+(r) U_{oc} \quad (\text{D.14})$$

pour les voies  $c$  fermées et sous la forme

$$\Psi_o^\kappa = -i \sqrt{2} \frac{\phi_c(\Omega)}{r} g_c(r) U_{co} + \frac{\phi_o(\Omega)}{r} [f_o^-(r) - f_o^+(r) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1}] \quad (\text{D.15})$$

pour les voies  $o$  ouvertes, avec

$$\kappa_{cc} = \mathcal{K}_{cc} - \mathcal{K}_{co} (i\mathbf{1}_{oo} + \mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc}, \quad (\text{D.16})$$

$$U_{oc} = -(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc} \text{ et } (U_{oc})^\dagger = -\mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \quad (\text{D.17})$$

et

$$U_{co} = -\mathcal{K}_{co} (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \text{ et } (U_{co})^\dagger = -(\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \mathcal{K}_{oc}. \quad (\text{D.18})$$

### D.3 Expression de la trace de la matrice de retard Q lorsque l'on néglige la variation en énergie des paramètres MQDT

A partir de la définition III.106 de la matrice de retard et de l'expression III.99 de la matrice de diffusion physique, on écrit la trace de la matrice de retard sous la forme

$$\begin{aligned} \text{Trace}[Q] &= i \text{Trace} \left[ \left( (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} - 2i U_{oc} H_{cc}^{-1} U_{co} \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left( 2i (U_{co})^\dagger \frac{d(H_{cc}^{-1})^\dagger}{dE} (U_{oc})^\dagger \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

En développant le produit, en permutant les matrices sous la trace et en utilisant la relation

$$(U_{oc})^\dagger U_{oc} = U_{co} (U_{co})^\dagger = (U_{oc})^\dagger (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo})^{-1} (U_{co})^\dagger = \frac{1}{2i} (H_{cc} - H_{cc}^*), \quad (\text{D.20})$$

on exprime la trace sous la forme

$$\text{Trace}[Q] = i \text{Trace} \left[ \left( \mathbf{1}_{cc} - H_{cc}^{-1} H_{cc}^* \right) \frac{dH_{cc}^{*-1}}{dE} H_{cc}^* \right]. \quad (\text{D.21})$$

En dérivant la relation  $H_{cc}^* H_{cc}^{*-1} = \mathbf{1}_{cc}$  par rapport à l'énergie, on démontre la relation

$$\frac{dH_{cc}^{*-1}}{dE} = -H_{cc}^{*-1} \frac{dH_{cc}^*}{dE} H_{cc}^{*-1}, \quad (\text{D.22})$$

qui conduit à

$$\text{Trace}[Q] = i \text{Trace} \left[ H_{cc}^{-1} \frac{dH_{cc}^*}{dE} - H_{cc}^{*-1} \frac{dH_{cc}^*}{dE} \right]. \quad (\text{D.23})$$

Finalement comme  $\frac{dH_{cc}^*}{dE} = \frac{dH_{cc}}{dE}$  lorsque l'on néglige la variation en énergie des paramètres MQDT, on a l'expression

$$\text{Trace}[Q] = -2 \text{Trace} \left[ \text{Im} \left( H_{cc}^{-1} \frac{dH_{cc}}{dE} \right) \right] = 2\pi d_s(E) \quad (\text{D.24})$$

reliant la trace de la matrice de retard à la densité d'états lorsque la matrice  $\mathcal{K}$  est indépendante de l'énergie.



## Formulation de Bloch du problème collisionnel

Bloch a présenté [16] en 1957 une formulation unifiée de la théorie des réactions nucléaires basée sur les notions de « région intérieure » dans laquelle les nucléons interagissent les uns avec les autres et de « région des voies » dans laquelle les nucléons sont partagés en groupes n'ayant plus d'interaction nucléaires entre eux. Ce formalisme s'applique à la description de l'ionisation dans les atomes<sup>1</sup>.

Soit dans un modèle à une voie à étudier le problème de la diffusion d'une onde  $s$  par un potentiel central défini par

$$\begin{cases} V(r) \text{ si } r \leq r_0, \\ -\frac{1}{r} \text{ si } r \geq r_0. \end{cases} \quad (\text{E.1})$$

On cherche à déterminer dans la zone interne la fonction d'onde

$$\Psi(r) = \frac{\Phi(\Omega)}{r} F(r) \quad (\text{E.2})$$

d'énergie  $E$  ayant un comportement asymptotique imposé

$$F(r) = a f_1(r) - T f_2(r) \text{ si } r \geq r_0, \quad (\text{E.3})$$

où  $f_1(r)$  et  $f_2(r)$  sont deux fonctions de Coulomb d'énergie  $E$  linéairement indépendantes et de wronskien  $W = f_1(r) \dot{f}_2(r) - \dot{f}_1(r) f_2(r)$ . La fonction  $F(r)$  étant définie à un facteur de normalisation près, on peut supposer lorsque  $a \neq 0$ , que  $a = 1$ .

La continuité en  $r_0$  de la fonction  $\Psi$  et de sa dérivée  $\frac{1}{r} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r}$  permet de montrer que la fonction radiale  $F(r)$  satisfait en  $r = r_0$  la condition aux limites

$$r = r_0 \Rightarrow \dot{F}(r_0) - \frac{\dot{f}_2(r_0)}{f_2(r_0)} F(r_0) = -\frac{a W}{f_2(r_0)}. \quad (\text{E.4})$$

---

<sup>1</sup>Il faut alors tenir compte du potentiel coulombien à longue portée dans la région des voies.



Dans la zone interne  $\Psi$  est solution de l'équation de Schrödinger

$$r \leq r_0 \Rightarrow (E - \mathbf{H}) \Psi = 0 \quad (\text{E.5})$$

avec

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r). \quad (\text{E.6})$$

Chercher une fonction continue en  $r = r_0$ , satisfaisant au système constitué de l'équation différentielle E.5 plus la condition aux limites E.4 revient à résoudre dans la région interne l'équation avec second membre

$$r \leq r_0 \Rightarrow (E - \mathcal{H}) \Psi(\Omega, r) = -\frac{a W}{2f_2(r_0)} \frac{\Phi(\Omega)}{r} \delta(r - r_0) = -a \mathcal{L} \left( \frac{\Phi(\Omega)}{r} f_1(r) \right), \quad (\text{E.7})$$

où

$$\mathcal{H} = \mathbf{H} + \mathcal{L} \quad (\text{E.8})$$

avec  $\mathcal{L}$  l'opérateur condition aux limites défini par

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2r} \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} r - \frac{1}{2} \frac{\dot{f}_2(r_0)}{f_2(r_0)} \delta(r - r_0). \quad (\text{E.9})$$

L'opérateur  $E - \mathbf{H} - \frac{1}{2r} \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} r$  est hermitique sur l'ensemble des fonctions définies dans la zone interne régulière à l'origine [16].

Si l'opérateur  $(E - \mathcal{H})$  a un inverse, on peut écrire la solution  $\Psi$  cherchée sous la forme<sup>2</sup>

$$\Psi(\Omega, r) = -\frac{1}{E - \mathcal{H}} a \mathcal{L} \left( \frac{\Phi(\Omega)}{r} f_1(r) \right) \quad (\text{E.10})$$

où  $\frac{1}{E - \mathcal{H}}$  est la fonction de Green associée à l'opérateur  $\mathcal{H}$ . Rechercher la fonction  $\Psi(\Omega, r)$  ayant le comportement asymptotique donné par E.4 revient donc à construire la fonction de Green associée à l'opérateur  $\mathcal{H} = H + \mathcal{L}$  où l'opérateur condition aux limites E.9 sur la surface dépend des conditions aux limites imposées.

La continuité de la solution  $\Psi(\Omega, r)$  en  $r_0$  permet alors de déterminer  $T$ , il faut pour cela connaître la fonction de Green en  $r_0$ . Lorsque l'on utilise une base de fonctions pour inverser  $E - \mathcal{H}$ , on fait apparaître dans  $T$  l'inverse matriciel de  $E - \mathcal{H}$  et les valeurs des fonctions de base en  $r_0$ .

---

<sup>2</sup>Dans l'équation E.10, le terme  $\mathcal{L} \left( \frac{\Phi(\Omega)}{r} f_1(r) \right)$  est indépendant de  $r$ , c'est la fonction de Green  $\frac{1}{E - \mathcal{H}}$  qui dépend des coordonnées.

## Élimination adiabatique des continuums

### F.1 Équations de Bloch optiques

Dans cette annexe nous présentons la méthode d'élimination des continuums dans le formalisme de la *matrice densité* conduisant aux *équations de Bloch optiques* qui décrivent l'évolution des états discret.

#### F.1.1 Traitement semi-classique

Dans l'expérience d'Elliott, un atome de baryum est soumis à l'action des 2 impulsions lasers de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . Les champs électromagnétiques des lasers sont traités comme des champs extérieurs classiques que l'on note

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{\varepsilon}_i(\vec{r}, t) e^{-i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} + \text{c.c.}, \quad (\text{F.1})$$

avec  $\vec{\varepsilon}_i(t) = \mathcal{E}_i(t, \vec{r}) \vec{\varepsilon}_i$ , où  $\mathcal{E}_i(t)$  est l'amplitude (complexe) du champ électrique  $i$  à l'instant  $t$ ,  $\vec{\varepsilon}_i$  est le vecteur polarisation (complexe) du champ et  $\vec{k}_i$  est le vecteur d'onde du champ.

On utilisera le formalisme de la *matrice densité* [33, §E<sub>III</sub>] pour décrire l'atome afin de tenir compte de l'émission spontanée de façon simple. Dans le cadre de l'approximation des vitesses de variation indépendantes [35], on ajoute simplement les termes d'émission spontanée dus aux couplages avec les modes vides du champ provenant de l'équation pilote [35] et ceux dus à l'évolution hamiltonienne sous l'action des lasers.

Alors, à l'approximation des grandes longueurs d'ondes, dans le point de vue dipolaire électrique ([35],[62]), l'évolution hamiltonienne de la matrice densité  $\rho$  de l'atome s'écrit :

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathbf{H}_{\text{at}} + \mathbf{H}_I, \rho] \quad (\text{F.2})$$

où  $H_{\text{at}}$  est l'hamiltonien atomique et  $\mathbf{H}_I(t)$  est l'hamiltonien d'interaction entre l'atome et les champs des lasers I.7, avec  $\vec{E}(\vec{r}_S, t) = \vec{E}_1(\vec{r}_S, t) + \vec{E}_2(\vec{r}_S, t)$  le champ électrique total,  $\vec{d}$  est l'opérateur dipolaire électrique et  $\vec{r}_S$  est la position du noyau de l'atome (celle-ci sera implicitement prise en compte dans la suite).

### F.1.2 Équation entre éléments de matrice.

On projette l'équation F.2 sur les états atomiques en séparant les états discrets résonnants qui seront notés  $|i\rangle$ ,  $|j\rangle$  et  $|k\rangle$  par la suite, des états discrets non-résonnants et des états des continums (résonnants ou non) qui seront notés  $|l\rangle$ . En utilisant la relation de fermeture  $\sum_i |i\rangle\langle i| + \sum_l |l\rangle\langle l| = \mathbf{1}$ , on obtient alors (en unités atomiques) :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{ij}\right) \rho_{ij} = i \vec{E}(t) \cdot \left( \sum_k (\vec{d}_{ik} \rho_{kj} - \rho_{ik} \vec{d}_{kj}) + \sum_l (\vec{d}_{il} \rho_{lj} - \rho_{il} \vec{d}_{lj}) \right) \quad (\text{F.3a})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega_{il}\right) \rho_{il} = i \vec{E}(t) \cdot \left( \sum_k (\vec{d}_{ik} \rho_{kl} - \rho_{ik} \vec{d}_{kl}) + \underbrace{\sum_{l'} (\vec{d}_{il'} \rho_{l'l} - \rho_{il'} \vec{d}_{l'l})}_{\text{négligé}} \right) \quad (\text{F.3b})$$

avec  $\omega_{ij} = E_i - E_j$ .

En négligeant le second terme de l'équation F.3b, on élimine du traitement tous les processus à plus de deux photons non-résonnants entre deux états discrets, il s'agit donc d'une approximation de champ faible. En particulier, on néglige les phénomènes d'ionisation à deux photons et les transitions à trois photons non résonnantes. On tient néanmoins compte de l'effet Stark dynamique, de l'ionisation des états discrets résonnants et des couplages Raman entre états discrets résonnants.

### F.1.3 Élimination adiabatique des continums

Pour obtenir les équations de Bloch on suit alors la procédure d'élimination adiabatique des continums développée par Lambropoulos [41],[55]. On introduit d'abord un développement en série de Fourier double (car il y a deux lasers) :

$$\rho_{ii} = \sigma_{ii} \quad \text{et} \quad \rho_{ij} = \sum_{n,m} \sigma_{ij}^{(n,m)} e^{i(n\omega_1 + m\omega_2)t} \quad (\text{F.4})$$

L'hermiticité de la matrice densité impose la relation  $(\sigma_{ij}^{(n,m)})^* = \sigma_{ji}^{(-n,-m)}$  entre les « coefficients de Fourier ». On introduit alors les équations F.4 dans F.3, ce qui nous permet

d'identifier les « composantes de Fourier » évoluant à la même pulsation  $n\omega_1 + m\omega_2$  en faisant l'hypothèse de champ faible et l'hypothèse d'enveloppe lentement variable du champ de façon à ce que les temps caractéristiques d'évolution de  $\sigma_{ij}^{(n,m)}$  et des enveloppes  $\mathcal{E}_i(t)$  soient très inférieurs aux périodes temporelles des lasers  $T_i = \frac{2\pi}{\omega_i}$ , où l'indice  $i$  peut prendre les valeurs 1 et 2 correspondant aux lasers.

L'élimination adiabatique des continous s'obtient en prenant  $\frac{\partial \sigma_{il}^{(n,m)}}{\partial t} = 0$ . Pour un état non-résonnant, ceci est cohérent avec l'hypothèse de champ faible et n'introduit pas de nouvelle approximation. Pour les états du continous, ceci revient à traiter les continous comme des « éviers » [41], c'est-à-dire que tout électron peuplant un état du continuum ne peut pas revenir par recombinaison radiative dans un état discret. Il est donc nécessaire qu'il n'y ait pas d'état autoionisant impair de moment cinétique total  $J = 0, 1$  ou  $2$  au voisinage de l'énergie  $E_0 + \omega_1 + \omega_2$  atteinte depuis l'état fondamental de l'atome après l'absorption d'un photon de chaque laser, ce qui est a priori le cas pour l'intervalle d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  balayé dans les expériences de l'équipe d'Elliott avec les positions des états autoionisants du baryum [96] représentées sur la figure II.2.

En utilisant l'*approximation séculaire* [35], on élimine alors les couplages entre  $\sigma_{il}^{(n,m)}$  et  $\sigma_{kl}^{(n',m')}$ . Le choix d'une normalisation en onde sortante pour les états des continous conduit alors à l'équation

$$\sigma_{il}^{(n,m)} = - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\sum_k \vec{d}_{kl} \cdot \left( \vec{\varepsilon}_1^*(t) \sigma_{ik}^{(n-1,m)} + \vec{\varepsilon}_1(t) \sigma_{ik}^{(n+1,m)} + \vec{\varepsilon}_2^*(t) \sigma_{ik}^{(n,m-1)} + \vec{\varepsilon}_2(t) \sigma_{ik}^{(n,m+1)} \right)}{\omega_{il} + n\omega_1 + m\omega_2 - i\eta}. \quad (\text{F.5})$$

On ne conserve dans le second membre de l'équation précédente que les termes résonnants  $\sigma_{ik}^{(n',m')}$  pour lesquels  $\omega_{il} + n'\omega_1 + m'\omega_2 = 0$ , c'est-à-dire que l'on fait l'approximation du champ tournant généralisée pour un système à plus de deux niveaux en interaction avec plus d'un laser. On a alors un développement des  $\sigma_{il}^{(n,m)}$  à l'ordre le plus bas que l'on reporte dans l'équation d'évolution des éléments de matrice  $\sigma_{ij}^{(n,m)}$  entre états discrets. On obtient ainsi les équations d'évolution des éléments lentement variables de la matrice densité atomique entre états discrets résonnants dans lesquelles les états non-résonnants qui sont pris en compte explicitement dans les calculs des éléments de matrice d'interaction à plusieurs photons interviennent de manière effective au moyen de grandeurs atomiques traduisant des phénomènes tels que le couplage Raman, l'effet Stark dynamique ou l'ionisation. Ces grandeurs sont toutes calculées à des énergies voisines de l'énergie  $E_r = E_0 + \omega_1 + \omega_2$ . A l'*approximation du pôle*, on néglige toute variation de ces quantités pour des variations d'énergie de l'ordre de grandeur des désaccords des lasers  $\Delta_i = \omega_i - \omega_{i0}$ . On obtient alors des grandeurs atomiques qui ne dépendent pas des pulsations des lasers.

### F.1.4 Équations de Bloch

En ajoutant les termes d'émission spontanée, et en notant de façon simplifiée  $\sigma_{ij}$  le terme résonnant  $\sigma_{ij}^{(n,m)}$ , on obtient les équations de Bloch de la matrice densité (en unités atomiques) :

$$\frac{\partial \sigma_{00}}{\partial t} = \gamma_1^{\text{sp}} \sigma_{11} + \gamma_2^{\text{sp}} \sigma_{22} + 2\text{Im}\{\Omega_1 \sigma_{10} + \Omega_2 \sigma_{20}\} \quad (\text{F.6a})$$

$$\frac{\partial \sigma_{jj}}{\partial t} = -(\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}}) \sigma_{jj} - 2\text{Im}\{\Omega_j \sigma_{j0}\} + 2\text{Im}\{\Omega_{jk} \sigma_{kj}\} \quad (\text{F.6b})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{j0}}{\partial t} &= [-i\Delta_j - \frac{1}{2}(\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}})] \sigma_{j0} \\ &\quad -i\Omega_j^* (\sigma_{00} - \sigma_{jj}) + i\Omega_k^* \sigma_{jk} - i\Omega_{jk} \sigma_{k0} \end{aligned} \quad (\text{F.6c})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial t} &= [-i\Delta_{21} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 (\gamma_j^{\text{sp}} + \gamma_j^{\text{coh}} + \gamma_j^{\text{inc}})] \sigma_{21} \\ &\quad -i\Omega_2^* \sigma_{01} - i\Omega_1 \sigma_{20} - i\Omega_{21} \sigma_{11} + i\Omega_{12}^* \sigma_{22} \end{aligned} \quad (\text{F.6d})$$

avec les définitions des grandeurs atomiques de la section §V.2.4.

## Symétrie de l'opérateur effectif

On a choisi les phases des états discrets  $| 1 \rangle$  et  $| 2 \rangle$  en fonction de la phase initiale du laser de façon à ce que la fonction d'onde de l'état fondamental soit réelle et que les pulsations de Rabi  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  soient réelles, c'est-à-dire que  $\mathbf{D}_j^\dagger | j \rangle \mathcal{E}_j^*(t)$  et  $\mathcal{E}_i(t) \langle i | \mathbf{D}_i$  soient des fonctions réelles. L'équation V.7, lorsque l'on néglige les effets de seuils, s'écrit alors

$$\mathbf{\Omega}_{ij}(t) = \mathcal{E}_j^*(t) \mathcal{E}_i(t) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\langle i | \mathbf{D}_j^\dagger | E, \alpha \rangle \langle E, \alpha | \mathbf{D}_i | j \rangle}{\bar{E} - E + i\eta}. \quad (\text{G.1})$$

Avec la notation  $\sigma_{\alpha\ell}$  pour la phase coulombienne III.61 d'un électron de moment orbital  $\ell$  laissant un cœur ionique dans l'état  $\alpha$ , on utilise la relation [7, eq. 14]

$$| \Psi_{\alpha}^{-} \rangle = \sum_{\rho} | \Psi_{\rho} \rangle i^{\ell} e^{-i\sigma_{\alpha\ell}} e^{-i\pi\tau_{\rho}} T_{\alpha\rho} \quad (\text{G.2})$$

déterminant les états physiques normalisé en onde sortante  $\Psi_{\alpha}^{-}$  en fonction des *états propres de collision*  $\Psi_{\rho}$  définis comme les états propres atomique exponentiellement décroissant dans les voies fermées alors que les composantes sur toutes les voies ouvertes doivent avoir le même déphasage propre  $\pi\tau_{\rho}$ . Les fonctions  $\Psi_{\rho}$  sont réelles et la matrice  $T_{\alpha\rho}$  est réelle orthogonale.

On a alors

$$\sum_{\alpha} | E, \alpha \rangle \langle E, \alpha | = \sum_{\alpha} \sum_{\rho, \rho'} | \Psi_{\rho} \rangle i^{\ell} e^{-i\sigma_{\alpha\ell}} e^{-i\pi\tau_{\rho}} T_{\alpha\rho} T_{\alpha\rho'} e^{i\pi\tau_{\rho'}} i^{-\ell} e^{i\sigma_{\alpha\ell}} \langle \Psi_{\rho'} |, \quad (\text{G.3})$$

l'orthogonalité de la matrice  $T$  impose  $\sum_{\alpha} T_{\alpha\rho} T_{\alpha\rho'} = \delta_{\rho\rho'}$ , d'où on déduit

$$\sum_{\alpha} | E, \alpha \rangle \langle E, \alpha | = \sum_{\rho} | \Psi_{\rho} \rangle \langle \Psi_{\rho} |. \quad (\text{G.4})$$

Finalement les éléments non diagonaux de l'opérateur effectif  $\mathbf{\Omega}$  s'écrivent

$$\mathbf{\Omega}_{ij}(t) = \mathcal{E}_j^*(t) \mathcal{E}_i(t) \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{\rho} \frac{\langle i | \mathbf{D}_j^\dagger | \Psi_{\rho} \rangle \langle \Psi_{\rho} | \mathbf{D}_i | j \rangle}{\bar{E} - E + i\eta}. \quad (\text{G.5})$$

Comme le produit des dipôles  $\mathcal{E}_j^*(t) \langle i | \mathbf{D}_j^\dagger | \Psi_\rho \rangle \times \langle \Psi_\rho | \mathbf{D}_i | j \rangle \mathcal{E}_i(t)$  est réel<sup>1</sup> on a

$$\mathcal{E}_j^*(t) \langle i | \mathbf{D}_j^\dagger | \Psi_\rho \rangle \langle \Psi_\rho | \mathbf{D}_i | j \rangle \mathcal{E}_i(t) = \mathcal{E}_i^*(t) \langle j | \mathbf{D}_i^\dagger | \Psi_\rho \rangle \langle \Psi_\rho | \mathbf{D}_j | i \rangle \mathcal{E}_j(t), \quad (\text{G.6})$$

il apparaît clairement sur l'équation G.5 que l'opérateur effectif est complexe symétrique.

---

<sup>1</sup>La phase des états discrets  $\langle i |$  et  $| j \rangle$  compense celle des termes dipolaires  $\mathbf{D}_i \mathcal{E}_i(t)$  et  $\mathbf{D}_j^\dagger \mathcal{E}_j^*(t)$ .

# Annexe **H**

## Impulsions gaussiennes

Les calculs réalisés dans les chapitres VI et VII sont effectués avec des impulsions gaussiennes avec ou sans glissement de fréquence. Nous allons préciser les différentes relations liant les spectres en énergie, l'enveloppe du champ instantané et sa transformée de Fourier. Elles se déduisent simplement à partir de la relation donnant la transformée de Fourier

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} e^{-at^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{\omega^2}{4a}} \quad (\text{H.1})$$

d'une gaussienne pour un nombre complexe  $a$  de partie réelle positive.

### H.1 Impulsions gaussiennes sans glissement de fréquence

Le champ électrique instantané d'une impulsion gaussienne de largeur<sup>1</sup> à mi-hauteur  $\tau_L$ , centrée à l'instant  $t_p$  et de pulsation centrale  $\omega_1$  est donné par l'expression

$$E(t) = E_0 e^{\left[-2 \ln 2 \left(\frac{t-t_p}{\tau_L}\right)^2\right]} e^{-i\omega_1(t-t_p)}. \quad (\text{H.2})$$

Sa transformée de Fourier est

$$\tilde{E}(\omega) = E_0 \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\pi \Delta \omega^2}} e^{\left[-2 \ln 2 \left(\frac{\omega-\omega_1}{\Delta \omega}\right)^2\right]} e^{i\omega t_p}, \quad (\text{H.3})$$

où

$$\Delta \omega = \frac{4 \ln 2}{\tau_L} \quad (\text{H.4})$$

est la largeur à mi-hauteur du spectre en énergie de l'impulsion.

Remarquons que la largeur  $\Delta \omega$  est en fait la largeur en pulsation du spectre en énergie, les largeurs en énergie étant souvent exprimées par leur équivalent  $\Delta \sigma$  en nombre d'onde, on peut

---

<sup>1</sup>il s'agit de la mi-hauteur de l'énergie instantanée  $|E(t)|^2$



écrire

$$\Delta\sigma = \frac{2 \ln 2}{\pi c \tau_L}, \quad (\text{H.5})$$

la relation entre la largeur en nombre d'onde et la largeur temporelle, ce qui donne la relation

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{14,72}{\tau_L(\text{ps})}. \quad (\text{H.6})$$

entre la largeur en énergie exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  et la largeur temporelle exprimée en ps.

## H.2 Impulsions gaussiennes avec glissement linéaire de fréquence

En faisant passer une telle impulsion gaussienne dans une ligne dispersive (fibre optique ou paire de réseaux), la dispersion de vitesse de groupe dans la ligne crée une impulsion gaussienne avec glissement de fréquence [10, 19]. Si le spectre du champ est suffisamment étroit on peut se contenter du développement au second ordre

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_1) + \Phi'(\omega_1) (\omega - \omega_1) + \frac{1}{2} \Phi''(\omega_1) (\omega - \omega_1)^2 \quad (\text{H.7})$$

du décalage de phase  $\Phi(\omega)$  de la composante de pulsation  $\omega$ , on obtient alors une impulsion gaussienne avec glissement linéaire de fréquence.

On a donc la transformée de Fourier

$$\tilde{E}(\omega) = E_0 \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\pi \Delta\omega^2}} e^{[-2 \ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_1}{\Delta\omega}\right)^2]} e^{i[\Phi(\omega_1) + (\omega - \omega_1)(t_p + \Phi'(\omega_1)) + \frac{1}{2} \Phi''(\omega_1) (\omega - \omega_1)^2]} e^{i\omega_1 t_p} \quad (\text{H.8})$$

du champ électrique, ainsi que l'expression

$$\begin{aligned} E(t) &= \frac{E_0 e^{i[\Phi(\omega_1) - \omega_1 \Phi'(\omega_1)]}}{\sqrt{1 - i \frac{\Delta\omega^2 \Phi''(\omega_1)}{4 \ln 2}}} \exp \left[ -2 \ln 2 \left( \frac{t - t_p - \Phi'(\omega_1)}{\tau_c} \right)^2 \right] \\ &\times \exp -i \left[ \omega_1 (t - t_p - \Phi'(\omega_1)) + \frac{\delta}{2} (t - t_p - \Phi'(\omega_1))^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{H.9})$$

du champ électrique instantané de l'impulsion gaussienne avec glissement linéaire de fréquence, avec la nouvelle largeur temporelle à mi-hauteur

$$\tau_c = \tau_L \sqrt{1 + \frac{(4 \ln 2)^2 \Phi''^2(\omega_1)}{\tau_L^4}} \quad (\text{H.10})$$

et le facteur de glissement linéaire de fréquence

$$\delta = \frac{(4 \ln 2)^2 \Phi''(\omega_1)}{\tau_L^4 \left( 1 + \frac{(4 \ln 2)^2 \Phi''^2(\omega_1)}{\tau_L^4} \right)}. \quad (\text{H.11})$$

En plus d'un déphasage global, la ligne dispersive produit un retard temporel  $\Phi'(\omega_1)$  du maximum de l'impulsion par rapport à l'instant  $t_p$  du maximum de l'impulsion sans glissement de fréquence. Elle produit aussi un élargissement temporel de l'impulsion lumineuse  $\tau_c \geq \tau_L$  et une variation avec le temps de la fréquence instantanée du champ. Cette fréquence instantanée est définie comme la dérivée temporelle

$$\omega(t) = \omega_1 + \delta (t - t_p - \Phi'(\omega_1)). \quad (\text{H.12})$$

de la phase du champ qui varie linéairement avec le temps lorsque le déphasage varie quadratiquement avec l'impulsion, d'où la dénomination de glissement linéaire de fréquence.



# Annexe I

## Compléments sur la méthode des pôles de résonance

### I.1 Paramètres atomiques

Les seuils d'ionisation  $4p_{1/2}$  et  $4p_{3/2}$  du calcium sont respectivement à  $74\,497,45\text{ cm}^{-1}$  et  $74\,720,35\text{ cm}^{-1}$  au dessus de l'énergie de l'état fondamental. Les voies fermées  $J = 1$  en couplage  $jj$  :  $4p_{1/2}ns_{1/2}$ ,  $4p_{3/2}ns_{1/2}$ ,  $4p_{1/2}nd_{3/2}$ ,  $4p_{3/2}nd_{1/2}$  et  $4p_{3/2}nd_{5/2}$  sont indexées respectivement 1,2,3,4 et 5.

#### I.1.1 Matrice $\kappa_{cc}$ à l'énergie $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$

Dans la description découplée, l'évolution des atomes de calcium soumis à une ou plusieurs impulsions laser nécessite de déterminer les paramètres atomiques  $\mathcal{D}_{pg}$  et  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  décrivant les couplages des pôles avec respectivement l'état discret  $g$  et avec les continums  $\alpha$  dans les équations d'évolution IV.57 et IV.58. Pour l'excitation du cœur isolé de l'état  $4s14s\ ^1S_0$  par des impulsions laser centrées sur la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$ , les paramètres associés aux 18 pôles de résonance dont les positions étaient données dans le tableau IV.1 sont obtenus à partir des paramètres MQDT calculés à l'énergie  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$  de l'excitation laser. À cette énergie la matrice  $\kappa_{cc}$  construite sur les voies fermées (Eq. III.80) est donnée dans le tableau I.1.

#### I.1.2 Composantes des pôles sur les voies fermées

Les vecteurs  $W_{cp}$  définis par l'équation IV.81 donnent le poids de la fonction d'onde du pôle  $p$  dans les voies fermées  $c$ . Ces vecteurs  $W_{cp}$  associés aux 18 pôles de résonance sont donnés

2,79615+ i 2,87982	-2,24335- i 0,10193	0,20775- i 0,11618	0,23590+ i 0,19709	0,95168+ i 0,14666
-2,24335- i 0,10193	1,14713+ i 2,79237	0,84224+ i 0,07460	-0,60999- i 0,14047	0,66937- i 0,10616
0,20775- i 0,11618	0,84224+ i 0,07460	-0,21998+ i 0,37097	0,03831- i 0,12002	0,00414- i 0,00929
0,23590+ i 0,19709	-0,60999- i 0,14047	0,03831- i 0,12002	-0,24863+ i 0,45497	-0,03858+ i 0,10179
0,95168+ i 0,14666	0,66937- i 0,10616	0,00414- i 0,00929	-0,03858+ i 0,10179	-0,25368+ i 0,45834

TAB. I.1 – Matrice  $\kappa_{cc}$  calculée à l'énergie  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$ .

dans les tableaux I.2 à I.19. Ils sont calculés à partir des paramètres MQDT par les équations IV.55, IV.60 et IV.81. C'est l'analyse des composantes sur les voies fermées des vecteurs  $W_{cp}$  qui nous a permis au chapitre IV d'identifier les pôles de résonance dans le tableau IV.1.

Pôle	1
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73731,95 - i 10.64
$W_{1,p}$	0,02768 - i 0,08876
$W_{2,p}$	-0,88884 - i 0,18477
$W_{3,p}$	0,56779 - i 0,24823
$W_{4,p}$	0,08644 + i 0,02263
$W_{5,p}$	-0,12640 + i 0,18026

TAB. I.2 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 1$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	2
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73766.63 - i 28,95
$W_{1,p}$	-0,10413 + i 0,21556
$W_{2,p}$	0,50380 + i 0,03254
$W_{3,p}$	0,76331 + i 0,22559
$W_{4,p}$	-0,29893 + i 0,13561
$W_{5,p}$	0,49461 - i 0,25395

TAB. I.3 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 2$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	3
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73799,21 - i 4,99
$W_{1,p}$	-0,99080 - i 0,01682
$W_{2,p}$	0,01730 + i 0,04396
$W_{3,p}$	-0,01487 + i 0,08973
$W_{4,p}$	-0,02088 - i 0,10629
$W_{5,p}$	-0,21490 + i 0,08519

TAB. I.4 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 3$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	4
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73835,58 - i 18,88
$W_{1,p}$	0,02812 + i 0,09310
$W_{2,p}$	-0,13079 + i 0,03640
$W_{3,p}$	-0,27760 + i 0,29933
$W_{4,p}$	-1,00603 - i 0,07754
$W_{5,p}$	-0,08086 - i 0,08939

TAB. I.5 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 4$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	5
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73851,25 - i 17,60
$W_{1,p}$	-0,22520 - i 0,03672
$W_{2,p}$	-0,12469 - i 0,07281
$W_{3,p}$	-0,84206 + i 0,07080
$W_{4,p}$	0,16013 - i 0,35997
$W_{5,p}$	0,60617 + i 0,16482

TAB. I.6 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 5$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	6
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73878,97 - i 14,63
$W_{1,p}$	0,38262 - i 0,17232
$W_{2,p}$	0,77765 - i 0,32902
$W_{3,p}$	-0,52035 - i 0,37411
$W_{4,p}$	0,16958 + i 0,09898
$W_{5,p}$	-0,52958 - i 0,20834

TAB. I.7 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 6$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	7
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73899,35 - i 3,22
$W_{1,p}$	0,90151 - i 0,01060
$W_{2,p}$	-0,41498 - i 0,02126
$W_{3,p}$	-0,07382 - i 0,02497
$W_{4,p}$	0,09214 + i 0,00718
$W_{5,p}$	0,05754 - i 0,03079

TAB. I.8 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 7$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	8
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73906,54 - i 25,33
$W_{1,p}$	0,32756 + i 0,20237
$W_{2,p}$	0,65830 + i 0,38084
$W_{3,p}$	0,54229 - i 0,23319
$W_{4,p}$	-0,25533 + i 0,06587
$W_{5,p}$	0,64586 - i 0,26898

TAB. I.9 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 8$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	9
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73948,40 - i 9,92
$W_{1,p}$	-0,04088 + i 0,07318
$W_{2,p}$	-0,13166 + i 0,05557
$W_{3,p}$	0,91690 + i 0,08970
$W_{4,p}$	0,30255 - i 0,12069
$W_{5,p}$	-0,30539 + i 0,11599

TAB. I.10 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 9$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	10
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73975,72 - i 16,82
$W_{1,p}$	-0,08890 + i 0,11864
$W_{2,p}$	0,12662 - i 0,02771
$W_{3,p}$	-0,22028 + i 0,09506
$W_{4,p}$	0,93477 + i 0,05736
$W_{5,p}$	0,29155 - i 0,06389

TAB. I.11 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 10$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	11
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	73976,90 - i 3,17
$W_{1,p}$	-0,96776 + i 0,01777
$W_{2,p}$	-0,09881 - i 0,00278
$W_{3,p}$	0,09099 + i 0,03307
$W_{4,p}$	-0,12863 + i 0,11295
$W_{5,p}$	0,23913 + i 0,11895

TAB. I.12 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 11$  dans les voies fermées  $c$ .



Pôle	12
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74001,50 - i 17,94
$W_{1,p}$	0,32587 + i 0,10113
$W_{2,p}$	-0,40389 + i 0,23958
$W_{3,p}$	0,55961 - i 0,17264
$W_{4,p}$	-0,07255 - i 0,15545
$W_{5,p}$	0,75676 + i 0,19708

TAB. I.13 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 12$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	13
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74016.62 - i 4,48
$W_{1,p}$	0,08587 - i 0,00034
$W_{2,p}$	-0,74000 + i 0,07084
$W_{3,p}$	-0.67159 - i 0,06700
$W_{4,p}$	-0,02732 + i 0,00936
$W_{5,p}$	0,09623 + i 0,08010

TAB. I.14 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 13$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	14
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74035.67 - i 19,40
$W_{1,p}$	0,02452 + i 0,30736
$W_{2,p}$	-0.62368 - i 0,22924
$W_{3,p}$	0.62121 + i 0,03238
$W_{4,p}$	0,29113 - i 0,09568
$W_{5,p}$	-0,59539 + i 0,23979

TAB. I.15 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 14$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	15
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74042,75 - i 3,05
$W_{1,p}$	1,02621 - i 0,00897
$W_{2,p}$	0,07773 + i 0,13493
$W_{3,p}$	-0,03950 - i 0,16068
$W_{4,p}$	-0,06126 - i 0,08062
$W_{5,p}$	-0,08616 + i 0,14584

TAB. I.16 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d’onde du pôle  $p = 15$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	16
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74073.62 - i 5.65
$W_{1,p}$	-0,00149 + i 0,03113
$W_{2,p}$	0,03804 - i 0,03106
$W_{3,p}$	0,88113 + i 0,01993
$W_{4,p}$	-0,39253 + i 0,01915
$W_{5,p}$	0,26808 - i 0,03287

TAB. I.17 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d’onde du pôle  $p = 16$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	17
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74085,50 - i 13.62
$W_{1,p}$	-0,11818 + i 0,03502
$W_{2,p}$	-0,11393 + i 0,02813
$W_{3,p}$	-0,28268 + i 0,02059
$W_{4,p}$	-0,87488 - i 0,02219
$W_{5,p}$	-0,36189 + i 0,01726

TAB. I.18 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d’onde du pôle  $p = 17$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	18
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74094,87 - i 2,70
$W_{1,p}$	-0,97554 + i 0,06207
$W_{2,p}$	0,15940 + i 0,05222
$W_{3,p}$	0,14723 + i 0,10011
$W_{4,p}$	0,13505 - i 0,01191
$W_{5,p}$	-0,19740 - i 0,19808

TAB. I.19 – Vecteur  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 18$  dans les voies fermées  $c$ .

### I.1.3 Paramètres du modèle découplé pour un atome excité depuis l'état de Rydberg 4s14s

On en déduit les paramètres  $\mathcal{D}_{pg}$  et  $\mathcal{V}_{p\alpha}$  du modèle découplé à partir des équations IV.69 et IV.65 et de la matrice  $U_{oc}$  calculée à l'énergie  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5 \text{ cm}^{-1}$  donnée dans le tableau I.20 avec les numérotations des voies ouvertes définies dans le tableau IV.2.

Les dipôles réduits  $D_\alpha^{g-}(E_g + \omega_1)$  calculés à l'énergie  $E_g + \omega_1$  de l'excitation du laser à partir de l'expression III.125 et qui sont nécessaires pour les développements de Mittag-Leffler sont donnés dans le tableau I.21. Ces dipôles sont divisés par la pulsation de Rabi de la transition ionique  $4s_{1/2} \rightarrow 4p_{3/2}$  de façon à ne pas dépendre de l'intensité des impulsions.

### I.1.4 Paramètres du modèle découplé pour un atome excité depuis l'état de Rydberg 4s20s

Les vecteurs  $W_{cp}$  associés aux 4 principaux pôles de résonance que nous utilisons dans le chapitre VII pour les calculs réalisés par ICE de l'état de Rydberg 4s20s sont donnés dans les tableaux I.22 à I.25. Ils sont calculés à partir des paramètres MQDT à l'énergie de l'excitation laser  $E_g + \omega_1 = 74\,182 \text{ cm}^{-1}$  par les équations IV.55, IV.60 et IV.81.

0,54289+i 0,11927	0,75843+i 0,18240	0,13555-i 0,08657	-0,06172+i 0,03864	0,18819-i 0,11517
0,82446+i 0,20970	-0,57283-i 0,15430	0,04522-i 0,08526	-0,08292+i 0,14956	-0,06471+i 0,11067
0,53159-i 0,11895	-0,37629+i 0,07528	0,08354-i 0,07587	0,28395-i 0,20188	0,02797-i 0,00857
1,09816-i 0,33942	0,04080-i 0,16711	-0,19590+i 0,08564	0,12659-i 0,05127	0,14893-i 0,16170
0,10099+i 0,17009	0,36630+i 0,16147	-0,46517+i 0,11889	0,11081-i 0,08281	-0,03502+i 0,08120
-0,13060-i 0,11310	1,07040-i 0,42017	0,12475-i 0,14818	-0,09085+i 0,07685	-0,16746+i 0,03137
0,32611+i 0,12808	0,30171+i 0,25163	-0,00053+i 0,08239	0,07994-i 0,01405	-0,48930+i 0,17464
0,17930-i 0,07349	-0,12564+i 0,04915	0,02612-i 0,04278	-0,48257+i 0,08732	-0,18289+i 0,06194

TAB. I.20 – Matrice  $U_{oc}$  calculée à l'énergie  $E_g + \omega_1 = 73\,913,5\text{ cm}^{-1}$ .

Dipôle $D_\alpha^{g^-}(E_g + \omega_1)$	Re	Im
Dipôle $D_1^{g^-}(E_g + \omega_1)$	-25,06047	-0,04644
Dipôle $D_2^{g^-}(E_g + \omega_1)$	3,25247	9,21622
Dipôle $D_3^{g^-}(E_g + \omega_1)$	6,82260	-2,95795
Dipôle $D_4^{g^-}(E_g + \omega_1)$	13,32086	11,35127
Dipôle $D_5^{g^-}(E_g + \omega_1)$	-2,23816	-5,80609
Dipôle $D_6^{g^-}(E_g + \omega_1)$	-1,98695	23,55168
Dipôle $D_7^{g^-}(E_g + \omega_1)$	-2,12388	-8,08340
Dipôle $D_8^{g^-}(E_g + \omega_1)$	1,68224	-0,30643

TAB. I.21 – Dipôles ICE calculés à l'énergie de l'excitation laser  $D_\alpha^{g^-}(E_g + \omega_1)$  en partant de l'état initial  $g=4s14s$ .

Pôle	1
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74133,11 - i 14,44
$W_{1,p}$	-0,01877 + i 0,27370
$W_{2,p}$	0,62380 + i 0,16055
$W_{3,p}$	0,63449 + i 0,12400
$W_{4,p}$	-0,29282 + i 0,10146
$W_{5,p}$	0,56078 - i 0,25675

TAB. I.22 – Vecteurs  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 1$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	2
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74140,63 - i 2,11
$W_{1,p}$	1,02081 + i 0,00131
$W_{2,p}$	-0,05038 - i 0,10598
$W_{3,p}$	-0,01980 - i 0,15313
$W_{4,p}$	0,04740 + i 0,07819
$W_{5,p}$	0,10283 - i 0,13042

TAB. I.23 – Vecteurs  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 2$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	3
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74177,29 - i 1,76
$W_{1,p}$	-0,97414 + i 0,04019
$W_{2,p}$	-0,12571 - i 0,03198
$W_{3,p}$	0,13115 + i 0,07560
$W_{4,p}$	-0,12837 + i 0,03529
$W_{5,p}$	0,18936 + i 0,15710

TAB. I.24 – Vecteurs  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 3$  dans les voies fermées  $c$ .

Pôle	4
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	74208,60 - i 11,76
$W_{1,p}$	0,11677 + i 0,25498
$W_{2,p}$	-0,66359 - i 0,25503
$W_{3,p}$	0,55955 - i 0,04977
$W_{4,p}$	0,28211 - i 0,07751
$W_{5,p}$	-0,59557 + i 0,25068

TAB. I.25 – Vecteurs  $W_{cp}$  donnant le poids de la fonction d'onde du pôle  $p = 4$  dans les voies fermées  $c$ .

## I.2 Équivalence de la méthode des pôles de résonance en champ faible avec la MQDT dépendant du temps

### I.2.1 Équations d'évolution en champ faible

À partir de l'équation IV.57b

$$i \dot{a}_p = E_p a_p(t) + \mathcal{D}_{pg} \mathcal{E}(t) a_g(t), \quad (\text{I.1})$$

avec le « changement de phase »  $a_p(t) = b_p(t) e^{-iE_p t}$ , on obtient l'équation

$$i \dot{b}_p = \mathcal{D}_{pg} \mathcal{E}(t) a_g(t) e^{iE_p t} \quad (\text{I.2})$$

décrivant l'évolution des amplitudes de population des pôles de résonance  $p$ . Dans des conditions de champ faible l'amplitude de population  $a_g(t)$  de l'état initial s'écrit  $a_g(t) = e^{-i(E_g + \omega_1)t}$ , ce qui conduit à l'expression

$$i \dot{b}_p = \mathcal{D}_{pg} \mathcal{E}(t) e^{-i(E_g + \omega_1 - E_p)t}, \quad (\text{I.3})$$

pour l'évolution de l'amplitude de population des pôles de résonance. On en déduit l'expression

$$a_p(t) = \frac{\mathcal{D}_{pg}}{i} e^{-iE_p t} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{E}(t') e^{-i(E_g + \omega_1 - E_p)t'}, \quad (\text{I.4})$$

pour l'amplitude de population des pôles de résonance. Dans l'approximation du champ tournant le champ instantané  $E(t)$  intervenant dans les équations d'évolution est lié à l'enveloppe de l'impulsion par la relation  $E(t) = \mathcal{E}(t)e^{-i\omega_1 t}$ . Avec la définition I.35 des transformations de Fourier directe et inverse on obtient

$$a_p(t) = \frac{\mathcal{D}_{pg}}{i} e^{-iE_p t} \int_{t_0}^t dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega - E_p)t'}, \quad (\text{I.5})$$

qui conduit à

$$a_p(t) = \frac{\mathcal{D}_{pg}}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \int_0^{t-t_0} d\tau e^{i(E_g + \omega - E_p)\tau}, \quad (\text{I.6})$$

en permutant l'ordre d'intégration avec le changement de variable  $\tau = t - t'$ . En introduisant adiabatiquement la perturbation, c'est-à-dire en prenant la limite  $t_0 \rightarrow -\infty$  l'intégrale se calcule facilement et on obtient l'amplitude de population instantanée VII.1 d'un pôle

$$a_p(t) = \mathcal{D}_{pg} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t}}{E_g + \omega - E_p} \quad (\text{I.7})$$

sous la forme d'une transformée de Fourier.

Les équations VII.2 et VII.3 se déduisent alors immédiatement des équations IV.58 et IV.59, alors qu'il faut utiliser la relation

$$\mathcal{E}(t) a_g(t) = \mathcal{E}(t) e^{-i(E_g + \omega_1)t} = E(t) e^{-iE_g t} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \quad (\text{I.8})$$

pour obtenir les équations VII.4 et VII.5 à partir des équations IV.104 et IV.105.

## I.2.2 Flux radial d'électrons à grande distance

Les équations VII.2 et VII.4 provenant de l'approximation de champ faible appliquée à la méthode des pôles s'écrivent sous la forme

$$i \dot{a}_{E\alpha}(t) = E a_{E\alpha}(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \hat{D}_\alpha^{g-}(E_g + \omega) \quad (\text{I.9})$$

où il faut respectivement remplacer le dipôle  $\hat{D}_\alpha^{g-}(E_g + \omega)$  par le développement sur les pôles ou par le développement de Mittag-Leffler au point  $E_g + \omega_1$  du dipôle MQDT  $D_\alpha^{g-}(E_g + \omega)$ . Les calculs qui suivent sont effectués avec le dipôle  $\hat{D}_\alpha^{g-}(E_g + \omega)$  de façon à ne pas alourdir les notations.

Comme pour les amplitudes de population des pôles l'intégration formelle de cette équation, la définition de la transformée de Fourier du champ instantané et le branchement adiabatique de la perturbation conduisent à l'expression

$$a_{E\alpha}(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\tilde{E}(\omega) \hat{D}_\alpha^{g-}(E_g + \omega) e^{-i(E_g + \omega)t}}{E_g + \omega - E + i\eta} \quad (\text{I.10})$$

de l'amplitude de population des continus dans des conditions de champ faible. Le terme  $+i\eta$  provient du fait que l'on branche adiabatiquement la perturbation pour les temps négatifs de la même façon que pour l'équation I.37.

En utilisant le fait que les  $a_{E\alpha}(t)$  sont les amplitudes de population des continus non-couplés

$$| \varphi_{E\alpha} \rangle = \frac{-i}{2} \sum_{\beta} \frac{\Phi_{\beta}}{r} \left[ f_{\beta,E}^+ \delta_{\alpha\beta} - f_{\beta,E}^- \left[ (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \right]_{\beta\alpha} \right] \quad (\text{I.11})$$

la projection de la partie perturbée du paquet d'onde sur ces continus s'écrit

$$\begin{aligned} | \Psi^{(1)}(t) \rangle &= \sum_{\alpha} \int_{I_{\alpha}}^{+\infty} dE a_{E\alpha}(t) | \varphi_{E\alpha} \rangle \\ &= \frac{-i}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\Phi_{\beta}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) \hat{D}_{\beta}^{g-}(E_g + \omega) e^{-i(E_g + \omega)t} \\ &\quad \times \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{I_{\beta}}^{+\infty} dE \frac{\left( f_{\beta,E}^+ \delta_{\alpha\beta} - f_{\beta,E}^- \left[ (\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1} \right]_{\beta\alpha} \right)}{E_g + \omega - E + i\eta}. \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

Étant entendu que le champ n'excite les continuums qu'au voisinage de l'énergie  $E_g + \omega_1$  loin des seuil d'ionisation  $I_\beta$  on néglige l'influence des seuils ( $I_\beta \rightarrow -\infty$ ) et la non-analyticité des fonctions de Coulomb qui se manifeste au voisinage du seuil. Le calcul de l'intégrale

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{I_\alpha}^{+\infty} dE \frac{\left( f_{\beta,E}^+ \delta_{\alpha\beta} - f_{\beta,E}^- [(\mathbf{1}_{oo} - i\mathcal{K}_{oo}) (\mathbf{1}_{oo} + i\mathcal{K}_{oo})^{-1}]_{\beta\alpha} \right)}{E_g + \omega - E + i\eta} \quad (\text{I.13})$$

s'effectue alors (de manière non-rigoureuse), pour les valeurs de  $r > 0$  auxquelles nous nous intéressons, en fermant le contour dans le plan complexe vers le haut pour la contribution de  $f^+$  et vers le bas pour la contribution de  $f^-$  de façon à pouvoir négliger la contribution du contour à l'infini. Le théorème des résidus conduit alors à l'expression<sup>1</sup>

$$-2i\pi f_{\alpha, E_g + \omega}^+ \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{I.14})$$

de l'intégrale I.13. Ce qui conduit à l'expression

$$| \Psi^{(1)}(t) \rangle = -\sqrt{2\pi} \sum_{\alpha} \frac{\Phi_{\alpha}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i(E_g + \omega)t} \tilde{E}(\omega) \hat{D}_{\alpha}^{g-}(E_g + \omega) f_{\alpha, E_g + \omega}^+ \quad (\text{I.15})$$

de la partie perturbée du paquet d'onde sur les continuums.

En utilisant le fait que pour toute énergie  $E$  le développement sur les pôles et le développement de Mittag-Leffler du dipôle  $D_{\alpha}^{g-}(E)$  convergent vers le résultat MQDT lorsque l'on prend en compte tout les pôles, on retrouve alors la composante de la partie excitée I.39 de la fonction d'onde dans la voie ouverte  $j$  identique à celle de l'équation VI.3 obtenue à partir de la MQDT dépendant du temps. Les calculs précédents montrent que l'étude de l'évolution dans des conditions de champ faible à partir de la méthode des pôles de résonance avec un ensemble  $\mathcal{P}_1$  de pôles est *complètement équivalente* avec la MQDT dépendant du temps pour laquelle on remplace les grandeurs MQDT par leur développement sur les pôles ou par leur développement de Mittag-Leffler au point  $E_g + \omega_1$  avec les pôles de l'ensemble  $\mathcal{P}_1$ .

---

<sup>1</sup>La contribution de  $f^-$  est nulle car le contour n'englobe pas le pôle  $E_g + \omega + i\eta$ .



# Theoretical investigation of coherent processes in alkaline-earth atoms

## Summary :

Theoretical investigations on the dynamics of coherent excitation and ionization processes in alkaline-earth atoms are reported. Atomic parameters required to the dynamical treatment are calculated with the R-matrix method in combination with the multichannel quantum defect theory (MQDT).

We investigate the photoionization yields into three continuum channels of barium observed by Elliott *et al* in the study of coherent control through two-photon two-color interfering paths resonantly enhanced by an intermediate state. The dynamics studied by introducing an effective hamiltonian is described as an adiabatic process governed by the coherent excitation of the intermediate states.

By using a time-dependent MQDT formalism valid in the weak field limit, we analyze the experiment on coherent control of energy and angular distribution of autoionized wave packets performed in calcium by van Leeuwen *et al* using isolated core excitation from a Rydberg state and optical Ramsey-like pump-probe technique. The dynamics of autoionization processes is investigated by studying the time dependence of radial electron flux created by one or two short pulses with a possible chirp and observed at fixed macroscopic distances from the atom.

We develop a new formalism suitable to investigate autoionizing wave packets of narrow resonances created by short and intense pulses. Resonances are explicitly introduced in the evolution equations. Their energies (positions and widths) in the complex plane, their couplings with continuum channels due to atomic interactions and their couplings with low-lying discrete states induced by the laser field are deduced from the MQDT formulation and are numerically calculated from the poles and the residues of the physical scattering matrix  $\mathbf{S}$  and of the light shift operator. The relation between these poles and the Siegert states is presented and identification of the resonances is deduced from the corresponding wave functions.

---

## KEYWORDS:

multichannel quantum defect theory	R-matrix
photoionization	alkaline-earth atoms
Siegert states	resonances
coherent control	adiabatic approximation
autoionizing wave packet	isolated core excitation
Weisskopf-Wigner approximation	effective hamiltonian

# Étude théorique de processus cohérents dans les alcalino-terreux

## Résumé :

Cette thèse présente l'étude théorique de processus cohérents d'excitation et d'ionisation dans les alcalino-terreux. Les paramètres atomiques indispensables pour décrire la dynamique sont calculés en combinant la méthode de matrice R et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT).

Nous analysons les résultats expérimentaux obtenus par l'équipe d'Elliott concernant le contrôle des taux de production de trois états ioniques du baryum obtenus par interférence entre deux chemins d'ionisation quasi-résonnants avec un état intermédiaire dans un processus à deux photons de couleurs différentes. Introduisant un hamiltonien effectif, nous montrons que la dynamique d'évolution suit l'état adiabatique formé par l'excitation cohérente des deux états intermédiaires.

Nous utilisons un formalisme MQDT dépendant du temps, valable en champ faible, pour analyser l'expérience de Ramsey optique, réalisée par van Leeuwen *et al*, portant sur le contrôle des énergies et des distributions angulaires de photoélectrons émis par un paquet d'onde autoionisant créé dans le calcium par excitation du cœur isolé d'un état de Rydberg. Le flux radial instantané d'électrons créé par une ou deux impulsions pouvant présenter une dérive de fréquence est aussi étudié.

Nous présentons un formalisme nouveau adapté à l'étude de la dynamique de paquets d'onde autoionisants créés par des impulsions brèves et intenses excitant des résonances étroites. Les résonances sont introduites explicitement dans les équations d'évolution. Leur énergie complexe (position et largeur), leurs couplages avec les voies ouvertes induits par le potentiel atomique et ceux avec les états discrets dûs aux laser sont déduits des expressions MQDT par le calcul numérique des pôles et des résidus de la matrice de diffusion physique  $\mathbf{S}$  et de l'opérateur déplacement lumineux. Le lien entre ces pôles et les états de Siegert permet d'associer une fonction d'onde aux résonances et donc de les identifier.

---

**DISCIPLINE :** Physique

**SPÉCIALITÉ :** Laser et Matière

---

## MOTS-CLÉS :

théorie du défaut quantique à plusieurs voies	matrice R
photoionisation	alcalino-terreux
états de Siegert	résonances
contrôle cohérent	approximation adiabatique
paquet d'onde autoionisant	excitation du cœur isolé
approximation de Weisskopf-Wigner	hamiltonien effectif